

基于电化学阻抗的航空有机涂层加速老化动力学规律研究

谭晓明¹, 王鹏², 王德¹, 钱昂¹

(1.海军航空工程学院 青岛校区, 山东 青岛 266041;
2.海军驻景德镇航空军事代表室, 江西 景德镇 333001)

摘要: 目的 研究有机涂层的加速老化动力学规律。方法 针对某飞机实际服役环境条件特点, 编制有机涂层加速老化试验谱, 开展 0~9 a 的当量加速老化试验。借助 PARSTAT 4000 电化学工作站, 测试老化试验后涂层试件的电化学阻抗值。结果 得到了不同老化周期有机涂层的 Bode 图、等效电路、孔隙率、吸水率和电化学阻抗, 表征了加速试验条件下的老化动力学规律。结论 低频阻抗 $|Z|_{0.01}$ 可以作涂层防腐蚀性能的评价指标, 涂层老化过程大致可分为初期、中期和后期三个阶段, 分别对应三个不同等效电路。

关键词: 加速试验谱; 有机涂层; 老化; 电化学阻抗

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2017.01.002

中图分类号: TG171, V255.5 **文献标识码:** A

文章编号: 1672-9242(2017)01-0005-04

Accelerated Aging Dynamic Rules of Aeronautic Organic Coating Based on Electrochemical Impedance

TAN Xiao-ming¹, WANG Peng², WANG De¹, QIAN Ang¹

(1. Qingdao Branch, Naval Aeronautical and Astronautical University, Qingdao 266041, China;
2. Military Representative Office of Navy in Jingdezhen, Jingdezhen 333001, China)

ABSTRACT: **Objective** To study the accelerated aging dynamic rules of organic coating. **Methods** Accelerated aging testing spectrum of organic coating was prepared and equivalent accelerated aging test of 0~9a was carried out according to conditions and features of environment in which the plane will serve. The electrochemical impedance of coating specimens after aging tests was tested by virtue of the PARSTAT 4000 electrochemical workstation. **Results** Bode diagram, equivalent circuit, porosity, water absorption and electrochemical impedance of organic coatings with different aging period were obtained. Dynamic rules of accelerated aging test were characterized. **Conclusion** Low-frequency impedance $|Z|_{0.01}$ can be used as index for evaluation of anti-corrosion coating. The aging process coating can be divided into three stages of early, middle and later, corresponding to three different equivalent circuits.

KEY WORDS: accelerated testing spectrum; organic coating; aging; electrochemical impedance

飞机结构表面采用有机涂层隔离金属基体与水、氧气及腐蚀介质等因素的联合作用, 达到防止金属基体腐蚀的目的^[1-4]。因此, 有机涂层是军用飞机结构

防腐蚀的重要措施, 对于服役于严酷海洋环境下飞机的可靠性和安全性至关重要^[5-8]。然而, 随着飞机服役时间不断增加, 有机涂层自身性能不断下降, 宏观

上呈现出褪色、粉化、龟裂和起泡等现象,最终会导致涂层与金属基体在界面处剥离,完全失去腐蚀防护能力^[9-15]。在沿海地区服役的海军飞机,长期暴露在高温、高湿和高盐的环境中,加剧表面有机涂层的老化失效,直接侵蚀金属表面,引起飞机结构的腐蚀,导致结构重大故障,甚至会严重影响战斗力的正常发挥。

文中以典型航空有机涂层(TB06-9 锌黄底漆+TS70-1 聚氨酯面漆)为研究对象,针对某海军飞机服役环境特点,编制了有机涂层加速老化试验谱,开展了0~9 a的当量加速老化试验。采用电化学阻抗(EIS)作为评价参数,表征了电化学阻抗随老化时间的动力学规律,为飞机有机涂层使用寿命评估提供了基础条件。

1 试验研究

1.1 加速老化试验

根据实测得到的海军某机场环境数据,借鉴文献^[6]提出的当量加速关系,针对CASS谱中的紫外线模块和盐雾模块进行修正,得到了该机场条件下涂层加速老化试验谱,如图1所示。涂层试验件基材7B04 铝合金薄板,试验件尺寸为200 mm×100 mm×1 mm,试验件涂层包括TB06-9 锌黄底漆和TS70-1 聚氨酯面漆。根据图1所示的加速试验谱,针对有机涂层试验件进行了0~9个周期的加速老化试验。

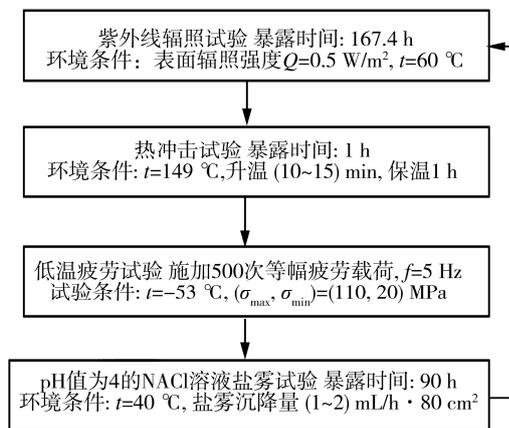


图1 有机涂层加速试验谱

1.2 电化学阻抗测试

电化学试样如图2所示,试样制作包括如下步骤:将老化试验后的涂层试样尺寸裁剪为15 mm×15 mm,用丙酮清洗工作面,背面分别用400#和800#水砂纸进行打磨,待金属基体暴露,继续打磨至光滑;用焊锡将细铜导线与打磨好的金属面焊接;将聚酰胺树脂与环氧树脂按1:1配比后封装试样背面,避免金属暴露;工作面封装环氧树脂并保留1 cm²的测试面积;将漆包铜导线用环氧树脂固定,再次用丙酮清洗

测试面积;将制备好的试样放入干燥器皿中保证环氧树脂充分固化,并按照老化周期在试样的导线上进行编号,每个老化周期共20个试样。



图2 电化学阻抗试验涂层试样

借助Ametek公司的PARSTAT 4000电化学工作站,测试溶液选择3.5% (质量分数)的氯化钠溶液。试验采用传统三电极测试体系,工作电极为涂层试样,参比电极为饱和甘汞电极(SCE),对电极为石墨电极,测定频率范围为10⁻²~10⁵ Hz,测量信号为10 mV的正弦波。

2 老化动力学规律

2.1 Bode图

根据涂层电化学阻抗谱测量结果知,涂层老化大致可以分成三个阶段,0~3周期为老化初期(如图3a所示),4~7周期为老化中期(如图3b所示),8~9周期为老化后期(如图3c所示)。图3中,Ms_d为真实值、Calc为拟合值。

取频率 $f=0.01$ Hz的低频阻抗模值 $|Z|_{0.01}$ 作为衡量指标,通过拟合分析知, $\ln |Z|_{0.01}$ 与加速老化周期 T 呈线性关系,拟合函数为:

$$\ln |Z|_{0.01} = 13.89 - 4.12T, R = 0.99 \quad (1)$$

这与文献^[7-8]发现的结果是吻合的。

2.2 等效电路

采用ZSimpWin软件选择等效电路对电化学阻抗数据进行拟合与解析,老化初期、中期和后期三个阶段的等效电路如图4所示。

图4a中 R_s 为溶液电阻, C_1 为涂层电容, R_1 为涂层电阻。当加速老化1个周期时, $C_1=4.6 \times 10^{-10}$ F, $R_1=5.44 \times 10^{10}$ Ω。图4b中 R_2 代表底漆的电阻, CEP 为相位角元件取代底漆电容, R_3 为金属基体的电阻, C_{dl} 为界面双层电容。当加速老化6个周期时, $C_1=2.39 \times 10^{-9}$ F, $R_1=1.32 \times 10^7$ Ω, $CEP=1.9 \times 10^{-9}$ F, $R_2=3.64 \times 10^6$ Ω, $C_{dl}=2.0 \times 10^{-8}$ F, $R_3=1.86 \times 10^9$ Ω。图4c中出现了Warburg阻抗,当加速老化9个周期时, $C_1=2.64 \times 10^{-9}$ F, $R_1=5.54 \times 10^5$ Ω,

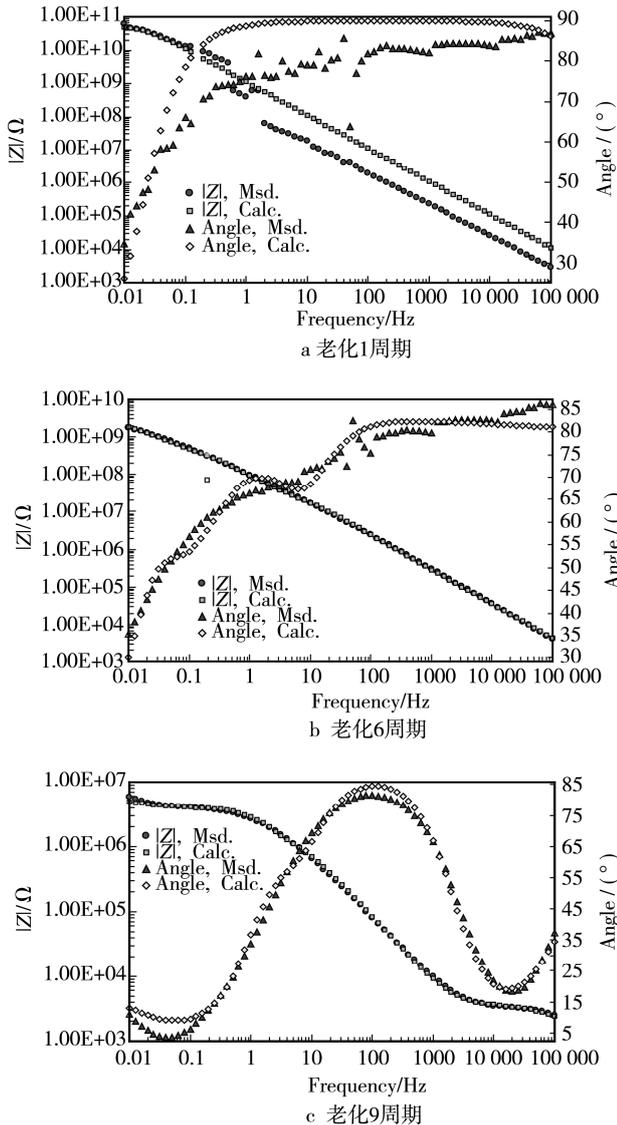


图 3 涂层试样 Bode 图

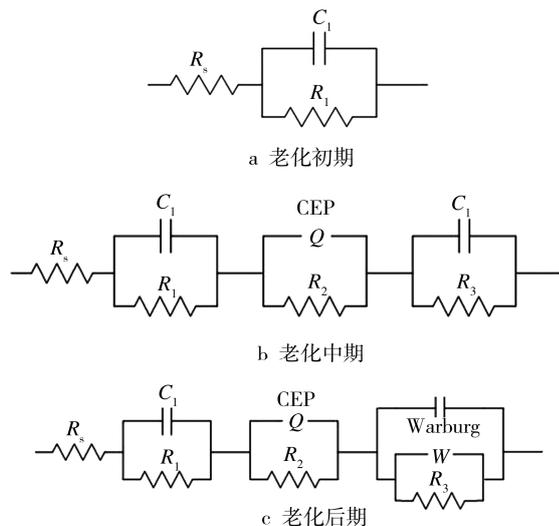


图 4 涂层试样的等效电路

$CEP=1.9 \times 10^{-8}$ F, $R_2=1.45 \times 10^6$ Ω , $C_{dl}=1.7 \times 10^{-9}$ F, $R_3=3.23 \times 10^7$ Ω 。

2.3 孔隙率变化

涂层防护性能的下降和内部孔隙增多有直接关系，孔隙率可以作为表征涂层老化性能的重要指标^[9-10]，其值可以利用涂层微孔电阻值换算得到：

$$P = P_{pt} / P_p, R_{pt} = d / Ak \quad (2)$$

式中： d 为涂层膜厚； A 为电极面积； k 为电解质的导电率，25 $^{\circ}\text{C}$ 时 3.5% 的氯化钠溶液电导率为 0.01 Simens·m⁻¹， R_{pt} 为涂层孔隙率为 100% 时的微孔电阻值，计算面漆的孔隙率时， R_{pt} 为 R_1 ，计算底漆的孔隙率时， R_{pt} 为 R_2 。

根据式 (2)，分别计算面漆和底漆孔隙率随老化周期的变化，如图 5 所示。

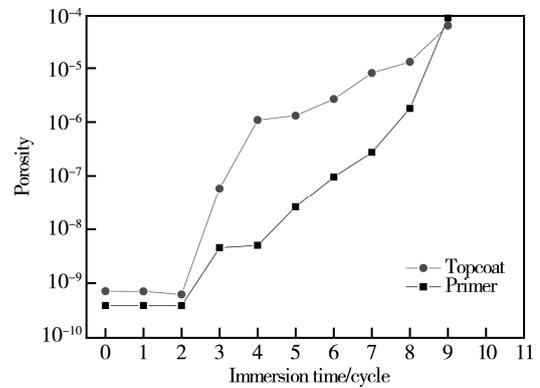


图 5 底漆与面漆在不同老化周期下的孔隙率变化

从图 5 可以看出，底漆与面漆的孔隙率随着老化周期的增加不断变大，总体呈三阶段变化。老化初期，面漆的孔隙率维持在 10^{-9} 以下，说明此时涂层防护能力良好；到第 3 周期，面漆孔隙率上升速率增大；在第 6 周期上升减缓，空隙率在第 8 周期基本保持不变。底漆孔隙率的变化与面漆相似，不同点在于滞后于面漆的变化。

2.4 吸水率变化

涂层在浸泡的过程中，介电常数会增大，导致涂层电容增加，当达到饱和状态后，电容值稳定^[11]。吸水率可以反映涂层降解和剥离的程度，根据 Brasher-Kingsbury 公式，推导出有机涂层吸水体积百分率公式：

$$X_v \times 100\% = \frac{\lg\left(\frac{C_c(t)}{C_c(0)}\right)}{\lg(\epsilon_w)} \quad (3)$$

式中： $C_c(0)$ 为初始浸泡时的涂层电容； $C_c(t)$ 表示老化时间为 t 时的涂层电容； ϵ_w 为纯水的介电常数。根据式 (3)，分别计算面漆和底漆孔隙率随老化周期的变化，结果如图 6 所示。

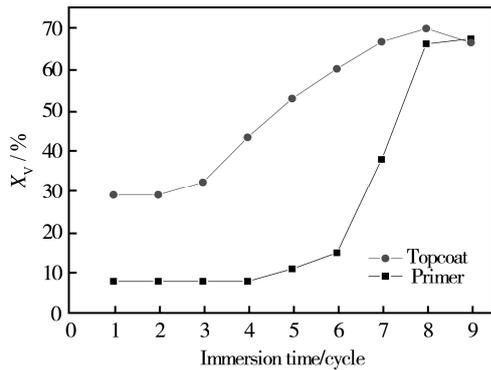


图6 底漆与面漆在不同老化周期下的吸水率变化

根据图6可知,面漆与底漆的吸水率呈三阶段变化,面漆在老化初期吸水率低,为30%左右,经过5个周期的老化,吸水率上升到65%,而后基本保持不变。底漆的吸水率变化小于且滞后于面漆吸水率变化,在第6周期才有明显的上升。可能是由于锌黄底漆中的缓蚀剂阻碍水分及离子扩散,而后又被不断消耗导致吸水率突然增大,最后到达65%保持不变。

2.5 老化动力学方程

通过分析得到老化动力学方程,见式(4)。

$$\ln \left(\frac{|Z|_{0.01} - 10.72 \times 10^5}{1.26 \times 10^{11} - 10.72 \times 10^5} \right) = -\frac{t}{6.20} \quad (4)$$

将式(4)转化为函数形式为:

$$\ln \left(\frac{|Z|_{0.01} - |Z|_{Al}}{|Z|_0 - |Z|_{Al}} \right) = -\frac{t}{k} \quad (5)$$

式中: $|Z|_0$ 为涂层初始低频阻抗; $|Z|_{Al}$ 为涂层完全失效时的低频阻抗,相当于7B04铝合金基材的阻抗值; k 为与环境严酷程度相关的系数。

3 结论

1) 通过对不同老化周期聚氨酯涂层的电化学阻抗谱测量,发现老化程度不同的涂层试样其阻抗谱呈现不同的特征。在阻抗谱平面图和Bode图上主要表现为时间常数增加,容抗弧半径减小,对应相位角宽峰变窄,低频处出现新的波峰,后期出现Warburg阻抗。

2) 通过分析得到了有机涂层不同老化周期的Bode图、等效电路、孔隙率、吸水率和电化学阻抗,表征了老化行为规律,涂层老化过程可分为前、中、后三个阶段,并拟合得到了相应的等效电路,得到电化学元件值。

3) 选取低频阻抗 $|Z|_{0.01}$ 作为建立老化动力学方程的指标,以 $|Z|_{0.01}$ 为涂层失效标准。经过推导,得到了聚氨酯涂层的老化动力学方程,其中各参数均有其物理意义。

参考文献:

- [1] 胡建文, 李晓刚, 高瑾. 有机涂层室内加速实验的对比[J]. 北京科技大学学报, 2009, 31(3): 381—387.
- [2] 张华, 王轩, 王月红, 等. 用EIS法研究丙烯酸聚氨酯涂层的光老化性能[J]. 航空学报, 2007, 28(3): 714—718.
- [3] 刘曼卿, 徐元铭, 刘新灵. 载荷与腐蚀环境耦合作用下防护涂层的寿命预测模型研究[J]. 失效分析与预防, 2015, 10(3): 151—155.
- [4] 蔡健平, 孙志华, 崔继红. 有机防护涂层综合加速试验老化动力学模型的建立[J]. 材料保护, 2012, 45(2): 8—10.
- [5] 蔡建平, 刘明, 安英辉. 铝合金防护涂层老化动力学研究[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2012, 32(3): 256—261.
- [6] 王鹏, 金平, 谭晓明. 基于失光率的飞机涂层自然曝晒与室内加速老化试验当量加速关系[J]. 航空材料研究学报, 2015, 35(6): 77—82.
- [7] BIERWAGEN G, TALLMAN D, LI J, et al. EIS Studies of Coated Metals in Accelerated Exposure[J]. Prog Org Coat, 2003, 46(2): 148.
- [8] BIERWAGEN G, TALLMAN D. Choice and Measurement of Crucial Aircraft Coatings System Properties[J]. Prog Org Coat, 2001, 41(2): 201—216.
- [9] 郑天亮, 张华, 王轩, 等. 用EIS法研究丙烯酸聚氨酯涂层的光老化性能[J]. 航空学报, 2007, 28(3): 714—718.
- [10] 卢琳, 胡建文, 李晓刚, 等. 光老化对丙烯酸聚氨酯/钢板界面附着力的影响[J]. 复合材料学报, 2011, 28(2): 94—99.
- [11] BIERWAGEN G, LI J. Consideration of a New Accelerated Evaluation Method for Coating Corrosion Resistance-thermal Cycling Testing[J]. Prog Org Coat, 2000, 39: 67—78.
- [12] TIONG U H, CLARK G. The Structural Environment as a Factor Affecting Coating Failure in Aircraft Joints[J]. Procedia Engineering, 2010(2): 1393—1401.
- [13] NI L L, CHEMTOB A, BARGHORN C, et al. Direct-to-Metal UV-cured Hybrid Coating for the Corrosion Protection of Aircraft Aluminium Alloy[J]. Corrosion Science, 2014, 89: 242—249.
- [14] MARK E. A Statistical Degradation Model for the Service Life Prediction of Aircraft Coatings: With a Comparison to an Existing Methodology[J]. Polymer Testing, 2012, 31: 46—55.
- [15] 杨小奎, 张涛, 张世艳, 等. 环氧富锌涂层对AZ91D镁合金的腐蚀防护能力研究[J]. 装备环境工程, 2014, 11(1): 18—23.