

钢结构防腐涂层面漆可剥离现象 的原因分析及处理措施

张涛^{1,2}, 李军念^{1,2}, 张燕¹

(1. 西南技术工程研究所, 重庆 400039;

2. 重庆市环境腐蚀与防护工程技术研究中心, 重庆 400039)

摘要: 目的 分析钢结构防腐涂层面漆出现可剥离现象的原因。方法 利用质谱仪、环境扫描电镜、ICS 1100 型离子色谱仪对涂料和漆膜进行测试分析。结果 聚氨酯涂料和漆膜样品含有高沸点溶剂三甲苯和四甲苯, 通过微观形貌分析发现漆膜固化不充分, 在漆膜样品的萃取溶液中检测出了铵基盐类物质。结论 聚氨酯涂料中的高沸点溶剂、低温环境下的小分子胺析出和湿热海洋环境是导致涂层面漆出现大面积可剥离现象的主要原因。

关键词: 钢结构防腐涂层; 漆膜剥离现象; 高沸点溶剂; 胺析出

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2014.03.017

中图分类号: TQ639 文献标识码: A

文章编号: 1672-9242(2014)03-0082-05

Cause Analysis and Countermeasures for the Peeling Phenomenon of the Anticorrosive Finishes for Steel Structure

ZHANG Tao^{1,2}, LI Jun-nian^{1,2}, ZHANG Yan¹

(1. Southwest Technology and Engineering Research Institute, Chongqing 400039, China;

2. Chongqing Engineering Research Center for Environmental Corrosion and Protection, Chongqing 400039, China)

ABSTRACT: Objective To analyze the cause for the peeling phenomenon of the anticorrosive finishes for steel structure.

Methods The compositions of paint and varnish were tested and analyzed by mass spectrometer, environmental scanning electron microscope and ICS1100. **Results** High boiling point solvents were found in polyurethane paint and varnish samples. Inadequate curing of the varnish was found by microscopic morphology analysis, and ammonium salt was detected in the extraction liquid of the varnish sample. **Conclusion** The high boiling point solvents, the separation of small molecules in low temperature environment and warm-damp marine environment were the main causes for the large-area peeling phenomenon of finishes.

KEY WORDS: anticorrosive finishes for steel structure; peeling phenomenon of the finishes; high boiling point solvent; the separation of amine

收稿日期: 2014-03-12; 修订日期: 2014-04-25

Received: 2014-03-12; Revised: 2014-04-25

作者简介: 张涛(1969—),男,重庆人,高级工程师,主要研究方向为防腐工程技术与环境试验技术。

Biography: ZHANG Tao(1969—), Male, for Chongqing, Senior engineer, Research focus: corrosion prevention engineering and environmental test technology.

在严酷的热带海洋大气环境下,由于高温、高湿、高阳光辐射和高盐雾的共同作用^[1],钢铁结构的腐蚀速度通常高于工业大气环境,而濒海地区大气环境中 Cl⁻ 浓度明显大于远海地区,钢铁结构的腐蚀程度也更为严重^[2]。为了满足钢结构工程在这种环境中的长期使用要求,必须按照涂装部位、环境腐蚀等级、防腐年限、施工条件等实际使用条件设计选择合适的涂层配套体系^[3]。常温固化 FEVE 氟碳涂料以其优异的耐候性能、耐盐雾性和突出的耐化学性,特别适用于湿热海洋环境的桥梁、高层建筑

等需要高耐久性的防腐涂层体系的面涂层。

1 问题现象

在 JT/T 722—2008《公路桥梁钢结构防腐涂装技术条件》中,推荐在环境腐蚀等级为 C5-M 的严酷沿海和近岸区域对钢结构进行长效防护,使用热喷锌层-环氧封闭漆-环氧云铁中间漆-丙烯酸酯胺族聚氨酯面漆-氟碳面漆的涂层体系^[4],JT/T 722—2008 钢桥梁外表面长效涂层体系见表 1。

表 1 桥梁钢结构外表面涂层配套体系(长效型)

Table 1 Coating conveyance system for external surface of bridge steel structure (Long effectiveness)

配套编号	腐蚀环境	涂层体系	涂料品种	道数	最低干膜厚/ μm
S11	C5-M	底涂层	热喷铝或锌	1	150
		封闭涂层	环氧封闭漆	1~2	50
		中间涂层	环氧(云铁)漆	1~2	150
		面漆层(第一道)	丙烯酸酯胺族聚氨酯面漆/氟碳树脂漆	1	40
		面漆层(第二道)	氟碳树脂漆	1	40
总干膜厚度					280

采用上述涂层体系的试验样板,已经在热带海洋自然环境试验站经过了 2 年以上的户外大气暴露试验^[5]。同时,我国的广东汕头海湾大桥、山东德龙烟铁路桥等工程的钢结构防腐也使用了这一涂层体系。试验结果和工程实例都表明,该涂层体系能够满足严酷环境中钢结构长期防腐的需要。

基于以上分析,一批将在濒海环境露天暴露使用的大型钢结构件产品,根据用户的使用要求采用了热喷锌层-环氧封闭漆-环氧云铁中间漆-丙烯酸酯胺族聚氨酯面漆-氟碳面漆的防腐方案,产品在制造厂商的涂装车间进行防腐涂装后,再运往东南濒海环境进行现场安装。主要施工过程为:钢结构抛丸表面处理(等级达到 Sa3 级,粗糙度为 79 μm)→热喷铝(平均总干膜厚 152 μm ,拉拔附着力为 8.27 MP)→封闭漆(平均总干膜厚 200 μm ,干燥 24 h)→中间漆(平均总干膜厚 320 μm ,干燥 48 h)→聚氨酯面漆(平均总干膜厚 372 μm ,干燥 48 h)→氟碳面漆(平均总干膜厚 416 μm ,拉拔附着力为 7.64 MP)。产品涂装施工时间正值冬季,涂装车间和安装现场的温、湿度环境因素见表 2。

表 2 环境温度和相对湿度数据

Table 2 Data of environment temperature and relative humidity

环境因素	平均温度/ $^{\circ}\text{C}$	平均相对湿度/%
产品涂装工艺规范要求	0~45	<80
涂装车间	10	45
安装现场	22	86

从表 2 可以看出,涂装车间环境条件满足涂料施工工艺规程的要求,安装现场的环境温度和湿度则明显高于涂装车间。这批钢结构产品涂装完毕后,由涂料供应商、涂装施工方、现场监理和业主共同组织验收,对涂层附着力和硬度等技术指标进行检测,涂装涂层质量验收指标和检测数据见表 3。

经涂层质量验收合格后的钢结构产品,随即通过公路运往安装现场。在南行途中,随着环境温度的逐渐升高,面漆漆膜陆续出现软化现象,抵达安装现场后,钢结构的面漆漆膜出现了局部小块脱落现象。仔细检查发现,仅用手指甲刮擦的方式就可将氟碳面漆和聚氨酯面漆从中间漆剥离开。剥离层介于

表3 涂装涂层质量验收指标和检测数据

Table 3 Acceptance criteria and test data of the coating quality

技术指标	出厂验收指标	实测数据
外观	无针孔、气泡、裂纹、咬底、渗色、漏涂、流挂、局部剥落。	合格
附着力(划格法)	≤1级	0级
拉拔附着力	≥5 MPa	7.64 MPa
铅笔硬度	≥2 H	2 H

聚氨酯面漆和环氧云铁中间漆之间,剥离后的漆膜较软,具有较强的韧性和刺激性气味,在剥离后的环氧云铁中间漆表面明显有一层薄薄的油状物质,面漆可剥离现象如图1和图2所示。



图1 涂层面漆可剥离现象

Fig.1 Peeling phenomenon of the finishes



图2 涂层面漆可剥离现象

Fig.2 Peeling phenomenon of the finishes

2 试验

在安装现场从产品上取样的可剥离漆膜约50 g,出现问题的该批次聚氨酯涂料主漆、固化剂和稀释剂各100 g。

利用PY-2000型热裂解器和安捷伦GC-MS5975型质谱仪,按照GB/T 6041—2002中质谱分析方法通则,对可剥离漆膜样品和2组涂料样品进行有机成分分析。利用QUANTA2000型环境扫描电镜对剥离的漆膜样品外观进行放大1000倍微观形貌分析。利用去离子水萃取剥离的漆膜样品中易溶于水的无机盐类物质,用ICS 1100型离子色谱对混合溶液进行分析,检测其中的水溶性物质成分。

3 试验结果和分析

3.1 聚氨酯面漆中含有较多高沸点溶剂

对于送检剥离的漆膜样品,聚氨酯主漆、固化剂和稀释剂样品,由于含有高分子及有机物质,分子量较大,挥发性较差,故采用热裂解-气相色谱-质谱联用(Py-GC-MS)技术分析其主要有机成分。首先,用PY-2000型热裂解器将试验样品在严格控制的环境中加热,使之裂解为可挥发的小分子,然后采用安捷伦GC-MS5975型质谱仪分离和检测这些裂解小分子。由于有机化合物在一定条件下的裂式主要取决于分子结构,因此,根据裂物的定性、定量分析,可以推断出试验样品中有机化合物的组成和结构。试验结果表明,从剥离的漆膜样品中检测出大量残留的三甲苯和四甲苯,对聚氨酯主漆、固化剂和稀释剂的主要有机成分质谱分析结果见表4。

表4 聚氨酯主漆、固化剂和稀释剂的主要有机成分

Table 4 Main organic components of the polyurethane paint, curing agent and thinner

样品名称	主要有机成分
聚氨酯主漆	聚氨酯树脂、苯丙树脂、正丁醇、三甲苯、四甲苯
固化剂	六亚甲基二异氰酸酯、二甲苯
稀释剂	乙酸丁酯、1.1.3-3 甲基环己烷、二甲苯、乙基环己烷

由表4可以看出,在聚氨酯涂料主漆中也含有三甲苯和四甲苯,其质谱图如图3和图4所示。

剥离的漆膜中残留有三甲苯和四甲苯,表明漆膜中高沸点溶剂挥发不充分。这两种溶剂沸点较高,尤其是四甲苯,沸点高达196.8℃。高沸点溶剂

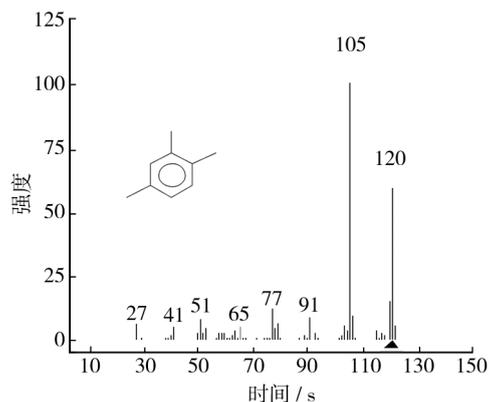


图 3 三甲苯质谱图

Fig. 3 Mass spectrogram of trimethylbenzene

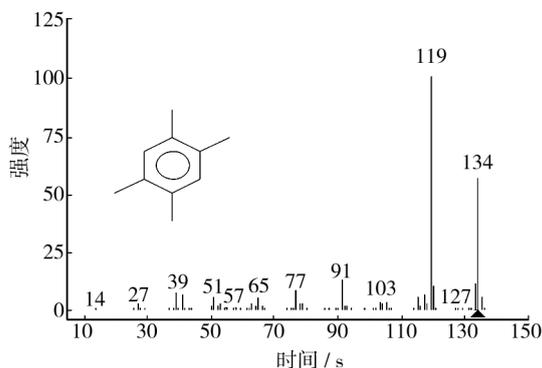


图 4 四甲苯质谱图

Fig. 4 Mass spectrogram of tetramethylbenzene

的添加,可能是涂料生产厂家为了改善聚氨酯涂层的流平性,但在环境温度相对较低时进行涂装施工,容易造成这部分溶剂挥发速度慢。当聚氨酯面漆在涂覆下一道氟碳面漆时,漆膜中残留溶剂较多,在氟碳面漆完全固化后,这些溶剂就被封闭在聚氨酯漆膜中。涂装好的钢结构产品从低温干燥的施工环境运输到高温高湿的安装环境后,随着温度的升高和水分子的渗透,残留溶剂的体积发生膨胀,会导致涂层层间附着力显著降低。

3.2 涂层微观形貌分析

剥离的漆膜样品分为内外两面,一面为聚氨酯涂层,一面为氟碳涂层。采用环境扫描电镜分别对漆膜内外两面外观放大 1000 倍进行观察,通过高能电子轰击漆膜样品,激发样品表层原子产生二次电子或背散射电子,用探测器收集二次电子或背散射

电子,通过光电转换,信号处理,能够显示反映漆膜样品表层真实的形貌图像。通过观察发现聚氨酯涂层表面比较粗糙,并有空洞出现,如图 5 所示,而氟碳面漆表面光滑平整,如图 6 所示。

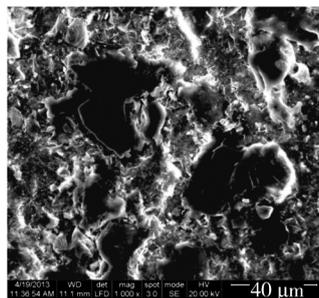


图 5 聚氨酯涂层 1000 倍 SEM 图

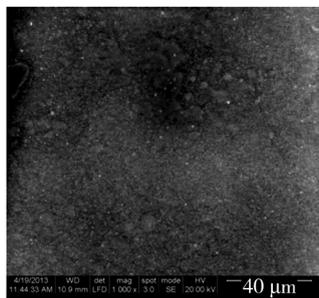
Fig. 5 SEM of polyurethane coating ($\times 1000$)

图 6 氟碳涂层 1000 倍 SEM 图

Fig. 6 SEM of fluorocarbon coating ($\times 1000$)

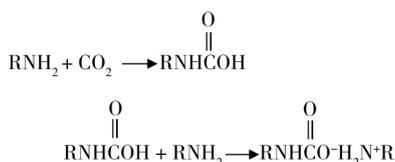
从图 3 可以看出,聚氨酯漆膜分子交联密度不够,这是由于聚氨酯漆膜中残留溶剂较多,漆膜固化不充分,导致分子间空隙较大。在这种情况下,水分子和空气中的腐蚀介质就更容易渗透进去,而氟碳涂层则固化充分,结构非常致密,这也会影响到聚氨酯涂层中残留溶剂的挥发和漆膜固化。

3.3 漆膜中检测出铵基盐类物质

称取剥离的漆膜样品 1.4554 g,加入 50 mL 去离子水,放入 50 °C 恒温水浴锅内保温 5 h,每 30 min 震荡 1 次,混合均匀后用 ICS 1100 型离子色谱仪对混合溶液进行检测,检测出溶液中铵根离子的质量分数为 0.057%。溶液中含有铵根离子,分析是由于漆膜中的铵基盐类物质溶解于水中所造成的,由此说明漆膜样品中含有铵基盐物质。

由于涂装现场施工环境温度为 10 °C,而环氧云铁中间漆在低温(低于 13 °C)固化时,胺与环氧基

的反应滞缓,表面会残留未反应的胺分子。当相对湿度大于40%时,这些胺分子就容易与CO₂发生反应。反应方程式为:



在环氧云铁中间漆表面生成一层氨基甲酸铵盐^[6],影响了与聚氨酯面漆之间的层间附着力。

3.4 分析结论

首先,在热带海洋环境中,高温高湿的大气环境会造成钢结构表面长时间的凝露^[7]。同时,周围空间水蒸气压力也会随之增加,高温还会引起高分子链的热运动更加剧烈,加速形成了分子间的空隙,这些都有利于水分子和CO₂等透入漆膜,在两层漆膜之间积聚^[8]。其次,由于聚氨酯涂料配方设计欠合理,聚氨酯漆膜中残留了大量亲水性高沸点溶剂,漆膜固化不充分,分子交联密度不够,降低了对外界小分子物质的屏蔽作用,这些渗透进漆膜的水分子、CO₂等和残留溶剂一起,随着温度的变化,使漆膜发生溶胀,产生向外的应力,降低了面漆和中间漆的层间附着力。最后,在施工过程中,环氧中间漆表面残留的未反应胺分子析出后,未能去除干净,在高湿的使用环境下,胺分子与渗透到漆膜中的CO₂发生反应生成了大量的氨基甲酸铵盐。这种物质与面漆和中间漆都不会发生交联反应,而是面漆与中间漆之间形成了一层薄的油状物质,导致面漆和中间漆的层间附着力大幅下降,最终导致面漆出现可剥离现象。

据此判断聚氨酯涂料中的高沸点溶剂,低温环境下环氧中间漆固化过程中小分子胺的析出和热带海洋地区的高温高湿环境,是导致此次涂层面漆出现大面积可剥离现象的主要原因。如果缺少了其中的一个环节,涂层面漆可能仅出现局部起泡或部分脱落,而不会发生类似的涂层面漆大面积可剥离现象。

4 结论

对于此批钢结构产品的涂装,可以采取如下处理措施进行整改。

1) 调整涂料的配方,避免在聚氨酯面漆中加入

三甲苯和四甲苯这类的高沸点溶剂,如果在低温环境下进行涂装作业,可以在环氧云铁中间漆中加入催化剂,以促进胺和环氧基在低温环境下的交联反应。

2) 针对已经涂装的产品,可采取了以下方法进行重涂:表面喷砂清除面漆,露出环氧云铁中间漆→用粗砂纸打磨清除残留的面漆→在环氧云铁中间漆上整体涂装环氧连接漆一遍约30 μm→补涂环氧云铁漆厚度满足设计要求→整体涂装聚氨酯面漆一遍40 μm→整体涂装氟碳面漆一遍40 μm。对现场已经安装的工件进行重涂时,由于处于高温、高湿和高盐雾的湿热海洋环境,必须对涂装施工现场用脚手架、泡沫夹芯板、彩钢板和硅胶等进行全封闭处理。封闭后,内部还需设置除湿机、盐雾过滤器、出尘器、空调、风机等设备^[9],以调节涂装现场的环境温度、湿度、清洁度、盐分以及保证空气流通。

参考文献:

- [1] 王玲,杨万均,张世艳,等. 热带海洋大气环境下电连接器环境适应性分析[J]. 装备环境工程,2012,9(6): 5—9.
WANG Ling, YANG Wan-jun, ZHANG Shi-yan, et al. Environmental Worthiness Analyses of Electrical Connectors in Tropic Marine Atmosphere [J]. Equipment Environmental Engineering, 2012, 9(6): 5—10.
- [2] 刘世念,苏伟,魏增福,等. 热喷涂防腐涂层在大气环境中的应用[J]. 装备环境工程,2013,10(6): 72—76.
LIU Shi-nian, SU Wei, WEI Zeng-fu, et al. Application of Corrosion Resistant Coating of Thermal Spraying in the Atmospheric Environment [J]. Equipment Environmental Engineering, 2013, 10(6): 72—76.
- [3] 李运德,杨振波,徐永祥. 常温固化氟碳涂料防腐涂层配套体系及施工质量控制(一)[J]. 电镀与涂饰,2009(3): 66—69.
LI Yun-de, YANG Zhen-bo, XU Yong-xiang. Anticorrosive Coating Accessory System and Construction Quacity Contrd of Air-curable Fluorocarbon Paints—Part One [J]. Electroplating & Finishing, 2009(3) 66—69.
- [4] JT/T 722—2008,公路桥梁钢结构防腐涂装技术条件[S]. JT/T 722—2008, Specification of Protective Coating for Highway Bridge Steel Structure [S].
- [5] 穆山,李军念,王玲. 实验室加速试验与自然暴露试验差异性[J]. 装备环境工程,2012,10(1): 81—84.

(下转第95页)

- [2] TANG Y, TANG B, LI Q, et al. Pool-boiling Enhancement by Novel Metallic Nanoporous Surface [J]. *Experimental Thermal and Fluid Science*, 2013, 44: 194—198.
- [3] 郭兆阳. 表面强化管轴向均匀与变热流密度条件下池沸腾传热特性实验研究 [D]. 上海: 华东理工大学, 2013.
GUO Zhao-yang. Experimental Study of Pool Boiling Heat Transfer Characteristics of Surface Enhanced Tube under Axial Uniformity and Variable Heat Flux [D]. Shanghai: East China University of Technology, 2013.
- [4] 徐宏, 戴玉林, 夏翔鸣, 等. 高通量换热器研制及在大型石化装置中的节能应用 [J]. *太原理工大学学报*, 2010, 41(5): 577—580.
XU Hong, DAI Yu-lin, XIA Xiang-ming, et al. Development of High-flux Heat Exchanger and It's Energy Saving Applications in Large-scale Petrochemical Plant [J]. *Journal of Taiyuan University of Technology*, 2010, 41(5): 577—580.
- [5] 曾勇, 徐宏, 侯峰, 等. 火焰喷涂型表面多孔管的性能研究 [J]. *化工机械*, 2010, 37(2): 141—145.
ZENG Yong, XU Hong, HOU Feng, et al. Performance Studies of Flame Spraying Surface Porous Tube [J]. *Chemical Machinery*, 2010, 37(2): 141—145.
- [6] 谭如玉, 高春阳, 刘立新. 多孔表面的制造方法及其强化沸腾传热效果的比较 [J]. *流体机械*, 2006(1): 80—85.
TAN Hua-yu, GAO Chun-yang, LIU Li-xin. Manufacturing Method of Porous Surface and the Comparison of It's Enhancement of Boiling Heat Transfer Effect [J]. *Fluid Mechanics*, 2006(1): 80—85.
- [7] 刘阿龙, 徐宏, 王学生, 等. 复合粉末多孔表面管的沸腾传热 [J]. *石油机械*, 2008, 36(5): 61—66.
LIU A-long, XU Hong, WANG Xue-sheng, et al. Boiling Heat Transfer of Composite Powder Porous Surface Tube [J]. *Petroleum Machinery*, 2008, 36(5): 61—66.
- [8] 王宏智. 烧结型表面多孔管沸腾传热性能实验研究 [D]. 上海: 华东理工大学, 2010.
WANG Hong-zhi. Experimental Study of Boiling Heat Transfer Properties of Sintered Surface Porous Tube [D]. Shanghai: East China University of Technology, 2010.
- [9] CHI Y L, BONG J Z, KWANG J K. Morphological Change of Plain and Nano-porous Surfaces during Boiling and Its Effect on Nucleate Pool Boiling Heat Transfer [J]. *Experimental Thermal and Fluid Science*, 2012, 40: 150—158.
- [10] LI H C, LI T, KANNY B. Two-phase Heat Transfer Enhancement on Sintered Copper Microparticle Porous Structure Module Surface [C]//ASME 2009 2nd Micro/Nanoscale Heat and Mass Transfer International Conference, Shanghai, 2009.
- [11] JANUSZ T C. Nucleate Pool Boiling on Porous Metallic Coatings [J]. *Experimental Thermal and Fluid Science*, 2002(25): 557—564.
- [12] LI Long-mei, HUANG Wen-yi. Study of Enhancing Heat Transport Mechanics of Porous Surface Coating Tube [J]. *Journal of Fuzhou University*, 1997, 25(6): 102—107.
- [13] CHEN Zhen-xing. Study of Flow Boiling Test of Porous Surface Coating Tube [J]. *Nonferrous Metals*, 1997(5): 29—32.
- [14] ALBERTSON C E. Boiling Heat Transfer Surface and Method; US, 4018264 A [P]. 1977-04-19.

(上接第 86 页)

- MU Shan, LI Jun-nian, WANG Ling. Corrosion Protection Coating Technologies of Metal in Marine Atmosphere [J]. *Equipment Environmental Engineering*, 2012, 10(1): 81—84.
- [6] 虞兆年. 防腐蚀涂料与涂装 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
YU Zhao-nian. Anti Corrosion Coatings and Painting [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2002.
- [7] 刘宏宇, 张松, 何巍. 沿海钢结构设施的防腐研究 [J]. *装备环境工程*, 2010, 7(5): 152—155.
LIU Hong-yu, ZHANG Song, HE Wei. Study of Anticorrosion of Steel in Coastal Regions [J]. *Equipment Environmental Engineering*, 2010, 7(5): 152—155.
- [8] 姜才兴, 周福根. 氟碳涂料在杭州湾跨海大桥钢箱梁防腐工程中的应用 [J]. *现代涂料与涂装*, 2009(4): 25—28.
JIANG Cai-xing, ZHOU Fu-gen. Application Fluorocarbon Coating on the Steel-box Girder in the Hangzhou bay Bridge [J]. *Modern Paint & Finishing*, 2009(4): 25—28.
- [9] 穆山, 李军念, 王玲, 等. 海洋大气环境金属防护涂层技术与工艺研究 [J]. *装备环境工程*, 2012, 10(1): 81—84.
MU Shan, LI Jun-nian, WANG ling, et al. Corrosion Protection Coating Technologies of Metal in Marine Atmosphere [J]. *Equipment Environmental Engineering*, 2012, 10(1): 81—84.