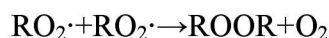
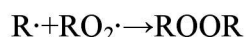


链的终止: $\text{R}\cdot + \text{R}\cdot \rightarrow \text{R-R}$



链的阻化: $\text{ROO}\cdot (\text{RO}\cdot \text{HO}\cdot \text{等}) + \text{AH} \rightarrow \text{ROOH} + \text{A}\cdot$ (AH为抗氧剂)

聚合物在光引发下的氧化作用是一个链反应的过程, 聚合物或其他涂料成分通过对紫外线的吸收, 处于高能的光激发态, 经过裂键, 产生自由基 ($\text{R}\cdot$), 自由基与 O_2 经过链增长反应(自动氧化作用)导致聚合物降解, 过氧化氢 (ROOH) 和过氧化物 (ROOR) 经过光引发的氧化作用后, 所生成的产物不稳定, 它们在光照射和适度加热的条件下离解生成烷氧基 ($\text{RO}\cdot$) 和羟基 ($\text{HO}\cdot$) 自由基。因此降解反应是在自动催化下完成, 这些自由基的活性很高, 非常容易夺取氢原子, 生成聚合物自由基 ($\text{R}\cdot$), 进入聚合物降解的链传递阶段, 叔烷氧自由基离解成酮类和较低分子量聚合物自由基, 使聚合物裂解。

自由基浓度通常是一个非常低的恒稳态值, 因此自由基与自由基相遇较自由基与分子相遇机会少得多, 使得上述反应得以不断进行。在光老化过程中产生了一些小分子如酮、醇、酸等, 这些小分子很容易被水冲刷掉。由于不断损失成分, 涂层就会收缩, 厚度减小, 这样就导致脆化、开裂。若涂层含有颜料, 涂层高聚物的损失会有效地增加颜料在涂层表面的体积浓度, 结果是表层相对较脆, 里层较有弹性, 这样导致涂层表层粉化、深层开裂。

设计适用户外耐候性的涂料配方应排除或减少一些树脂的使用, 包括在波长大于290nm的区域能吸收紫外线辐射的树脂成分或容易氧化的树脂成分, 聚合物在光引发下的氧化作用是一个链反应的过程, 聚合物或其他涂料成分通过对紫外线的吸收, 处于高能的光激发态, 经过裂键, 产生自由基 ($\text{R}\cdot$), 自由基与 O_2 经过链增长反应(自动氧化作用)导致聚合物降解, 过氧化氢 (ROOH) 和过氧化物 (ROOR) 经过光引发的氧化作用后, 所生成的产物不稳定, 它们在光照射和适度加热的条件下离解生成烷氧基 ($\text{RO}\cdot$) 和羟基 ($\text{HO}\cdot$) 自由基。因此降解反应是在自动催化下完成, 这些自由基的活性很高, 非常容易夺取氢原子, 生成聚合物自由基 ($\text{R}\cdot$), 进入聚合物降解的链传递阶段, 叔烷氧自由基离解成酮类和较低分子量聚合物自由基, 使聚合物裂解。

Irigoyne等^[22]认为醇酸涂层在烘干过程中已经发生氧化反应。在紫外线作用下, 醇酸树脂涂层的氧化能力和与双键连接甲基吸收氢原子 (RH中H) 能力密切相关。因此很容易发生Norrish type II断裂: $\text{R}_2\text{-CR}_2\text{-CR}_2\text{-CO-R}^1 \rightarrow \text{R}_2\text{C=CR}_2 + \text{HR}_2\text{C-CO-R}^1$, 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。

M.Oosterbroek等^[23]研究了丙烯酸聚氨酯涂层老化过程中涂层开裂和应力变化的规律，认为昼夜变化而引起的张力变化是导致涂层开裂的原因。紫外线对涂层的老化起关键性的作用，用荧光代替紫外线进行实验暴晒2000h未发生开裂。经紫外线暴晒的涂层用FTIR测试成分已经发生了变化，吸水率也增加了，暴晒725h的涂层吸水率约为暴晒前的5倍，说明暴晒后形成了一些亲水基团(羟基、烷基过氧化氢、羰基等)。

X.F.Yang^[24-26]解释聚氨酯老化机理及涂层失效原因： $R-N=C=O$ 和 $R'-OH$ 交联后生成 $R-NH-CO-NH-R$ (A)和 $R-NH-CO-O-R'$ (B)。A在紫外线作用下生成 $R-NH-C^*=O$ 自由基，然后自由基链终止反应生成B；B在紫外线作用下生成 $R-NH-CO-X$ 和 $R'-OH$ 。最后有机涂层表面上有大量的脲基团出现。当有机涂层在紫外线、水、氧共同作用下产生小分子可溶性产物后，这些产物随着水进入涂层，然后在涂层中浓缩，结果在涂层表面下形成渗透电池。随着涂层进行水吸收和排放的干湿循环，渗透电池继续发展，最后涂层表面出现气泡。起泡出现也意味着有机涂层逐渐失效。

沈志勤^[27]在文章中解释了在紫外线作用下丙烯酸树脂涂层的老化机理：丙烯酸树脂由于受到紫外线作用，主链上 $-C-C-$ 断裂生成游离基，以自由基形式反应后生成带有 $-C=$ 和 $-COOH$ 的小分子，最终导致丙烯酸树脂降解。

虽然光引发的自由基降解可以解释一些小分子量的氧化物来源，但不能说出分子中实际上由什么具体反应生成过氧化物、羧酸、乙醛、甲酮等小分子量的氧化物。

1.3.2 涂层的水降解学说

涂层在户外大气环境中除了受到太阳中紫外线作用发生光降解反应外，还要受到来自不同渠道的水作用发生水降解反应。如果涂层中存在酯、脲、醚、醇、胺等基团，涂层发生水降解的可能性更大，以上功能性官能团发生水降解的趋势是酯>脲>醚>醇>胺^[28]。

Bauer^[29]认为在树脂体系固化位置容易发生水降解，从而导致涂层老化。研究发现在采用三聚氰胺作为交联剂的涂层在老化过程中湿度起着相当重要的角色，同时发现排除紫外线的影响外，涂层在湿润的 Florida 环境中比在干燥的 Arizona 环境中老化速度更快。文章^[30-31]中解释了有机分子中存在容易被水攻击的键(如 $-NH-CH_2-$ 、 $-CHO-O-C-$ 、 $-CH_2-O-CH_2-$ 等)时，在水存在下，有机涂层发生水降解，生成小分子产物。

由于有机涂层的分子链经过光降解后，产生很多亲水性基团。因此大多数涂层老化过程中，水降解常常发生在光降解反应后。光降解和水降解两过程，互相促进，不能截

然分开。

1.3.3 介质在涂层中的渗透学说

金属/涂层界面要发生电化学反应，必须有离子参加，涂层可阻挡离子的通过而减缓腐蚀，许多研究证明，离子透过性是涂层下基体腐蚀过程的控制元素。但由于离子相对于水来讲在涂层中的扩散系数小得多，甚至离子在涂层中的扩散根本无法检测到。因此研究者们更注重研究水在涂层中的扩散，对于离子在涂层中的扩散至今只有一小部分可靠的研究。一般认为H₂O在涂层中有如下3种存在形式：(1)单分子水，此时水分子不与其它水及环境发生作用；(2)聚集水分子(许多水分子相互聚集形成水簇)，所谓的水簇是指水分子之间由于氢键的作用相互间发生缔合；(3)水分子与聚合物官能团间发生局部的相互作用。

Alfrey等^[32]人依据渗透物质运动和聚合物链段弛豫的相对速率来对扩散行为进行如下分类：(1)I类扩散(Fick扩散)：渗透物质运动速率低于聚合物链段弛豫速率；(2)不规则扩散：渗透运动和聚合物链段弛豫速度相当；(3)II类扩散：渗透运动速率大大超过聚合物链段重组速率。这种传输的特性是：有一个明显的边界将内部玻璃性核和外部溶胀层分开，并且边界以恒定的速率向前推进。

常常将I类扩散和II类扩散看成是传输过程的两个极限类型。而不规则型位于中间。涂层中水的吸收现象主要是由于浓度梯度的扩散过程，假设水吸收是一种理想Fick扩散行为，C Perez用方程(1.1)获得了扩散系数^[33]。

$$\frac{M_t}{M_s} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left(-\frac{(2n+1)^2 D \pi^2}{L^2} t\right) \quad (1.1)$$

M_t :任意时间t时的吸水量； M_s : 饱和阶段涂层内最大的吸水量； L :自由膜厚度(cm)； D :扩散系数，在整个浸泡时间内是常数。时间t较短时，可转化为如下式：

$$\frac{M_t}{M_s} = \frac{4\sqrt{D}}{L\sqrt{\pi}} \sqrt{t} \quad (1.2)$$

如上式所示，水吸收分数 M_t/M_s 与时间的平方成反比，扩散系数可以从线性扩散区的斜率求得。

对于非Fick扩散过程，较短时间内涂层的吸水量（单位面积内渗透量M）与时间的关系可表示为：

$$M = Kt^n \quad (1.3)$$

这里，K和n是常数。对于‘I类扩散(Fick系统)’ $n = 1/2$ ；对于‘II类扩散’ $n = 1$ ，

M_t 与 t 成线性关系；而对于‘不规则扩散’ $1/2 < n < 1$ 。其中 K 为常数， $0 < n \leq 1$ 。 $n=0.5$ 时，此时扩散为Fick方式； $n \neq 0.5$ 时，此时扩散为非Fickian形式。利用线性回归分析方法进行求解可得 n 值，根据 n 值便可判断扩散过程的类型^[34]。

在有缺陷(孔隙、裂纹、颗粒)的涂层中，则引入了表观扩散系数代替线性扩散系数，Bellucci F^[35]提出了如下的经验公式：

$$D_a = D_h + \frac{D_w \theta}{\phi_w} \quad (1.4)$$

其中 D_a 为实测水的表观扩散系数， D_h 为线性扩散系数， D_w 为气态 H_2O 在空洞中的扩散系数(在常温下约为 $0.1 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)， θ 为涂层的孔隙率， ϕ_w 为吸水率(体积百分比)。

刘斌等人^[36-37]的研究表明，在醇酸和环氧涂层中，添加PVC为40%屏蔽阻挡型防锈颜料-云母氧化铁(MIO)时，对水在涂层中的传输行为产生显著影响。

Van Westing^[38]和F Bellucci等人^[39-40]研究，水在有机涂层中的渗透吸收是一个复杂的过程，除自由传输外，水分子还可能与涂层中的聚合物发生作用，使涂层发生结构重组(驰豫效应)，并在涂层内部形成非自由扩散的水簇。前者符合理想的Fick扩散过程，后者属于非Fick扩散过程。用阻抗测量方法对水在环氧涂层中的扩散行为进行研究，认为该扩散为II类扩散，并提出了相应的扩散方程。

Maitland和Mayne^[41]研究显示涂层电阻取决于两个因素：快的水吸收和慢的离子扩散。后者会使电阻下降，同时伴随着涂层结构的变化，从而使涂层的保护性能下降。

W Walter等^[42]研究了聚乙烯涂层在不同NaCl溶液中的保护特性，发现涂层的寿命与水和盐在涂层中的吸收有关且随着NaCl浓度的降低，涂层的寿命延长。离子是以水合形式被吸收进入涂层中，且由于聚合物-水-盐溶液的界电常数较低，水分子与离子的结合力较弱，这时均匀分布在涂层中的水分子和与离子结合的水相结合形成水簇，如果这种水簇互相接触，就可能形成通路，这样， Cl^- 就很容易通过它到达基体表面。

王周成等人^[43]研究了铁在不同选择性有机涂层下的电化学行为，结果表明，阳离子选择性有机涂层减缓腐蚀进程，能阻止环境中的有害阴离子如 Cl^- 的侵入，阻碍涂层下阳极腐蚀的发生。

徐永祥等人^[44-45]研究了水汽在醇酸涂层和聚氨酯涂层中的扩散，表明水在涂层中可能是以相互置换的链传递方式传输，形成氢键的速度比扩散速度快得多，当RH大于30%时，扩散符合Fick第二扩散定律；当RH低于30%时，吸水过程开始偏离Fick第二扩散定律。25℃饱和湿度下两种涂层中的平均扩散系数分别为 6.351×10^{-14} 和 $2.554 \times 10^{-14} (\text{m}^2/\text{s})$ ，

并且渗透水与涂层分子发生了化学反应，部分水与涂层分子中的羰基C=O形成了氢键。

Destrieri^[46]通过热重分析(TGA)表明，即使在较高温度下，这部分水量也不会发生失重。

Troev等研究了聚氨酯在有机酸中的降解，发现聚氨酯表面与材料内部的降解程度差距很大，只有当流动的介质渗透到固态的高分子材料内部去，它们之间的相互作用才能实现。Barre提出了聚合物内部的热能起伏论。

另一些工作者则提出扩散的自由体积论，认为聚合物中变动不定的局部密度会造成自由体积或空穴，当一个足够大的空穴在分子附近时，分子即移入或跳入空穴之中来达到迁移，在扩散过程中牵涉的聚合物链段数目随扩散分子的尺寸的增大而增加。

涂装工艺对涂层性能有很大影响，通过严格控制可避免涂层宏观缺陷，但是微观缺陷却是不可避免的。微观缺陷是指溶剂挥发后形成的孔、涂膜结构中的空隙以及分子振动产生的空穴等。水、氧等蒸气压较低、半径较小的分子可以通过这些微观缺陷扩散到涂层/金属界面，而电解质如 NaCl、H₂SO₄ 等蒸气压较高、半径较大的分子一般认为是不能通过涂层扩散到界面的，只是涂层起泡形成缺陷后才沿缺陷边缘扩散到腐蚀前沿的。

然而 H.Leidheiser 等用不同厚度的不同涂层进行实验证明，在涂层下金属微阴极极化的情况下，Na⁺确实通过涂层传输到了界面上。

Z.Nemeth 等用放射性同位素法研究了 Cl⁻和 SO₄²⁻通过涂层的传输，证实了这两种离子能够通过涂层扩散到涂层金属界面。

V.G.Iambrev 等用中子激活方法研究了镀锡合金钢和镀铬合金钢中各种元素的腐蚀产物通过涂层的扩散和传输，也证实了 Fe²⁺、Sn²⁺、Cr³⁺、Na⁺、Mn²⁺、Cu²⁺、Co³⁺等离子也能通过涂层进行传输。这就说明涂层对电解质的阻挡能力也是有限的，并不能完全隔绝其通过涂层的扩散和传输。

Funke^[47]通过研究证明颜料的形状对涂膜的渗透性有很大的影响。认为片状颜料得存在使水在膜中的扩散途径延长，从而使渗透性大大减小。

关于腐蚀性介质在有机涂层中Fick扩散的数学解析还略显粗糙。很多研究只是考虑了单层膜的情况，在多层体系中，扩散方程在每一层内的边界条件均不相同，情况将更为复杂。

1.3.4 涂层湿附着力学说

有机涂层的失效通常有三种形式：一是涂层与基体的附着力不好，出现脱落；二

是涂层自身受到酸、碱、盐等介质的侵蚀而丧失了对基体保护；三是涂层存在缺陷如针孔或涂层抗渗透性差，离子可以通过涂层进行扩散，从而使涂层的电阻大大下降造成电化学腐蚀。因此，涂层附着力是决定有机涂层防护作用的重要因素之一。

Leidheiser H等人^[48]认为，涂层附着力应该是指涂装金属暴露在高湿环境或溶液中的附着力，俗称湿附着力(wet adhesion)，涂层与介质接触后，其附着力会发生一系列的变化，特别是水的去粘结作用(water disbondment)。

附着力大小反映了有机涂层与金属基体结合的好坏，其实质是一种界面作用力，与粘合、粘接力的本质相同。涂层附着力的特殊性在于：包含有机涂层与基体金属表面的粘附力(adhesion)和有机涂层本身的凝聚力(cohesion)。附着力强度是表面吸引程度的量度，从能量的角度考虑，形成附着力的过程是表面能降低的过程，附着力强度是润湿程度、两表面的相对表面力学能和润湿动力学的函数。

有关界面附着力或粘接力的理论研究有许多学说，Debye^[49]从分子间范德华力来解释粘结现象，即吸附理论，认为涂层与金属基体之间由于紧密接触，不同分子之间存在相互作用力包括的范德瓦耳斯力和氢键，Eley^[50]还从理论上计算了吸附粘结强度；苏联学者Voyutskii^[51]提出了扩散理论，Deryaguinn^[52]又提出静电理论；随着各种微观表面测试技术的发展，有学者提出了化学键粘结理论^[53]和机械粘结理论^[54]等，由于化学键的键能比次价键的键能要大的多，对界面的作用强度往往起决定性的影响，其中最具代表性的就是对硅烷偶联剂作用的研究。

Miszcyk和H.Szalinska^[55]在研究含玻璃鳞片的环氧涂料时，把硅烷作为附着力的促进剂使用，也取得了成功，其原因都是硅烷的化学键作用。

J.Y.Charmeau和E.Kientz^[56]研究了某些表面活性剂对高分子膜与底材的剥离强度的影响。利用180°C剥离试验检验剥离强度的变化，结果表明，表面活性剂的种类和浓度对剥离强度均有明显影响。

Poul S.^[57]认为对于没有附着力的试样(涂层仅仅只是贴在基体金属上、四周密封的试样)，其腐蚀界面呈现宏观分布的十分不连续的阳极区和阴极区，而对于附着膜试样，其上的阳极区面积则要小得多，说明附着力明显地影响了阳离子沿金属/涂层相间侧面的扩散。

Cowers K R等人^[58]的研究表明，涂层在经历一轮浸泡/干燥后，附着力可降低为其原始值的15%，在经历了20轮后，却只降低了50%。

厦门大学的林昌健等人^[59]用多重内反射红外光谱详细研究了介质中的水分子对涂

层的渗透去极化作用，结果表明水进入界面使聚合物对金属基体的粘合键破坏。

潘肇基的研究表明^[60]：有机涂层的起泡、脱落及丝状腐蚀均起源于涂层湿附着力的降低。

Funke教授^[61]认为涂料防腐的机理是聚合物的某些基团吸附在金属表面，阻止了被水取代如果湿附着力差，透过漆膜到达钢铁表面的水分子与钢铁表面的作用就可以顶替原有的漆膜与钢铁的作用而形成水层，透过漆膜的氧就可以溶解在漆膜下部的水中，有了水和氧，钢铁就有了发生腐蚀的条件，腐蚀一旦发生，便有 Fe^{2+} 产生，水就变成了盐溶液，于是有渗透压产生，在渗透压作用下，加速透过漆膜，此时的漆膜就相当于一个半透膜，漆膜的附着被进一步破坏，导致与钢铁表面分离另一方面，腐蚀发生时，在阴极处有 OH^- 离子产生，它可以使漆膜中一些易水解的基团水解，使涂层与金属之间的湿附着力得到破坏，漆膜失去其原有的机械物理性质，从而失去保护钢铁的作用。湿附着力与涂料中树脂的分子结构有关，树脂分子中如果含有极性基团，并且极性基团要排列在钢铁表面，同时树脂分子为刚性分子时有助于提高湿附着力。

这些粘结理论都有一定的局限性，不能完全解释所有的实际粘结现象。如按吸附理论计算涂层的附着力约达 40000 N/cm^2 ，而实际涂层的附着力要差二个数量级。

1.3.5 涂层起泡机制学说

涂层起泡是指有机涂层在服役环境中，局部丧失附着力而脱离基体表面，呈球状小泡突起，起泡严重影响了涂层的抗腐蚀性能。涂层起泡过程是一个多种原因影响的复杂过程，许多文献探讨了起泡机制^[62-67]，主要有渗透压起泡、阳极起泡、阴极起泡、应力起泡、电渗透起泡、涂料迁移起泡等，Funck等^[68]提出起泡是由于涂料成膜时相分离的渗透压造成，所以在常温干燥涂料中，若含亲水性溶剂，则漆膜厚者溶剂残留多，遇水容易起泡，薄者溶剂挥发充分，则不易起泡。起泡通常是涂层防腐蚀能力不足的最先外观表征，是涂层防腐蚀寿命研究极其重要的课题。目前，还没有一个可以解释各种现象的完整机制，如不能说明为何经过吸水、析氢、渗透压和电渗透吸水之后，涂层不是全面肿胀脱落，而是随机分布成一个一个泡，每个泡之间的涂膜仍附在底材上。

综上所述，不论是由于漆膜吸水膨胀、析氢、渗透压、电渗透或者腐蚀因子渗透到钢铁基材与涂层界面处产生电解液而腐蚀钢铁形成的腐蚀产物产生的体积膨胀，均会使涂层产生内应力。当这些内应力超过涂层与基材的附着力时，涂层则会产生起泡离开基材金属表面，从而丧失保护基材的防腐蚀保护作用，见图 1.6 所示。

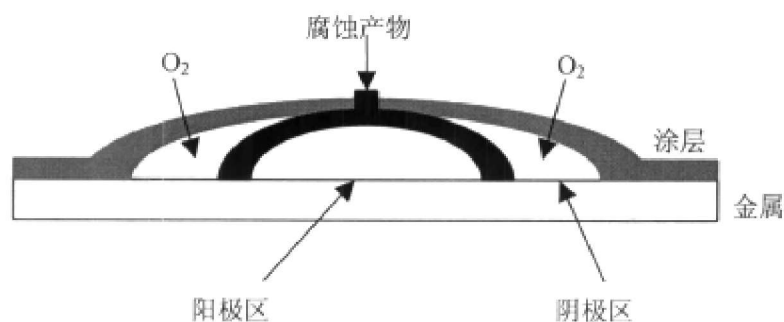


图1.6 涂层起泡机理示意图

目前，在涂层的防护性能和失效机制方面，虽然科技工作者已开展了大量的研究工作，取得了令人瞩目的进展。但是由于涂层失效的过程及其复杂，单一用上面五种机理的某个机理去解释失效现象，都不能给出很完整的解释，甚至在解释某个现象的发生时，各个研究者得出的结论是不一致的，因此，在机理探讨方面还需要更深一步的研究。

1.4 国内外钢结构及防腐蚀涂层寿命预测研究进展

1.4.1 钢结构大气腐蚀寿命预测研究进展

目前在腐蚀预测建模中采用最多的数学方法是灰色系统理论、极值统计理论、人工神经网络、幂函数模型、动态双向差分模型。

(1) 灰色理论预测

灰色系统理论(Grey Theory)是由我国邓聚龙先生 1982 年创立的,近年来蓬勃发展的—门新型理论^[69-70]。灰色系统理论的研究内容包括灰色建模、灰色预测、灰色关联分析、灰色决策和灰色控制等。自然界中除了极少数的系统为纯粹的白色系统或黑色系统外,大部分系统为灰色系统。材料的腐蚀受到各种气候因素的影响,因而整个体系有许多子系统和要素构成,通过建立灰色域模型,可以整体把握材料腐蚀的发展情况,把握各要素的发展情况,把握各子系统和要素的交互作用。灰色系统理论建模要求原始数据必须等时间间距,首先对原始数据进行累加生成,目的是弱化原始时间序列数据的随机因素,然后建立生成数的微分方程。

灰色系统的 GM(1,1)模型是灰色系统理论中的单序列一阶灰色微分方程,它能对一系列数据建立一个或一群数学模型,模型的数学表达式为:

$$F(k+1) = Ae^{-nk} + B \quad (k=0, 1, 2, \dots) \quad (1.5)$$

式中, F 表示 k-1, k-2 个对应时间的年平均腐蚀深度之和 (μm/a); A, B, n 为待定系数, 将上式进行变换, 可得经时间 T 后平均腐蚀深度 D 的表达式:

$$D = A(1 - e^{-n})e^{(1-T)} \quad (1.6)$$

GM(1,1)模型要求各处理点的试验时间间隔相等,以实现能够预测非处理点的功能,即可以预测任一点的腐蚀率。运用灰色系统理论建模,可以采用多种方法和途径检验其精确度,如果检验不合格,可以继续对模型进行调试,一直到比较精确为止。

(2) 极值统计理论预测

桥梁钢构件被腐蚀破坏的主要形式是均匀腐蚀、点蚀、应力腐蚀和腐蚀疲劳。应用极值统计理论,分析小块测定面积内最大局部腐蚀深度,再结合适当的局部腐蚀速度公式,就可以预测构件的寿命^[71]。对于均匀腐蚀来说,由于腐蚀引起均匀的厚度减小,直到不能确保钢构件的容许厚度为止的时间就是寿命。也可以进一步对其他钢构件作出估计,以确定合理的检测期或及时进行更换。在预测寿命时,只需了解腐蚀速度的平均值即可。局部腐蚀的寿命问题属于极值问题,因为人们最关心的是局部腐蚀深度的最大值和发生裂纹时间的最小值。在局部腐蚀下材料的寿命为:

$$t_f = t_i + t_p \quad (1.7)$$

式中, t_i —潜伏期,即从开始使用到局部腐蚀开始的时间; t_p —进展时间,即从局部腐蚀开始到贯穿材料厚度的时间。

先根据对小面积的测定区域内的最大孔蚀深度或最小破断时间(其分布服从极值分布)来推算大面积的整个区域内的最大孔蚀深度或最小破段时间,然后确定孔蚀穿透的概率,最后计算构件的残余寿命。腐蚀的可靠性分析中最常用的极值分布是第 I 型最大值分布,极值分布第 I 型最大值的概率密度函数和累积分布函数分别为:

$$f_i = \frac{1}{a} \exp\left[-\frac{x-\lambda}{a} - \exp\left(-\frac{x-\lambda}{a}\right)\right] \quad (1.8)$$

$$F_1(x) = \exp\left[-\exp\left(-\frac{x-\lambda}{a}\right)\right] \quad (1.9)$$

式中, a 为尺度参数, $a > 0$; λ 为位置参数, $-\infty < \lambda < \infty$ 。

在选择的小面积测定区域内测得腐蚀数据之后,通过极值分布概率纸来进行腐蚀可靠性分析的步骤如下:

1) 用最小方差线性无偏估计法(MVLUE)求尺度参数 a 和位置参数 λ 的估计值。对概率分布进行参数估计的方法很多,对于腐蚀数据较少的场合,最好采用 MVLUE 法。具体做法是:令测定的区域数(或试样点)为 N ,测得的腐蚀量样本量为 n ,将 n 个测定数据从大到小排列成顺序统计量: $x_1 \geq x_2 \geq \dots x_n$; 求出平均秩(平均顺序数):

$F = \frac{N+1-i}{N+1}$ ；用 MVBLUE 系数表查得在不同 N 、 n 、 i 下的系数 a_i 和 b_i ，并计算 $a_i X_i$ 和

$b_i X_i$ ；在计算极值分布第 I 型的分布参数：

$$\left. \begin{aligned} \bar{\lambda} &= \sum_{i=1}^n a_i X_i \\ \bar{a} &= \sum_{i=1}^n b_i X_i \end{aligned} \right\} \quad (1.10)$$

2) 计算再现周期 T_R 和最大孔蚀深度 $X_{\max}$ 。再现周期（或再现时间） T_R 的含义是，为了获得所预测的随机变量 X 大于或等于某一实数值所要的平均观测时间或次数，表示为：

$$T_R = \bar{n} = \frac{1}{P_f} = \frac{1}{1-F} \quad (1.11)$$

式中 P_f —失效概率， F —平均秩， $\bar{n}$ —观测时间或试验次数的均值。再现时间也可以定义为： $T_R = A_T / A_0$ ，式中 A_T —研究对象区域的总面积， A_0 —选择的测定区域（或试样）的面积。最大孔蚀深度为： $X_{\max} = \bar{\lambda} + \bar{a}Y$ ，式中 $Y = -\ln[-\ln(1 - \frac{1}{T_R})]$ ，当 $T_R \geq 18$ 时，

$Y = \ln T_R$ 。

3) 在极值分布概率纸上作图，求出最大孔蚀深度 $X_{\max}$ 和孔蚀穿透的概率。

$$Y = (X - \lambda) / a, \text{ 故 } F_1(Y) = \exp[-\exp(-Y)] \quad (1.12)$$

由于孔蚀而导致穿透实机的概率为： $P = 1 - F_1$ ，同理可推算出实机的最小破段时间，此外，最大孔蚀深度达到板厚 d 时的寿命为：

$$t_f = \left(\frac{d}{X_{\max}}\right)^{1/m} t_i \quad (1.13)$$

式中， $X_{\max}$ —最大孔蚀深度； m —系数，通常取为 0.3~0.5； t_i —已使用过的时间。因此，残余寿命为：

$$t_{ce} = t_f - t_T \quad (1.14)$$

(3) 人工神经网络

人工神经网络是有着广阔应用前景的一门交叉科学，根据构造形式的不同，人工神经网络的模型种类有：Hopfield 网络模型、BP 网络模型、ART 模型及 Bertymen 模型等等。目前应用最广泛的人工神经网络模型是 BP(Back Propagation)模型，即误差反向传播

模型，它是收敛型的数学模型，对动态规律性强的数据序列自适应性强，有较好的容错性和分布并行处理特点以及较强的外推内插能力，工作状态稳定，易于硬件实现^[72]。BP神经网络预测知识获取过程为：1)确定评估指标。腐蚀钢结构构件的剩余寿命取决于腐蚀程度，以不同腐蚀环境下的钢结构构件的工作寿命为评估指标。2)构造训练集。根据钢结构构件测得的腐蚀因素值和使用寿命建立数据文件。3)网络的结果设计。BP网络可采取二层结构或三层结构（见图 1.7）。4)网络的学习。将因素值作为输入，钢结构构件剩余寿命作为结果输出。

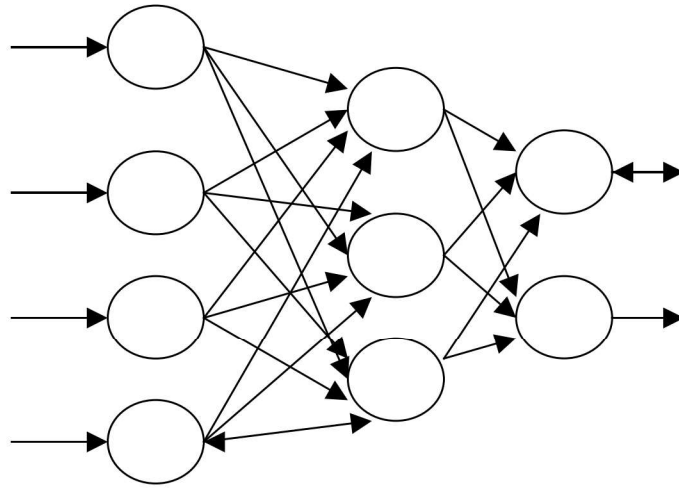


图 1.7 三层 BP 网络结构

BP 网络属于多层型人工神经网络，由输入层、输出层和一个或多个隐层组成。输入层接受外界的输入信息，输出层给出输入信息的判别或决策，中间层用来表示或储存知识，相当于一个复杂的非线性函数。假设三层 BP 网络的输入层有个 M 节点，隐层有 N 个节点，输出层有 L 个节点。共有 P 个训练集， X_i 表示输入层节点的输入； Y_k 表示输出层节点的输出，是连接权，每一个节点的输入为前一层所有节点输出值的加权和，每一个节点的输出值由节点输入、激励函数 f 及阈值 θ 决定：

$$X_j = f(\sum W_{ji} X_i - \theta_j) \quad (1.15)$$

$$Y_j = f(\sum W_{kj} X_j - \theta_j) \quad (1.16)$$

式中 f —神经网络的隐含层和输出层的作用函数 sigmoid 的函数。

$$f(x) = \frac{1}{1 + \exp(-cx)} \quad (1.17)$$

网络的实际输出 Y_k 与期望输出 t_k 之间存在误差，各层的误差为：

$$\delta_k = Y_k (1 - Y_k) (t_k - Y_k) \quad (1.18)$$

$$\delta_j = X_i(1 - X_j) \sum_k \delta_k W_{kj} \quad (1.19)$$

网络的总方差目标为：

$$E = \frac{1}{2} \sum \sum (t_k - Y_k)^2 \quad (1.20)$$

预测实际上就是用过去和现在的数据作为学习样本集，通过某种非线性处理来建立模型，对系统变量的未来行为状态作出科学定量的估计。基于神经网络的模拟预测包括两个过程，即学习建模和外推预测。利用 BP 神经网络来预测桥梁钢结构的腐蚀情况与使用寿命，就是在各种腐蚀因素测定结果构成的样本集的基础上，通过神经网络的自主学习获得知识，再对未知钢结构的腐蚀情况进行预测，便可知道钢结构的使用寿命。

(4) 幂函数模型预测

1) 从锈层的生长规律建立腐蚀数学模型

长期暴露在大气中的碳钢和低合金钢表面都有锈层存在，研究钢材表面锈层的生长规律对钢材的寿命预测具有重要意义。锈层的结构和成分随着材质、腐蚀环境和腐蚀时间的不同而变化。但是，在不同的大气环境下所有的钢表面锈层中主要成分基本都是磁性和超顺磁性针铁矿(α -FeOOH)和纤铁矿(γ -FeOOH)。一般来说，长期腐蚀生成的锈层可以分为两层，上层由大量纤铁矿和少量分散性的针铁矿构成，疏松多孔甚至有裂纹，对基体基本无保护作用；下层比较致密，一般是由大量分散性的针铁矿和少量超顺磁性的磁赤铁矿构成，对基体有一定的保护作用。王景茹等人^[73]认为锈层的生长规律符合幂函数模型，通式为：

$$y^n = kt + c \quad (1.21)$$

其中，y 为锈层的厚度；k 的物理意义很复杂，它表示扩散过程的快慢程度；c 为常数；n>0，不一定为整数。考虑到腐蚀情况的复杂，她们把模型分为三个阶段：

第一阶段代表金属表面尚无覆盖层的初始状态，或者是存在较薄的覆盖层的状态。刚生成的锈层比较疏松多孔，致密层还没有形成，此时的锈层对基体保护性比较差，腐蚀速度比较快。这一阶段腐蚀深度和腐蚀时间的规律可以用线性规律来描述（即 n=1）。

随着腐蚀过程的进行，锈层逐渐变厚，在一定程度上阻止了腐蚀介质过多地接触金属基体，表面锈层的不断增厚延缓了扩散过程的进行，最终导致了腐蚀速度逐渐减慢，进入腐蚀的第二阶段，此时扩散过程是氧通过锈层的扩散，比较复杂，可以认为锈层的厚度按照式（1.21）的规律增长。

随着锈层厚度的增加，锈层电阻增大，氧的渗入较困难，使锈层的阴极去极化作用

减弱而降低了大气腐蚀速度，第三阶段的腐蚀速度又要比第二阶段更慢，锈层的结构也基本保持不变，可用线性规律描述这个阶段的锈层生长情况（即 $n=1$ ），只是该阶段直线的斜率 k 要比第一阶段斜率小多了。

2) 用统计回归方法建立腐蚀数学模型

在武汉材料保护研究所等 9 个单位承担的国家自然科学基金项目“材料大气腐蚀数据积累及规律性研究” (59899140-1) 的研究中，共取样 3369 件，获得材料大气腐蚀数据 4014 个，环境数据 24100 个，补充投样 5037 件。研究了 17 种碳钢、低合金钢在全国 7 个典型大气环境下的 5 个周期(16 年)的长期、大规模、大范围暴露腐蚀试验结果，得出了碳钢、低合金钢在我国典型大气环境下腐蚀变化规律^[74-78]：

$$D = AT^n \quad (1.22)$$

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 $T=1\text{a}$ 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 $0.02\sim 0.10\text{mm}$ ，变化范围较小； n 值随环境变化较大，在一般环境为 $0.4\sim 0.5$ ，在极端环境(湿热海洋)可达 $0.7\sim 1.5$ 。

由上面的两种方法推导出的碳钢、低合金钢的腐蚀寿命预测公式均为幂函数模型，两者是统一的，因此说明用幂函数模型预测钢结构的寿命具有一定的指导意义。

(5) 动态双向差分模型预测

所谓动态数据双向差分建模，是为了充分利用含在时间序列中的信息，根据向前差分预报误差和向后差分预报误差之和达最小的原则来建立数学模型的方法。

与灰色 $\text{GM}(1,1)$ 模型类似，动态数据双向差分模型也对原始数列进行累加生成，将表达其动态特性的微分方程改写为差分方程，并根据向前差分预报误差和向后差分预报误差之和达最小的原则设立方程组、构造矩阵、估计参数得时间响应方程：

$$x_{k+1}^{(1)} = [x_1^{(1)} + \frac{b_0}{b_1}]e^{b_1 k} - \frac{b_0}{b_1} \quad (1.23)$$

式中： $x_1^{(1)}$ 是累加生成的数列的第 1 个值； $x_{k+1}^{(1)}$ 是第 $k+1$ 个估计值； b_0, b_1 为常数。

还原数列即得到预测值。双向差分建模的做法与灰色建模的做法虽有类同处，但灰色建模的目的是通过统计估计得参数从而建立描写系统的微分方程，而双向差分则着眼于运用微分方程提供的关系式来预测增量值，显然两者在基本观点上是有区别的。程基

伟等人^[79]分别用灰色 GM(1,1)模型、动态数据双向差分模型对腐蚀试验数据进行了拟合和预测。结果表明：灰色 GM(1,1)模型对腐蚀数据有较好的拟合和预测精度，且对数据有较好的适应性；动态数据双向差分模型对波动不大的腐蚀数据有较好的拟合和预测精度，对波动较大的腐蚀数据其拟合和预测的误差较大。

因此，对于腐蚀数据波动不大时，可以使用动态数据双向差分模型去预测桥梁钢构件的腐蚀寿命。

灰色系统的GM(1,1)模型，要求各处理点的试验时间间隔相等。BP算法收敛速度慢，局部极值难以确定隐层和隐节点的个数。极值统计理论以概率统计方法为基础，需要大样本数据，然后从中找出其统计规律，才能较高精度的预测和分析，所以此方法需要对腐蚀数据进行及时的检测和积累。幂函数作为类型函数，只适用于具有相同函数类型的腐蚀数据的拟合，对不呈幂函数变化的数据则拟合效果较差。动态双向差分模型是利用向前、向后差分建立差分模型，是不连续的，所以当间隔数据变化较大时，微分方程就不宜再用差分表达式所代替。

灰色系统可以将不平稳的、没有规律的量，通过数据处理的方法，使之变成平稳的、有规律的量，也可以使用插值法将不同时间间隔的数据转换成时间间隔相等的数据，因此它可以处理其他许多理论不能处理的数据。同时，在使用 BP 神经网络法建模的过程中，如果结合灰色预测方法，做一定的改进，就能有效地提高预测速度，改善网络的收敛性，提高预测的精度。

1.4.2 防腐蚀涂层寿命预测模型研究进展

20 世纪以来，不少科学工作者提出了众多的有关涂层保护理论和假设模型。日本著名防腐蚀专家山本隆博士在上个世纪曾先后查询了世界上有关涂层方面的文献 26838 件，涉及涂层寿命的文献仅有 90 件，提出涂层寿命预测公式的文献仅有 3 件^[80]。

Fick 提出的扩散定律认为：“给钢板涂上涂料，涂料经过干燥固化后，就会在钢板表面上形成一层涂层，而这层涂层就会把腐蚀介质（水、氧等）与钢板相隔离。”所以不少科技工作者在此理论的指导下，认为增加涂层厚度，就可以增加涂层对物体的保护作用，而使基体在较长时间内不会被腐蚀介质所侵蚀。

然而在上个世纪 50 年代 Mayne 开始对涂层钢板电化学性质进行研究，提出了“涂层极化电阻控制论”。Mayne 认为涂层不具有隔离效应。他认为，“涂膜具有良好的透水、透氧性质，所以腐蚀电流可以在局部阳极与局部阴极两处通过涂层。若提高涂层的电阻值，就会减小腐蚀电流”。结合 Fick 扩散理论，Mayne 提出了涂层腐蚀寿命公式^[80]：

$$L = l^2 / 6D + \varphi(p_s * \sigma_n) \quad (1.24)$$

式中, L -涂层的寿命; l -涂层的厚度; D -涂层离子的扩散系数; φ -常数; p_s -涂层的附着力; σ_n -施加在涂层下钢表面的压力。

1970 年 Guruviah 和 Baumanb 经过实验证实了 Mayne 的观点, 证明了涂层具有一定的透水性, 但涂层的透氧量非常小。从而又提出了“涂层透氧控制论”的学说。随后 Funk 又论证了透水性 with 涂层耐水附着性的关系, 认为“在涂层和钢板的薄弱部分会产生水的滞留, 致使涂层的附着力和防腐蚀性降低”。

日本的山本隆认为涂层钢板生锈的面积率 (或涂层开孔面积率) 达到 5% 时, 涂层已经达到了寿命, 并把整个涂层的寿命分为两个时间段: I 涂层从开始发展到开孔的时间 T_1 ; II 涂层所开的孔, 经过腐蚀加剧, 其开孔率达到 5% 面积所经历的时间 T_2 。则: 涂层的寿命年限 = $T_1 + T_2$; 基于此假设他提出了自然状态下的涂层保护寿命预测公式^[80]:

$$\ln(s\%) = \alpha \times i_{corr} \times t + \ln(A_0 / S \times 100) \quad (1.25)$$

式中, A_0 -初期开孔面积; t -相应的时间; α -涂层的开孔率 i_{corr} -腐蚀电流密度; $s\%$ -涂层开孔面积率; S -浸渍面积。

以上涂层腐蚀寿命预测模型是根据腐蚀机理结合涂层检测方法, 通过数据处理方法来建立的腐蚀特征参数与腐蚀之间的数学模型, 但是由于涂层腐蚀影响因素众多、复杂, 且大部分腐蚀过程人们还不是很清楚, 上述数学模型参数难于确定, 因而进行实际预测时有一定的局限性。所以预测涂层保护寿命时, 需要以特定环境条件下得出的涂层老化失效机理为依据对涂层寿命进行深入的分析。

1.5 研究防腐蚀涂层老化的试验方法

为了研究有机涂层老化, 科学家们一直希望采用不同的实验方法研究户外大气涂层老化行为或者通过模拟户外大气中紫外线、温度、湿度、污染气体等老化因素间接研究有机涂层老化行为, 通过研究有机涂层的老化行为从而研究涂层的老化机理。

1.5.1 自然暴晒老化试验

自然暴露试验是一种在户外对试样进行暴露试验的老化方法, 使试样在真实的自然状况下, 通过自然环境因素 (诸如阳光、风、雨、雪、露水、气温、化工气体等各种大气条件的综合作用) 对试样的作用, 从而实现自然老化的试验方法。观察其性能随时间发生变化的特点, 通过检验样板外观评估其耐久性, 此实验数据可靠。

现场暴露实验能对涂层的抗老化性能给出理想的评价, 也有其不可替代的长周期数

据价值。然而，由于其周期太长，对于改进涂层的抗老化性研究来说显然是不能接受的。因此，有必要采用人工加速的老化实验方法。

1.5.2 室内人工模拟加速试验

室内人工模拟加速试验的基本思想是模拟自然大气暴露环境下的主要因素与应力的作用，使涂层体系在上述因素更高强度的作用下，以更快的速度降解，从而缩短试验时间，以达到对涂层的性能进行快速评价的目的；另一方面，通过建立加速试验时间与户外自然环境暴露试验时间之间的当量关系进行涂层寿命的预测。按涂层体系受到的环境因子类型以及环境因子作用的施加方式，人工加速暴露试验可以被分成恒定环境因子试验与循环环境因子试验。

人工加速老化的关键是人工光源的研制，光源的能谱与太阳光能谱的相似性会直接影响老化试验结果的可靠性，光源的辐射强度决定着试验的加速倍率，所以选用理想的光源不仅对试验方法的有效性，而且对求得人工气候老化与大气老化之间的相关性，以及预测高分子材料的户外耐久性都具有极为重要的意义。根据光源的种类，可以将老化试验方法分为3种类型，即氙灯型、紫外荧光灯型、碳弧型。经过各类人工光源试验的结果，目前认为人工氙灯光谱较接近太阳光谱，模拟性好，是一种较理想的人工光源，图1.8和1.9分别显示了氙灯和紫外荧光灯与太阳光的能量谱线图。

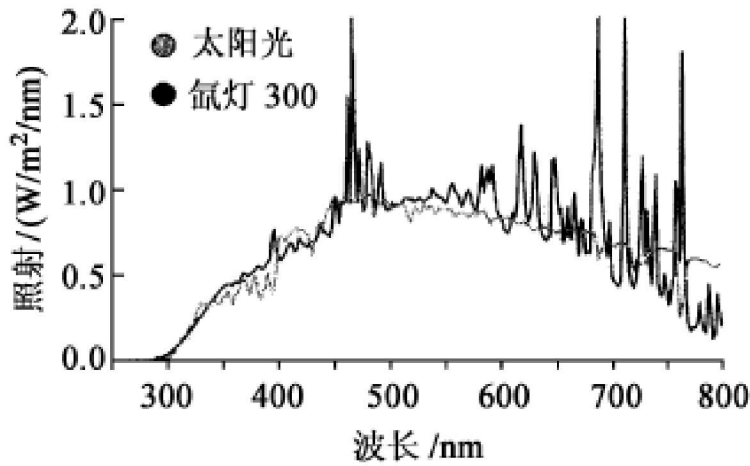


图1.8 氙灯与太阳光的能量谱线图

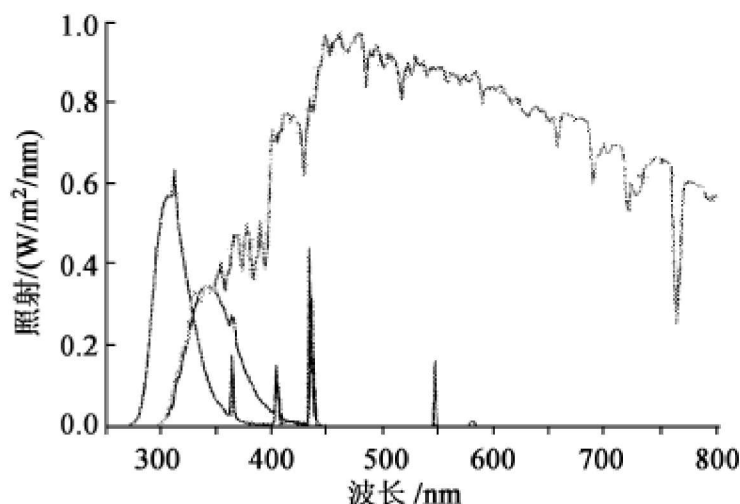


图1.9 紫外荧光灯与太阳光的能量谱线图

在人工加速试验的方法中，氙灯型的光谱曲线最接近于太阳，但成本也最高；紫外荧光灯型光源通常又分为UVA(340nm)和UVB(313nm)两种光源，相对日光来说在短波长处光谱曲线有一明显的突出峰，即紫外光部分能量较大，因此老化速度相对较快，试验也比较容易。从老化机理上看，紫外光是破坏有机化合物化学键的主要原因之一，波长越短，能量越大，破坏就越严重。

天然暴晒的缺点促成了许多加速老化实验方法的出现。采用加速老化实验的要求是不改变有机涂层在自然环境中的老化机理。但在实际的加速老化实验中不可避免引入非自然环境老化因素，这影响加速老化实验结果的有效性。

1.5.3 自然暴晒与人工老化相关性研究

人工加速老化试验的加速倍数是指达到相同的性能保持率所需的自然暴露试验时间与人工加速老化试验时间的比值。在老化试验中，加速倍数不是一个常数，它是随老化时间的增加而变化的。殷晓梅等人的研究表明：有的样品在试验初期加速倍数很小，但随着试验时间的增加，加速倍数却略有增大；有的样品却相反，初期很大，随着时间的增加却不断减小；有的样品在试验初期几乎不发生老化，但当试验时间到达一定数值后，老化速度迅速增加，加速倍数到达一最大值后，又随时间的增加而不断减小。因此，当试验样品老化后，达到了相同的性能保持率，如光泽度或色差一致时，认为两者相关，可用软件拟合数据，求出涂层样品的自然暴晒与人工老化相关函数，以达到用涂层体系实验室寿命预测自然暴晒寿命的目的，进而达到指导涂层的维修与养护的目的。

但是，如何确定其定量关系即通过人工加速老化试验来评估材料寿命一直是国际上的一个难题。主要是因为自然气候变化莫测，在地球上不同纬度太阳辐射的能量差别很

大,在老化仪中可以进行能量的累加,但对于南北地区而言相当于不同的自然暴晒时间。即使给定了材料的使用地区(如北京),但目前尚不能得到该地区(北京)全年的平均辐射能量数据。另外,人工加速老化试验虽然与室外自然暴露试验对涂料涂层的老化破坏的趋势基本一致,而其加速倍数则因材料品种、颜色等的不同而差异较大。因此我们只能通过某种样品在某个试验时间的加速倍数对其进行寿命评估。

1.6 防腐蚀涂层老化检测手段

传统的研究方法是研究腐蚀失效后的结果和现象,进而推测腐蚀机理。这对于评价涂层性能仍是有效的方法,但是由于不能给出腐蚀失效的动力学规律和明确的机理,往往不能满足要求。因此,近代采用了电化学、光谱学等方法,并且越来越倾向于使用原位在线测量技术。

1.6.1 常规检测法

涂层样板或实物在规定的老化条件下经过一定时间后,用目测的方式检查涂层所表现出来的对腐蚀介质的反应,如锈蚀、起泡、脱落等,并据此对涂层的老化性和耐蚀性能进行评价,将这一类方法统称为常规检测法。根据试验方法和试验条件的不同,常规检测主要有浸渍试验、耐盐雾试验、耐湿热试验等几种方法。

1.6.2 电化学方法

有机涂层在金属的防护失效过程中,总伴随着一系列的电化学变化,通过检测电化学变化信号,可以实时获得金属腐蚀与涂层防护性能变化的动态信息,应用电化学理论对给出的信息进行分析处理,可以对涂层下金属腐蚀的动力学规律与涂层的防护机理进行研究,实现涂层耐蚀性的定量与半定量评价。电化学方法很多,如直流电化学法、交流阻抗谱法、氢渗透电流法、电化学噪声法等。

(1) 直流电化学法

电位/时间法、直流电阻法、极化曲线法、极化电阻法、阴极剥离试验等都属于直流电化学测试法,除电位/时间法外大多需要对被测体系施加一定强度的外界扰动信号,外加信号的介入可能影响腐蚀进程,导致涂层不可逆变化,无法对被测体系进行原位监测。这类方法现在很少单独使用,一般作为预测试或辅助手段用于试验室研究。

(2) 电化学阻抗谱法(EIS)

向被测体系加一小振幅正弦交变信号进行扰动,测定系统的阻抗谱或导纳谱,进行分析来获得系统内部的电化学信息。外加交变信号对体系扰动甚小,可以对样品进行反

复长时间测试而不致改变样品的性质，而且能在不同的频率范围内分别得到溶液电阻、涂层电阻、涂层电容、界面反应电阻、界面双电层电容等与涂层性能及涂层破坏过程有关的信息。

其对有机材料的研究原理是将涂层经过预处理，测定涂层在不同交流频率下的阻抗和电容值，以及涂层/金属界面的信息，得到各类阻抗图谱（Bode图，Nyquist图），对上述阻抗图谱进行解析，从电容值可以衡量涂层的吸水量，从涂层电容值的大小可以衡量涂层的防腐蚀性能，并能由涂层下金属电化学腐蚀电荷传递电阻估算腐蚀速度，从而得以跟踪涂层性能的变化，对涂层性能进行评价。其数据处理方法一般有两种：一种是对测量数据进行解析，提出等效电路得出各等效元件的参数；另一种是根据某些特征值来评价涂层性质。

由于具有这些优点，EIS现在已成为研究有机涂层/金属体系的一种最主要的电化学方法。张鉴清和曹楚南等应用EIS对有机涂层进行了研究，对浸泡初期、浸泡中期、浸泡后期的不同有机涂层建立了6种等效电路模型，并建立了处理EIS数据的分析系统。但EIS法也存在一定的局限性，它给出的是整个涂层表面的平均信息，不能确定失效位点，而涂层的失效(层离、起泡等)通常起始于局部，因此应用该法所给出的信息尚不能充分解释腐蚀发生的机制。

（3）LEIS(Localized EIS)

LEIS是一种测量涂层金属样品局部阻抗谱的方法。该法通过使用两个铂微电极确定金属表面上局部溶液交流电流密度来测量局部阻抗。LEIS可进行局部涂层介电性质测量，确定涂层起泡的发生部位，并能在微观水平上测定水在涂层中的扩散速率及提供关于缺陷处腐蚀发生的有价值信息。该方法与EIS比较，可更为精确地反映涂层失效过程，能够更清楚地认识涂层金属腐蚀的本质和机理，从而弥补传统EIS的不足。如Ametek公司的princeton applied research LEIS 270，其扫描范围可达 $70\text{mm} \times 70\text{mm} \times 70\text{mm}$ ，步长可达 $1\mu\text{m}$ ，见图1.10所示。

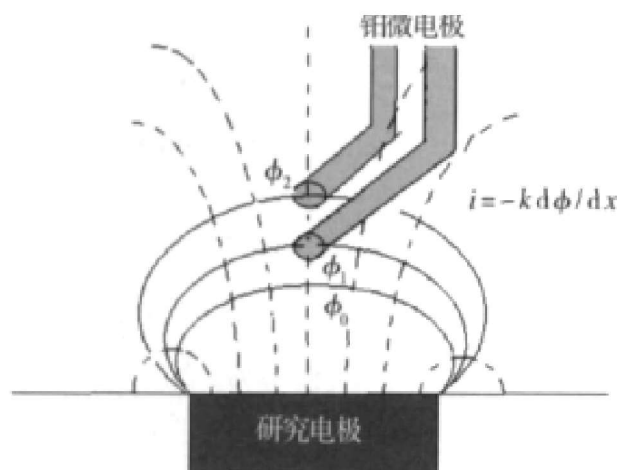


图1.10 LEIS原理示意图

局部电化学阻抗技术是向被测电极施加一微扰电压，从而感生出一交变电流，通过使用两个铂微电极确定金属表面上局部溶液交流电流密度来测量局部阻抗。通过测定两电极之间的电压，可以由欧姆定律来求得局部交流电流密度： $i_{local} = \Delta V_{local} \times k / d$ ，式中， k 为电解溶液的导电率， d 为两个铂电极之间的距离。则局部交流阻抗 Z_{local} 由下述关系式给出， $Z_{local} = \Delta V_{applied} / i_{local}$ ，式中 $\Delta V_{applied}$ 为所施加的微扰电压。

(4) 电化学噪声法(electrochemical noise method, ENM)

ENM是通过测量工作电极和参比电极之间或两个相同电极之间产生的自发电流和(或)电压波动来分析金属的腐蚀，在测量过程中无须对被测电极施加可能改变腐蚀过程的外界扰动。是种“原位”、“无损”的金属腐蚀探测技术，而且不需预先建立被测体系的电极过程模型。通过数据处理能得到腐蚀速度与机理方面的信息。

1.6.3 光谱学方法

(1) 红外光谱

在研究涂层时，与其他分析技术相比，红外光谱具有以下几个方面优势：1) 红外光对化合物的官能团(成键状态)而不只是化学组成敏感，因此可以得到化合物的特征信息，对化合物进行鉴别和鉴定；2) 制样量小，分析时间短；3) 与其他分析技术使用的离子或电子相比，红外光非常柔和，不破坏物质的结构和组成，因此红外光是非损伤性的，同一样品经红外光检测后还可进一步进行其他分析；4) 用朗伯-比耳定律定律(Beer-Lambert)可对样品进行定量分析。5) 使用红外显微镜可进行特定区域分析。红外显微技术可对微小样品进行分析，样品尺寸可小到红外衍射的极限(约为 $10\mu\text{m}$)；还可以对较大样品的特定微小区域进行分析。因此，现代红外技术特别适合于涂层下金属的腐蚀和涂层缺陷等方面的研究。缺点是该技术反映的被测涂层的信息较复杂，谱图的解

析有时较为困难。

Bauer 等^[81]利用 FTIR 研究了加速老化前后的聚氨酯涂层的降解产物。作者指出只要加速试验提供的紫外光中短波所占比例不大,那么聚氨酯涂层的交联度降低与失光率之间就有很好的相关性。

(2) 红外显微技术

红外显微镜能够将高通量的干涉红外光束高精度的聚焦在测试样品的微小区域。可以对小到10 μm 的微小样品以及较大样品的特定微小区域进行分析。Pg级的微小颗粒或从几个微米的微小区域上可以得到高质量的红外光谱。严川伟等用红外显微方法辅以差谱技术研究了 SO_4^{2-} 在环氧涂层中的传输规律。这种将物质的精确定位与定性结合在一起的高灵敏现代分析技术对于研究涂层的防腐性能与防腐机理是非常适用的。

(3) 激光拉曼光谱

激光拉曼光谱是利用可见光范围内的拉曼散射效应测定分子的振动光谱,从而揭示分子的组成和结构。金属表面的腐蚀产物多为无机化合物,它们的振动能级低,而对于波数为 1000cm^{-1} 以下的低能级的测定,拉曼光谱比红外光谱要容易和方便得多。因此,在对涂层/金属体系的研究中,一般用红外光谱测定涂层的变化,而用拉曼光谱等分析金属腐蚀产物。相对于其他能谱如俄歇电子能谱(AES)、X-射线光电子能谱(XPS)、二次离子质谱(SIMS)来说,拉曼光谱不需要高真空条件,其激发光源和信号光源都是可见光,在空气和水溶液中不会发生强烈的光吸收现象,可以实现在多种环境下对样品的测定。

1.6.4 表面分析技术

涂层的各种性能与其微观组织形貌、化学成分以及涂层与基体的界面结合状态等密切相关。有机涂层的防护失效往往伴随着涂层微观结构的改变、化学物质的变化。电子显微技术是 70 年代以来日趋完善的表面分析技术。其他常用来研究涂层/金属体系腐蚀失效的方法和仪器还有穆斯鲍尔谱(Mossbauer spectroscopy)、电子扫描电镜 (SEM)、扫描隧道显微镜以及放射性同位素法和中子激活法等。如文章中^[31]报道了采用 SEM 观察老化实验前后有机涂层的形貌变化,证实了老化后有机涂层的孔隙率增加。

1.7 目前研究防腐蚀涂层老化行为存在的主要问题

(1) 评价方法不够准确和全面 采用物理检测方法评估研究有机涂层老化时,除了涂层表面容易被沾污影响检测结果之外,在选择测试区域、评估测试结果、解释实验现象等时引入人为误差。采用化学方法评估有机涂层老化时,除了优点之外,每种方法

的缺点同样影响检测结果。

(2) 户内外试验相关性较差, 其原因为: ①环境因子波动范围大, 试验室内不能实现很好的模拟; ②加速试验中老化机理与实际户外环境中老化机理的差异性: 室内加速实验中紫外线强, 导致臭氧含量偏高, 臭氧的氧化行为引发产生更多自由基, 从而室内加速实验中有有机涂层的光降解增加了臭氧影响。因此室内外有机涂层老化机理出现差异。

1.8 论文研究目的、意义及研究内容

1.8.1 论文研究目的、意义

目前有机涂层是一种应用范围广的防腐蚀技术手段, 但有机涂层的寿命问题影响其更广泛地使用, 影响涂层寿命主要因素是大气环境中的紫外线、氧、水和温度。桥梁地理位置千变万化, 各处气候条件复杂, 腐蚀环境各不相同, 导致有机涂层老化行为上不同, 所以桥梁所采用的防腐蚀涂装体系以及该体系的腐蚀程度与寿命也是不同的, 这些将给桥梁钢结构的防腐蚀设计及其维修养护带来很大的麻烦。

本论文的目的在于研究分析桥梁钢结构防腐蚀涂层的大气腐蚀失效规律, 并从实验室人工老化数据和自然暴晒老化数据入手, 运用相关的数学方法建立防腐蚀涂层寿命预测模型, 以指导桥梁钢结构防腐蚀涂装的 LCC 设计和进行维修养护决策, 具有较强的工程应用意义。

1.8.2 论文研究内容

具体研究内容如下:

- (1) 调研大气环境下的钢桥常用涂装体系和腐蚀现状, 根据涂层的配套性, 腐蚀机理等因素优选出典型的涂装体系;
- (2) 对涂层体系老化前后的组织与结构变化, 进行 FIRT 分析、SEM 分析、光泽度变化等分析, 尝试寻找大气腐蚀环境下涂层老化的失效机理;
- (3) 涂层老化和界面腐蚀的关系;
- (4) 进行试验室人工老化试验和自然暴晒试验, 寻找涂层室内外老化行为的相关性;
- (5) 尝试给出防腐蚀涂层寿命预测模型和方程。

第二章 试验方法及仪器

2.1 涂料与试样制备

2.1.1 涂料和涂层体系的选取

国内生产重防腐涂料主要有 DT 涂料有限公司、JJ 涂料有限公司和 BTS 涂料有限公司等单位，他们的产品质量高，代表着国产重防腐涂料的发展方向，因此本文选取上述三个厂家的涂料产品作为本文实验的原材料，三个品牌的油漆样品见表 2.1~ 2.3 所示。

表 2.1 DT 油漆样品

序号	组分数及比例（漆固比）	产品型号及名称
1#	1	F53-31 红丹酚醛底漆
2#	2（100：20.5）	C04-45 灰铝锌醇酸磁漆
3#	1	C04-9 灰云铁醇酸面漆
4#	3（28：8：64）	厚膜环氧富锌底漆
5#	2（100：20）	灰云铁环氧中间层
6#	1	C53-31 红丹醇酸防锈漆
7#	2（1：3）	E53851 水溶无机富锌底漆
8#	2（4：1）	X06-1 乙烯磷化底漆
9#	2（100：13.5）	TB95-2 灰丙-聚桥梁磁漆
10#	2（6：1）	灰氟碳无光漆（国 B02）
11#	2（100：40）	S04-1 脂肪族聚氨酯磁漆

表 2.2 JJ 油漆样品

序号	组分数及比例（漆固比）	产品型号及名称
1#	1	JR 氯化橡胶面漆
2#	2（5：1）	TB95-2 灰丙-聚桥梁磁漆
3#	2（10:1）	FC-1 黑氟碳面漆
4#	2（10:1）	PWB 丙烯酸聚硅烷面漆
5#	2（100：25）	H5201 环氧玻璃鳞片中间漆
6#	2（100：6）	PHA 灰云铁环氧中间漆
7#	2（4:1）	S06-1 铁红聚氨酯底漆
8#	2（30：70）	IC588 水性无机磷酸锌底漆
9#	2（100：6）	PHZ 厚膜环氧富锌底漆

表 2.3 BTS 油漆样品

序号	组分数及配比（漆固比）	产品型号及名称
1#	1	乳白氯化橡胶面漆
2#	2（1:0.32）	黑丙烯酸聚氨酯磁漆
3#	2（10:1）	FC-1 黑氟碳面漆
4#	2（1：0.6）	黑聚氨酯磁漆
5#	2（100:25）	环氧玻璃鳞片中间漆
6#	1	氯化橡胶富锌底漆
7#	2（1:0.3）	S06-1 棕黄聚氨酯底漆
8#	2（10:1）	H06-4 环氧富锌底漆

根据涂层配套性（层间涂料树脂的相容性）、寿命和防腐蚀机理，确定作为试验的涂层体系见表 2.4、2.5、2.6 所示。

表 2.4 DT 涂料选定的 11 组涂装体系

编号	涂层体系	漆膜厚度
1#	红丹酚醛底漆+灰铝锌醇酸磁漆	150μm
2#	红丹酚醛底漆+灰云铁醇酸面漆	150μm
3#	厚膜环氧富锌底漆+灰云铁环氧中间层+脂肪族聚氨酯面漆	220μm
4#	厚膜环氧富锌底漆+灰云铁环氧中间层+灰氟碳无光漆	235μm
5#	水溶无机富锌底漆+灰云铁环氧中间层+脂肪族聚氨酯面漆	215μm
6#	乙烯磷化底漆+红丹醇酸防锈漆+灰云铁环氧中间层+灰丙-聚桥梁磁漆	220μm
7#	乙烯磷化底漆+红丹醇酸防锈漆+灰云铁环氧中间层+灰氟碳无光漆	240μm
8#	水溶无机富锌底漆+灰云铁环氧中间层+灰氟碳无光漆	235μm
9#	厚膜环氧富锌底漆+脂肪族聚氨酯中间漆+灰丙-聚桥梁磁漆	220μm
10#	水溶无机富锌底漆+灰氟碳无光漆	155μm
11#	厚膜环氧富锌底漆+灰云铁环氧中间层+灰丙-聚桥梁磁漆	220μm

表 2.5 JJ 涂料选定的 7 组涂装体系

编号	涂层体系	漆膜厚度
1#	厚膜环氧富锌底漆+灰云铁环氧中间漆+氯化橡胶面漆	220μm
2#	水性无机磷酸锌底漆+灰云铁环氧中间漆+灰丙-聚桥梁磁漆	240μm
3#	厚膜环氧富锌底漆+环氧玻璃鳞片中间漆+丙烯酸聚硅烷面漆	220μm
4#	厚膜环氧富锌底漆+灰云铁环氧中间漆+黑氟碳面漆	220μm
5#	水性无机磷酸锌底漆+灰云铁环氧中间漆+丙烯酸聚硅烷面漆	220μm
6#	铁红聚氨酯底漆+灰丙-聚桥梁磁漆	220μm
7#	水性无机磷酸锌底漆+环氧玻璃鳞片中间漆+氯化橡胶面漆	220μm

表 2.6 BTS 涂料选定的 6 组涂装体系

编号	涂层体系	漆膜厚度
1#	环氧富锌底漆+环氧玻璃鳞片中间漆+乳白氯化橡胶面漆	220 μm
2#	氯化橡胶富锌底漆+环氧玻璃鳞片中间漆+黑丙烯酸聚氨酯磁漆	220 μm
3#	环氧富锌底漆+环氧玻璃鳞片中间漆+黑聚氨酯磁漆	215 μm
4#	环氧富锌底漆+环氧玻璃鳞片中间漆+黑氟碳面漆	235 μm
5#	棕黄聚氨酯底漆+黑丙烯酸聚氨酯磁漆	220 μm
6#	氯化橡胶富锌底漆+环氧玻璃鳞片中间漆+乳白氯化橡胶面漆	220 μm

2.1.2 样板的制取方法

选取 Q235 低碳钢作为底板，导热性和耐腐性性能好，尺寸为 70mm×150mm×(1.2~1.5) mm，涂刷前进行表面处理，用喷砂机喷砂到 Sa 3.0 级，然后按照 GB1727-92《漆膜一般制备法》涂刷制备样板。每道涂刷后需在室温固化 24h，然后才能进行第二道漆的涂刷，试样固化好后，放入老化箱和室外进行老化试验。涂刷环境温度最宜为 5~35℃，空气相对湿度不大于 80%。涂料样品涂装步骤如下：

- (1) 按照厂家提供的油漆样品及配比比例进行配比，然后利用玻璃棒使之混合充分，搅拌均匀；
- (2) 分别对试验板进行底漆、中间漆、面漆的涂装；
- (3) 待每层涂层干燥后检验其厚度是否达到了规定的范围。

2.1.3 漆膜厚度检验

每道漆膜实干后，用测厚仪测量干膜厚度，涂装完毕后，测试漆膜总厚度。检测时，测点的选择要注意分布的均匀性和代表性，干膜厚度采用两个 90% 控制，即 90% 以上检测点干膜厚度不小于规定膜厚，其余检测点的干膜厚度不低于规定膜厚的 90%。漆膜总厚度控制在 150~240 μm 范围内，面漆厚度为 60~80 μm 。

2.1.4 漆膜外观检验

采用目测检验涂膜外观，要求表面光滑、平整、颜色均匀一致，不得有流挂、气泡、针孔、桔皮、起皱、刷痕、边界不清等病态现象，在防护保证期内无严重鼓泡、开裂、脱落、锈蚀等现象。

2.2 试验方法

(1) 人工加速老化试验

人工加速老化试验按照 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》进行试验，但应特别注意的是：1)试板在试板架上排列位置要有规律间隔时间改变，以保证所有试板暴露在相同的条件下；2)若试板受到周期性的润湿，尽量在每次干燥阶段末尾进行检查；3)不要用手直接接触试板受试面，以免汗渍等影响试验结果；4)标准板应保存在室内通风、干燥、避光的地方；5)检查样板时，应多角度多次仔细目测，以免造成人为误差。

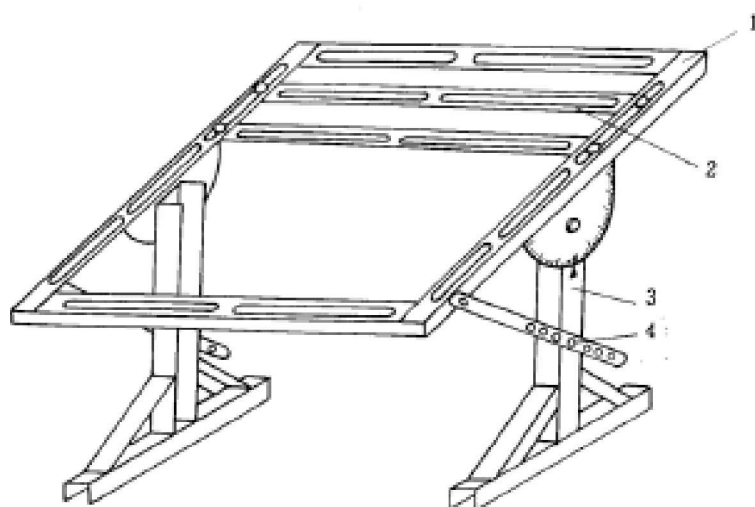
采用自制的老化试验箱进行紫外/喷淋人工加速老化试验，试验条件：光照时间 4h、温度为 60℃，喷淋 0.5h 加冷却 3.5 h，温度为 40℃，相对湿度为 65%，每个循环为一个周期，进行 2500h 的试验，并在在不同周期间隔取出各周期的样板进行涂膜性能评定。每种涂装体系用 3 块样板做平行样板(1 块为参比样板，1 块人工加速老化样板，另 1 块进行自然暴晒老化试验)。

(2) 大气自然暴晒试验

大气自然暴晒试验按照 GB/T 14522-1993《涂层自然气候暴露试验方法》进行试验，由于自然气候暴露是在大气环境中，试板表面不可避免地吸附有灰尘等沉积物，这样会影响试板的检查，所以最好用自来水冲洗后检查，但人工加速老化则不允许冲洗。

西安市地处东经107°40'~109°49'和北纬33°39'~34°45'之间平原地区，属暖温带半湿润大陆季风气候，冷暖干湿，风小、多雾、少雨雪；年平均气温13.0~13.4℃，最冷1月份平均气温-0.4~0.9℃，最热7月份平均气温25~26.6℃。年降水量558~750毫米，由北向南递增。西安市的大气类型属于城市工业大气，其污染物中主要为硫化物及氮氧化合物，其中二氧化硫为55微克/立方米；氮氧化物为50微克/立方米，属于B级腐蚀性气体，但是总浮沉颗粒物含量较高，为428微克/立方米。根据ISO12944-2腐蚀环境分类，西安市大气环境高于C3级，属中等至较强腐蚀类型。本实验暴晒地点为西安市长安大学工程机械学院顶楼，采用45°角的自然暴晒样品架（见图2.1所示），需记录试验期间内的温度湿度数据。

如无特别要求，老化评级参照GB/T1766-1995《色漆和清漆涂层老化的评级方法》。



1—框架 2—试样固定板 3—支架 4—角度调节器

图2.1 可调倾角式暴露架示意图

2.3 试验仪器

试验中所用的仪器见表 2.7 所示。

表 2.7 试验仪器名称及型号

名 称	型 号	厂 家
真空干燥箱	DZF-6050	上海益恒试验有限公司
电子天平	DS400S	德国
扫描电镜 SEM	TS 5136XM	捷克 VEGA
傅立叶转换红外光谱仪	EQUINOX55	德国 Bruker
紫外/喷淋老化箱		自制
光泽度仪	MN 型	天津光学仪器厂
反射率测定仪	C84-III	天津光学仪器厂
数字式涂层测厚仪	TT220	北京时代科技有限公司
X 射线衍射分析仪	D/max-2200pc	日本理学 (Rigaku)

主要设备介绍：

(1) TS 5136XM 扫描电镜

该设备采用钨丝阴极发射电子枪，具有电子束斑直径小、束流强度大，并配备有高性能 X 射线能谱仪(INCA)和数码成像系统，在图像分析的同时可对试样成分进行分析，并可给出成分的点、线、面分布，并给出数码图像。仪器功能及指标：二次电子分辨率：3.5nm；背散射电子分辨率：4nm；放大倍数：5~500000 倍；能谱分辨率：133eV；可分析元素：5(B)~92(U)，仪器见图 2.2 所示。



图 2.2 TS 5136XM 扫描电镜

(2) EQUINOX-55 傅立叶转换红外光谱仪

当一束红外光照射物质时，被照射物质的分子将吸收一部分相应的光能，转变为分子的振动和转动能量，使分子固有的振动和转动能级跃迁到较高的能级，光谱上即出现吸收谱带。通常以波长 (μm) 或波数 (cm^{-1}) 为横坐标，吸光度 (A) 或百分透过率 ($T\%$) 为纵坐标，将这种吸收情况以吸收曲线的形式记录下来，得到该物质的红外吸收光谱，简称红外光谱，仪器见图 2.3 所示。



图 2.3 EQUINOX-55 傅立叶转换红外光谱仪

(3) X 射线衍射分析仪 XRD

在 D/max-2200pc 型 X 射线衍射仪上进行，采用 $\text{CuK}\alpha$ 辐射。石墨单色滤波器，步进扫描。试验参数：电压 40kV；电流 40mA；扫描速度 $16^\circ/\text{min}$ ；发散狭缝 D.S: 1° ；接收狭缝 RS: 0.30mm；防散射狭缝 S.S: 1° 。将 X 射线衍射结果进行物相鉴别，采用

上述单波长法估算晶粒尺寸和微观应变。

(4) 人工加速老化箱 (QUVA Accelerated Weathering tester)

自制老化箱的基本参数：两个功率为 125W 的氙灯，八个功率为 40w 的 UVB 紫外灯并排排放(前后两侧)，侧式与灯管中心距 100mm+5mm，紫外光源的波长为 425nm，辐照度 E 为 0.35 W/m^2 ，光通量密度符合国标。温度范围 $RT+10\sim 70^{\circ}\text{C}$ ，湿度范围 $85\%\sim 98\% \text{ RH}$ 。样品架采用角钢内扣结构 $836\times 1402\times 747\text{mm}(\text{D}\times\text{W}\times\text{H})$ ，放样台尺寸为 $1500\times 700\text{mm}$ ，两侧均可并排放置 10 个尺寸为 $150\times 70\text{mm}$ 的试样。老化箱三视图简图见图 2.4 所示。

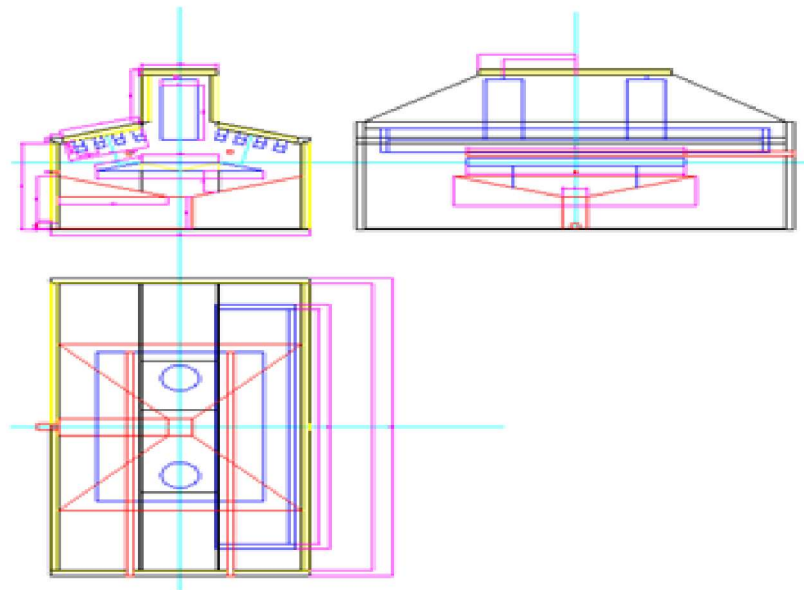


图 2.4 老化箱三视图简图

(5) C84-III 反射率测定仪

用于漆膜反射率的测量，探头采用 0° 照射、漫反射接收的原理。当试样的反射光作用于硒光电池表面时产生电信号输入直流放大器进行放大，并予以读数显示。

(6) WGG 微机 MN 型光泽度仪

根据 ISO2813、ASTMD1455 及 GB9754 等标准设计而成，可广泛应用于油漆、涂料、塑料等表面的镜向光泽度测量，具有功耗小、测量精确、稳定性好等优点。测量原理：光源经透镜使成平行或稍微会聚的光束射向试板漆膜表面，反射光经接收透镜会聚，经视场光栏被光电池吸收。

2.4 性能测试及表征

2.4.1 光泽度的测定

本实验按照 GB/T9754-1988《色漆漆膜的 20° 、 60° 和 85° 镜面光泽的测定》检测涂

层老化前后光泽度的变化。利用公式（2.1）计算有机涂层的失光率，本实验采用 60°镜面角。

$$\text{失光率\% (gloss loss rate)} = (A-B) / A \quad (2.1)$$

式中，A 表示老化前涂层的光泽度，B 表示老化后的光泽度。

2.4.2 黑板反射率的测定

黑板反射率能反映涂层表面粗糙度随老化辐照时间的变化趋势（通过收集涂层的漫反射光线），本实验按照 GB/T9270-1988《浅色漆对比率的测定》检测涂层老化前后黑板反射率的变化。利用公式（2.2）计算有机涂层的黑板反射率变化率。

$$\text{黑板反射率变化率\%} = (B - A) / A \quad (2.2)$$

式中，A 表示老化前涂层的黑板反射率，B 表示老化后的黑板反射率。

2.4.3 粉化率的测定

按照 GB/T 14826《色漆涂层粉化程度的测定方法及评定》方法评定涂层在每个老化阶段的粉化程度。

2.4.4 吸水率的测定

按照 HG-2-1612-8《漆膜吸水率测定法》测定涂层在每个老化周期的吸水率。先准确称量处理好的底板的重量，然后将试板垂直地全部浸入盛有 25 ± 10°C 蒸馏水的玻璃容器中，其表面不应附有气泡，相互间与容器壁不接触，浸水 24h 后，将试板用镊子取出，迅速用滤纸吸干漆膜表面水分，立即称重。每块试板自水中取出至称重完毕的时间不得超过 2min。吸水率计算公式为：

$$W = \frac{G_2 - G_1}{G_1 - G} \times 100 \quad (2.3)$$

式中：G—底板的重量；G₁—浸水前试板的重量；G₂—浸水后试板的重量，单位为g。

2.4.5 红外检测

采用德国 Bruker 公司的 EQUINOX-55 傅立叶转换红外光谱仪检测有机涂层老化前后基团变化。

2.4.6 扫描电镜（SEM）观测

在典型样品上喷金，用扫描电子显微镜（SEM）观察涂层表面微观形貌的变化情况。

2.4.7 检测结合强度

按照 GB/T 5210-1985《涂层附着力的测定法》检测涂层在不同老化阶段结合强度的