

环境效应与防护

利用基于周期的小波能量谱评价有机涂层防护性能

徐安桃^a, 周慧^b, 李锡栋^b, 魏骏逸^b, 乔渊博^b

(陆军军事交通学院 a.投送装备保障系 b.学员五大队研究生队, 天津 300161)

摘要: **目的** 验证离散小波分解在军用车里有机涂层防护性能评价中的有效性。**方法** 通过设计并完成多因子综合环境下的循环加速腐蚀试验, 测得军绿有机涂层在每个试验周期之后的电化学噪声数据, 并应用改进的小波能量分布图谱(EDP)计算方法, 联合d1—d8小波细节系数对涂层性能进行评价。**结果** d₁晶胞标准差从初始状态的 2×10^{-11} A/cm²增长到第6周期的 7.98×10^{-11} A/cm², 最后又下降到 2.51×10^{-11} A/cm²。由EDP分析结果可知, 前3周期为军绿有机涂层腐蚀前期, 相对能量主要分布在d7、d8晶胞, 涂层可以为基底金属提供有效防护; 4—7周期为腐蚀中期, 噪声电流振动幅度和频率有较大波动, 相对能量分布转移至d1、d2晶胞; 8、9周期为腐蚀后期, 相对能量在d1—d4之间分散开来。**结论** 基于周期的小波能量谱方法可以明显描述军绿有机涂层腐蚀过程中的变化情况, 是一种有效的涂层性能评价方法。

关键词: 离散小波变换; 军绿有机涂层; 腐蚀; EDP

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2018.12.020

中图分类号: TG174 **文献标识码:** A

文章编号: 1672-9242(2018)12-0109-06

Evaluation of Protective Properties of Organic Coatings Using Cycle-based Wavelet Energy Spectroscopy

XU An-tao¹, ZHOU Hui², LI Xi-dong², WEI Jun-yi², QIAO Yuan-bo²

(a. Delivery Equipment Support Department; b. Postgraduate Training Brigade, Fifth Team of Cadets, Army Military Transportation University, Tianjin 300161, China)

ABSTRACT: Objective To verify the effectiveness of discrete wavelet decomposition in the evaluation of organic coating protection performance in military vehicles. **Methods** The electrochemical noise data of the military green organic coating after each test cycle was measured by designing a multi-factor integrated cyclic accelerated corrosion test. The improved wavelet energy distribution (EDP) calculation method was applied; and the performance of the coating was evaluated by combining the d1—d8 wavelet detail coefficients. **Results** The d1 unit cell standard deviation increased from 2×10^{-11} A/cm² in the initial state to 7.98×10^{-11} A/cm² in the sixth cycle, and finally dropped to 2.51×10^{-11} A/cm². The results of EDP analysis showed that the first 3 cycles were the pre-corrosion period of the military green organic coating. The relative energy was mainly distributed in the d7, d8 unit cell. The coating could provide effective protection for the base metal. The cycles 4—7 were the middle of corrosion. The amplitude and frequency of the noise current fluctuated greatly. The relative energy distribution shifted to d1, d2 unit cell. Cycles 8 and 9 were late corrosion. And the relative energy was dispersed between d1-d4. **Conclusion** The cycle-based wavelet energy spectrum method can clearly describe the changes in the corrosion process of the military green organic coating, and is an effective coating performance evaluation method.

KEY WORDS: discrete wavelet transform; military green organic coating; corrosion; EDP

在传统的 Fourier 变换 (FFT) 之中,是将能量有限信号 $f(t)$ 分解到以 $\{e^{j\omega t}\}$ 为正交基的空间中进行后续的分析。对于电化学噪声信号 $E(t)$ 或 $I(t)$ 这种离散信号而言,则有离散 Fourier 变换。无论是连续 Fourier 变换还是离散 Fourier 变换,均是把数字信号在频域范围内展开,得到的结果并不包含任何时域的信息。为了得到信号中的某些时域信息,后来出现了包括短时 Fourier 变换、Gabor 变换、时频分析、小波分析等新的信号处理方法。其中,短时 Fourier 变换是在 Fourier 变换的基础上引入的对时域信息处理的改进方法。但是它对时域信息的分辨力仅仅局限于大小不变的时间窗,对于某些特定的瞬态变化信号仍然无法分辨,存在极大的缺陷^[1]。

小波变换 (Wavelet Transform, WT), 又称为小波分析 (Wavelet Analysis, WA), 其思想根源来自于平移和伸缩,其实质是把能量有限信号 $f(t)$ 分解到 W_j 和 V_j (其中 $j=1, 2, \dots, J$) 所构成的空间中去。应用小波分析可以将混杂在一起的不同频率信号分解成不同频率的独立信号,能够在分析稳态信号和非稳态信号的同时给出相应的时域信息和频域信息。因此,小波分析广泛应用在模式识别、图像编解码、信噪分离、图像边缘检测、数据压缩、非平衡问题平衡以及非线性问题线性等领域,被誉为“数学显微镜”^[3]。在有机涂层腐蚀机理研究领域,电化学噪声作为一种新方法应用越来越广泛。刘士强^[4]利用电化学噪声分析方法对铝基水滑石涂层、具有自修复功能的智能涂层在不同孔隙率情况下的局部腐蚀进行了

研究,总结了涂层孔蚀发展的四个阶段,并对钝化期、亚稳态孔蚀核形成期和腐蚀后期的白噪声水平、噪声电阻等参数做了研究。刘凤梅^[5]利用 EN 方法对镀锌钢板的腐蚀行为进行了研究,分析了阳极反应上的局部腐蚀指数和白噪声水平,分析了电极腐蚀动力学原理。Moshrefi R 等^[6]利用小波熵将电化学噪声信号分为 8 个子信号,对钝化和点蚀现象做了定量研究,发现点蚀中高频晶胞的熵值降低到 1.5, 低频晶胞熵值则在 3.5~4.5 之间振荡,证明了小波熵是区分钝化和点蚀的有效方法。文中针对军用车辆有机涂层循环加速试验,利用离散小波分解对电化学噪声信号进行了处理,改进了小波能量谱计算方法,使之更适用于车辆装备有机涂层防护性能的评价。

1 小波能量谱原理

利用离散小波变换处理电化学噪声流程如图 1 所示。首先将原始噪声信号 $x_n(t)$ 进行第一层低通和高通滤波,分解之后得到离散数字信号 S_1 和 d_1 。其中, S_1 为描述整体信息的低频信号, d_1 为描述局部信息的低频信号, d_1 被保存为最终信息, S_1 则进入下一个分解循环。而后,重复上述步骤,将上一步得到的 S_1 作为新的输入信号分解为 S_2 和 d_2 , S_2 分解为 S_3 和 d_3经过 J 次循环之后,最终得到 d_1, d_2, \dots, d_j 和 S_j 共 $(j+1)$ 组数据。定义 S_j 和 d_j 为晶胞,其中 S_j 平滑小波系数,表征信号总体趋势; d_j 为细节小波系数,表征信号局部变换^[7]。

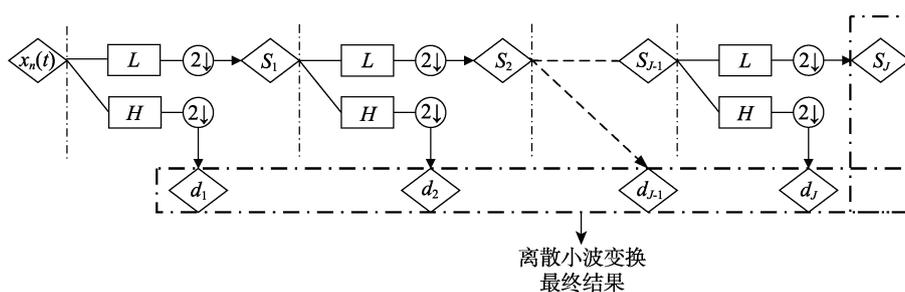


图 1 利用离散小波变换处理电化学噪声数据流程

另外,因为文中并不是传统意义上的浸泡试验,因此针对 EDP 图谱的绘制方法进行了改进,使之更适合该实验的测试方法。具体方法为,在绘制 EDP 图谱的时候,为了避免平滑小波系数占据原始信号总能量的大比值稀释掉细节小波系数的贡献,所以将 S_j (J 在本实验中设置为 8) 刨除在外。即,将 d_1 — d_8 共 8 个细节小波系数作为能量总和来源,而不是原始信号 $x_n(t)$ ^[8]。具体公式为:

$$E = \sum_{k=1}^n d_{j,n}^2, n=1, 2, \dots, N \quad (1)$$

$$E_j^d = \frac{1}{E_{\text{改}}} \sum_{k=1}^{N/2^j} d_{j,n}^2, n=1, 2, \dots, J \quad (2)$$

其中,式(1)为细节小波系数总能量,式(2)为相应细节小波系数所占总能量的比值。

2 实验

2.1 试样

实验所用试样取自现役车辆装备,基板材料为

Q/BQB403/ST14 冷轧低碳钢板, 规格为 60 mm×60 mm×1 mm。涂层的平均厚度为(94.4±0.1) μm。

2.2 设备

实验采用美国 Princeton 公司生产的 PARS-TAT2263 电化学工作站采集实验数据。该设备通过 USB 接口与计算机相连接, 通过配备在计算机上的 Powersuit 软件, 实现对实验数据的后期处理与分析。

实验所用的电解池装置为三电极体系, 其中工作电极 (WE, Working Electrode) 为军绿涂层试样, 试样面积 12.566 cm², 参比电极 (RE, Reference Electrode) 为饱和甘汞电极, 钉电极为辅助电极 (CE, Counter Electrode)。电解液为 3.5% 的 NaCl 溶液。

2.3 加速腐蚀实验及测试流程

该实验共进行了 9 个周期, 每个周期实验的设置条件如图 2 所示。参考美国空军 F-18 飞机涂层加速试验环境谱 (Circulate Accelerated Spectrum System, CASS 谱) 和其他相关标准, 综合提取湿热暴露、紫外辐照、中性盐雾侵蚀、酸性盐雾侵蚀四种环境因子, 以我国南部沿海地区气候条件为典型设计了多因子综合环境加速腐蚀试验。具体分为 4 个步骤。

1) 进行 168 h 的湿热环境暴露, 试验条件: 相对湿度为 95%~100%, 温度为 43 °C。

2) 进行紫外线暴露实验, 设置实验条件: 辐照度 $E=(60\pm 10)$ W/m², 温度为(50±3) °C, 照射时间位 47.4 h。

3) 进行 92.4 h 的中性盐雾实验, 设置条件: 温度 $t=(35\pm 2)$ °C, 每小时盐雾沉降速率为 1~2 mL/80 cm²。

4) 最后进行 75.6 h 的酸性盐雾实验, 喷洒溶液为质量分数为 5% 的 NaCl 溶液, 加入浓硫酸调节 pH 至 3.5~4.5, 其他参数设置与中性盐雾实验相同。如

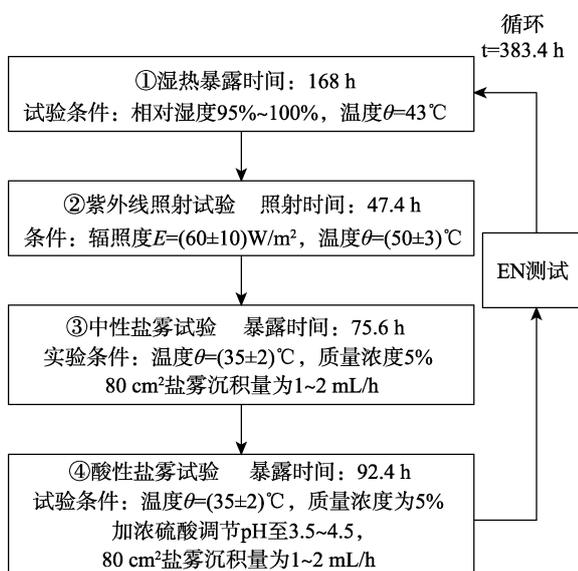


图2 涂层多因子综合环境加速腐蚀实验流程

此循环为一个实验周期。

每个实验周期结束之后, 采用零阻电流计模式 (ZRA) 进行电化学噪声测试, 测试时间为 512 s, 测试频率为 2 Hz, 电解质溶液为 3.5% NaCl 溶液, 测试温度为室温。

3 结果及分析

3.1 细节小波系数解析

军绿有机涂层在初始状态和各个周期结束之后的离散小波变换细节系数 y 轴偏移堆积线如图 3 所示。可以看出, 分解信号整体在 0—3 周期较为平稳, 并没有出现较大程度的波动, 在 4—6 周期开始出现较大程度的波动。腐蚀后期之后, 信号一直处于小幅值、高频率波动的状态。因为 d_1 — d_8 系数为不同频率的电流噪声信号, 而高频噪声信号最能反映出电化学反映的动力学信息, 因此本小节主要以 d_1 小波系数为参考, d_2 — d_8 起到辅助作用。 d_1 小波系数的电流标准差随周期的变化如图 4 所示。标准差为描述数据离散程度的重要指标之一, 表示某一列数据距离平均值的远近。在该实验中, 电流噪声标准差在一定程度上可以反映出涂层内部腐蚀电化学反映的快慢, 配合电流噪声的大小, 可以分辨出腐蚀反应的前、中、后期^[9]。

从初始状态图可以看出, 细节系数 d_1 一直处于振动幅度较低的水平, 测试全程持续 512 s, d_1 系数一直围绕 0 值小幅振动, 电流标准差从初始状态的 2×10^{-11} A/cm² 小幅度上升至 3.56×10^{-11} A/cm²。这样的状态一直持续到第 3 周期, 说明在前 3 周期, 腐蚀性离子如 Cl⁻ 和 H⁺ 等, 还未渗透进涂层内部, 腐蚀反应主要在涂层缺陷处 (如涂层微孔、厚度不均匀处等) 进行, 大面积的腐蚀反应还没有开始。从第 4 周期开始, d_1 小波系数的振动幅度明显开始增大, 振动频率明显开始加快。从图 3 的小波分解信号中也可以看出, 第 5、6、7 周期的电流振动幅度和频率明显大于、快于其他周期。具体表现在电流标准差从之前的 3.96×10^{-11} A/cm² 上升至 7.46×10^{-11} A/cm², 第 6 周期达到最大值 7.98×10^{-11} A/cm²。说明在 4、5、6、7 周期期间, 电解质溶液正在不断通过涂层表面的孔隙、缺陷渗透进涂层内部, 并且已经到达基底金属。涂层表面微孔的不均匀性是导致电化学噪声产生较大幅度和较快频率波动主要原因。因此, 第 4—7 周期为有机涂层腐蚀中期。在第 8、9 周期, d_1 系数的幅值和频率呈现下降趋势, 电流噪声标准差也下降到 2.51×10^{-11} A/cm²。造成标准差下降的原因是, 涂层表面已经形成了肉眼可见的鼓泡和破损, 为 Cl⁻ 和 H⁺ 等腐蚀性离子进出涂层创造了通道, 涂层和参比电极之间形成了稳定的电流, 涂层微孔和涂层缺陷的扩大导致

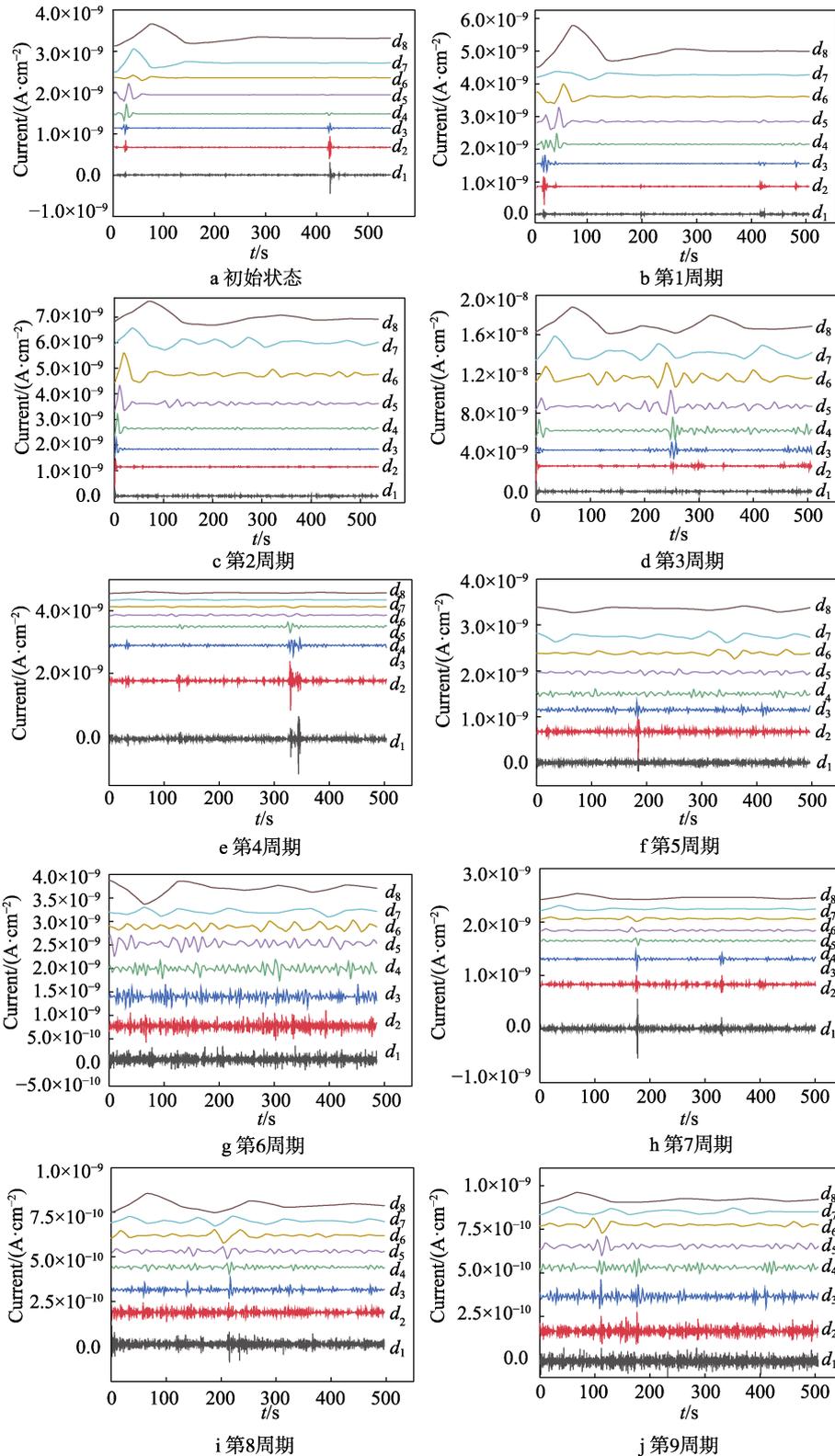


图3 军绿有机涂层离散小波变换得到的细节系数y轴偏移堆积线

其无法继续阻止腐蚀反应的进行,涂层已经失去了对基底金属的保护能力^[10]。

3.2 EDP 能量分布图谱分析

图5为军绿有机涂层在每个周期之后的EDP图谱。在涂层腐蚀破坏的过程中,笔者认为基底金属的

产生速度远大于侵蚀性离子的浸入速度和腐蚀生成产物的转移速度以及腐蚀产生气体的演化速度^[11-12]。*d*系列晶胞描述的是涂层腐蚀试验初期电化学噪声的整体波动情况,间接反映的是测试电解池装置工作电极(在该实验中为两片相同的军绿有机涂层试样)的腐蚀动力学信息。从图5可知,腐蚀初期的小波能量

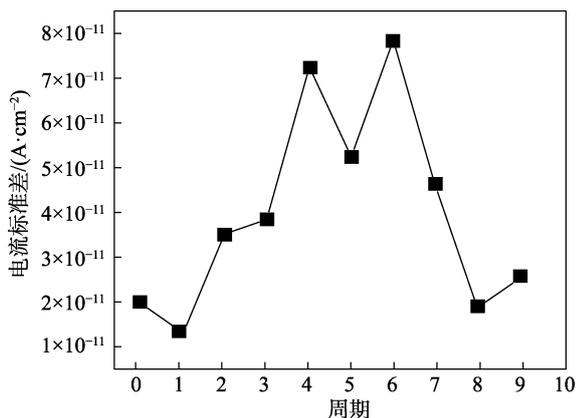


图 4 d_1 细节系数标准差随周期的变化规律

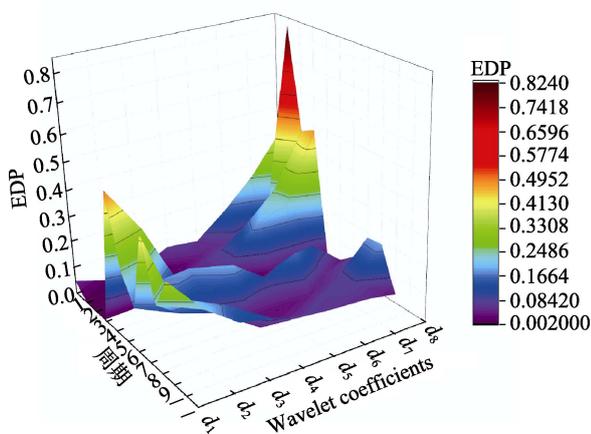


图 5 军绿有机涂层 EDP 图谱

主要集中在低频区的 d_7 、 d_8 晶胞处， d_1 、 d_2 等高频晶胞几乎没有出现明显的能量分布。表明涂层在腐蚀初期，侵蚀性离子还未渗透进涂层内部，涂层表面大多数时间被扩散较慢的氧和氯离子等控制，涂层的完整性为基底金属提供了主要的保护，腐蚀性粒子只能通过涂层表面缺陷（如涂装缝隙和不均匀处）与基底金属发生轻微反应，涂层宏观形貌观察不到明显变化。侵蚀性粒子的扩散过程一直持续到第 4 周期，相对能量由低阶晶胞转移到高阶晶胞。特别在第 4 周期， d_1 、 d_2 的能量占比达到总体的 82%，表明此时侵蚀性粒子已经透过涂层到达基底金属，并与之剧烈反应。在第 4、5、6 周期，小波相对能量由 d_1 、 d_2 向中部均匀扩散分布，大时间常数晶胞 d_7 、 d_8 的相对能量占比依然较小。究其原因可能是由于第 4 周期电极反应产生的大量腐蚀产物堵塞了原本畅通的涂层微孔，离子无法通过微孔和基底金属反应，使小时间常数的 d_1 、 d_2 晶胞相对能量转移至 d_3 、 d_4 、 d_5 等晶胞。到了腐蚀后期（第 7、8、9 周期）之后， d_3 、 d_4 、 d_5 等中部晶胞的能量占比散落到两边，形成两边高、中间低的“盆地”型分布。说明涂层电极参与的反应由腐蚀初期的涂层缺陷、孔隙反应转变为中后期的大面积均匀腐蚀反应。结合图 6 宏观形貌分析，观察到在 9 个试验周

期之后，涂层表面已经产生了肉眼可见鼓泡，说明基底金属的腐蚀产物使涂层附着力下降，涂层已经基本失效^[13]。



图 6 九个试验周期之后军绿有机涂层宏观形貌

4 结论

利用离散小波变换对军绿有机涂层的腐蚀周期进行了研究，得到如下结论。

1) 前 3 周期为军绿有机涂层腐蚀前期， d_1 系数标准差为 $(2\sim4) \times 10^{-11}$ A/cm²，小波能量主要分布在 d_7 、 d_8 晶胞，涂层可以为基底金属提供有效防护；第 4—7 周期为腐蚀中期，噪声电流振动幅度和频率有较大波动， d_1 系数标准差在 5×10^{-11} A/cm² 以上，小波能量分布转移至 d_1 、 d_2 晶胞；8、9 周期为腐蚀后期， d_1 系数标准差降低至 3×10^{-11} A/cm² 以下，小波能量在 d_1 — d_4 之间分散开来。

2) 小波能量分布图谱（EDP）作为金属腐蚀领域的研究方法，引进有机涂层的电化学噪声数据处理领域，可以作为评价有机涂层防护性能的有效方法。

参考文献：

- [1] 冷建华. 傅里叶变换[M]. 北京：清华大学出版社，2004.
- [2] 胡会利，李宁. 电化学测量[M]. 北京：国防工业出版社，2013.
- [3] 戴波，孙雅静，唐建. 基于小波变换的超声导波管道腐蚀 C 扫描[J]. 化工学报，2013，64(12): 4599-4607.
- [4] 刘士强. 涂层局部腐蚀的电化学噪声特征研究[D]. 大连：大连理工大学，2013.
- [5] 刘凤梅. EIS 法和 EN 法研究电镀锌钢板的腐蚀行为[D]. 秦皇岛：燕山大学，2017.
- [6] MOSHREFI R, MAHJANI M G, JAFARIAN M. Application of Wavelet Entropy in Analysis of Electrochemical Noise for Corrosion Type Identification[J]. Electrochemistry Communications, 2014, 48: 49-51.
- [7] 黄家怿. 电化学噪声分析方法及其在土壤腐蚀中的应用研究[D]. 武汉：华中科技大学，2008.

- [8] 石维, 董泽华, 郭兴蓬. 基于 Hilbert-Huang 变换的电化学噪声解析及其应用[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2014(2): 138-146.
- [9] 张睿. 车辆有机涂层在盐雾与紫外环境中的腐蚀行为研究[D]. 天津: 军事交通学院, 2017.
- [10] 聂林林. 基于原位无损的电化学技术对纯镁和镁合金 AZ91D 及 ZE41 薄液膜腐蚀行为研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2016.
- [11] 孙波. 军用车辆有机涂层盐雾与湿热紫外辐照环境中腐蚀行为研究[D]. 天津: 军事交通学院, 2016.
- [12] 李轩鹏. 304 不锈钢表面 TiN 及 TiN/Ti 涂层腐蚀行为研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2016.
- [13] CAO F H, ZHANG Z, SU J X, et al. Electrochemical Noise Analysis of LY12-T3 in EXCO Solution by Discrete Wavelet Transform Technique[J]. Electrochemical Acta, 2006, 51(7): 1366-1365.