

涂层失效分析的方法和 和工作程序

刘登良 编著



化学工业出版社
材料科学与工程出版中心

涂层失效分析的方法和工作程序

ISBN 7-5025-4832-7



9 787502 548322 >

TB
L71

ISBN 7-5025-4832-7/TQ·1834 定价: 20.00元

涂层失效分析的方法 和工作程序

刘登良 编著

化学工业出版社
材料科学与工程出版中心
· 北 京 ·



(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

涂层失效分析的方法和工作程序/刘登良编著. —北京: 化学工业出版社, 2003. 10
ISBN 7-5025-4832-7

I. 涂… II. 刘… III. 涂层-失效分析 IV. TB43

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2003) 第 088574 号

涂层失效分析的方法和工作程序

刘登良 编著

责任编辑: 顾南君

文字编辑: 林 媛

责任校对: 李 丽 王素芹

封面设计: 关 飞

*

化学工业出版社 出版发行
材料科学与工程出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64982530

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京云浩印刷有限责任公司印刷

三河市宇新装订厂装订

开本 850 毫米×1168 毫米 1/32 印张 7½ 字数 184 千字

2003 年 10 月第 1 版 2003 年 10 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-4832-7/TQ·1834

定 价: 20.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

前 言

作者在从事防腐涂料和涂装的工作中，遇到不少涂层在预期的使用寿命内提前失效，造成的经济损失有的高达数千万元。现阶段人们的法律法规意识还比较淡薄，一旦发生涂层失效事件，往往由相关部门协调解决，对于涂层失效的原因及相关方的责任缺乏科学的分析和界定。进入世界贸易组织后，法制观念日益深入人心。发达国家涂层失效分析现已成为一个行业，涂层失效分析师提供的分析结果可以作为法院判决的有效证据，它们成为用法律手段解决经济纠纷不可缺少的工具。今后我国也将面临更多的类似问题。在这个领域我国几乎是空白，缺乏系统的基础知识的介绍，这是作者编写这本书的原因之一。

涂层失效分析涉及的相关方包括防腐工程的业主，他们委托设计或咨询公司制定防腐方案，选择涂料和配套体系；涂料供应商提供符合要求的涂料及质量保证、施工要求及技术服务；防腐工程公司负责底材处理和涂装施工及管理；涂装监理。从涂装设计到涂装施工和使用的全过程中任何一个环节出现问题都可能导致涂层提前失效。因此涂层失效分析一方面是为了找出失效原因，分清责任，便于理赔；另一方面是为了吸取教训，积累案例，以免重蹈覆辙。

涂层缺陷和失效分析师应该具备涂料配方、配套方案的基础知识；涂装施工、表面处理及涂装管理的系统知识；涂料和涂层分析的各种方法，包括物理方法、化学方法和仪器分析的基础知识及灵活适当地应用它们解决实际问题的能力。同时，合格的分析师还有现场调查和取证的经验 and 能力，通过现场调查分析，设计切实可行的实验室验证方案，运用必要的仪器分析手段，取得可靠的实验结

果。更加重要的是分析师要具备侦探的敏锐观察能力和破案的执著精神，医生的理性分析和综合判断能力，这样才能从复杂的现象中抓住本质，对涂层失效做出准确的判断。

写作本书难度颇大，尽管发达国家在涂料界对涂层失效分析已给予相当的重视，并且发展成为一个行业，但是相应的出版物很少，而案例分析却时有报道。对于涂层缺陷的失效分析方法和工作程序，不同的实验室和分析师做法是不同的，但是基本原理大同小异，这是因为涂层失效的多样性和原因的复杂性所致。我国目前在涂装管理方面与国际水平有差距，这又为失效分析增加了困难。作者力求结合我国实际，着眼于涂料及涂装发展和与国际接轨的要求，重点介绍涂层缺陷和失效分析的基础、方法和工作程序，通过大量的案例分析，解释分析的技巧。由于涂层失效的原因非常复杂，并非所有的问题都能得到合理的解答，这也是必须注意的问题。

本书涉及的重点是重防腐涂料及涂装缺陷的涂层失效分析，因为它们造成的后果一般比较严重，原因相对复杂。这一套分析方法与工作程序也适用于其他涂层失效的分析。作者的目的在于抛砖引玉，希望引起涂料界、防腐工程界及业主们对涂层失效分析的重视，充分利用这一工具，推动涂料及涂装行业健康发展。本书可作为从事涂料研发、涂装施工的技术人员和管理人员的参考书，也可作为大专院校相关专业师生的参考教材。

本书的第一章～第七章由刘登良编著，第八章由丁家智、刘连河、张奇刚、于杰、肖振煌等编著。崔利娟、张捷参加文稿校对和打印工作。

编著者

2003. 7

PDG

内 容 提 要

本书重点介绍重防腐涂料及涂装缺陷的失效分析方法。内容包括涂层失效的原因, 涂料、涂装与涂层失效的关系, 各类涂料可能的失效模式, 涂层失效分析的物理、化学方法, 仪器分析方法, 涂层失效分析的工作程序以及失效涂层的修复等。同时, 通过大量涂层失效分析案例详尽地说明失效分析技巧。涂层失效分析一方面是为了找出失效原因, 分清责任, 便于理赔; 另一方面是吸取教训积累案例, 以免重蹈覆辙。

本书可作为涂料、涂装技术人员和管理人员的参考书, 也可作为大专院校涂料专业学生的参考教材。



目 录

第一章 涂层失效分析的基础知识	1
第一节 涂层失效分析的基本概念	1
第二节 涂层失效的判断标准及与涂料和涂装缺陷的关系	2
一、涂层失效的判断标准	2
二、涂料和涂装缺陷	6
第三节 高质量涂层对涂料和涂装技术的基本要求	7
一、涂层附着力	7
二、润湿	10
三、表面处理与附着的关系	13
四、涂层内聚强度	17
五、涂层的屏蔽性	18
六、涂层的耐腐蚀性	20
第四节 涂层失效的原因	21
一、机械应力	22
二、涂层内应力	27
三、老化应力	28
四、与平衡相关的应力——渗透压起泡	30
五、化学降解	31
第二章 涂料与涂层失效的关系	33
第一节 涂料的基本组成及配方原理	33
一、成膜物	34
二、颜料和填料	47
三、溶剂或分散介质	57
四、助剂	62
五、涂料配方的基本原理	63

第二节 各类涂料可能的失效模式	66
一、醇酸和环氧酯涂料	66
二、煤焦沥青和石油沥青	67
三、丙烯酸类乳胶涂料	67
四、氯化聚烯烃类涂料	68
五、不饱和聚酯和乙烯类涂料	69
六、环氧涂料	69
七、聚氨酯涂料	70
八、聚脲	71
九、富锌涂料	72
第三章 涂装与涂层失效的关系	74
第一节 防腐涂装设计及涂装体系的选择	74
一、涂装设计的基本要求	74
二、涂料和配套体系的选择	74
第二节 涂装工艺的确定	76
一、涂装工艺涵盖的内容	76
二、涂装缺陷及其控制	77
第三节 底材处理要求及对涂层失效的影响	79
一、底材预处理的目的是标准	79
二、底材预处理工艺流程控制	80
第四节 涂装管理和监督	86
第四章 涂层失效的物理、化学分析方法	88
第一节 附着力测试	88
一、标准测试法	88
二、附着力的现场测试法	91
第二节 耐溶剂性测试	92
一、标准测试法	92
二、溶剂擦拭法	93
第三节 耐化学介质性测试	93
第四节 耐大气老化性测试	95

第五节 涂层柔韧性和耐冲击性的测试	96
第六节 温变稳定性测试	98
第七节 显微镜观察和分析	98
第五章 涂层失效的仪器分析方法	101
第一节 红外光谱法	101
一、红外光谱原理和仪器	101
二、样品准备	109
三、红外光谱在涂层失效分析中的应用	117
第二节 气相色谱法	135
一、气相色谱原理	135
二、气相色谱-质谱联用	138
三、裂解-气相色谱	139
四、气相色谱法应用	140
第三节 凝胶色谱法	142
一、凝胶色谱原理和技术	143
二、凝胶色谱在涂层失效分析中的应用	146
第四节 离子交换色谱法	150
一、离子交换色谱原理和仪器	151
二、离子交换色谱在涂层失效分析中的应用	152
第五节 扫描电子显微镜-X射线仪法	155
一、SEM-EDS 基本原理	155
二、SEM-EDS 在涂层失效分析中的应用	158
第六节 差式扫描量热法	160
一、差式扫描量热法基本原理	160
二、差式扫描量热法在涂层失效分析中的应用	164
第六章 涂层失效分析的工作程序	166
一、确定涂层失效的表现	167
二、工作访问和检查有关记录	168
三、调查产品说明书和涂装设计	168
四、进行现场调查	169

五、实验室测试和观察	175
六、复验涂料的标准样或留样	177
七、文献调查	178
八、建立涂层失效的模型和机制假设	179
九、重建涂装体系,复验假设合理性	180
第七章 失效涂层的修复	181
一、评估涂层失效的原因和程度	181
二、失效部位的处置	182
三、材料选择和匹配	183
第八章 涂层失效分析案例	184
一、聚氨酯面漆从环氧中间层脱落	184
二、环氧水贮槽涂层起泡	188
三、砖石墙上环氧漆配套体系涂层开裂、分层	191
四、铝制卷材上的涂料褪色	193
五、热塑性树脂涂料脱层、褪色	197
六、地坪涂层的脱层	202
七、快干醇酸漆的脱层	204
八、煤焦油环氧涂料的失效	209
九、污水管道内壁环氧涂层失效	212
十、无机富锌底漆脱落	214
十一、电泳涂装钢板的涂层失效	218
十二、橡胶底材上防污涂层起泡和脱落	219
十三、环氧底漆配套的醇酸面漆不干和脱落	220
十四、环氧底涂层与配套不饱和腻子层间起泡和脱落	222
十五、长效防污涂料在淡水环境中涂层表面强度降低	223
十六、铁路钢桥聚氨酯和醇酸涂层失效	224
参考文献	227

第一章 涂层失效分析的基础知识

第一节 涂层失效分析的基本概念

任何涂层在特定的使用环境中，在各种腐蚀因素的作用下（紫外光、热、氧气、湿度、温度骤变以及各种化学腐蚀介质等），都会发生降解出现粉化、失光、褪色等现象。只要这些涂层质量的衰减处于涂料供应商品质量保证期以内，并且未对涂层的保护和功能作用造成本质的影响，那么这样的涂层质量的降低充其量称为涂层的质量正常递减。涂层失效（failure）是指涂层在投入使用后不久，偏离预期的保证期出现脱落（涂层与底材、涂层层间剥离）、裂缝或裂纹、机械强度丢失、起泡等严重的涂层缺陷，从而导致涂层失去其保护、装饰和功能性的作用。

众所周知，涂料在生产加工过程中可能出现缺陷，称之为漆病（paint defects），涂料必须经过涂装才能成为涂层，在涂装过程中又可能产生涂装缺陷（coating defects）。涂料的涂装缺陷与涂层失效既有联系又有区别，以后将详细讨论。

涂层失效分析的目的在于识别涂层失效的表现，分析失效的原因，分清相关方（涂料供应商、工程承包商、工程监理、业主等）的责任，提供必要的分析报告和证据供法庭仲裁。同时，积累案例预防类似事故发生。近二十多年来，在欧美国家涂层失效分析基本上成为一个行业，集中于一些专业涂料和涂层性能分析实验室或检测机构，以及专业的咨询机构。但是由于涂层失效分析的复杂性和高度专业化，至今相关的书籍和出版物很少。涂层失效分析家与一般意义的仪器分析家、化学分析家以及涂料涂层性能分析家不同，

涂层失效分析家必须借助各种分析手段对失效的原因进行分析判断。涂层失效分析家应具备如下的基本素质：

- ① 掌握涂料和涂料配方的基础知识；
- ② 了解各种涂料在不同使用环境中失效的可能性；
- ③ 了解涂装、涂装管理及涂装缺陷引起涂层失效的可能性；
- ④ 熟悉各种仪器分析方法、涂层性能测试方法及准确选用这些方法；
- ⑤ 掌握并灵活运用现场调查的程序、工具和准确取样方法；
- ⑥ 设计实用的实验室验证方法并取得准确的结果；
- ⑦ 综合分析能力。

总之，一个合格的涂层失效分析家除了具备必要的基础知识和良好的素质之外，还必须积累丰富的经验。涂层失效的原因非常复杂，涉及许多方面，尤其是我国涂装水平和涂装管理相对落后，给现场调查和取证带来极大的困难。事实表明，有些涂层失效最终也不可能得到很明晰的结论。

第二节 涂层失效的判断标准及与涂料和涂装缺陷的关系

一、涂层失效的判断标准

1. 时效性

涂层投入使用后往往在质量保证期内提前失效。有时甚至在几个月之内就发现缺陷，例如在浸渍介质中，有的涂层很快起泡、变软，乃至大面积脱落。有些情况可能延续较长的时间，例如五年期效的船底防污涂层，在运行三年以后失效。因此判断涂层失效的首要标准是预定的质量保证期。

2. 涂层失效的难以修复性

一般来说，涂层失效难以采用普通的方法加以修复，除了局部或表面涂层缺陷可适当修复外，大面积及整体涂层失效都难以修复。

(1) 涂层失去附着力

涂层与底材剥离，底涂层与中间层或面涂层剥离。

(2) 大面积严重起泡

钢材或混凝土底材与底涂层间起泡，底涂层与中间层间起泡，以及面涂层起泡等严重破坏涂层的整体性和保护功能。

(3) 涂层物理机械强度丢失

热固型涂层交联固化不完全，涂层不耐腐蚀介质而快速降解导致涂层结构破坏。

(4) 功能性涂层过早失效

船底防污涂层提前长满生物，太阳热反射涂层红外反射率降低，防火涂层失去膨胀功能等。

(5) 点锈或返锈

钢底材上的涂层出现大面积的点锈或返锈。

(6) 粉化、失光

面涂层严重粉化、失光、褪色，设计 $100\mu\text{m}$ 厚的面涂层保证期为 10 年，3 年后粉化掉 $50\mu\text{m}$ 。

3. 涂层失效的表现多样性和原因的复杂性

涂料-液体、固体粉末等经过适当的施工或涂装，固化成涂层的全过程中，任何一个环节出现错误都可能导致涂层在使用过程中失效。涂层失效与多种因素相关，例如，涂料本身的内在质量（配方和与使用环境匹配性，涂料配套体系）；底材的性质与涂料的配套性；底材表面预处理程度（清洁度、粗糙度及表面形态）；施工和涂装技能对质量的保证（膜厚均一性及符合性，重涂间隔，混合比）；结构设计的预处理（锐边、接缝、焊缝、背角等最容易失效的部位）；直接的外力等。下面主要分析涂层失效的主要表现。

(1) 粉化 (chalking)、失光 (lost-gloss)、褪色或变色 (discoloration, fading)

这三个现象往往是联系在一起的，对于室外大气中使用的有机

涂层是必然发生的结果，只是程度不同而已。而且这仅仅是一类表面现象，只要选择准确的面漆，它们很少贯穿至底漆，不会对涂层的防腐性能带来本质的危害。但是，不适当配方的环氧面涂甲板也可能2年内全部粉化至底漆导致涂层全部失效。

(2) 涂层开裂或裂缝

根据开裂程度不同可分为如下几种。

① 表面微裂或细裂 (cheeking)

通常微裂也是发生在面涂层，而且不贯穿至底涂层或底材。但是，随着涂层进一步老化、变硬、变脆，内应力聚集，细裂可进一步发展至露出底层。这种涂层失效主要与涂料选择有关。

② 鳄裂 (alligatored)

与微裂相似，鳄裂也是一种表面涂层发生的现象，只不过程度更严重。一般不贯穿至底涂层，但很容易发展至底层。最常见快速固化的面漆与慢干的软底涂层配套时，面涂层产生应力开裂。例如，煤焦沥青底漆与快干氯化聚烯烃、醇酸面漆配套；厚涂环氧煤沥青外用涂层，表层固化快而底层慢干。另外，常温下涂装厚涂层，接着高温烘烤，会造成表面和底层固化速度的巨大差距而导致鳄裂失效。

③ 开裂 (cracking)

开裂与微裂和鳄裂不同在于整个涂层从表面至底材开裂，而不是表面涂层现象。微裂和鳄裂是表面应力的作用，而开裂是整个涂层在使用过程中由于底材与涂层的热膨胀率或吸水率不同，在环境温度、湿度变化条件下聚集的收缩应力所致。开裂的外观各种各样，后面将详细讨论。这是一种灾难性的涂层失效，不可修复。

④ 泥裂 (mud cracking)

顾名思义，它类似于泥塘底干枯后，在阳光下水彻底蒸发干后裂缝的状态。从本质上讲，高颜料体积浓度 (PVC) 的分散系中树脂成膜物未能适当成膜，从而导致涂层的内聚强度不良引起开

裂。高或超临界体积浓度的富锌涂料、水性建筑涂料容易产生这类涂层失效。

(3) 起泡 (blistering)

起泡也是十分严重而普遍的涂层失效模式。泡可大($d > 2\text{cm}$)可小(肉眼观察不到);可以是充满液体的实泡,或者是气泡;可以发生在底材-底漆界面,也可出现在涂层之间。它与施工时带入涂层的空气泡不同,它是涂装后在使用过程中产生的结果。起泡有三个必要的条件:涂层之间或底涂与底材之间缺乏附着力;有产生气体或液体泡的来源;一定的推动力。同时视环境条件起泡大致可以分为以下几种。

① 底涂层与面漆缺乏附着力——配套不良

水蒸气渗透并凝聚在层间界面上,或液体介质进入,只要它们的蒸气压或内压力超过层间附着力,它们将推动面涂层脱离并形成泡。在浸渍和高凝结环境中往往产生液体泡。

② 渗透压起泡 (osmosis)

这是在浸渍环境下由于底材或底涂层中含有水溶性颜料、无机盐、有机溶剂或表面活性剂等杂质,以涂层作为半透膜形成高、低浓度差产生渗透压,推动起泡的产生。

③ 溶剂滞留引起的起泡

底漆的溶剂未适当挥发,或者滞留在多孔底材-混凝土、木材中,接着被高封闭性面漆屏蔽,那么当温度升高或变化时,溶剂挥发产生蒸气压可能拉开附着力薄弱的部位起泡——干泡。如果有充足的水蒸气渗透,起到增效作用。

④ 阴极保护导致的起泡

大型船舶或钢结构防腐往往是涂料和阴极保护-牺牲阳极、电流保护配套使用。对底漆有耐电位的要求($> -1 \sim -1.2\text{V}$)。一旦失衡,由于金属表面的反应产生氢气而导致起泡。

⑤ 腐蚀介质渗透引起起泡

腐蚀性介质渗透到底材发生反应，直接产生气体起泡。如无机酸、有机酸（甲酸、乙酸既是腐蚀介质，又是涂层溶剂）与钢材，苛性碱与锌、铝反应等产生氢气导致起泡。

（4）脱层或涂层脱落

脱层是与附着力丢失相关的一类灾难性涂层失效。它的表现形式和原因多种多样，主要发生的位置是底材-底涂、底涂-中间层、中间层-面涂层之间等。

二、涂料和涂装缺陷

涂料在生产加工和贮存过程中会产生缺陷，而它们又直接影响到涂装过程，再加上涂装过程中可能产生的缺陷直接导致涂层的缺陷。应当说，一般的涂层缺陷一经发现都应当修复后才能交付使用。在讲述涂料工艺和涂装工艺的书中往往涉及涂料和涂装缺陷的内容，或称之为漆病，对于不同类型的涂料和涂装工艺及相关的缺陷及原因分析超越本书的范围，在此仅就与涂层失效分析有关的内容做简单的描述。

1. 影响涂层整体均一性的涂料缺陷

（1）颜料和填料分散不良导致的研磨细度不合要求。

（2）不同颜料表面改性不匹配或密度及细度差别太大造成的分浮色。

（3）涂料触变性及分散性不好引起的分层、沉淀、贮存过程中返粗等。

（4）配方不合理引起的成膜后增塑剂等助剂表面迁移。

2. 影响成膜和涂装性能的涂料缺陷

（1）涂料黏度控制不良导致的流平不良、流挂等与涂料流变性相关的缺陷。

（2）与涂料表面张力控制有关的对底材润湿性和附着力不良，出现针孔、鱼眼等涂层表面流平缺陷。

（3）溶剂挥发速度控制不好，过快或过慢导致涂层综合性能