

# 京广线高铁电气柜 Q345 碳钢涂层体系环境谱寿命预测

李永红, 邵晓锋, 胡添奇\*

株洲中车时代电气股份有限公司, 株洲 412001

**摘要** 对京广线高速铁路电气柜 Q345 碳钢涂层体系服役环境进行加速腐蚀和老化试验, 研究了涂层体系加速腐蚀试验过程中的失效行为。参照相关国家标准对完整涂层的基本性能进行测试, 利用电化学交流阻抗测试和膜下腐蚀分析方法对涂层破损进行研究, 采用电子显微镜结合能谱仪对 Q345 碳钢基材腐蚀形貌和成分分析发现, 5 个试验周期内, 完整涂层的附着力、光泽度、硬度等基本性能指标均没有明显变化, 表明涂层对基体的保护性能非常好, 而 Q345 碳钢在相同环境下的腐蚀速率非常快, 且锈层对基体的保护作用很弱; 划叉试样在试验过程中膜下腐蚀扩展面积和涂层翘起高度有明显增加, 且均在第四周期开始。因此京广线高铁电气柜在服役期限内涂层对 Q345 碳钢的保护是必要且关键的, 而当涂层发生破损时, 必须及时对其进行修复处理, 避免破坏的面积和深度进一步增大。

**关键词** 高铁电气柜; Q345 碳钢涂层体系; Q345 碳钢腐蚀; 失效分析

钢铁结构直接暴露在大气中, 往往会发生很严重的腐蚀行为, 这是材料失效的重要形式之一<sup>[1]</sup>。而有机涂层的应用则是对金属的一种有效保护方法。但涂层在服役过程中存在一定的使用寿命, 失效的涂层会与基体之间出现缝隙, 进而失去对金属的保护作用。涂层失效的主要行为是有机涂层劣化和膜下金属腐蚀, 从而导致与金属结合力减弱并发生剥离<sup>[2-3]</sup>。涂层的失效与环境作用相关<sup>[4-5]</sup>, 影

响涂层剥离的关键因素主要包括水的渗透、氧气的扩散、离子的传输及有机涂层本身的性质和孔隙率, 其中水作为氧气和离子传输的介质, 是涂层劣化和金属腐蚀的前提条件<sup>[6]</sup>。另外, Morcillo 等<sup>[7]</sup>研究认为表面存在的杂质会对膜下腐蚀产生影响, 水溶液的电导率在腐蚀过程中也起着重要作用。Funke 等<sup>[8]</sup>认为涂层与金属界面处的污染物不仅加速了腐蚀, 还会对二者的粘合造成化学破坏。Naz-

收稿日期: 2021-11-22; 修回日期: 2021-12-14

基金项目: 株洲中车时代电气股份有限公司科研项目

作者简介: 李永红, 高级工程师, 研究方向为铁路电气柜各类材料腐蚀与防护, 电子信箱: liyongh@esrzic.com; 胡添奇(通信作者), 高级工程师, 研究方向为电气柜材料腐蚀与防护, 电子信箱: hutq10@esrzic.com

引用格式: 李永红, 邵晓锋, 胡添奇. 京广线高铁电气柜 Q345 碳钢涂层体系环境谱寿命预测[J]. 科技导报, 2022, 40(5): 138-148; doi:10.3981/j.issn.1000-7857.2022.05.016

arov 等<sup>[9]</sup>利用扫描开尔文探针 (Scan the Kelvin Probe, SKP) 测试涂层与金属截面之间的失粘行为, 结果表明整个体系的电位值主要由界面双电层的电位降决定。Stratmann 等<sup>[10]</sup>利用 SKP 的方法研究涂层剥离现象, 发现缺陷处是腐蚀电池的阳极, 剥离前端是阴极区域, 阴极发生氧的还原反应, 产生大量  $\text{OH}^-$ , 生成的  $\text{OH}^-$  破坏涂层金属之间的结合力, 进一步加剧剥离现象。其次, 紫外老化<sup>[11]</sup>、温度<sup>[12]</sup>、应力<sup>[13-14]</sup>等因素, 也会对涂层剥离产生明显的影响。

京广线高速铁路电气柜体吊耳部位使用了大量 Q345 碳钢材料, 为防止金属腐蚀, 对表面进行了涂层防护处理。但高铁在沿途服役环境中运行时存在的温度、湿度、光照、大气中腐蚀成分、沙尘和清洗液残留等因素, 会在很大程度上影响电气柜涂层的寿命及整个列车的运行安全。

本研究针对京广线运行服役特点, 选择高铁电气柜 Q345 碳钢涂层体系和金属裸材, 根据不同地区温湿度、紫外老化强度、干湿交替、大气污染、沙尘冲刷、列车清洗等多种因素差异, 设计相应的环境谱进行加速试验, 通过涂层基本性能、电化学交流阻抗测试及宏微观形貌观察测量等手段, 对试验后的涂层及金属试样的耐老化和防腐蚀性能进行研究和评价。

## 1 试验材料及方法

### 1.1 试验材料

加速试验分别需要用到 Q345 碳钢涂层试样以及 Q345 碳钢金属裸样。涂层体系由环氧底漆和氟碳聚氨酯面漆组成, 由于其具体成分和厚度涉及相关技术保密, 暂不提供相关数据。Q345 碳钢涂层试样规格为  $150\text{ mm} \times 75\text{ mm} \times 2\text{ mm}$ , 划叉试样 10 片 (5 周期  $\times$  2 片), 完整试样 25 片 (5 周期  $\times$  5 片); 金属裸样规格为  $50\text{ mm} \times 25\text{ mm} \times 3\text{ mm}$ , 共 25 片 (5 周期  $\times$  5 片)。划叉涂层试样采用 Erichsen 426 划痕笔沿对角线进行划叉, 且线段端点与试样顶点距离为  $35\sim 40\text{ mm}$ , 2 条划痕相交呈“X”形 (图 1), 划痕应透过涂层达到金属基材。

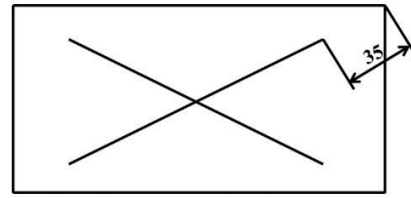


图 1 涂层划叉试样

### 1.2 环境加速试验

针对京广线高铁 Q345 碳钢涂层体系运行各阶段所处的服役环境, 制定环境谱进行加速试验, 达到每进行 1 次环境谱加速流程, 可模拟 1.2 年的腐蚀和老化时间的目的。环境加速试验流程为:

1) 老化/沙尘谱: ① 紫外模块: 6 h, 辐照强度  $W=45\text{ W/m}^2$ ,  $T=(55\pm 5)^\circ\text{C}$ ; ② 沙尘模块: 12 h,  $T=55^\circ\text{C}$ 。

2) 北方地区腐蚀谱: ① 盐雾模块: 7 h, 0.5%  $\text{NaCl}+0.5\% \text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{pH}=5$ ,  $T=40^\circ\text{C}$ ; ② 干燥模块: 6 h, 湿度  $\text{RH}\leq 30\%$ ,  $T=0^\circ\text{C}$ ; ③ 湿热模块: 6 h, 湿度  $\text{RH}=(95\pm 3)\%$ ,  $T=40^\circ\text{C}$ ; ④ 干燥模块: 6 h, 湿度  $\text{RH}\leq 30\%$ ,  $T=60^\circ\text{C}$ 。

3) 南方地区腐蚀谱: ① 盐雾模块: 14 h 15 min, 0.5%  $\text{NaCl}+0.5\% \text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{pH}=6$ ,  $T=40^\circ\text{C}$ ; ② 干燥模块: 3 h, 湿度  $\text{RH}\leq 30\%$ ,  $T=60^\circ\text{C}$ ; ③ 湿热模块: 6 h, 湿度  $\text{RH}=(95\pm 3)\%$ ,  $T=40^\circ\text{C}$ ; ④ 干燥模块: 3 h, 湿度  $\text{RH}\leq 30\%$ ,  $T=60^\circ\text{C}$ 。

4) 广州以南地区腐蚀谱: ① 盐雾模块: 7 h 45 min, 3.5%  $\text{NaCl}+0.5\% \text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{pH}=5$ ,  $T=40^\circ\text{C}$ ; ② 干燥模块: 3 h, 湿度  $\text{RH}\leq 30\%$ ,  $T=60^\circ\text{C}$ ; ③ 湿热模块: 6 h, 湿度  $\text{RH}=(95\pm 3)\%$ ,  $T=40^\circ\text{C}$ ; ④ 干燥模块: 3 h, 湿度  $\text{RH}\leq 30\%$ ,  $T=60^\circ\text{C}$ 。

5) 清洗/停放腐蚀谱: ① 清洗模块: 浸泡 10 min; ② 湿热模块: 95 h 55 min, 湿度  $\text{RH}=(95\pm 3)\%$ ,  $T=40^\circ\text{C}$ ; ③ 干燥模块: 6 h, 湿度  $\text{RH}\leq 30\%$ ,  $T=60^\circ\text{C}$ ; ④ 湿热模块: 95 h 55 min, 湿度  $\text{RH}=(95\pm 3)\%$ ,  $T=40^\circ\text{C}$ ; ⑤ 干燥模块: 3 h, 湿度  $\text{RH}\leq 30\%$ ,  $T=60^\circ\text{C}$ ; ⑥ 湿热模块: 95 h 55 min, 湿度  $\text{RH}=(95\pm 3)\%$ ,  $T=40^\circ\text{C}$ ; ⑦ 干燥模块: 3 h, 湿度  $\text{RH}\leq 30\%$ ,  $T=60^\circ\text{C}$ 。

其中, 紫外试验使用 FY-ZWLH-1455 型紫外辐照箱, 涂层试样和金属裸样在老化箱内同时进行

试验,保证后者温度条件与涂层相同;沙尘试验使用MQ-SC-1000型沙尘试验箱,选择尺寸小于50 μm的滑石粉,吹尘气流速度为3.0 m/s左右;盐雾试验和干湿交替过程分别使用YWXQ-750型盐雾试验箱和MQ-WSJB-1000型高低温湿热箱进行;将试样分别放入稀释30倍的浓缩清洗液和纯净水中各浸泡10 min清洗,取出吹干,进行下一周期的试验,直到循环结束,真空密封。

### 1.3 涂层样品测试

加速试验后,对每周期完整涂层试样进行基本性能的测试,对划叉涂层进行膜下腐蚀观察分析。

参照《GB/T 9754—2007 色漆和清漆 不含金属颜料的色漆漆膜的20°、60°和85°镜面光泽的测定》对各个周期加速试验的涂层试样进行光泽度测定。

采用QHQ型涂膜铅笔划痕硬度仪,测量各金属/涂层体系的涂层硬度,并与《GB/T 6739—2006 色漆和清漆 铅笔法测定漆膜硬度》进行对比。

使用美国DeFelsko公司PosiTest拉拔式附着力测试仪,根据《GB/T 5210—2006 色漆和清漆 拉开法附着力试验》测量涂层的附着力。

电化学交流阻抗的测试使用PARSTAT 2273电化学工作站,测试溶液为3.5% NaCl,采用三电极体系,饱和甘汞电极(SCE)为参比电极,铂片为辅助电极,涂层试样为工作电极。将所有涂层试样在3.5% NaCl溶液中浸泡72 h,得到稳定的开路电位后进行交流阻抗测试。阻抗测试频率范围为 $10^0 \sim 10^{-2}$  Hz,测试点数为80个,阻抗测量信号幅值为20 mV,并对试验测得的阻抗谱进行等效电路拟合分析。

使用KEYENCE 200 series型3D激光共聚焦显微镜,观察分析各周期涂层试样划痕处的3D形貌。

### 1.4 金属样品测试

加速试验后,对不同周期的Q345碳钢金属裸样分别进行宏微观形貌观察、蚀坑尺寸测量、失重及腐蚀产物分析。

对周期结束后的每种金属进行拍照,保留光学图像,进行光学宏观形貌分析。

使用JEOL JCM 6000PLUS型电子显微镜对除锈前的样品进行微区形貌分析,并使用SEM配套的能谱仪(EDS)测试样品表面的元素组成和成分。

使用KEYENCE 200 series型3D激光共聚焦显微镜对每种金属除锈后的表面进行观察,观察材料表面腐蚀凹坑或者点蚀坑变化情况,并进行尺寸测量。

每个周期试样使用盐酸与去离子水按1:1比例并加入3.5 g/L六次甲基四胺作为碳钢除锈液,去除各自金属表面的腐蚀产物。将除锈完成后的样品进行称重。按式(1)计算腐蚀失重量

$$W = \frac{G_0 - G_1}{2(a \times b + b \times c + a \times c)} \quad (1)$$

式中,W为失重量,g/cm<sup>2</sup>;G<sub>0</sub>为试样原始重量,g;G<sub>1</sub>为试样实验后重量,g;a、b、c分别为试样长度、宽度、厚度,mm。

得到不同周期的腐蚀失重后,利用幂函数规律对不同周期的腐蚀数据进行拟合。

## 2 结果与讨论

### 2.1 涂层老化行为研究

图2为Q345碳钢涂层体系5个加速试验周期的宏观照片,可以看到随着室内加速试验的进行,涂层表面光滑完好,均没有变色(图片颜色不同是由拍照时光线原因导致的,实际涂层没有变色)、裂纹、起泡、脱落、锈蚀等缺陷产生,说明涂层具有很好的耐老化性能。



(a) 一周期 (b) 二周期 (c) 三周期 (d) 四周期 (e) 五周期

图2 涂层老化不同周期宏观形貌

表1为涂层不同周期基本性能的测试结果,包括光泽度、硬度和附着力。光泽度用以检验材料表面产生镜面反射光的能力,是表征涂层表面性能是否随试验老化的最敏感的指标,也间接反映涂层表

表1 涂层不同周期基本性能测试结果

基本性能	一周期	二周期	三周期	四周期	五周期
光泽度/°	68.63	67.47	65.67	65.20	68.17
硬度/H	5	5	5	5	5
附着力/MPa	6.89	6.96	6.49	6.81	7.19

面粗糙度的变化。硬度可以反映涂层承受外界对其物理破坏的能力。附着力的测试用来表征涂层不同周期后与基体的结合情况,可以反映未发生破损的涂层对基体的保护能力。

通过表1可以看出,随室内加速试验的进行,涂层的光泽度基本不变,说明在试验过程中腐蚀介质几乎没有或仅有很少渗入涂层,即涂层具有很好的耐老化性。硬度的测试结果在5个周期内与原始涂层相比均为5 H没有变化,由于相对硬度较高,且划痕破坏形式为面漆的内聚破坏,这表明表

面涂层有很好的抗划伤能力。附着力的测试结果也显示随着试验周期的延长附着力在一定范围内波动,但并没有明显减弱的趋势,且均大于5 MPa,说明随着环境试验的进行,涂层面漆部分作为防止腐蚀介质进入涂层与金属界面的第一道防线,仍具有良好的防护性能。

为了测试涂层在不同试验周期内的抗渗性能,对Q345碳钢涂层试样进行电化学交流阻抗测试,EIS谱图随室内加速循环试验周期变化的结果如图3所示。

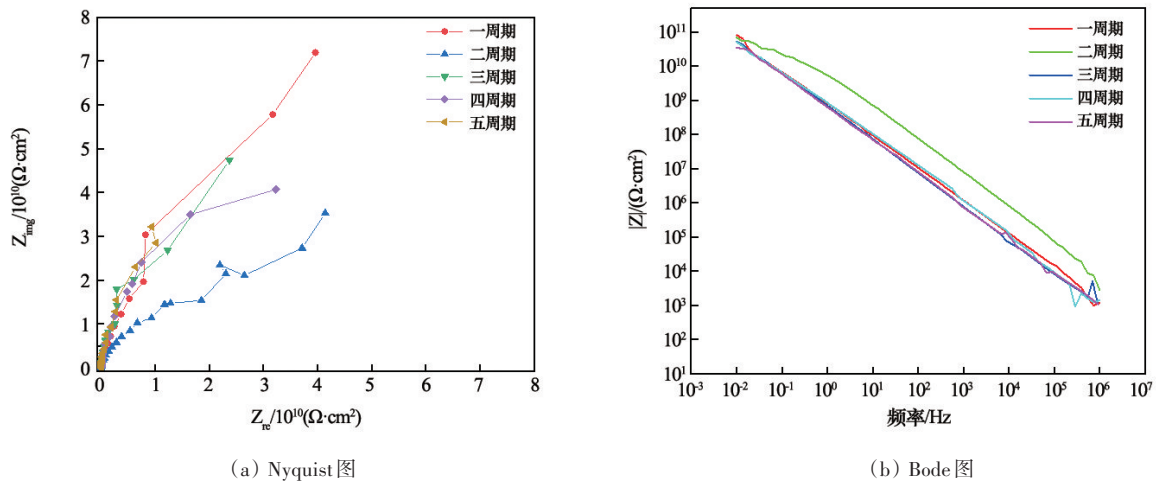


图3 Q345碳钢涂层体系随室内加速试验的EIS谱图变化规律

根据腐蚀电化学腐蚀原理<sup>[15]</sup>,室内加速试验的整个腐蚀周期内,采用图4的等效电路进行模拟,其中, $R_s$ 是溶液电阻, $R_c$ 是涂层电阻,考虑到有机涂层的非理想状态,存在微小孔隙,使用 $Q_c$ 代替纯电容可以更精确地拟合, $n$ 表示 $Q_c$ 接近纯电容的程度, $n$ 值越大, $Q_c$ 越接近纯电容。

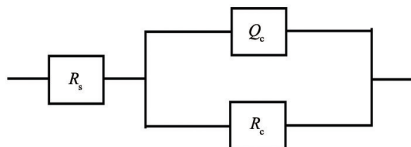


图4 等效电路模型

由于弥散效应的存在,用常相位角元件 $Q$ 代替电容元件,其定义为

$$Z = \frac{1}{Y_0} (j\omega)^{-n} \quad (2)$$

式中 $Z$ 为 $Q_c$ 的阻抗; $j$ 为单位虚部; $\omega$ 为角频率; $Y_0$ 为常数; $n$ 为 $Q$ 的弥散效应指数( $0 < n < 1$ )。

对涂层/碳钢5个周期的EIS曲线进行等效电路拟合,结果如表2所示。

通过EIS图谱可以看出,随室内加速试验周期的进行,Nyquist图的容抗弧半径和Bode图的低频阻值( $|Z|_{0.01 \text{ Hz}}$ )呈减小趋势,Bode图各周期均为斜率

表2 涂层不同周期电化学交流阻抗拟合结果

试验周期	$Y_0/(F \cdot \text{cm}^{-2})$	$n$	$R_c/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$ Z _{0.01 \text{ Hz}}/10^{10}$
一周期	$2.077 \times 10^{-10}$	0.9527	$5.855 \times 10^{11}$	8.21
二周期	$1.053 \times 10^{-11}$	0.9325	$1.527 \times 10^{11}$	6.97
三周期	$7.560 \times 10^{-11}$	0.9817	$2.735 \times 10^{11}$	5.30
四周期	$5.809 \times 10^{-9}$	0.9700	$2.712 \times 10^{11}$	5.20
五周期	$1.157 \times 10^{-10}$	0.9165	$9.374 \times 10^{10}$	3.38

为-1的斜线,且仅有一个时间常数,表明涂层抗渗性能较好。涂层相当于电阻值很大、电容值很小的隔绝层,水分的渗入没有到达涂层/基体金属界面,表现出很好的阻隔腐蚀介质的性能。在Bode图中,0.01 Hz低频阻抗模值常被用作涂层阻隔性能的半定量指标,模值越大,防护性能越好。一般认为,当低频阻抗模量小于 $10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 时,涂层失去对金属基体的保护作用<sup>[16-17]</sup>。

涂层电阻 $R_c$ 值可以表征涂层屏蔽性能的好坏<sup>[18]</sup>,由表2可以看出,随着室内加速试验的进行,涂层电阻 $R_c$ 整体呈微弱递减的规律,但在全周期内始终大于 $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。这表明随着环境加速试验的进行,涂层出现了微弱的老化,并且在该过程中,电解质溶液逐步向涂层内部渗入,导致 $R_c$ 降低,但其始终对基体具有良好的防护性能。涂层电容 $Q_c$ 值的大小说明了涂层抗渗性能的好坏<sup>[18]</sup>,但拟合结果表明涂层的电容无明显变化规律,说明其抗渗性能在试验周期内始终维持在一个较好的状态。

## 2.2 涂层膜下腐蚀行为分析

图5为5个周期的室内加速试验中Q345碳钢涂层划痕试样的宏观形貌,可以看出,第一周期划痕处涂层部分位置已经出现剥离现象,红褐色的腐蚀产物主要堆积在划痕处;第二、三周期,划痕处涂层剥离面积没有较大变化,但逐渐出现鼓泡的现



(a) 一周期 (b) 二周期 (c) 三周期 (d) 四周期 (e) 五周期

图5 随室内模拟加速试验进行涂层/碳钢划痕处的宏观形貌变化

象;第四、五周期涂层剥离面积增加明显,鼓泡的体积也进一步增大,并向完整涂层处延伸。部分周期表面划痕处存在白色粉末状物质,主要是砂尘试验中滑石粉堆积造成。

膜下腐蚀不仅仅决定于膜下金属的电化学腐蚀活性,同时还受涂层与金属界面的附着抗剥离能力、抗介质渗入的影响。划痕处基材腐蚀宽度和膜下基材腐蚀面积大小都直接反映了膜下腐蚀程度与涂层抗剥离性能的好坏。为进一步定量分析Q345碳钢涂层试样的膜下腐蚀扩展随室内加速试验进程的演变规律,每周取3条划痕计算腐蚀扩展面积平均值,结果见表3扩展面积。可以看出,随着室内加速试验的进行,前三周期,涂层膜下腐蚀面积缓慢增加,但在后两周期,涂层膜下腐蚀面积急剧增加,这表明在第四周期后涂层与基材的剥离速率急剧增大,大量腐蚀介质沿基体与涂层之间的缝隙进入,对完好区域的涂层造成更大的破坏。

涂层划痕处的翘起高度同样可以反映涂层膜下腐蚀的发展程度,对涂层划痕处翘起的高度进行测量,结果见表3高度,随着室内加速试验的进行,划痕处涂层翘起越来越高。这是因为划痕处腐蚀产物逐渐累积,涂层受到腐蚀产物的挤压,而翘起越来越高,这也促进了腐蚀介质的渗入,造成腐蚀进一步向内发展。因此当碳钢涂层破损后,碳钢会发生均匀腐蚀,在金属暴露的区域堆积腐蚀产物,导致涂层

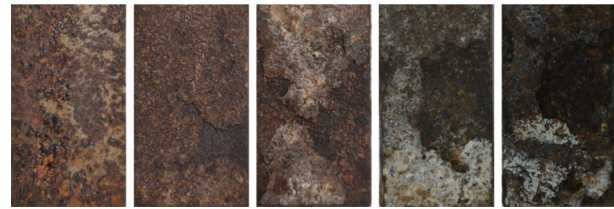
表3 不同周期膜下腐蚀扩展面积和翘起高度

试验周期	1	2	3	4	5
扩展面积 $/\text{cm}^2$	1.11	1.23	1.28	1.96	3.26
翘起高度 $/\mu\text{m}$	56.432	71.212	97.736	151.974	218.529

翘起,最终造成涂层防护性能下降,尤其是在涂层破损3~4年后,破损处的涂层会快速剥离。

### 2.3 Q345 碳钢裸样腐蚀行为分析

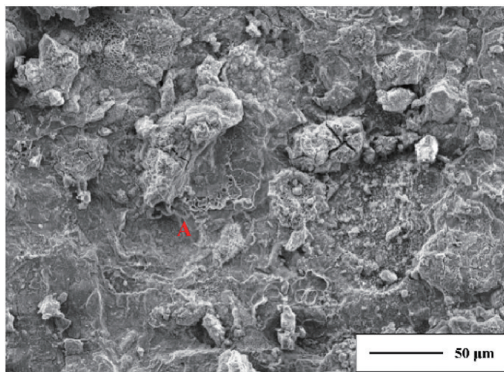
图6是Q345碳钢基材在室内加速腐蚀试验五个周期后试样的宏观形貌,可以看出,加速试验一个周期后试样表面可见金属基体,表面多为疏松的红褐色腐蚀产物,局部出现较为严重的腐蚀;二周期后试样表面已被锈层完全覆盖,堆积在表面的腐蚀产物开始大面积脱落,脱落后近基体区域的腐蚀产物呈黑褐色;随着腐蚀产物的堆积,三周期的试样表面腐蚀产物脱落越发严重,且表面有白色物质,为沙尘试验中附着的滑石粉,与二周期相同,近基体界面的腐蚀产物呈黑褐色,黑褐色腐蚀产物通常较为稳定,能对碳钢基体起到一定的保护作用。四、五周期样品表面呈黑褐色,同时有大片锈层已脱落,腐蚀更为严重。总的来看,随着试验的进行,碳钢的锈层逐渐由浅棕色变为黑褐色,在二周期开始碳钢表面发生了均匀腐蚀,并伴随有腐蚀产物脱落的情况。



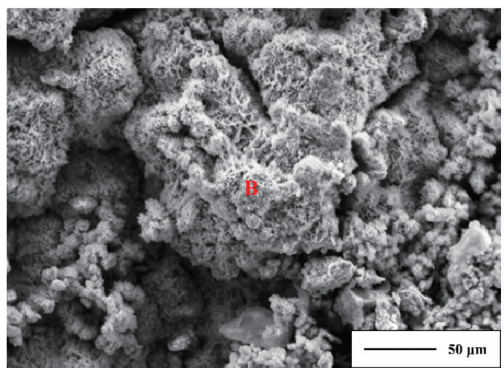
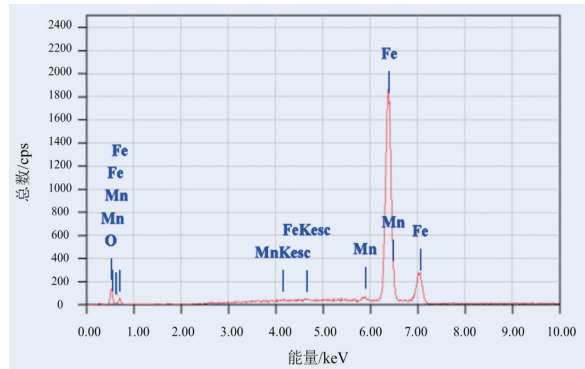
(a) 一周期 (b) 二周期 (c) 三周期 (d) 四周期 (e) 五周期

图6 碳钢基材腐蚀不同周期宏观形貌

图7是室内加速试验五个不同周期后碳钢基材表面腐蚀产物的SEM微观形貌以及EDS元素分析结果。可以看出,一周期Q345碳钢表面的腐蚀产物相对平整,产物层较薄且疏松,EDS结果表明腐蚀产物主要是Fe的氧化物,而且铁含量相对较高,也说明产物层较薄,保护性较差;二周期试样表面腐蚀产物明显增多,主要由较小颗粒状和絮状团聚构成大块腐蚀产物构成,之间存在较大的缝隙,使得腐蚀介质依然可以很好侵入锈层接触基体;三周期试样腐蚀产物较为致密,但存在较大裂纹,从电子形貌图中也可以看出锈层脱落的现象,内层腐蚀产物呈团簇状;四周期和五周期的试样表面腐蚀



(a) 一周期



(b) 二周期

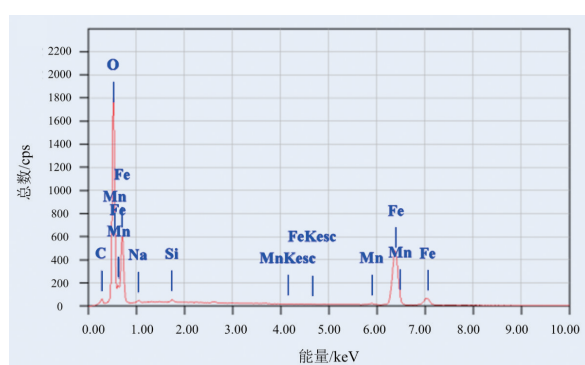
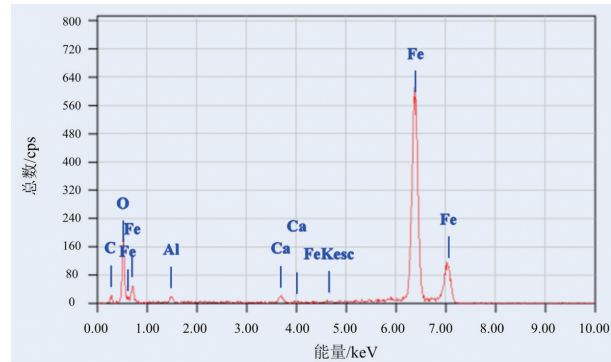
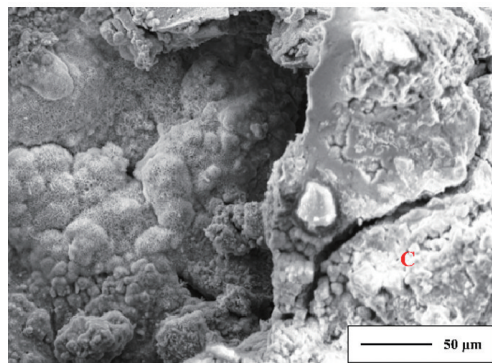
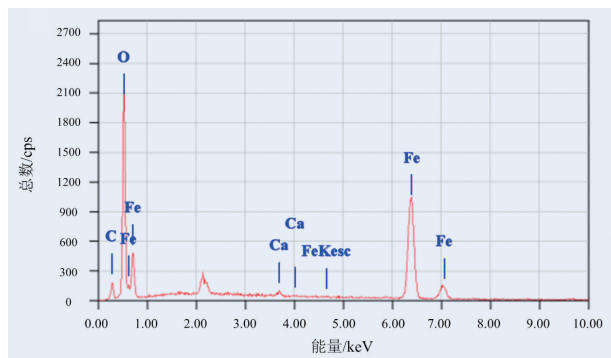
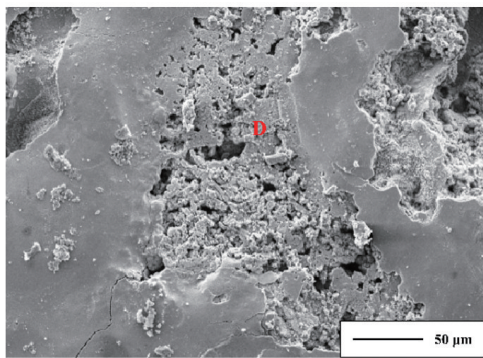


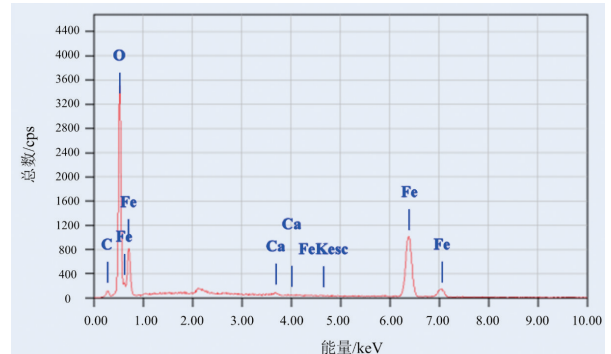
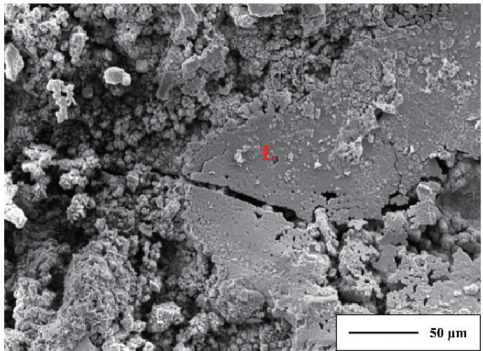
图7 碳钢基材加速试验五周期后表面腐蚀产物形貌及元素分析



(c) 三周期



(d) 四周期



(e) 五周期

图7 碳钢基材加速试验五周期后表面腐蚀产物形貌及元素分析(续)

产物脱落严重,并且从最外层腐蚀产物中可见较大孔隙和裂纹;EDS表明最外层腐蚀产物中含有较多的O和Ca,主要是铁氧化物以及沙尘试验过程中附着的滑石粉。

图8是不同周期试验的碳钢除锈后的表面3D形貌。可以看到,室内加速试验一周期后,碳钢表面在局部区域有不同尺寸的蚀坑存在,且数量较少。二周期开始,随着腐蚀周期的增加,由局部腐蚀转入均匀腐蚀,试样表面的蚀坑联结成一片,腐

蚀整个试样表面。在第五周期,测试蚀坑(黄色标记)的直径达到342 μm,深度达到了99 μm。

Q345碳钢金属裸材5个周期的腐蚀失重数据通过公式(3)进行幂函数拟合。

$$\Delta W = At^n \quad (3)$$

式中, $t$ 为暴露时间(h); $A$ 、 $n$ 为常数, $A$ 可反映材料的初期腐蚀速度, $n$ 可衡量锈层的保护性强弱。

图9为拟合曲线,表4为拟合结果,可以看出,碳钢在前3周期腐蚀速率较快,尽管之后明显出现

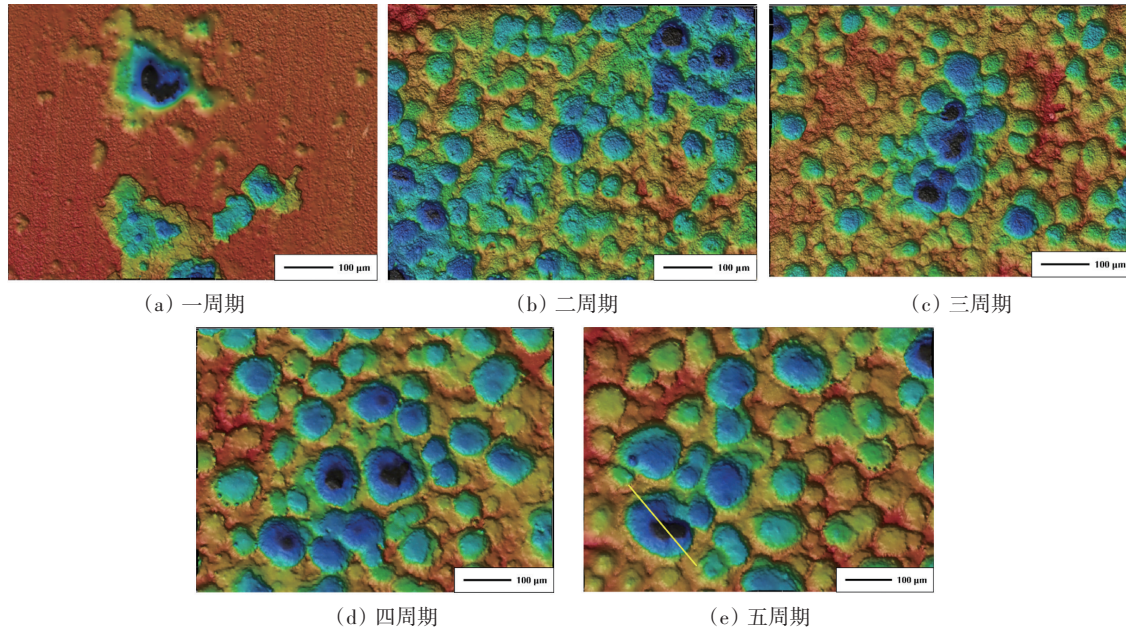


图8 碳钢基材不同周期加速试验除锈后表面3D形貌

表4 失重曲线拟合结果

拟合参数	A	n	R <sup>2</sup>
数值	302.13407	1.00505	0.96655

减缓趋势,但是并不能说明其对金属具有可靠的保护作用。图9中R<sup>2</sup>值接近1可以说明曲线拟合度较好,n值大于1表明Q345B碳钢腐蚀产生的锈层对基体不具备良好的保护性能。因此一旦出现涂层破损,Q345碳钢金属裸露,将会发生严重腐蚀。

#### 2.4 Q345碳钢涂层体系寿命预测

经测试得到4个周期的涂层光泽度、硬度、厚度、附着力等腐蚀数据没有明显的差异,因此,最终确定采用低频阻抗模值(|Z|<sub>0.01 Hz</sub>)作为指标对京广

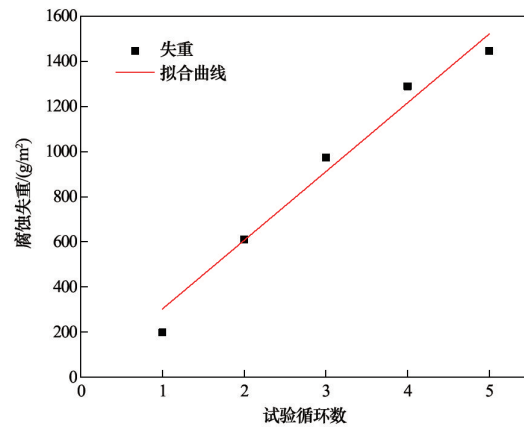


图9 碳钢腐蚀不同周期单位面积失重曲线

线高铁电器柜产品涂层试样进行老化规律分析及寿命预测(表5)。

表5 京广线机车产品涂层低频阻抗模值

数据与处理	一周期	二周期	三周期	四周期	五周期
Z  <sub>0.01 Hz</sub> /(×10 <sup>10</sup> Ω·cm <sup>2</sup> )	8.21	6.97	5.30	5.20	3.38
对数处理	10.9143	10.8432	10.7242	10.7160	10.5587

对于多项式拟合来说,最高次幂通常要求大于拟合数据样本量的1/4,但是不宜过大以防止过拟合导致数据与实际规律失真,因此首先采用2次函数拟合,当2次函数相关性较好时,可采用2次多项

式拟合。基于测试阻抗数据,选择预测模型为多项式,数学模型表达式为

$$y=ax^2+bx+c \quad (4)$$

得到的拟合结果见图10,其中黑色数据点是

室内环境谱加速试验的原始数据,红色曲线为采用原始数据进行拟合的公式结果,粉色区域为95%置信水平下的预测带,表示未来预测结果会落入的区间范围( $\alpha=0.05$ 显著性水平下)。其中,蓝色曲线为95%置信区间的下限。

Q345 碳钢涂层体系完整涂层老化演变遵循二项式函数规律:

$$Z=10.91+0.004x-0.015x^2 \quad (5)$$

式中, $Z$ 为低频区阻抗模值的lg处理值, $x$ 为使用年限。

将回归项的均方与残差的均方值相除,得到 $F$ 值检验统计值,并与 $F_{0.025}(2,2)$ 的临界值进行比较,结果为: $F=71.63725>F_{0.025}(2,2)=39.00$ ,即说明在 $\alpha=0.025$ 的显著性水平下(97.5%的置信度),碳钢低频阻抗模值经lg变换后与时间为多项式函数关

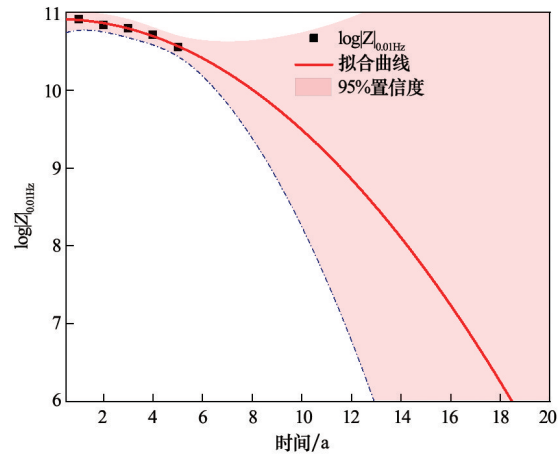


图10 Q345 碳钢涂层体系低频区阻抗模值随周期变化规律

系,其置信水平大于96%,说明具有显著的相关性,多项式拟合可反映数据点的分布规律(表6)。

表6 Q345 碳钢涂层体系低频区阻抗模拟合曲线的方差分析

	DF	平方和	均方	$F$ 值	概率> $F$
回归	2	0.07331	0.03665	71.63725	0.01377
残差	2	0.00102	$5.11644 \times 10^{-4}$	—	—
总计	4	0.07433	—	—	—

根据拟合所得的Q345 碳钢涂层体系低频阻抗模值 $|Z|_{0.01\text{Hz}}$ 随时间变化的函数关系,预测Q345 碳钢涂层体系低频阻抗模值 $|Z|_{0.01\text{Hz}}$ 下降的规律,当 $\lg|Z|_{0.01\text{Hz}}=6$ 时,拟合曲线对应18.46年,相应的95%预测下限对应12.91年,对京广线高铁电气柜完整涂层体系的寿命进行预测,有效服役年限大约在13~18年。

当涂层发生破损后,Q345 碳钢暴露在腐蚀环境中时,将会在很短的时间内发生腐蚀,在模拟1.2年的试验1周期后腐蚀微观形貌即可反映明显的蚀坑生成,并在之后的周期不断加重,基材腐蚀产物不能提供有效的保护,以减缓腐蚀速率。因此一旦出现涂层破损,Q345 碳钢基体就会发生暴露,此时必须尽快填补涂层,保证列车在运行过程中的可靠性。

综合来讲,京广线高铁电气柜Q345 碳钢涂层体系的有效服役年限约为13~18年。

### 3 结论

1) Q345 碳钢涂层体系经过5个周期的室内加速腐蚀试验后,表现出较好的耐老化性能,涂层表面均光滑完好,没有出现锈蚀、变色、起泡等缺陷;光泽度基本不变,硬度没有明显降低,表现出很好的抗划伤能力。

2) 在加速腐蚀试验的5个周期内,涂层始终对Q345 基体具有较好的防护效果,可以达到在不同环境下对腐蚀介质的有效阻隔,但一旦涂层破损,Q345 碳钢在该环境下将会以较快的速度发生腐蚀破坏。

3) 京广线高铁电气柜Q345 碳钢涂层体系的有效服役年限约为13~18年,其中完整涂层老化演变遵循二项式函数规律: $Z=10.91+0.004x-0.015x^2$ ;而出现涂层破损后,金属基材发生裸露腐蚀速率较快,建议及时进行修补。

## 参考文献(References)

- [1] Li X G, Zhang D W, Liu Z Y, et al. Share corrosion data [J]. *Nature*, 2015, 527(7579): 441-442.
- [2] 刘斌, 李瑛, 林海潮, 等. 防腐蚀涂层失效行为研究进展 [J]. *腐蚀科学与防护技术*, 2001(5): 305-307.
- [3] 李亮, 曹京宜, 李旭, 等. 海洋环境设备涂层老化和失效的影响因素研究[J]. *装备环境工程*, 2020, 17(2): 97-103.
- [4] 杨帆, 吕燕斌, 杨雪, 等. 浅谈有机防腐涂层耐老化性能检验试验方法[J]. *全面腐蚀控制*, 2016, 30(5): 78-80.
- [5] Wypych G. *Handbook of material weathering*[M]. Third Edition. Brea: Society of Plastics Engineers Inc., 2003: 59.
- [6] 胡吉明, 张鉴清, 谢德明, 等. 水在有机涂层中的传输 I Fick 扩散过程[J]. *中国腐蚀与防护学报*, 2002(5): 56-60.
- [7] Morcillo M, Hernandez L S, Simancas J. Underfilm corrosion of steel induced by saline contaminants at the metal paint interface[J]. *Journal of the Oil & Colour Chemists Association*, 1990, 73(1): 24.
- [8] Funke W. Corrosion tests for organic coatings: A review of their usefulness and limitations[J]. *Journal of the Oil & Colour Chemists Association*, 1979, 62(2): 63-67.
- [9] Nazarov A, Le B N, Thierry D. Assessment of steel corrosion and deadhesion of epoxy barrier paint by scanning kelvin probe[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2018, 114: 123-134.
- [10] Stratmann M, Streckel H. Monitoring of blistering of organic coatings by a contact-free measurement[J]. *Materials and Corrosion/Werkstoffe Und Korrosion*, 1992, 43(6): 316-320.
- [11] Mailhot B, Morlat-Thérias S, Bussière P O, et al. Study of the degradation of an epoxy/amine resin, 2[J]. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2005, 206(5): 585-591.
- [12] Perera D Y. Effect of thermal and hygroscopic history on physical ageing of organic coatings[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2002, 44(1): 55-62.
- [13] Martin J W, Embree E, Tsao W. Non-osmotic, defect-controlled cathodic disbondment of a coating from a steel substrate[J]. *Jct Journal of Coatings Technology*, 1990, 62(11): 25-33.
- [14] De Glowe, Arnett S L. The Application of Mechanical Clamps to Portsmouth Connectors[J]. *Application of Mechanical Clamps to Portsmouth Connectors*, 1981, 23(11): 73.
- [15] 曹楚南. *腐蚀电化学原理*[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008.
- [16] Zuo Y, Pang R, Li W, et al. The Evaluation of coating performance by the variations of phase angles in middle and high frequency domains of EIS[J]. *Corrosion Science*, 2008, 50(12): 3322-3328.
- [17] Feng Z, Frankel G S. Evaluation of coated al alloy using the breakpoint frequency method[J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 187: 605-615.
- [18] 张鉴清, 孙国庆, 曹楚南. 评价有机涂层防护性能的 EIS 数据处理[J]. *腐蚀科学与防护技术*, 1994(4): 318-325.

## Environmental spectrum life prediction of Q345 carbon steel coating electrical cabinet of Beijing–Guangzhou high speed railway

LI Yonghong, SHAO Xiaofeng, HU Tianqi\*

Zhuzhou CRRC Times Electric Co.,Ltd, Zhuzhou 412001, China

**Abstract** Accelerated corrosion and aging test of the electrical cabinet Q345 carbon coating steel material of the Beijing–Guangzhou line EMUs was carried out in the relevant service environment, and the failure behavior of the coating system during the test was studied. Referring to the relevant national standards to test the basic performance of the complete coating, this test adopted the electrochemical impedance test and the corrosion analysis method under the film to study the damage of the coating. Electron microscope and energy spectrum analysis were used to analyze the corrosion morphology and composition of Q345 carbon steel substrate. The results showed that the basic performance indicators such as adhesion, gloss and hardness of the complete coating did not change significantly during the five test periods, indicating the coating's very good protective performance on the substrate. Contrarily, the Q345 carbon steel's corrosion rate is very fast in the same environment, and the protective effect of the rust layer on the substrate is very weak. During the cross-cutting test, both the corrosion expansion area under the film and the coating lift height increased significantly at the beginning of the fourth period. Therefore, the coating of the electrical cabinet of the Beijing–Guangzhou line EMUs is necessary and critical to the protection of Q345 carbon steel during its service period. When the coating is damaged, it must be repaired in time to prevent the damaged area and depth from further increasing.

**Keywords** high speed railway electrical cabinet; Q345 carbon steel coating system; Q345 carbon steel corrosion; failure analysis ●



(责任编辑 陈广仁)