

# 有机涂层在模拟沙漠大气环境下的加速试验研究

刘金和，张雅琴，刘慕懿，胡喜艳，雍兴跃

(北京化工大学 有机无机复合材料国家重点实验室, 北京 100029)

**摘要：**目的 在较短的时间内获得有机涂层在沙漠大气环境下的腐蚀失效规律。**方法** 针对有机涂层中应用比较广泛的丙烯酸聚氨酯涂层, 采用紫外暴晒与吹沙试验相结合的加速试验环境谱进行实验室模拟沙漠大气环境加速老化试验, 通过分析涂层质量、厚度、光泽度、表面形貌及电化学阻抗的变化, 研究有机涂层的老化失效过程。**结果** 随着加速试验周期的延长, 丙烯酸聚氨酯涂层发生了一系列变化, 表现为涂层质量减小, 厚度减薄, 光泽度降低, 表面微观缺陷增多, 电化学低频阻抗模值减小, 防护性能下降。**结论** 通过加速试验, 可以快速获得有机涂层在沙漠大气环境下的老化失效规律。

**关键词：**有机涂层；加速试验；沙漠大气环境；防护性能

中图分类号：TG174.4；TG172.3 文献标识码：A 文章编号：1001-3660(2014)04-0064-04

## Study on Accelerated Test of Organic Coating in Desert Atmospheric Environment

LIU Jin-he, ZHANG Ya-qin, LIU Mu-yi, HU Xi-yan, YONG Xing-yue

(State Key Laboratory of Organic-Inorganic Composites, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**ABSTRACT:** **Objective** To get the law of failure of the organic coating in the desert atmospheric environment in a relatively short period of time. **Methods** Acrylic polyurethane coating which is widely used in organic coatings was selected in the test, the accelerated aging test of the organic coating in desert atmospheric environment was carried out using the method of UV exposure and blowing sands test in the laboratory, and the aging process of the organic coating was characterized by changes in coating mass, thickness, gloss, the surface morphology and the electrochemical impedance. **Results** It turned out that the organic coating began to degrade with the decrease of mass, gloss, thickness and impedance but the increase of micro defects which implied the decrease of coating protective properties with time. **Conclusion** The law of degradation of the organic coating in desert atmospheric environment could be quickly obtained by accelerated test.

**KEY WORDS:** organic coating; accelerated test; desert atmospheric environment; protective properties

沙漠大气环境具有日照强、湿度低、风沙大、昼夜温差大等特点<sup>[1]</sup>, 在该环境中服役的工程装备的有机涂容易出现层失光、开裂和脱落等老化现象, 导致装备的正常使用受到严重影响, 给安全生产带来隐患, 因此研究有机涂层在沙漠大气环境下的老化失效过程及腐蚀失效机理显得十分必要。自然暴露试验是

研究有机涂层腐蚀失效最可靠的方法, 但其具有周期长、耗资大、可控性差等缺点, 因此研究者们常采用实验室加速涂层老化的方法, 加速试验可对涂层防护性能的变化进行快速、有效地评价<sup>[2-3]</sup>。文中研究了丙烯酸聚氨酯有机涂层在模拟沙漠大气环境下的加速老化失效过程, 拟为今后进一步研究沙漠大气环境下

收稿日期：2014-02-23；修订日期：2014-04-08

Received : 2014-02-23; Revised : 2014-04-08

作者简介：刘金和(1989—), 男, 河北省滦县人, 硕士生, 主要研究材料环境适应性。

**Biography:** LIU Jin-he (1989—), Male, from Luanxian, Hebei, Postgraduate, Research focus: material adaptability in various environment.

有机涂层的失效机理提供理论基础。

## 1 试验

### 1.1 试样

有机涂层体系选择工业中比较常用的三层防护体系——硫酸阳极化/环氧聚酰胺底漆/丙烯酸聚氨酯面漆。基材为7A85-T7452铝合金板,试样尺寸为80 mm×40 mm×1.5 mm。铝板根据HB/Z 233—93《铝及铝合金阳极氧化工艺》进行硫酸阳极化后,采用喷涂工艺制备涂层。涂层厚度为:底漆干膜15~25 μm,面漆干膜30~40 μm。为了能够确保试验数据的准确性,采取平行试样的方法,即采用3片相同的试样进行加速试验。

### 1.2 加速试验环境谱

正确的环境谱是加速试验中最重要的部分,既要包括导致涂层失效的关键因素<sup>[4]</sup>,又要保证涂层失效机理与自然环境下的失效机理具有一致性<sup>[5]</sup>。考虑到沙漠大气环境下有机涂层失效的主要因素为紫外光老化降解和风沙冲蚀磨损<sup>[6]</sup>,故选择紫外暴晒和吹沙相结合的加速试验环境谱。

通常情况下,有机涂层加速试验环境谱1个周期的腐蚀破坏作用当量为涂层在实际服役环境条件下1 a左右的效果。根据具有典型沙漠大气特征的敦煌地区的多年气候数据记录,主要包括全年总日照数、年平均气温、年风沙总量等,换算出实验室加速试验所需设定的试验参数,再结合当地试验站记录的有机涂层自然暴露1 a与实验室特定时间内的失效表现对比,设置了如下的实验室加速试验环境谱:1)有机涂层体系置于紫外光老化试验箱内老化114 h,紫外光辐照强度为50 W/m<sup>2</sup>,温度为55 °C;2)使用沙尘试验箱对有机涂层试样进行吹沙,风沙流冲蚀角度为90°,吹沙时间为1.5 h,风速为20 m/s,沙粒质量浓度为2.5 g/m<sup>3</sup>,箱体内温度为60 °C。

为了真实模拟敦煌地区沙粒成分特征,通过筛分法<sup>[7]</sup>组成试验用沙,沙粒粒径组成见表1。由表1可知,试验用沙中,粒径大于600 μm及小于150 μm的颗粒不足8%,粒径主要分布范围为150~600 μm,质量分数高达92%以上。

1次紫外暴晒+1次吹沙试验为1个试验周期,总共进行8个周期。试验前及每个周期结束后,对涂层

表1 吹沙试验所用沙粒粒径分布

Tab. 1 Particle size distribution of sands for accelerated test

粒径/μm	质量分数/%	粒径/μm	质量分数/%
600~850	1.2	212~300	27.7
425~600	14.0	150~212	13.7
300~425	37.2	<150	6.2

的质量、厚度、光泽度和电化学阻抗进行测量。试验前及8个周期完成后,对涂层的微观形貌进行拍照。完成1个周期大约需要10 d,故80 d的实验室加速试验模拟了丙烯酸聚氨酯涂层在沙漠大气环境下8 a的服役过程。

### 1.3 测试方法

涂层体系的质量采用精度0.1 mg的FA1104N分析天平称取;涂层厚度采用DT-156两用式涂层测厚仪测量,测5个点,取平均值;涂层光泽度采用JFLB60波纳式光度计(60°)测量;涂层表面微观形貌采用S4700电子扫描显微镜观察,放大倍率为10<sup>3</sup>和10<sup>4</sup>倍。

利用CHI660D电化学工作站进行电化学交流阻抗测试,测试体系为三电极:饱和甘汞电极为参比电极,铂电极为辅助电极,涂层为工作电极。测试面积为15.2 cm<sup>2</sup>,腐蚀介质为5% (质量分数)的NaCl溶液,正弦波幅值为20 mV,测定频率范围为10<sup>-2</sup> Hz~10<sup>5</sup> Hz。试样测试前,先在介质中浸泡约30 min。

## 2 结果与讨论

### 2.1 涂层失光率变化

失光率 $G_r = (G_0 - G_i)/G_0 \times 100\%$ ,其中 $G_0$ 为涂层腐蚀前的光泽度值, $G_i$ 为第*i*周期涂层光泽度值。如图1所示,加速试验第1周期结束后,涂层失光率就达到了约86%,以后每个周期结束后的失光率比前一周期略有增加,第8周期结束后,失光率达到最大值96%。根据GB/T 1766—2008《色漆和清漆涂层老化的评级方法》,第1周期结束后,涂层就已经属于完全失光等级,由此可见,丙烯酸聚氨酯涂层在沙漠大气环境下的失光程度非常严重。分析其主要原因是,高能量的紫外光照射导致有机涂层分子链断裂,

致使涂层老化降解,再加上沙粒对涂层表面的冲蚀,使涂层表面损坏,出现粉化现象,故涂层光泽度严重下降<sup>[8]</sup>。

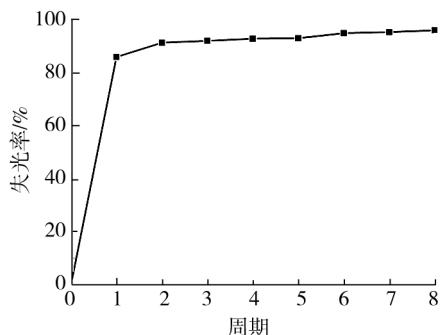


图 1 涂层失光率随试验周期的变化

Fig. 1 Rate of gloss loss of coating with test cycle

## 2.2 涂层质量与厚度变化

图 2 为涂层质量随试验周期的变化趋势。由图 2 可见,随着加速试验的进行,涂层质量不断减小。根据曲线斜率可知,在 0~2 周期内,涂层失重速率较小;3~6 周期,涂层失重速率较大;进入 7,8 周期后,涂层失重趋于稳定。这一规律性变化可归纳为涂层失重变化的孕育期、上升期和稳定期三个阶段<sup>[9]</sup>。孕育期内,涂层在紫外光照射和沙粒冲蚀的作用下,塑性变形刚刚开始,涂层性能还比较完好,因此失重速率较小;进入上升期,随着试验的进行,涂层表面发生硬化,在沙粒冲蚀下产生较多的冲蚀坑,造成涂层材料流失,因此失重加剧;到达稳定期,涂层表面已被破坏,很难再形成新的冲蚀坑,因此失重情况趋于稳定。

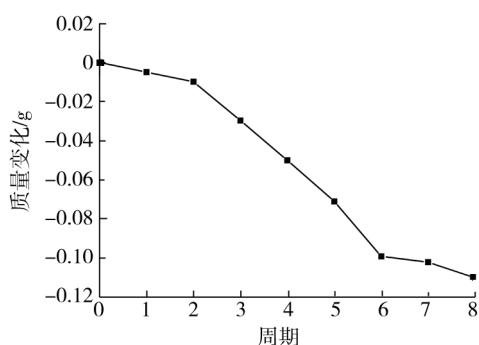


图 2 涂层质量随试验周期的变化

Fig. 2 Mass decrease of coating with test cycle

如图 3 所示,涂层平均厚度的变化趋势与涂层失重趋势一致。涂层质量减小量  $\Delta m$  和涂层厚度减小量  $\Delta H$  之间有函数关系<sup>[10]</sup>: $\Delta m = A\rho\Delta H$ ( $A$  为涂层腐蚀面积,  $\rho$  为丙烯酸聚氨酯有机涂层密度)。根据试验

数据算得  $\rho = 1.27 \text{ g/cm}^3$ , 与真实值  $1.3 \text{ g/cm}^3$  近似相等,这就证明了加速试验所得数据的合理性。此外,当加速试验的 8 个周期结束后,涂层厚度损失高达约  $27 \mu\text{m}$ , 而面漆涂层干膜厚度总共为  $30 \sim 40 \mu\text{m}$ , 这说明丙烯酸聚氨酯面漆损失非常严重,原因是涂层粉化和沙粒不断冲击导致涂层材料大量流失,此时面漆的防护性能基本丧失。

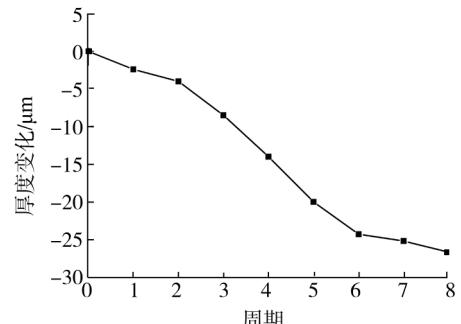


图 3 涂层厚度随试验周期的变化

Fig. 3 Thickness decrease of coating with test cycle

## 2.3 涂层形貌变化

图 4 为试验前后,丙烯酸聚氨酯涂层的表面微观形貌。腐蚀前,涂层在低倍镜下显得表面平整,无明显的缺陷,但在高倍镜下可以看见气孔、针孔等微观缺陷。8 周期加速试验完成后,涂层表面析出了大量白色颜料粒子和较多的冲蚀坑。原因是在紫外光的作用下,成膜树脂发生老化降解,涂层粉化,然后沙粒对涂层表面进行冲击破坏,导致成膜树脂对颜料的包裹作用下降,造成颜料粒子析出,同时涂层在沙粒的凿削作用下产生冲蚀坑。

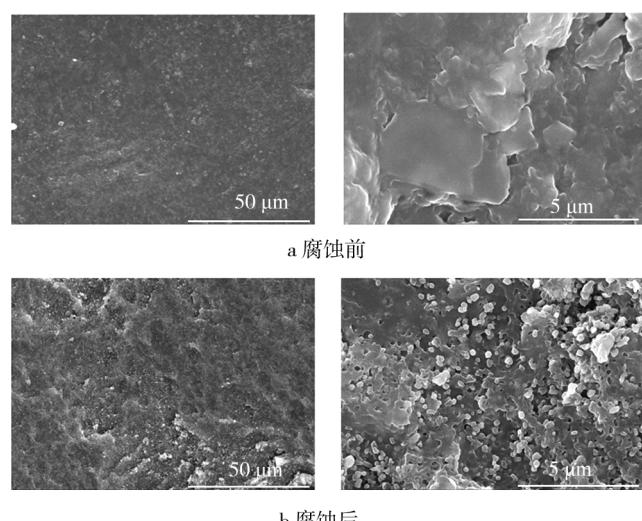


图 4 涂层的微观形貌

Fig. 4 Micro-morphology of the coating

## 2.4 涂层阻抗变化

电化学交流阻抗(EIS)技术已经成为评价有机涂层性能的重要手段之一<sup>[11—13]</sup>,运用该技术研究有机涂层的低频阻抗模值变化,可以定量表征有机涂层防护性能的变化<sup>[14]</sup>。人们认为, $10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 是有机涂层是否具有防护性能的临界值<sup>[15]</sup>。如图5所示,涂层腐蚀前的低频阻抗模值达到 $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}^2$ 以上,说明此时有机涂层具有优良的防护性能;随着加速试验的进行,涂层低频阻抗模值逐渐减小,8个周期结束后,低频阻抗模值接近于 $10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ,表明此时涂层基本失去了防护性能。

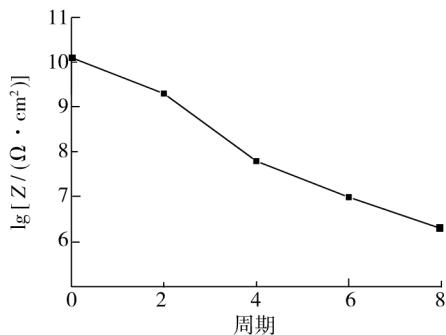


图5 涂层阻抗随试验周期的变化

Fig. 5 Change in resistance of coating with test cycle

## 3 结论

1) 涂层加速试验弥补了自然暴露试验周期长、耗资大等缺点,在很短的时间内获得了丙烯酸聚氨酯涂层在沙漠大气环境中的腐蚀失效过程。

2) 丙烯酸聚氨酯涂层在加速试验的第1个周期结束后,就严重失去光泽,这主要是由沙漠大气环境高辐照强度和高风沙浓度引起的。8个周期加速试验结束后,面漆涂层材料严重流失,表面微观缺陷增多,根据涂层电化学低频阻抗模值判定此时的涂层基本失去了防护性能。

## 参考文献

- [1] 刘玉. 沙漠环境特点及其对工程装备的影响[J]. 装备环境工程, 2012, 9(6): 67—71.  
LIU Yu. Characteristics of Desert Environment and Its Influence on Engineering Equipment [J]. Equipment Environmental Engineering, 2013, 9(6): 67—71.
- [2] 罗振华,蔡键平,张晓云,等. 耐候性有机涂层加速老化试验研究进展[J]. 合成材料老化与应用, 2003, 32(3):

31—35.

- LUO Zhen-hua, CAI Jian-ping, ZHANG Xiao-yun, et al. Progress in Study of Accelerated Test for Anti-weathering Organic Coatings [J]. Synthetic Materials Aging and Application, 2003, 32(3): 31—35.
- [3] 周小敏,刘钧泉. 有机涂层使用寿命探讨[J]. 装备环境工程, 2010, 7(1): 57—60.  
ZHOU Xiao-min, LIU Jun-quan. On Service Life of Organic Coatings [J]. Equipment Environmental Engineering, 2010, 7(1): 57—60.
- [4] JACQUES L F E. Accelerated and Outdoor/Natural Exposure Testing of Coatings [J]. Progress in Polymer Science, 2000, 25: 1337—1362.
- [5] GUSEVA O, BRUNNER S, RICHNER P. Service Life Prediction for Aircraft Coatings [J]. Polymer Degradation and Stability, 2003, 82: 1—13.
- [6] 李慧艳,方月华,肖葵,等. 干热大气环境中涂层材料失效行为研究进展[J]. 科技导报, 2012, 30(34): 76—79.  
LI Hui-yan, FANG Yue-hua, XIAO Kui, et al. Progress of Failure Behavior of Coatings in Hot and Dry Atmosphere Environment [J]. Science & Technology Review, 2012, 30(34): 76—79.
- [7] 郝负洪,邢永明,冯玉江,等. 钢结构表面涂层材料抗风沙冲蚀力学性能研究[J]. 建筑材料学报, 2013, 16(6): 1092—1096.  
HAO Yun-hong, XING Yong-ming, FENG Yu-jiang, et al. Research on Anti-erosion Mechanical Properties of Steel Structure Coating [J]. Journal of Building Materials, 2013, 16(6): 1092—1096.
- [8] JOHNSON B W, MCINTYRE R. Analysis of Test Methods for UV Durability Predictions of Polymer Coatings [J]. Progress in Organic Coatings, 1996, 27: 95—106.
- [9] 郝负洪,邢永明,杨诗婷. 风沙环境下钢结构表面涂层冲蚀行为与侵蚀机理研究[J]. 摩擦学学报, 2010, 30(1): 26—31.  
HAO Yun-hong, XING Yong-ming, YANG Shi-ting. Erosion-Wear Behavior of Steel Coating Subject to Sandstorm [J]. Tribology, 2010, 30(1): 26—31.
- [10] CAMBRUZZI A, ROSSI S, DEFLORIAN F. Reduction on Protective Properties of Organic Coatings Produced by Abrasive Particles [J]. Wear, 2005, 258: 1696—1705.
- [11] 周立新,程江,杨卓如. 有机涂层防腐性能的研究与评价方法[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2004, 16(6): 375—377.  
ZHOU Li-xin, CHENG Jiang, YANG Zhuo-ru. Method for Study and Evaluation of Anticorrosion Performance of Organic Coatings [J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2004, 16(6): 375—377.

(下转第96页)

- KE Chuan, CAI Fang-gong, YANG Feng, et al. Preparation and Photoelectrical Properties of CuS/TiO<sub>2</sub> Nanotube Heterojunction Arrays [J]. Chemical Journal of Chinese University, 2013, 34(2): 423—428.
- [9] 高阳, 张国福, 王文广. 化学镀铜法制备 Cu-CNTs 复合粉体的预分散工艺研究 [J]. 表面技术, 2013, 42(5): 74—76.
- GAO Yang, ZHANG Guo-fu, WANG Wen-guang. The Research of Pre-distributed Processing on Preparing Cu-CNTs Composite Powders by Electroless Copper Plating [J]. Surface Technology, 2013, 42(5): 74—76.
- [10] 李元, 李庆, 吴会杰, 等. 化学水浴法制备 CuS 纳米花状球及其光学性能研究 [J]. 功能材料, 2013, 44(3): 317—321.
- LI Yuan, LI Qing, WU Hui-jie, et al. Research and Optical Properties of Flower-like Balls Prepared by Chemical Bath Method CuS Nano [J]. Function Materials, 2013, 44(3): 317—321.
- [11] LIAO X H, CHEN N Y, XU S, et al. A Microwave Assisted Heating Method for the Preparation of Copper Sulfide Nanorods [J]. Journal of Crystal Growth, 2003, 252(4): 593—598.
- [12] GADAVE K M. Formation of Cu<sub>x</sub>S Films through a Chemical Bath Deposition Process [J]. Thin Solid Films, 1993, 229: 1—4.
- [13] 张翼东, 贾庆远, 张晓峰. Cu<sub>x</sub>S-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米复合薄膜的制备、表征和摩擦学性能 [J]. 润滑与密封, 2007, 32(4): 24—26, 29.
- ZHANG Yi-dong, JIA Qing-yuan, ZHANG Xiao-feng. Preparation and Tribological Investigation of Cu<sub>x</sub>S-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nano-composite Thin Films [J]. Lubrication and Sealing, 2007, 32(4): 24—26, 29.
- [14] 陈翔峰, 穆振军, 许春生, 等. 铜及铜合金在厦门海域海水暴露腐蚀规律研究 [J]. 装备环境工程, 2013, 10(2): 1—3.
- CHEN Xiang-feng, MU Zhen-jun, XU Chun-sheng, et al. Corrosion Rule of Copper and Its Alloys Exposed in Xiamen Natural Seawater [J]. Equipment Environmental Engineering, 2013, 10(2): 1—3.
- [15] 李远会, 王海峰, 黄碧芳, 等. 电镀 Cu-W-Ni 合金的热力学分析 [J]. 表面技术, 2013, 42(5): 8—10.
- LI Yuan-hui, WANG Hai-feng, HUANG Bi-fang, et al. Thermodynamics Analysis of Electrodeposited Cu-W-Ni Alloys [J]. Surface Technology, 2013, 42(5): 8—10.
- [16] WANG H, WANG M. An Investigation into the Influence of Electrospinning Parameters on the Diameter and Alignment of Poly (Hydroxybutyrate-co-Hydroxyvalerate) Fibers [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2011, 120(3): 1694—1706.
- [17] 任艳萍, 邓红华, 黄方遒, 等. 电刷镀在表面工程中应用的研究进展 [J]. 表面技术, 2013, 42(6): 83—87.
- REN Yan-ping, DENG Hong-hua, HUANG Fang-qiu, et al. Research Progress of Brush Plating Technology in Surface Engineering [J]. Surface Technology, 2013, 42(6): 83—87.
- [18] 高炜, 刘瑞泉, 米红宇. 离子液体中铜的电沉积行为 [J]. 应用化学, 2013, 31(2): 212—219.
- GAO Wei, LIU Rui-quan, MI Hong-yu. Behavior of Electro-deposited Copper Ionic Liquids [J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2013, 31(2): 212—219.

(上接第 67 页)

- [12] 张金涛, 胡吉明, 张鉴清. 有机涂层的现代研究方法 [J]. 材料科学与工程学报, 2003, 21(5): 763—768.
- ZHANG Jin-tao, HU Ji-ming, ZHANG Jian-qing. A Review on Modern Study Methods of Organic Coatings [J]. Journal of Materials Science & Engineering, 2003, 21(5): 763—768.
- [13] BIERWAGEN G, TALLMAN D, LI J, et al. EIS Studies of Coated Metals in Accelerated Exposure [J]. Progress in Organic Coatings, 2003, 46(2): 149—158.

- [14] 苏艳, 舒畅, 罗来正, 等. 航空有机涂层的老化失效规律和电化学表征 [J]. 表面技术, 2011, 40(6): 18—22.
- SU Yan, SHU Chang, LUO Lai-zheng, et al. Weathering Mechanism and Electrochemical Characterization of Aircraft Coating [J]. Surface Technology, 2011, 40(6): 18—22.
- [15] AMIRUDIN A, THIENY D. Application of Electrochemical Impedance Spectroscopy to Study the Degradation of Polymer-coated Metals [J]. Progress in Organic Coatings, 1995, 26(1): 1—28.