

环境及其效应

海洋环境设备涂层老化和失效的影响因素研究

李亮¹, 曹京宜¹, 李旭², 殷文昌¹

(1. 海军研究院, 北京 100072; 2. 西南技术工程研究所, 重庆 400039)

摘要: **目的** 研究海洋设备涂层老化和失效的影响因素。**方法** 选择现有海洋设备涂层进行户外暴露试验和实验室加速环境试验, 分析防护涂层的失光度和色差变化规律。**结果** 在实验室条件下成功模拟了加速海洋环境中的涂料老化, 加速试验结果与户外暴露结果相关性较高。在海洋自然环境下暴露 6 个月后, 涂层失光率降低, 暴露 18 个月后出现粉化。**结论** 利用紫外光老化和盐雾试验, 设定合适的环境试验参数后, 实验室加速环境试验可代替户外暴露试验, 缩短试验周期。涂层的配套设计、涂敷的基材结构形状、涂层施工过程等因素可直接影响涂料的老化、失效, 进而引起基体腐蚀。

关键词: 海洋环境; 海洋设备; 涂层老化; 涂层失效

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2020.02.017

中图分类号: TQ638

文献标识码: A

文章编号: 1672-9242(2020)02-0097-07

Influencing Factors of Aging and Failure of Ocean Equipment Coatings

LI Liang¹, CAO Jing-yi¹, LI Xu², YIN Wen-chang¹

(1. Naval Academy, Beijing 100072, China; 2. Southwest Technology and Engineering Research Institute, Chongqing 400039, China)

ABSTRACT: The paper aims to study the factors affecting aging and failure of ocean equipment coatings. The existing equipment coatings were selected for natural environmental exposure testing and laboratory accelerated environmental testing. The loss of light and chromatic aberration change of protective coatings were analyzed. Accelerated aging of coatings in the ocean environment was successfully simulated under laboratory conditions, and the accelerated test results were highly correlated with natural exposure results. After exposure to ocean environment for 6 months, the light lose rate of coating decreased, and powdering occurred after 18 months of exposure. After setting appropriate environmental test parameters through ultraviolet aging and salt spray tests, the natural exposure test can be replaced with laboratory accelerated environmental test to shorten the test period. The structure and shape of the substrate, the matching design of the coatings, the construction process and other factors can affect the aging and failure of the coatings directly, and thus lead to corrosion of substrate.

KEY WORDS: marine environment; ocean equipment; coating aging; coating failure

有机涂层作为金属材料的防护层,其耐老化的能力与金属基体被腐蚀的程度密不可分^[1],而有机涂层的老化、失效又与环境因素的作用息息相关^[2-3]。我国海南岛及南海区域是典型的热带湿热型海洋大气

环境,具有高温、高湿、高盐雾、强太阳辐射的环境特点^[4-5],气候恶劣,大气腐蚀性等级可达 C5^[6]以上。严酷的海洋气候条件加速了设备防护涂层的老化、失效,导致涂层的老化形式相比于内陆地区

收稿日期: 2019-10-23; 修订日期: 2019-11-22

Received: 2019-10-23; Revised: 2019-11-22

作者简介: 李亮(1990—),男,云南西双版纳人,硕士,工程师,主要从事海洋腐蚀防护研究。

Biography: LI Liang (1990—), Male, from Xishuangbanna, Yunnan, Master, Engineer, Research focus: ocean corrosion and protection.

差别较大,使得海洋设备的腐蚀现象更为普遍。涂层的防护机理主要有三种^[7]:一是作为阻挡层,减缓腐蚀性粒子向涂层/金属界面的扩散;二是涂层中的缓蚀型颜料可以在腐蚀性粒子到达涂层/金属界面时,起到抑制基体腐蚀的作用;最后是涂层和金属之间一般具有良好的粘结性,可以防止腐蚀剥离的发生^[8]。文中调研了现有设备防护涂层失效、老化的情况,并开展涂层老化、失效自然暴露和实验室模拟环境试验,还讨论了海洋设备涂层老化、

失效的影响因素。

1 海洋环境下设备涂层老化、失效形式

1.1 海洋环境下各类设备涂层的应用

根据收集的现有海洋设备的防护涂层资料,分析得到目前海洋环境下使用的设备涂层配套体系信息,见表 1。

表 1 海洋设备涂层配套体系信息
Tab.1 Information on matching system of ocean equipment coatings

序号	基材	配套体系			备注
		底漆	中间漆	面漆	
1	钢铁	环氧铁红底漆	/	各色聚氨酯面漆	/
		环氧铁红底漆	/	氟碳面漆	/
		环氧铁红底漆	/	丙烯酸聚氨酯面漆	/
		聚氨酯防锈底漆	/	氟聚氨酯面漆	/
		环氧底漆	环氧云铁中间漆	长效防腐面漆	多用于室外设备
		环氧铁红底漆	/	环氧面漆	多用于室内设备
		无机硅酸锌防锈底漆	/	氯化橡胶面漆	/
		环氧铁红底漆	丙烯酸聚氨酯亚光磁漆	氟碳面漆	多用于室外设备
2	铝合金	环氧锌黄底漆	/	各色聚氨酯面漆	/
		环氧锌黄底漆	/	氟碳面漆	/
		环氧锌黄底漆	/	丙烯酸聚氨酯面漆	/
		环氧锌黄底漆	/	氟聚氨酯面漆	/
		环氧锌黄底漆	/	氨基面漆	多用于室内设备
3	玻璃钢	/	/	氟聚氨酯面漆	适用于天线罩

1.2 海洋设备腐蚀

防护涂层是保证设备耐腐蚀性能的重要手段,海洋环境下服役的设备腐蚀前均是在防护涂层老化失效后出现。因此通过对设备腐蚀情况的调研,也能发现防护涂层老化失效的形式以及涂层防护的薄弱环节。部分室内外海洋设备腐蚀情况如图 1 所示。根据调研情况,分析了 3 型海洋环境设备防护薄弱环节及涂层老化失效形式,见表 2。

2 环境试验

2.1 海洋环境下自然暴露试验

依托海洋试验站,从表 1 中选取典型防护体系,开展自然暴露试验,收集涂层老化数据。文中开展海洋环境下自然环境试验的样件清单见表 3。

针对表 3 所列样件,海洋环境下开展户外暴露试验的照片如图 2 所示,分析防护涂层的失光度和颜色变化规律,如图 3 和图 4 所示。

表 2 海洋环境下服役的设备涂层老化失效形式
Tab.2 Forms of equipment coating aging and failure in ocean environment

设备类型	防护薄弱环节	涂层老化失效形式
室外通讯设备	紧固件连接处	涂层开裂、剥落,基材金属腐蚀
	支架缝隙处	涂层剥落,基材金属腐蚀
	保护罩	表面涂层粉化
	异种材料连接处	涂层剥落,基材金属腐蚀
	结构件边缘、焊接部位	涂层应力集中,发生剥落,基材金属腐蚀
	印制电路板	涂层长霉,焊点线路腐蚀
	构件表面涂层	涂层开裂、脱落
车辆	发动机水箱	涂层应力集中,发生剥落,基材金属腐蚀
	构件边缘	涂层应力集中,发生剥落,基材金属腐蚀
	紧固件连接处	涂层开裂、剥落,基材金属腐蚀



图 1 部分设备腐蚀及涂层老化现象

Fig.1 Corrosion and coating aging of some equipment: a) corrosion of antenna connector lock; b) corrosion of bolts and nuts in vehicle engine; c) corrosion of circuit board; d) corrosion of the substrate caused by the local failure of bracket coating



Fig.2 Photograph of natural environmental exposure testing

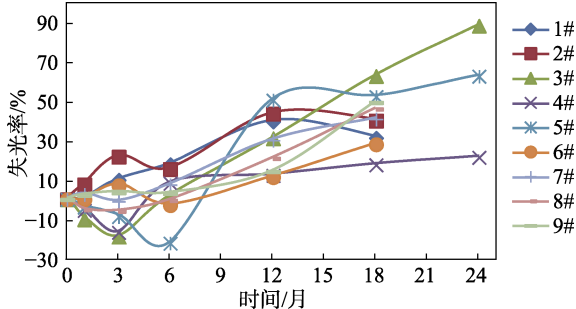


图 3 涂层失光变化规律

Fig.3 The variation law of coating's light loss with time

表 3 自然环境试验样件清单

Tab.3 List of samples in natural environmental exposure testing

序号	涂层工艺体系				厚度/ μm
	基材	表面改性	底漆	面漆	
1	6061	Al/Et.A (S).S	TB06-9 锌黄丙烯酸聚氨酯底漆	SP-2 丙烯酸聚氨酯漆	80~120
2	6061-T6	Al/Ct·Ocd	TB06-9 锌黄丙烯酸聚氨酯底漆	TB04-62 丙烯酸聚氨酯磁漆	80~120
3	Q345	Ms·Zn100	S06-N-1 环氧锌黄底漆	S04-60 聚氨酯磁漆	80~120
4	Q345	Ms·Zn100	S06-N-1 环氧锌黄底漆	TS96-61 氟聚氨酯磁漆	80~120
5	5A06	Al/Ct.Ocd	H9621 环氧锌黄底漆	B9623 丙烯酸聚氨酯海灰磁漆	80~120
6	A3	喷锌处理	H06-3 锌黄环氧聚酰胺	苏尼克 8102 聚氨酯漆	80~120
7	A3	磷化处理	H06-3 铁红环氧聚酰胺底漆	BA065 丙烯酸氨基烘漆	80~120
8	5A06	阳极氧化	环氧聚氨酯底漆	丙烯酸聚氨酯面漆	80~120
9	2A12	铬酸阳极化	H06-3 锌黄环氧聚酰胺底漆	LS083 聚氨酯漆	80~120

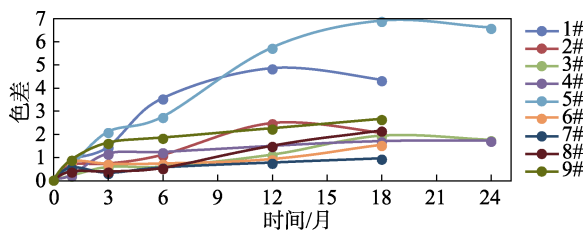


图4 涂层色差变化规律

Fig.4 The variation law of coating's chromatic aberration with time

由图3可知,在暴露初期(0~6月),部分样件的失光率有所下降。在海洋大气环境(高温)的影响下,未完成固化的树脂继续固化,对颜料的包裹更好,涂层表面更加平整,光泽度升高。随着暴露时间的延长,在温度、湿度、太阳辐射等环境因素的综合作用下,涂层表面树脂基料中化学键发生断裂,对颜料的包裹变差,表面粗糙度增加,光泽度下降。由图4可知,多数防护涂层在暴露6个月后加快变色,这是由于涂层树脂链断裂,产生生色基团,同时水分向涂层内部渗透导致的颜色变化。

随着暴露试验的开展,涂层树脂链断裂到一定程度,无法完全包裹颜料。此时涂层宏观表现为粉化,各类防护涂层在开展自然暴露试验18个月后,均有不同程度粉化。其中较为严重的是B9623丙烯酸聚氨酯涂层(5#),暴露18个月,试验粉化等级达到5级^[9](GB/T 1766规定的最高级)。涂层粉化影响其致密程度,促进了水分渗透,进而会影响涂层的附着力。

2.2 实验室模拟海洋环境涂层老化、失效试验

针对表3中6#—9#样件开展实验室加速试验,包括紫外光老化和盐雾试验^[10-11],试验条件见表4,其中,144 h为一个检测周期。

表4 实验室加速环境试验条件

Tab.4 Conditions of laboratory accelerated environmental testing

试验项目	试验时间	试验条件
紫外光老化	72 h, 单次	暴露阶段
	循环的紫外和冷凝分别为8 h和4 h	黑板温度: $(60 \pm 3)^{\circ}\text{C}$, 辐照度: $0.89 \text{ W/m}^2 @ 340 \text{ nm}$ 冷凝阶段 黑板温度: $(50 \pm 3)^{\circ}\text{C}$ 喷盐雾阶段 温度: $(35 \pm 2)^{\circ}\text{C}$; 盐溶液浓度: $5\% \pm 1\%$; 盐溶液 pH 值: 6.5~7.2; 盐雾沉降量: $1.0 \sim 3.0 \text{ mL}/(80 \text{ cm}^2 \cdot \text{h})$ 干燥阶段 温度: $(25 \pm 2)^{\circ}\text{C}$; 相对湿度: $45\% \pm 2\%$
盐雾试验	72 h, 单次 循环的喷盐雾和干燥各4 h	

根据表4中试验条件开展实验室加速试验,定期收集涂层老化数据,得到失光率和色差变化情况,如图5和图6所示。

对比自然环境试验和实验室环境试验,失光率、色差变化规律相关性较高。失光率均是在试验前期下降,随着试验开展,不断增加。同时对比了涂层的表面样貌特征,代表性样件的涂层表面金相照片如图7所示。

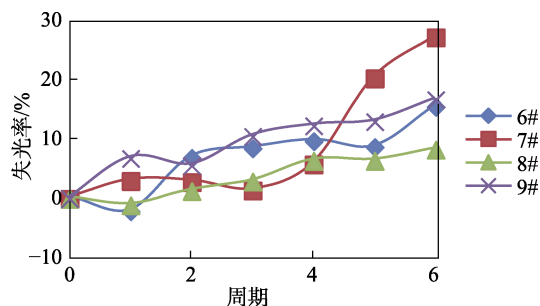


图5 实验室加速试验涂层失光率变化规律

Fig.5 The variation law of coating's light loss rate with time in laboratory accelerated testing

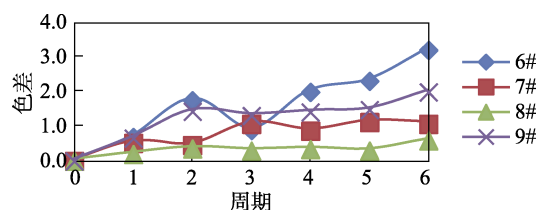


图6 实验室加速试验涂层色差变化规律

Fig.6 The variation law of coating's chromatic aberration with time in laboratory accelerated testing

由图7可知,自然暴露试验12个月后,涂层表面老化严重,包覆作用下降较多,而开展加速腐蚀试验36 d的涂层,表面出现轻度老化,对颜料的包覆作用有所下降。对自然暴露试验和实验室环境试验的样件进行电化学测试,测试结果如图8所示。

由图8可知,涂层在自然暴露初期和6个月时,阻抗模值曲线的斜率几乎保持为-1。此时水分还未渗透到涂层/基体界面,涂层相当于一个电阻值很大而电容值很小的隔绝层,对水分的隔绝效果较好,能很好地保护基材免受腐蚀破坏。当自然暴露12个月后,涂层阻抗模值曲线的斜率均偏离了-1。自然暴露试验过程中,涂层低频端对应的阻抗模值也有所下降,说明涂层的防护屏障性降低。随着暴露时间的延长,涂层表面树脂基料不断老化,腐蚀性介质在涂层中的渗透速率不断加大,导致涂层防护性能变差。

实验室加速试验前期,防护涂层阻抗模值曲线的斜率几乎保持为-1,此时涂层对水分的隔绝效果较好,具有较好的防护能力。当进行2个周期的实验室加速试验后,涂层阻抗模值曲线的斜率均偏离了-1,随着试验的开展,低频阻抗模值逐渐下降。6个周期后,样品的低频阻抗模值下降了2~3个数量级,与自然环境试验结果类似,说明与自然环境试验的相关性较高。

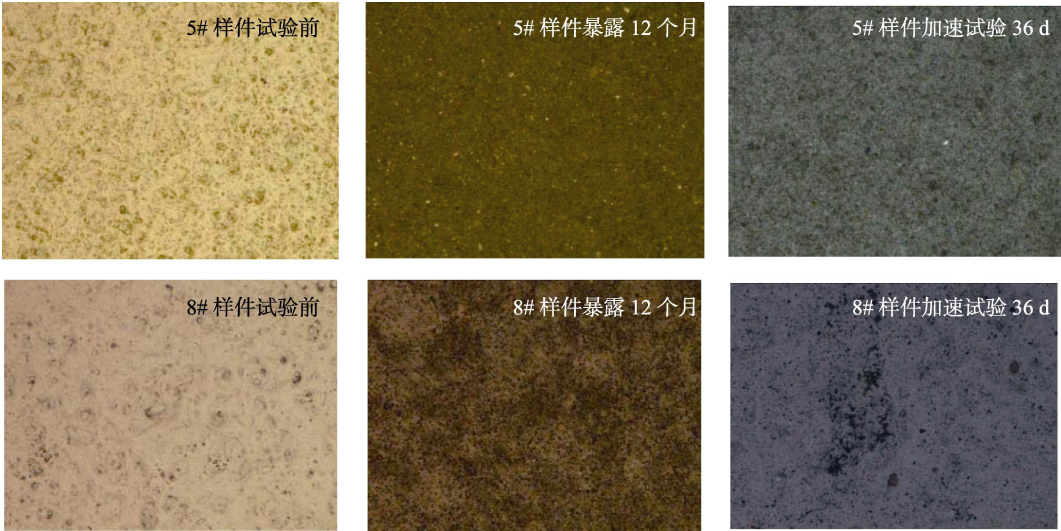


图 7 涂层表面金相照片 (200×)
Fig.7 Metallographic photographs of coating surface (200×)

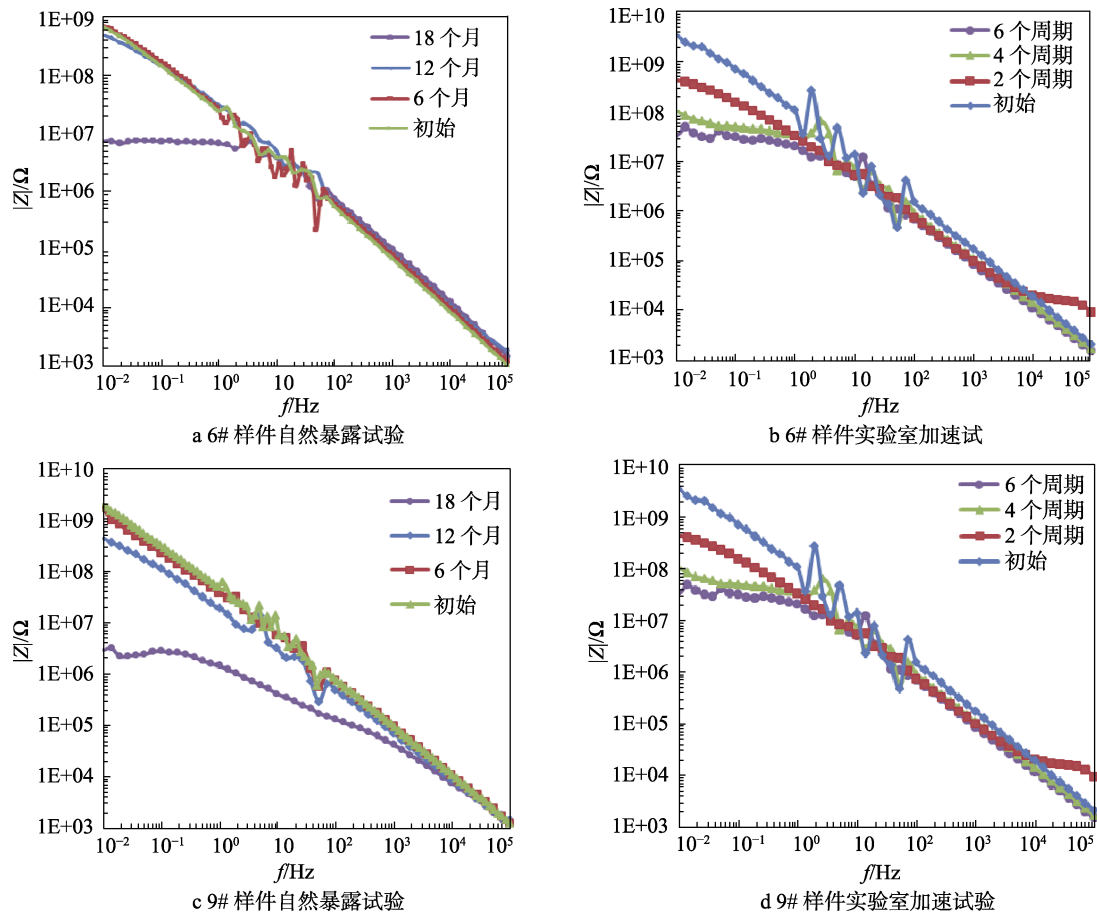


图 8 自然暴露试验和实验室环境试验涂层 Bode 变化规律

Fig.8 Bode plots of coatings in natural environmental exposure testing and laboratory accelerated testing: a) sample 6 in natural environmental exposure testing; b) sample 6 in laboratory accelerated testing; c) sample 9 in natural environmental exposure testing; d) sample 9 in laboratory accelerated testing

3 涂层老化、失效影响因素研究

设备涂层的老化、失效不但与使用环境相关，与涂层的配套设计、涂敷的基材结构形状、涂层施工过

程等因素也有联系。

3.1 涂层配套设计

涂层配套设计的合理性决定了防护涂层的初始性能，又直接影响防护涂层使用过程的可靠性和寿

命。涂层配套设计包括表面处理方式、底漆（中间漆、面漆）选择、厚度设计等内容。其中，表面处理包括

预处理和表面改性过程，两者需要配合使用，才能达到最佳效果，见表 5。

表 5 预处理与表面改性配合方式及适用范围
Tab.5 The fit modes and scope of application of pretreatment and surface modification

基材类型	预处理	表面改性	适用范围
铝表面	化学、电化学除油	阳极氧化	封孔处理后单独使用或作为油漆底层
	有机溶剂除油/喷洗砂除锈	导电氧化	用于有导电要求的铝表面，也可作为油漆底层
	有机溶剂除油/手工打磨除锈	磷化底漆	用于大型构件、铝铸件
不锈钢表面	化学、电化学除油/酸洗除锈	磷化底漆	用于修补
	有机溶剂除油/喷洗砂除锈	钝化	用于不要求涂漆的表面
	化学、电化学除油/酸洗除锈	磷化底漆	用于要求涂漆的大型构件
碳钢表面	有机溶剂除油/喷洗砂除锈	槽内磷化	用于小型零件处理
	有机溶剂除油/喷砂除锈	磷化底漆	与富锌底漆配套用于大型构件
	有机溶剂除油/手工打磨	磷化底漆	用于修补
镁表面	化学、电化学除油	化学氧化	用于油漆底层
镀锌表面	化学、电化学除油	钝化	用于油漆底层
	化学、电化学除油	磷化	用于油漆底层
热喷铝、喷锌表面	保持表面清洁	磷化底漆	用于油漆底层或封孔后单独使用
铜表面	有机溶剂除油/酸洗	磷化底漆	用于油漆底层

表面处理方法选择不当或处理过程控制不严，易使后期涂层的附着力降低或基材腐蚀。底漆是整个涂层的基础，其作用主要是为涂层提供良好的防腐性和附着力。中间漆主要用于提高涂膜的厚度和平整度，增强涂层的防腐和装饰性能，一般要求中间漆对底漆和面漆均有良好的附着力。面漆一般选用耐湿热、耐光老化性能较高的树脂制成的涂料，如脂肪族丙烯酸树脂、聚氨酯树脂、氟树脂等。

3.2 涂敷基材结构及涂层缺陷

在实际使用和试验过程中发现，涂层的早期问题多出现在结构件的边缘、连接部位，具体见图 9。防护涂层涂覆后，往往都具有宏观或者微观缺陷。这些缺陷的存在是导致涂层提前失效的重要原因。研究表明^[12]，涂层的失效一般起源于缺陷处，而且产生的腐蚀产物将加速涂层与基体的剥离。涂层的宏观缺陷一般都是可见的，诸如较大的孔洞、裂纹及其裂缝等，这些缺陷通常贯穿整个涂层而直通被保护材料表面。由于涂层/基体的热膨胀系数不匹配性造成的残余应力、实际工况下的应力与温度、使用过程中的机械损坏等均可引起涂层宏观缺陷。涂层的宏观缺陷，往往可以通过严格控制涂装工艺减小或避免，但涂层的微观缺陷是不能完全避免的。涂层内部的微孔及非平衡态等原因是造成基体与涂层发生腐蚀失效的关键因素。由于这些微观缺陷的存在，在涂层中形成了长径比很大的腐蚀通道，腐蚀性介质正是通过通道传输到涂层/基体的交接面区域，形成微观腐蚀原电池，进而使得基体发生腐蚀。



图 9 涂敷结构对涂层失效的影响
Fig.9 Effect of coating structure on failure of coating

3.3 施工质量控制

涂料从某种意义上说还只是一种半成品，或是含有大量溶剂的液状物，或是未发生交联的分离成分，经涂装后，形成网状涂膜，才能发挥保护、装饰的功能。涂料施工包括前处理、表面改性、涂料选取和涂装过程，如图 10 所示。

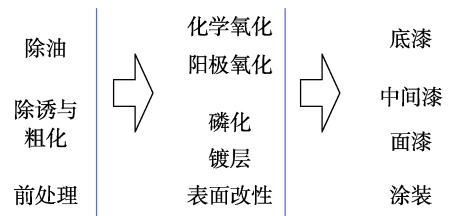


图 10 涂料施工一般程序
Fig.10 General procedure of coatings application

涂装过程控制不合理可引入涂层缺陷，如在涂装过程中，空气湿度控制不好，可导致基体表面清洁度不够，或涂层固化不完全，致使涂层的耐老化性能不

佳。因此在一般情况下，要求施工温度在 10~30 ℃ 之间，相对湿度不宜大于 85%。同时，涂料黏度、喷涂压力、喷嘴型号、涂料温度、与被涂表面的距离、喷嘴等因素对涂层后期耐老化性能均有影响，见表 6。

表 6 涂敷阶段易出现的缺陷
Tab.6 Possible defects in coating stage

缺陷名称	可能的原因	对涂层失效的影响
流挂	①一次喷涂漆膜过厚；	导致外观、厚度不符合要求，导致涂层的耐老化性能较差
	②黏度过小；	
	③环境温度低，固化慢；	
	④与被涂表面的距离过近	
缩孔	①涂装件表面有油污存在；	导致涂层的附着力较差，涂层内部产生水通道，导致涂层的耐水性较差
	②树脂和稀释剂不配套；	
	③烘干室内不洁净	
针孔	①温度过高，涂膜表面干燥较快；	导致涂层内部存在水通道，导致涂层的耐水性较差
	②被涂表面未打磨充分；	
	③溶剂沸点较低，漆膜表干过快；	
	④漆膜过厚，表干后内部尚未干燥	
咬底	①底漆和面漆喷涂间隔时间过短；	导致涂层附着力较小
	②前一道涂层交联不充分	
起皱	①涂膜过厚；	导致外观、厚度不符合要求，附着力变小
	②涂装表面过热；	
	③未固化涂层暴露在高温环境下	

4 结论

在海洋“三高一强”的自然环境中，户外暴露 6 个月 后，大部分涂层的失光率下降，18 个月后即出现粉化现象。采用紫外光老化和盐雾试验两种方式进行实验室模拟试验，与自然环境试验的结果相关性较高，设置合适的参数后，可以使用加速试验模拟设备涂层在实际使用环境中的老化、失效状态，节约时间成本。设备涂层失效不但与使用环境相关，与涂层的配套设计、涂敷的基材结构形状、涂层施工过程等因素都息息相关。

参考文献：

[1] 骆晨, 孙志华, 汤智慧, 等. 防护性有机涂层失效研究的发展趋势[J]. 装备环境工程, 2017, 14(8): 50-54.
LUO Chen, SUN Zhi-hua, TANG Zhi-hui, et al. Development Trend of the Research on Failure Analysis of Protective Organic Coatings[J]. Equipment Environmental Engineering, 2017, 14(8): 50-54.

[2] 杨帆, 吕燕斌, 杨雪, 等. 浅谈有机防腐涂层耐老化性能检验试验方法[J]. 全面腐蚀控制, 2016, 30(3): 35-36.
YANG Fan, LYU Yan-bin, YANG Xue, et al. A Brief Introduction to the Aging Resistance Test Method of Organic Anticorrosive Coatings[J]. Total Corrosion Control, 2016, 30(3): 35-36.

[3] WYPYCH G. Handbook of Materials Weathering[M]. 3rd Ed. Beijing: China Petrochemical Press, 2004.

[4] 韩德盛, 李获. LY12 铝合金在海洋大气环境下加速腐蚀试验和外场暴露试验的相关性[J]. 腐蚀与防护, 2008, 29(3): 130-132.
HAN De-sheng, LI Di. Correlation between Accelerated Corrosion Test and Field Exposure Test of Aluminum Alloy LY12 in Ocean Atmospheric Environment[J]. Corrosion and Protection, 2008, 29(3): 130-132.

[5] 杨森, 李曙林. 环境对军用飞机的影响及适应性对策[J]. 装备制造技术, 2008(2): 49-51.
YANG Sen, LI Shu-lin, The Influence of Environment on Military Aircraft and Its Adaptability[J]. Equipment Manufacturing Technology, 2008(2): 49-51.

[6] ISO 9223—2012. Corrosion of Metals and Alloys—Corrosivity of Atmospheres—Classification, Determination and Estimation[S].

[7] CHRISTOPHE L P, COLETTE L, NADINE P. Structure of Waterborne Coatings by Electrochemical Impedance Spectroscopy and a Thermostimulated Current Method: Influence of Fillers[J]. Progress in Organic Coatings, 2000, 39(2-4): 167-175.

[8] 陶蕾. 典型金属材料涂层体系自然环境腐蚀检测技术研究[D]. 天津: 天津大学, 2010.
TAO Lei. Research on Corrosion Detection Technologies for Typical Metals and Coating System in Nature Environment[D]. Tianjin: Tianjin University, 2010.

[9] GB/T 1766—2008, 色漆和清漆 涂层老化的评级方法[S].
GB/T 1766—2008, Paints and Varnishes Rating Schemes of Degradation of Coats[S].

[10] 王春川. 人工加速光老化试验方法综述[J]. 电子产品可靠性与环境试验, 2009(1): 65-69.
WANG Chun-chuan. Overview of Artificial Accelerated Light Aging Test Methods[J]. Electronic Product Reliability and Environmental Testing, 2009(1): 65-69.

[11] 钱昂, 王鹏, 谭晓明, 等. 有机涂层老化失效研究及关键技术问题[J]. 机械科学与技术, 2017(s1): 84-90.
QIAN Ang, WANG Peng, TAN Xiao-ming, et al. Current Status and Key Technology of Research on Aging Failure of Organic Coating[J]. Mechanical Science and Technology for Aerospace Engineering, 2017(s1): 84-90.

[12] 张显程, 巩建鸣, 涂善东, 等. 涂层缺陷对涂层失效与基体腐蚀行为的影响研究[J]. 材料科学与工程报, 2003, 21(6): 922-926.
ZHANG Xian-cheng, GONG Jian-ming, TU Shan-dong, et al. Study on the Influence of Coating Defects on Coating Failure and Substrate Corrosion[J]. Journal of Materials Science and Engineering, 2003, 21(6): 922-926.