

中国腐蚀与防护学会标准

T/CSCP 0003-2023

有机涂层自愈合性能评价方法

Self-healing performance evaluation methods of organic
coatings

2023年11月20日发布

2023年11月20日实施

中国腐蚀与防护学会发布

前 言

本文件按照GB/T 1.1-2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

本文件由中国腐蚀与防护学会标准化技术委员会提出并归口。

本文件起草单位：北京化工大学，中海油常州涂料研究院有限公司，中国建筑科学研究院有限公司，中国建筑材料科学研究总院有限公司，阿美远东（北京）商业服务有限公司

本文件主要起草人：赵景茂，周如东，吕怡倩，金曦，赵起锋，徐慧，黄靖，王海龙，王京宝，王晚玲，李娟，高瑞军，汪鸿翔，柯特

有机涂层自愈合性能评价方法

1 范围

本文件规定了有机涂层在自然环境和盐雾环境中自愈合性能评价的实验设备和评价方法。本文件适用于各类应用于金属基材上的有机涂层。

本文件不涉及与其应用的有关所有安全问题。在使用本文件前，使用者有责任制定相应的安全和保护措施，并明确其限定的适用范围。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 1771 色漆和清漆 耐中性盐雾性能的测定

GB/T 6461 金属基体上金属和其他无机覆盖层 经腐蚀试验后的试样和试件的评级

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 9271 色漆和清漆 标准试板 标准

GB/T 13452.2 色漆和清漆 漆膜厚度的测定

GB/T 30786 色漆和清漆 腐蚀试验用金属板涂层划痕标记导则

GB/T 30790.6 色漆和清漆 防护涂料体系对钢结构的防腐蚀保护

ISO 8039-1:2019 光学显微镜国际标准

ISO 12944-6 色漆和清漆 防护漆体系对钢结构的腐蚀防护

3 术语与定义

下列术语与定义适用于本文件。

3.1 自愈合 Self-healing

有机涂层在一定条件下，经物理或化学反应使涂层裂缝自行愈合、封闭的能力。

3.2 盐雾试验 Salt spray measurement

盐雾试验是一种主要利用盐雾试验设备所创造的人工模拟盐雾环境条件来考核涂层或金属材料耐腐蚀性能的环境试验。

3.3 自愈合涂层 Self-healing coating

自愈合涂层指其涂层表面经轻微擦伤后，擦痕在短时间内（一般 24h 内）能自动消失或部分消失的一类涂料。

4 试验方法

4.1 试验试剂

1.氯化钠 符合 GB/T 30790.6 的规定，质量分数>99.5%；铜，镍和铅等重金属的含量应该低于 0.005%（质量分数），碘化钠的含量不超过 0.1%（质量分数）。

2.纯水符合 GB/T 6682 中规定纯度至少为三级的水。

将上述规定的氯化钠溶于纯水中，质量浓度为 (50 ± 5) g/L，配置成 5%（质量分数）氯化钠溶液，其 pH 值应为 6~7。

4.2 仪器

4.2.1 盐雾箱

1.盐雾箱需具备温度、压力、湿度、以及盐雾量调控功能。

2.箱体内部喷雾应均匀分布，对于容量小于 0.4 m^3 的箱体，应仔细考虑箱体的装载量对喷雾分布和温度的影响。盐雾箱设计简图参见附录 A（见图 A1）。

4.2.2 光学显微镜

符合 ISO 8039-1:2019 的要求

4.2.3 美工刀

符合 GB/T 1771 的要求

4.3 涂层样板制备

4.3.1 有机涂层的制备

除另有规定或商定，金属基材的处理和有机涂层的涂敷需按 GB/T 9271 规定执行。涂层的厚度为 $200 \pm 10 \mu\text{m}$ ，涂层厚度测试按 GB/T 13452.2 执行。

4.3.2 划痕缺陷的制备

除另有规定或商定，采用符合 GB/T 1771 要求的美工刀在 4.3.1 涂层上刻划，划痕按 GB/T 30786 中规定执行。一般划痕的长为 1cm，宽为 $380 \pm 10 \mu\text{m}$ 。划痕为直线，且需透过涂层至底材，划痕和样板每条边之间的距离应大于 20mm 样板样板。

4.4 实验条件

4.4.1 自然环境

温度 $(23 \pm 2)^\circ\text{C}$ ，相对湿度 $(50 \pm 10)\% \text{R.H}$ ，具有空气循环，不受阳光直接暴晒。

4.4.2 盐雾环境

以 5%（质量分数）氯化钠溶液为喷雾溶液。试验温度 $(35 \pm 2)^\circ\text{C}$ ，盐雾沉降速率要求在 $1 \sim 2 \text{ ml}/80 \text{ cm}^2 \cdot \text{h}$ 之间。喷雾压力在 70KPa~170KPa。

4.5 试验方法

4.5.1 自然环境

将 4.3 制备的有机涂层试样置于 4.4.1 规定的实验条件下，在 24 h 后，用软海绵去除划痕处的污垢，该操作不能影响对划痕处真实形貌的观测。使用光学显微镜对划痕处的形貌进行观测，并对其宽度和深度进行记录。将初始的划痕宽度和深度分别命名为 W_0 和 D_0 ，实验之后的划痕宽度和深度分别为 W' 和 D' 。

4.5.2 盐雾环境

- a) 将 4.3 制备的有机涂层样板置于盐雾箱中，被试表面与垂直方向成 $15^\circ\sim 25^\circ$ ，并尽可能成 20° 。
- b) 涂层样板不能接触箱体也不能相互接触。涂层样板之间的距离应不影响盐雾自由降落在被试表面上，涂层样板或其支架上的液滴不得落在其他涂层样板上。
- c) 涂层样板支架应用惰性的非金属材料制成。如果必须悬挂涂层样板，所用的连接涂层样板的悬挂绳应为人造纤维，棉纤维或其他绝缘材料。将涂层样板从盐雾箱中取出后，可用软海绵去除划痕处的污垢和盐残留物，但不能影响对划痕处真实的腐蚀形貌的观测。
- d) 试验周期应根据被试材料或产品的有关标准选择。若无标准，可由相关方协商约定。推荐试验周期可为 2 h、4 h、8 h、12 h、16h、24 h。

5 试验结果的评价

5.1 自然环境

若 $W' < W_0$ ， $D' < D_0$ ，则代表涂层具有自愈合能力；若 $W' > W_0$ ， $D' > D_0$ ，则代表涂层不具备自愈合能力。

5.2 盐雾环境

5.2.1 记录试验后涂层样板的外观以及形貌变化。按照 GB/T 6461 中所述的有机覆盖层的评价方法通过对腐蚀缺陷（如：点蚀、裂纹、起泡、锈蚀或有机覆盖层划痕处锈蚀的蔓延度等）的数量及分布，对涂层样板的自愈合性能进行评测；

5.2.2 根据 ISO 12944-6 中所述测量划痕处腐蚀区域的最大宽度（用 C 值表示），并计算划痕处腐蚀蔓延的程度（用 M 值表示），计算公式为： $M=(C-W)/2$ ，其中 W 是划痕的原始宽度。根据 M 值的大小可表征涂层自愈合的能力。若 M 值为负值，证明该涂层具有自愈合能力，同时该 M 值的绝对值越大证明涂层的自愈合能力越强。若 M 值为正值或 0，则代表涂层不具备自愈合能力。

6 试验报告

6.1 试验环境记录；

6.2 基材数量、尺寸、形状、面积等基本情况和基材表面处理描述；

- 6.3 涂层样板试验前的清洗和对试样边缘或其他特殊区域的保护措施，涂装方式、涂层养护、厚度控制、划痕缺陷制作方法等；
- 6.4 涂层的已知特征及表面处理的说明；
- 6.5 代表每种材料或产品接受测试的涂层样板数量；
- 6.6 试验后涂层样板的处理方法，如有必要，应说明由清洗引起的失重；
- 6.7 试验结果的记录、计算和结论
- 6.8 试验报告应按照试验规定的评价标准写明试验结果。报告每个涂层样板的试验结果，必要时报告一组平行涂层样板的平均结果；
- 6.9 操作人、校核人、批准人

附录 A

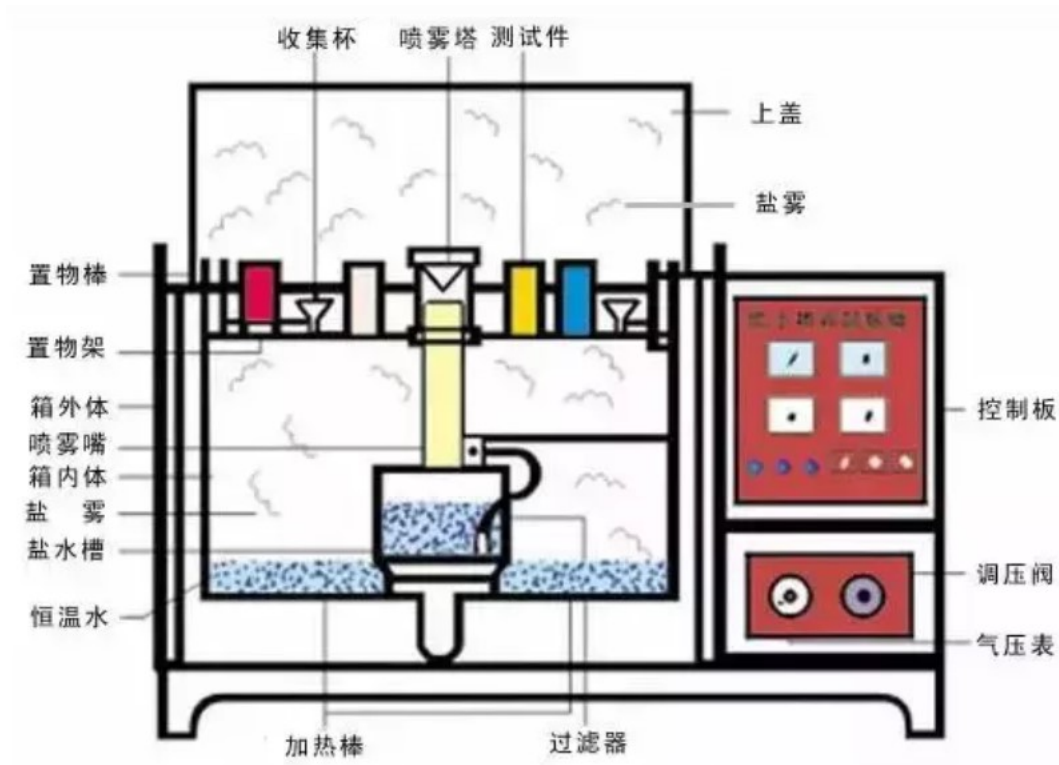


图 A1 盐雾箱设计示意

附录 B

附录 B 中规定的两种电化学方法有助于了解涂层的自愈合过程和自愈机理的研究。

B1. 电化学阻抗法

电化学阻抗谱方法是一种以小振幅的正弦波电位（或电流）为扰动信号的电化学测量方法，它以测量得到的频率范围很宽的阻抗谱来研究电极系统，从而得到大量的动力学信息及电极界面结构的信息。

B1.1 规范性引用文件

JJF-1910 电化学工作站校准规范

GB/T 24196 金属和合金的腐蚀.电化学试验方法.恒电位和动电位极化测量导则

B 1.2 装置

配置三电极系统、具有电化学阻抗测试功能的电化学工作站。电化学工作站包括电极系统、电解池、电化学测量系统等，需满足 JJF-1910 的规定。

B 1.3 仪器要求

1.3.1 槽压 $\pm 15\text{V}$

1.3.2 电位扫描范围 $\pm 12.8\text{V}$

1.3.3 CV 最小电位增量 0.0125mV

1.3.4 电位控制精度 $< \pm 0.5\text{mV}$

1.3.5 电位控制噪声 $< 0.01\text{mV}$

1.3.6 电位上升时间 $< 0.00025\text{ms}$

1.3.7 电位测量零位 自动校正

1.3.8 电位更新及阻抗采集速率 10MHz

1.3.9 电位测量低通滤波器 自动或手动设置

1.3.10 电位测量精度满量程的 0.1%

1.3.11 扫描速度 $0.000001 \sim 20000\text{V/S}$

1.3.12 参比电极输入阻抗//电容 $> 10^{13} // < 10\text{pF}$

1.3.13 输入偏置电流 $< 0.1\text{pA}$

1.3.14 电流测量分辨率 电流量程的 0.00076% ，最小 0.2fA

1.3.15 电流测量零位自动校正

1.3.16 电流测量量程 $1\text{pA} \sim 0.5\text{A}$ (25 档)

1.3.17 电流测量最高灵敏度 $1 \times 10^{-12}\text{A/V}$

1.3.18 交流阻抗谱频率 $10^{-2}\text{Hz}\sim 1\text{MHz}$ (11 个频段)

1.3.19 电流测量精度满量程的 0.1%

1.3.20 电流测量低通滤波器 自动或手动设置

1.3.21 方波伏安法频率 $1\text{Hz}\sim 100\text{kHz}$

1.3.22 交流伏安法频率 $0.1\text{Hz}\sim 10\text{kHz}$

1.3.23 SHACV 频率 $0.1\text{Hz}\sim 5\text{kHz}$

B 1.4 涂层的制备

涂层的制备参考 4.3.2 和 4.3.3。

B 1.5 在这个实验中饱和的甘汞电极(SCE)和 Pt 片电极分别被使用作为参比电极和辅助电极。这个涂层样板的电化学数据频率测试范围为 10^5 到 10^{-2}Hz 之间，扰动振幅为 20 mV。

B 1.6 将具有划痕的涂层样板浸泡在 3.5%（质量分数）氯化钠溶液中，将该样品作为工作电极。

B 1.7 实验过程及结果评价

电化学工作站的使用方法需要参照 GB/T 24196 标准。从 EIS 试验获得涂层样品在低频区的阻抗值 ($|Z|_{f=0.01\text{Hz}}$)。通过测试不同浸泡时间的低频阻抗,可得到样板 $|Z|_{f=0.01\text{Hz}}$ 值的变化趋势。若 $|Z|_{f=0.01\text{Hz}}$ 值呈现升高的趋势,则代表涂层有一定的自愈合能力,若 $|Z|_{f=0.01\text{Hz}}$ 值呈现下降的趋势则代表涂层没有自愈性能。如图 B 2.1 所示。

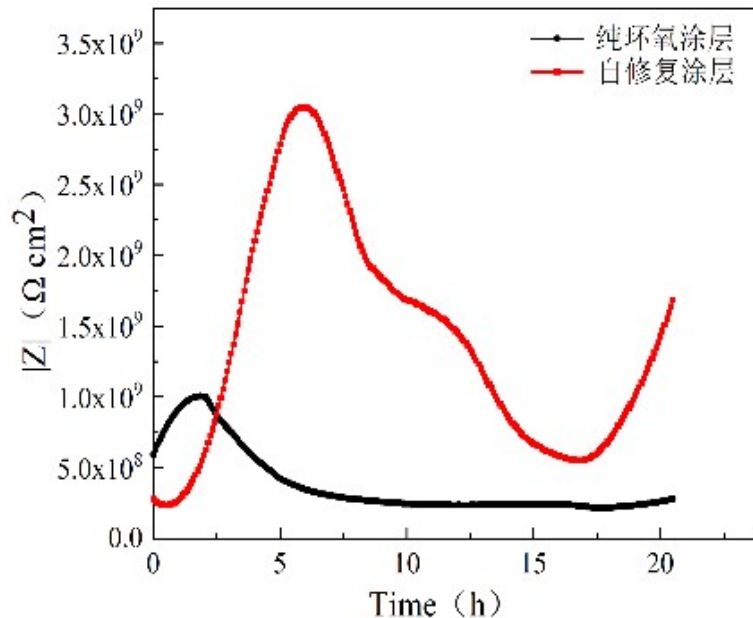


图 B 2.1 两种涂层的低频阻抗随浸泡时间的变化

B 2.微区电化学测试

微区电化学测量是利用微电极在微小区域内进行电化学测量的技术。微电极通常具有微米级别的尺寸，微区电化学测量可以通过控制微电极与待测样品之间的距离和电位差，实现对微小区域内电化学反应的控制和测量。

B 2.1 涂层的制备

参考 4.3.2 和 4.3.3

B 2.2 微区电化学工作站选择的扫描范围一般为 5 mm×5 mm，探针每秒移动 1 μ m。

B 2.3 实验过程及结果评价

将样品放入夹具中，夹紧后，在夹具中倒入 3.5%（质量分数）氯化钠溶液，然后在氯化钠溶液中加入 Pt 电极和甘汞电极，将试样作为工作电极。坐标 Z 轴为涂层的阻抗值，横坐标 X 和 Y 轴代表探针横向和纵向扫描的范围，由于划痕部位没有涂层的保护，划痕处的阻抗值一般要比完整的涂层部分阻抗值要低，测试的数据图一般呈现出两边高，中间低的趋势。若随着时间的变化，划痕处的阻抗值出现升高的趋势，则代表涂层的缺陷处发生了一定的自愈合。反之，则意味涂层划痕处腐蚀加重。在划痕处的阻抗值可以通过颜色的变化来判断，如图 B 2.2 所示。

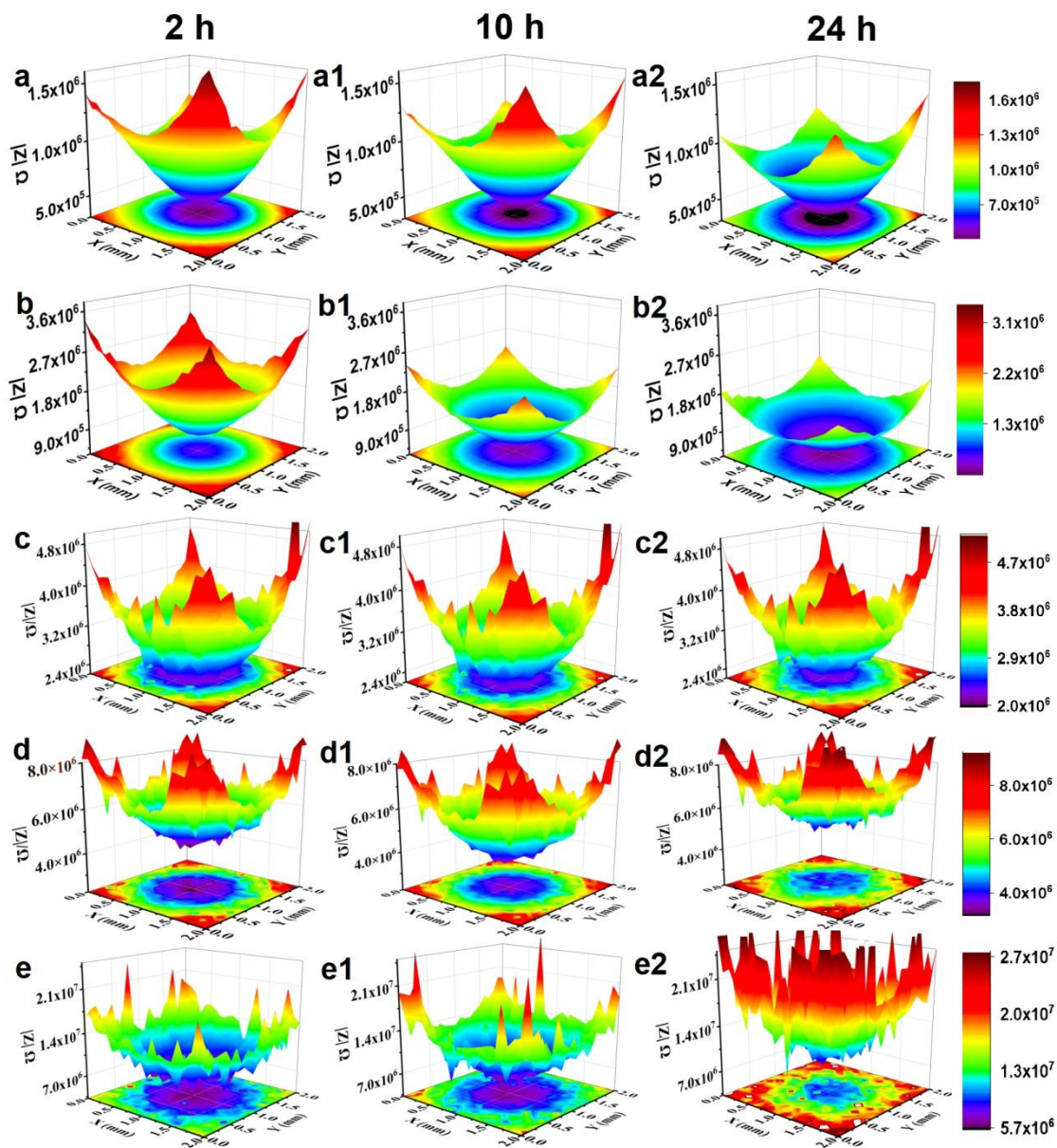


图 B2.2 不同浸泡时间时涂层的微区电化学阻抗