【分析技术】

DOI: 10.19289/j.1004-227x.2019.06.009

采用紫外老化-中性盐雾腐蚀循环试验评价有机涂层的性能

凌爱华*,丁新艳,谭帅霞,侯利徽,王进

(株洲时代新材料科技股份有限公司技术中心,国家轨道交通高分子材料及制品质量监督检验中心(湖南), 湖南 株洲 412007)

摘要:通过傅里叶红外变换光谱以及光泽、色差、附着力等测试手段,对冷轧钢板表面环氧底涂以及环氧底漆+聚氨酯面漆涂层体系经过紫外老化(UV)、中性盐雾试验(NSS)或紫外老化-中性盐雾腐蚀循环试验(UV-NSS)后的性能进行了对比研究。相比传统的单一 NSS 和 UV 试验, UV-NSS 试验提供了一个动态多因素相互作用的试验体系,更接近复杂的服役环境,反映出涂层实际的耐腐蚀效果。

关键词:冷轧钢板;环氧底涂;聚氨酯面漆;紫外老化;中性盐雾;循环加速腐蚀试验;耐蚀性

中图分类号: TQ016.1; TQ630.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 1004 – 227X (2019) 06 – 0284 – 04

Performance evaluation of organic coatings by a cyclic test combining ultraviolet aging and neutral salt spray corrosion // LING Ai-hua*, DING Xin-yan, TAN Shuai-xia, HOU Li-hui, WANG Jin

Abstract: The performances of an epoxy primer and an epoxy primer + polyurethane topcoat system after ultraviolet aging (UV) test, neutral salt spray (NSS) test, and cyclic ultraviolet aging + neutral salt spray (UV–NSS) test were analyzed compactively by Fourier-transformer infrared spectroscopy and testing their glossiness, color difference, and adhesion strength. As compared with the traditional NSS and UV tests, UV–NSS test provides a dynamic multi-factor interaction system, which is more similar to the complicated service environments, and more effectively reflects the actual anticorrosion performance of coatings.

Keywords: cold rolled steel sheet; epoxy primer; polyurethane topcoat; ultraviolet aging; neutral salt spray; accelerated cyclic corrosion test; corrosion resistance

First-author's address: Zhuzhou Times New Material Technology Co., Ltd., National Inspection Center of Polymeric Materials and Products for Railways (Hunan), Zhuzhou 412007, China

金属腐蚀是一个十分严重的问题,全世界每年因腐蚀而报废的金属达1亿t以上。在金属表面覆盖 有机涂层一直是防腐蚀的主要方法^[1-3]。人们一直在寻找一种加速腐蚀试验方法,以评价涂层在实际使用 环境下的耐久性。中性盐雾(NSS)腐蚀试验和紫外光(UV)老化试验是实验室最常用的2种加速腐蚀试验 方法。NSS试验主要是人工模拟海洋气氛腐蚀,考虑了温度、盐雾等环境因素的影响;UV试验则主要是 人工模拟紫外光照及昼夜交替,考虑了紫外线、温度、水、湿气等环境因素的影响;UV试验则主要是 人工模拟紫外光照及昼夜交替,考虑了紫外线、温度、水、湿气等环境因素的影响;el单一环境试验 对有机涂层性能的评价结果与涂层在实际环境中服役的效果相差较大^[11]。涂层实际服役环境相对复杂, 不同地区的环境及气候相差较大,如桥梁及海边的涂层受多重因素的影响,包括腐蚀性大气、雨、凝露、 紫外光、干/湿循环、温度等。在汽车领域,综合2种甚至多种测试方法的循环测试标准很常见(多是企业 内部标准)。当然这些加速腐蚀试验方法虽然参考了实际工况,但不是以模拟实际工况为目的,而是希望 借助这些严苛的测试,更好、更快地检验防腐蚀手段的可靠性,评估零部件的服役寿命。本文将最常用的 紫外老化试验与中性盐雾腐蚀试验复合起来(UV-NSS试验),对环氧和聚氨酯两类重防腐有机涂层体系的 性能进行评价,并与持续单一的中性盐雾腐蚀试验和紫外老化试验进行对比。

1 实验

1.1 材料

选用 150 mm × 75 mm × 3 mm 的冷轧碳钢板,涂料为环氧底漆与聚氨酯面漆。

1.2 试样制备

(1) 底涂:用 100 µm 线棒涂布器刷涂一道环氧底漆,干膜厚度为 40~50 µm。

收稿日期: 2018-09-12 修回日期: 2019-01-04

作者简介:凌爱华(1986-),女,湖南衡阳人,硕士,工程师,主要从事涂料检测与性能评价方法的研究。

能 **回** 电镀与粉价 ELECTROPATING & FINISHIN

(2) 底漆+面漆涂层体系: 先用 100 μm 线棒涂布器刷涂一道环氧底漆(干膜厚 40~50 μm),自然干燥 4~8 h 后再接着刷涂一道聚氨酯面漆,总的干膜厚度为 70~80 μm。

1.3 试验方案

1.3.1 NSS 试验

2019年38卷6期

参考 ISO 9227: 2017 Corrosion Tests in Artificial Atmospheres — Salt Spray Tests,在 GT-7004-L 盐雾试 验箱中以持续喷雾的方式进行 NSS 试验,用分析纯 NaCl 和去离子水配制(50±10) g/L 的 NaCl 水溶液作 为腐蚀介质,pH 控制在 6.5~7.2。盐雾试验箱的温度为 35 °C,饱和桶温度为 47 °C,喷雾压力为 9.8 N/cm², 每 80 cm² 的喷雾量为 1~2 mL/h,试样表面与垂直方向呈 15°~25°放置。试验结束后拿出试样,先用 自来水冲洗试样表面残留的盐溶液,再用纸轻轻吸干水分,然后检查试样,并用 Canon 相机记录试样的 腐蚀形貌。

1.3.2 UV 试验

参考 ISO 11507: 2007 Paints and Varnishes — Exposure of Coatings to Artificial Weathering — Exposure to Fluorescent UV Lamps and Water, 在 UVTEST/SPRAY 紫外老化箱中采用荧光紫外线与黑暗冷凝循环的方式,光源为 UV-B 灯管,循环条件为光照 60 °C × 4 h,辐照度为 0.71 W/m²@313 nm,冷凝 50 °C × 4 h。 1.3.3 UV-NSS 试验

采用手动方式,先后进行 168 h 的 UV 与 NSS 的循环试验。

对样品进行性能评价时,均是取出样品立即观察,并用 Canon 相机记录试样的腐蚀形貌。随后将试样 置于标准试验条件(23°C,相对湿度 50%)下调节 24 h,按 ISO 2409: 2013 Paints and Vanishes — Cross Cut Test 标准用 QFH 划格器测试其附着力,并分别按 ISO 2813:2014 Paint and Varnishes — Determination of Gloss Value at 20°, 60° and 85°和 ISO 7724-3:1984 Paint and Varnishes — Colorimetry — Part 3 Calculation of Colour Differences 标准用 KGZ60 镜面光泽仪和 BYK6801 色差仪测量其 60°光泽及色差(ΔE*)。最后用 刀片刮下漆膜,按 GB/T 6040–2002《红外光谱分析方法通则》采用 NICOLET Is10 傅里叶变换红外光谱仪 (FT-IR)分析其结构。

2 结果与讨论

2.1 涂层的外观及附着力

从图1可见,8周后,3种试验方案对底涂表面形貌的影响差异较大。NSS试验后底涂起泡严重,且 有少量红锈。事实上,试验1周时,NSS试验中的底涂最先开始起泡。这是因为CL具有较强的穿透能力, 能使导电盐溶液渗入金属内部而引发电化学腐蚀反应。腐蚀物的形成使渗入金属缺陷里的盐溶液体积 膨胀,金属内部应力增强,导致涂层鼓泡^[12]。另外,从表1可知,在NSS试验过程中,底涂的附着力逐步 下降,直至降为5级。因为紫外线破坏了高分子聚合物结构中的化学键^[6],UV试验后底涂粉化特别严重, 但附着力仍令人满意。而UV-NSS试验后,涂层表面均有密集的泡,且底材腐蚀得比NSS更严重,涂层 粉化也特别严重,附着力完全丧失。对于底漆+面漆涂层体系,由于多层保护而受到的影响较小,不管 经过NSS试验还是UV试验,除光泽和色差发生变化外,涂层表面未发生明显腐蚀,但在NSS和UV的 双重破坏之下,涂层的附着力明显下降。

2种涂层在 NSS 试验后的光泽和色差的变化均较小,但在 UV 和 UV-NSS 试验后,涂层的光泽均明显 下降,色差也都增大。涂层出现粉化,表面出现缝隙、凹坑是其明显失光、变色的主要原因。底涂在 UV-NSS 试验时光泽与色差的变化与 UV 试验时近似,底漆+面漆涂层体系却稍有差别:进行 UV 试验时其光泽和 色差的变化趋势是先快后慢,而进行 UV-NSS 试验时的变化趋势是先慢后快。由此推测,开始的 NSS 阶段对底漆+面漆涂层体系的光泽和色差无影响,因此开始时这两者的变化较单一 UV 试验不明显。但 NSS 对涂层的结构产生了影响,部分链结构可能发生降解。然后在 UV 试验时,也表现出了加速效应,因此 底漆+面漆涂层体系光泽下降及色差增大的趋势变快。



(a') 底漆+面漆, 试验前 (a') Primer + topcoat, before test

後, 试验前(b') 底pat, before test(b') Prime

(b') 底漆+面漆, NSS (c') (b') Primer + topcoat, NSS (c') Pri

(c') 底漆+面漆, UV (c') Primer + topcoat, UV

(d') 底漆+面漆, UV-NSS (d') Primer + topcoat, UV-NSS

图 1 底涂与底漆+面漆涂层体系在不同试验前、后(8 周)的表面形貌 Figure 1 Photos showing the appearances of primer and primer + topcoat system before and after different tests for 8 weeks 表 1 底涂与底漆+面漆涂层体系的性能在不同试验中随时间的变化

Table 1	Variation of the	e properties of	primer and	primer + topcoat s	ystem with time in	different tests

西口	试验时间/		底涂			底漆+面漆涂层体系		
坝日	周	NSS	UV	UV + NSS	NSS	UV	UV + NSS	
	0	1	1	1	1	1	1	
	2	3	1	3	1	1	1	
附着力/级	4	4	1	5	1	1	3	
	6	5	1	5	3	2	3	
	8	5	1	5	3	2	3	
	0	3.8	5.2	4.8	88.9	89.6	89.2	
	2	2.7	1.1	1.0	88.0	84.2	84.1	
光泽(60°)	4	2.0	1.2	0.9	87.1	70.7	77.7	
	6	1.7	1.1	1.1	89.0	17.1	51.0	
	8	1.6	1.2	1.0	90.8	13.8	22.2	
	2	5.47	16.96	11.86	0.36	0.72	0.57	
	4	7.28	20.30	12.96	0.37	2.86	1.70	
口 $\overline{\Delta L}$ (ΔL)	6	7.90	21.98	17.04	0.34	7.32	3.66	
	8	8.23	22.92	20.38	0.33	8.04	7.57	

UV-NSS 试验后涂层起泡、粉化、附着力下降及底材腐蚀情况均比单一 NSS 和 UV 试验后严重。 UV-NSS 试验体现了 NSS 和 UV 这 2 种因素对涂层的作用,但并不是它们的简单叠加,还表现出相互 促进的作用:先是 UV 令涂层粉化,表面出现均匀的缝隙凹坑;随后进行 NSS 试验时就更容易发生点状 腐蚀,表现出加速效应,令底材腐蚀得比单一 NSS 试验时更快,更严重,涂层鼓泡也更多,附着力下降 得更快。由此可见,UV-NSS 试验不是单一 UV 试验或 NSS 试验所能取代的,它提供了一个多因素相互 作用的动态试验体系。

2.2 涂层的 FT-IR 分析

从图 2a 可见,底涂在进行 8 周 NSS 试验前后的红外谱线的特征峰的形状、强度和位置均未发生明显 变化,再次证明 NSS 试验对底涂化学结构的影响不大。而进行 8 周的 UV 试验或 UV-NSS 试验后的底涂 的红外谱线均发生了明显变化。2 930.12 cm⁻¹为 CH₂ 的伸缩振动峰,1 509.64 cm⁻¹和 848.19 cm⁻¹吸收带 属于对位取代苯环的吸收,1 289.00 cm⁻¹处的强吸收带属于脂肪-芳香醚键(R-O-R',其中 R 代表脂肪烃, R'代表芳香烃)的反对称伸缩振动以及 CH-OH 的 O-H 面内变形振动吸收。涉及 UV 的试验结束后,2 930.12 cm⁻¹的峰消失,而1 509.64、848.19 和 1 289 cm⁻¹吸收带减弱,说明高分子链断裂成小分子物质, O-H、C-H、C=C 等键遭到了破坏,使得涂层出现粉化和失光现象,从而使涂层颜色发生变化,同时

增大了涂层的缝隙和凹坑。这再次证明了 UV 照射会破坏高分子聚合物的结构,从而影响涂层的镜面光泽、 色差等外观性能。

如图 2b 所示,2 268.67 cm⁻¹为腈类峰—N=C=O 的伸缩振动峰、1 250.00~1 100.00 cm⁻¹为—NH—COO—的吸收峰,1 730.12 cm⁻¹为氨基甲酸酯基上—C=O 的吸收峰,1 610.00~1 500.00 cm⁻¹处为苯环特征峰。 在 8 周的 NSS、UV 或 UV—NSS 试验后,这些特征峰均明显减弱,说明树脂中的 N—C 和 C—O 键均发生 断裂,聚氨酯涂层发生了降解。这不仅证明了 UV 照射对高分子聚合物结构的破坏,而且说明 NSS 试验 对底漆+面漆涂层体系也产生了影响,证明了 NSS 试验使其高分子链结构发生了降解。从 NSS 试验前后 2 种涂层试样的红外谱图可看出 NSS 对不同涂层的影响不同。



Figure 2 Infrared spectra of primer (a) and primer + topcoat system (b) before and after different tests for 8 weeks

3 结语

使底材腐蚀最严重,涂层附着力下降最快的是 UV-NSS 试验;单一持续的 NSS 试验最先令涂层起泡; 而涂层在单一 UV 试验中失光最厉害,变色和粉化最严重。UV-NSS 试验体现了 NSS 对 UV 的促进作用, 相比连续静态的传统 NSS 试验和 UV 试验,它提供了一个动态多因素相互作用的试验体系,更接近涂层 服役的复杂环境。采用 UV-NSS 试验对涂层性能进行评价更能反映涂层实际的耐腐蚀效果。

涂层在服役过程中的失效是多种环境因素综合的结果,单一诱因的老化试验对涂层失效的评价结果 与综合多种因素的复合试验不尽相同。不同地区的自然环境不同,涂装产品的使用工况不同,评价涂层 性能的试验方法也就不同。应根据使用区域、涂装产品使用工况、客户关注的主要性能等方面来设计复合 试验。但复合老化试验周期相对较长,若想快速评价有机涂层的不连续性、孔隙、破损等缺陷或对具有 相似涂层的试样的工艺质量进行比较,盐雾试验显然更适合,也更便捷。若想快速对涂层的耐候性进行 比较和筛选,紫外老化试验则更节省试验时间。

参考文献:

- [1] REVIE R W. 尤利格腐蚀手册[M]. 杨武, 译. 北京: 化学工业出版社, 2005: 1-300.
- [2] 马厚义, 崔聪颖, 陈婷. 金属腐蚀与防护简谈[J]. 电化学, 2011, 17 (3): 288-291.
- [3] 庞然, 左禹, 唐聿明, 等. 环氧/聚氨酯涂层在 4 种环境中失效行为的 EIS [J]. 化工学报, 2010, 61 (10): 2656-2661.
- [4] HU J W, LI X G, GAO J, et al. Ageing behavior of acrylic polyurethane varnish coating in artificial weathering environments [J]. Progress in Organic Coatings, 2009, 65 (4): 504-509.
- [6] 潘莹, 张三平, 周建龙, 等. 大气环境中有机涂层的老化机理及影响因素[J]. 涂料工业, 2010, 40 (4): 68-72.
- [7] 耿刚强, 刘攀, 李春轩, 等. 醇酸体系和聚氨酯体系人工老化测试分析[J]. 涂料工业, 2009, 39 (4): 59-62, 66.
- [8] 李松梅,李湘澄,辛长胜,等.循环加速腐蚀中紫外照射对环氧涂层老化行为的影响[J].材料工程,2014 (7):60-66.
- [9] 李焕,周铭,陈斌,等.磷酸酯改性羟基丙烯酸乳液合成与耐腐蚀性研究[J].涂料工业,2009,39(1):14-16,19.
- [10] 卢敏, 唐先贺, 冯学斌, 等. 盐雾老化对风电叶片用环氧树脂性能的影响[J]. 玻璃钢/复合材料, 2012 (1): 44-47.
- [11] 希尔顿, 史密斯. 怎样选择合适的循环腐蚀测试系统[C] // 第二届中美材料环境腐蚀与老化试验学术研讨会论文集. [出版地不详: 出版者不详], 2002: 101-113.
- [12] 陈鹏. 盐雾试验技术综述[J]. 电子产品可靠性与环境试验, 2014, 32 (6): 62-68.

/ 电镀与器