

海洋大气区钢结构涂层体系及性能评价

张贻刚^{1,2}, 韩文礼^{1,2}, 张其滨³, 张彦军^{1,2}, 解蓓蓓^{1,2}, 徐忠苹^{1,2}

(1. 中国石油集团工程技术研究院, 天津 300451; 2. 中国石油集团石油管工程重点实验室 涂层材料与保温结构研究室, 天津 300451; 3. 天津中油渤星工程科技有限公司, 天津 300451)

摘要: 目的 评价自主开发的聚氨酯配套体系性能。方法 概述了海洋大气环境下钢结构涂层性能的评价方法, 通过 NORSOK M-501 循环腐蚀实验来探讨聚氨酯涂料与富锌类底漆、环氧类底漆的配套性, 通过 QUV 加速老化实验来对比自主开发的聚氨酯涂料与国外同类产品的抗老化性能。结果 聚氨酯涂料与富锌类底漆的配套体系的抗腐蚀蔓延性优于与环氧类底漆的配套体系。自主开发的聚氨酯涂料体系经 4200 h 循环老化后, 划线处腐蚀蔓延 5.56 mm, 腐蚀蔓延小于 NORSOK M-501 标准规定的 8 mm, 附着力从 12.26 MPa 衰减到 9.83 MPa, 附着力衰减幅度为 19.8%, 附着力衰减幅度小于 NORSOK M-501 标准规定的 50%。自主开发的聚氨酯涂料在紫外光照射下老化 3000 h 后, 60° 光泽度从 81.5 降低到 66.5, 光泽保持率为 82.94%。结论 自主开发的聚氨酯涂料体系的耐海洋大气环境性能优良, 耐循环老化和耐紫外光加速老化性能与国外同类产品相当。

关键词: 海洋大气; NORSOK M-501; QUV 加速老化; 聚氨酯; 钢结构

中图分类号: TG174.44 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2016)11-0118-05

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2016.11.018

Steel Structure Coating System and Performance Evaluation in Marine Atmospheric Zone

ZHANG Yi-gang^{1,2}, HAN Wen-li^{1,2}, ZHANG Qi-bin³, ZHANG Yan-jun^{1,2}, XIE Bei-bei^{1,2}, XU Zhong-ping^{1,2}

(1. CNPC Research Institute of Engineering Technology, Tianjin 300451, China; 2. Research Division of Anti-corrosion Coating and Thermal Insulation Structure, CNPC Key Tubular Goods Laboratory, Tianjin 300451, China; 3. CNPC Tianjin BO-XING Engineering Science & Technology Co., Ltd, Tianjin 300451, China)

ABSTRACT: The work aims to evaluate the properties of the self-developed polyurethane supporting system. The evaluation methods of steel structure coating properties in marine atmosphere were summarized. The matching of acrylic polyurethane coating with zinc-rich primer and epoxy primer was investigated through the NORSOK M-501 cyclic corrosion test, and the aging resistance of the self-developed acrylic polyurethane coating was compared with that of foreign similar products through QUV accelerated aging experiment. Corrosion spreading resistance of the supporting system consisting of polyurethane coating and zinc-rich primer was better than that of the supporting system consisting of polyurethane coating and epoxy primer. For the self-developed polyurethane coating system subject to 4200 h of cyclic aging, corrosion in the marked position spread by 5.56 mm (less than 8 mm specified by NORSOK M-501 standard), adhesive force decreased from 12.26 MPa to 9.83 MPa at the attenuation amplitude of 19.8% (less than 50% specified by NORSOK M-501 standard). After aging for 3000 h under UV-irradiation, 60° glossiness of the self-developed polyurethane coating decreased from 81.5 to 66.5 while the gloss retention rate was

收稿日期: 2016-03-11; 修订日期: 2016-06-19

Received: 2016-03-11; Revised: 2016-06-19

作者简介: 张贻刚 (1983—), 男, 工学硕士, 工程师, 主要从事石油设施腐蚀与防护研究。

Biography: ZHANG Yi-gang (1983—), Male, Master, Engineer, Research focus: corrosion and protection of oil facilities.

82.94%. The self-developed polyurethane coating system is of excellent marine atmospheric environmental resistance. Its cyclic aging resistance and UV-light accelerated aging resistance are equivalent to that of foreign similar products.

KEY WORDS: marine atmosphere; NORSOK M-501; QUV accelerated aging; polyurethane; steel structure

海洋钢结构主要指海上桥梁和码头、输油管线、海上平台等大型钢铁设施,也包括沿岸设施等。按 ISO 12944-2 腐蚀环境分类,海洋大气环境属最高腐蚀级别的 C5-M,其高湿度、高盐雾、强烈紫外线曝晒等对钢结构的腐蚀速度和程度要远远高于内陆大气环境,海洋大气环境下钢结构的保护尤其重要。跨海大桥、海上平台等海洋钢结构所处环境恶劣,维修涂装既困难又费用巨大,因此要求防腐涂层具有 15 年以上的使用年限^[1]。目前从成本、应用场合、外观及性能要求等方面综合考虑,脂肪族聚氨酯面漆仍占据主要地位^[2]。本文通过 NORSOK M-501 循环腐蚀实验来探讨聚氨酯涂料与富锌类底漆、环氧类底漆的配套性能,通过 QUV 加速老化实验来对比自主开发的聚氨酯涂料与国际同类产品的抗老化性能。

1 实验过程及方法

1.1 NORSOK M-501 循环腐蚀实验

NORSOK M-501 是挪威石油标准化组织关于

评价表面处理和防护涂层的标准,被公认为能够在近海恶劣环境下对所使用的涂料性能提供可靠的评价依据,已成为评估海洋钢结构涂料性能的重要依据。海洋大气区(环境类型 C5-M)的涂层需要通过 NORSOK M-501 规定的 4200 h 的循环腐蚀实验,它最大程度地模拟了恶劣的海洋气候条件。NORSOK M-501 循环腐蚀实验一个循环周期的具体过程(见图 1)为:1) 72 h 暴露在紫外线和凝露中,依据标准 ISO11507, (60±3) °C 温度下紫外线照射 4 h 和(50±3) °C 温度下冷凝 4 h,并交叉进行;2) 72 h 盐雾实验,依据标准 ISO 9227;3) 在(-20±2) °C 温度下低温暴露 24 h。

168 h 为一个循环周期,实验共进行 25 个循环周期,即 4200 h。实验结束后,观察划线处的腐蚀情况。测试试板和标板的拉开法附着力,比较实验前后附着力的衰减情况。NORSOK M-501 循环腐蚀实验要求见表 1。

1.2 QUV 加速老化实验

按照《GB/T 1865—1997 色漆和清漆 人工气候老化和人工辐射暴露(滤过的氙弧辐射)》方

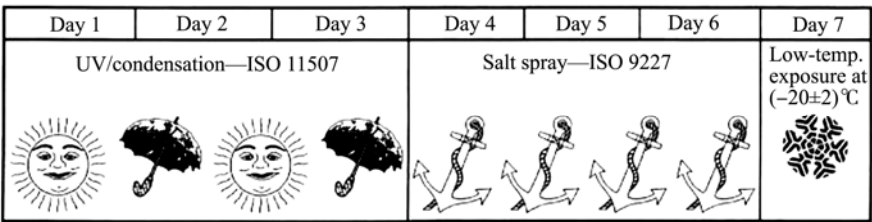


图 1 NORSOK M-501 循环腐蚀实验一个周期示意
Fig.1 Schematic diagram of cyclic corrosion test of NORSOK M-501

表 1 NORSOK M-501 循环腐蚀实验要求
Tab.1 Experimental requirements for cyclic corrosion of NORSOK M-501

评估项目	实验前的要求	实验后的要求
划线处的 腐蚀蔓延	—	腐蚀蔓延宽度 $M<3\text{ mm}$ (富锌涂层底漆) 腐蚀蔓延宽度 $M<8\text{ mm}$ (其他涂层底漆)
附着力	附着力 $\geq 5\text{ MPa}$	实验结束调节两周后进行测试,最小值 \geq 原始值的 50%, 且 $\geq 2\text{ MPa}$

法进行。放入紫外光加速老化仪进行循环实验,实验开始、进行和结束时测定试片的光泽度,根据光泽度的变化来评定涂料耐老化性能的优劣。

1.3 材料

选用自主开发的聚氨酯涂料作为面漆,与其他五种国外知名品牌聚氨酯面漆进行比较,底漆和中间漆分别选用各厂家推荐的配套体系,如下所述。

- 体系 A: 环氧富锌+环氧云铁+脂肪族聚氨酯面漆 A。
- 体系 B: 环氧富锌+快干环氧云铁漆+聚氨酯面漆 B。
- 体系 C: 多用途环氧漆+聚氨酯面漆 C。
- 体系 D: 环氧富锌+通用环氧漆+聚氨酯面漆 D。
- 体系 E: 通用耐磨环氧涂料+聚氨酯面漆 E。
- 体系 F: 多功能环氧+自主开发的聚氨酯面漆。

1.4 样板的制备

- 1) 底材处理。将规格为 150 mm × 75 mm × 3 mm 的碳钢板进行除油、喷砂吹净处理，达到规定的清洁度和粗糙度后，依次涂刷底漆、中间漆和面漆。
- 2) 试板准备。对试板的封边、封背进行保护，进行 NORSOK M-501 循环腐蚀实验的试板要在距离试板边缘 12.5 mm 处划宽 2 mm、长 50 mm 的线槽，线槽位置见图 2。

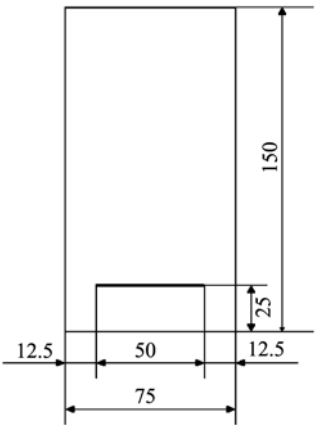


图 2 测试样板线槽位置示意
Fig.2 Schematic diagram of test pattern

2 结果与讨论

2.1 NORSOK M-501 循环腐蚀结果分析

2.1.1 涂层的腐蚀蔓延度测试结果

试板经 4200 h 循环腐蚀实验，取出后按规范剔除划线处的腐蚀产物，观察腐蚀蔓延情况。腐蚀蔓延结果见表 2。

表 2 4200 h 循环腐蚀实验后腐蚀蔓延结果
Tab.2 Corrosion spreading result table after 4200 h cyclic corrosion test

种类	综合评定	腐蚀蔓延度/mm	NORSOK M-501要求腐蚀蔓延度/mm
体系A (富锌类底漆)	非划线区的漆膜完好，未出现起泡、生锈、开裂、剥落、粉化等现象；2 mm划线处出现生锈、无翻翘和鼓泡现象，腐蚀蔓延小。	1.98	3
体系B (富锌类底漆)	非划线区的漆膜完好，未出现起泡、生锈、开裂、剥落、粉化等现象；2 mm划线处出现生锈、无翻翘和鼓泡现象，腐蚀蔓延较小。	3.92	3
体系C (环氧类底漆)	非划线区的漆膜完好，未出现起泡、生锈、开裂、剥落、粉化等现象；2 mm划线处出现生锈、起泡、边缘轻微翻翘且有少量小鼓泡等现象，腐蚀蔓延较大。	6.31	8
体系D (富锌类底漆)	非划线区的漆膜完好，未出现起泡、生锈、开裂、剥落、粉化等现象；2 mm划线处出现生锈、无翻翘和鼓泡现象，腐蚀蔓延较小。	4.27	3
体系E (环氧类底漆)	非划线区的漆膜完好，未出现起泡、生锈、开裂、剥落、粉化等现象；2 mm划线处出现生锈、起泡，且有少量小鼓泡等现象，腐蚀蔓延较大。	5.14	8
体系F (环氧类底漆)	非划线区的漆膜完好，未出现起泡、生锈、开裂、剥落、粉化等现象；2 mm划线处出现生锈、起泡，且有少量小鼓泡等现象，腐蚀蔓延较大。	5.56	8

实验过程中，在非划线处，五种国外品牌和自主开发的聚氨酯配套体系漆膜均完好，未出现起

泡、生锈、开裂、剥落、粉化等现象。划线处的腐蚀蔓延各不相同，其中，只有体系 A 的腐蚀蔓延

度 (1.98 mm) 小于 NORSOK M-501 循环腐蚀实验规定的要求 (3 mm), 体系 B 和体系 D 的腐蚀蔓延度均大于 3 mm。体系 C、体系 E 和体系 F 的腐蚀蔓延度虽然较大, 但均小于 NORSOK M-501 循环腐蚀实验规定的要求 (8 mm), 满足规范要求。从实验数据来看, 与富锌类底漆的配套体系的抗腐蚀蔓延性优于与环氧类底漆的配套体系。

2.1.2 涂层的附着力测试结果

分别测试了 4200 h 循环老化实验前后的拉开法附着力, 比较实验前后附着力的衰减情况, 结果见表 3。

表 3 4200 h 循环腐蚀实验前后附着力结果
Tab.3 The results of adhesion before and after 4200 h cyclic corrosion test

种类	初始附着力 /MPa	循环后附着力 /MPa	附着力衰减幅度/%
体系A	11.17	7.90	27.9
体系B	11.58	10.35	10.6
体系C	14.54	10.26	29.4
体系D	11.69	8.11	30.6
体系E	13.26	11.56	12.8
体系F	12.26	9.83	19.8

由表 3 可知, 体系 F 和五种国外知名品牌形成的配套体系, 在经过 4200 h 的循环腐蚀实验后, 附着力远高于规范要求的 5 MPa, 附着力衰减也满足规范要求 (最大减幅小于 50%)。

2.2 QUV 加速老化结果分析

将自主开发的聚氨酯面漆和五种国外知名品牌的聚氨酯面漆进行比较, 分别测试这六种面漆在抗紫外光老化 3000 h 后的光泽度, 并通过光泽保持率来比较它们的抗紫外光老化能力。表 4 为不同种类聚氨酯涂层紫外光老化 3000 h 后的 60°光泽度保持率, 图 3 是不同种类聚氨酯涂层紫外老化后光泽度随时间的变化曲线。

表 4 不同种类聚氨酯涂层紫外光老化 3000 h 后的 60°光泽度保持率

Tab.4 3000 h UV aging 60 degree gloss retention rate for different kinds of polyurethane coating %						
种类	体系A	体系B	体系C	体系D	体系E	体系F
3000 h 光泽保持率	85.24	82.63	80.21	69.53	76.60	82.94

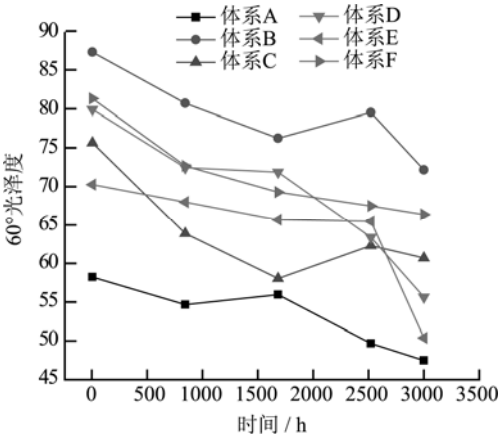


图 3 不同种类聚氨酯涂层紫外老化后光泽度随时间变化曲线

Fig.3 Change curve of the gloss of different kinds of polyurethane coated with ultraviolet aging

由图 3 可知, 六种聚氨酯面漆随着紫外光老化时间的延长, 光泽度降低, 其中体系 D 和体系 E 涂层的光泽度随时间的延长下降趋势较大, 其他四种涂层的光泽度随时间的延长下降趋势较平缓。从表 4 可知, 自主开发的聚氨酯涂料在紫外光老化 3000 h 后, 其光泽保持率为 82.94%。

3 结论

- 1) 聚氨酯涂料与富锌类底漆的配套体系的抗腐蚀蔓延性优于与环氧类底漆的配套体系。
- 2) 自主开发的聚氨酯配套体系在 4200 h 循环腐蚀试验后, 其腐蚀蔓延性和附着力均满足 NORSOK M-501 标准的要求。
- 3) 自主开发的聚氨酯涂料在紫外光老化 3000 h 后, 其光泽保持率为 82.94%, 耐候性能优良。

参考文献

[1] 陈月珍, 潘煜怡, 张伟丽, 等. 海洋大气区钢结构用改性聚硅氧烷涂料配套性研究[J]. 涂料技术, 2010(11): 41—44.
CHEN Yue-zhen, PAN Yu-yi, ZHANG Wei-li, et al. Study on the Compatibility of Modified Polysiloxane Coatings for Steel Structures in Marine Atmosphere[J]. Coatings Technology, 2010(11): 41—44.

[2] 陈月珍, 潘玉红, 潘煜怡, 等. 海洋大气下钢结构保护涂层面漆老化性能分析[J]. 涂料技术, 2009(12): 20—22.
CHEN Yue-zhen, PAN Yu-hong, PAN Yu-yi, et al. Ageing Behavior Analysis of Steel Structure Protection Overcoating in Marine Environment[J]. Coatings Technology, 2009

- (12): 20—22.
- [3] 张燕, 李颖, 奚愚生, 等. 海洋大气环境下高耐候性涂层体系的研究[J]. 装备环境工程, 2012, 9(4): 74—78.
ZHANG Yan, LI Ying, XI Yu-sheng, et al. Development of Corrosion Preventive Coating for Marine Atmosphere[J]. Equipment Environmental Engineering, 2012, 9(4): 74—78.
- [4] SARAH A M K, CHRISTOPHER R B, ADRIAN F A. Coating Compositions: US, 6281321[P]. 2001-08-28.
- [5] 韩文礼. 紫外线对有机涂层的破坏机理及应对措施[J]. 石油工程建设, 2007(4): 18—20
HAN Wen-li. Mechanism of Organic Coating Damage Induced by Ultraviolet Radiation and Its Prevention Measures[J]. Petroleum Engineering Construction, 2007(4): 18—20.
- [6] 潘煜怡, 沈海鹰, 马胜军, 等. 加速腐蚀试验方法的比较[J]. 涂料工业, 2008(10): 64—70
PAN Yu-yi, SHEN Hai-ying, MA Sheng-jun, et al. Comparison of Accelerated Corrosion Test Methods[J]. Paint & Coatings Industry, 2007(4): 18—20.
- [7] 刘晓健. 海洋环境中的防腐蚀涂层技术及发展[J]. 现代涂料与涂装, 2010(13): 20—22.
LIU Xiao-jian. Anticorrosion Coating Technology and Its Progress in Ocean Environment[J]. Modern Paints and Coatings, 2010(13): 20—22.
- [8] 魏文政, 周光华, 张德琪. 氟树脂改性丙烯酸聚氨酯耐海水高耐候面漆研究[J]. 表面技术, 2003, 32(5): 36—39.
WEI Wen-zheng, ZHOU Guang-hua, ZHANG De-qi. Study on Acrylic Acid Polyurethane Paint with Seawater Resistance and High Weatherproofing Modified by Fluororesin[J]. Surface Technology, 2003, 32(5): 36—39.
- [9] 钟萍, 邱大建, 刘秀生. 长效防腐耐候含氟丙烯酸聚氨酯涂料的研究[J]. 湖南工程学院学报, 2005(4): 46—49.
ZHONG Ping, QIU Da-jian, LIU Xiu-sheng. Study on Fluoride Acrylic Polyurethane Coating[J]. Journal of Hunan Institute of Engineering, 2005(4): 46—49.
- [10] 叶秀革. 聚氨酯漆施工工艺研究[J]. 表面技术, 2006, 35(3): 22—25.
YE Xiu-ge. Study on Processing Technology for Polyurethane Paint[J]. Surface Technology, 2006, 35(3): 22—25.
- [11] 刘斌, 李琰, 曹楚南. 丙烯酸聚氨酯涂料防腐性能研究[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2003(2): 67—71.
LIU Bin, LI Ying, CAO Chu-nan. Study on the Anti-corrosion Performance of Acrylic-Polyurethane Coatings by Eis[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2003(2): 67—71.
- [12] 宋林林, 解瑞, 朱承飞. 模拟海洋大气环境中丙烯酸聚氨酯涂层的失效规律[J]. 腐蚀与防护, 2012(3): 48—52.
SONG Lin-lin, XIE Rui, ZHU Cheng-fei. Corrosion Process of Acrylic Polyurethane Coating in Marine Atmosphere Environment[J]. Corrosion & Protection, 2012(3): 48—52.
- [13] 张海凤, 高延敏, 曹霞. 改性纳米氧化锌对丙烯酸聚氨酯涂层防腐性能的影响[J]. 电镀与涂饰, 2010(2): 71—75.
ZHANG Hai-feng, GAO Yan-min, CAO Xia. Effect of Modified Nano-ZnO on Corrosion Resistance of Acrylic Polyurethane Coating[J]. Electroplating & Finishing, 2010(2): 71—75.
- [14] 耿舒, 高瑾. 丙烯酸聚氨酯涂层的紫外老化行为[J]. 北京科技大学学报, 2009(6): 57—61.
GENG Shu, GAO Jin. Aging Behaviors of Acrylic Polyurethane Coatings during UV Irradiation[J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2009(6): 57—61.
- [15] 贾云超. 氟碳漆与丙烯酸聚氨酯漆性能的对比研究[J]. 科技视界, 2014(5): 81—84.
JIA Yun-chao. The Research of Fluorocarbon and Acrylic Polyurethane Coating[J]. Science & Technology Vision, 2014(5): 81—84.