

即从微观形貌上来看，灰氟碳老化最轻，丙烯酸聚氨酯体系和氯化橡胶体系次之，聚氨酯体系相对而言最严重，和外在表观形式反映的趋势一致。

3.4.4 小结

对老化前后的涂层进行 SEM 形貌分析，可以从微观上对涂层失效模式进行深入的分析。随着老化时间的延长，三种品牌防腐涂装体系都开始出现粉化、微裂纹、起泡、锈蚀，然后出现剥落，在出现这些典型老化腐蚀现象的关键时间点，取样对它们进行 SEM 形貌分析，可以得知，对于 DT 牌涂料，灰氟碳和丙烯酸聚氨酯涂层体系抗紫外线能力强于聚氨酯面漆和醇酸磁漆，出现孔隙、微裂纹的数量要少一些，并且孔隙深度也要浅一些，有无中间防护层能显著影响整个涂层体系的防腐蚀功能（见 DT10#人工老化样板）。对于 JJ 牌涂料，根据孔隙率和缺陷的数量，也可以看出灰氟碳和丙烯酸聚硅烷腐蚀失效最轻，而氯化橡胶和丙烯酸聚氨酯失效现象比它们严重。对于 BTS 涂料，灰氟碳体系失效程度要好于氯化橡胶和丙烯酸聚氨酯体系，它们又好于聚氨酯体系。各种品牌内不同涂料老化后微观形貌的变化与各自宏观形貌的变化是一一对应的。

从 SEM 形貌还可以看出，不同种类的面漆其微观失效模式是不一致的，产生的典型腐蚀特征，如孔隙率的大小，孔隙的深度，微裂纹和剥落等特征都不一样。对于不同品牌的相同面漆，在老化过程中的失效模式也不完全一样，这可能与各自的配方有关。

在通常的情况下，孔在涂层中的分布是随机的，所以对于孔隙率的表征，较合理和精确的方法应该是采用统计的方法。

3.5 涂层吸水率变化分析

3.5.1 DT 涂层体系吸水率变化分析

由于涂层孔隙率增加和亲水性基团增多，亲水基团能与水形成氢键导致水被吸附^[44-45]，因此涂层的吸水能力增加^[13]。当涂层的孔隙率增加，更多的水、腐蚀性介质进入涂层内和涂层/金属界面上，意味着涂层的阻挡腐蚀性离子的能力下降。

(1)人工老化吸水率变化

表 3.16 和图 3.93 分别给出了 5 组涂层体系在不同人工老化阶段的吸水率数据和变化趋势。

表 3.16 DT 涂层吸水率随人工老化时间的变化 (%)

时间	1#	2#	5#	10#	11#
0h	1.1	1.1	1	0.8	1
800h	3.3	2.5	1.5	1.2	1.5
900h	3.9	3.6	3.5	2.4	2.6
1000h	5.3	5.1	4.9	3.0	3.3
1400h	5.8	5.4	5.1	6.6	3.4
1800h	6.3	5.8	5.2	7.2	3.8
2400h	6.6	6.1	5.5	7.8	4.7

从图中可以看出，在 800h 之前 1#和 2#吸水率增长较快，5#和 11#增长速度相同，10#灰氟碳面漆增长较慢。在 800h~1000h 之间，5#聚氨酯吸水率增长速度较快，但仍小于两组醇酸面漆的吸水率，灰氟碳吸水率仍然最小。当老化时间超过 1000h 后，灰氟碳吸水率增长幅度最大，在 1400h 后超过醇酸磁漆的吸水率，而丙烯酸聚氨酯的吸水率最小，最大不超过 5%。

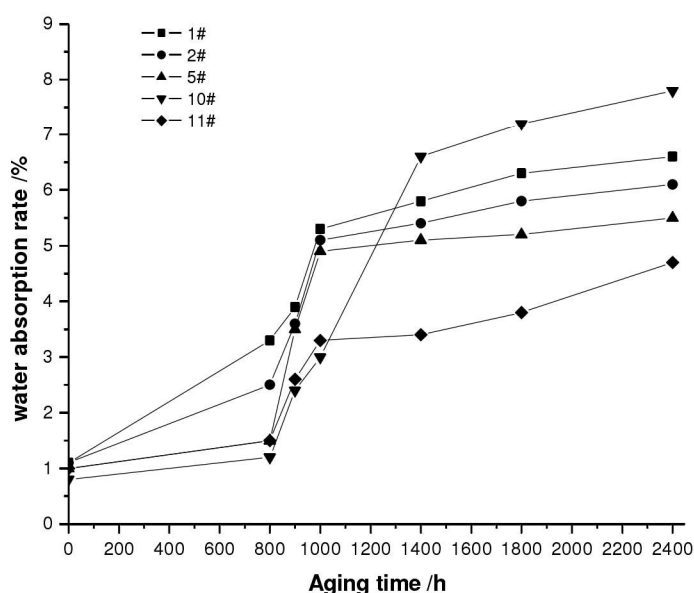


图 3.93 DT 涂层吸水率随人工老化时间的变化趋势

灰氟碳出现这种现象的原因可能是由于在老化初期，灰氟碳的表面张力很大，造成水珠在其上的接触角很小，不能润湿其表面，因而吸水率很小，随着老化时间的延长，灰氟碳表面产生缺陷，同时由于缺乏中间层对水的阻挡作用，而使其吸水通道增多，进而导致吸水率增长较快。聚氨酯面漆的吸水率也增长较快，在这一阶段，聚氨酯老化开始加快，这与 SEM 显示的微观结果一致。综上所述，可以得知，丙烯酸聚氨酯体系的耐水性最好，聚氨酯体系的耐水性次之，醇酸体系的耐水性很差，这也是醇酸起泡和锈蚀比较严重的原因。灰氟碳体系如果配套完整，也有较好的耐水性，涂层整体的配套性对体系的耐水性有较大影响。同时也可以说明，在涂层老化的过程中，水对涂层的降解

和腐蚀失效起着显著的影响，光降解只是涂层失效的原因之一。

(2)自然暴晒吸水率变化

同样选取自然暴晒的五种涂层进行吸水率测试，见表 3.17 和图 3.94 所示，2 种醇酸体系的吸水率最大，聚氨酯和丙烯酸聚氨酯次之，灰氟碳吸水率最小，和人工老化吸水率变化趋势基本一致。由于暴晒时间为 6 个月，灰氟碳涂层表层分子链降解不是很严重，因而有无中间层对其吸水率变化没有太大影响。醇酸涂层虽然吸水率增长最快，6 个月后达到 2%，但相对于人工老化的 6.6%而言小很多，此时水的降解和腐蚀作用对涂层老化的影响不是很明显，因而其 SEM 形貌变化不大。灰氟碳同样因为受水的影响较小，在暴晒 6 个月后涂层微观形貌变化比聚氨酯和丙烯酸聚氨酯要小，显示出灰氟碳良好的抗紫外老化能力。

表 3.17 DT 涂层吸水率随自然暴晒老化时间的变化数据 (%)

老化时间	1#	2#	5#	10#	11#
0 month	1.1	1.1	1	0.8	1
2 month	1.3	1.4	1.3	1.1	1.2
4 month	1.7	1.6	1.4	1.3	1.4
6 month	2	2	1.7	1.4	1.5

总之，对比人工老化后吸水率的变化，可以得知室内人工/紫外喷淋实验由于固定的水量和湿度，造成涂层在老化的同时吸水率增长较快，而在 2008.3~2008.9 期间西安市雨水和湿度不固定，室外自然暴晒涂层吸水率增长较为缓慢，进而没有起到使涂层整体老化速度加快的作用，说明人工加速模拟老化和室外自然老化存在一定的差异。

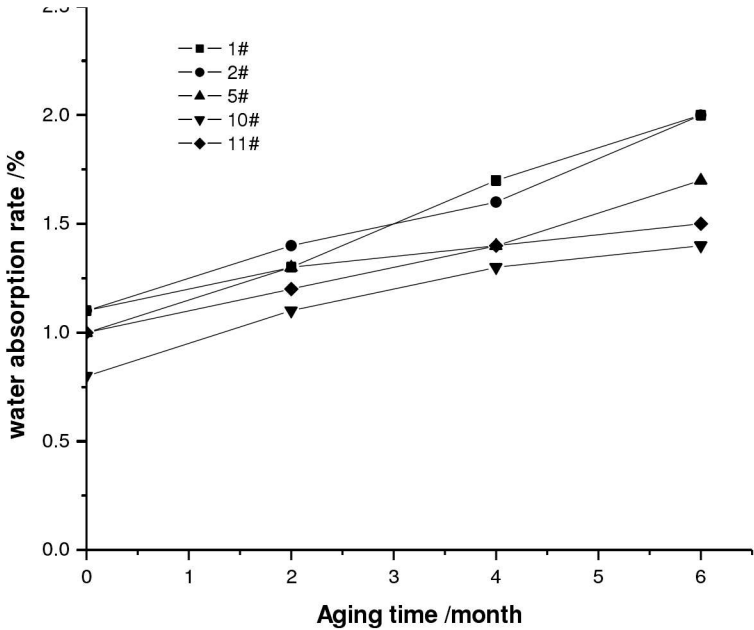


图 3.94 DT 涂层吸水率随自然老化时间的变化趋势

3.5.2 JJ 涂层体系吸水率变化分析

(1)人工老化吸水率变化

表 3.18 和图 3.95 分别给出了 4 组涂层体系在不同人工老化阶段的吸水率数据和变化趋势。

表 3.18 JJ 涂层吸水率随人工老化时间的变化 (%)

时间	1#	2#	3#	4#
0h	1.1	0.9	0.8	0.8
500h	1.3	1.2	1.1	1.1
720h	2.2	2.1	1.9	2.0
1200h	3.6	3.5	3.1	3.2
2200h	4.5	4.3	4.0	4.0
2500h	5.1	4.9	4.2	4.3

从图中可以看出，在 720h 之前四组体系吸水率增长较慢，720h 之后开始逐渐增加，并且速度增长较快，老化 2500h 后，1#吸水率达到 5.1%，2#吸水率达到 4.9%，3#吸水率达到 4.2%，4#为 4.3%，从整个曲线的变化趋势来看，灰氟碳和丙烯酸聚硅氧烷体系吸水性相似，最好，丙烯酸聚氨酯体系次之，氯化橡胶相对而言最差。

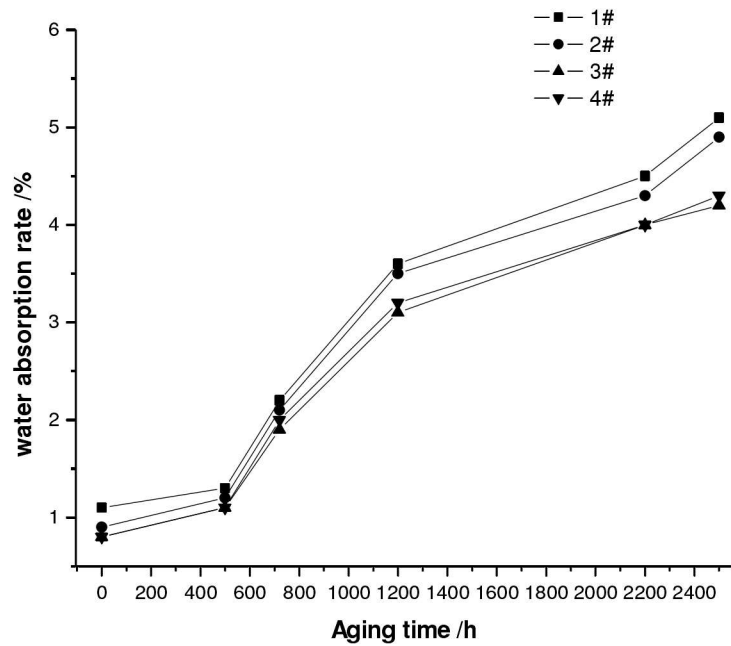


图 3.95 JJ 涂层吸水率随人工老化时间的变化趋势

丙烯酸聚硅氧烷以 Si-O-Si 为主链，由于表面张力小，水及其它污物不易附着，所以有机硅树脂具有良好的防潮性和耐水性。

(2)自然暴晒吸水率变化

同样选取自然暴晒的四种相同的涂层进行吸水率测试，见表 3.19 和图 3.96 所示。

表 3.19 JJ 涂层吸水率随自然老化时间的变化 (%)

时间	1#	2#	3#	4#
0month	1.1	0.9	0.8	0.8
2month	1.4	1.2	1.1	1.1
4month	1.6	1.5	1.2	1.3

暴晒 4 个月后，灰氟碳和丙烯酸聚硅氧烷体系吸水性接近，最好，丙烯酸聚氨酯体系次之，氯化橡胶相对而言最差，和人工老化吸水率变化趋势基本一致。由于暴晒时间为 4 个月，吸水率增长也不是很快，因而其 SEM 形貌变化不大。

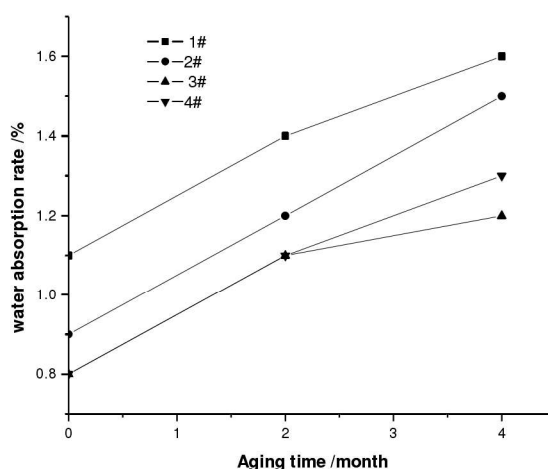


图 3.96 JJ 涂层吸水率随自然老化时间的变化趋势

3.5.3 BTS 涂层体系吸水率变化分析

同上，对 1#、2#、3#和 4#进行吸水率变化测定，可以得知，室内外吸水率的变化也呈线性增长，灰氟碳体系的耐水性最好，丙烯酸聚氨酯体系和氯化橡胶体系次之，聚氨酯体系的耐水性相对而言要差一些。可见三种品牌的涂料吸水率的变化规律是一样的。

3.5.4 小结

对于三种品牌涂料，涂装体系经室内外老化后，其吸水率基本都呈线性上升，灰氟碳和丙烯酸聚硅烷体系耐水性最强，这与其基团的疏水性有关。丙烯酸聚氨酯体系和氯化橡胶体系次之，聚氨酯体系的耐水性相对而言要差一些，醇酸体系的耐水性最差。对于由不同品牌相同面漆构成的涂装体系，耐水性相当，但 DT 涂料要好一些，JJ 和 BTS 涂料相比而言要差一些，这与涂层老化后宏观形貌反映出的腐蚀特征是对应的。

3.6 涂层附着力测试分析

3.6.1 DT 涂层体系附着力分析

根据表 3.20 和图 3.97 可知，四种典型涂层体系在室内人工老化时，涂层/金属间结合强度随户外曝晒时间延长而下降。在整个老化周期内，聚氨酯体系和丙烯酸聚氨酯体系与金属基体的附着力呈线性下降，从图中斜率可以看出，两者下降速度相近，可能由于用丙烯酸改性后的聚氨酯树脂与未改性的聚氨酯树脂粘接力接近，虽然丙烯酸聚氨酯面漆老化较聚氨酯要轻一些，但是中间漆与底漆种类相同，因而导致两种体系在附着力的变化趋势上一致。灰氟碳体系在 720h 以前，附着力下降较缓，要好于醇酸面漆，而在 720h~1200h 之间，灰氟碳体系附着力下降速度开始加快，在 1000h 左右附着力小于开始醇酸面漆体系，这可能是由于在 720h~1200h 之间，灰氟碳体系由于水的侵入，导致附着力突变。

表 3.20 DT 涂层与基体附着力随人工老化时间的变化 (MPa)

时间	1#	5#	10#	11#
0h	6.3	6.5	6.2	6.7
720h	5.0	5.2	5.3	5.3
1200h	3.2	4.0	3.0	4.5
2200h	1.3	2.8	1.1	3.0

腐蚀性介质通过孔隙或者氢键结合方式到达涂层/金属界面，同时由于吸水率的不断增大，当水深入到涂层/金属界面，则水在界面处累积，产生侧向压力，严重影响涂层/金属界面结合强度。当腐蚀性介质到达涂层/金属界面，腐蚀性介质为腐蚀电化学反应提供电解质，导致腐蚀电化学反应产物在界面阴极区产生，也会影响涂层/金属界面结合强度^[56]。

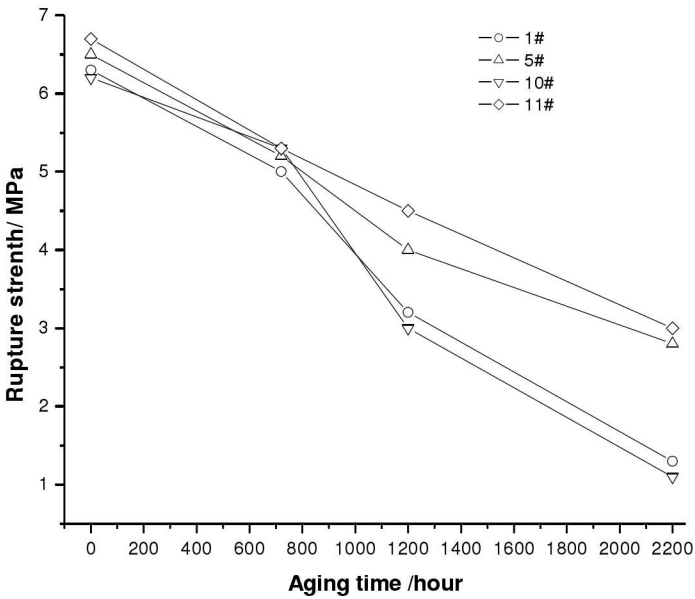


图 3.97 DT 涂层与基体附着力随人工老化时间的变化

综合以上分析，4 组涂装体系与金属基体的附着力随着老化时间的延长，基本呈线性规律下降，腐蚀性介质的侵入对整个涂装体系的附着力起着很大的作用，在人工紫外/喷淋老化条件下，聚氨酯体系与丙烯酸聚氨酯与基体的附着力受老化影响变化缓慢，而醇酸漆变化较快，中间层对涂层与金属基体的结合强度也有较大影响，导致氟碳涂层/金属之间的结合强度变化先慢后快。

在自然老化状态下，上面的四种涂装体系与金属基体之间的附着力也是慢慢变小，见表 3.21 和图 3.98 所示。涂层体系附着力基本也是呈线性规律下降，灰氟碳体系与基体的附着力变化最小，聚氨酯和丙烯酸聚氨酯涂层体系与基体的附着力变化速度基本相同，醇酸体系与基体的附着力下降速度比它们要快一些。

表 3.21 DT 涂层与基体附着力随自然老化时间的变化 (MPa)

时间	1#	5#	10#	11#
0 month	6.3	6.5	6.2	6.7
2 month	5.6	6.0	6.0	6.2
4 month	5.0	5.3	5.5	5.4
6 month	4.7	4.9	5.1	5.0

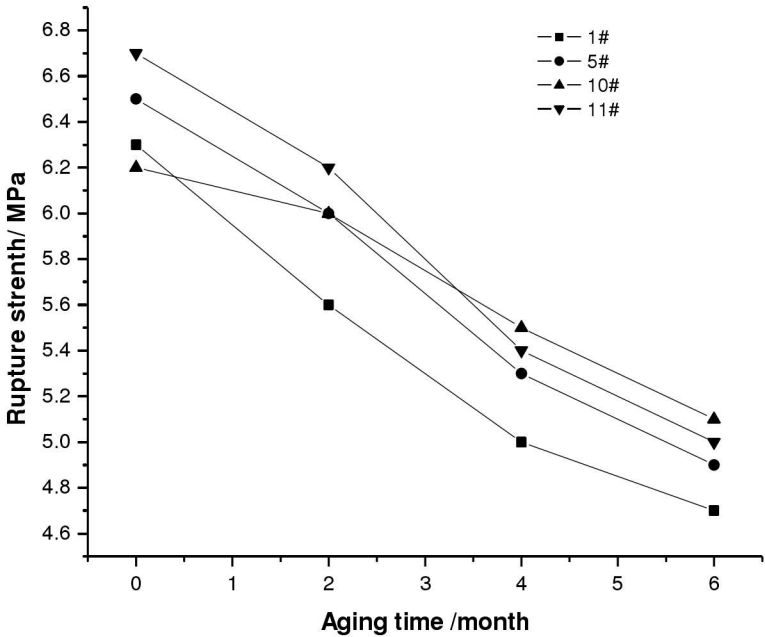


图 3.98 DT 涂层与基体附着力随自然老化时间的变化

对比人工老化和自然老化条件下四组涂层体系与金属基体的结合强度变化规律，可知户内外涂层结合强度的变化基本都呈线性规律下降，涂层结合强度下降快慢趋势室内外基本一致。氟碳涂层体系与基体的结合强度在户外下降时没有出现突变，显示出良好的附着力，和室外吸水率变化规律相对应。

3.6.2 JJ 涂层体系附着力分析

根据表 3.22 和图 3.99 可知，四种典型涂层体系在室内人工老化时，涂层/金属间结合强度随户外曝晒时间延长而下降。在整个老化周期内，4 组体系都与金属基体的附着力呈线性下降，其中 2#丙烯酸聚氨酯体系和 3#丙烯酸聚硅氧烷体系附着力下降线性斜率相近，可能由于用丙烯酸改性后的聚氨酯树脂与聚硅氧烷改性后的丙烯酸树脂粘接力接近，吸水率随老化时间下降也接近，因而附着力变化趋势接近。

表 3.22 JJ 涂层与基体附着力随人工老化时间的变化 (MPa)

时间	1#	2#	3#	4#
0h	6.2	6.7	6.5	6.3
720h	5.0	5.3	5.2	5.2
1200h	4.3	4.5	4.6	4.5
2200h	2.7	3.0	3.1	2.9

从图中可以看出，氯化橡胶体系附着力在 2200h 最小，为 2.7MPa，灰氟碳体系为 2.9MPa，丙烯酸聚氨酯体系和丙烯酸聚硅氧烷体系附着力接近。氯化橡胶中的 C-Cl 键的极性能提高涂层与中间层的粘接力，但是经老化后，C-Cl 键与邻近的氢原子结合而释放出氯化氢或其他含氯化合物，引起涂层强度降低。

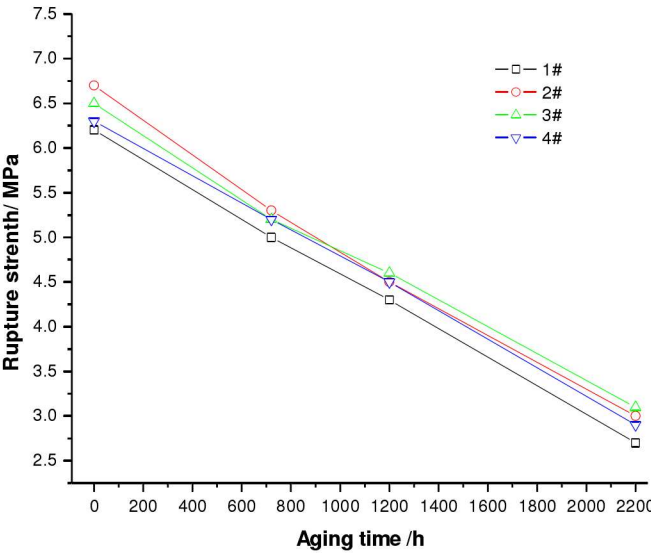


图 3.99 JJ 涂层与基体附着力随人工老化时间的变化

在自然老化状态下，上面的四种涂装体系与金属基体之间的附着力也是慢慢变小，涂层体系附着力基本也是呈线性规律下降，经 4 个月老化后，氯化橡胶体系附着力为 5.1MPa，灰氟碳体系为 5.4MPa，丙烯酸聚氨酯体系和丙烯酸聚硅氧烷体系附着力接近，在 5.5MPa 左右。

3.6.3 BTS 涂层体系附着力分析

同样在室内外对 1#、2#、3#和 4#进行老化不同时段附着力的测定，可以得知，室内外涂层附着力的变化也呈线性降低，灰氟碳体系、丙烯酸聚氨酯体系和氯化橡胶体系附着力变化趋势相近，而聚氨酯体系的附着力下降要快一些。

3.6.4 小结

对于三种品牌涂料，涂装体系经室内外老化后，其界面结合强度都基本呈线性下降，灰氟碳和丙烯酸聚硅烷体系与基体界面结合强度变化最慢，丙烯酸聚氨酯体系和氯化橡胶体系次之，聚氨酯体系的附着力下降相对而言要快一些，醇酸体系的附着力下降最快。由于水能加速涂层老化腐蚀的作用，醇酸面漆抗老化性能和聚氨酯面漆相当，但是耐水性较差，因而老化到一定阶段后，界面结合强度最差，如果在以后醇酸面漆的研究中，对醇酸面漆的耐水性能进行改性，将会提高其抗老化腐蚀的寿命。

对于由不同品牌相同面漆构成的涂装体系，与金属基体结合强度的变化趋势相近，但 DT 涂料要好一些，JJ 和 BTS 涂料相比而言要差一些，这与涂层老化后宏观形貌反映出的腐蚀特征和吸水率的变化规律是对应的。

3.7 红外光谱（FTIR）测试分析

3.7.1 涂层红外光谱解析

图 3.100 给出了 DT 醇酸磁漆人工老化 0h、720h、1200h 和自然老化 5 个月后的 FTIR 透过率-波数谱图，在 $3500\sim 3200\text{cm}^{-1}$ 之间出现的是 O-H 吸收峰； $2800\sim 3000\text{cm}^{-1}$ 之间出现的是 C-H 吸收峰； 1635cm^{-1} 处氨基甲酸乙酯中羰基 C=O 伸缩振动吸收峰和氨基甲酸乙酯中 C-O 伸缩振动吸收峰变化； $2000\sim 1500\text{cm}^{-1}$ 之间为 CH_3 和 CH_2 的吸收峰^[87]。Irigoyne 等人^[22]认为醇酸涂层在紫外线作用下，容易发生 Norrish type II 断裂： $\text{R}_2\text{-CR}_2\text{-CR}_2\text{-CO-R}^1 \rightarrow \text{R}_2\text{C}=\text{CR}_2 + \text{HR}_2\text{C-CO-R}^1$ ，在老化过程中过氧基团通过重组和断裂分解为小分子量产物，如乙醛和甲酮。0~1200h 人工老化期间，C-C、O-H、C-H 和 C-O 作为醇酸树脂的主要官能团，出现衰减并且峰的宽度变窄，说明部分官能团发生 Norrish type II 断裂降解。醇酸磁漆自然老化 5 个月后 FTIR 透过率介于人工老化 720h~1200h 之间，涂层的分子链降解后产物都相同，均为乙醛和甲酮等小分子量产物，即醇酸涂层室内外降解机理相同。

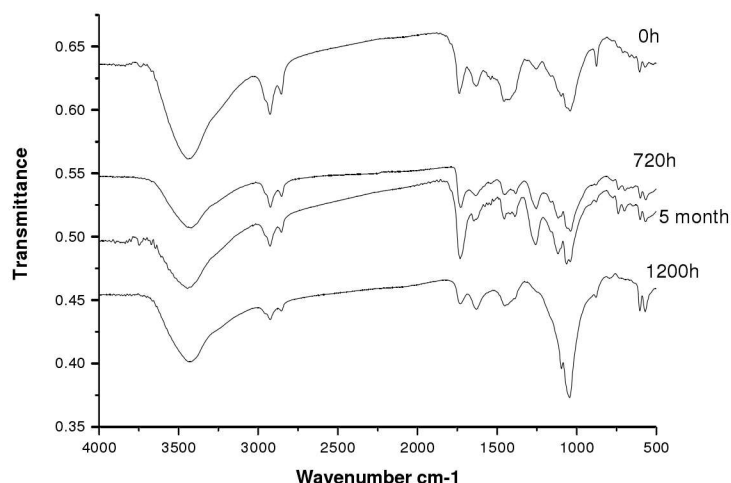


图 3.100 DT 醇酸磁漆在不同老化阶段时 FTIR 透过率-波数谱

聚氨酯的结构式为 $-R'OO-C-NH-R-NH-COO-$ ，如图3.101所示，在 $1750\sim 1500\text{cm}^{-1}$ 之间是 $-NH-$ $COO-$ 、 $N-H$ 和 $C-N$ 的吸收峰；在 $1250\sim 1000\text{cm}^{-1}$ 之间出现的是 $C-O$ 吸收峰； 3036.52cm^{-1} 是苯环中 $C-H$ 伸缩振动吸收峰； 1500.97cm^{-1} 是苯环中 $C=C$ 伸缩振动吸收峰； 799.91cm^{-1} 是苯环 $C-H$ 面外变形振动吸收峰； 2275.74cm^{-1} 是腈类峰 $-N\equiv C=O$ 的伸缩振动吸收峰； 1743.27cm^{-1} 是酯和氨基甲酸酯两种 $C=O$ 吸收相互重叠形成的吸收峰；这些吸收峰下降很严重，说明聚氨酯树脂中的主要官能团发生断裂，涂层树脂已发生一定程度的降解。聚氨酯材料紫外线降解主要是氨基甲酸酯键的断裂。有两种断裂形式^[88-89]：一种是 $N-C$ 键断裂生成氨基自由基和烷基自由基，并释放出 CO_2 ；另一种形式是 $C-O$ 键断裂，生成氨基甲酰自由基和烷氧基自由基，而氨基甲酰自由基分解成氨基自由基和 CO_2 。从上图分析可知， $N-C$ 键和 $C-O$ 键均有断裂，说明聚氨酯面漆以上两种降解方式同时发生。

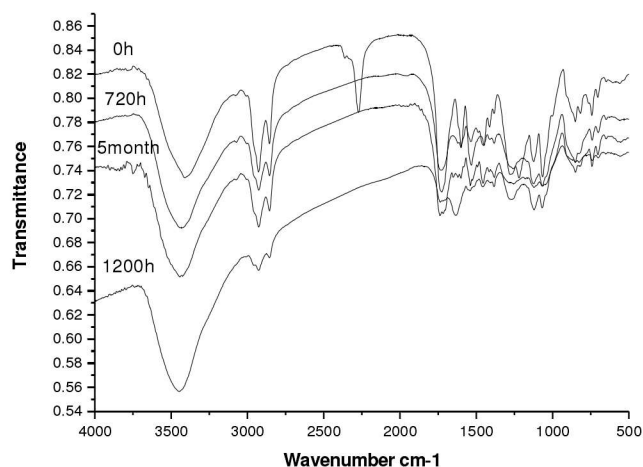


图3.101 DT 聚氨酯面漆在不同老化阶段时 FTIR 透过率-波数谱

聚氨酯磁漆自然老化 5 个月后 FTIR 透过率也介于人工老化 720h~1200h 之间, 涂层的分子链降解后产物都相同, 即聚氨酯涂层室内外降解机理相同。

图 3.102 是 DT 氟碳涂层经过室内外不同老化时间后涂层的红外谱图。相对于未老化时涂层的红外谱图来说, 人工老化 720h 后谱图上各个基团吸收峰吸收强度变化小; 1200h 谱图上在约 3000 cm^{-1} 处 O-H 伸缩振动吸收峰和 1769 cm^{-1} 羰基振动吸收峰出现逐渐增强现象, 意味着涂层中-COOH 含量增加; 同时谱图上约 3400 cm^{-1} 和 3500 cm^{-1} 宽吸收峰处 N-H 键对称伸缩振动和反对称伸缩振动吸收峰和 1690 cm^{-1} 处羰基吸收峰逐渐增强, 说明伯酰胺含量逐渐增加增强; 1526 cm^{-1} 处 N-H 弯曲振动吸收峰减弱, 说明涂层的-CONH-降解, 仲酰胺含量减少。在 1400 cm^{-1} 处与 CF_2 相连的 CH_2 变形振动吸收峰吸收强度比没有经过老化实验的涂层相同位置吸收强度增加。通过以上分析, 说明在室内老化 720h 期间, 氟碳涂层中分子链降解很轻微, 几乎没有发生明显的变化; 在老化 720h 后, 涂层中分子链降解速度逐渐增加, 更多的亲水性分子产生。而在户外暴晒 5 个月后的氟碳涂层的部分基团波峰强度和宽度并未出现上述变化, 特别是在 3500 cm^{-1} 宽吸收峰处 N-H 键未发生变化。

通过以上分析和比较可知, 氟碳涂层在室内加速实验和西安地区曝晒中降解产物不同, 即室内涂层的老化降解形式和户外大气环境中老化降解形式有差异。

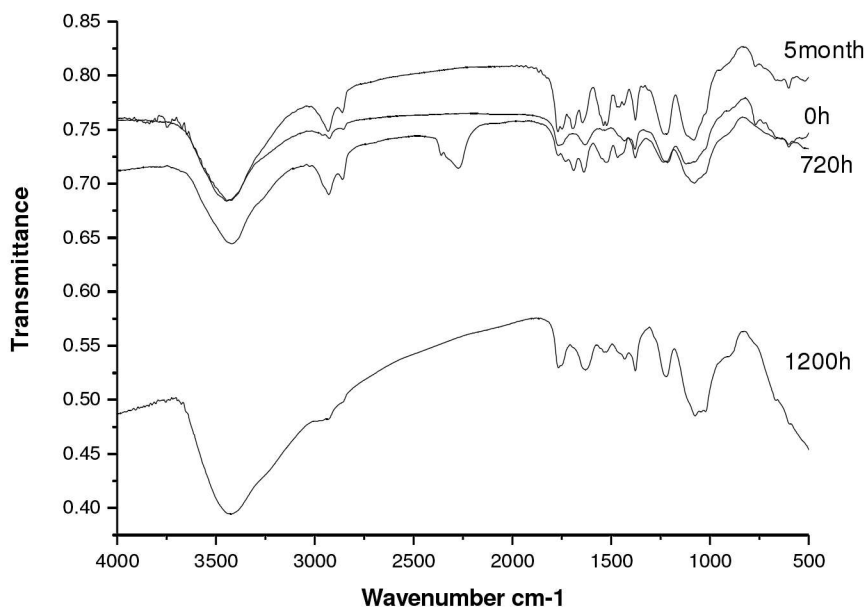


图 3.102 DT 氟碳面漆在不同老化阶段时 FTIR 透过率-波数谱

图 3.103 是 DT 丙烯酸聚氨酯涂层经过不同时间室内外老化后涂层的红外谱图。由

图可知，与没有经过老化的涂层谱图进行比较，经人工老化 720h 和 1200h 后涂层红外谱图上 1728cm^{-1} 处羰基 C=O 伸缩振动吸收峰随曝晒时间增加吸收增强，意味着-COOH 含量增加； 1690cm^{-1} 处羰基伸缩振动吸收峰随曝晒时间增加，说明伯酰胺含量增加；约 3200cm^{-1} 处 N-H 伸缩振动吸收峰和 1523cm^{-1} 处 N-H 弯曲振动吸收峰在经过曝晒后涂层的红外图谱中吸收逐渐降低，意味着丙烯酸聚氨酯中仲酰胺键降解。经人工老化 1200h 后，仲酰胺键发生降解，仲酰胺基团逐渐减少，羰基和伯酰胺基团含量增加。在西安地区室外曝晒 5 个月后涂层的红外谱图上 1726cm^{-1} 处 C=O 伸缩振动吸收峰和约 1690cm^{-1} 处 C=O 伸缩振动吸收峰吸收强度比室内人工老化 1200h 后涂层的相应位置吸收强，说明涂层中-COOH 和伯酰胺含量较高；约 1523cm^{-1} 处 N-H 弯曲振动吸收峰吸收强度减弱，说明室外暴晒 5 个月后仲酰胺降解更严重。

通过比较丙烯酸聚氨酯涂层在西安室外曝晒实验和紫外线循环老化实验后涂层的红外谱图可以知，涂层的分子链降解后产物都相同，即涂层降解机理相同。

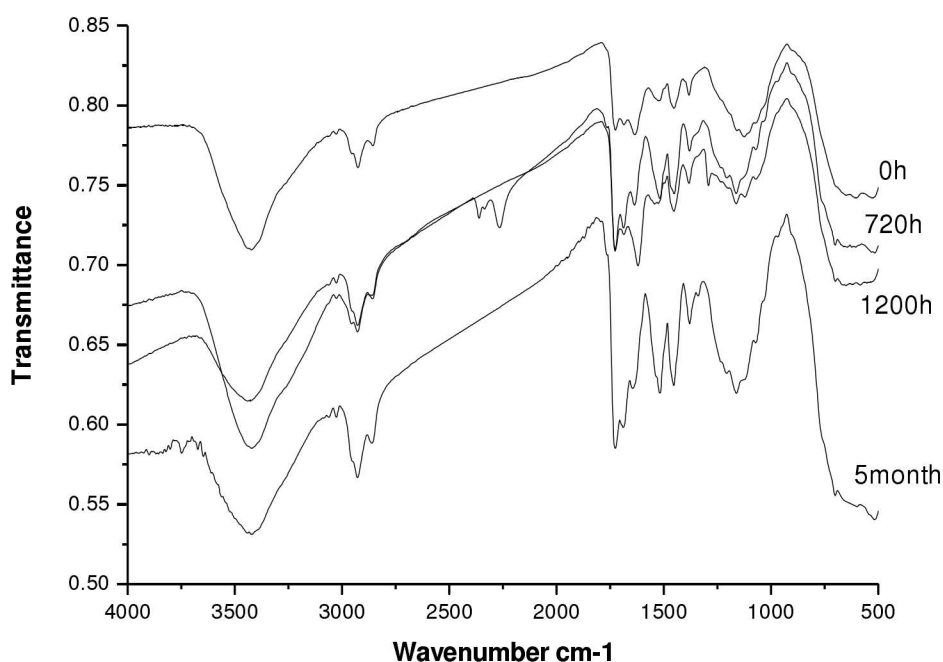


图 3.103 DT 灰丙-聚桥梁磁漆在不同老化阶段时 FTIR 透过率-波数谱

综合分析比较以上四种涂层的红外图谱，可知聚氨酯涂层和丙烯酸聚氨酯涂层降解机理基本相同，它们与醇酸涂层和氟碳涂层各自的降解机理不一样，同时比较各自室内外老化的降解机理，可以发现，醇酸涂层、聚氨酯涂层和丙烯酸聚氨酯室内外老化机理一致，但是灰氟碳室内外老化失效机理不同。

JJ氯化橡胶面漆和丙烯酸聚硅烷面漆人工老化0h、1600h和自然暴晒105d后红外光谱见图3.104和图3.105所示。氯化橡胶是由天然或合成的异戊橡胶通过降解控制氯化而生成的一种白色粉末状树脂，其结构复杂，是一种不规则的大分子，通常认为其近似分子式为 $(C_5H_{5.75}Cl_{3.5})_n$ 。从图3.92可以看到氯化橡胶经过室内外老化后，其主链结构发生了很大的变化。其中， $3430cm^{-1}$ 处出现了-OH的吸收振动峰，这说明亲水基团-OH在腐蚀过程中形成。而 $2930cm^{-1}$ 和 $2860cm^{-1}$ 处出现-CH₂或者-CH₃的C-H的伸缩振动峰， $1430cm^{-1}$ 处出现亚甲基中C-H同相邻氯原子-CH₂-CHCl-的吸收峰，且这两组峰的强度随时间的增长逐渐变弱。由此说明，随着紫外照射的延长，C-H发生了断裂。同时， $1630cm^{-1}$ 处出现了共轭C=C的吸收振动峰，且随时间的延长该峰的强度逐渐增强，这也说明C-H发生了断裂并生成了共轭双键^[87]。

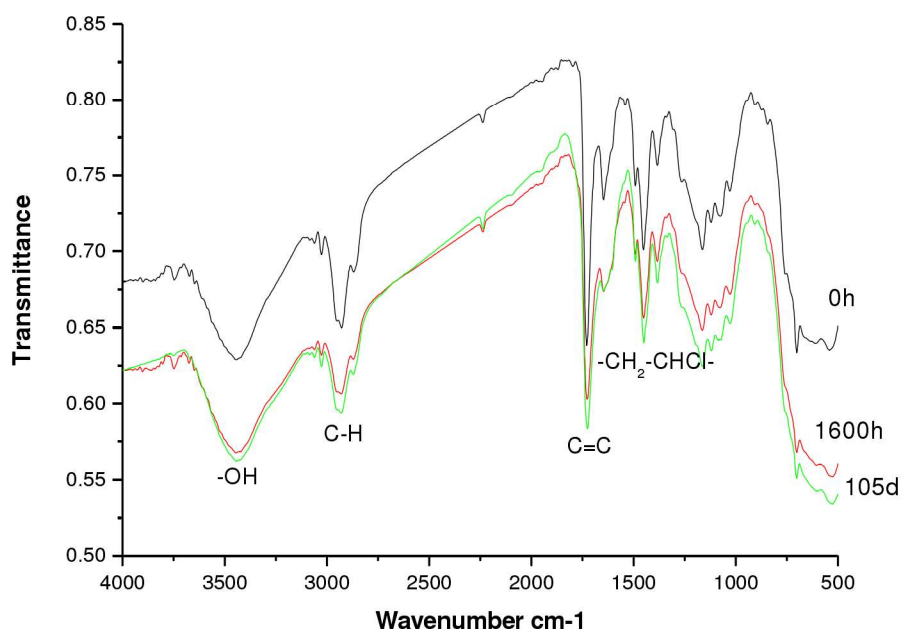


图 3.104 JJ 氯化橡胶面漆在不同老化阶段时 FTIR 透过率-波数谱

从图 3.105 可以看到丙烯酸聚硅烷经过室内外老化后，其主链结构发生了很大的变化。其中， $800cm^{-1}$ 处为 Si-C 键的伸缩振动吸收峰； $1066cm^{-1}$ 处为 Si-O-Si 骨架的伸缩振动吸收峰； $1261cm^{-1}$ 处为 Si-CH₃ 键上 C-H 的特征吸收峰； $1735cm^{-1}$ 、 $2960cm^{-1}$ 处分别为 C=O 键、C-H 键的特征吸收峰， $1145cm^{-1}$ 处为酯基上 C-O 键的特征吸收峰，这些吸收峰均为丙烯酸链的特征吸收峰； $3436cm^{-1}$ 处有一宽而强的吸收峰，为硅羟基 Si-OH 键的伸缩振动吸收峰。随着老化时间的延长，C=O 吸收峰减弱，即含量减少，而 Si-O-Si 吸收峰逐渐变强，含量增多，Si-OH 含量室内增多，室外变化不大。

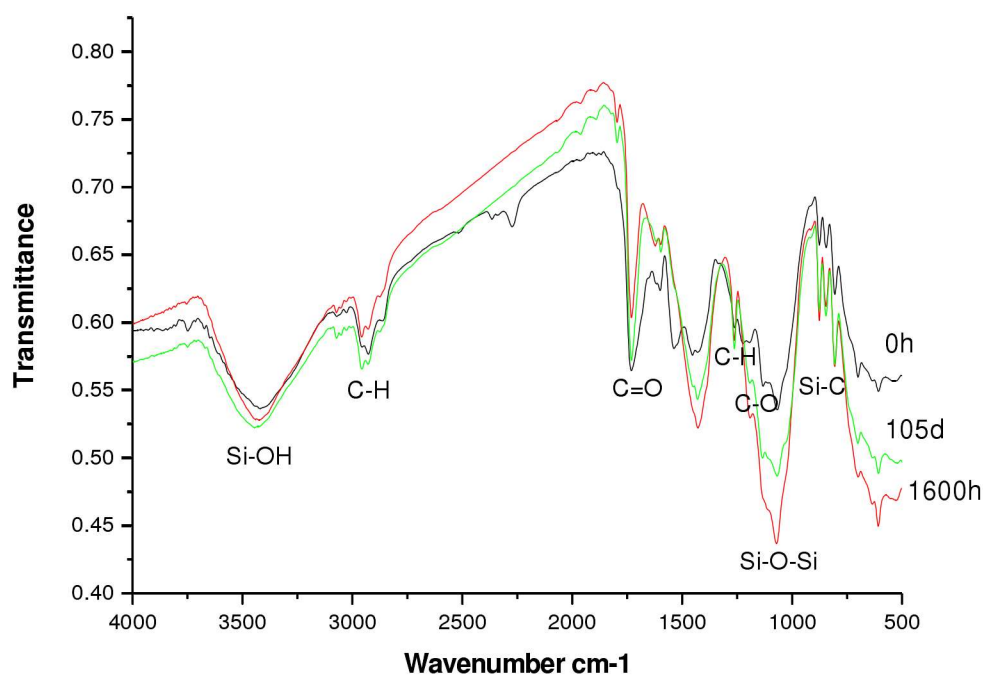


图 3.105 JJ 丙烯酸聚硅烷面漆在不同老化阶段时 FTIR 透过率-波数谱

综合分析可知，丙烯酸聚硅烷经过老化后，C=O 键断裂分解，由于 H₂O 和 CO₂ 的挥发，Si-O 键进一步缩合，导致 Si-O-Si 含量逐渐增加。

3.7.2 小结

(1) 涂层分子链降解程度室内外相关性

从醇酸、聚氨酯、丙烯酸聚氨酯、灰氟碳、氯化橡胶和丙烯酸聚硅氧烷六种面漆的红外光谱变化来看，随着老化时间的延长，失光率越大，分子降解越严重，涂层的失光率和分子链降解后基团含量变化成正比关系。

(2) 室内外同一种面漆的老化失效机理

醇酸磁漆部分官能团发生 Norrish type II 断裂降解： $R_2-CR_2-CR_2-CO-R^1 \rightarrow R_2C=CR_2 + HR_2C-CO-R^1$ ，C-C、C-H 和 C-O 发生断裂，室内外降解产物一致，因此室内外老化机理是一致的。

聚氨酯材料紫外线降解主要是氨基甲酸酯键的断裂。有两种断裂形式^[8-9]：一种是 N-C 键断裂生成氨基自由基和烷基自由基，并释放出 CO₂；另一种形式是 C-O 键断裂，生成氨基甲酰自由基和烷氧基自由基，而氨基甲酰自由基分解成氨基自由基和 CO₂。室内外降解产物一致，因此室内外老化机理是一致的。

氟碳涂层在室内人工老化时，涂层的-CONH-降解，仲酰胺含量减少，伯酰胺含量

逐渐增加增强,在户外暴晒 5 个月后的氟碳涂层的部分基团波峰强度和宽度并未出现上述变化,在室内加速实验和西安地区曝晒中降解产物不同,即室内涂层的老化降解形式和户外大气环境中老化降解形式有差异。

氯化橡胶失效的主要原因是亚甲基中 C-H 发生断裂,生成了 C=C 共轭双键,室内外降解机理相同。

丙烯酸聚硅氧烷失效的主要原因是 C=O 键断裂分解,由于 H₂O 和 CO₂ 的挥发, Si-O 键进一步缩合,导致 Si-O-Si 含量逐渐增加,室内外降解机理相同。

丙烯酸聚氨酯涂层经室内外老化后,其仲酰胺基团减少,羰基和伯酰胺基团含量增加,涂层的分子链降解后产物都相同,即涂层降解机理相同。丙烯酸聚氨酯涂层分子链降解模型见图 3.106。

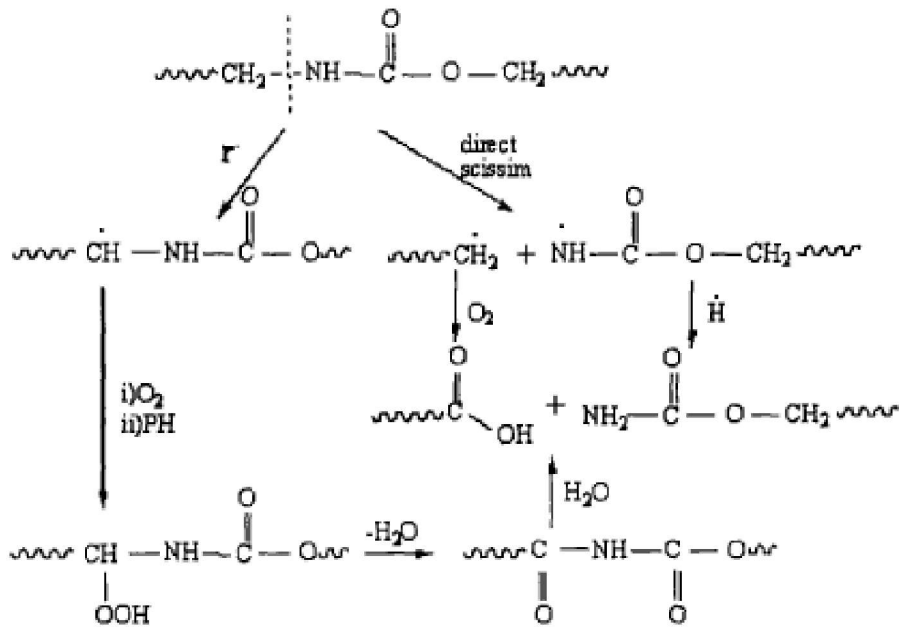


图 3.106 丙烯酸聚氨酯降解机理模型图^[90]

3.8 腐蚀产物成份分析

从各种涂层体系老化后期的宏观形貌来看,均出现不同程度的锈蚀,选取 DT 涂料 10#样板的腐蚀产物进行 XRD 成份分析,图 3.107 和 3.108 分别给出了其人工老化 1200h 和 2400h 的腐蚀产物 X 衍射图。从图 3.107 可以看出老化 1200h 时,产物主要是 Zn 和 Zn(OH)₂,其中 Zn 占多数,Zn(OH)₂ 占少部分,这是由于氟碳涂层体系老化 1200h 后,由于面漆的降解,使无机富锌底漆显露在表面,其树脂分解后,包含在底漆里的 Zn 颗粒堆积在表面,同时由于腐蚀介质的作用,发生电化学反应,使部分 Zn 氧化成 Zn(OH)₂。即发生如下反应:

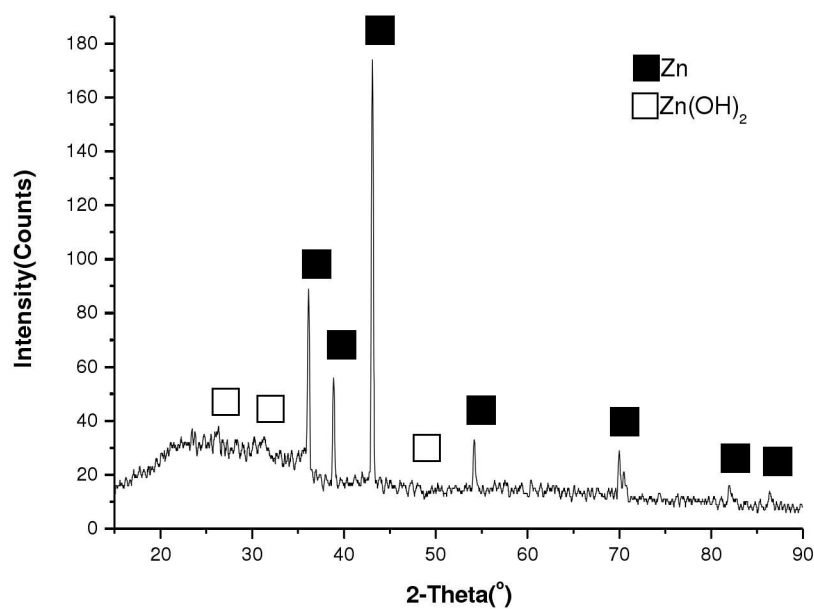


图 3.107 DT10# 1200h 腐蚀产物 X 衍射图

从图 3.108 可以看出,当氟碳涂层体系老化 2400h 后,腐蚀产物主要是黑色的 Fe_3O_4 和 r-FeOOH , 其中 Fe_3O_4 占多数, r-FeOOH 占少部分。

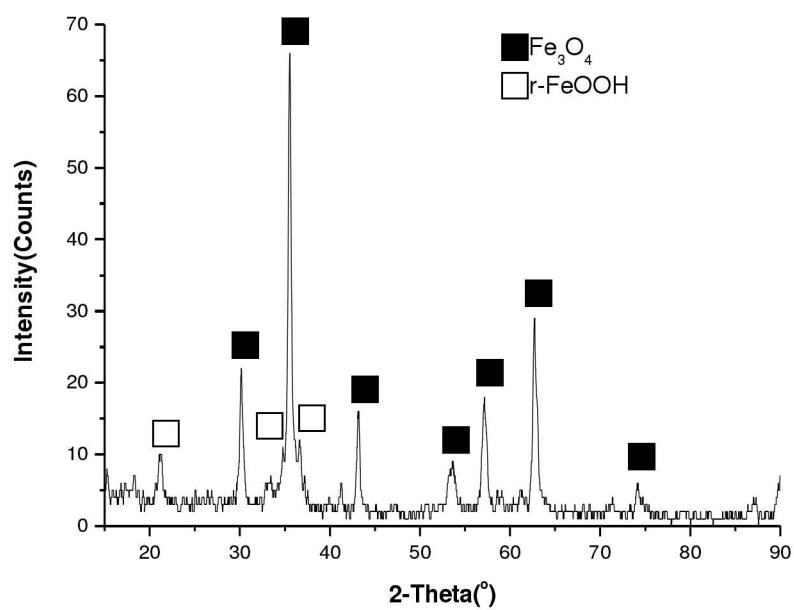
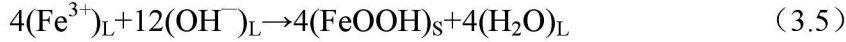
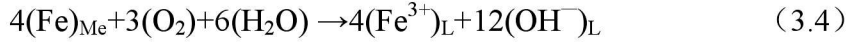


图 3.108 DT10# 2400h 腐蚀产物 X 衍射图

碳钢的大气腐蚀主要就是以水膜下腐蚀为主，在腐蚀的起始阶段，气态的氧首先溶入水中， O_2/H_2O 的标准电极电位位 1.23V，和 Fe 构成原电池，产生钢的电化学腐蚀，其化学反应过程如下：



根据铁锈热力学数据所排列的能级图可知：相对于 Fe 来说，FeO 吉布斯自由能最高，属于热力学较不稳定状态，因此最先生成，以后顺序为 $Fe(OH)_2$ 、r-FeOOH、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 。钢板在人工老化的过程中包含干湿交替循环过程，从干燥阶段到湿润阶段电解液建立，由于锈层隔离作用，铁阳极溶解产生的电子不会因电解液中氧的还原而消耗尽。腐蚀系统电化学过程主要受阴极还原控制，而锈层中的 FeOOH 是除氧以外的另一种有效的氧化剂，由于 a-FeOOH 较稳定，通常是 r-FeOOH 起作用，因而阴极过程主要为 r-FeOOH 的还原过程。Toshiaki 等^[91]认为，r-FeOOH 的还原受电子转移控制，符合巴特勒-伏尔摩方程，阴阳极反应分别为：



另外，锈层中的 Fe^{2+} 可与 r-FeOOH 发生反应生成 Fe_3O_4 ，即



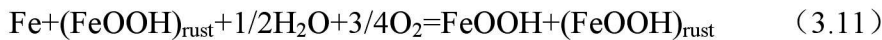
随后的湿润阶段，系统也受到阴极还原控制，这时由于具有传导性的还原产物 r-FeOOH 附着于锈层的细小孔洞的表面，在薄液膜作用下作为阴极区起作用。系统受到氧扩散过程的控制，阴极反应为 O_2 的去极化反应



干燥阶段初期，阴极反应仍为 O_2 的还原反应，而阳极受到阻塞，系统反应受到阳极过程控制。干燥阶段末期，由于电解液蒸发，电化学腐蚀过程停止，还原的锈层再次被空气中的 O_2 氧化为 r-FeOOH，反应式为



所以，在整个干湿交替中 Fe 转变为 FeOOH 的总的过程可表示为



然而，Stratmann 等^[92-93]在构建腐蚀模型时，则提出干燥阶段到湿润阶段阴极还原反应为



认为还原产物 $r\text{-Fe}\cdot\text{OH}\cdot\text{OH}$ 是与 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 化学式相同的化合物，但是它保持了与母相 $r\text{-FeOOH}$ 相同的晶体结构。它是Fe掺杂型的 $r\text{-FeOOH}$ 。 Fe^{2+} 占Fe的位置而OH占据O的位置，只要Fe在晶格中的掺杂量 $< (2\text{at}\% \sim 4\text{at}\%)$ ， $r\text{-Fe}\cdot\text{OH}\cdot\text{OH}$ 将保持与 $r\text{-FeOOH}$ 一样的晶体结构，当 Fe^{2+} 在晶格中掺杂率继续增加时，会生成 Fe_3O_4 ；锈层继续氧化时， $r\text{-Fe}\cdot\text{OH}\cdot\text{OH}$ 被氧化为 $r\text{-FeOOH}$ ，但 Fe_3O_4 仍稳定存在。

综合以上理论分析，可以很好的解释腐蚀产物主要是 Fe_3O_4 和 $r\text{-FeOOH}$ 的原因。由于碳钢表面生成的锈层和基体相比将产生体积变化，在锈层和基体的界面要产生应力，此应力必将随着腐蚀速度的增加而增大，铁锈本身变形能力较差，在腐蚀初期生成的锈层中就容易产生裂纹。

3.9 涂层大气腐蚀寿命预测

通过三种品牌典型涂料的老化规律测试分析，可以得知带涂层防护的金属基体的整个腐蚀失效过程大致可以分为三个阶段：（1）涂层失光率的下降；（2）涂层起泡点数（剥落面积）达到 5%时，整个涂层失效；（3）在剥落处金属基体腐蚀变薄，达到金属基体极限容限腐蚀深度后，整个钢板失效。

3.9.1 失效第一阶段 T_1

从上面的分析可以得知，对涂层整个失光过程进行曲线拟合，发现涂层失光率近似按照指数方程 $y = a(1 - \exp(-bt))$ ($t > 0$) 上升，拟合的曲线和实际曲线之间的相关系数 $R^2 > 0.935$ 。虽然对每个体系失光率变化进行曲线拟合后，失光因子不同，但大致都在一个范围内，见表 3.23 所示。

表 3.23 涂层失光率变化曲线拟合系数

体 系	拟合系数	
	a	b
醇酸体系	89.601	0.010
聚氨酯体系	93.583	0.007~0.014
氯化橡胶体系	95.276	0.012~0.013
丙烯酸聚氨酯体系	93.542	0.003~0.005
灰氟碳体系	95.242	0.004~0.005
丙烯酸聚硅氧烷体系	83.987	0.005

若定义涂层失光率达到某个百分比后，涂层开始起泡，即可认定第一阶段结束。从实验结果来看，当涂层失光率达到 60%~80%时，开始有明显的起泡发生，于是失效第

一阶段需要的时间为：

$$T_1 = -\frac{1}{b} \ln(1 - \frac{0.75}{a}) \quad (\text{h}) \quad (3.13)$$

其中，失光率定义为 75%， a ， b 为失光因子，参照表 3.23 来确定。

3.9.2 失效第二阶段 T_2

起泡点的密度是定量评定涂层抗腐蚀性能的重要指标。若用 K 表示试件上起泡点数的观察值，用 X 表示起泡点数的真实值，研究表明，当 K 较小时， X 服从Poisson分布；当 K 较大时， X 服从正态分布。若用 X_1 和 X_2 分别表示起泡点数置信下限和上限， α 表示显著水准，当 $K = 0$ 时，依据Poisson分布规律可推导出：

$$X_1 = 0 \quad (3.14)$$

$$X_2 = -2.3 \lg \alpha \quad (3.15)$$

当 K 较大时，依据正态分布规律可推导出：

$$X_1 = K + 1.5 + u_\alpha - \sqrt{K} \quad (3.16)$$

$$X_2 = K + 1.5 + u_\alpha + \sqrt{K} \quad (3.17)$$

式中 u_α 可查正态分布表得到。若用 $\bar{n}$ 表示起泡点的平均密度， A_s 表示样板涂层的总面积，则 $\bar{n}$ 的置信范围为： $\frac{X_1}{A_s} \leq \bar{n} \leq \frac{X_2}{A_s}$ ，定义当 $\bar{n}$ 达到 5% 时，涂层老化失效第二阶段 T_2 结束。

本实验中涂层的表面积为 $A_s = 150 \times 70 = 1.05 \times 10^4 \text{ mm}^2$ ，定义 $\alpha = 0.992$ ，则 $u_\alpha = 2.41$ ，随着时间的延长，起泡点开始增加，可以定义 $\beta T_2 = K$ ， β 为起泡相关因子，由于起泡数 K 很大，因此采用正态分布进行起泡数的估计，于是得出：

$$K + 1.5 + 2.41 + \sqrt{K} = A_s \times 5\% \quad (3.18)$$

进而可以推出，

$$T_2 = \frac{1}{\beta} (\sqrt{0.05 A_s - 3.66} + 0.5)^2 \quad (\text{h}) \quad (3.19)$$

3.9.3 失效第三阶段 T_3

根据钢板 Q235 底材的厚度（1.0~1.5mm）确定底材极限腐蚀深度 D ，当实际的腐蚀平均深度达到 D ，即可认为涂层老化失效第三阶段 T_3 结束。碳钢、低合金钢在我国典型大气环境下腐蚀变化规律^[74-78]：

$$D = AT^n \quad (3.20)$$

其中，D 表示年平均腐蚀深度 ($\mu\text{m/a}$)；T 表示暴露时间(a)；A, n 表示待定系数，A 为第一年腐蚀率；n 代表腐蚀发展趋势。特别地当 T=1a 时，D=A，即 A 具有第 1 年腐蚀量的意义。将钢的化学成分，环境的气候和污染因素用多元逐步回归统计的方法建立起与腐蚀幂函数参数的定量关系，得出参数值的范围是：A 值为 0.02~0.10mm，变化范围较小；n 值随环境变化较大，在一般环境为 0.4~0.5，在极端环境(湿热海洋)可达 0.7~1.5。即在西安典型城市大气环境中，可以用经验公式求出：

$$T_3 = \left(\frac{D}{0.05}\right)^{\frac{1}{0.5}} = (0.02D)^2 \quad (\text{年}) \quad (3.21)$$

3.9.4 涂层（含金属基体）大气腐蚀寿命预测

综合以上三个阶段可以得出人工老化条件下，涂层大气腐蚀寿命预测公式为：

$$T = T_1 + T_2 = -\frac{1}{b} \ln\left(1 - \frac{0.75}{a}\right) + \frac{1}{\beta} (\sqrt{0.05A_s - 3.66} + 0.5)^2 \quad (\text{h}) \quad (3.22)$$

从实验中可以得知，室内外失光率和起泡数变化存在相关性，因此在式(3.22)的基础上要除以一个加速倍数，才能换算成西安自然环境老化下的涂层大气腐蚀寿命，由于室内人工加速老化 350h 左右相当于西安户外暴晒一年，则涂层（含金属基体）在西安大气腐蚀环境下的寿命预测方程为：

$$\begin{aligned} T &= T_1 + T_2 + T_3 \\ &= \frac{-\frac{1}{b} \ln\left(1 - \frac{0.75}{a}\right) + \frac{1}{\beta} (\sqrt{0.05A_s - 3.66} + 0.5)^2}{350} + (0.02D)^2 \\ &= -\frac{0.003}{b} \ln\left(1 - \frac{0.75}{a}\right) + \frac{0.003}{\beta} (\sqrt{0.05A_s - 3.66} + 0.5)^2 + (0.02D)^2 \quad (\text{年}) \quad (3.23) \end{aligned}$$

式中，a、b 为失光因子系数， β 为起泡系数， A_s 为涂层面积，D 表示钢材年平均腐蚀深度 ($\mu\text{m/a}$)。

结论与展望

本文研究了国内 3 个涂料品牌的由醇酸、聚氨酯、丙烯酸聚氨酯、氯化橡胶、氟碳和丙烯酸聚硅氧烷 6 种面漆构成的 24 套涂装体系，在人工紫外/喷淋加速老化和西安市自然暴晒两个条件下同时对它们进行老化试验，分析了它们的老化历程，创建了老化失效模型，探索它们的老化失效机理、室内外的老化相关性，并尝试给出了有机涂层大气腐蚀寿命预测方程，结论如下：

1. 有机涂层老化历程

(1) 各种涂层在人工老化和自然老化条件下，发生老化失效的外在表现现象是一致的。在光降解和水降解共同作用下，涂层树脂高分子链发生断裂，涂层体系面漆变得粗糙而失光、褪色和粉化，随着老化的进一步加强，涂层开始出现微裂纹和起泡，金属基体出现锈蚀点，涂层也会慢慢剥落，最终导致底材防护失效。

(2) 对 3 种品牌所有的涂装体系室内人工老化的失光过程进行曲线拟合，发现涂层失光率近似按照指数方程 $y = a(1 - \exp(-bt))$ ($t > 0$) 上升，拟合的曲线和实际曲线之间的相关系数 $R^2 > 0.935$ 。涂层自然暴晒老化时，由于老化因子的不稳定，失光率会出现波动，但总体还是呈上升趋势。人工紫外/喷淋老化相对于自然老化，加速倍数基本在 21~28 倍之间，即人工加速 350h 左右相当于西安市户外暴晒一年。

(3) 涂层的失光率和分子链降解后基团含量变化成正比关系。

(4) 抗紫外线能力的强弱顺序为：丙烯酸聚硅氧烷面漆和氟碳面漆相近，强于丙烯酸聚氨酯和氯化橡胶面漆（前者稍微好于后者），它们又强于聚氨酯面漆和醇酸面漆。

(5) 不同涂层失效外在表现形式一样，但失效模式是不一样的。不同品牌涂料在老化性能方面有一定的差异。

2. 有机涂层老化降解机理

(1) 醇酸磁漆部分官能团发生 Norrish type II 断裂降解： $R_2-CR_2-CR_2-CO-R^1 \rightarrow R_2C=CR_2 + HR_2C-CO-R^1$ ，生成乙醛和甲酮等小分子量产物，室内外老化机理是一致的。

(2) 聚氨酯材料紫外线降解主要是氨基甲酸酯键的断裂，室内外老化机理是一致的。

(3) 氟碳涂层在室内人工老化时，涂层的-CONH-降解，仲酰胺含量减少，伯酰胺含量逐渐增加增强，在户外暴晒 5 个月后的氟碳涂层的部分基团波峰强度和宽度并未出现上述变化，室内涂层的老化降解机理和西安市大气环境中自然老化降解机理有差异。

(4) 丙烯酸聚氨酯涂层经室内外老化后，仲酰胺基团减少，羰基和伯酰胺基团含量增

加, 涂层室内外降解机理相同。

(5) 氯化橡胶失效的主要原因是: 亚甲基中 C-H 发生断裂, 生成了 C=C 共轭双键, 室内外降解机理相同。

(6) 丙烯酸聚硅烷失效的主要原因是: C=O 键断裂分解, 由于 H₂O 和 CO₂ 的挥发, Si-O 键进一步缩合, 导致 Si-O-Si 含量逐渐增加, 室内外降解机理相同。

3. 有机涂层老化和涂层/金属界面腐蚀关系

(1) 随着老化时间的延长, 涂层缺陷增多, 吸水率呈线性增加, 导致涂层耐蚀性下降。

(2) 随着老化时间的延长, 涂层体系与金属界面之间的结合强度呈线性下降, 导致涂层加快剥落。

(3) 水能加速涂层老化腐蚀的作用, 醇酸面漆抗老化性能和聚氨酯面漆相当, 但是耐水性较差, 因而老化到一定阶段后, 界面结合强度最差, 如果在以后醇酸面漆的研究中, 对醇酸面漆的耐水性能进行改性, 将会提高其抗老化腐蚀的寿命。灰氟碳体系、丙烯酸聚硅氧烷体系和丙烯酸聚氨酯体系耐水性较好, 与金属基体结合强度下降较慢, 氯化橡胶体系和聚氨酯体系次之。

(4) 涂层与金属界面处腐蚀主要发生电化学反应, 对于富锌底漆涂层体系, 在老化初期阶段生成的腐蚀产物主要为 Zn(OH)₂, 后期阶段的腐蚀产物主要为 Fe₃O₄ 和 r-FeOOH。

4. 室内外老化相关性

氟碳涂层在光照时间 4h、温度为 60°C, 喷淋 0.5h 加冷却 3.5 h 的紫外/喷淋循环加速老化试验和室外曝晒试验中老化机理不一致, 采用的实验条件较难等效模拟户外老化。其他涂层室内外老化机理一致, 室内外实验具有一定的相关性, 但在以后的实验中需对人工加速实验作进一步的改进。

5. 涂层(含金属基体)在西安大气腐蚀环境下的寿命预测方程为:

$$T = -\frac{0.003}{b} \ln\left(1 - \frac{0.75}{a}\right) + \frac{0.003}{\beta} (\sqrt{0.05A_s - 3.66 + 0.5})^2 + (0.02D)^2$$

式中, a、b 为失光因子系数, β 为起泡系数(根据具体环境而定), A_s 为涂层面积, D 表示钢材年平均腐蚀深度 ($\mu\text{m/a}$)。

由于大气环境的复杂性、多变性和涂层/金属体系的多样性, 使得在这方面的研究也非常复杂和困难, 很难形成系统的方法体系和得到统一的结果。虽然总的腐蚀反应机理已经可以断定为电化学反应, 但是具体到每个不同环境的不同体系来说, 其微观机理仍有许多值得研究的问题。而且, 随着大气环境的改变, 涂料工业、冶金工业的不断发展,

新的腐蚀失效问题也会不断出现，腐蚀防护的任务依然十分艰巨。现在的研究越来越侧重于腐蚀失效的微观机理，试图从根本上找到杜绝或减缓腐蚀失效的方法。随着新仪器、新技术的不断开发利用，已越来越能实现原位在线跟踪测量，相信对涂层/金属体系腐蚀失效的微观机理会越来越清楚，防腐蚀的手段和方法也会越来越有效。

参考文献

- [1]柯伟主编.中国腐蚀调查报告[M].北京:化学工业出版社,2003
- [2]任必年主编.公路钢桥腐蚀与防护[M].北京:人民交通出版社,2002
- [3]肖纪美.腐蚀总论——材料的腐蚀及其控制方法[M].北京:化学工业出版社,1994
- [4]王光雍等.自然环境的腐蚀与防护——大气·海水·土壤[M].北京:化学工业出版社,1997
- [5]任必年主编.公路钢桥腐蚀与防护[M].北京:人民交通出版社,2002
- [6]李国莱,张慰盛,管从胜等.重防腐涂料[M].北京:化学工业出版社,1999
- [7]庞启财编著.桥梁防腐蚀涂装和维修保养[M].北京:化学工业出版社,2003
- [8]虞兆年.防腐蚀涂料和涂装(第二版)[M].北京:化学工业出版社,2002
- [9]王世潜,张铮等.钢结构桥梁防腐蚀工艺研究[J].中国市政工程,2003,(3),40-43
- [10]左彬.谈谈桥梁防腐蚀涂装配套系统[J].中国涂料,2001,(5),37-39
- [11]叶觉明.大跨度桥梁钢箱梁的防腐涂装[J].现代涂料和涂装,2002,(1),19-21
- [12]龚文化,曾黎明.氟碳涂料研究及发展趋势[J].化工新型材料,2003,31(7),5-9
- [13]徐永祥,严川伟,丁杰等.紫外光对涂层的老化作用[J].中国腐蚀与防护学报,2004,24(3):168-173
- [14]Strandberg H,Johansson L.G. The Atmospheric Corrosion of Statue Bronzes Exposed to SO_2 and NO_2 [J].Werkst.Korros., 1997,48(11):721-730
- [15]Svensson J E,Johansson L.G. The Synergistic Effect of Hydrogen Sulfide and Nitrogen Dioxide on the Atmospheric Corrosion of Zinc[J]. J.Electrochem soc.1996, 143(1):51-58
- [16]戴学真,乐毅全,周斌斌.模拟酸露对涂层材料的浸蚀试验[J].上海环境科学,1998, 17(1):32-35
- [17]刘新,时虎.钢结构防腐蚀和防火涂装[M].北京:化学工业出版社,2005
- [18]黎完模,宋玉苏,邓淑珍.涂装金属的腐蚀[M].长沙:国防科技大学出版社,2003, (6),120-126
- [19]Armstrong R D,Jenkins A T A,Johnson B W.An investigation into the UV breakdown of thermoset polyester coatings using impedance spectroscopy[J]. Corros. Sci., 1995, 37(10): 1615-1625.
- [20] Rabek J F. Mechanisms of Photophysical Processes and Photo-chemical Reactions in Polymers [M].John Wiley and Sons, 1987.
- [21] Pappas S P. Weathering of coatings formulation and evaluation [J]. Prog.Org. Coatings, 1989, 17: 107-114.

- [22] M.Irigoyen, P.Bartolomeo, F.X.Perrin. UV ageing characterisation of organic anti-corrosion coatings by dynamic mechanical analysis, Vickers microhardness and infrared[J]. Polymer Degradation and Stability 74(2001)59-67.
- [23] Oosterbroek M, Larmmers R J, Van der Ven L G J, Perera D Y. Crack formation and stress development in an organic coating[J]. J. Coat. Tech. 1991, 63(799):55-60
- [24] X.F. Yang et al. Weathering degradation of a Polyurethane coating evaluation [J]. Polymer Degradation and Stability 74 (2001):341-351
- [25] X.F. Yang et al.. Blistering and degradation of Polyurethane coatings under different accelerated weathering tests [J]. Polymer Degradation and Stability 77 (2002): 103-109
- [26] X.F. Yang et al. Degradation of low gloss Polyurethane aircraft coating under UV and adhesion altering exposures [J]. Polymer Degradation and Stability 80 (2003): 51-58
- [27] 沈志勤. 丙烯酸树脂涂料老化机理和改善性能的探讨[J]. 江苏建材. 2000: 7-9
- [28] S. Peter Pappas. Weathering of coatings-formulation and evaluation [J]. Prog. Org. Coat. 17 (1989) 107-114
- [29] David R. Bauer. Melamine /Formaldehyde crosslinkers characterization, network formation and crosslink degradation[J]. Prog. Org. Coat, 14(1986)193-218
- [30] Jon R. Schoonover et al. Infrared linear dichroism study of a hydrolytically degraded Poly (ester urethane)[J]. Polymer Degradation and Stability. 74 (2001) 87-96
- [31] E. Schutz, F. Berger, O. Dirckx, Study of degradation mechanisms of a paint coating during an artificial aging test[J]. Polymer Degradation and Stability. 65 (1999)123-130
- [32] T Alfrey JR. , E F Gurnee , W GLloyd. Diffusion in glassy polymers[J]. J Polymer Sci. Part C ,1966 ,12 :124.
- [33] C Perez ,A Colazo ,M Izquierdo , et al. Characterisation of the barrier properties of different paint systems Part I Experimental set - up and ideal Fickian diffusion [J] . Progress in Organic Coatings. 1999 , 36:102.
- [34] 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 ,22(5):311.
- [35] Bellucci F ,Nicodemo L ,Monetta T ,et al. A study of corrosion initiation on polyimide coatings [J] . Corros. Sci. ,1992 ,33 :1203
- [36] Liu Bin ,Li Ying ,Lin Haichao ,Cao Chu'nan. Effect of PVC on the diffusing behavior of water through alkyd coatings[J] . Acta Physico-Chimica Sinica , 2001 ,17 (3) :241
- [37] 刘斌,李瑛,林海潮,曹楚南.丙烯酸聚氨酯涂料防腐蚀性能研究[J].中国腐蚀与防护学报,2003,23 (2) :89-91,98

- [38]E P M van Westing ,G M Ferrari ,J H W de Wrr. The derermination of coating performance with impedance measurements - II water uptake of coatings [J] . Corrosion Science , 1994 , 36(6) :957.
- [39]F Bellucci,L Nicodemo. Water transport in organic coatings[J] . Corrosion 1993 ,49 (3):235.
- [40]F Bellucci ,M Kloppers ,R M Latanision. Protective properties of polyimide (PMDA -ODA) on aluminum metallic substrate[J] . J . Electrochem. Soc. 1991 , 138 (1) :40.
- [41]C .C.maitland ,J E O Mayne , Factors affecting the electrolytic resistance of polymer films[J] . Official Digest 1962.34 :972.
- [42]Walter. The application of impedance methods to study the effects of water uptake and chloride ion concentration on the degradation of paint films - II Free films and attached/ free film comparisons[J] . Corrosion Science 1991 ,32 (10) : 1085.
- [43]王周成,苏方腾,辜志俊.Fe在双极有机涂层下的腐蚀和电化学行为研究[J].腐蚀科学与防护技术.1984 ,6 (1) :1.
- [44]徐永祥,严川伟,丁杰等.水汽在涂层中的扩散传输行为[J],腐蚀科学与防护技术,2001,13:493-496
- [45]徐永祥,严川伟,高延敏等.水汽在涂层中的扩散传输行为和存在形式[J], 物理化学学报,2002,18(7) :649-652
- [46]Destretri M D G,Vogelsang J ,Fedrizzi L. Water up - take evaluation of new waterborne and high solid epoxy coatings. part I :measurements by means of gravimetical methods[J] . Progress in Organic Coatings, 1999, 37 :57
- [47]W Funke , Towards environmentally acceptable corrosion protection by organic coatings problem and realization [J] . J .Coat. Technol. 1983 ,55 (705) :31.
- [48]Leidheiser H, Funke W. Water Disbondment and Wet Adhesion of organic Coatings on Metals. JOCCA ,1987 (5):121
- [49]Debys P J W.Phys Z, 1920,21:178
- [50]Eley D D.Adhesion.Oxford Uni, 1961:32
- [51]Voyutskii S S.Vakla V L.J Appl Polymer Wcl, 1963(7):475
- [52]Deryaguin.Adhesion of Solid.[s.l]:English Plenum Press,1978
- [53]Kaelble D H.Physical Chemistry of Adhesion, 1970
- [54]Bikermann J J,The Sci of Adhesive Joints,Academic Press 2nd,1968
- [55]Miszyk A ,Szalinska H. Laboratory Evaluation of Epoxy Coatings with an Adhe -sion Promoter by Impedance. Prog Org Coat, 1995, 25:257

- [56]Charmeau J Y, Kientz E. Adhesion of Latex films Influence of Surfactants. Prog Org Coat, 1996, 27:87
- [57]Poul S. Physical Chemcial Interpretation of Paint Film Adhesion. J Coating Tech -nology, 1982, 54:693
- [58]Cowers K R, Scantlebury J D. The Influence on Corrosion of the adhesion of a Coating to Metal Substrate. JOCCA ,1987 (3):64
- [59]林昌健,院挺. 多重内反射红外光谱原位研究聚合物/金属界面水的动态行为[J].中国腐蚀与防护学报.1996 ,16 (4) :241-246.
- [60]潘肇基.有机涂层湿附着力的研究[J].材料保护.1994 ,27(2) :9-12.
- [61]A.D.Wilson,et al. Surface Coatings.London; New York: Elsevier Applied Science, 1988,107
- [62] J.L.Prosser,T.R.Bullett.Oil Colour Chemical[J].Assoc, 1962, vol45, p836
- [63] T.R.Bullett.Oil Colour Chemical[J].Assoc, 1961, vol44, p807
- [64] W.Funck,et al.Farle and lack. 1966, vol72, p311
- [65] H.Crubitsch.et al.Farle and lack. 1960, vol66, p22
- [66] L.A.Van der Meer-Lerk.et al. Oil Colour Chemical[J]. Assoc, 1975, vol58, p79
- [67] L.A.Van der Meer-Lerk.et al.Ibid. 1979, vol62, p256
- [68]Funck W. Progress in Organic Coatings ,1997 ,31 :5
- [69]邓聚龙.灰理论基础[M].武汉:华中科技大学出版社,2002.
- [70]傅立. 灰色系统理论及其应用[M].北京:科学技术文献出版社,1992.83-93
- [71]机械工程手册编辑委员会.机械工程手册第二版[M].北京:机械工业出版社,1997.
- [72]郭晓军,李光辉,薛青编著.系统建模原理和方法[M].长沙:国防科技大学出版社,2003.
- [73]王景茹,张峥,朱立群.碳钢、低合金钢大气腐蚀数学模型研究[J].航空材料学报.2004(24)2:41-46
- [74]萧以德,曹献龙.我国大气腐蚀研究进展[J],表面工程资讯,2005,5(4):5-7,33.
- [75]萧以德,张三平,曹献龙等.我国大气腐蚀研究进展(续 1)[J],装备环境工程,2005,2(6):25-27.
- [76]萧以德,张三平,曹献龙等.我国大气腐蚀研究进展(续 2)[J],装备环境工程,2006,2(1):16-21.
- [77]萧以德,张三平,曹献龙等.我国大气腐蚀研究进展(续完)[J],装备环境工程,2006,4(2):1-7.
- [78]梁彩凤,侯文泰,钢的大气腐蚀预测[J],中国腐蚀与防护学报,2006,26(3):129-135.

- [79]程基伟,张琦.材料腐蚀预测数学模型的研究[J].航空学报.2000(21)2:183-186
- [80]方震.涂膜保护寿命的预测理论初探[J].涂料涂装与电镀,2005,3(1),3-5
- [81]Bauer D.R., Paputapeck M.C., Carter R.O., Evaluation of accelerated weathering tests for a Polyester urethane coating using photoacoustic infrared spectroscopy[J]. J.Coat.Technol.,59 (1987):103
- [82]David R. Bauer, Interpreting weathering acceleration factors for automotive coatings using exposure models [J].Pol.yDeg.Sta.69(2000)307-316
- [83]Croll. S.G Quantitative evaluation of photo-degradation in coatings [J]. Pro. Org.Coat. 15(1987):223
- [84] U.Schulz et al.The effects of acid rain on the appearance of automotive paint systems studied outdoors and in a new artificial weathering test[J]. Pro.Org.Coa. 40(2000)151-165
- [85]Nguyen. T., Hubbard J.B., Pommershei J.M., Unified model for the degradation of Organic coatings on steel in a neutral electrolyte[J],J.C.T.68(855)1996:45
- [86]陈行琦,刘曙光,赵常就等.异氰酸酯改性环氧树脂漆膜的耐蚀性能与结构[J],中国腐蚀与防护学报,1994 ,14(2) :129-137
- [87]孟令芝,何永炳,有机波谱分析[M].湖北:武汉出版社, 2002
- [88]Rek V .Ageing of Solid polyester -Based Polyurethane[J].J Elastouler plastes, 1984 16(3):256-264
- [89]Rek V.Bravar M.et a l.Mechamcal and Structural Studies of Photodegrade & Stah. 1989, 24(4): 399-411
- [90]F.X.Perrin,M.Irigoyen, E.Aragon. Artificial aging of acrylurethane and alkyd paints: a micro-ATR spectroscopic study [J]. Pol.yDeg.Stab.70(2000)469-475
- [91]Toshiaki O, Tomohiro K. Enhancement of electric conductivity of the rust layer by adsorption of water [J].Corros.Sci., 2005,47:2571-2577
- [92]Stratmann M, Bohnenkamp K, Engell H J. An electrochemical study of phase-transitions in rust layers [J]. Corros.Sci.,1983,23:969-985
- [93]Antony H, Legrand L, Marechal L, et a l.Study of lepidocrocite r-FeOOH electrochemical reduction in neutral and slightly alkaline solutions at 25°C[J]. Electrochem.Acta,2005,51:745-753

附 表

表 1 DT 样板人工老化黑板反射率随老化时间的变化表

老化时间	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
0h	26.2	24.9	28.4	14.5	28.9	31.8	14.5	14.6	30.8	14.8	30.5
48h	27.8	25.5	28.5	14.7	29.9	31.9	14.7	14.9	31.0	15.1	30.7
96h	28.8	26.2	29.7	14.8	30.2	33.6	14.8	14.9	32.5	15.9	33.3
144h	28.8	26.2	29.7	14.6	30.1	33.6	14.6	14.9	32.5	14.9	33.3
432h	31.3	26.9	30.7	18.0	31.3	35.8	18.9	18.9	36.5	18.2	37.0
480h	32.2	27.2	31.5	18.1	31.1	38.1	19.5	20.3	35.1	18.3	39.5
528h	32.9	27.6	30.7	18.9	30.8	38.4	19.6	20.4	37.0	18.4	39.8
576h	34.4	29.9	29.7	20.6	31.3	39.6	20.9	21.6	38.3	18.5	39.9
624h	35.5	30.8	30.4	21.1	31.0	40.6	21.6	22.2	39.0	19.8	40.1
720h	33.8	31.2	28.8	21.4	30.2	38.3	20.8	20.4	37.3	21.1	38.8

表 2 DT 样板人工老化黑板反射率随老化时间的变化百分比 (%)

老化时间	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
0h	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
48h	6.1	2.4	0.4	1.4	3.5	0.3	1.4	2.1	0.6	2.0	0.7
96h	9.9	5.2	4.6	2.1	4.5	5.7	2.1	2.1	5.5	7.4	9.2
144h	9.9	5.2	4.6	0.7	4.2	5.7	0.7	2.1	5.5	0.7	9.2
432h	19.5	8.0	8.1	24.1	8.3	12.6	30.3	29.5	18.5	23.0	21.3
480h	22.9	9.2	10.9	24.8	7.6	19.8	34.5	39.0	14.0	23.6	29.5
528h	25.6	10.8	8.1	30.3	6.6	20.8	35.2	39.7	20.1	24.3	30.5
576h	31.3	20.1	4.6	42.1	8.3	24.5	44.1	47.9	24.4	25.0	30.8
624h	35.5	23.7	7.0	45.5	7.3	27.7	49.0	52.1	26.6	33.8	31.5
720h	29.0	25.3	1.4	47.6	4.5	20.4	43.4	39.7	21.1	42.6	27.2

表 3 DT 样板人工老化光泽度随老化时间的变化表

老化时间	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
0h	29.7	30.5	65.5	72.6	74.4	77.2	72.0	68.4	65.7	24.3	71.6
48h	18.6	24.1	38.0	68.1	38.9	72.7	71.5	60.4	63.2	19.6	70.1
96h	17.1	23.0	15.5	67.3	11.9	68.4	70.0	59.9	40.5	19.4	26.3
144h	10.4	24.2	11.7	66.0	9.4	43.5	68.1	51.9	27.9	12.8	27.3
192h	3.0	17.3	7.4	32.3	11.6	25.3	39.5	27.5	18.0	5.0	17.8
240h	4.1	9.7	14.3	20.3	13.1	19.0	24.4	14.3	15.5	3.2	11.4
288h	4.0	11.8	8.2	15.3	10.9	16.0	15.8	13.5	13.0	2.1	9.9
432h	3.3	7.1	5.5	6.6	6.6	12.8	5.7	5.6	9.7	1.8	9.2
480h	3.2	6.3	4.1	5.1	6.5	12.1	4.5	5.0	7.8	1.8	8.3
528h	3.6	5.9	3.6	3.5	5.9	10.7	3.7	4.8	6.9	1.7	7.8
576h	4.0	5.8	4.3	3.0	6.5	9.3	3.0	4.7	8.3	1.8	6.2
624h	3.4	6.2	4.1	2.8	6.8	10.0	2.3	4.7	7.6	1.8	5.3
720h	2.9	4.7	3.6	3.4	5.3	6.3	3.4	4.8	5.9	1.4	4.2
816h	3.0	4.5	4.8	3.1	4.1	6.8	2.8	3.2	7.1	1.5	8.7
912h	4.1	4.3	3.1	2.4	3.6	5.8	2.9	2.6	4.5	1.4	6.1
1008h	3.8	4.3	3.1	2.5	3.6	6.0	2.2	2.4	5.6	1.4	12.4
1200h	3.6	3.2	2.9	3.1	3.0	4.0	2.4	2.0	3.7	1.3	11.1
1488h	3.3	3.1	3.1	3.0	3.3	4.6	3.9	2.6	4.8	1.6	14.8
1872h	2.7	2.0	3.1	3.0	2.2	7.2	3.3	2.1	5.9	1.1	11.5
2200h	2.5	2.0	2.9	2.0	2.1	8.5	3.0	2.2	6.9	1.1	6.6

表 4 DT 样板人工老化失光率随老化时间的变化百分比 (%)

老化时间	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
0h	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
48h	37.4	21.0	42.0	6.2	47.7	5.8	0.7	11.7	3.8	19.3	2.1
96h	42.4	24.6	76.3	7.3	84.0	11.4	2.8	12.5	38.4	20.2	63.3
144h	65.0	20.7	82.1	9.1	87.4	43.7	5.4	24.1	57.6	47.3	61.9
192h	89.9	43.3	88.7	55.5	84.4	67.2	45.1	59.8	72.6	79.4	75.1
240h	86.2	68.2	78.2	72.0	82.4	75.4	66.1	79.1	76.4	86.8	84.1
288h	86.5	61.3	87.5	78.9	85.3	79.3	78.1	80.3	80.2	91.4	86.2
432h	88.9	76.7	91.6	90.9	91.1	83.4	92.1	91.8	85.2	92.6	87.1
480h	89.2	79.3	93.7	93.0	91.3	84.3	93.8	92.7	88.1	92.6	88.4
528h	87.9	80.7	94.5	95.2	92.1	86.1	94.9	93.0	89.5	93.0	89.1
576h	86.5	81.0	93.4	95.9	91.3	88.0	95.8	93.1	87.4	92.6	91.3
624h	88.6	79.7	93.7	96.1	90.9	87.0	96.8	93.1	88.4	92.6	92.6
720h	90.2	84.6	94.5	95.3	92.9	91.8	95.3	93.0	91.0	94.2	94.1
816h	89.9	85.2	92.7	95.7	94.5	91.2	96.1	95.3	89.2	93.8	87.8
912h	86.2	85.9	95.3	96.7	95.2	92.5	96.0	96.2	93.2	94.2	91.5
1008h	87.2	85.9	95.3	96.6	95.2	92.2	97.0	96.5	91.5	94.2	82.7
1200h	87.9	89.5	95.6	95.7	96.0	94.8	96.7	97.1	94.4	94.7	84.5
1488h	88.9	89.8	95.3	95.9	95.6	94.0	94.6	96.2	92.7	93.4	79.3
1872h	90.9	93.4	95.3	95.9	97.0	90.7	95.4	96.9	91.0	95.5	83.9
2200h	91.6	93.4	95.6	97.2	97.2	89.0	95.8	96.8	89.5	95.5	90.8

表 5 DT 样板涂层厚度随人工老化时间的变化表 (μm)

老化时间	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
0h	150	150	220	235	215	220	240	235	220	155	220
1200h	141	140	215	227	210	218	237	228	217	142	217
1500h	139	138	200	223	198	217	236	224	216	140	216
1800h	137	135	198	219	195	215	233	221	213	137	212
2000h	132	131	195	215	192	214	230	215	210	131	210
2400h	129	129	190	211	188	210	228	213	197	129	198

表 6 JJ 样板人工老化光泽度随老化时间的变化表

老化时间	1	2	3	4	5	6	7
0 h	68.2	83.9	19.9	65.7	17.5	90.2	81.5
200h	8.0	3.8	9.7	33.9	6.7	15.0	11.6
350h	3.5	2.0	4.6	0.9	3.0	2.9	5.0
500h	2.9	6.3	6.1	1.1	3.0	3.0	4.3
720h	3.9	5.7	3.5	7.6	2.9	5.7	4.3
840h	4.0	5.3	3.5	5.3	2.9	4.5	3.6
1200h	4.9	4.1	3.0	4.4	2.6	3.5	4.0
1500h	2.2	3.5	3.3	2.6	2.9	3.5	3.3
2200h	1.8	3.3	2.9	1.9	3.0	3.4	1.7
2500h	2.1	3.8	3.2	1.7	3.0	3.1	2.1

表 7 JJ 样板人工老化失光率随老化时间的变化百分比 (%)

老化时间	1	2	3	4	5	6	7
0 h	0	0	0	0	0	0	0
200h	88.3	95.5	51.3	48.4	61.7	83.4	85.8
350h	94.9	97.6	76.9	98.6	82.9	96.8	94.9
500h	95.7	92.5	69.3	98.3	82.9	96.7	94.7
720h	94.3	93.2	82.4	88.4	83.4	93.7	94.7
840h	94.1	93.7	82.4	91.9	83.4	95.0	95.6
1200h	92.8	95.1	84.9	93.3	85.1	96.1	95.1
1500h	96.8	95.8	83.4	96.0	83.4	96.1	96.0
2200h	97.4	96.1	85.4	97.1	82.9	96.2	97.9
2500h	96.9	95.5	83.9	97.4	82.9	96.6	97.4

表 8 BTS 样板人工老化光泽度随老化时间的变化表

老化时间	1	2	3	5	6
0 h	10.1	73.1	60.2	63.5	20.7
150h	5.9	49.8	20.2	35.7	7.8
500h	8.1	7.9	3.3	3.0	8.3
850h	5.1	1.5	1.3	1.0	6.3
1500h	3.4	0.8	0.5	0.5	3.8
1850h	3.2	0.9	0.4	0.4	4.1

表 9 BTS 样板人工老化失光率随老化时间的变化百分比 (%)

老化时间	1	2	3	5	6
0 h	0	0	0	0	0
150h	41.6	31.9	66.4	43.8	62.3
500h	19.8	89.2	94.5	95.3	59.9
850h	49.5	97.9	97.8	98.4	69.6
1500h	66.3	98.9	99.2	99.2	81.6
1850h	68.3	98.8	99.3	99.4	80.2

表 10 DT 涂料样板自然暴晒光泽度随老化时间的变化表

老化时间 (month)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
0	34.6	36.9	78.6	64.3	76.0	61.1	73.5	57.3	72.5	53.7	63.6
1	20.3	20.1	78.4	63.7	63.7	37.5	67.6	51.4	62.8	40.8	49.4
2	27.0	23.9	77.8	58.4	59.3	59.6	68.9	45.1	69.0	52.1	37.4
3	27.6	24.6	77.3	52.6	45.6	57.4	63.4	43.7	68.2	30.5	58.9
4	23.4	20.6	56.5	49.4	28.5	41.3	40.4	30.1	55.7	25.7	51.1
5	21.7	23.0	52.7	60.3	39.1	56.5	67.9	47.7	54.4	32.8	63.4
6	19.3	18.4	45.3	47.5	36.5	32.5	41.7	29.8	49.5	23.9	42.3

表 11 JJ 涂料样板自然暴晒光泽度随老化时间的变化表

老化时间	1	2	3	4	5	6	7
0d	84.4	70.5	24.1	70.1	20.6	92.0	68.8
7d	64.6	59.5	16.2	68.4	12.6	69.5	50.2
14d	76.8	61.4	17.1	65.2	11.0	85.4	60.9
21d	61.3	65.9	14.8	59.4	10.9	49.9	42.7
28d	65.5	64.4	13.0	60.2	9.4	71.2	58.2
35d	72.4	63.5	15.6	55.8	10.6	43.1	59.4
49d	74.3	69.1	12.0	68.0	10.1	63.6	55.3
63d	54.8	60.0	11.4	53.7	12.1	46.2	40.8
91d	30.3	55.2	12.6	33.0	11.4	42.6	18.6
105d	21.4	55.1	13.8	59.5	14.0	51.9	21.4
126d	15.4	49.8	13.8	56.4	11.8	57.8	14.5

表 12 BTS 涂料样板自然暴晒光泽度随老化时间的变化表

老化时间	1	2	3	5	6
0d	9.2	75.6	70.0	74.7	19.9
7d	7.7	72.4	69.2	65.9	14.2
21d	8.2	74.5	61.7	63.8	13.1
35d	6.1	64.4	60.3	58.7	11.3
63d	4.2	62.4	37.6	33.2	11.6
77d	2.8	70.5	22.6	59.0	5.0
98d	3.0	68.3	14.0	60.8	4.5

攻读学位期间取得的研究成果

- [1] LIU Pan, GENG Gang-qiang, WANG Yang-jun et al. “Life Prediction on Protective Coating of Steel Bridge Based on Gray System Theory” ,2007 IEEE International Conference on Grey System and Intelligent Services(IEEE GSIS 2007) [C], Nov.18-20,2007:Nanjing, China. (EI Accession number: 083611500020, ISIP: 00025298 4300141 ISBN: 978-1-4244-1294-5)
- [2] 参与交通运输部规划教材《桥梁工程全寿命设计理论与方法研究》一书的编写工作.
- [3] 参与国家西部交通科技项目“桥梁全寿命设计”第七分项“钢桥及附属设施全寿命设计”(NO.200431882225)的研究: 钢结构件(已有防腐蚀涂层)的大气腐蚀失效机理、寿命预测与长效防护研究.
- [4] 参与陕西省 2006 年科技攻关项目(NO.2006K06-G12)的研究: 高性能混凝土纳米材料复合改性涂料研究与应用.
- [5] 科研论文“改性环氧涂覆层抗浆体冲蚀磨损性能及其机理研究与应用”参加长安大学第五届挑战杯课外学术作品竞赛获校三等奖.
- [6] 耿刚强,刘攀. “醇酸磁漆和聚氨酯面漆老化机理测试分析”,已投稿《涂料工业》,审稿中.
- [7] 耿刚强,刘攀. “桥梁钢结构防腐蚀涂装全寿命费用设计”,已投稿《公路》,审稿中.
- [8] 耿刚强,刘攀. “桥梁钢结构的大气腐蚀寿命预测”,已投稿《桥梁建设》,审稿中.

致 谢

本文是在我的导师耿刚强教授的悉心指导和亲切关怀下完成的。耿老师严谨的治学精神，广博的知识，细心的指导，以及不倦的教诲都将使我受益终身。两年多来，导师给我的不仅是学业上的启发和指导，还有生活中的关怀和人生道路上的教诲，我在学业上取得的每一点成绩和进步都浸透着导师的心血。在此论文完成之际，谨向导师耿刚强教授致以诚挚的谢意和崇高的敬意。

在两年多的学习和生活中，得到了材料科学与工程学院许多老师的大力支持和热情帮助，在此向他们表示深深的谢意。也特别感谢课题组彭晓春老师、师兄、师弟和师妹在学习和生活上的帮助和支持，对提供涂料样品的 DT 涂料有限公司的赵先生、JJ 涂料有限公司的张女士、BTS 涂料有限公司的韩先生也表示感谢。

最后，对在百忙之中抽出宝贵时间对本文进行评审的专家、学者表示衷心的感谢！