

摘 要

有机涂层作为桥梁钢结构的主要防腐蚀手段,对桥梁的防护起到了重要的作用,但是在室外大气环境中受到太阳光(主要是紫外线)、湿度和温度等环境因素的作用,有机涂层会通过不同降解形式发生老化降解,产生粉化、微裂纹和脱落等老化现象,导致涂层失效,就需要对桥梁进行重涂装,为了确定合理重涂装时间,使涂装费用最经济,研究涂层大气腐蚀失效机理以及它们在室外大气环境下的服役寿命就显得至关重要。

本文采用醇酸、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 套涂装体系作为研究对象,将涂层试样投放在典型大气环境(暖温带半湿润城市气候环境(西安))中进行户外曝晒实验,同时在室内对它们进行人工加速老化实验,采用不同检测手段分析有机涂层老化行为、涂层老化对涂层抗腐蚀性的影响以及腐蚀产物的形成机制,并探讨有机涂层室外曝晒实验和室内循环加速老化实验的相关性和涂层老化失效机理,根据机理本文尝试给出了涂层(含金属基体)大气腐蚀下的寿命预测方程。

结果分析表明:在人工老化条件下,不同涂层体系外在表观老化失效形式一致,失光率按指数方程 $y = a(1 - \exp(-bt))$ 上升,但微观失效模式和失效机理不同;在紫外/喷淋加速老化试验中除了氟碳涂层外,其他几种涂层的老化行为都能较好模拟相同涂层在室外曝晒中的老化行为。随着室内外老化时间的延长,涂层体系吸水率都近似按线性方程增加,涂层与金属界面之间的结合强度都近似按线性方程下降。室内老化后期,碳钢底材的腐蚀产物主要是 Fe_3O_4 和 r-FeOOH 。

关键词: 桥梁钢结构, 大气腐蚀, 防腐蚀涂层, 失效机理, 寿命预测, 人工加速老化, 自然暴晒, 相关性

Abstract

As the main way of the anti-corrosion protection of bridge steel structure, organic coating has played an important role, however, organic coatings will be degraded in accordance with different mechanisms because of effects of sunshine (for example ultraviolet radiation), humidity, temperature etc. in atmosphere, and will produce powder, microcracks and break off, then coating will be failure, re-painting of bridge is need, in order to determine a reasonable time to re-painting, make the painting cost most economical, so study on corrosion failure mechanism of coatings and their service life in the outdoor atmospheric environment is essential.

24 sets of coating system is used the research object in this paper, the system is constituted by 6 topcoat, including alkyd, polyurethane, acrylic polyurethane, rubber chloride, fluorocarbon and acrylic polysiloxane. Steels samples coated with above coatings are exposed outdoor in typical atmospheres that are warm temperate climate and urban atmosphere in sub-humid belt and semiarid atmosphere in Xi'an, and use them to do indoor artificial accelerated aging experiments at the same time. Based on the experiment results, the aging behaviors of organic coatings, the effect degree of aging of organic coatings on corrosion resistance and the formation mechanism of corrosion product can be gotten, coating aging failure mechanism, the correlation between outdoor exposure experiments and QUV accelerated experiments are discussed. According to mechanism, the coating life prediction equation which included metal substrate under atmosphere environment try to be given.

From the results, conclusions can be obtained: under the artificial aging conditions, different coating system have the same aging failure form of external apparent, the rate of losing-gloss raise according to index equation $y = a(1 - \exp(-bt))$, but micro-failure modes and failure mechanism is different; in the UV/condensate accelerated aging test, besides the fluorocarbon coating, the aging behaviors of other several coating can better simulate to same coating in outdoor exposure better. With increasing aging time of indoor and outdoor, water absorption of coating system according increase by linear equations, and the combined strength between coatings and metal interface also drop by linear equations. The latter period of indoor artificial aging, the main corrosion product of carbon steel substrate is Fe_3O_4 and $\alpha\text{-FeOOH}$.

Key words: Steel bridge structure, Atmospheric corrosion, Anticorrosive coatings; Failure mechanism, Life prediction, Artificial accelerated aging, Natural exposure, Correlation

目 录

第一章 绪论	1
1.1 课题提出的背景	1
1.2 大气环境下桥梁钢结构防腐蚀现状	1
1.2.1 大气腐蚀的概念及类型	1
1.2.2 国内外钢桥梁防腐发展的历史	3
1.2.3 重防腐蚀涂料的特点及分类	7
1.2.4 钢桥防腐蚀涂层大气腐蚀的影响因素	17
1.2.5 钢结构防腐蚀涂层在大气环境下的病害	18
1.3 国内外防腐蚀涂层的失效机理研究进展	20
1.3.1 涂层的光降解学说	21
1.3.2 涂层的水降解学说	24
1.3.3 介质在涂层中的渗透学说	25
1.3.4 涂层湿附着力学说	27
1.3.5 涂层起泡机制学说	29
1.4 国内外钢结构及防腐蚀涂层寿命预测研究进展	30
1.4.1 钢结构大气腐蚀寿命预测研究进展	30
1.4.2 防腐蚀涂层寿命预测模型研究进展	36
1.5 研究防腐蚀涂层老化的试验方法	37
1.5.1 自然暴晒老化试验	37
1.5.2 室内人工模拟加速试验	38
1.5.3 自然暴晒与人工老化相关性研究	39
1.6 防腐蚀涂层老化检测手段	40
1.6.1 常规检测法	40
1.6.2 电化学方法	40
1.6.3 光谱学方法	42
1.6.4 表面分析技术	43
1.7 目前研究防腐蚀涂层老化行为存在的主要问题	43
1.8 论文研究目的、意义及研究内容	44
1.8.1 论文研究目的、意义	44
1.8.2 论文研究内容	44
第二章 试验方法及仪器	45
2.1 涂料与试样制备	45
2.1.1 涂料和涂层体系的选取	45
2.1.2 样板的制取方法	47
2.1.3 漆膜厚度检验	47
2.1.4 漆膜外观检验	47
2.2 试验方法	47
2.3 试验仪器	49
2.4 性能测试及表征	51
2.4.1 光泽度的测定	51
2.4.2 黑板反射率的测定	52
2.4.3 粉化率的测定	52

2.4.4 吸水率的测定	52
2.4.5 红外检测	52
2.4.6 扫描电镜 (SEM) 观测	52
2.4.7 检测结合强度	52
2.4.8 孔隙率的测定	53
2.4.9 腐蚀产物成分的测定	53
2.4.10 厚度的测定	53
2.4.11 起泡点和锈蚀点监测	53
第三章 试验结果与分析	54
3.1 涂层黑板反射率分析	54
3.2 涂层老化初期光泽度分析	56
3.2.1 人工加速老化失光规律分析	56
3.2.2 自然暴晒老化失光规律分析	64
3.2.3 有机涂层室内外失光相关性分析	67
3.3 涂层老化后期历程分析	72
3.3.1 人工老化外观分析	72
3.3.2 自然暴晒外观分析	81
3.3.3 讨论与小结	83
3.4 扫描电镜 (SEM) 测试分析	85
3.4.1 DT 涂层室内外老化 SEM 测试	85
3.4.2 JJ 涂层室内外老化 SEM 测试	89
3.4.3 BTS 涂层 SEM 测试	92
3.4.4 小结	94
3.5 涂层吸水率变化分析	94
3.5.1 DT 涂层体系吸水率变化分析	94
3.5.2 JJ 涂层体系吸水率变化分析	97
3.5.3 BTS 涂层体系吸水率变化分析	98
3.5.4 小结	98
3.6 涂层附着力测试分析	98
3.6.1 DT 涂层体系附着力分析	98
3.6.2 JJ 涂层体系附着力分析	101
3.6.3 BTS 涂层体系附着力分析	102
3.6.4 小结	102
3.7 红外光谱 (FTIR) 测试分析	102
3.7.1 涂层红外光谱解析	102
3.7.2 小结	107
3.8 腐蚀产物成份分析	108
3.9 涂层大气腐蚀寿命预测	111
3.9.1 失效第一阶段 T_1	111
3.9.2 失效第二阶段 T_2	112
3.9.3 失效第三阶段 T_3	112
3.9.4 涂层 (含金属基体) 大气腐蚀寿命预测	113
结论与展望	114

参考文献	117
附 表	122
攻读学位期间取得的研究成果	126
致 谢	127

第一章 绪论

1.1 课题提出的背景

目前,我国经济正处于高速发展时期,大型桥梁数量也越来越多,大桥的建成将有利地推动一个地区和一个国家地经济发展,如 2008 年 5 月 1 日正式通车的杭州湾跨海大桥,建成后把上海到宁波的陆路距离缩减到 120km,两地的经济和文化将随着距离的接近而进一步地加快融合、共同发展。但是近年来,由于桥梁使用性能差、耐久性低、服务寿命短等问题已影响了其正常服务功能的发挥,并且给养护、维修等后期运营工作带来难以承受的经济和社会负担,也使桥梁的建设管理面临着极大的风险,因此必须研究全新的桥梁全寿命设计方法,革新传统设计理念,才能从根本上改变目前桥梁耐久性差的状况。为此交通运输部国家西部交通建设科技项目办设立了“桥梁工程全寿命设计理论与方法导则”的研究课题(编号:2004-318-822-25),并由中交公路规划设计院有限公司、同济大学和长安大学进行联合研究,长安大学耿刚强教授主持子课题七的研究工作,主要是探讨桥梁钢结构(含防腐涂层)的大气腐蚀失效机理及其寿命预测。

伴随着经济的发展,国内的环境污染也越来越严重,工业化和城市化过程导致的大气污染,使得大气环境的腐蚀性发生了显著变化,每年因腐蚀造成的经济损失约占当年国民经济生产总值(GDP)的 1%~5%,其中半数以上为大气腐蚀所致^[1]。据美国高速公路管理局 1998 年统计资料,美国境内州级和国家级桥梁 279543 座,其中因腐蚀不合格需要维修的桥梁 68466 座,腐蚀率占 24.5%;城镇间桥梁 309792 座,腐蚀率 35.4%。据统计,钢桥的防腐蚀涂装及维修费用将占钢桥建设总费用的 20%以上^[2]。

钢桥的腐蚀,首先是从其防腐蚀涂层的腐蚀失效开始的,对于钢桥防腐蚀涂层的腐蚀失效规律及其保护寿命的研究,在当前的新环境形势下,具有十分重要的应用意义。我国的大气腐蚀性如何?当前大气腐蚀对涂层的作用效果如何?如何预测钢桥防腐蚀涂层在大气腐蚀环境下的保护寿命,为钢桥的防腐蚀涂装提供准确的依据?为了快速评价涂层老化的性能,如何有效的在室内模拟自然条件进行涂层的老化研究,找出人工加速老化和自然暴晒老化的相关性,这些都是亟待需要解决的问题,问题的解决也将为桥梁工程全寿命设计提供技术参考依据。

1.2 大气环境下桥梁钢结构防腐蚀现状

1.2.1 大气腐蚀的概念及类型

材料及其制品是国民经济和国防建设中的重要组成部分,任何材料都有一定的使用

寿命，随着时间的流逝，它们都将受到不同程度、不同形式的损坏。材料的损坏形式是多种多样的，但最常见、最重要的损坏形式是断裂、磨损和腐蚀^[3]。材料腐蚀是指由于其受到周围环境介质的化学、电化学作用而遭到损坏的现象。其中，又以大气环境中的腐蚀最为严重^[4]。桥梁长期暴露在空气中，由于空气中的水分、氧气和腐蚀介质（如雨水中的杂质、烟尘、表面沉积物等联合作用）的化学和电化学作用而引起的金属腐蚀现象称为大气腐蚀。受太阳光紫外线、热辐射的影响，空气中温度和湿度的联合作用，使非金属材料的分子键发生裂解、分解，引起外观、力学性能、物化性能劣化的现象，称为大气老化腐蚀。桥梁中钢铁材料的腐蚀属于电化学腐蚀，主要发生以下 5 种腐蚀：

(1)均匀腐蚀 均匀腐蚀是相对局部腐蚀而言，是指在整体表面上发生均匀减薄的腐蚀。桥梁钢结构、钢护栏在大气、水中的腐蚀基本上属于此类腐蚀。

(2)点蚀 点蚀又称小孔腐蚀，其特征是在金属表面的局部地区，出现向纵深处发展的腐蚀小孔，而其余地区不腐蚀或腐蚀很轻微。碳钢在含有 Cl^- 等活性阴离子的水中会发生点蚀。如广东某斜拉桥拉索断裂，主要就是由于 Cl^- 点蚀造成的。

(3)缝隙腐蚀 金属部件（铆接、螺栓连接、螺钉接头等）在介质中由于金属与金属或金属与非金属之间形成特别小的缝隙，使缝隙内介质处于滞留状态，引起缝隙内金属的加速腐蚀，称为缝隙腐蚀。一般发生在处于腐蚀液体中的金属表面或其它屏蔽部位，是一种严重的局部腐蚀。经常发生于金属表面缝隙中。桥梁结构非常复杂，金属孔隙，密封垫片表面，螺丝和铆钉下的缝隙内等，都会有溶液的积留而引起缝隙腐蚀。如重庆某彩虹桥断裂倒塌的主要原因之一是吊杆上部铆接处水泥灌浆不满，铆接处缝隙发生腐蚀，造成吊杆断裂。

(4)应力腐蚀 应力腐蚀是指金属材料在固定拉应力和特定介质的共同作用下所引起的腐蚀破裂，通常以 SCC（Stress-Corrosion-Crack）表示。金属应力腐蚀破裂只在对应力腐蚀敏感的合金上发生，纯金属极少产生。合金的化学成分、金相组织、热处理对合金的应力腐蚀破裂有很大影响。处于应力状态下，包括残余应力、组织应力、焊接应力或工作应力在内，可以引起应力腐蚀破裂。对于一定的合金来说，要在特定的环境中才会发生应力腐蚀破裂。应力腐蚀断裂之前往往没有先兆，因此容易造成灾难性的事故。

(5)腐蚀疲劳 金属材料在交变应力与腐蚀介质共同作用下产生的腐蚀，称为腐蚀疲劳。腐蚀过程中，交变应力和腐蚀相互促进，加速了裂纹的扩展。1967 年 12 月，位于美国西弗吉尼亚州和俄亥俄州之间的俄亥俄大桥突然塌入河中，事后发现是由于钢梁因应力腐蚀和腐蚀疲劳而产生裂缝所致。

1.2.2 国内外钢桥梁防腐发展的历史

钢结构由于腐蚀造成的事故危及到结构的安全运行，腐蚀引起的灾难性事故屡见不鲜，特别是焊接钢结构和承受较大应力状况下的钢结构，由于在应力作用下，腐蚀将大大的加速，桥梁钢结构的腐蚀防护日渐成为人们关注的课题。

(1) 钢结构桥梁的防腐蚀方法

1) 耐候钢

耐候钢（WS）是指通过添加少量合金元素(如Cu、P、Cr、Ni等)，使其在大气中具有良好的耐腐蚀性能的低合金高强度钢。作为一种高效钢材，它的耐大气腐蚀性能为普通碳钢的2~8倍，并且使用时间愈长，其耐候作用愈突出。由于耐候钢可以在一些环境下直接使用，而无需进行涂漆等表面防护处理，它的开发与腐蚀研究一直是钢铁研究的一个热点。耐候钢除具有良好的耐候性能外，还具有优良的力学、焊接等使用性能。

耐候钢的研制起源于欧美，早在1900年，欧美的科学家就发现Cu可以改善钢在大气中的耐候性能。1916年，美国就对260种钢在不同地带进行了大气曝晒试验，同时美国试验和材料学会(ASTM)开始了大气腐蚀的研究。30年代美国钢铁公司首先成功研制了耐腐蚀高抗拉强度的含Cu低合金钢-Corten钢，并在60年代不涂漆直接用于建筑和桥梁，随后各国相继进行了仿制和改进，基本上都是在Corten钢的基础上调整部分元素。

归纳起来，世界各国对于耐候钢的研究大致可以分为三个阶段：①20世纪30年代到60年代，人们主要关注合金元素对钢铁材料抗大气腐蚀能力的改善作用；②60年代到90年代，对耐候钢的抗大气腐蚀机理、锈层形成的热力学和动力学及锈层结构进行了广泛的研究，并开始关注环境因素对耐候性的影响及使用过程中应用问题的研究；③进入90年代以来，随着对钢铁性能的要求提高，不少国家提出了新一代钢铁材料研究计划，耐候钢的研究也进入了一个新的时期，很多研究者将目光转向低成本、高强度、高耐蚀性的新一代耐候钢的开发。耐候钢相对于碳钢来说具有良好的耐大气腐蚀性能，主要原因是经过长期大气暴晒，在其表面上形成了稳定致密的保护性锈层，阻碍了腐蚀介质的进入；而在碳钢表面形成的锈层疏松，且有微裂纹存在，故对基体不能起到保护作用。耐候钢的耐腐蚀性能与其锈层的结构、成分以及电化学行为密切相关，因此对锈层的研究一直是耐候钢研究的热点。

虽然我国从改革开放起就着手进行大规模桥梁建设，桥梁建设近几年发展也很快，但是桥梁钢结构数量相对较少，耐候钢在桥梁工程中的应用更是还处于空白。

2) 阴极保护

阴极电化学保护的理论基础是铁的电位-PH 图。即当金属达到平衡电位后，再施加阴极电流，金属的电极电位从原平衡电位向负偏移，使金属进入了免蚀区，实现了保护。因为施加的是阴极电流，所以称为阴极保护，施加阴极电流的方法有强制电流和牺牲阳极两种。

下面进一步用图 1.1 所示的极化图说明阴极保护原理。当未进行阴极保护时，金属腐蚀微电池的阳极极化曲线 $E_{O,A}$ 和阴极极化曲线 $E_{O,C}$ 相交与点 S (忽略溶液电阻)，此点对应的电位为金属的自腐蚀电位 E_{corr} ，对应的电流为金属的腐蚀电流 I_{corr} 。在腐蚀电流 I_{corr} 作用下，微电池阳极不断溶解，导致腐蚀破坏。当金属进行阴极保护时，在外加阴极电流 I_1 的极化下，金属的总电位由 E_{corr} 变负到 E_1 ，总的阴极电流 $I_{C,1}$ (E₁Q 段) 中，一部分电流是外加的，即 I_1 (PQ 段)，另一部分仍然是由金属阳极腐蚀电流提供的，即 $I_{A,1}$ (E₁P 段)。显然，这时金属微电池的阳极电流 $I_{A,1}$ ，要比原来的腐蚀电流 I_{corr} 减少小了。即腐蚀速度降低了，金属得到了部分的保护。当外加阴极电流继续增大时，金属体系的电位变得更负。当金属的总的电位达到微电池阳极的起始电位 $E_{O,A}$ 时，金属上阳极电流为零，全部电流为外加阴极电流 $I_{C,外}$ ($E_{O,A}$ C 段)，这时，金属表面上只发生还原反应，而金属溶解反应停止，因此金属得到完全的保护。

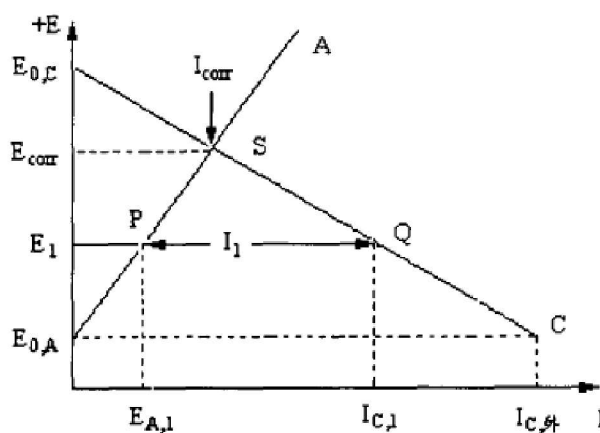


图 1.1 阴极保护原理示意图

由于外加电流阴极保护初期一次性投资比较大，因此在我国的应用还有局限性；牺牲阳极实现阴极电化学保护可以使用重防腐涂装来达到这个目的。

3) 重防腐涂装保护

为了保护钢桥不受腐蚀，延长桥梁使用寿命，国内外常采用涂层进行防腐蚀保护。从最早的单一涂料防腐到现在的重防腐涂装体系和热喷涂长效防腐体系。涂料用于金属

防腐蚀已有数百年的历史，由于它经济易行，适用范围广，现在仍被广泛采用。随着涂装工艺的发展，重防腐涂装已成为钢桥防腐蚀的主流。在重防腐涂料中，无论是国外名牌油漆，还是国内品牌油漆，其防腐涂装工艺和涂料品种都非常相似，即涂装工艺由底漆、中间漆和面漆组成的多层涂装体系，见图 1.2；油漆品种为环氧(无机)富锌底漆、环氧云铁中间漆和环氧聚氨酯、丙烯酸、氟碳树脂等各类面漆等组成，同时涂层厚度一般在 200 μm 或以上。

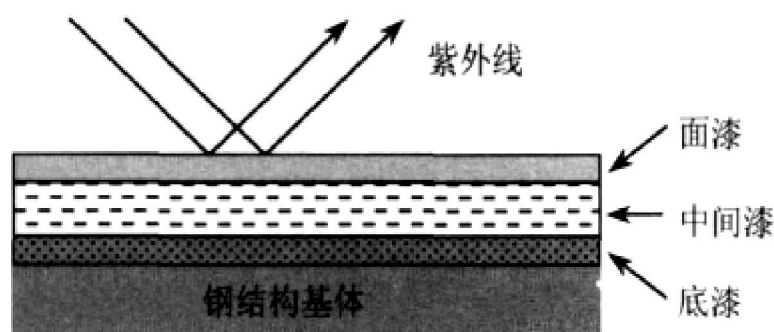


图 1.2 钢结构防腐涂料的三道漆体系

4) 热喷涂长效防腐保护

热喷涂是依靠专用设备产生的热源（火焰、电弧、等离子等），把金属或非金属固体材料加热熔融或软化，并利用热源自身的动力或外加高速气流雾化，使雾化的喷涂材料快速喷射到经过预处理干净的基体表面形成涂层的过程。目前在钢桥防腐蚀保护涂层体系中，主要是喷涂锌、铝涂层加有机物封闭组成的复合保护涂层。金属喷涂最早在 20 世纪 40 年代应用于防腐蚀方面，已经具备了 60 多年的经验。美国焊接学会（AWS）在 1974 年出版了一份经过 19 年测试的报告，测试结果说明大多数涂层可以达 12 年以上的使用寿命。最好的样板至今仍然完好，对裸露金属的保护达到 100%，使用寿命达到了 19 年。喷铝涂层有报道称在海洋环境中保护钢材的测试达到了 34 年^[5]。在现代钢桥建设中，电弧喷涂加有机封闭复合涂装体系已成为最有发展前途的技术，其可以使任何环境下建设的桥梁的防腐蚀寿命提高到 50 年以上，是其它防腐蚀技术无可比拟的，但投入成本相对于单纯的重防腐涂装要高很多。

综合比较而言，使用重防腐涂料对桥梁进行涂装保护是目前最经济易行，适用范围最广的一种防腐蚀手段。

（2）重防腐涂料的发展历史^[6]

涂料作为简单、有效和经济的防腐手段已有数千年的历史。古人用沥青树脂涂在小

船和掩体上用来防水。但是，当时的防腐对象主要是木材，而防腐涂料也仅由几种天然树脂和油料混合而成，涂料的性能受到很大的限制。

由于钢铁材料逐步大规模的应用，防腐涂料开始作为一门科学出现并得以发展。在这方面钢铁桥梁的防腐过程可作为一个典型事例。18世纪40年代建于英国Tee河上的第一座铁桥，由于未加任何防腐保护，于60年后面铁链腐蚀而倒塌，这使人们意识到对钢铁建筑进行防腐保护的重要性。从18世纪末到19世纪末，经过几乎一个世纪的摸索、实践和改进，人们才设计、规定了一套标准的防腐涂装工艺，即安装前先手工除锈、预涂红丹底漆。安装后再涂底漆和由氧化铁红颜料、油料和天然树脂加工成的油漆作为面漆。这套涂料体系已经包含了现代涂装中的一些基本概念，它一直延用到本世纪中期。

第二次世界大战前后，一系列合成高聚物(如酚醛树脂、醇酸树脂、环氧树脂和氯化橡胶等)的出现，使防腐涂料的品种和性能发生了根本的改变。相应地，金属腐蚀与防护理论的发展、机械除锈表面处理的应用、各种辅助材料和助剂的配套作用以及各种涂层性能检测仪器的出现，使防腐涂料得到了重大的发展。与此同时，金属材料 and 混凝土材料等在工程上的应用无论从数量和质量都进入了一个新阶段。以桥梁为例，桥梁由河上发展到江海，甚至有了跨海大桥，这些桥建在环境相当恶劣的海上，盐雾腐蚀严重，为了安全和节约维修费用，防腐涂层必须有更长的寿命，要采用性能更好的涂料和涂装体系。

50年代，铁路钢桥防护油漆是以采用天然原料为主的低档涂料，防护性能差，部分桥梁一年后就出现严重腐蚀。针对这一情况，铁科院先后同全国各大油漆生产厂家进行合作，开发了305锌钡白面漆、红丹防锈漆以及由金红石型钛白粉与长油度季戊四醇醇酸树脂制成的316面漆，并进行了实地涂桥试验，取得了良好的效果。

60年代，铁科院金化所与天津油漆厂再度合作，在原316面漆基础上，针对其采用钛白粉作颜料，颗粒状耐紫外线较差的特点，又开发了由片状锌铅粉作颜料并与长油度季戊四醇醇酸树脂制成的66面漆。因片状锌铅粉能反射紫外线，抗褪色性及抗粉化性比以往任何灰色面漆大有改善，同时由于片状层层相叠，水汽就不易通过，增强了防蚀性能。

70年代，进一步开发出当时具有国际先进水平的灰云铁醇酸磁漆，并在其原料筛选、配方调试以及漆膜耐候性等方面做了大量工作，解决了灰铝锌醇酸磁漆不能耐二氧化硫，不适于行驶蒸汽机车的桥梁上涂装使用的问题。最后于1976年5、6、10月以云铁醇酸面漆调合云铁聚氨酯底漆和红丹防锈底漆，分别正式涂装于南京和武汉长江大桥，保

护寿命长达5年以上，该漆成为我国后来近20年钢桥的主要涂装涂料。

80年代以来，随着交通事业的迅猛发展，各种形式大跨度钢桥被大量采用，对钢桥保护涂装也提出了新的要求，适应这一形势我国已把保护期达20年的钢桥涂料列入重点攻关项目。

现在，环氧富锌、氯化橡胶、无机富锌等系列新型重防腐涂料已广泛在公路钢桥上采用。例如，已建成的具有世界水平的我国南浦大桥、杨浦大桥和正在建设中的举世瞩目的三峡工程所采用的重防腐涂料及其涂装体系，已经达到了与国外接轨的先进水平。在此同时，随着国际交流的日益频繁，欧美的一些技术先进的重防腐涂料品牌相继进入我国，如荷兰的Akzo Nobel、Sigma、挪威的Jotun、丹麦的Hempel等国际知名的涂料公司相继在国内建厂，客观上促进了国内重防腐技术的发展，形成了以金属喷涂和含锌涂料、氟树脂、聚硅氧烷涂料为核心的重防腐技术。

在欧洲和北美地区钢桥的防腐发展过程是：20世纪40年代为普通涂料防腐；50~70年代为重防腐涂料防腐、热浸锌防腐、火焰喷涂防腐、电弧喷涂防腐并存；80年代以后，随着电弧喷涂技术的发展电弧喷涂防腐与火焰喷涂相比涂层与基体结合力高、生产效率高，因而得到广泛应用。

只有在钢结构设计建造时，针对其自身的结构特点和所处的环境条件采用相应的钢结构重防腐技术，同时合理考虑后期的涂层养护，才能确保钢桥的正常使用和长久寿命。

1.2.3 重防腐涂料的特点及分类

(1) 膜厚与寿命的关系^[6]

涂层在腐蚀介质环境下的破坏有多种原因：介质的化学侵蚀，介质的物理溶解和溶胀，介质在涂层中的渗透扩散以及由于配方、施工等因素引起的涂层种种的缺陷而造成涂层局部的破坏等等。这些都将导致涂层鼓泡、分离和龟裂以致最终腐蚀基体。但是，在正常的情况下，正确的选材、设计和施工可最大程度地避免上述引起涂层破坏的可能，而介质在涂层内部的扩散渗透则不可避免地成为涂层破坏的主要原因，在涂层较薄的情况下尤为突出。

根据介质在涂层内的扩散理论，其扩散渗透过程一般均符合Fick定律，通过一系列数学推导和简化，可得到渗透时间与扩散系数和涂层厚度之间的关系式。对于液体介质通过涂层向金属基体进行扩散的情况，即所谓单侧浸泡渗透扩散过程，液体介质渗透到涂层/金属基体界面的时间T为： $T = L^2 / 6D$ ，其中L为涂层厚度，m；D表示液体介质在涂层内的扩散系数，基本上是恒定的，主要决定于涂层和介质的结构及扩散的压力和温

度等参数, $m^2 s^{-1}$ 。上式说明, 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, 与扩散系数成反比, 这就是涂层厚膜化长效性的理论依据。

PVC(Pigment Volume Concentration)为涂层中的颜料、填料的体积浓度, 而CPVC(Critical PVC)为临界颜料、填料体积浓度, PVC与CPVC均指干膜浓度。正常情况下, 涂层中的聚合物树脂基料的数量可足以包覆涂层内的颜料、填料颗粒, 使涂层成为主要由聚合物大分子和颜料、填料组成的连续致密的膜; 而当涂膜中颜料、填料体积增加到某一定值而使树脂基料不足以包覆这些颜料、境料颗粒时, 即达到或超过CPVC时, 涂层的各种性能, 如渗透扩散性、防蚀性、光泽和起泡性以及拉伸强度、延伸率等均会发生突变(见图1.3)。

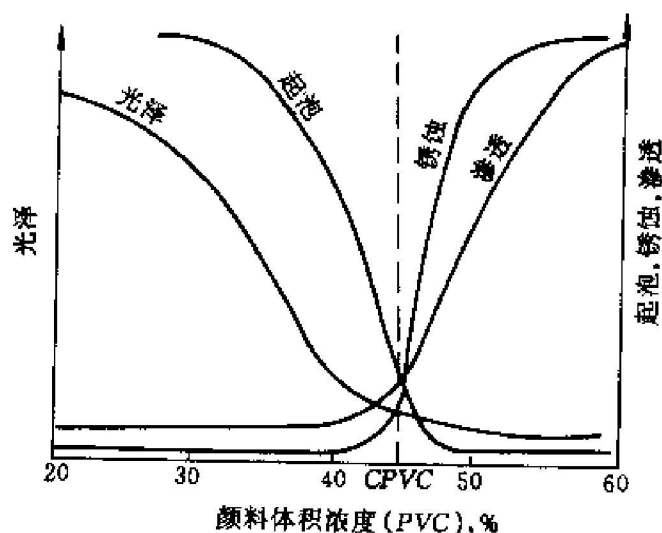


图 1.3 颜料、填料体积浓度与涂层性能的关系

(2) 高性能的合成树脂

传统的涂料大多以干性植物油作为成膜物质, 这些成膜物质由于综合性能较差, 一般不适合用于防腐涂料。目前较普遍应用的三个树脂品种为:

1) 环氧树脂

环氧树脂是目前应用数量最多、重防腐涂料用树脂, 其主要特点如下: ①优良的附着力和低收缩率, 用其配制的涂层有良好的物理机械性能。②对水、中等酸、碱和其他溶剂有良好的耐蚀性和抗渗透性。③固化形种类很多, 在各种施工条件下均有良好的成膜性, 可配成在潮湿、水下和加热等条件下固化的涂料。④能同各种树脂、填料和助剂良好地混溶配制成一系列常用的重防腐涂料, 如厚浆型环氧沥青涂料、厚浆型环氧云母氧化铁涂料和环氧富锌涂料等。环氧树脂用于重防腐涂料的局限有二点: 一是环氧树脂

耐候性较差，易粉化，不宜加工成化工大气用重防腐涂料面漆；二是环氧树脂在较高温度下，承受较强腐蚀介质的能力较差，在这些环境下要用性能更好的合成树脂涂料。

2) 聚氨酯树脂

用聚氨酯树脂加工的涂料具有最优良的综合性能。聚氨酯涂料一般为双组分，即含异氰酸酯基(-NCO)组分和含羟基(-OH)组分。改变二种原料的种类和配比，可形成不同刚度的各种性能涂料，并在加工水性化和无溶剂化涂料方面有较大潜力。聚氨酯树脂涂料与环氧树脂涂料相比有二点不同：①聚氨酯涂料的物理、化学性能与环氧树脂不同。不过在重防腐涂料性能和应用方面，两者有很好的互补性：环氧涂料耐候性较差，而一种用HDI(己二异氰酸酯)作原料的丙烯酸聚氨酯涂料耐候性十分优良，正在成为重大工程选用化工大气重防腐涂料面漆的首选材料，而底漆和中间漆又大多用环氧涂料与其配套；聚氨酯涂料耐油性稍优于环氧涂料，可用于油罐油管内部，有更好的综合性能。②由于聚氨酯涂料里含有少量游离的异氰酸酯基(-NCO)，它易于同大气中的潮气和水分反应并对人体健康有所影响，因此在贮存、施工性能上 and 环境保护方面环氧涂料优于聚氨酯涂料，价格也比聚氨酯涂料便宜。

3) 含氯的乙烯类涂料

这类涂料品种较多，其性能和应用的主要特点为：①多为由热塑性树脂溶解在混合溶剂中配制成的单组分挥发性涂料，一般难以形成高固体分厚膜性涂料。②虽多数品种具有良好的耐水、耐酸、耐碱等性能，但由于涂膜较薄，抗渗透性较差，很少用于设备内部化学介质防腐领域，主要用在化工大气防腐领域，部分可用于水和海水中。③耐温性和耐溶剂性较差。④在应用方面，已逐渐取代传统的油性醇酸涂料和酚醛涂料，成为大气防腐领域的主要涂料品种。其综合性能较好的品种，如氯化橡胶涂料和氯醚涂料已成为化工大气用重防腐涂料的常用品种。但在要求寿命更长的重大防腐工程方面，已逐渐由性能更好的丙烯酸聚氨酯涂料、有机硅丙烯酸涂料和有机氟涂料所取代。

4) 有机氟树脂和新型无机/有机聚合物涂料

在较高温度下几乎可耐大多数强腐蚀介质，其在耐蚀性和耐温性方面，可谓重防腐涂料中的最佳选择。有机氟涂料的主要缺点在于加工成膜性差，其多数品种只能在高温烧结下成膜，并需反复多次，这就大大限制了其使用领域，很难用于涂装大型的设备部件。因此，近年来开发的新型有机氟涂料主要方向是改善其成膜条件，结果出现了能室温固化的FEVE等品种，并已在建筑外墙和化工大气重防腐工程中应用，但由于价格昂贵，其应用面还不广。新型无机/有机聚合物涂料，虽然目前仅在少数国家推广应用，但

它成功地形成了无机材料和有机材料的化学结合，代表了今后重防腐涂料的发展方向。

(3) 化学防锈颜料

这些颜料能与金属基体表面或涂料成膜物中的某些成分起化学反应，从而使金属表面钝化或生成保护性物质。以红丹为代表的铅系防锈颜料和各种铬酸盐颜料是两类最重要的传统防锈颜料。红丹的防锈机理比较复杂，但其防锈性能极其稳定、可靠，是近一个多世纪最主要的防锈颜料。铬酸盐通过其在水中溶解得 CrO_4^{2-} 离子与金属表面作用。形成一层致密的钝化膜，从而抑制金属的腐蚀。铅和镉金属由于易危害人体，同时也造成对环境的污染。理所当然地受到了严格的限制，目前在某些国家已禁止使用。为此开发应用无毒防锈颜料以代替传统防锈颜料成为重要课题。尽管到目前为止还没有一种无毒的防锈颜料的性能能够完全代替传统有毒的防锈颜料，但通过各国的努力，已经找到一些好的无毒防锈颜料并在应用中被逐渐接受。如：1) 磷酸锌($\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)；2) 三聚磷酸铝($\text{AlH}_2\text{P}_3\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)；3) 可进行离子交换的防锈颜料，也称Shieldex防锈颜料。在活跃的无毒防锈颜料的开发应用中，还在不断出现新的品种，如铁酸盐、偏硼酸盐、钼酸盐及其复合物等。

同时，锌粉也是最重要的电化学防锈颜料。用大量锌粉配成的底漆称为富锌底漆。富锌底漆分为以硅酸盐等无机物为粘结剂的无机富锌和以环氧树脂为粘结剂的有机富锌底漆二种。与其他金属相比，锌有其独特的特点，它比铁轻，有良好的延展性，可同铁制成合金，最重要的是其电化学活性(其标准电极电位为 -0.76V)较铁(-0.04V)活泼，因此当同铁放在一起受到腐蚀时，有“自我牺牲”的作用，而使钢铁被保护，防腐蚀机理见图1.4。同时它可被熔融并加工净化成细颗粒的高纯度的锌粉，正是这种锌粉，成为当今重防腐涂料最重要底漆的主要原料。

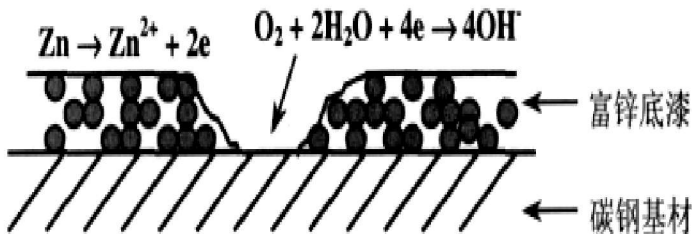


图1.4 富锌底漆的防腐机理

(4) 钢结构桥梁防腐蚀涂层的配套性^[2,7-11]

所有的防腐涂料都是配套使用的，在长期实践中积累了丰富的经验，形成不同的配套体系。选择配套体系时应注意如下几点：1) 所选涂料和配套体系在相似的应用环境下

使用的状况。2)底漆与面漆的配套性，层间附着力指标，是否出现咬底、裂纹等涂料缺陷。3)底漆与面漆之间是否需要中间层，涂料的施工性能、施工方法和基材的适用性。4)涂料道数、时间间隔、干膜厚度、单位面积涂料量等基础参数的确定是配套体系中的重要内容，当然也包括了最佳性能价格比的选择。配套种类如下：

1) 车间底漆

车间底漆发展至今，主要有环氧富锌车间底漆、环氧铁红车间底漆和无机硅酸锌车间底漆等四种类型。其中无机硅酸锌车间底漆，由于其良好的耐热性、突出的防锈性，以及与其它涂层很好的相容性能等已经成为了目前的主流产品。环氧富锌和环氧铁红车间底漆也仍有一定的市场。

① 环氧富锌车间底漆

环氧富锌底漆在20世纪的60年代开始使用，主要是随着现代自动化设备与高性能防锈要求中的冲突中产生的。环氧富锌车间底漆漆膜中含有大量锌粉，高体积比达90%以上，锌粉颗粒相互接触，产生电化学保护作用，防锈性能相当好。高的含锌量在有益的同时，也带来了问题。

② 环氧铁红车间底漆

由于含锌车间底漆在焊接和切割时产生的氧化锌雾气从劳动保护角度来讲是有害的，因此在建造周期短时，可以采用无锌车间底漆，其防锈性能相对低一些。环氧铁红车间底漆由此而产生。它以氧化铁红为主要防锈颜料，有时还加入铝粉加强其防锈性。没有很高的锌粉含量，提高了焊接和切割性能。耐候性很好，比富锌车间底漆稍差。具有良好的耐溶剂和化学稳定性能，这一点比富锌车间底漆要好。对面漆无选择性。

③ 无机硅酸锌车间底漆

无机硅酸锌车间底漆以正硅酸乙酯为基料，配以锌粉，以及其它颜填料，溶剂，添加剂等制成。无机硅酸锌车间底漆的固化成膜依靠正硅酸乙酯吸收空气中的水分水解后缩聚，然后与锌粉及钢材表面活性铁反应生成锌-硅酸-铁的复合盐而牢牢附着于钢铁表面。它具有极强的防锈性，可达9-14个月。机械性能优良，耐热性好，热加工时损伤面少等突出性能，已经成为目前主要应用的车间底漆。最新发展超高温耐热无机锌车间底漆采用超耐热树脂对正硅酸乙酯进行改性，采用了一部份耐热防锈颜料与锌粉共用，在火工校正和电焊时对涂层的烧损面积大大减少，只是价格比传统的无机硅酸锌车间底漆要高出30%左右，推广应用的不多。

2) 防锈底漆

①红丹防锈漆

红丹加入亚麻油是较早使用的防锈涂料。由于红丹中的 PbO 和含油介质氧化而衍生出低分子酸反应，所生成的铅皂具有较强的缓蚀作用，而且铅皂的形成也有助于延缓水汽渗透。亚麻油的表面张力低，即使对微锈的表面仍具有很强的润湿渗透性。所以两者的结合加强了防锈功能。不过亚麻油红丹漆的干燥十分缓慢，在醇酸树脂合成应用于涂料工业后，醇酸红丹漆以其良好的干燥性能得到广泛应用。

②铁红防锈漆

该防锈漆颜料又称氧化铁红 Fe_2O_3 ，性质稳定，遮盖力强，颗粒细微，能在漆膜中起到很好的封闭作用。耐热，耐光性好，对大气、碱类和稀酸的作用非常稳定。常和铝粉等片状颜料，磷酸锌等缓蚀型颜料一起使用，以增强防锈作用。铁红是非常重要的—种防锈颜料，绝大多数的涂料都开发有铁红防锈漆，如醇酸铁红防锈漆、氯化橡胶铁红防锈漆和环氧铁红防锈漆。甚至在某些环氧富锌底漆中，都以铁红作为重要辅助防锈颜料。

③云铁防锈漆

云母氧化铁(MIO)为片状颜料，在涂膜中和底材平行重叠排列，可以有效地阻止腐蚀介质渗透。对阳光反射能力强，减缓涂膜老化。不仅防锈性能好，也可应用在面漆中提高耐候性。云铁可以在很多种树脂中使用，因而开发出了多种防锈漆。1976年，酚醛云铁底漆和醇酸云铁底漆开始在南京和武汉长江大桥上得到应用，总的膜厚度达到 $200\mu\text{m}$ 以上，而且底材的处理也开始使用喷射处理。法国巴黎的艾菲尔铁塔，多年来—直使用醇酸云铁防锈漆作为维修保养漆。氯化橡胶云铁防锈漆—直是与氯化橡胶铁红防锈漆相配合使用于港口机械上面。环氧云铁防锈漆的面世，取代了上述醇酸/酚醛防锈漆，应用于现代重防腐钢结构上面，缺点是云母氧化铁(MIO)颜料存在严重沉淀的质量问题，现在环氧云铁主要是作为中间漆使用，我们在下面会具体介绍—涂品种。

④富锌漆 (Zinc Rich Primer)

早在150多年前，人们就用熔融的锌浸镀在钢铁表面来保护钢铁，这种用—种金属保护另—种金属的方法—直沿用至今。但是真正将锌粉配成涂料，是近—个世纪之后的1930年，制成了用加热方法固化的无机富锌涂料。接着于本世纪50年代，又制成了人们目前普遍使用的冷固化无机富锌涂料。人们曾用加热固化的无机富锌涂料，于1942年首次大规模应用到402km (250英里) 长的输油管线上。尽管该管线途经严酷腐蚀的海洋环境，但无机富锌涂料经过50多年的考验，时至今日，其涂膜仍十分完好，即使焊缝、铆

钉处，也未出现严重的腐蚀现象。作为重防腐涂料的富锌底漆，必须满足二点配套要求：①由于底漆中的锌粉要同钢铁紧密接触，才能发挥其电化学的保护作用，因此对基体表面的处理要求严格，必须进行喷砂处理；②富锌底漆通常较薄，并易受外部环境介质影响，一般不单独使用，必须配以适当的中间漆和面漆，以达到规定的厚度。

此外，由于富锌底漆的良好耐蚀性和可焊性，目前也普遍用于车间底漆，也称钢材预处理底漆或保养底漆。涂有保养底漆的钢板或结构件在预处理、切割和焊接时，不发生锈蚀，待结构安装完毕时，无需喷砂，只需用水清除表面污物，就可进行下道底漆或面漆的涂装。

富锌底漆在钢结构防腐方面，目前主要有3个重要类型：环氧富锌底漆、醇溶性无机富锌底漆和水性无机富锌底漆。与环氧富锌底漆相比较，无机富锌底漆在耐热、耐溶剂、耐化学品性能以及导静电方面有着更为优异的性能。

无机富锌底漆的施工要求很高。钢材表面必须喷砂到Sa2.5，而水性无机富锌底漆最好喷砂到Sa3.0。醇溶性无机富锌底漆的固化是通过吸收空气中水分进行水解缩聚反应来完成的，因此无机富锌底漆在喷涂后，空气中的相对湿度最好保持在65%以上。水性无机富锌底漆利用空气中的二氧化碳和湿气与硅酸钾进行反应，在生成碳酸盐的同时，锌粉也同硅酸钾充分反应成为硅酸锌高聚物，其固化受温度和湿度的影响较大。无机富锌底漆必须在完全固化后才能涂覆下道漆，否则会引起涂膜层间分离。

无机富锌底漆表面呈多孔性，要求使用专门的封闭漆或采用雾喷技术。无机富锌底漆对于漆膜厚度有着严格的要求，过高的干膜厚度会导致漆膜开裂，醇溶性无机富锌底漆通常认为膜厚125 μm 以下是安全的，水性无机富锌底漆膜厚度可以高至150~200 μm ，这取决于涂料厂家的配方。水性无机富锌涂料以水和溶剂为稀释剂，不含任何有机挥发物，无毒，无闪火点，对施工人员的损害明显低于溶剂型无机富锌涂料，对环境污染小，VOC为零，没有火灾危险，在施工、贮存和运输过程中较为安全。

环氧富锌漆的施工要求简单得多。环氧富锌采用固化剂来完成固化过程，而且它的重涂间隔相当短，在23 $^{\circ}\text{C}$ 时，只要1.5~2h即可涂覆中间漆。对于局部的漆膜破损，由于环氧树脂具有很好的附着力，因此环氧富锌底漆可以在打磨的表面作为修补底漆使用，而无机富锌底漆则因为它的附着力差，必须在喷砂表面使用，因此不适宜作为修补底漆，环氧富锌底漆的典型结合力可以达到无机硅酸锌底漆的两倍。无机硅酸锌漆除了用作重防腐底漆外，还可以作为钢结构中栓板的防锈防滑涂料，摩擦系数不低于0.45。

3) 封闭漆和中间漆

封闭底漆的主要作用是对底材或底漆进行封闭。由于无机硅酸锌中富含锌粉，其粒子存在着空隙，当直接使用厚浆型漆进行覆盖时，就会使得锌粉粒子间的空气从穿透漆膜逸出，造成针孔现象。解决办法之一就是使用封闭漆。在无机硅酸锌漆固化后，使用渗透力强的环氧类封闭漆，薄喷 25~30 μm ，迫使空气逸出。这种封闭漆通常可以由后道环氧中间漆稀释后进行喷涂。有些公司有专用的封闭漆用于无机硅酸锌涂料表面。用于金属喷涂层如喷锌或喷铝层的封闭漆，可以参考使用无机硅酸锌表面的封闭涂层。也可以使用后道漆进行薄雾层喷涂法。环氧云铁防锈漆是常用品种，另外还有专用于金属喷涂层的底漆，既能起到封闭作用，又能起到底材与下道漆的连结作用，增加附着力。

在桥梁重防腐涂料体系中，通常选用环氧云铁作为中间漆，其中相互交错的层片状的云铁(MIO)会有效地阻滞水分、氧分子的渗透，对太阳的紫外线也具有反射作用，从而使环氧中间漆具有更好的阻隔保护功能，如图 1.5 所示。另外，云铁会在涂料表面形成一定的粗糙面，能够延长涂覆面漆的时间窗口，改善其涂覆的性能。对于云母氧化铁在环氧云铁中间漆内的含量，也有一定的要求，根据英国标准 BS4652(1995)，要达到颜料总比例的 80% 以上。但是这并不意味着涂层中含有越多的云铁，其性能就越好。过多的云铁会降低环氧中间漆的粘结力，从而降低涂层系统的整体性能。环氧云铁也提高了整个涂料配套方案的长期重涂性，使它适合于在车间内涂装后，然后把钢结构运送到现场拼接后再修补而后重涂面漆。

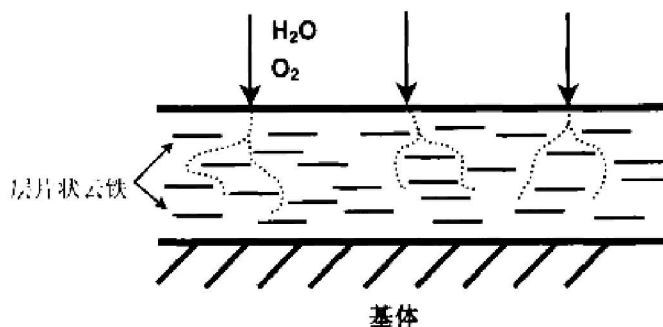


图 1.5 相互交错的层片状云铁的阻滞作用

4) 面漆

①醇酸面漆

醇酸面漆的光泽好，耐候性较强，20 世纪 60、70 年代被广泛用于桥梁用面漆。常用的采用干性油改性的长油度季戊四醇苯二甲酸酐醇酸树脂为漆料的醇酸面漆硬度稍差，光泽不强。中油度醇酸树脂面漆的漆膜光泽和机械强度都比上述长油度醇酸面漆为好，常见品种为我国传统的 C04-2 各色醇酸磁漆、C04-4 醇酸磁漆（以苍耳子油为原料）。

醇酸树脂面漆主要与同类底漆配套，在紫外线照射下醇酸面漆会出现变黄和粉化，只可用于轻微腐蚀的环境，不适于在腐蚀因素复杂和潮湿环境下长期使用。醇酸树脂漆不宜与环氧漆配套，容易出现因附着力不好而导致的脱落。经过有机硅改性的醇酸漆耐候性能可提高 50%，这是因为有机硅改性的醇酸漆既保留了醇酸漆室温固化和涂膜物理机械性能好的优点，又具有了有机硅树脂耐热、耐紫外线老化及耐水性好的特点，综合性能有了很大提高。

②氯化橡胶/丙烯酸面漆

氯化橡胶面漆干燥快，与氯化橡胶底漆附着力好。漆膜坚韧，耐水性及耐干湿交替性能好。重涂性能良好，可低温施工，易于保养。早期的桥梁，包括其它钢结构，氯化橡胶面漆是主要的重防腐面漆。由于氯化橡胶生产时采用四氯化碳，故而现在它的应用受到了限制，有着淘汰的可能，而丙烯酸面漆正在取代了它的应用地位。丙烯酸面漆性能相类似于氯化橡胶面漆，而且漆膜丰满，保色保光性能更好。氯化橡胶和丙烯酸面漆除了和氯化橡胶底漆，乙烯类底漆配套外，还可以和环氧底漆配合使用，使面漆易于保养。

③环氧面漆

与环氧底漆配套使用，漆膜坚韧耐磨，寿命较长，耐水、耐油、耐化学品等各项性能突出。但施工时受温度限制，不能低温施工。作为双组份涂料，使用较为麻烦。环氧面漆户外耐候性差，会粉化失光影响装饰性，但是对保护性能影响并不太大。一些厂家已经有无最大涂装间隔的环氧面漆应用，例如 SIGMA CM 环氧涂料，但是其耐化学性能有所下降。

很多厚浆型环氧涂料，已经作为不需要很好装饰性的面漆在结构件内部或室内环境中使用，因为这些地方不会受到太阳紫外线的照射，所以无须担心漆膜会粉化。

④聚氨酯面漆

聚氨酯面漆与环氧面漆相比，漆膜同样坚硬耐磨，耐化学品和耐溶剂性能优良。而且可以低温施工。现在的聚氨酯面漆都采用的HDI缩二脲作为固化剂，漆膜不泛黄，耐候性相当好。用含有苯环的芳香族聚氨酯制成的面漆容易发黄，不含苯环的脂肪族聚氨酯面漆耐候性很好，在工业防腐中，单独使用聚氨酯面漆的很少，通常都用丙烯酸对聚氨酯进行改性。丙烯酸改性的聚氨酯面漆，最小重涂间隔比一般的聚氨酯面漆缩短，而且无最大重涂间隔。它与富锌底漆和环氧厚浆型中间漆配套，是目前在桥梁和其它钢结构方面应用最为广泛的高装饰性高耐候性聚氨酯面漆。

⑤氟树脂面漆

1946年,美国杜邦公司首先研制了第一个氟树脂涂料产品—特氟隆,在不粘锅涂料中获得广泛应用。其缺点是:结晶度高、不溶于有机溶剂,需要420℃高温烧结成膜。1965年,美国Pennwalt公司和Elf Altochem公司研究成功半结晶性聚偏二氟乙烯涂料,商品名为Kynar500。该涂料不能常温固化,烧结温度仍高达240℃,常规有机溶剂仍不溶,涂层薄且容易出现针孔。此后,氟树脂在涂料方面的研究和应用得到肯定,特别是1982年,日本旭硝子公司研究开发了以三氟氯乙烯为主要单体,通过与其他功能性单体(如含乙烯基醚、-OH、-COOH等官能团的单体)的四元共聚物,使氟树脂及涂料由热塑性进入了热固性(交联反应型)的时代,使室温固化氟树脂涂料广泛应用于多种领域,在建筑业外墙涂料应用中居首位,其中最成功的是三氟氯乙烯-乙烯基醚共聚物(FEVE,由氟乙烯单体)涂料,商品名为Lumiflon。20世纪90年代,美国华盛顿州海军研究室的Robert F B研究成功聚四氟乙烯-含氟多元醇涂料,可以常温固化。另外,为了满足高温场所的防腐及防护要求,研究开发了氟硅树脂和涂料^[12]。

以FEVE聚合物为树脂的氟树脂面漆,它与传统的PVDF不同,分子结构中选择了乙烯基醚官能团,改善了氟树脂的溶解性,进而提高了涂料的流平性。氟树脂面漆的耐候性能非常好,超过了丙烯酸改性聚氨酯面漆,它的高耐候性来源于C-F键,氟碳涂料在日本的水工、桥梁应用较多,常用的涂装体系为:无机富锌底漆+环氧底漆+氟碳中间漆+氟碳面漆。该体系在海洋环境使用10年,光泽没有明显变化,不过价格较贵,近年在海上桥梁等相当严酷的环境下作为免维修面漆使用。

⑥工程硅氧烷涂料

硅氧烷的名字来自于Si-O-Si键,已经成为正式的科学术语。聚硅氧烷是以Si-O键为主的聚合物,硅氧键使得它们可以耐大气中的氧气和大多数氧化物的作用。聚硅氧烷的Si-O键键能高达445kJ/mol,大大高于有机聚合物典型的C-C键的键能358kJ/mol。这意味着需要更强的活化能才能破坏聚硅氧烷聚合物。因此,聚硅氧烷面漆具有天然的耐大气和化学性破坏的性能。

聚硅氧烷进行有机改性后形成的无机-有机聚合物,面漆耐候性是目前最佳的,而且它的固含量高,符合环保要求,没有最大涂装间隔。在涂层系统中,聚硅氧烷聚合物面漆可以取代中间漆和面漆,从而使三道涂层系统全并为两道涂层系统。第一代是环氧聚硅氧烷面漆,它有着突出的物理和化学性能,如耐蚀性、保色保光性、长效性、很好的成膜性能以及溶剂的挥发控制等方面都有突出表现。第二代为丙烯酸聚硅氧烷面漆,

户外耐候性能高于脂肪族聚氨酯涂料，其耐候性能超过聚氨酯涂料 3~4 倍。

1.2.4 钢桥防腐蚀涂层大气腐蚀的影响因素

(1) 气象因素

大气中的气候因素直接影响着涂层的腐蚀作用，其中包括大气中的日照时间、气温、相对湿度、降雨量等因素。

1) 日照时间

日照时间对于高分子材料和涂层的大气腐蚀有重要影响：日照时阳光紫外线能促进高分子材料的老化过程，日照时间越长，高分子材料老化速度越快。而且随着时间的延长紫外光照射还能引起涂层吸水率、 SO_2 吸附率及空隙率增加，加速涂层老化^[13]。

2) 气温

大气温度及其变化是影响大气腐蚀的又一重要因素。因为它能影响涂层表面水蒸气的凝聚、水膜中各种腐蚀气体和盐类的溶解度、水膜的电阻以及腐蚀电池中阴、阳极过程的反应速度。温度对大气腐蚀的影响还与大气中相对湿度有关。当环境中的相对湿度低于金属临界相对湿度时，温度对大气腐蚀的影响较小；但当相对湿度达到金属的临界相对湿度时，温度的影响就十分的明显。按一般化学反应，温度每升高 10°C ，光化学反应速度增高 1 倍；并且温度的升高使水在涂层中渗水率加快，高分子及其链段的热运动能随之增大，使涂层中出现更多的空隙和自由体积。

3) 相对湿度

相对湿度是指在某一温度下空气中的水蒸气含量与该温度下空气中所能容纳的水蒸气的最大含量的比值。由于大气腐蚀主要是一种薄水膜下的电化学反应，空气中水汽在金属表面发生凝聚而生成水膜和空气中氧气通过水膜进入涂层表面是发生大气腐蚀的基本条件。而水膜的形成是与大气中的相对湿度密切相关的，大气中相对湿度不仅影响着水膜的厚度，湿度大小的波动还影响着水膜厚度和干湿交替的变化频率。大气中的相对湿度被认为是影响大气腐蚀的最主要因素之一^[7]。

4) 降水量

降雨对大气腐蚀具有两种主要影响。一方面，由于降雨增大了大气中的相对湿度，延长了润湿时间，同时因降雨的冲刷作用破坏了腐蚀产物的保护性，加速了涂层大气腐蚀；另一方面，降雨还能冲洗掉涂层表面的灰尘等各种污染物而减缓腐蚀。水分还能直接对材料起降解化学反应，当聚合物结构被辐射能量改变时，以化学方式吸收的水分在

循环作用中将促进表面材料的实际分解释放。

(2) 大气污染因素

大气的主要成分是不变的，但是受污染大气中含有的硫化物、氯化物（其组成见表 1.1），海洋大气中的盐粒子等对金属在大气中的腐蚀有重要影响^[14-15]。

1) 海盐粒子量

可溶盐的影响主要有 3 个方面：增加 H_2O 通过涂层渗透的动力；提供传导腐蚀电流的离子；某些离子可能对腐蚀反应起催化作用。

表 1.1 大气污染物的主要组成

气体	固体
含硫化合物： SO_2 、 SO_3 、 H_2S	灰尘
氯和含氯化合物： Cl_2 、 HCl	$NaCl$ 、 $CaCO_3$
含氮化合物： NO 、 NO_2 、 NH_3 、 HNO_3	ZnO 金属粉
含碳化合物： CO 、 CO_2	氧化物粉煤灰
其它：有机化合物	

2) 二氧化硫量

大气污染物 SO_2 进入水汽中的酸性成分 (SO_4^{2-})，在日光、温度参与下，长期作用材料，会加速涂料、油漆等高分子有机聚合物的聚合交联链的断裂，造成材料表面光学性能和机械性能变坏，最终导致涂料出现裂纹、脱落；并随着涂料的不断老化，水汽中的酸性物质可通过有机漆膜表面细小微孔进入漆膜内部，在金属基体表面产生电化学反应作用，使漆膜生锈、起泡而损坏，从而缩短了涂层的使用寿命^[16]。

在大气环境中有机涂层不是单因素作用导致老化，有时候在几个因素相互促进作用下发生老化。在研究有机涂层老化机理过程中除了考虑以上因素之外，其他因素也需要综合考虑，这样实验数据才更科学。

1.2.5 钢结构防腐蚀涂层在大气环境下的病害

外界的强大影响，如温差、磨蚀、太阳曝晒、紫外线、风雨、潮气、化学品、烟雾、接触腐蚀、微生物影响和阴极保护等等，都会造成涂层的老化或者产生缺陷^[17-18]。

(1) 粉化

粉化严格的来说，是一种表面现象，主要是因为阳光中的紫外线造成的，照射不到阳光的背阴面涂料则不易粉化。然而，空气的湿度、氧气和污染大气等，都影响了粉化的过程。这些与树脂的反应，导致它们分解，仅留下颜填料在表面，就如粉尘一样。

(2) 渗色

在含煤沥青的涂料，如环氧、乙烯、聚氨酯等，如果用白色或浅色涂料作为面漆，沥青就会渗出来，而留在表面上。这种焦油或沥青总是会移动表层，引起面漆变色。有时，即使是使用过几年的旧涂层进行喷砂处理后，还会发生这种情况。有些焦油会留在钢板上，当涂以白色或浅色面漆时，渗色又产生了。在阳光下，渗色现象特别快。修正并不太容易，变色的部位可以用含铝粉的涂料进行封闭。

（3）变色

涂料在施工后不久，如果产生褪色、渗色、变色等现象，就会破坏涂料的美观装饰性。当然，这时的涂层已经受到了损害。树脂往往是产生变色的主要原因。比如，环氧树脂和亚麻仁油容易泛黄变暗，芳香族聚氨酯也容易在阳光照射下变黄。颜料也会引起颜色的变化。比如，含铅涂料，在含硫化物的大气中会变深、变黑。防污涂料中氧化亚铜在含硫的水质中也会发生黑变。橙色颜料比较活泼，易发暗会变成深棕色。其他的黄颜料可能趋向于变灰或变白。

（4）起泡

起泡是一种常见的涂料缺陷，里面有时是干的，有时是液体。起泡有大有小，形状为半球形。其大小通常跟底材的附着力强度，和涂层间的结合强度，以及气泡或水泡那的压力有关。有时起泡发生在涂料系统和底材之间，有时发生在涂层之间。而且，有时起泡还会发生在单一涂层内。这主要是在漆膜中含有空气或残留溶剂，有时两种情况都有。但并不如另外两种情况那样发生的多。

（5）剥落

剥落通常是因为不良的表面处理，底材或涂层内有污物，如，灰尘、脏物、油脂、或者化学物质等，两道涂层间的固化时间超过或产生了粉化。剥落类似于脱皮，例外之处就是剥落的涂层硬而脆，可以从底材上撕下。一旦涂层开裂，边缘会从底材上卷起，就会产生剥落的可能。

（6）开裂

在很多情况下，开裂使涂料本身的配方的原因，以及漆膜老化和风化造成的。漆膜的开裂可以细分为：细裂、开裂和龟裂。细裂使漆膜表面上的微小裂纹。这是一种表面现象，还没有渗入整个涂层的深度。细裂通常是因为涂层表面受到压力，很多情况下，是配方设计的原因。大多数情况下，细裂的产生是由于树脂和颜料的搭配不当造成的。虽说细裂没有深入到底材，但是由于气候的变化，风雨冷热等会导致表面细裂进一步的恶化。涂层发生开裂时，有两种情况，即涂层中的开裂和到达底材的裂纹。当涂膜表面

收缩的速度远大于本体时，即在表面应力的作用下，涂层就会开裂。如果硬而韧的涂料在柔软的涂层上时，开裂就产生了。如果涂层中应力超过了涂层本身的强度，造成的开裂使极其严重的，它会穿过涂层直达底材。很多时候，这种开裂是涂层老化的结果。涂层的膨胀收缩、润湿干燥等作用，当然也是主要的原因。比如，有时胺固化环氧树脂涂的很厚，涂膜的应力随固化的继续也就越大，由于温度变化而造成热胀冷缩，涂层就会产生开裂。龟裂是最严重的涂层开裂现象，有时会直接穿透涂层到达底材，当然，这里就是腐蚀产生的源头，然后整个涂膜就会从底材上大片剥落。

（7）点蚀

点蚀通常在涂料使用很长时间，并接近其使用期限时出现。但是，如果由于施工不当或者配方不当，施工几天后就会出现点蚀。这个问题在车间底漆施工或者使用无机富锌涂料作为的一道底漆时，特别容易发生。含锌量低的环氧富锌底漆或无机底漆，因为使用了大量的其他颜料来遮蔽锌粉的颜色，锌其实起不了主要的抗腐蚀作用。漆膜喷涂的较薄，喷砂处理时，如果粗糙度相对较大，甚至在 100 μm 以上，湿度又高，在粗糙度的波峰处，就会出现点蚀。

（8）漆膜分层

漆膜间的分离时常见的漆膜弊病。常见于旧涂层进行维修涂装时，因为旧漆膜的粉化或上面的灰尘等杂质都会影响附着力，或者因为旧涂膜的固化，新涂装不能溶化渗透表面而造成流挂的附着力不佳。新旧涂层的不相容也是一个重要的原因。涂料如果涂的太厚，不但会引起与底材间的脱落，还会导致涂层之间附着力问题。当涂层中的收缩应力超过了涂层的附着力时，加上温度的变化，涂料自己就把自己拉开了。

（9）早期锈蚀

早期锈蚀是指乳胶漆在表干后，在高湿条件下发生的斑点锈蚀。乳胶漆发生早期锈蚀与其成膜过程有关。乳胶漆的成膜过程靠乳胶粒子凝结实现。由于水分蒸发，粒子与粒子接触，接着在表面张力和毛细管力的作用下，使粒子一粒子发生形变，最后在乳胶粒子中发生高分子链的扩散，是膜变硬。早期锈蚀是在干燥速率减慢和水溶性铁盐经漆膜浸出的条件下发生的，如果在乳胶干燥过程中不存在潮湿条件，便不会发生早期锈蚀。钢材表面的活性对早期锈蚀有影响，活性大的表面，早期锈蚀严重。在油漆配方中加入可溶性缓蚀剂，可成功的防止早期锈蚀。

1.3 国内外防腐蚀涂层的失效机理研究进展

目前，各地区各行业应用涂层对桥梁、钢结构、架空管道等进行保护是非常普遍的。

然而暴露在大气中的涂层(特别是有机涂层)使用一段时间后就会出现失光、褪色、泛黄、剥落、开裂甚至脱落等现象。而且在不同地区同一种涂料的破坏程度是不同的;在相同的地区不同的涂料甚至不同的涂层结构其破坏程度也是不同的。由此可以看出,大气环境和涂层本身的性质决定了涂层的使用寿命。不论破坏的形式是一种还是多种,破坏的程度如何,不论破坏的因素是一种还是多种,所起的作用如何,最终体现在涂层本身就是涂层的寿命问题—即涂层的老化问题。因此,加强对有机涂层破坏机理和应对措施的研究,对延长涂层使用寿命具有非常重要的意义。

有机涂层老化的主要原因通常是指太阳辐射、环境温度和环境湿度;次要原因是指空气污染、生物现象、酸雨、风沙等,这些因素的综合作用导致了涂层的老化。涂层老化的类型很多,表现形式也多种多样,目前主要有涂层的光降解、水降解、介质的渗透、湿附着力和起泡机制等5种学说来解释说明涂层老化失效的机理。

1.3.1 涂层的光降解学说

在常温环境使用的涂料主要的老化方式为光氧化降解。由于太阳辐射起到了决定性的作用,因此通常把光老化作为研究重点。

(1) 地面太阳光的组成

光是一种电磁波,具有微粒性和波动性双重性质,微粒的最小单元是光子,光子具有能量。到达地面的太阳光是由不同波长的光组成的,光波范围大约在290~3000nm之间,其组成见表1.2。

表 1.2 地面太阳光的组成

波长/nm	290-320	320-360	360-480	480-600	600-1200	1200-2400	2400-4000
比例/%	2.0	2.8	12.6	21.9	38.9	21.4	0.4

太阳光通常可分为3个主要波长范围:紫外线(波长200~400nm)、可见光(波长400~720nm)和红外线(720~2500nm)。其中紫外线按波长的长短又可细分为短波UVC(200~290nm)、中波UVB(290~320nm)和长波UVA(320~400nm)。同温层的臭氧吸收并基本消除低于295nm波长的所有辐射能量。因此到达地面的紫外线实际上只有中波UVB和长波UVA,正是这两种波给地面暴露在大气中的有机物带来了极大的破坏。

若高分子链吸收的能量大于键的离解能时,就会发生分子链断裂。紫外线在太阳光中所占的比例并不高,但它的辐射能量却很大,紫外线具有的能量为314~419kJ/mol,一般的化学键离解能为167~418kJ/mol,只有较少的一些化学键键能高于紫外线的光能。因此,紫外线足以使很多高分子的单键发生断裂,进而导致高分子材料老化降解。表1.3~1.4

分别列出了太阳光中部分光波所对应的能量及常见的化学键能。

表 1.3 光的波长和能量

波长/nm	200	290	300	350	400	500	700
光能量/KJ..mol ⁻¹	598	418	397	340	301	238	171

表 1.4 常见化学键能

键 型	C-F	O-H	C-H	C-O	C-C	C-Cl	N-N
离解能/KJ..mol ⁻¹	485.9	462	413	314-335	347	326	158

由表中数据可以看出：紫外线能破坏有机物中的C-H、C-O、C-C等键。特别指出，不是分子吸收的所有光能都用于引起分子的化学反应和变化，会有一部分以其他形式如以热的散失形式消耗掉。

综上所述，地面太阳光中以紫外线对有机物的破坏最为严重，当光子所具有的能量与高分子的键能相当时，光可构成光化学活性；当高分子链所吸收的能量大于键的离解能时，分子链就有可能发生断裂。因此，不同高分子材料做成膜基料的涂层耐老化性能会有很大差别。

(2) 紫外线对涂层的破坏

紫外线对有机物的破坏是通过光能起作用的。分子吸收光能得到激发从而由基态变为激发态，激发态的分子具有足够的能量才有可能实现化学反应，而可见光和紫外线恰恰可以提供较高的能量；可见光区和紫外线区也就是光化学反应区。光化学的初级反应大概可以分为3种情况：

- (1)分子自身均裂为游离基、异裂为阳离子和阴离子以及分解为2个较小的分子。
- (2)激发态分子自身的异构化、分子内重排以及光离子化(得电子或失电子)。
- (3)激发态分子与其他分子发生电子转移、双分解、化合以及聚合等初级反应。

研究表明，高分子材料在光、热和氧共同作用下，老化是一个自动催化过程，主要是按照游离基反应过程进行^[19-21]：

