

飞机蒙皮用含氟聚氨酯涂层老化原因分析

王辉^{1,2}, 宣卫芳^{1,2}, 刘静^{1,2}, 赵方超^{1,2}

(1. 中国兵器工业第五九研究所, 重庆 400039;
2. 重庆市环境腐蚀与防护工程技术研究中心, 重庆 400039)

摘要: 选用飞机蒙皮常用的含氟聚氨酯涂层体系为研究对象, 结合飞机服役环境的主要特点, 开展了实验室模拟加速老化试验研究, 并利用电化学阻抗谱对老化试验后的涂层进行了表征。结果表明, 紫外线仅对涂层的表面结构产生影响, 紫外试验后的涂层电阻下降较慢。在紫外-盐雾循环试验中, 紫外线引起涂层表面结构发生变化, 涂层的耐水性变差, 水更快地进入涂层内部, 引起涂层内部结构发生变化, 循环试验后的涂层电阻下降较快。紫外线和露水的综合作用是造成飞机蒙皮有机涂层出现严重老化的主要原因。

关键词: 飞机蒙皮; 含氟聚氨酯涂层; 实验室模拟加速试验; 电化学阻抗谱

中图分类号: TQ630.7 **文献标识码:** A

文章编号: 1672-9242(2011)05-0043-04

Weathering Analysis of Fluorine Containing Polyurethane Coating for Aircraft Skin

WANG Hui^{1,2}, XUAN Wei-fang^{1,2}, LIU Jing^{1,2}, ZHAO Fang-chao^{1,2}

(1. No.59 Institute of China Ordnance Industry, Chongqing 400039, China;
2. Chongqing Engineering Research Center for Environmental Corrosion and Protection, Chongqing 400039, China)

Abstract: Fluorinated polyurethane coating system commonly applied in aircraft skin was selected as the research object. Laboratory accelerated test of fluorinated polyurethane coatings was carried out according to the main features of environmental factors in service area. The tested coatings were characterized by means of EIS after test. Results showed that UVA effects only on the coating surface structure; the coating resistance drops slowly after UV test. In UV-salt spray cyclic test, the coating surface structure changes under UVA, water resistance of coatings become worse, and water permeates into the interior of coating faster, then coating internal structure changes, the coating resistance drops more rapidly after cyclic test. The main reason for organic coating of aircraft skin appearing serious aging is comprehensive effect of UV and dew.

Key words: aircraft skin; fluorinated polyurethane coating; laboratory simulated accelerated test; EIS

有机涂层由于具备经济、施工简便和耐蚀等优点, 广泛应用于飞机蒙皮表面防护。由于飞机服役范围广, 服役环境复杂、严酷, 飞机蒙皮有机涂层在服役过程中的老化问题日益突出。某型飞机在某地

收稿日期: 2011-04-15

作者简介: 王辉(1984—), 男, 满族, 河北承德人, 硕士研究生, 主要研究方向为装备环境工程。

区服役不久,飞机蒙皮有机涂层很快出现了严重的老化问题,严重影响了飞机的正常服役。飞机蒙皮有机涂层最主要的作用就是为飞机蒙皮提供防腐保护,它的老化不但降低了防护性能,还会加速飞机蒙皮出现裂纹^[1],引起蒙皮损伤和腐蚀的较早发生,不但花费高额的维修费用,甚至缩短飞机的服役寿命。

为了分析飞机蒙皮出现老化的原因,预防飞机蒙皮有机涂层在该地区的老化和选择适合该地区的飞机蒙皮防护措施,笔者选用飞机蒙皮常用的含氟聚氨酯涂层体系为研究对象,结合飞机服役地区主要环境因素的特点,对含氟聚氨酯涂层进行了实验室模拟加速老化试验研究。

1 试验材料及方法

1.1 试验样品

试样基材为 2A12CZ 铝合金,试样尺寸:75 mm × 100 mm × 2 mm。试样基材表面经硫酸阳极化处理后涂漆,涂层体系底漆为锌黄丙烯酸聚氨酯漆,面漆为灰色含氟聚氨酯无光磁漆。涂层体系总厚度为 25~30 μm。

1.2 实验方法

1.2.1 老化试验

相关资料显示飞机长期停放在户外,飞机服役地区白天温度较高,飞机蒙皮表面的最高温度能达到 60 ℃,日照时间长达 10 h,紫外线辐射强烈。夜间飞机蒙皮表面凝露严重,露水中含有一定浓度的氯离子,露水的 pH 为中性。据此制定了如下的实验室模拟加速试验。

1) 紫外试验。在 QUV 紫外老化箱中,试验温度为 60 ℃,使用 UVA(340 nm)紫外线连续照射后的涂层样品。

2) 紫外-盐雾循环试验。在 QUV 老化试验箱中,使用 UVA(340 nm)紫外线连续照射 10 h,试验温度为 60 ℃;使用质量分数为 5% 的中性 NaCl 溶液连续喷雾 14 h,试验温度为 35 ℃,盐雾沉降率为 1~2 mL/(80 cm²·h)。24 h 为 1 个循环。

1.2.2 性能表征

采用美国 AMETEK Princeton Applied Research

公司的 273A 恒电位仪和 5210 锁相放大器进行涂层的电化学阻抗谱测试。所用测试软件为 Powersuite 电化学测试系统,测试面积为 3.14 cm²,电解质为 3.5% (质量分数,后同) 中性 NaCl 溶液。测试采用三电极体系,参比电极为饱和甘汞电极,辅助电极为不锈钢电极,测定频率范围为 10⁻²~10⁵ Hz,测量信号幅值为 15 mV 的正弦波。电化学阻抗谱(EIS)测试均在室温(约 25 ℃)下进行。每个测试点至少测 3 次来验证其可重现性。电化学阻抗谱数据采用 ZSimpWin 数据处理软件进行处理和拟合。

2 结果与讨论

有机涂层的电化学阻抗谱数据通常采用等效电路模型进行解析^[2]。图 1(模型 A、模型 B 和模型 C)为有机涂层不同老化时期的等效电路模型。其中: R_s 为浸泡溶液电阻; Q_c 为有机涂层电容; R_c 为有机涂层电阻; Q_{dl} 为双电层电容; R_{ct} 为金属表面电荷转移电阻。

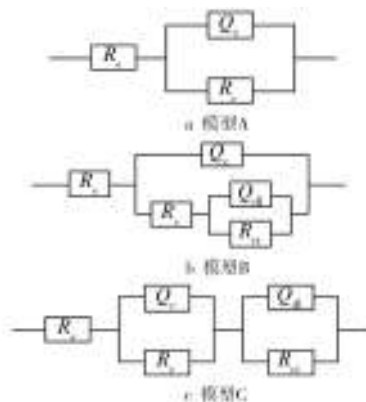


图1 有机涂层不同老化时期的等效电路模型

Fig.1 Equivalent circuit model of organic coatings with different weathering time

试验前,测试未试验的含氟聚氨酯涂层的电化学阻抗谱,并利用等效电路模型 A 对电化学阻抗谱数据进行拟合解析,解得试验前涂层电容为 3.85×10^{-10} F/cm²,涂层电阻为 4.91×10^{10} Ω·cm²。紫外试验和紫外-盐雾试验各 13 周后,分别测试不同试验后含氟聚氨酯涂层电化学阻抗谱的变化,并利用等效电路模型 A 对电化学阻抗谱数据拟合解析,如图 2 和图 3 所示。解得紫外试验后的涂层电容为 5.30×10^{-10} F/cm²,涂层电阻为 2.79×10^{10} Ω·cm²。紫外-盐雾循环试验后的涂层电容值为 9.42×10^{-10} F/cm²,涂

层电阻值为 $1.53 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。

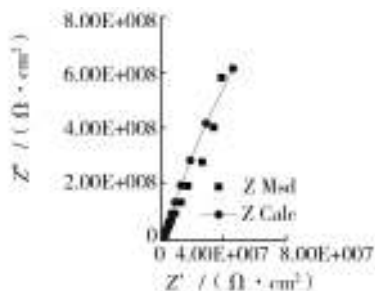


图2 紫外试验后含氟聚氨酯涂层的Nyquist谱图

Fig. 2 The Nyquist plot of the coating after UV test

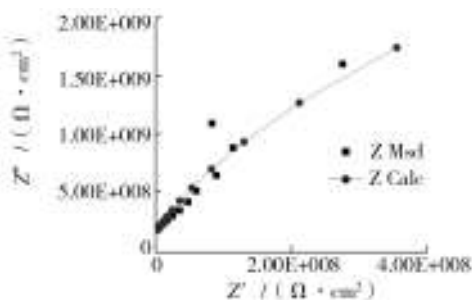


图3 紫外-盐雾循环后含氟聚氨酯涂层的Nyquist谱图

Fig. 3 The Nyquist plot of the coating after UV-salt spray cyclic test

对比2种试验前后含氟聚氨酯涂层的电化学参数的变化,可以看出2种试验后涂层的电阻值都发生了下降,但都处于相同的数量级,无法区分2种试验方法中环境因素对含氟聚氨酯涂层性能的影响大小。为了进一步研究2种试验方法对含氟聚氨酯涂层性能的变化,利用质量分数为3.5%的中性NaCl溶液分别对2种试验后的涂层进行浸泡,经常更换浸泡溶液,定期对涂层的电化学阻抗谱进行测试。图4和图5分别为2种试验后的含氟聚氨酯涂层的电化学阻抗谱随浸泡时间的变化。

从图4中Bode图的变化可以看出,紫外试验后的涂层浸泡初期 $\lg|Z|$ 对 $\lg f$ 在全部测试频率范围仍为一条斜线,只是斜率发生变化,相位角的数值较高,说明浸泡初期含氟聚氨酯涂层电阻变化较小,涂层仍然有很高的电阻。随着浸泡时间的增加,Bode图中的曲线开始朝低频方向移动,涂层相位角曲线下降,说明涂层电阻值开始下降。直至浸泡到第5周,Bode图中曲线的移动幅度还很小,涂层相位角的变化也不是很大,说明涂层电阻虽发生了下降,但数值仍然较高。

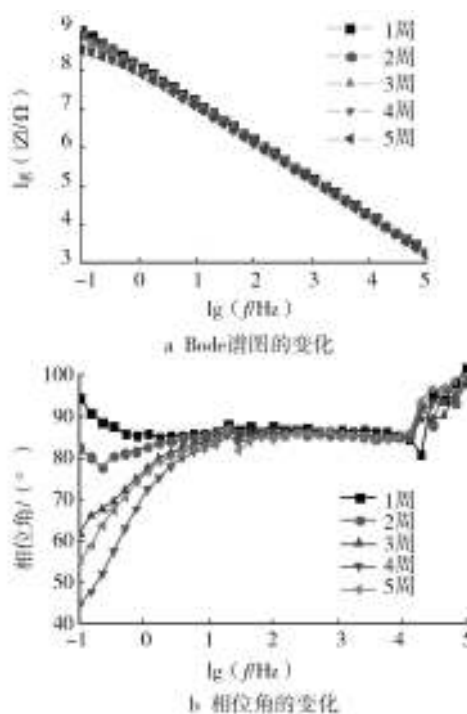


图4 紫外试验后涂层的电化学阻抗谱随浸泡时间的变化

Fig. 4 The EIS of the coating changing with immersion time after UV test

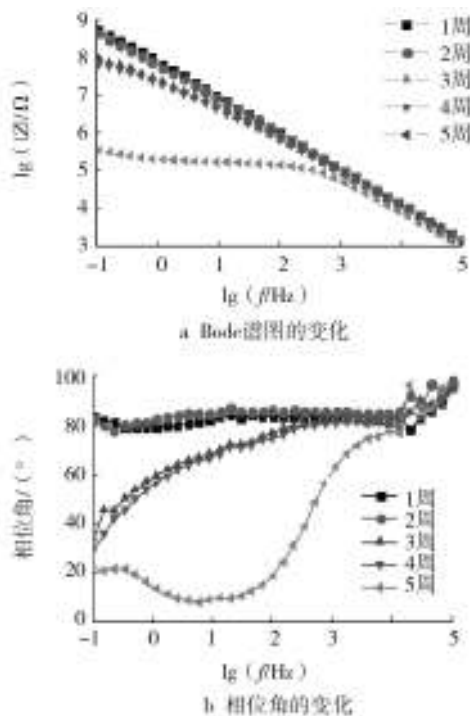


图5 紫外-盐雾循环试验后涂层的电化学阻抗谱随浸泡时间的变化

Fig. 5 The EIS of the coating changing with immersion time after UV-salt spray cyclic test

从图5中可以看出,紫外-盐雾循环试验后的涂层在浸泡初期,Bode图和相位角的变化很小。随着浸泡时间的延长,Bode图中的曲线朝低频方向移动,相位角曲线逐渐减小。待涂层浸泡了5周后,Bode图中的曲线朝低频方向有了很大幅度的移动,相位角曲线的下降幅度更大,阻抗谱中出现了2个时间常数,说明随着浸泡时间的增加,涂层孔隙率增多,电解质渗入涂层的程度增大,涂层阻挡介质的能力变得越来越弱。

利用等效电路模型B对紫外试验后经过5周浸泡的含氟聚氨酯涂层的电化学阻抗谱数据进行拟合解析,如图6所示,解得涂层电容值为 7.50×10^{-10} F/cm²,电阻值为 $2.34 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。和浸泡前涂层的电化学参数相比,涂层电容值依然很小,涂层电阻值虽下降,但数值仍很高,说明涂层阻挡介质的能力依然很强^[3]。

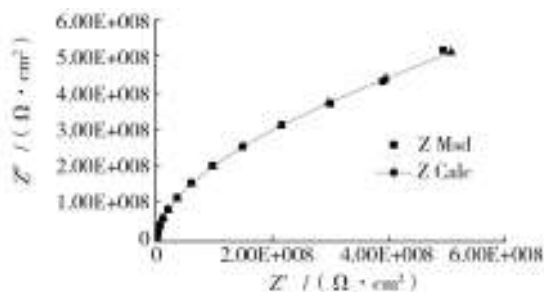


图6 紫外试验后的含氟聚氨酯涂层浸泡5周后的Nyquist谱图
Fig. 6 Nyquist plot of the coating immersion 5 weeks after UV test

利用模型C对紫外-盐雾试验后经过5周浸泡的含氟聚氨酯涂层的电化学阻抗数据进行拟合解析,如图7所示,涂层电容值为 1.20×10^{-9} F/cm²,涂层电阻值为 $4.72 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。和浸泡前涂层的电化学参数相比,涂层电容值升高了1个数量级,涂层电阻值下降了5个数量级,说明电解质溶液已经可以透过涂层到达基体,含氟聚氨酯涂层阻挡介质的能力已经很低^[3]。

2种试验后的涂层电阻值发生较大差异的变化,说明紫外线仅对涂层表层结构影响较大,而对涂层内部结构影响很小,因此紫外试验后的涂层电阻值下降较慢。紫外-盐雾循环试验中,紫外线的作用时间变短,但涂层电阻值下降较快,说明涂层的内部结构发生了变化。由于含氟聚氨酯涂层的耐水性较好^[4],在紫外-盐雾循环试验中,紫外线引

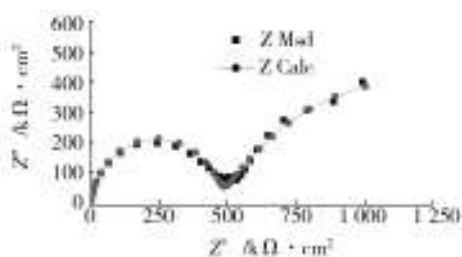


图7 紫外-盐雾循环试验后的含氟聚氨酯涂层浸泡5周后的Nyquist谱图

Fig.7 Nyquist plot of the coating immersion 5 weeks after UV-salt spray cyclic test

起涂层表层结构发生变化,涂层的耐水性变差,水更容易进入涂层内部,导致涂层内部结构发生变化。可见,紫外线和露水的综合作用是飞机蒙皮有机涂层出现严重老化的主要原因。

3 结论

1)紫外线仅对涂层的表层结构影响较大,增加了水进入涂层的通道,水更容易进入涂层内部,引起涂层内部结构发生变化。

2)紫外线和露水的综合作用是造成飞机蒙皮有机涂层出现严重老化的主要原因。

3)为了减缓飞机蒙皮有机涂层的老化,建议改善飞机在服役地区的存放条件,白天减少太阳对飞机蒙皮的照射时间,夜间防止飞机蒙皮表面凝露,。

参考文献:

- [1] LIAO Min, BELLINGER N C, P KOMOROWSKI J. Modeling the Effects of Prior Exfoliation Corrosion on Fatigue Life of Aircraft Wing Skins[J]. International Journal of Fatigue, 2003(25): 1059—1067.
- [2] 张鉴清, 曹楚南. 电化学阻抗谱方法研究评价有机涂层[J]. 腐蚀与防护, 1998, 19(3): 99—104.
- [3] SCANTLEBURY J D, GALI K. The Application of AC Impedance to Study the Performance of Lacquered Aluminium Specimens in Acetic Acid Solution[J]. Progress in Organic Coatings, 1997, 31(3): 201.
- [4] 黄震, 张海鹏. 含氟涂料的研制及其在国防工业上的应用[C]//第六届氟树脂及氟涂料技术研讨会论文集. 深圳: 中国化工学会, 2005: 198—200.