

海滨核电建造期可剥涂层的临时防护性能研究

王振军¹, 苏晓强², 李健¹, 胡会利²

(1. 国核工程有限公司, 上海 200000; 2. 哈尔滨工业大学(威海) 应用化学系, 山东 威海 264209)

摘要: **目的** 考察可剥涂层在海洋大气环境下的大型工程建造中的临时防护作用。**方法** 对来自两个厂家的可剥涂层进行了为期12周的耐候性试验, 对可剥涂层在不锈钢及碳钢/环氧两种基底上的可剥离性、防护性和氟氯残留量进行了测试。**结果** 两个厂家的涂层在外观、耐蚀性、附着力等方面的试验结果没有明显差异, 涂层的剥离强度均低于0.05 kN/m, 涂层剥离后不锈钢表面的氟氯离子残留量远低于 $15 \mu\text{g}/\text{dm}^2$, 试验周期内环氧漆色差变化较小。**结论** 两个厂家的可剥涂层在光泽、硬度和剥离强度等测试方面的结果上存在差异, 但对环氧漆均有着较好的防护作用, 试验期内剥离性良好, 且无有害化学元素残留, 具有较高的工程应用价值。

关键词: 可剥涂层; 海洋大气环境; 可剥离性; 防护性; 残留元素

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2019.04.023

中图分类号: TG174.4 **文献标识码:** A

文章编号: 1672-9242(2019)04-0127-05

Temporary Protection of Strippable Coatings for Seashore Nuclear Power Station Construction

WANG Zhen-jun¹, SU Xiao-qiang², LI Jian¹, HU Hui-li²

(1. State Nuclear Power Engineering Company, Shanghai 200000, China; 2. Department of Applied Chemistry, Harbin Institute of Technology, Weihai 264209, China)

ABSTRACT: Objective To investigate the temporary protective effect of strippable coatings on large engineering construction in marine atmospheric environment. **Methods** The weather resistance of strippable coatings from two manufactures was tested for a period of 12 weeks, including testing on strippable property, protective performance and residue of F/Cl elements of coatings on stainless steel and carbon steel/epoxy. **Results** Coating of two manufactures were similar in appearance, corrosion resistance and adhesive force. The peeling strength of the coatings was lower than 0.05 kN/m. The residue of F/Cl elements on the stainless steel surface was less than $15 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ after the coatings were stripped. The color difference of epoxy paint changed a little during test period. **Conclusion** There are differences in the results of gloss, hardness and peel strength of strippable coatings from two manufacturers, but the epoxy paint coating has good protective and good strippable property but no residual of chemical elements. It has good engineering value.

KEY WORDS: strippable coating; marine atmospheric environment; strippable property; protective performance; residual elements

目前越来越多的核电机组采用开顶法和模块化施工工艺^[1-2], 建造期间大规模采用钢结构模块, 大

量机械设备在核岛尚未封顶的情况下安装引入, 造成机械设备长期暴露于露天环境中。核电站建于沿海区

收稿日期: 2018-11-04; 修订日期: 2018-12-13

作者简介: 王振军(1971—), 男, 山西人, 高级工程师, 主要研究方向为施工技术管理。

通讯作者: 胡会利(1980—), 女, 湖北人, 博士, 副教授, 主要研究方向为应用电化学和金属表面改性。

域,空气潮湿,且盐雾现象严重,极易对金属造成腐蚀,因此需对金属物项中涂覆有环氧涂层的碳钢件和裸露的不锈钢进行腐蚀防护^[3]。

船舶制造业中广泛使用的车间底漆^[4-5]防护期仅为6~9个月,这并不能满足核电机组施工的3~5年临时防护要求。可剥涂层是一种能够涂刷或者喷涂在物体表面迅速成膜,然后对物体起到保护作用的涂层,其特点是在物体表面不需要保护的时候可以手工剥除^[6-8]。文中考察了可剥涂层对碳钢/环氧物件和不锈钢表面的防护作用,可剥涂层由两家涂料制造商提供,分别记为样本C和样本Z。本研究测试了以上两家可剥涂层样板的可剥离性、防护性,并检测其剥离后在不锈钢表面的氟氯元素残留。

1 实验

1.1 实验样品

可剥涂层分别在S32101双相不锈钢和Q345B/环氧漆约180 μm (CTN-3811)的两种底板上施工,其中样品Z是喷涂的,样品C是刷涂的。用于耐冲击性能测试的不锈钢底板规格为150 mm×70 mm×1 mm或

150 mm×70 mm×0.5 mm,碳钢/环氧底板为150 mm×70 mm×3 mm(喷砂板)或150 mm×70 mm×0.5 mm。

1.2 试验方案与检测方法

针对海洋环境,防护涂层材料的最主要影响因素是太阳辐射、盐雾、温度、湿度。已有相关研究表明^[9-10],采用光老化-盐雾复合试验可以较好地模拟海洋大气环境。

参照《ISO 20340:2003》,经慎重考虑论证后,确定本项目中试样的性能检测依照以下标准进行:按照GB/T 1771—2007和GB/T 1865—2009的试验条件进行耐盐雾试验和氙灯老化试验。氙灯老化和耐盐雾试验交替进行,每个周期包括3 d耐人工加速老化试验、3 d耐盐雾试验和1 d常温室放置,总的试验时间为12个周期。每周周期结束后进行外观目测,第2、4、6、8、10、12个周期结束后,进行可剥离性能、光泽、老化、色差、附着力的测试,第4、8、12个周期结束后,还需进行冲击强度和铅笔硬度的测试。待12个周期结束后,测试样板的耐焊性能、残留元素以及氟/氯两种元素的残留。可剥涂层性能检测的标准和方法见表1。

表1 可剥涂层性能检测的标准和方法

序号	试验项目	试验方法
1	光泽	GB/T 1743—1989《漆膜光泽测定法》
2	老化、色差	GB/T 1766—2008《色漆和清漆涂层老化的评级方法(失光、粉化、起泡、开裂、生锈、剥落)》
3	附着力	GB/T 9286—1998《色漆和清漆漆膜的划格试验》
4	冲击强度	GB/T 20624.2—2006《色漆和清漆快速变形(耐冲击性)试验第2部分:落锤试验(小面积冲头)》
5	铅笔硬度	GB/T 6739—2006《色漆和清漆铅笔法测定漆膜硬度》
6	氟/氯元素残留	《SNG-GX-Z0-607 不锈钢材料表面氯化物和氟化物沾污的确定》离子电极法

1.3 实验仪器与设备

试验所用的仪器与设备有:GZD-1型单角度光泽计、QFH-600型百格刀、QHQA型铅笔硬度计、QGJ-50型漆膜冲击仪、LTZ-1型弹簧测力计、X-rite色差仪SP60、氟离子选择性电极、氯离子选择性电极、雷磁PHS-3C pH计等。

2 结果与讨论

2.1 可剥涂层耐盐雾及老化性能检测结果

分别在不锈钢基底及碳钢/环氧基底表面进行了可剥涂层样板的耐候性检测,部分测试结果见表2。

从12周期的盐雾及老化试验结果(如图1和图2所示)看,可剥涂层样本C和样本Z在外观、耐蚀性、附着力、耐冲击等方面的各项指标没有显著差异。其中样本C有轻微失光,且变色严重,样本Z仅轻

微变色。两种涂层的剥离强度都较低,样本Z的涂层剥离强度更低,光泽度高于样本C,硬度高于样本C。

2.2 氟化物和氯化物的残留量测试结果

依据《SNG-GX-Z0-607 不锈钢材料表面氯化物和氟化物沾污的确定》,采用离子电极法进行了可剥涂层剥离后在不锈钢表面氟离子残留量(ASTM D4327)和氯离子残留量(ASTM D512 C)的测试。氟离子残留量的测试标准曲线见图3,各样板上氟离子残留量的结果见表3,氯离子残留量的标准曲线及测试结果分别见图4和表4。拟合后得氟离子含量的标准曲线方程为: $p_{F^-} = -16.63 - 0.064E$,相关系数 $R^2 = 0.81$ 。氯离子含量的标准曲线方程为: $p_{Cl^-} = -21.857 + 0.157E$,相关系数 $R^2 = 0.92$ 。

从表3和表4可以看出,各样品检测的电位值非常接近空白溶液中的电位值(-335 mV和172 mV),这说明各样品中的氟离子或氯离子含量非常低,接近

表 2 可剥涂层耐候性测试结果

序号	检查内容	不锈钢基底				碳钢/环氧基底			
		0 周		12 周		0 周		12 周	
		C	Z	C	Z	C	Z	C	Z
1	外观评级	0	0	0	0	0	0	0	0
2	裂纹	0	0	0	0	0	0	0	0
3	起泡	0	0	0	0	0	0	0	0
4	剥落	0	0	0	0	0	0	0	0
5	老化								
	失光	0	0	2	0	0	0	2	0
	粉化	0	0	0	0	0	0	0	0
	起泡	0	0	0	0	0	0	0	0
	开裂	0	0	0	0	0	0	0	0
	生锈	0	0	0	0	0	0	0	0
	剥落	0	0	0	0	0	0	0	0
	综合评级	0	0	0	0	0	0	0	0
6	剥离强度/(kN·m ⁻¹)	0.05	0.01	0.046	0.007	0.02	<0.01	0.04	<0.007
7	铅笔硬度	4B	B	2B	B	4B	B	2B	2H
8	冲击强度/(kg·m ⁻¹)	>0.5	>0.5	>0.5	>0.5	>0.5	>0.5	>0.5	>0.5
9	光泽	8.0	86.8	2.4	92.4	9.7	75.8	3.0	82.2
10	附着力	5	5	5	5	5	5	5	5

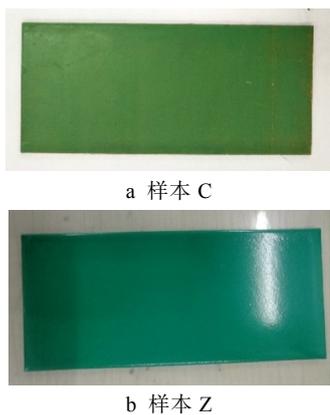


图 1 可剥涂层样板

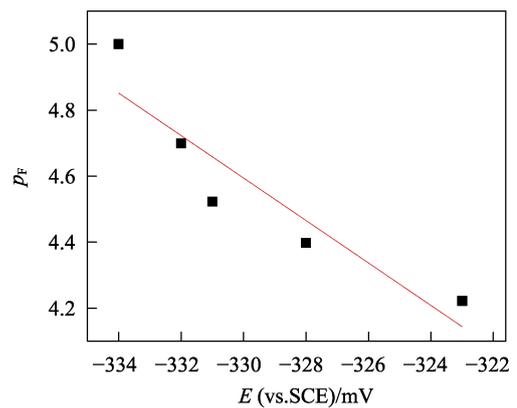


图 3 氟离子测试时的标准曲线

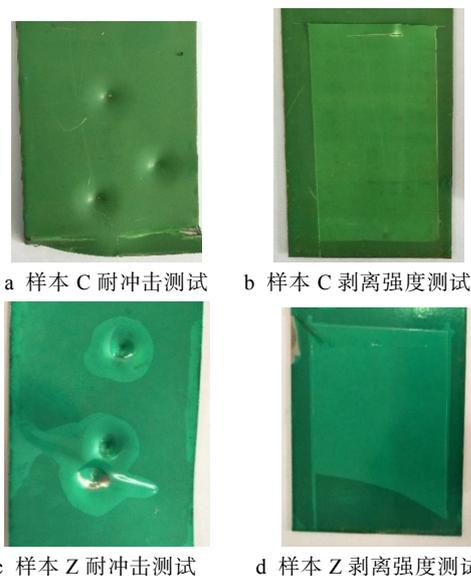


图 2 可剥涂层样板经 12 周耐候性测试后的表观形貌照片

测量检出限,故表 3 和表 4 中所列出的计算结果偏大。也就是说不锈钢样板表面可剥涂层样本 C 和样本 Z 剥离后的氟氯残留量均小于表 3、表 4 中的数据,远低于 15 μg/dm²,符合《SNG-GX-Z0-607 不锈钢材料表面氯化物和氟化物沾污的确定》的接受准则。

2.3 防护性能测试结果

试验周期内,可剥涂层及被可剥涂层保护的环氧漆均未出现明显粉化。故试验通过环氧漆的颜色变化,考察了可剥涂层对碳钢/环氧底板上的环氧漆的防护性能,结果见表 5。

由表 5 可以看出,未涂覆可剥涂层的碳钢/环氧样板在耐候性试验过程中出现明显变色,至 12 周期时显著变色。两种可剥涂层对环氧漆均具有良好的保护性能,样本 Z 的碳钢/环氧/可剥涂层样板的环氧漆色差值明显低于样本 C。样本 Z 的可剥涂层对环氧漆具有更好的保护作用。

表 3 各样板上氟离子残留量测试的数据

样板	周期	E/mV	$E_{平均}/mV$	p_{F^-}	$c_{F^-}/(\mu g \cdot L^{-1})$	氟残留量/ $(\mu g \cdot dm^{-2})$
样本 C	0	-334.5	-334	4.746	17.9	4.475
		-335				
		-332.6				
	6	-334.8	-333.7	4.729	18.667	4.667
		-333.5				
		-332.9				
12	-333.4	-334.2	4.7588	17.426	4.356	
	-335					
	-334.2					
样本 Z	0	-335	-334.8	4.795	16.03	4.007
		-334.5				
		-334.8				
	6	-334.8	-333.7	4.725	18.85	4.713
		-333.7				
		-332.5				
12	-334.1	-334.1	4.752	17.68	4.421	
	-333.7					
	-334.5					

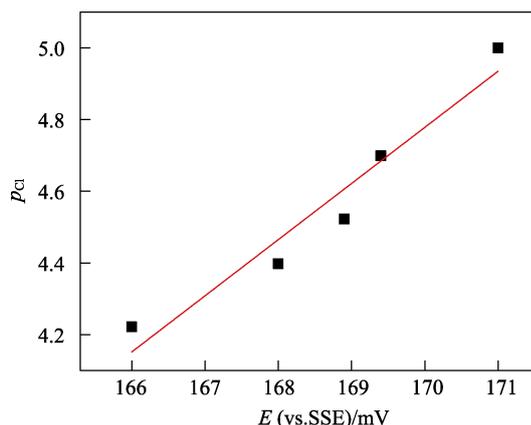


图 4 氯离子测试时的标准曲线

3 结语

根据本试验可知,可剥涂层对碳钢/环氧涂层、不锈钢材料具有较好的防护作用,无有害化学元素残留,且试验期内剥离性良好。

根据《ISO 12944-2-2017 Paints and varnishes — Corrosion protection of steel structures by protective paint systems — Part 2: Classification of environments》(色漆和清漆防护漆体系对钢结构的腐蚀防护第2部分环境分类)的分类,海洋大气环境属于“C5-M 很高(海洋)”的腐蚀环境。依据《ISO 12944-1-2017 Paints and varnishes — Corrosion protection of steel

表 4 各样板上氯离子残留量测试的数据

样板	周期	E/mV	$E_{平均}/mV$	p_{Cl^-}	$c_{Cl^-}/(\mu g \cdot L^{-1})$	氯残留量/ $(\mu g \cdot dm^{-2})$
样本 C	0	169.1	169.5	4.7545	17.60	4.40
		169.6				
		169.8				
	6	168.3	169	4.676	21.09	5.27
		169.0				
		169.7				
12	167.9	168.6	4.6132	24.37	6.09	
	169.1					
	168.8					
样本 Z	0	169.2	169.77	4.80	15.98	3.99
		170.3				
		169.8				
	6	168.3	169.13	4.70	20.09	5.02
		170.2				
		168.9				
12	169.2	169.63	4.77	16.77	4.19	
	169.2					
	169.2					

表 5 经盐雾老化试验后的碳钢/环氧/可剥涂层样板中环氧漆的色差

可剥涂层	2 周期	4 周期	6 周期	8 周期	10 周期	12 周期
样本 C	2.82	2.51	—	2.37	—	—
样本 Z	1.81	0.37	0.58	1.43	1.49	2.28
空白碳钢/环氧板	3.43	5.37	8.58	10.02	11.24	13.75

注：以未经盐雾老化试验的碳钢/环氧板为色差 0 值

structures by protective paint systems — Part 1: General introduction》(色漆和清漆防护漆体系对钢结构的腐蚀防护第 1 部分总则)和《ISO 12944-6-2017 Paints and varnishes — Corrosion protection of steel structures by protective paint systems — Part 6: Laboratory performance test methods》(色漆和清漆防护漆体系对钢结构的腐蚀防护第 6 部分实验室性能测试方法), 涂层通过了 720 h 的盐雾试验, 即可为“C5-M 很高(海洋)”腐蚀环境中的钢结构提供中等(5~15 年)的耐久性, 尽管《ISO 12944-1-2017》特别指出: “耐久性不是担保时间, 它是一个能够帮助业主进行维修计划的技术依据。担保时间是在合同中具有法律效力的条款, 通常比耐久性短, 且并没有规则来阐明这两个时间的关联性”, 但本项目中的可剥涂层样板均通过了 864 h 的盐雾和 864 h 的氙灯老化试验, 因此可剥涂层至少能为碳钢/环氧及不锈钢基底提供 5 年以上的防护期, 且 5 年后涂层仍具有很好的可剥离性。在不锈钢基底没有明显的氟氯残留, 可以为海滨大型工程如核电建造等减少巨大的涂装工作量, 大大降低涂装成本, 具有很好的工程应用价值。

参考文献:

- [1] 王勇, 王江涛, 李瑞波. 三代核电建造阶段的设备防护[J]. 机电信息, 2016(21): 58-60.
- [2] 徐晖. 核电工程预装设备的安装方法探讨[J]. 工业技术创新, 2016, 3(1): 7-12.
- [3] 李重阳, 冀建龙, 张荣俭, 等. AP1000 核电厂辅助厂房混凝土房间涂层施工技术研究[J]. 全面腐蚀控制, 2016, 30(4): 36-39.
- [4] 和海青, 苗展展, 刘连河, 等. 船用车间底漆样品性能研究[J]. 涂料工业, 2013, 43(9): 62-65.
- [5] 苗展展, 和海青, 阮景阳, 等. 车间底漆在船厂生产线应用对比[J]. 涂料工业, 2015, 45(1): 72-75.
- [6] 刘宏宇, 张松. 可剥离防护涂料的研究进展[J]. 化工新型材料, 2010, 38(S1): 33-35.
- [7] 周斌, 张松, 沈轶斌. 可剥离涂料在新造船中的应用[J]. 造船技术, 2013(4): 35-38.
- [8] 苏少燕. 船舶电子设备防腐涂层体系自然环境与实验室试验结果对比研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2010.
- [9] 陈乃洪, 姚敬华, 金晓鸿, 等. 船舶涂料海洋大气暴露与室内加速试验模拟性研究[J]. 装备环境工程, 2006(3): 83-85.