

船舶涂料海洋环境与实验室加速试验相关性研究 ——海洋大气区用涂料体系

叶美琪¹, 金晓鸿¹, 陈乃红¹, 林昌健², 李鲲³, 姚敬华¹,
王晶晶¹, 叶章基¹, 徐初琪¹, 黄淑珍¹, 陶乃旺¹, 郭爱华¹
(1. 中国船舶重工集团公司第七二五研究所 厦门分部, 福建 厦门 361101;
2. 厦门大学, 福建 厦门 361005; 3. 北京应用气象研究所, 北京 100029)

摘要: 采用光泽-色泽仪、涂膜粉化率测定仪、FDIR, SEM及AFM等现代测试分析手段,对海洋大气区7种常用舰船涂料体系在实际海洋环境暴露试验以及室内人工加速老化及腐蚀试验前后的涂层性能变化进行了对比分析,并结合厦门地区的气象环境谱探索了实验室加速试验与实际海洋大气暴露试验的相关性。

关键词: 涂料; 实验室模拟环境测试; 加速因子; 相关性

中图分类号: TG174.41; TG174.461 **文献标识码:** A

文章编号: 1672-9242(2011)02-0004-08

Study on Correlation between Marine Environmental Test and Accelerated Tests in Laboratory for Ship Coatings ——Coating Systems for Marine Atmosphere

YE Mei-qi¹, JIN Xiao-hong¹, CHEN Nai-hong¹, LIN Chang-jian², LI Kun³, YAO Jing-hua¹,
WANG Jing-jing¹, YE Zhang-ji¹, XU Chu-qi¹, HUANG Shu-zhen¹, TAO Nai-wang¹, GUO Ai-hua¹

(1. Xiamen Branch of Luoyang Ship Materials Research Institute, Xiamen 361101, China;

2. Xiamen University, Xiamen 361005, China;

3. Beijing Research Institute of Applied Meteorology, Beijing 100029, China)

Abstract: Seven ship coating systems were exposed in marine atmospheric environment and accelerated weathering tests in lab. Some modern analyses, such as gloss and color measurement, coat chalk rating, precise thickness meter, FDIR, SEM, AFM were applied to characterize the properties of the coating systems. The results of performance change before and after exposure were compared. The weather environmental spectrum of Xiamen area was also combined for discussion of the correlation between marine environmental exposure tests and accelerated weathering tests in lab.

Key words: coating; artificial environmental corrosion test; acceleration factor; correlation

研究实验室加速方法并确定与海洋环境试验的相关性,是缩短舰船涂料研制周期、正确评估舰船涂料寿命的最佳途径。笔者对海洋大气区7种常

用舰船涂料在实际海洋环境暴露试验以及室内人工加速老化及腐蚀试验前后的涂层性能变化进行了对比分析;对涂层硬度、附着力、颜色、光泽、粉化

收稿日期: 2010-08-16

作者简介: 叶美琪(1955—),女,江苏苏州人,研究员,主要研究方向为腐蚀与防护研究。

率等物理机械性能和涂层表面状况如微观形貌、颜填料分布等进行了分析;结合厦门地区的气象环境谱来探索实验室加速试验与实际海洋大气暴露试验的相关性。

1 试验

1.1 实海环境暴露试验

选择国内主要舰船涂料生产厂家的耐候性涂料体系7个品种,每种样品制备250 mm × 150 mm × 2 mm 样板各30块,在厦门海洋大气曝晒场曝晒,并分别在0.5,1,2,3,4 a的曝晒样品中各取3块进行分析测试。

1.2 实验室加速老化试验

1.2.1 紫外/冷凝人工加速老化+盐雾试验

每种样品制备70 mm × 150 mm × 1 mm 样板各30块,在紫外/冷凝型人工加速老化机内暴露200 h+盐雾箱暴露50 h为1个周期,总共试验2 000 h。分别在1,2,4,6,8个周期后各取3块试样进行分析。

1.2.2 氙灯型人工加速老化+盐雾试验

每种样品制备50 mm × 100 mm × 1 mm 样板各30块,在氙灯型人工加速老化机内暴露200 h+盐雾箱暴露50 h为1个周期,总共试验2 000 h。分别在1,2,4,6,8个周期后各取3块试样进行分析。

2 试验结果与讨论

2.1 海洋大气区用舰船涂料体系实海环境暴露试验

7种涂料试样暴露在海上暴露平台上,框架朝南倾斜24°(厦门地区,北纬24° 23')放置。试验方法参照GB/T 16168, GB/T 1766, GB/T 5210, GB/T 9754, GB/T 6739等进行。经过4 a大气暴露试验,其力学性能及表观变化如下。

1) 海洋大气环境下暴露试验4 a后附着力的变化结果如图1所示。从图1可以看出,除3#聚氨酯涂料体系附着力变化较大外,其它涂料体系的附着力变化不大。

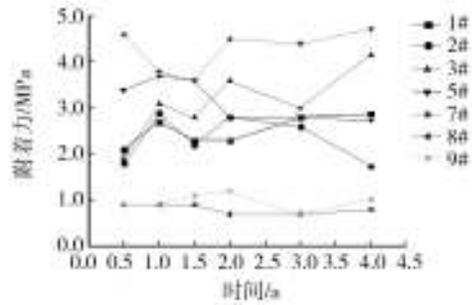


图1 海洋大气环境下暴露试验4 a后附着力变化

Fig. 1 Change of coatings adhesions after 4 years exposure in marine atmosphere

2) 海洋大气环境下暴露试验4 a后硬度的变化,见表1。从表1可知,无论何种涂料体系,经过海洋大气暴露试验4 a后的硬度基本无变化。

表1 海洋大气环境下暴露试验4 a后硬度变化

Table 1 Change of coating hardness after 4 years exposure in marine atmosphere

时间/a	硬度						
	1#	2#	3#	5#	7#	8#	9#
0.5	2H	2H	H	2H	H	3H	3H
1	2H	2H	H	2H	H	3H	3H
1.5	2H	2H	H	2H	H	3H	3H
2	2H	2H	H	2H	H	3H	3H
3	2H	2H	HB	2H	H	4H	2H
4	2H	H	B	2H	HB	4H	2H

3) 海洋大气环境下暴露试验4 a后颜色及光泽变化。海洋大气区暴露4 a后色差、失光率对比如图2和图3所示。

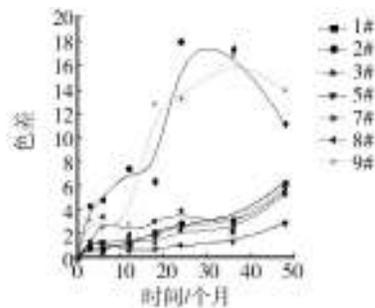


图2 海洋大气区暴露4 a后色差对比

Fig. 2 Comparison of color difference of coatings after 4 years exposure in marine atmosphere

由图2可以看出,海洋大气区暴露试验4 a后的试样颜色变化量大小依次为:9# > 2# > 1# > 7# >

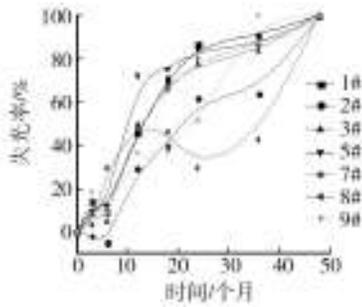


图3 海洋大气区暴露4 a后失光率对比

Fig. 3 Comparison of gloss loss of coatings after 4 years exposure in marine atmosphere

8# > 3# > 5#。由图3可以看出,海洋大气区暴露试验4 a后的试样失光率变化量为:9# > 1# > 5# > 7# > 3# > 2# > 8#。

4) 海洋大气暴露试验4 a后粉化测试结果见表2,经过海洋大气暴露试验2 a后粉化情况变化不大,3 a后3#和5#聚氨酯体系的粉化情况开始严重。

表2 不同暴露时间下各试样粉化测试数据

Table 2 Chalk of coatings after exposure in marine atmosphere

时间/a	粉化情况						
	1#	2#	3#	5#	7#	8#	9#
0.5	0级	0级	0级	0级	0级	1级	
1	0级	0级	0级	1级	1级	1级	面层清漆
1.5	0级	0级	0—1级	1级	1级	1—2级	层间剥
2	1级	1级	2级	2级	2级	2级	离,未进
3	2级	2级	4级	4级	2级	2级	行测试
4	2级	3级	5级	5级	2级	2级	

5) 海洋大气暴露试验4 a后表面微观形态变化。图4和图5显示了海洋大气暴露前后聚氨酯涂层和丙烯酸酯涂层表观形貌随暴露时间增加所发生的改变情况。

从聚氨酯涂料和丙烯酸酯涂料大气暴露各周期情况对比来看:2种涂料在暴露初期没有明显的差异,其中聚氨酯涂料随着暴露周期数的增加,涂膜表面的细微腐蚀孔洞数量有所增加,丙烯酸酯涂料随着暴露周期数的增加,涂膜的致密性明显下降。

图6和图7为海洋大气区天然暴露试验前后聚氨酯涂层和丙烯酸酯涂层表观形貌随暴露时间的变化所发生的改变。

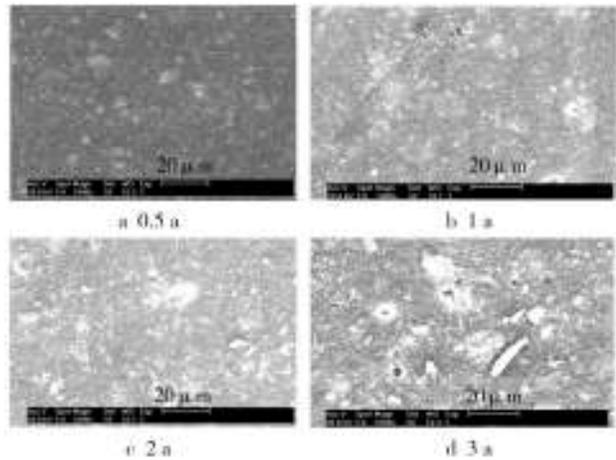


图4 聚氨酯涂料海洋大气区天然暴露各周期的SEM照片
Fig. 4 SEM of PU coating after exposure in marine atmosphere

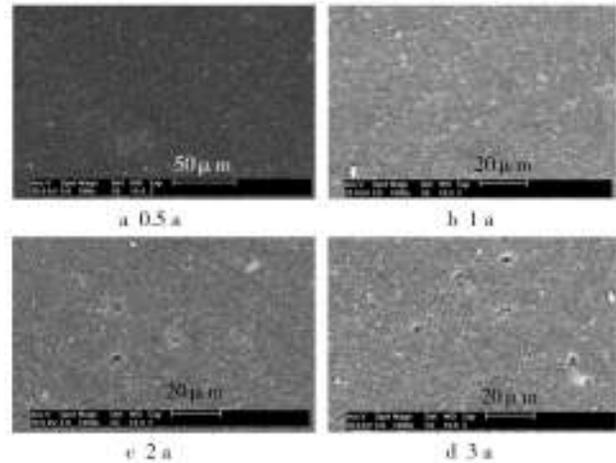


图5 丙烯酸酯涂料海洋大气区天然暴露各周期的SEM照片
Fig. 5 SEM of acrylic coating after exposure in marine atmosphere

从图6和图7可以看出,聚氨酯涂料在大气暴露后,涂膜逐渐开始出现粉化、产生极个别的细孔,然后颜填料颗粒开始外露,粉化现象加重,粗糙程度增加;丙烯酸酯涂料在大气暴露后,涂膜开始疏松,并且随着暴露周期的增加,涂膜的疏松程度也逐渐增加。

由此可见,在AFM和SEM下的观察结果是一致的:聚氨酯涂料在海洋大气区天然暴露试验条件下的破坏形式主要是产生细微腐蚀孔洞导致表面粗糙度增加;大气暴露会使整个丙烯酸酯涂膜致密性降低,防渗水性能减弱。

6) 舰船涂料体系在海洋大气环境暴露试验过程中性能的变化趋势和规律如下。

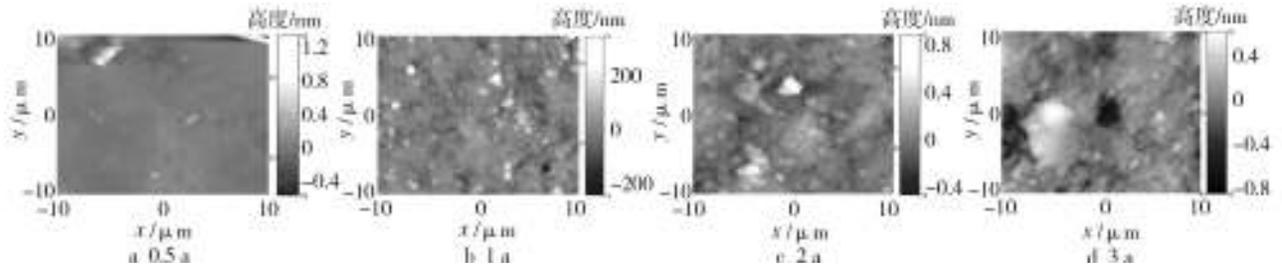


图6 聚氨酯涂料海洋大气区天然暴露各周期的AFM照片
Fig. 6 AFM of PU coating after exposure in marine atmosphere

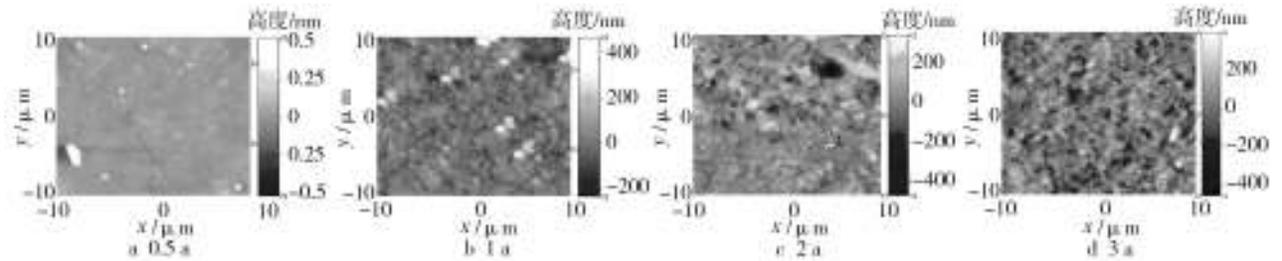


图7 丙烯酸酯涂料海洋大气区天然暴露各周期的AFM照片
Fig. 7 AFM of acrylic coating after exposure in marine atmosphere

(1) 经过海洋大气暴露试验4 a后,涂料体系的附着力变化不大,硬度基本无变化。

(2) 海洋大气暴露试验2 a后,涂料体系的粉化率变化不大,3 a后3#和5#聚氨酯体系的粉化情况开始严重,4 a后各种涂料体系粉化严重。

(3) 经过海洋大气暴露试验4 a后,失光率以半年为拐点,出现明显的加速变化。聚氨酯体系海洋大气区暴露1 a后,涂层表面基本失光;2 a后,除8#氯化橡胶体系外,其它体系失光率超过60%;4 a后各种体系涂层表面基本失光。

(4) 从海洋大气暴露试验4 a后颜色的测试结果看,聚氨酯体系有优良的保色性能。

(5) AFM和SEM的观察结果表明:聚氨酯涂料在海洋大气区天然暴露试验条件下的破坏形式主要是产生细微腐蚀孔洞;丙烯酸酯涂膜在海洋大气区天然暴露试验条件下的破坏形式主要是表面疏松、致密性降低、防渗水性能减弱。

2.2 海洋大气区涂料体系实验室加速试验

2.2.1 附着力的变化

紫外/冷凝人工加速老化+盐雾加速试验8周期后附着力的测试结果如图8所示,除9#纳米环氧体系因面层脱落附着力变化较大外,其它涂料体系变化不大。

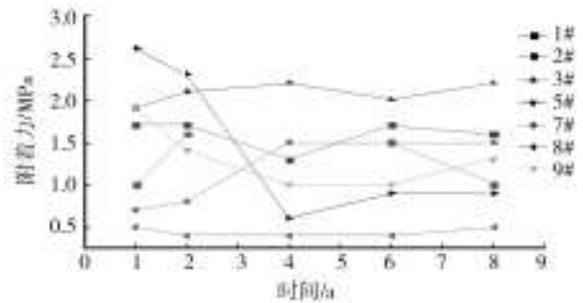


图8 紫外/冷凝人工加速老化+盐雾加速试验8周期后附着力变化
Fig. 8 Change of coating adhesion after 8 cycles of UV-condensation and salt-fog alternative test

2.2.2 硬度对比分析

海洋大气暴露、紫外/冷凝人工加速老化+盐雾加速试验8周期后、氙灯型人工加速老化+盐雾试验8周期后硬度变化对比结果见表3。

从表3可以看出,无论何种涂料体系,经过海洋大气暴露试验4 a与加速老化试验后的硬度基本无变化。

2.2.3 粉化分析

紫外/冷凝人工加速老化+盐雾8周期、氙灯型人工加速老化、氙灯型人工加速老化+盐雾8周期后粉化的变化结果见表4—表6。

3种老化试验方法粉化程度对比:紫外老化200

表3 2种涂料体系、3种试验中硬度对比

Table 3 Comparison of hardness of PU & acrylic coating systems in three tests

涂料体系	海洋大气暴露 实验时间/a	硬 度	紫外加速+盐 雾实验时间 度	硬 度	氙灯加速+盐 雾实验时间 度	硬 度
1# 聚氨酯 涂料 体系	0.5	2H	1个周期	2H	1个周期	2H
	1	2H	2个周期	2H	2个周期	2H
	1.5	2H	4个周期	2H	4个周期	2H
	2	2H	6个周期	2H	6个周期	2H
	3	2H	8个周期	2H	8个周期	2H
2# 丙 烯酸 涂料 体系	0.5	2H	1个周期	2H	1个周期	2H
	1	2H	2个周期	2H	2个周期	2H
	1.5	2H	4个周期	2H	4个周期	2H
	2	2H	6个周期	2H	6个周期	2H
	3	2H	8个周期	2H	8个周期	2H
4	2H	—	—	—	—	—

表4 7种涂料体系紫外老化+盐雾试验8周期后粉化测试结果
Table 4 Chalk of 7 coating systems after 8 cycles of UV-condensation and salt-fog alternative test

样品 编号	粉化情况				
	第1周期	第2周期	第4周期	第6周期	第8周期
1-U	无	无	无	无	无
2-U	无	无	无	无	无
3-U	无	无	无	1级	2级
5-U	无	无	2级	3级	4级
7-U	无	无	1级	2级	3级
8-U	无	无	2级	3级	4级
9-U	无	无	无	无	无

h+盐雾 50 h(8周期)>氙灯老化 200 h+盐雾 50 h(8周期)>氙灯老化 1 000 h。

粉化是太阳光中强烈紫外线造成的,氙灯老化加速试验不能对其起到加速作用。

2.2.4 颜色与光泽变化分析

紫外老化+盐雾 8 周期、氙灯老化、氙灯老化+盐雾 8 周期后颜色与光泽的变化情况如图 9—图 11 所示。

从图 9—图 11 可以看出,紫外老化+盐雾 8 周期后颜色变化量大小依次为:9#>2#>1#>7#>8#>3#>5#,氙灯老化 5 周期后颜色变化量大小依次为:8#>2#>7#>3#>4#>1#,氙灯老化+盐雾 8 周

表5 7种涂料体系氙灯老化试验 1 000 h后粉化测试结果

Table 5 Chalk of 7 coating systems after 1 000 h of Xenon-Arc exposure test

样品 编号	粉化情况				
	200 h	400 h	600 h	800 h	1 000 h
1-S	无	无	无	无	无
2-S	无	无	无	无	无
3-S	无	无	无	无	无
4-S	无	无	无	无	无
5-S	无	无	无	无	无
7-S	无	无	无	无	无
8-S	无	无	无	无	无

表6 5种涂料体系氙灯老化+盐雾试验8周期后粉化测试结果

Table 6 Chalk of 5 coating systems after 8 cycles of Xenon-Arc and salt-fog alternative test

样品 编号	粉化情况				
	第1周期	第2周期	第4周期	第6周期	第8周期
3-S	无	无	无	无	无
5-S	无	无	无	3级	3级
7-S	无	无	无	无	无
8-S	无	无	无	无	无
9-U	无	无	无	无	无

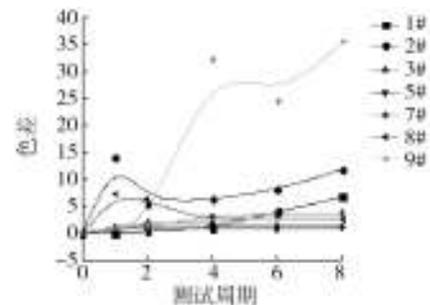


图9 紫外+盐雾 8 周期后颜色变化

Fig. 9 Color difference of coatings after 8 cycles of UV-condensation and salt-fog alternative test

期后颜色变化量大小依次为:8#>3#>5#>7#。

海洋大气暴露 4 a 的颜色变化量大小依次为:9#>2#>1#>7#>8#>3#>5#。

老化试验失光率对比如图 12 所示,紫外老化+盐雾 8 周期后失光率变化量大小依次为:9#>1#>7#>5#>3#>2#>8#,氙灯老化 5 周期(1 000 h)后失光率变化量大小依次为:5#>1#>2#>7#>3#>8#。

海洋大气暴露 4 a 的失光率变化量大小依次为:

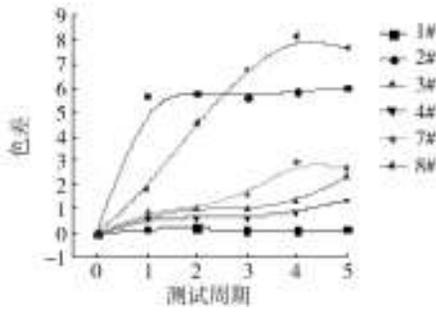


图10 氙灯老化5周期后颜色变化

Fig. 10 Color difference of coatings after 5 cycles of Xenon-Arc test

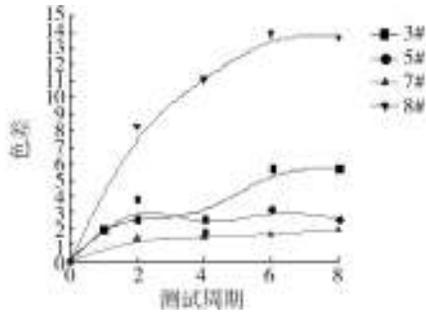


图11 氙灯老化+盐雾8周期后颜色变化

Fig. 11 Color difference of coatings after 8 cycles of Xenon-Arc and salt-fog alternative test

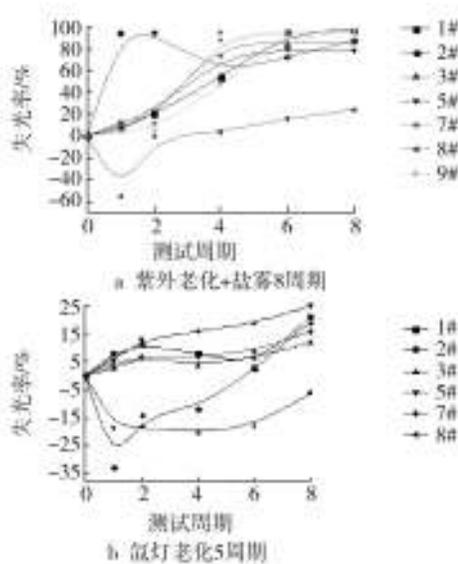


图12 老化试验后失光率变化

Fig. 12 Changes of gloss of coatings after weathering tests

9#>1#>7#>2#>3#>5#>8#。

通过对比可以看出,就涂层表观颜色、光泽、粉化而言,紫外老化+盐雾比氙灯老化+盐雾及连续氙灯加

速老化试验更接近海洋大气环境暴露试验的结果。

2.2.4 聚氨酯涂层2种氙灯加速试验方法后颜色与光泽变化比较

选择2种聚氨酯体系分别进行氙灯老化+盐雾加速试验(5周期)和氙灯老化加速试验(5周期),其颜色与光泽变化比较如图13—图14所示。

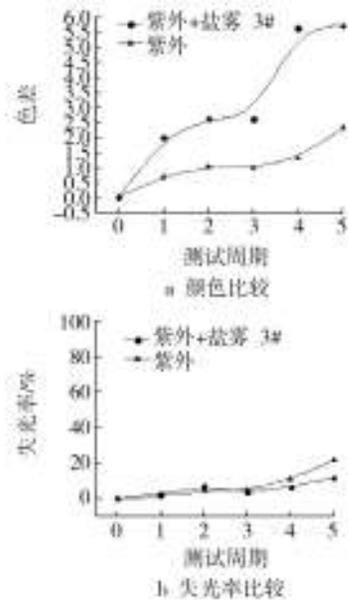


图13 3# 聚氨酯体系氙灯+盐雾5周期和氙灯老化5周期后颜色、失光率比较

Fig. 13 Comparison of color difference and gloss loss of 3# PU coating system after 5 cycles of Xenon-Arc and salt-fog alternative test and 5 cycles of Xenon-Arc test

氙灯加速老化试验引入盐雾以后对颜色影响较大,对光泽影响不大。

2.2.5 表面微观形态的变化

聚氨酯涂层和丙烯酸酯涂层2种加速试验方法(紫外老化+盐雾8周期、氙灯老化+盐雾8周期)目测结果对比如图15—图18所示。

扫描电镜(SEM)测试结果如图19—图20所示。

对比图19和图20可清楚地观察到在老化试验前2种涂料之间没有明显的差异。随着暴露时间的增加,丙烯酸酯涂料在第1,2周期时就发生了明显的起泡、腐蚀孔洞、裂纹及表面呈粗糙纹理等老化现象,但随着老化时间的增加,表面粗糙度的变化趋于平缓。聚氨酯则呈现出一种稳定的逐步衰变老化的发展态势。

原子力显微扫描电镜(AFM)测试分析结果如图

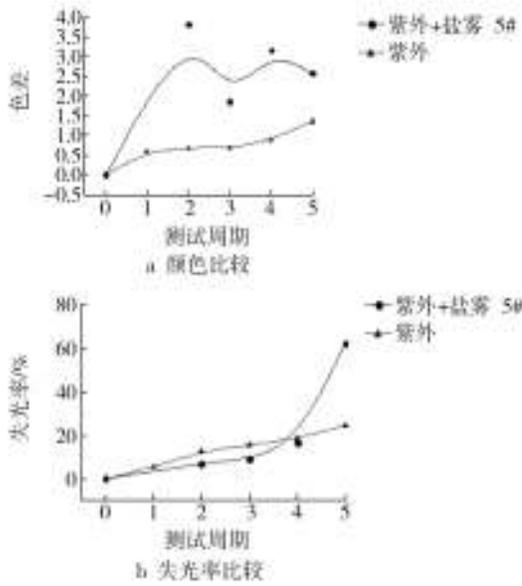


图 14 5# 聚氨酯体系氙灯+盐雾 5 周期和氙灯老化 5 周期后颜色、失光率比较
 Fig. 14 Comparison of color difference and gloss loss of 5# PU coating system after 5 cycles of Xenon-Arc and salt-fog alternative test ant 5 cycles of Xenon-Arc test

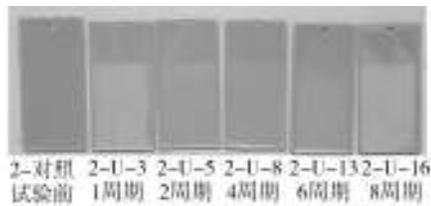


图 15 1# 聚氨酯体系紫外老化+盐雾 8 周期后样板变化
 Fig. 15 Appearance of 1# PU coating system after 8 cycles of UV-condensation and salt-fog alternative test

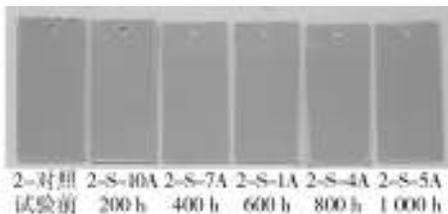


图 16 1# 聚氨酯体系氙灯老化+盐雾 8 周期后样板变化
 Fig. 16 Appearance of 1# PU coating system after 8 cycles of Xenon-Arc and salt-fog alternative test

21—图 22 所示: 聚氨酯涂料在老化第 1 周期时与原始状态相比无明显变化; 第 2 周期开始时涂层表面形成水泡, 出现明显的凹洞; 第 4 周期时水泡密度增加, 表层腐蚀孔洞明显; 第 6, 8 周期时, 整个涂层表

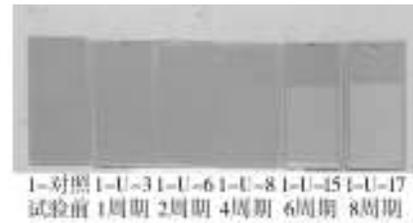


图 17 2# 丙烯酸体系紫外老化+盐雾 8 周期后样板变化
 Fig. 17 Appearance of 2# acrylic coating system after 8 cycles of UV-condensation and salt-fog alternative test



图 18 2# 丙烯酸体系氙灯老化+盐雾 8 周期后样板变化
 Fig. 18 Appearance of 2# acrylic coating system after 8 cycles of Xenon-Arc and salt-fog alternative test

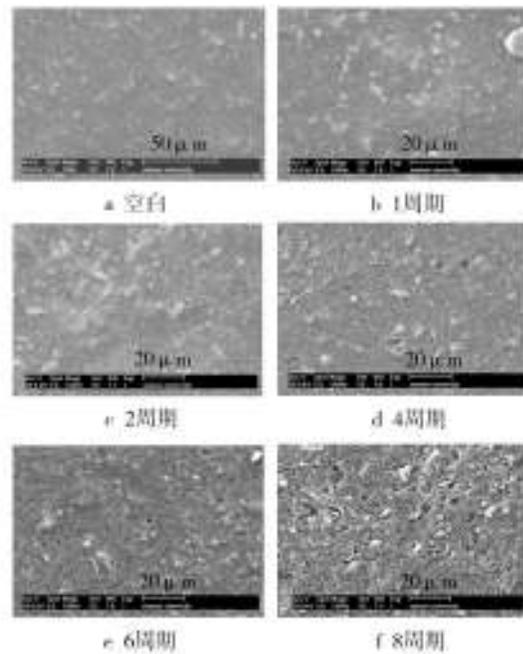


图 19 聚氨酯涂料及其人工加速老化各周期的 SEM 照片
 Fig. 19 SEM of PU coating after accelerated weathering tests in lab

面已密布微小水泡, 且小水泡开始聚集, 有发展的趋势, 表现出涂层表面粗糙程度增加。

丙烯酸酯涂料在原始状态下表层均匀光滑, 有

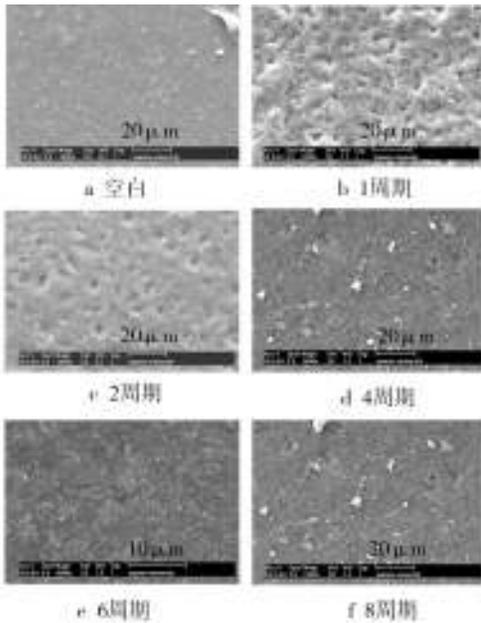


图20 丙烯酸酯涂料人工加速老化各周期的SEM照片
Fig. 20 SEM of acrylic coating after accelerated weathering test in lab

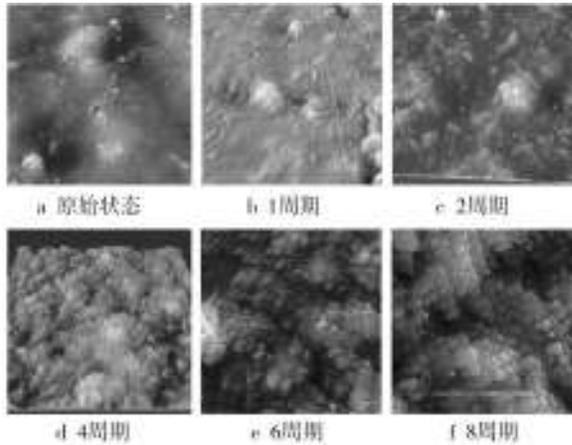


图21 聚氨酯涂层及其人工加速老化各周期的AFM图片
Fig. 21 AFM of PU coating in accelerated weathering tests in lab

少量火山口状的小坑不规则地分布在涂料表面。第1周期时,一些明显的水泡结构开始在涂层表面形成,火山口状的小坑数量增加;第2周期时涂层表面开始出现沟裂纹;第4,6周期时涂层表面发生明显

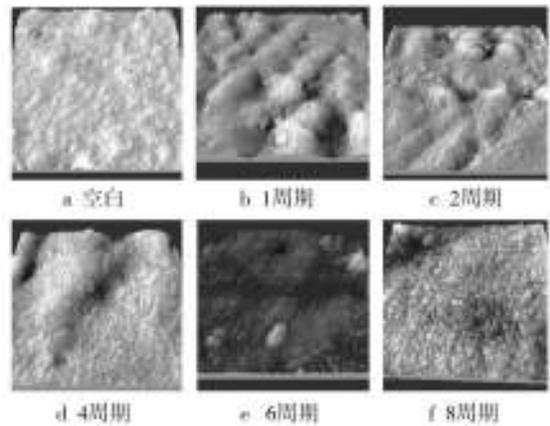


图22 丙烯酸酯涂层人工加速老化各周期的AFM图片
Fig. 22 AFM of acrylic coating in accelerated weathering tests in lab

变化,密布小泡,表层腐蚀孔洞明显;第8周期时这种现象更为明显。

2.2.6 加速试验中性能的变化趋势和规律

1) 无论何种涂料体系,经过加速老化试验后的硬度、附着力基本无变化。

2) 粉化是阳光中强烈紫外线造成的,氙灯老化加速试验不能对其起到加速作用。

3) 氙灯加速老化试验引入盐雾试验以后对颜色影响较大,对光泽影响不大。

4) 就涂层表观颜色、光泽、粉化而言,紫外老化+盐雾比氙灯老化+盐雾及连续氙灯加速老化试验更接近海洋大气环境暴露试验的结果。

3 结论

1) 不同的加速试验方法对不同涂层变化的影响趋势与实际海洋环境暴露试验的结果的相关性存在明显差异。

2) 从SEM, AFM 和光泽变化的试验数据上分析,盐雾加速试验对聚氨酯涂层老化的作用与海洋大气暴露试验的结果基本一致,可作为替代海洋大气暴露试验的有效方法,大大缩短了试验周期。