

## 环氧涂层室外暴晒和室内加速老化试验相关性研究

王晶晶<sup>1</sup>,董士刚<sup>2</sup>,叶美琪<sup>1</sup>,金晓鸿<sup>1</sup>,林昌健<sup>2</sup>

(1. 洛阳船舶材料研究所厦门分部,福建 厦门 361002; 2. 厦门大学化学系,福建 厦门 361005)

**[摘要]** 通过室外海洋大气暴晒和室内紫外线照射对环氧涂层进行了老化试验,并运用光泽、颜色、粉化率、SEM以及电化学多重动电位扫描(MCPDP)等手段测试了涂层在室外大气暴晒和室内紫外加速老化下的表面形貌和对金属保护性能的变化,初步探讨室外海洋大气暴晒和室内紫外人工老化试验的相关性。发现对于环氧涂层室内紫外人工老化降解的效果强于室外海洋大气天然老化,基于光泽测试的加速因子约为5;基于颜色和粉化率测试的加速因子都大于12。

**[关键词]** 大气腐蚀;耐蚀涂层;加速老化;性能评价

**[中图分类号]** TG172.3

**[文献标识码]** A

**[文章编号]** 1001-3660(2006)01-0036-04

### Correlation between Outdoor-exposure and Indoor-accelerated Ageing Test for Epoxy Coating

WANG Jing-jing<sup>1</sup>, DONG Shi-gang<sup>2</sup>, YE Mei-qi<sup>1</sup>, JIN Xiao-hong<sup>1</sup>, LIN Chang-jian<sup>2</sup>

(1. Xiamen Branch of Luoyang Ship Material Institute, Xiamen 361002, China;

2. Chemical Department, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

**[Abstract]** The outdoor-exposure test and indoor-accelerated ageing test were carried out, and a series of performance evaluations such as gloss, color, the degree of chalking, SEM and MCPDP were applied to test the transformation of the surface topography and protection properties of epoxy anticorrosion paint. The correlation between indoor-accelerated ageing test and outdoor-exposure test was discussed preliminary. It indicates that the results of degradation in the indoor-accelerated ageing test are greater than those in the outdoor-exposure test, the accelerating factor according gloss is about 5 and the accelerating factors according color and the degree of chalking are above 12.

**[Key words]** Atmospheric corrosion; Anticorrosion coating; Accelerated ageing; Performance evaluation

## 0 引言

有机涂层是最有效、最经济的防腐蚀方法之一<sup>[1]</sup>,在工业、国防各部门都获得了广泛的应用。海洋环境试验是船舶涂料必须通过的试验项目,只有通过实海环境试验才能确保涂料的可靠性<sup>[2]</sup>。长效船舶保护涂料体系往往研制周期长、使用寿命长,而长周期的验证试验限制了高性能船舶保护涂料的更新与发展。因此对于涂层寿命预测的需求尤为突出,相应地,对涂层腐蚀老化、涂膜下金属腐蚀<sup>[3-4]</sup>以及模拟环境因子实验室内加速腐蚀与户外环境暴露试验的对应关系等研究非常活跃。

预测涂层的耐蚀寿命,首先应该研究室内加速试验和户外环境试验的相关性,问题的关键是正确模拟实际环境因素来加速腐蚀。目前发达国家汽车行业均有较为成熟的复合加速试验方法<sup>[5]</sup>来评价涂装钢板的耐蚀性寿命。目前国内这方面工作

也在积极的开展,但较为成功的报导并不多见。

选用一种环氧涂层进行室外海洋大气暴晒试验和室内加速腐蚀试验,通过对涂层表面状况和涂层/金属界面状况的分析(电化学研究方法)研究,初步探讨海洋大气区环境试验和室内加速腐蚀试验的相关性。

## 1 试验

### 1.1 试验方法

试样制备:参照 GB 1765-79<sup>[6]</sup>测定耐湿热、耐盐雾、耐候性(人工加速)的漆膜制备法。所选涂料为通用环氧防锈漆,适用于船底、上层建筑、舱室内外等各个部位的涂装。为了便于电化学性能测试,所制备的涂层比较薄,漆膜为两道,总厚度为100 $\mu$ m左右。

海洋大气区环境试验:引起涂层破坏的主要环境因素有太

**[收稿日期]** 2005-11-07

**[作者简介]** 王晶晶(1981-),女,汉族,江苏镇江人,硕士研究生,主要从事有机涂层老化及其电化学性能研究。

阳光、温度、氧、水分及污染物,其中太阳光的破坏程度最强。海洋大气区环境试验主要是舰船涂料海洋大气天然暴晒老化试验数据的积累,本试验共进行 5 个周期,每周期为 20 天,试验方法参照 GB/T 1766-95<sup>[7]</sup>进行。实验室内人工加速老化试验采用的是紫外人工老化试验,共试验 5 个周期,每周期为 100h,参照的标准为 GB/T 14522-93<sup>[8]</sup>。

### 1.2 试验设备

BYK Color-guide 45/0, BYK micro-TR F-gloss, Kempf 立柱装置, FEL-XL30 环境扫描电子显微镜,有机涂层耐蚀性快速测定仪, AUTOLAB PGSTA 30 + FRA 交流阻抗模块

## 2 结果与讨论

### 2.1 光泽的表征

表 1 中数据可以看出:大气暴晒试验中涂层在第一周期试验后已明显失光,失光率达到 56%,参照标准 GB/T 1766-95<sup>[7]</sup>,此时失光等级为 3 级;第二、第三周期试验后,失光比较严重,高达 95%;第四周期试验后,涂层已完全丧失光泽,失光等级由 3 级升至 5 级。表 2 中数据表明,室内紫外人工老化试验中试样在 5 个周期的试验中失光率值由 90%增大到 96%,失光等级为 5 级。失光率的图像分析见图 1。从图 1 中曲线可以看出:第二至第五周期的试验数据相关性较好,以室外大气暴晒试验和室内紫外老化试验的时间和失光率值作为计算的标准,可以初步推断涂层的室内紫外人工老化试验和室外大气暴晒试验在涂层的光泽度表征方面具有约为 5 倍的相关性。

表 1 涂层室外天然大气暴晒试验光泽变化

试验时间 /d	光泽, 60°		光泽度降低率 /%
	试验前	试验后	
20	16.5	7.3	55.76
40	16.6	0.7	95.83
60	21.5	0.9	95.81
80	20	0.0	100
100	24.9	0.0	100

表 2 涂层室内紫外人工老化试验光泽变化

试验时间 /h	光泽, 60°		光泽度降低率 /%
	试验前	试验后	
100	24.9	2.4	90.36
200	22.7	1.3	94.27
300	19.8	1.3	93.43
400	26.9	1.1	95.91
500	25.6	1.0	96.09

### 2.2 颜色的表征

从表 3 和表 4 中的数据可以看出,涂层在室外大气暴晒试验 5 个周期内只是轻微的变色,变色等级为 1 级,而在室内紫外人工老化试验中,试验 100h 后涂层的颜色就发生明显的变化,

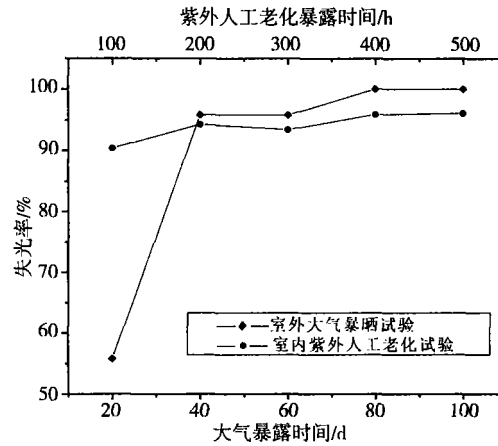


图 1 涂层大气暴晒与紫外老化试验的失光率对比

老化试验至第四、第五周期,变色等级就升至 5 级。试验中,由于已经粉化的表面粒子脱落,涂层的色差值并非随着试验周期数的增加而呈递增的排列。图 2 为涂层变色情况的图像分析,从图中也可看出涂层室内人工紫外老化试验和室外大气暴晒试验在颜色变化方面关联关系不好,计算所得的系数值在 12 以上。

表 3 涂层室外天然大气暴晒试验后涂层光泽变化

试验时间 /d	颜色						E
	试验前			试验后			
	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$L^*$	$a^*$	$b^*$	
20	38.1	17.46	12.76	40.78	16.25	12.26	2.98
40	38.69	17.58	12.72	40.93	19.68	14.98	3.81
60	38.22	17.92	13.39	40.98	19.33	15.15	3.56
80	38.66	17.63	12.98	41.34	18.92	15.52	3.91
100	38.35	17.94	13.23	41.83	17.74	14.55	3.73

注: $L^*$ 、 $a^*$ 、 $b^*$ 为 CIE 均匀色空间色坐标,其中, $L^*$ 为明度, $a^*$ 、 $b^*$ 为色度; $E$ 为色差, $E = (L^{*2} + a^{*2} + b^{*2})^{1/2}$

表 4 涂层紫外人工老化试验后涂层光泽变化

试验时间 /h	颜色						E
	试验前			试验后			
	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$L^*$	$a^*$	$b^*$	
100	37.92	18.14	13.50	43.26	15.25	12.01	6.25
200	38.28	17.97	13.32	46.41	14.98	10.61	9.08
300	38.45	17.91	13.21	45.75	15.91	11.36	7.79
400	38.20	17.99	13.37	49.69	14.66	9.440	12.59
500	38.29	18.00	13.31	48.54	15.53	10.34	10.95

注: $L^*$ 、 $a^*$ 、 $b^*$ 为 CIE 均匀色空间色坐标,其中, $L^*$ 为明度, $a^*$ 、 $b^*$ 为色度; $E$ 为色差, $E = (L^{*2} + a^{*2} + b^{*2})^{1/2}$

### 2.3 粉化率的表征

表 5 为涂层室外海洋大气暴晒和室内紫外人工老化试验的粉化率等级对比。涂层在室外大气暴露试验 5 个周期结束后,

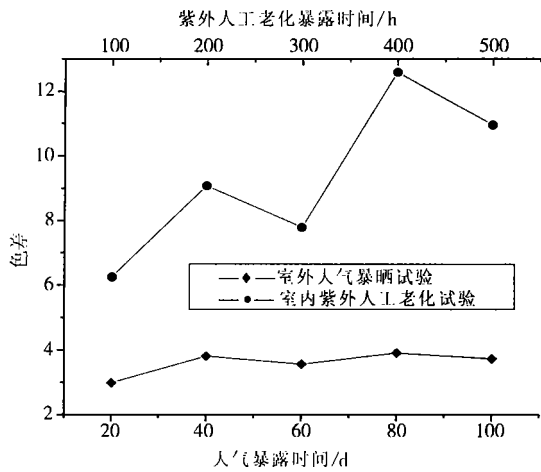


图 2 涂层大气暴晒与紫外老化试验的色差对比  
粉化率达到 3 级;而在室内人工加速紫外老化试验第二周期粉化率就已经为 3 级,在老化试验 5 个周期全部结束后,粉化率达到 4 级。从粉化率试验结果来看:室内紫外人工老化试验和室外海洋大气暴晒试验的最高加速因子约为 15。

表 5 涂层室外大气暴晒和室内人工加速紫外老化试验的粉化率等级

试验周期	室外大气暴晒试验	室内人工紫外老化试验
一周期	0 级	1 级
二周期	1 级	3 级
三周期	2 级	3 级
四周期	2 级	4 级
五周期	3 级	4 级

## 2.4 扫描电镜 (SEM) 的表征

图 3 为涂层空白试样和室外大气暴露试验的 SEM 图。从空白试样中可看出,漆膜表面基本光滑,除涂料中溶剂挥发后出现的一些微小的缺陷外,没有孔洞和裂缝的出现。而经过一周期的大气暴晒试验后,涂层表面开始出现一些细小的裂缝,说明树脂已经发生轻微的降解。大气暴晒试验进行到第二周期,涂层表面出现明显的腐蚀孔洞,颜填料颗粒开始外露。第三周期的大气暴晒试验后,涂层表面的粉化印迹开始明显,腐蚀孔洞的数量也大大增加。大气暴晒试验第四、五周期后,涂层树脂已严重脱落,腐蚀孔洞不断地变深、变大,整个膜层表面粗糙程度大大增加,涂层发生了严重的破坏,屏蔽作用明显减小。

图 4 为涂层空白试样和室内紫外人工加速试验的 SEM 图。老化试验一周期后,涂层开始疏松,表层出现一些较小的腐蚀孔洞,颜填料颗粒开始外露,表明涂层表面树脂开始发生降解。老化试验第二、三周期后,涂层的粉化比较明显,产生的腐蚀孔洞也逐渐变大,并且伴随着一些细小的裂缝产生。第四、五周期的老化试验后,涂层表面变得非常粗糙,此时用手指轻轻擦拭样板,手指上会沾有大量的颜料粒子,这说明涂层树脂在紫外老化试验中降解比较严重,涂层粉化后的形貌变化情况与粉化率测试结果一致。

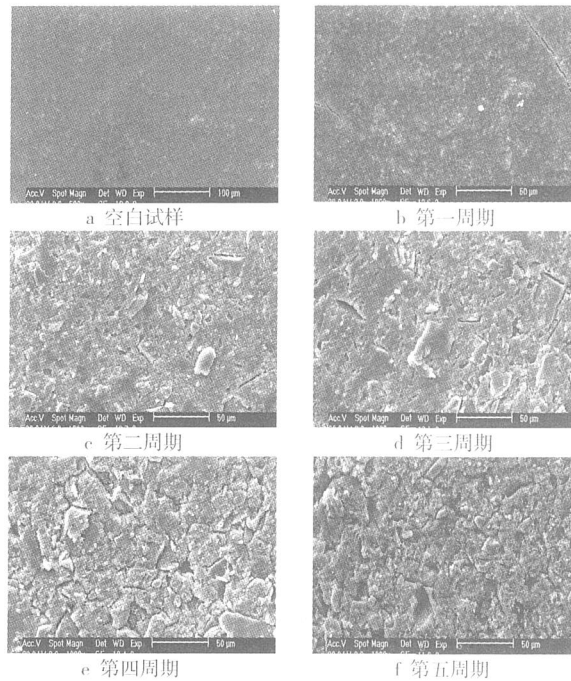


图 3 涂层空白试样和室外大气暴晒试验 5 个周期的 SEM 图

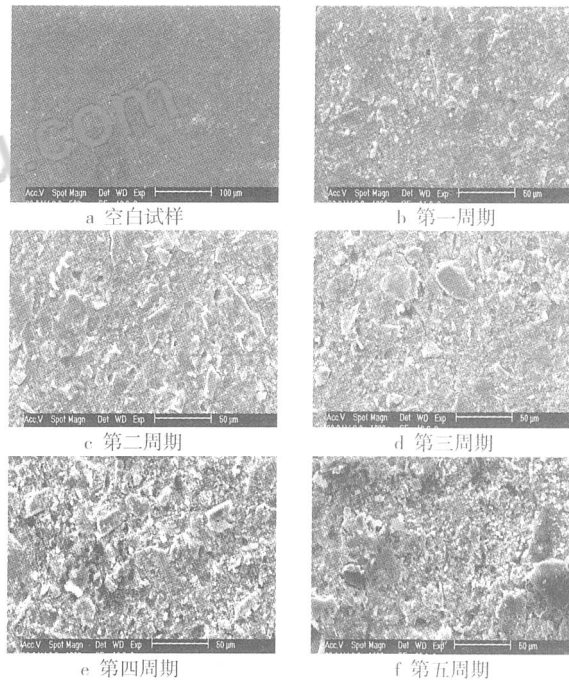


图 4 涂层空白试样和室内紫外人工老化试验的 5 个周期的 SEM 图

从涂层室外大气暴露试验和室内人工紫外老化试验 SEM 图来看,室外大气暴露试验中,涂层的破坏以孔洞和裂缝的形式居多,5 个周期试验结束后,从宏观上就可观察到涂层的形貌发生了明显的变化,但暴晒试验对于涂层的粉化影响并不大;然而由于紫外人工老化试验对于涂层的破坏程度比较严重,在紫外老化 500h 后,涂层的粉化就比较明显,涂层表面密布着因树脂降解而析出的颜料和填料,无法从视觉上观察出其真实的屏蔽情况,需要进一步利用涂层/金属界面分析测试技术来辅助判定

涂层的防腐蚀性能。

### 2.5 多重动电位扫描 (MCPDP) 的表征

图 5 和图 6 分别为基于 MCPDP 原理设计的有机涂层/金属体系耐蚀性能测定仪测试的环氧涂层海洋大气暴晒试验以及室内紫外人工老化试验后的多重动电位扫描图。从图 5 中可以看出: 大气暴晒试验前 4 个周期测得的最大极化电流约为  $0.1\mu\text{A}$ , 暴晒 5 个周期后, 阳极极化电流达到  $1.0\mu\text{A}$ ; 而紫外老化三周期后, 涂层的阳极极化电流就达到  $20\mu\text{A}$  (仪器的测量极限), 老化第四、五周期后, 涂层的阳极和阴极极化电流均大于  $20\mu\text{A}$ 。从涂层电化学测量的结果来看, 室内紫外老化试验对于涂层的破坏比海洋大气天然暴晒试验严重。且 SEM 试验结果与电化学多重动电位扫描测试和粉化率测量结果之间具有较好的对应关系。

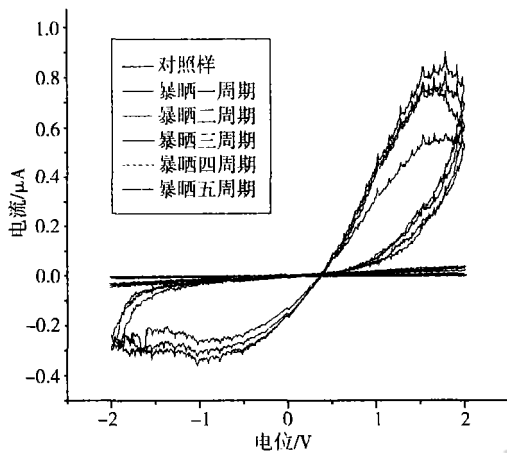


图 5 涂层海洋大气暴晒试验多重动电位扫描图

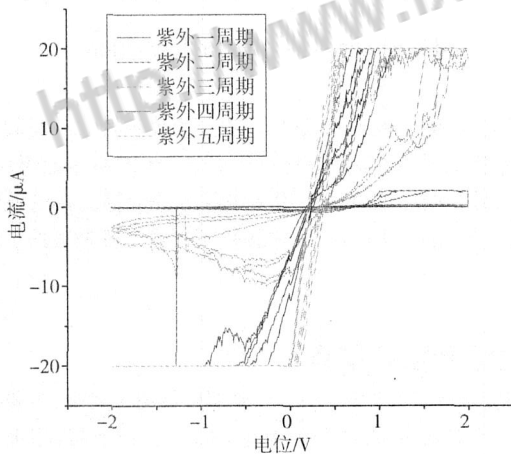


图 6 涂层紫外人工老化试验多重动电位扫描图

## 3 结论

1) 基于环氧涂层 (厚度约为  $100\mu\text{m}$ ) 的失光率测试结果, 试验制定的室内紫外人工老化和室外海洋大气暴晒试验之间的加速因子约为 5。

2) 从涂层试验后 (厚度约为  $100\mu\text{m}$ ) 的颜色以及粉化率测量结果来看, 试验制定的室外海洋大气暴晒与室内紫外人工老

化试验的关联关系不太好, 求得的加速因子都大于 12。

3) 本试验中制定的室内紫外人工老化试验对环氧涂层老化降解的效果强于室外海洋大气暴晒试验对涂层的降解影响。

### [ 参 考 文 献 ]

- [1] Tinh N Nguyen. A mathematical model for the cathodic clustering of organic coatings on steel immersed in electrolytes [J]. J. Coatings Tech., 1991, 63 (794): 43-52
- [2] Jin Xiaohong, Lin Changjian. The Correlation of Actual Marine Exposure and Accelerated Testing in Lab for Marine Coating System Part: one and half year test [C]. Beijing: 16th International Corrosion Congress, 2005.
- [3] 山本隆. Studies on corrosion phenominal of steel plates coated by paint films with very high electric resistance ( ) [J]. 色材协会志, 1977, 50: 177-189
- [4] 川井均, 三本隆. The study on the blistering of paint films under the thermal gradient conditions [J]. 色材协会志, 1973, 46: 429-438
- [5] 西本忠史. 涂装钢の耐蚀性能评价方法 [J]. 涂料の研究, 1986, 112: 86-90
- [6] GB/T 1765-1989. 测定耐湿热、耐盐雾、耐候性 (人工加速) 的漆膜制备法 [S].
- [7] GB/T 1766-1995. 色漆和清漆涂层老化的评级方法 [S].
- [8] GB/T 14522-1993 机械工业产品用塑料、涂料、橡胶材料人工气候加速试验方法 [S].

(上接第 19 页)

### [ 参 考 文 献 ]

- [1] Fracassi F, d'Agostino R, Palumbo F, et al. Application of plasma deposited organosilicon thin films for the corrosion protection of metals [J]. Surface and Coatings Technology, 2003, (174): 107-111
- [2] 朱立群, 吴俊, 刘亚君, 等. 表面处理膜层憎水处理后的耐腐蚀性能 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2002, 14 (5): 302-304
- [3] Caseri W R, Hirayama M KN, Suter U W. Strongly attached ultrathin polymer layers on metal surfaces obtained by activation of Si-H bonds [J]. Applied Surface Science, 1999, 143: 256-264
- [4] 王舒, 朱立群, 陈贻焱. 一种改性聚乙烯醇水基憎水剂的研究 [J]. 表面技术, 2004, 33 (3): 14-16
- [5] 冯圣玉, 张洁, 李美江, 等. 有机硅高分子及其应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2004, 257-273
- [6] 梁文, 程继健, 陈国荣. 玻璃表面的防潮处理 [J]. 玻璃与搪瓷, 28 (5): 11-14, 50
- [7] 王惠明, 赵强. 乳液型有机硅憎水剂在外墙防水中的应用 [J]. 防水材料施工, 1999, (2): 31-33
- [8] Vignesh Palanivel, Zhu Danqing, W in J, et al. Nanoparticle-filled silane films as chromate replacements for aluminum alloys [J]. Progress in Organic Coatings, 2003, (47): 384-392
- [9] Lori A, Stark-Kaasley, Donna R Gray, et al. Water repellent organosilicon compositions [P]. US: 5300327, 1994-04-05
- [10] Takarada, Annaka-shi, Gunma-ka, et al. Curable resin compositions [P]. EP: 0450844A2, 1991-10-09

论文降重、修改、代写请加微信（还有海量Kindle电子书哦）



免费论文查重，传递门 >> <http://free.paperyy.com>

阅读此文的还阅读了：

- [1. 涂层织物加速老化试验方法\(一\)](#)
- [2. 中央空调室内参数的故障与排除](#)
- [3. 数码城市GIS中建筑物室外与室内三维一体化表示与漫游](#)
- [4. 海南自然暴晒试验与人工加速光老化试验的相关性研究](#)
- [5. 几种涂层氙弧灯光老化试验加速性研究](#)
- [6. 煮鸡蛋有窍门](#)
- [7. 航空用氟聚氨酯涂层加速老化试验研究](#)
- [8. 环氧涂层室外暴晒和室内加速老化试验相关性研究](#)
- [9. 涂层织物加速老化试验方法\(二\)](#)
- [10. 耐候性有机涂层加速老化试验研究进展](#)