

变化。本实验采用的是自制的附着力拉拔仪。

2.4.8 孔隙率的测定

通过 SEM 形貌，通过软件计算孔隙率。

2.4.9 腐蚀产物成分的测定

采用 X 射线衍射分析仪测定腐蚀产物的成分，解析腐蚀失效模型。

2.4.10 厚度的测定

按照 GB/T 13452.2-1992《色漆和清漆漆膜厚度的测定》对涂层的厚度变化进行监测，本实验采用的仪器是数字式涂层测厚仪 TT220。

2.4.11 起泡点和锈蚀点监测

通过放大镜目测观察涂层的起泡点和锈蚀点。

第三章 试验结果与分析

3.1 涂层黑板反射率分析

在不同老化时间取出 DT 涂料样板进行检测,测试点为样板上具有代表意义的 10 个点,每次在这 10 个点上固定检测,然后取平均值。DT 样板人工老化后黑板反射率变化数据和转换后的百分比见附表 1~2 所示。将这些体系按照面漆的不同进行分类比较,分析涂层外观粗糙度的变化特征。1#、2#比较醇酸面漆粗糙度的变化特征(灰铝锌醇酸磁漆、灰云铁醇酸面漆);3#、4#、11#比较聚氨酯面漆、灰氟碳无光漆与灰丙-聚桥梁磁漆;1#、2#、3#、4#、11#比较灰铝锌醇酸磁漆、灰云铁醇酸面漆、脂肪族聚氨酯面漆、灰氟碳无光漆与灰丙-聚桥梁磁漆;5#、8#、10#比较脂肪族聚氨酯面漆、灰氟碳无光漆(有无中间漆);6#、7#比较灰丙-聚桥梁磁漆、灰氟碳无光漆;比较 9#、11#讨论老化初期中间层是否影响涂层面漆的粗糙度表征。

见图 3.1 所示,1#与 2#黑板反射率变化趋势是一致的,老化到 144h 时,趋势开始增大,在 530h 左右趋势也出现一个增大的拐点。总体而言,1#要粗糙度增长趋势要大于 2#,灰铝锌醇酸磁漆与灰云铁醇酸面漆的成膜基料相同,但其中的颜料不同,铝锌颗粒与 MIO 粒子对老化后粗糙度的变化起着一定的作用。图 3.2 中,聚氨酯面漆粗糙度变化较小,趋势较平缓,灰氟碳变化最大,在 144h 后出现大的拐点,灰丙-聚桥梁磁漆介于两者之间,用丙烯酸改性聚氨酯后,对其老化后粗糙度的变化有影响。

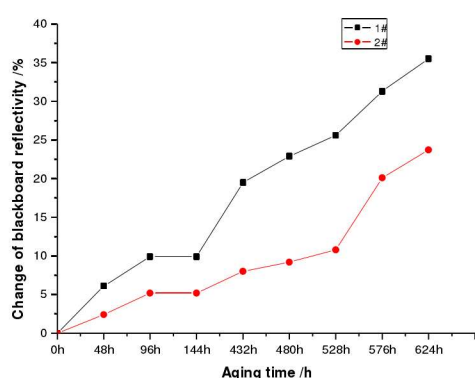


图 3.1 DT1#、2#黑板反射率变化趋势

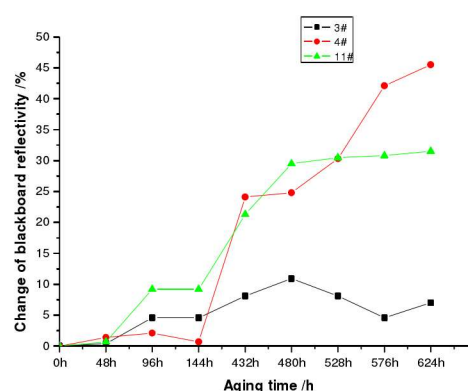


图 3.2 DT3#、4#、11#黑板反射率变化趋势

图 3.3 显示了醇酸面漆粗糙度的变化趋势介于灰氟碳与聚氨酯面漆之间。图 3.4 显示了 10#在无中间漆的情况下,灰氟碳老化后的粗糙度变化趋势比有灰云铁环氧中间层的灰氟碳体系变化要小,这可能与树脂老化后,灰云铁粒子的反射有关。

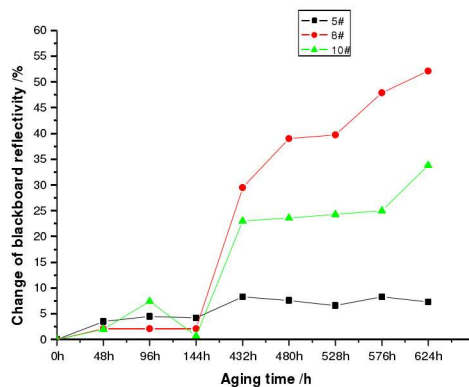
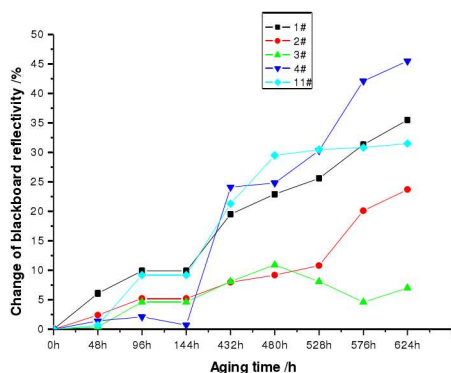


图 3.3 DT1#、2#、3#、4#、11# 黑板反射率变化趋势

图 3.4 DT 5#、8#、10#黑板反射率变化趋势

图 3.5 反映出的趋势与图 3.2 是一致的，说明人工老化 0~720h 时，即老化初始阶段，面漆的性能变化与底漆种类无关。图 3.6 比较了分别由脂肪族聚氨酯中间漆和灰云铁环氧中间漆构成的两种丙烯酸聚氨酯体系 9#和 11#，结果表明中间漆中颜料粒子对面漆老化后反射率的变化产生一定的影响，也说明在老化一定阶段后，紫外光的辐照已经影响到涂层体系的中间漆，说明中间漆的优选对紫外线屏蔽作用的强弱有很大的关联。

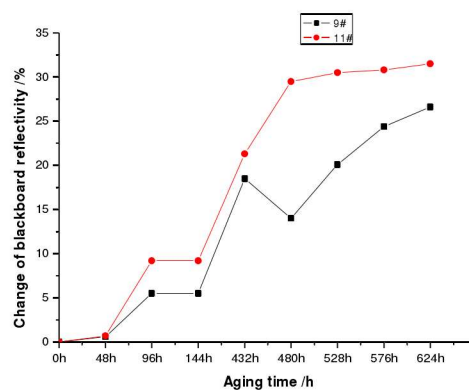
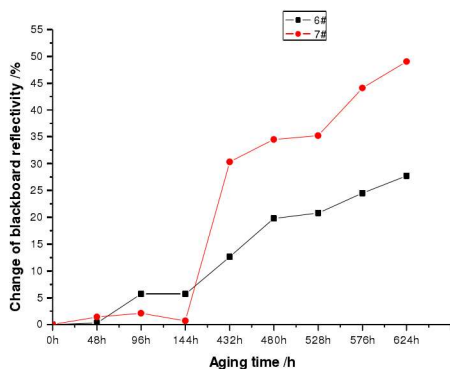


图 3.5 DT6#、7#黑板反射率变化趋势

图 3.6 DT9#、11#黑板反射率变化趋势

通过对涂层黑板反射率的变化表征，综合分析可知，各种涂层体系由于面漆中树脂种类、颜料粒子的不同导致老化过程中粗糙度的变化趋势不一致，老化到一定阶段后，涂层体系中间层能影响到面漆的粗糙度。从 11 种体系粗糙度变化趋势来看，各种体系粗糙度变化的快慢，由于受到颜料粒子的影响太大，并不能真实的反映出涂层老化的强弱程度，因而粗糙度只能作为防腐体系面漆的外观变化指标之一，在后续的分析中，将用光泽度更精确的表征涂层的老化程度。

3.2 涂层老化初期光泽度分析

3.2.1 人工加速老化失光规律分析

(1) DT 涂料样板人工老化失光率规律分析

随着紫外光辐照时间的延长，树脂分解，涂料中颜料粒子在表面堆积，使涂层变的粗糙（如 3.1 节所示），进而导致涂层失光，涂层光泽度的变化能很好的表征老化初期阶段涂层所发生的变化。测试点与黑板反射率测试点一致，DT 样板光泽度与失光率变化数据分别见附表 3~4 所示。图 3.7~3.12 给出了各种涂层的失光率变化趋势，在 582h 后失光率基本都达到 80%，即失光率达到 5 级，在 720h 后失光率渐渐趋于平缓，即失光率的变化基本已经到达稳定点，涂层粉化、出现裂纹、鼓泡、生锈等外观特征开始很直观的出现，这些特征在老化后期能很好的刻画涂层的老化历程。

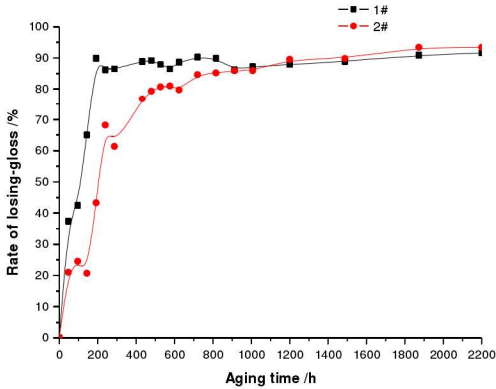


图 3.7 DT1#、2#失光率变化趋势

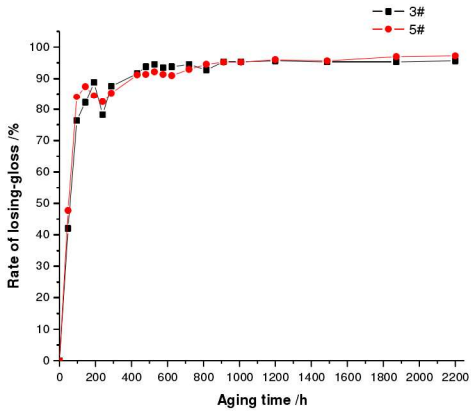


图 3.8 DT 3#、5# 失光率变化趋势

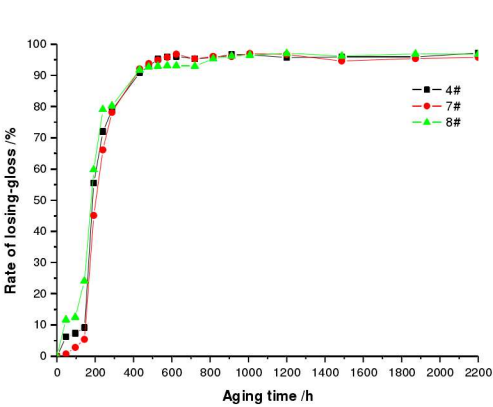


图 3.9 DT 4#、7# 、8# 失光率变化趋势

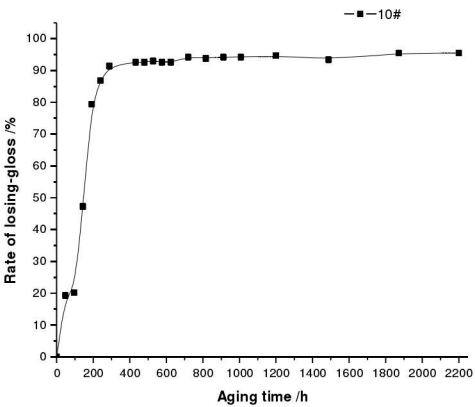


图 3.10 DT10#失光率变化趋势

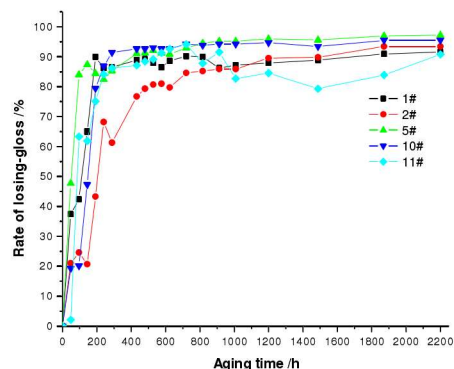
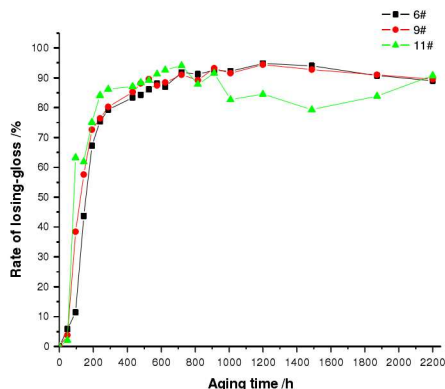


图 3.11 DT 6#、9#、11# 失光率变化趋势 图 3.12 DT 1#、2#、5#、10#、11#失光率变化趋势

对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。对每个体系失光率变化进行曲线拟合，得出的曲线方程见表 3.1 所示，拟合的曲线和实际曲线之间的相关系数 $R^2 > 0.935$ 。

拟合方程因子系数的大小能反映出失光率变化的快慢，从表 3.1 可知，醇酸体系失光系数和聚氨酯系数相当，在 0.01 左右，而灰氟碳体系失光率系数为 0.004，除了 10# 灰氟碳体系失光系数为 0.005，比 4#、7#、8#失光趋势要稍微大一些，可能是由于缺少中间漆和初始光泽度低的原因，丙烯酸聚氨酯体系失光系数为 0.005，也和氟碳体系失光系数相近，即丙烯酸聚氨酯体系失光趋势比灰氟碳体系稍微要大一些，但比醇酸体系和未用丙烯酸改性的聚氨酯体系失光趋势要小很多，系数相差接近 2 倍。

表 3.1 DT 样板涂层的失光率变化曲线拟合方程

体 系	编 号	拟合系数		拟合方程
		a	b	
醇酸体系	1#	89.601	0.010	$y_1 = 89.601(1 - \exp(-0.010t_1))$
	2#			
聚氨酯体系	3#	93.583	0.014	$y_5 = 93.583(1 - \exp(-0.014t_5))$
	5#			
灰氟碳体系	4#	95.242	0.004	$y_4 = 95.242(1 - \exp(-0.004t_4))$
	7#			
	8#			
	10#		0.006	$y_{10} = 96.207(1 - \exp(-0.006t_{10}))$
丙烯酸聚氨酯体系	6#	93.542	0.005	$y_{11} = 93.542(1 - \exp(-0.005t_{11}))$
	9#			
	11#			

综合比较可知，失光率大小是评价涂层在老化初期抗紫外线能力的重要指标，在老

化初期阶段，灰氟碳面漆和丙烯酸聚氨酯面漆抗紫外线强于聚氨酯面漆和醇酸磁漆，有无中间层也能影响面漆的失光率变化。但总体而言，以上 11 组涂层体系在相同的人工老化条件下，都是从失光率慢慢增大开始，进入下一个老化破坏阶段。

当涂层失光到 40%以后，涂层开始出现变色、粉化、微裂纹、起泡、锈蚀一系列现象的同时，涂层的厚度也出现变化，见图 3.13 所示（具体数据见附表 5），虽然变化趋势很缓慢，但是由图所示，基本呈直线变化，同一种面漆体系厚度变化趋势一致，与涂层其他外在表现变化统一。

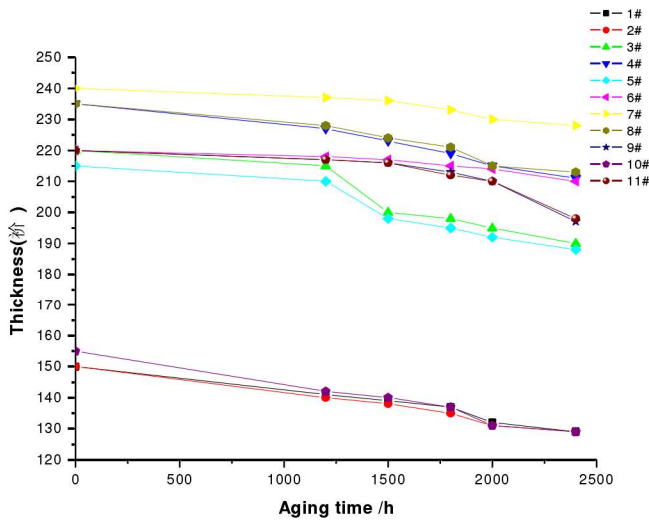


图 3.13 DT 涂层厚度随人工老化时间的变化趋势

涂层树脂经紫外光分解后，颜料粒子在涂层表面堆积，使整个涂层呈现出粉化的特征，在干湿交替的条件下，颜料粒子被冲刷而导致涂层厚度变小，由于介质渗透到达涂层/金属基体界面的时间与涂层的厚度平方成正比，同时涂层在老化的过程中会产生缺陷和微裂纹，形成腐蚀介质通道，所以厚度的减少大大降低了涂层体系的耐蚀性。

（2）JJ 涂料样板人工老化失光率规律分析

JJ 涂料人工老化光泽度与失光率变化数据分别见附表 6~7 所示，从表中可以看出在人工紫外/喷淋条件下，老化 200h 后，氯化橡胶涂层体系和丙烯酸聚氨酯体系的失光率就达到了 80%以上，而丙烯酸聚硅氧烷体系和氟碳体系的失光率老化 500h 才稳定在 80%左右，同时发现在氯化橡胶在 500h 表面产生了很薄的一层胶状物。图 3.14~3.18 比较了各种涂层的失光率变化趋势。

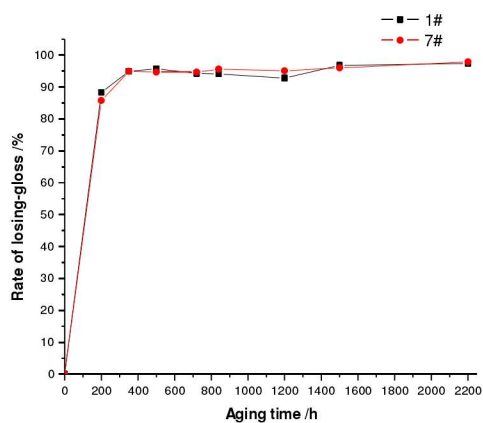


图 3.14 JJ1#、7#体系失光率变化

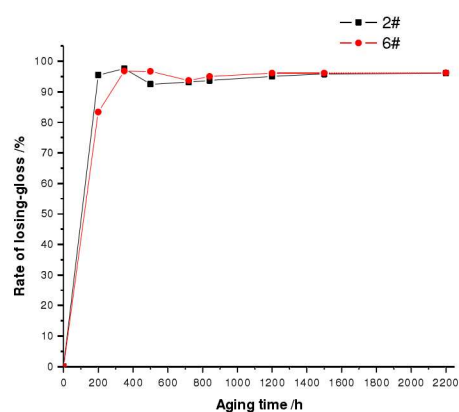


图 3.15 JJ 2#、6#体系失光率变化曲线

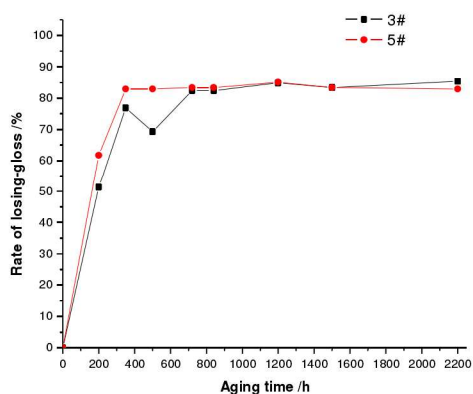


图 3.16 JJ3#、5#体系失光率变化曲线

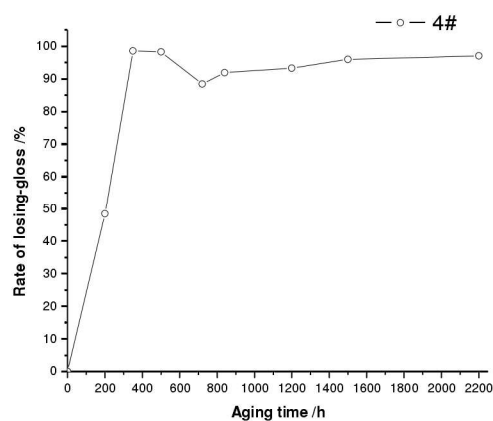


图 3.17 JJ4#体系失光率变化曲线

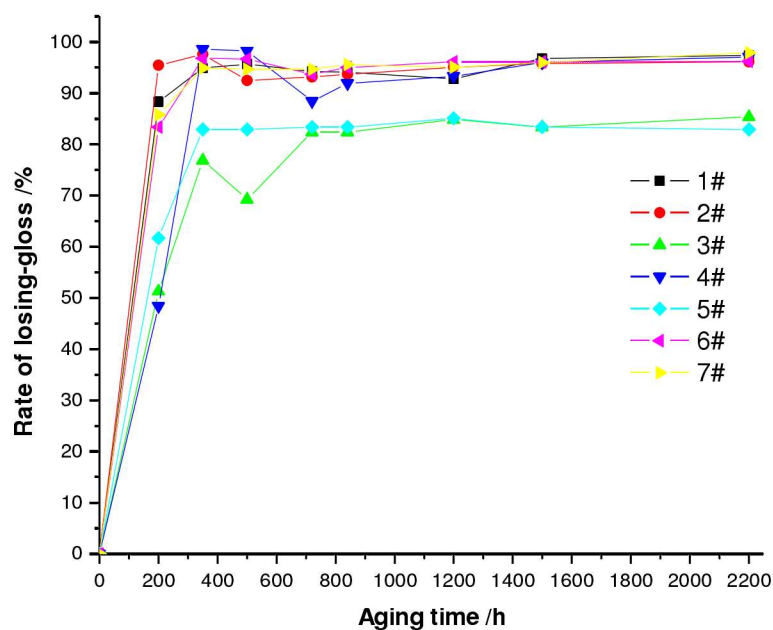


图 3.18 JJ 7 组体系失光率变化趋势

同样对整个失光过程进行曲线拟合，得出的曲线方程见表 3.2 所示，拟合的曲线和实际曲线之间的相关系数 $R^2>0.987$ 。通过拟合方程前的系数因子，可知看出，丙烯酸聚氨酯面漆失光率变化趋势和氯化橡胶面漆接近，但是前者失光要稍微慢一些，而氟碳面漆和丙烯酸聚硅氧烷失光率接近，失光因子较前两者要小约 2 倍左右，比丙烯酸聚氨酯面漆和氯化橡胶面漆抗紫外线能力要强一些。

表 3.2 JJ 涂料样板人工老化失光率变化曲线拟合方程

体系	编号	拟合系数		拟合方程
		a	b	
氯化橡胶体系	1#	95.276	0.013	$y_1 = 95.276(1 - \exp(-0.013t_1))$
	7#			
灰丙-聚桥梁体系	2#	93.340	0.012	$y_2 = 93.340(1 - \exp(-0.012t_2))$
	6#			
黑氟碳体系	4#	96.276	0.005	$y_4 = 96.276(1 - \exp(-0.005t_4))$
丙烯酸聚硅氧烷体系	3#	83.987	0.005	$y_3 = 83.987(1 - \exp(-0.005t_3))$
	5#			

(3) BTS 涂料样板人工老化失光率规律分析

光泽度与失光率变化数据分别见附表 8~9 所示，从表中可以看出在人工紫外/喷淋条件下，老化 500h 后，聚氨酯体系和丙烯酸聚氨酯体系的失光率就达到了 90%左右，而氯化橡胶体系老化 800h 后才慢慢达到 80%左右。图 3.19~3.22 比较了各种涂层的失光率变化趋势。

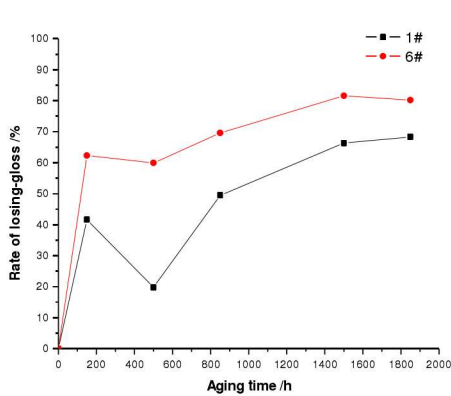


图 3.19 BTS1#、6#体系失光率变化趋势

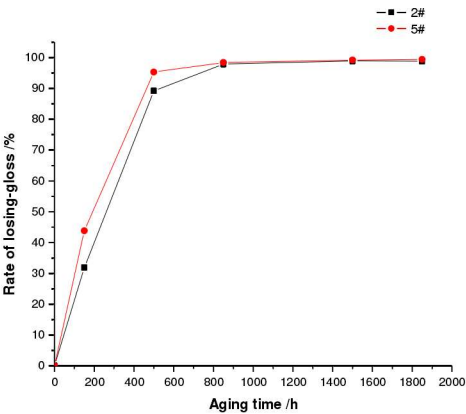


图 3.20 BTS 2#、5#体系失光率变化趋势

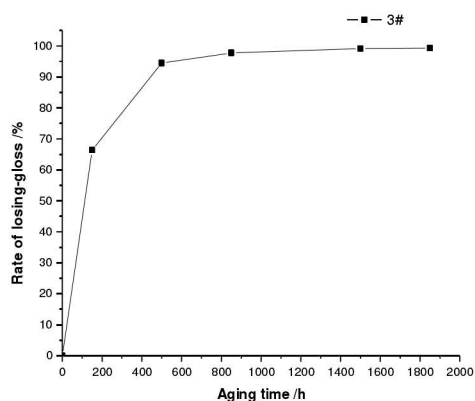


图 3.21 BTS 3#体系失光率变化趋势

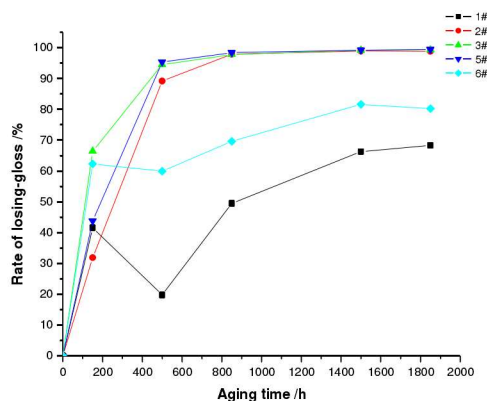


图 3.22 BTS 5 组体系失光率变化趋势

同样对整个失光过程进行曲线拟合，发现涂层失光率也近似按照指数方程 $y = a(1 - \exp(-bt))$ ($t > 0$) 上升。对每个体系失光率变化曲线进行拟合，得出的曲线方程见表 3.3 所示，拟合的曲线和实际曲线之间的相关系数 $R^2 > 0.987$ 。

通过拟合方程前的系数因子，可知看出，丙烯酸聚氨酯面漆失光率变化趋势和氯化橡胶面漆接近，但是前者失光要稍微快一些，而丙烯酸面漆失光因子较前两者要大约 2 倍左右，比丙烯酸聚氨酯面漆和氯化橡胶面漆抗紫外线能力要弱一些。而 FC-1 黑氟碳漆由于初始光泽度太低，没有进行测定，和前两种品牌有差异。

表 3.3 BTS 样板涂层人工老化失光率变化曲线拟合方程

体系	编号	拟合系数		拟合方程
		a	b	
乳白氯化橡胶体系	1#	74.906	0.001	$y_1 = 74.906(1 - \exp(-0.001t_1))$
	6#	72.984	0.012	$y_6 = 72.984(1 - \exp(-0.012t_6))$
黑丙烯酸聚氨酯体系	2#	101.584	0.003	$y_2 = 101.584(1 - \exp(-0.003t_2))$
	5#			
黑聚氨酯体系	3#	98.427	0.007	$y_3 = 98.427(1 - \exp(-0.007t_3))$

(4) 三种品牌涂料样板人工老化失光率对比分析

对于同一种面漆，比较各种品牌之间的失光率差异，比较 DT 涂料、JJ 涂料和 BTS 涂料中丙烯酸聚氨酯的失光率变化，DT 涂料和 JJ 涂料中灰氟碳面漆的失光率变化，DT 涂料和 BTS 涂料中聚氨酯面漆的失光率变化趋势，JJ 涂料和 BTS 涂料中氯化橡胶的失光率变化趋势，见图 3.23~3.26 所示。

从图 3.23 中可以看出，三种品牌聚氨酯体系失光率趋势接近，根据拟合方程的系数

可以得知，BTS 系数 b 为 0.003，DT 和 JJ 的系数 b 均为 0.005，但是 BTS 失光率系数 a 为 98.427，比起另外两种品牌要大，从图中也可以反映出这种趋势，老化 120h 前，DT 失光率变化最小，在老化 120h~400h 之间，JJ 涂层失光率变化最快，DT 失光率开始加快，BTS 变化最慢，老化 400h~500h 时，DT 涂层的失光趋势开始变缓，BTS 变化增快，老化 500h 以后，失光率均达到 90% 左右，都趋于稳定，但 DT 稳定点最小，JJ 失光率要大一些，BTS 最大。

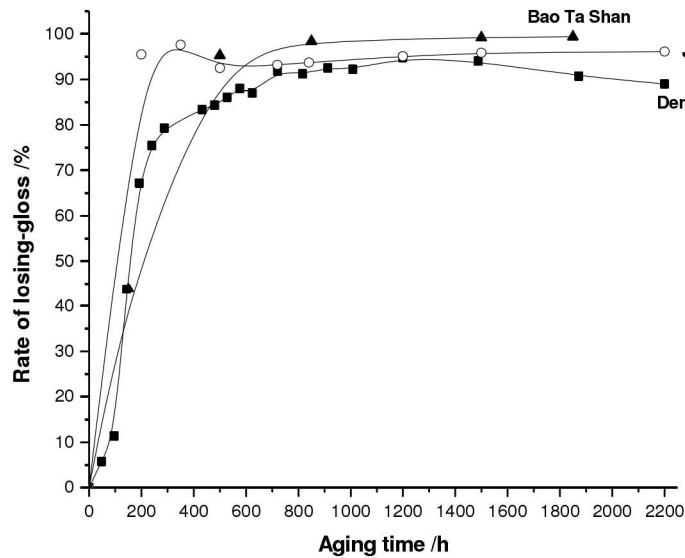


图 3.23 3 种品牌丙烯酸聚氨酯体系人工老化失光率对比

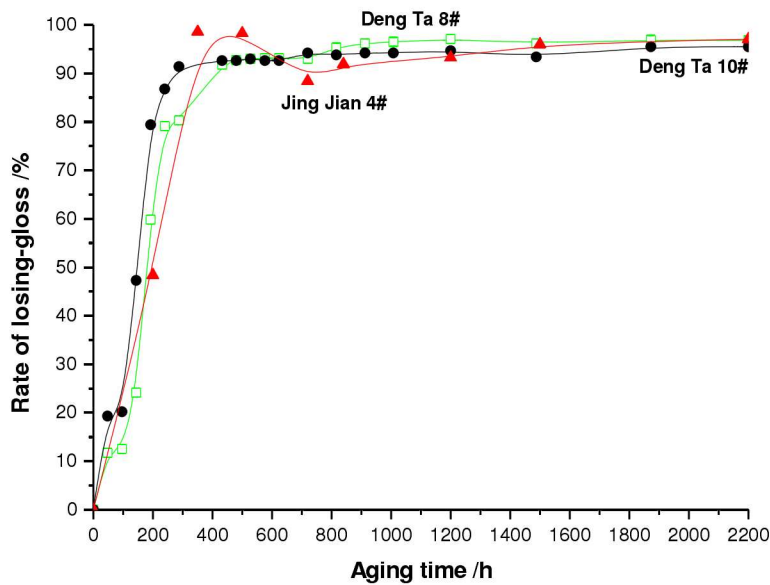


图 3.24 DT 和 JJ 氟碳体系人工老化失光率对比