

道路标线涂料用玻璃珠耐蚀性测试方法的研究

马学锋, 陆宇红, 李 丹, 王 玮, 马 骏

(交通运输部公路科学研究院 公路交通安全技术交通行业重点实验室, 北京 100088)

摘 要: 本文主要通过对不同标准中针对道路标线用玻璃珠提出的耐蚀性能测试方法进行总结, 从内在和外在原因进行了解释和分析, 为进一步开展试验检测工作提供理论依据。

关键词: 道路标线; 玻璃珠; 耐蚀性; 测试方法

中图分类号: TQ171

文献标识码: B

1 引言

道路标线用玻璃珠一般是指直径在 1.7mm 以下的实心玻璃微珠, 具有透明、折射率可调、定向回归反射、表面光滑、流动性好、化学性能稳定、耐热及机械强度高特点。是制造具有回归反射标线涂料的核心, 也是实现回归反射功能的主体元件, 随着高速公路建设的空前发展, 玻璃珠在交通行业建设中被大量的应用。道路标线用玻璃珠主要用来在夜间通过对车辆前灯的回归反射诱导车辆行驶, 其使用环境比较恶劣, 在使用过程中可能会受到水、酸、碱、盐、气体及各种化学试剂和药液的侵蚀, 玻璃珠对这些侵蚀的抵抗能力称为玻璃珠的化学稳定性。道路标线涂料用玻璃珠主要是由钠钙硅酸盐玻璃制造而成, 具有较高的化学稳定性, 基本能够满足道路标线涂料的使用。本文就国内外关于道路标线涂料用玻璃珠标准及规范中所涉及到的耐腐蚀性测试方法展开探讨和研究。

2 耐蚀性测试方法研究

国内外许多国家和地区针对道路标线用玻璃珠专门制定了相关的标准和技术规范。我国关于道路用玻璃珠的执行标准是交通行业标准《路面标线用玻璃珠》(JT/T446-2001)和即将实施的国家标准《路面标线用玻璃珠》(GB/T 24722-2009)。不同国家和地区在标准规范中对玻璃珠的耐腐蚀性提出了不同的要求, 如表 1 所示。玻璃珠的耐蚀性主要包括耐水性、耐酸性、耐氯化钙性、耐硫化钠性。其中美国的联邦技术规范 TT-B-1325D 和欧盟标准 EN1423:1997/ EN1423:1997 对于玻璃珠的耐腐蚀性测试要求比较高, 玻璃珠必须能够耐水、酸、氯化

钙和硫化钠四中溶液的腐蚀。我国 2001 年的交通行业标准 (JT/T 446-2001) 和国家标准 (GB/T 24722-2009), 美国公路与运输协会标准 M 247-08, 澳大利亚和新西兰标准 AS/NZS 2009, 韩国产业标准 L2521-2006, 日本标准 JIS R 3301-1995 及中国台湾标准 CNS 4342-1989 都只对玻璃珠的耐水性能提出了要求。在显微镜下玻璃珠表面是由粗糙的峰坑组成, 当应用过程中有机或无机的污染物填充进入这些坑中发生化学反应, 容易造成玻璃表面的昏暗和失光。玻璃珠对于不同介质具有不同的抗蚀能力, 因此应该对玻璃珠的耐水性、耐酸性、耐硫化钠性以及耐氯化钙性等分别进行探讨分析和研究。

表 1 不同标准耐蚀性要求

标准	耐水性	耐酸性	耐氯化钙性	耐硫化钠性
JT/T 446-2001	√			
GB/T 24722-2009	√			
JIS R 3301-1995(Amdt 1:2007)	√			
KS L2521-2006	√			
CNS 4342-1989	√			
AASHTO M 247-08				
AS/NZS 2009:2006/Amdt 1:2007	√			
TT-B-1325D	√	√	√	√
EN1423:1997/A1:2003	√	√	√	√
EN1424:1997/A1:2003	√	√	√	√

2.1 耐水性

标准中对于玻璃珠耐水性能测试要求是, 取适量玻璃珠在沸腾水浴中加热 1h 后用盐酸进行滴定, 玻璃珠在常温水中是比较稳定的, 然而当在较高温度下可能会变的相对活跃, 从而可能发生表面被腐蚀的现象。表 2

基金项目: 2008 年质检公益性行业科研专项项目“《道路逆反射玻璃珠测试方法》国际标准研制”(项目编号 200810466)。

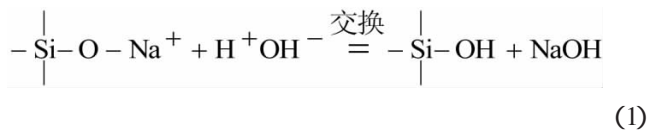
作者简介: 马学锋 (1979-), 男, 陕西绥德人, 工程师, 主要从事交通工程的研究及检测。

表 2 不同标准对于玻璃珠耐水性技术要求

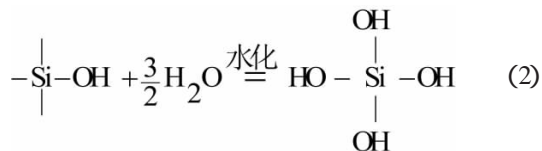
标准	耐水性技术要求
JT/T 446-2001	
GB/T 24722-2009	
CNS 4342-1989	玻璃珠表面不应呈现发雾现象，对 1 号或 2 号玻璃珠，中和所用 0.01mol/L 盐酸应在 10ml 以下，对 3 号玻璃珠，中和所用盐酸应在 15ml 以下。
JIS R 3301-1995(Amdt 1:2007)	
KS L2521-2006	
AASHTO M 247-08	无具体要求
TT-B-1325D	玻璃珠应无发雾和消光现象，滴定用 0.1N 盐酸用量不超过 4.5mL。
AS/NZS 2009:2006/Amdt 1:2007	用 10g 玻璃珠样品进行测试，中和抽提溶液所需的标准盐酸的体积不超过 4.5mL。
EN1423:1997/A1:2003	
EN1424:1997/A1:2003	玻璃珠在接触到水后不能出现表面发雾和消光现象。

为不同标准中对于玻璃珠耐水性提出的具体技术要求，通过滴定盐酸的用量来反映玻璃珠的水解情况。如果出现表面发雾和小光现象，则玻璃珠可能发生了较严重的表面腐蚀现象。

水对玻璃珠的腐蚀过程发生在玻璃珠的表面。玻璃珠是由连续的三维网络所组成，结构网络中每个阳离子被一定的配位数氧离子所围绕。这样的阳离子都很小，且具有较大的场强，它们对附近的离子施加了强作用力，在玻璃珠内部，这些力处于平衡状态。然而，在玻璃珠表面，每个阳离子未能被足够的氧离子所围绕而出现剩余键力，形成表面力。表面力分为表面化学力和范德华力。表面力的存在，使玻璃珠表面对水分子有很强的吸附作用，水对玻璃珠的侵蚀开始于水中的 H⁺和玻璃中的 Na⁺进行离子交换，其反应为



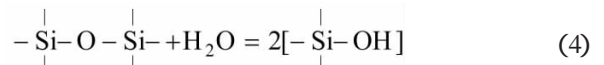
此交换又引起下述反应



式(3)中的产物为硅酸钠。其电离度低于 NaOH 的电离度，因此该反应使溶液中的 Na⁺浓度降低，促使式(2)的进行，这三个反应互为因果，循环进行，而总的反应速度取决于离子交换反应式 (1)，因为它控制着 -Si-OH 和 NaOH 的生成速度。

另外 H₂O 分子 (区别于 H⁺)也能与硅氧骨架直接起

反应



随着该水化反应的继续，Si 原子周围原有的 4 个桥氧全部成为 -OH，形成 Si(OH)₄，这是 H₂O 分子对硅氧骨架的直接破坏。

反应产物 Si(OH)₄·nH₂O (或写成 SiO₂·xH₂O)，这是一个高度分散的 SiO₂·H₂O 系统，通常称为硅酸凝胶，除有一部分溶于水溶液外，大部分附着在玻璃表面，形成一层薄膜。它具有较强的抗水和抗酸能力，因此，有人称其为“硅胶保护膜”，并认为保护膜层的存在，使 Na⁺和 H⁺的离子扩散受到阻挡，离子交换反应速度越来越慢，以致停止。

但许多试验证明：Na⁺和 H₂O 分子在凝胶层中的扩散速度比在未被侵蚀的玻璃珠中要快的多。其原因这是由于 Na⁺被 H⁺代替，H⁺半径远小于 Na⁺半径，从而使结构变的疏松；H₂O 分子破坏了网络，有利于扩散。因此，硅酸凝胶薄膜并不会使扩散变慢。进一步侵蚀之所以变慢以致停止的原因，是由于在薄膜内的一定厚度中，Na⁺已很缺乏，而且随着 Na⁺含量的降低，其他成分如 R₂⁺(碱土金属或其他二价金属离子)的含量相对增多，这些二价阳离子对 Na⁺的“抑制效应”(阻挡作用)加强，因而使 H⁺与 Na⁺交换缓慢。在玻璃表面层中，式(1)几乎不能继续进行，从而使式(2)和式(3)相继停止，结果使玻璃在水中的溶解量几乎不再增加，水对玻璃珠的侵蚀也就停止了。

对于 Na₂O-SiO₂ 系统的玻璃，在水中的溶解将长期继续下去，直至 Na⁺几乎全部被侵蚀为止。但在含有 RO、R₂O₃、RO₂ 等三组分或多组分系统玻璃中，由于第三、第四等组分的存在，对 Na⁺的扩散有巨大影响。它们通常能阻挡 Na⁺的扩散，且随着 Na⁺相对浓度(相对于

R₂⁺、R₃⁺、R₄⁺的含量) 的降低, 则所受阻挡越大, 扩散越来越慢, 以致几乎停止。

2.2 耐酸性

表 3 不同标准对于玻璃珠耐酸性技术要求

标准号	耐酸性技术要求
JT/T 446-2001	
GB/T 24722-2009	
CNS 4342-1989	
JIS R 3301-1995(Amdt 1:2007)	无具体要求
KS L2521-2006	
AASHTO M 247-08	
TT-B-1325D	玻璃珠表面应无任何发雾和消光现象
AS/NZS 2009:2006/Amdt 1:2007	无具体要求
EN1423:1997/A1:2003	玻璃珠在接触到盐酸后不
EN1424:1997/A1:2003	能出现表面发雾和消光现象。

除氢氟酸外, 一般的酸并不直接与玻璃珠起反应, 而是通过水对玻璃珠的侵蚀作用。酸的浓度大意味着其中水的含量低, 浓酸对玻璃珠的侵蚀能力低于稀酸。在美国和欧盟的标准中对于玻璃珠耐酸性测试是采用 1N 的硫酸或稀盐酸来进行试验的。酸对玻璃珠的作用与水对玻璃珠的作用有所不同。首先, 在酸中 H⁺浓度比水中的 H⁺浓度大, 所以 H⁺与 Na⁺的离子交换速度在酸中比在水中快, 即在酸中式(1)有较快的速度, 从而增加了玻璃珠的失重; 其次在酸中由于溶液的 PH 值降低, 从而使 Si(OH)₄ 的溶解度减小, 即减慢了式(3)的反应速度, 从而减少了玻璃珠的失重。当玻璃珠中 R₂O 含量较高时, 前一种效果是主要的; 反之, 当玻璃珠 SiO₂ 含量较高时, 则后一中效果是主要的。即高碱玻璃珠的耐酸性小于耐水性, 而高硅玻璃珠的耐酸性则大于耐水性。

表 4 不同标准对于玻璃珠耐氯化钙性技术要求

标准号	耐氯化钙性技术要求
JT/T 446-2001	
GB/T 24722-2009	
CNS 4342-1989	
JIS R 3301-1995(Amdt 1:2007)	无具体要求
KS L2521-2006	
AASHTO M 247-08	
TT-B-1325D	玻璃珠表面应无任何发雾和消光现象。
AS/NZS 2009:2006/Amdt 1:2007	无具体要求
EN1423:1997/A1:2003	玻璃珠在接触到氯化钙后不能
EN1424:1997/A1:2003	出现表面发雾和消光现象。

玻璃珠在酸性溶液中 SiO₂ 能转入酸性溶液中, 破坏了表面的玻璃网络。另一方面, 氢离子有较强的活动性, 可渗透入玻璃内部与金属离子产生交换, 从而扩散速度较在水中为快。而水解产物与酸溶液可生成易溶性的盐类, 离开玻璃表面, 有利扩散过程。

2.3 耐氯化钙性

玻璃珠的耐氯化钙性能测试, 美国和欧盟的标准都要求将玻璃珠在氯化钙溶液中浸泡 3h, 其主要是因为氯化钙溶液是一种中性盐溶液, 本身并不与玻璃珠发生直接反应, 而是溶于水后同空气中二氧化碳和水发生了反应, 生成物是碳酸钙和稀盐酸, 由于碳酸钙为不溶物, 所以碳酸钙是反应动力之所在, 所生成的稀盐酸导致了 pH 下降, 如式 (5)所示, 整个反应过程比较缓慢。水解产生的 H⁺对于玻璃珠的侵蚀又同酸的侵蚀机理相类似。

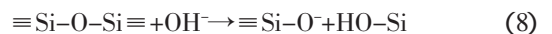


2.4 耐硫化钠性

Na₂S 是一种无机盐类, 具有反萤石结构, Na⁺占据 CaF₂ 中的 F⁻, S₂²⁻占 Ca²⁺。在溶液中 S₂²⁻强烈水解, 分别生成 HS₂⁻ 和 H₂S, 而使溶液呈强碱性。



硅酸盐玻璃一般不耐碱, 碱对玻璃的侵蚀是通过 OH⁻破坏硅氧骨架 (≡Si-O-Si≡), 使 Si-O 键断裂, 网络解体产生 ≡Si-O⁻群, 使 SiO₂ 溶解在碱液中, 其反应为



又由于在碱溶液中存在下述反应

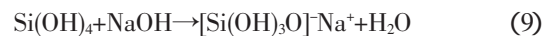


表 5 不同标准对于玻璃珠耐硫化钠性技术要求

标准号	耐硫化钠性技术要求
JT/T 446-2001	
GB/T 24722-2009	
CNS 4342-1989	
JIS R 3301-1995(Amdt 1:2007)	无具体要求
KS L2521-2006	
AASHTO M 247-08	
TT-B-1325D	玻璃珠应不变黑
AS/NZS 2009:2006/Amdt 1:2007	无具体要求
EN1423:1997/A1:2003	玻璃珠在接触到硫化钠后不能出现
EN1424:1997/A1:2003	表面发雾和消光现象。

能够不断地进行 (此时 NaOH 不像水对玻璃的侵蚀那样仅由离子交换而得), 所以使碱对玻璃的侵蚀过程

中不生成硅酸凝胶薄膜,而是玻璃表面层不断脱落,玻璃的侵蚀程度与侵蚀时间呈直线关系。此外玻璃的侵蚀程序还与阳离子的种类有关,在相同 pH 值的碱溶液中,不同阳离子的侵蚀顺序为



另外,阳离子对玻璃表面的吸附能力以及侵蚀后玻璃表面形成的硅酸盐在碱溶液中的溶解度大小,对玻璃的侵蚀也有较大影响。例如 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液对玻璃的侵蚀较小,其原因就在于玻璃受侵蚀后生成硅酸离子与 Ca_2^+ 在玻璃表面生成溶解度小的硅酸钙,从而阻碍了进一步被侵蚀的缘故。

除此之外,玻璃的耐碱性还与玻璃中 R-O 键的强度有关, R^+ 和 R_2^+ 随着离子半径的增大,耐碱性降低,而高场强、高配位的阳离子能够提高玻璃的耐碱性。

综上所述,碱性溶液对玻璃的侵蚀机理与水或酸不同。水或酸(包括中性盐和酸性盐)对玻璃的侵蚀只是改变、破坏或溶解(沥滤)玻璃结构组成中的 R_2O 、RO 等

网络外体物质,而碱性溶液不仅对网络外体氧化物起作用,而且也对玻璃结构中的硅氧骨架起溶蚀作用。

3 结语

综合上面对玻璃珠耐腐蚀的过程与测试方法的讨论,说明玻璃珠的腐蚀原因可以分为内因和外因两种。内因可解释为网络的牢固程度、网络的断裂、表面力、阳离子化学性质等,所有这些都与玻璃组成有关。玻璃腐蚀的外因则是温度、湿度、溶液的种类和浓度,以及 pH 值等。这些都是玻璃珠使用条件下常常遇到的情况,通常难于避免。而通过调整成分达到提高稳定性的办法。

参考文献:

- [1] 刘慎中,王青民,王连发,等. 光学玻璃的腐蚀与防护. 长春光学精密机械学报, 1983, 17 (4):77-87.
- [2] 侯瑞祥,阮兆龄. ZK、ZF、ZBaF、LaK 光学玻璃的腐蚀与防护. 光学技术, 1999(3):40-43.