

环境效应与防护

车辆装备涂层局部微小破损对防护性能的影响研究

徐安桃^a, 周慧^a, 封会娟^a, 魏骏逸^b

(陆军军事交通学院 a.军用车辆工程系 b.学员五大队研究生队, 天津 300161)

摘要: **目的** 探究车辆装备有机涂层在微小破损之后性能的变化情况, 并通过完好涂层防护能力的对比分析, 间接预测微小破损涂层的服役寿命。**方法** 利用某型现役装备涂层作为试验样本, 进行综合环境下的循环加速腐蚀试验, 最后利用 EIS 分析实验数据, 分析两者防护性能的差别。**结果** 完好涂层与破损涂层的防护性能均出现了大幅度的下降, 两者在经过 10 个周期的腐蚀试验之后, 都失去了防护能力, 出现了大面积锈迹。完好涂层的低频阻抗模值 $|Z|_{0.1 \text{ Hz}}$ 在试验初期处于 $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}^2$ 数量级, 最后下降到 $10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下; 初始状态破损涂层的低频阻抗模值 $|Z|_{0.1 \text{ Hz}}$ 为 $1.2 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 9 个腐蚀周期之后下降至 $5.7 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 下降了 2 个数量级。**结论** 破损涂层在腐蚀初期更多地表现出电容性质, 其试验初期的防护能力大约相当于完好涂层经历 6~7 次循环试验之后的防护能力, 破损部分随着腐蚀周期的变化呈现“钝化—溶解—再钝化—再溶解”的周期性变化规律。

关键词: 破损涂层; 军绿有机涂层; 腐蚀; EIS

中图分类号: TG174.4

文献标识码: A

文章编号: 1672-9242(2021)02-0073-05

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2021.02.013

Research on the Effect of Local Minor Damage of Vehicle Equipment Coating on Protection Performance

XU An-tao^a, ZHOU Hui^a, FENG Hui-juan^a, WEI Jun-yi^b

(a. Military Vehicle Engineering Department, b. Postgraduate Training Brigade, Fifth Team of Cadets, Army Military Transportation University, Tianjin 300161, China)

ABSTRACT: To explore the changes in the performance of organic coatings on military vehicles after minor breakage and indirectly predict the service life of micro-damaged coatings through the comparative analysis of the protective ability of intact coatings, this paper uses a certain type of active equipment coating as a test sample to carry out the cyclic accelerated corrosion test under the integrated environment. Finally, EIS is used to analyze the experimental data on the difference of the protective performance. As a result, both the protective properties of the intact coating and the damaged coating show a significant drop. Both of them lose their protective ability after 10 cycles of corrosion test, and a large area of rust appears. The low-frequency impedance modulus $|Z|_{0.1 \text{ Hz}}$ of the intact coating is in the order of $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}^2$ at the beginning of the test and finally falls below

收稿日期: 2020-07-28; 修订日期: 2020-08-31

Received: 2020-07-28; Revised: 2020-08-31

作者简介: 徐安桃(1964—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为车辆装备腐蚀与防护。

Biography: XU An-tao (1964—), Male, Ph. D., Professor, Research focus: vehicle equipment corrosion and protection.

引文格式: 徐安桃, 周慧, 封会娟, 等. 车辆装备涂层局部微小破损对防护性能的影响研究[J]. 装备环境工程, 2021, 18(2): 073-077.

XU An-tao, ZHOU Hui, FENG Hui-juan, et al. Research on the effect of local minor damage of vehicle equipment coating on protection performance[J]. Equipment environmental engineering, 2021, 18(2): 073-077.

$10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$. The low-frequency impedance modulus of the damaged coating $|Z_{0.1 \text{ Hz}}|$ is $1.2 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ for the initial state, and after the 9 corroding cycles to $5.7 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$, it is decreased by 2 orders of magnitude. Damaged coating exhibits more capacitive properties at the beginning of the corrosion. Its initial protective effect is approximately equivalent to the 6~7th cycle test of the intact coating. The damaged part exhibits the periodic variation of “passivation-dissolution-repassivation-redissolution”.

KEY WORDS: damaged coating; military green organic coating; corrosion; EIS

车辆装备在海上投送、抢滩登陆等过程中, 难免受到严峻海洋环境的腐蚀, 其特有的高温、高湿、高紫外、高盐雾等腐蚀因素给关键部件及其涂层的保养与维护带来了极大的考验^[1]。例如, 我国某驻海外电力工程项目的铝基设备, 经过 40 d 的海洋轮船运输之后, 表面出现大面积的“白斑”, 甚至是“粉末”^[2]; 国产汽车制造商在新车出口的整个过程中 (约 40~50 d), 在沿海港口、远洋运输等腐蚀性环境的作用之下, 其外部裸露的钢结构表面也会产生难以避免的腐蚀^[3]。

以上现象都证实了近海或海洋环境会给装备的腐蚀防护问题带来巨大的威胁, 如若防腐措施处理不当, 装备会出现技术参数不达标, 甚至严重的安全事故问题^[4]。对军事装备运输而言, 特别需要注意的是在地点转换过程中, 往往需要使用滚装船^[5]、登录船^[6]、船坞登陆舰^[7]、两栖攻击舰^[8]、两栖车辆装备^[9]等进行投放, 被运装备难免受到挤压、碰撞、划伤、擦伤等外部物理损伤。在装卸弹药、器材、物资以及人员上下车辆的过程中, 也容易将表层涂层破坏^[10]。如果维护不及时、不到位, 腐蚀介质很容易直接接触基体金属, 腐蚀基体金属并降低材料的防护能力^[11]。

1 实验

1.1 试样

试样为 60 mm×60 mm×1 mm 的某型车辆装备涂层现切样品。张帆^[12]研究了车辆装备在不同破损程度下的防护性能。定义 K 为涂层破损率, 如式 (1) 所示:

$$K = \frac{S_p}{S} \times 100\% \quad (1)$$

式中: S_p 为涂层破损面积; S 为涂层工作面积。

张帆经过检测之后发现, 车辆装备涂层在破损率小于 0.0016% 的时候, 其仍然能够起到一定的防护作用; 当涂层破损率大于 0.0256% 的时候, 其自腐蚀电位为 -0.56 V, 防护能力大大下降。综上所述, 对于破损涂层而言, 当其破损率大于 0.0016% 时, 涂层已经开始失去对基底金属的防护能力, 对这类涂层进行周期腐蚀试验将不存在现实意义和研究价值。因此, 在前人研究成果的基础上, 文中定义破损率 0.0016% 为涂层微小破损, 研究涂层在微小破损情况下的腐

蚀防护行为, 为用装单位的维护保养提供一定的技术依据。

1.2 加速腐蚀实验及测试流程

实验设置为 9 个周期, 流程如图 1 所示。以美国空军 F-18 飞机涂层加速试验环境谱 (CASS) 和 GJB 150.11A—2009 为依据, 选择并提取了湿热、紫外、中性和酸性盐雾四种环境因素, 以我国南部沿海岛屿气候条件为典型, 进行综合环境加速腐蚀试验^[13]。具体条件如下所述。

1) 耐湿热试验, 1 个周期为 168 h。试验条件: 相对湿度为 95%~100%, 温度为 43 °C。

2) 耐紫外线试验, 1 个辐照周期为 47.4 h。试验条件: 辐照度 $E=(60 \pm 10) \text{ W/m}^2$, 温度为 $(50 \pm 3) \text{ }^\circ\text{C}$ 。

3) 耐中性盐雾试验, 1 个耐受周期为 92.4 h。试验条件: 温度为 $(35 \pm 2) \text{ }^\circ\text{C}$, 每小时盐雾沉降速率为 1~2 mL/80 cm², NaCl 溶液的质量分数为 5%。

4) 耐酸性盐雾试验, 1 个耐受周期为 75.6 h。试验条件: 温度为 $(35 \pm 2) \text{ }^\circ\text{C}$, 每小时盐雾沉降速率为 1~2 mL/80 cm², NaCl 溶液的质量分数为 5%。

以上为 1 个周期的实验内容^[14]。

在每个循环试验之后, 采用电化学阻抗谱 (EIS) 的方法进行测试, 其测试溶液为 3.5%NaCl 溶液, 温度设置为室温^[15]。

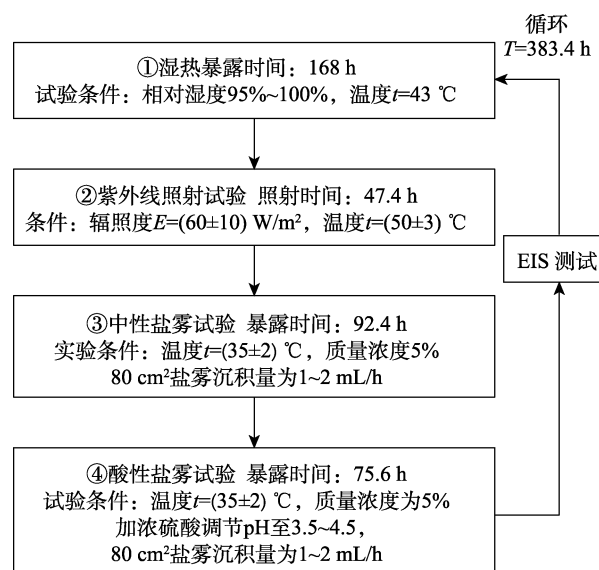


图 1 多因子综合环境下的涂层加速腐蚀实验流程
Fig.1 Experimental process of coating accelerated corrosion under multi-factor comprehensive environment

2 结果及分析

综合环境下军绿完好涂层 A 的 EIS 特征谱如图 2 所示。图 2a 为 Nyquist 图，可以看出，试验前期数据出现了一定的漂移现象。在第 3 周期，曲线为一条与竖坐标轴平行的直线。可以得出，此时溶液还没有浸入到基体金属，只是处于浸入涂层的过程中，容抗弧的大小与水分的浸入程度呈现负相关。之后的实验中，涂层腐蚀程度逐步加重，低频漂移数据幅度变小，Nyquist 容抗弧半径逐渐减小，并且下降幅度较大。第 4 周期之后，Nyquist 图出现了 2 个时间常数，说明此时 H_2O 、 Cl^- 、 H^+ 等粒子已经到达介质表面，并与金属发生了反应，第 2 个电极反应已经开始^[16]。在第 5、6 实验周期，涂层的 2 个容抗弧特征越来越明显，并且容抗弧半径不断减小，试样电容、电阻特性开始并存，可能是由于电解质溶液与涂层组分中的缺陷和空泡相比，拥有更小的电阻和更大的介电常数，它的渗入会直接改变这 2 个参数^[17]。在第 7 周期的时候，曲线出现明显的 Warburg 扩散尾，这是由于涂层在制造的时候，会添加大量的颗粒物和颜料等来阻止电解质溶液的渗透。正是由于这些颜料和颗粒物的存在，使电解质溶液在渗透的过程中只能顺着颗粒与颗粒之间的缝隙缓慢前进，电解质溶液在渗透过程中，

其浓度梯度的递进方向与腐蚀反应的传质方向不平行，导致“切向扩散”的发生。在第 8、9 周期，涂层容抗弧半径不断减小，与腐蚀中期相差较大，说明此时涂层已经基本失去了对基底金属的保护能力^[18]。

图 2b、c 分别为军绿完好涂层 A 的 Bode 图相位角和阻抗模值。在腐蚀初期（即 1—3 周期）涂层相位角基本上处于 $70^\circ\sim 90^\circ$ 之间，低频阻抗模值 $|Z|_{0.1\text{ Hz}}$ 处于 $10^{10}\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ 数量级，在 $100\text{ mHz}\sim 100\text{ kHz}$ 之间基本呈现出一条 $k=-1$ 的直线。说明此时涂层的电容性明显大于电阻性，防腐蚀性较好。进入腐蚀中期（4—6 周期）以后，涂层低频区相位角下降幅度较大，相位角曲线不再是一条基本与 x 轴平行的折线，而是变为受频率影响较大、由小变大的曲线， $|Z|_{0.1\text{ Hz}}$ 值由 $10^{10}\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ 减小至 $10^7\sim 10^8\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ 数量级。在高频段，阻抗谱曲线重叠在一起，说明了电解质溶液已经完全渗入了涂层内部，涂层吸水率已经达到了饱和的状态。腐蚀后期（7—9 周期），低频相位角和低频阻抗模值不断降低。在 9 个循环试验结束之后，低频相位角已经接近于 0° ， $|Z|_{0.1\text{ Hz}}$ 下降到 $10^6\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ 以下，说明涂层的防腐性能有了极大幅度的下降。

多因子综合环境下，军绿破损涂层 LP1 的 EIS 特征谱如图 3 所示。可以看出，相比完好涂层 L1，在试验前期涂层只呈现出了部分电容性质，涂层在破

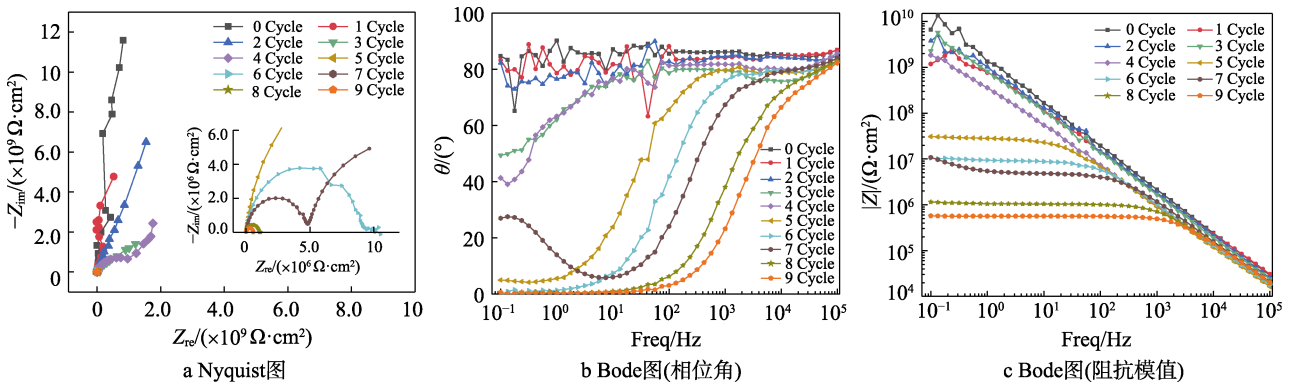


图 2 综合环境下军绿完好涂层 A 的 EIS 特征谱

Fig.2 EIS characteristic map of military green intact coating A in a comprehensive environment: a) Nyquist diagram; b) Bode diagram (phase angle); c) Bode diagram (impedance modulus)

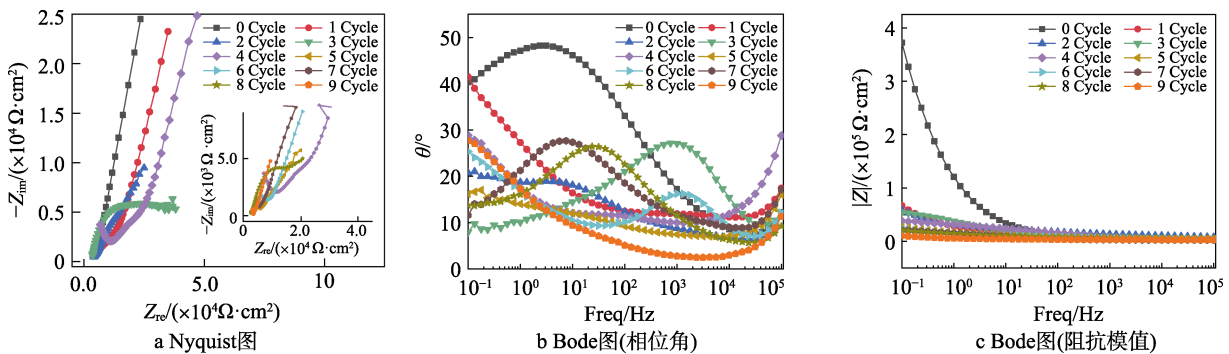


图 3 多因子综合环境下军绿破损涂层 LP1 的 EIS 特征谱

Fig.3 EIS characteristic map of military green damaged coating LP1 under multi-factor comprehensive environment: a) Nyquist diagram; b) Bode diagram (phase angle); c) Bode diagram (impedance modulus)

损初始状态的容抗弧不再与频域横轴相垂直,并且从第2周期开始就不再呈现单容抗弧特征。相位角在初始状态和前2个周期呈现低频大、高频小的特点,并且初始状态的相位角曲线与完好涂层的第6、7周期曲线相似,说明破损率为0.0016%状态下的涂层防护性能已经有了较为严重的下降^[19]。在第3周期的时候,容抗弧开始出现半圆,半径明显减小,相位角则变为低频小、高频大,涂层完好的部分与破损部分形成了2个时间常数。从第4周期以后,容抗弧在低频部分开始出现不同程度的“钩”型特征,说明涂层的局部破损导致电极体系对频率变得极为敏感^[20]。整体上来看,容抗弧随着试验周期的进行不断减小,相位角出现了飘忽不定的周期性变化情况,说明破损部分随着腐蚀周期的变化发生了“钝化—溶解—再钝化—再溶解”的周期性变化,低频阻抗模值 $|Z|_{0.1\text{ Hz}}$ 则在一定程度上表现出了涂层整体的防腐性能变化情况,初始状态为 $1.2 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$,9个腐蚀周期之后为 $5.7 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$,下降了2个数量级^[21]。

3 结论

经过9个周期的腐蚀试验,完好涂层与破损涂层的防护性能均出现了大幅度的下降。破损涂层在腐蚀初期更多地表现出电容性质,其在试验初期的防护能力大约相当于完好涂层经历6~7次循环试验之后的防护能力。其中,破损涂层的容抗弧随着试验周期的进行不断减小,相位角出现了飘忽不定的周期性变化情况,破损部分随着腐蚀周期的变化呈现“钝化—溶解—再钝化—再溶解”的周期性变化规律。

参考文献:

- [1] 傅耀宇. 军用车辆防海水腐蚀试验及评价研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2016.
FU Yao-yu. Test and evaluation of military vehicles against seawater corrosion[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2016.
- [2] 曹喜锋, 吕明玉. 铝及铝合金电站设备的海运防腐[J]. 电站系统工程, 2015, 31(2): 76-77.
CAO Xi-feng, LV Ming-yu. Marine corrosion protection of aluminum and aluminum alloy power station equipment[J]. Power station system engineering, 2015, 31(02): 76-77.
- [3] 冀晨超, 查三妹. 出口整车不锈钢零部件的防锈方法[J]. 企业科技与发展, 2012(14): 49-51.
JI Chen-chao, ZHA San-mei. Anti-rust methods for exporting stainless steel parts of complete vehicles[J]. Enterprise technology and development, 2012(14): 49-51.
- [4] 邵健帅, 焦晓飞, 王建锋. 海洋大气环境中的吊具全周期安全评估研究[J]. 起重运输机械, 2019, 529(3): 79-86.
SHAO Jian-shuai, JIAO Xiao-fei, WANG Jian-feng. Full-cycle safety assessment of spreaders in marine atmospheric environment[J]. Hoisting and transportation machinery, 2019, 529(3): 79-86.
- [5] 林臻, 李国璋, 白鸿柏, 等. 金属材料海洋环境腐蚀试验方法研究进展[J]. 新技术新工艺, 2013(8): 68-74.
LIN Zhen, LI Guo-zhang, BAI Hong-bo, et al. Research progress on corrosion test methods of metallic materials in marine environment[J]. New Technology and New Process, 2013(8): 68-74.
- [6] 李海波, 陈惠. 提高恶劣环境下金属防腐性能[C]// 中国航天科工集团公司2009年应急救援装备论坛. 北京: 中国航天科工集团公司, 2009.
LI Hai-bo, CHEN Hui. Improving metal corrosion resistance in harsh environments[C]// China aerospace science and industry corporation 2009 emergency rescue equipment forum. Beijing: China Aerospace Science & Industry Corp, 2009.
- [7] 周运远. 支持两栖兵力投送的船坞登陆舰装载方案建模分析研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2017.
ZHOU Yun-yuan. Modeling and analysis of loading scheme for dock landing ship supporting amphibious force projection[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2017.
- [8] 单宇晗. 大型水面舰船军用车布列和调度方法研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2019.
SHAN Yu-han. Research on military vehicle arrangement and scheduling methods for large surface ships[D]. Harbin: Harbin Engineering University, 2019.
- [9] 黄燕滨, 周科可, 巴国召, 等. 沿海两栖车辆腐蚀现状及腐蚀综合控制技术[J]. 兵工学报, 2016, 37(7): 1291-1298.
HUANG Yan-bin, ZHOU Ke-ke, BA Guo-zhao, et al. Corrosion status and comprehensive control technology of coastal amphibious vehicles[J]. Journal of ordnance engineering, 2016, 37(7): 1291-1298.
- [10] 徐安桃, 张睿, 张振楠, 等. 军绿有机涂层破损腐蚀行为研究[J]. 装备环境工程, 2017, 14(6): 29-32.
XU An-tao, ZHANG Rui, ZHANG Zhen-nan, et al. Research on the damage and corrosion behavior of military green organic coatings[J]. Equipment environmental engineering, 2017, 14(6): 29-32.
- [11] 徐安桃, 张睿, 张振楠, 等. 车辆装备海上投送过程中的腐蚀问题探讨[J]. 装备环境工程, 2017, 14(10): 69-73.
XU An-tao, ZHANG Rui, ZHANG Zhen-nan, et al. Discussion on corrosion in the process of vehicle equipment offshore delivery[J]. Equipment environmental engineering, 2017, 14(10): 69-73.
- [12] 张帆. 车辆装备有机涂层腐蚀行为研究[D]. 天津: 军事交通学院, 2013.
ZHANG Fan. Research on the corrosion behavior of organic coatings on vehicle equipment[D]. Tianjin: Military Transportation Institute, 2013.
- [13] 崔腾飞. 应力与环境因素耦合对铝合金耐久性能的影响

- 响[D]. 西安: 西北工业大学, 2017.
- CUI Teng-fei. The effect of coupling of stress and environmental factors on the durability of aluminum alloys[D]. Xi'an: Northwestern Polytechnical University, 2017.
- [14] 徐安桃, 周慧, 李锡栋, 等. 车辆装备有机涂层加速腐蚀试验方案设计[J]. 军事交通学院学报, 2018, 20(12): 36-40.
- XU An-tao, ZHOU Hui, LI Xi-dong, et al. Design of accelerated corrosion test plan for vehicle equipment organic coating[J]. Journal of Military Communications Institute, 2018, 20(12): 36-40.
- [15] 金辉, 湛芳元, 董峰辉. 含 Cr 调质态桥梁用钢的腐蚀行为研究[J]. 热加工工艺, 2018, 47(6): 88-92.
- JIN Hui, CHEN Fang-yuan, DONG Feng-hui. Research on the corrosion behavior of Cr-containing tempered bridge steel[J]. Hot processing technology, 2018, 47(6): 88-92.
- [16] 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.
- SUN Bo. Research on corrosion behavior of military vehicle organic coating salt spray and humid and hot UV irradiation[D]. Tianjin: Military Transportation Institute, 2016.
- [17] 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.
- ZHANG Rui. Research on corrosion behavior of vehicle organic coatings in salt spray and ultraviolet environment[D]. Tianjin: Military Transportation Institute, 2017.
- [18] 何明涛, 孟惠民, 王宇超, 等. 6005A 铝合金的表面损伤对其耐海水腐蚀性能的影响[J]. 工程科学学报, 2018, 40(1): 92-98.
- HE Ming-tao, MENG Hui-min, WANG Yu-chao, et al. Effect of surface damage of 6005A aluminum alloy on its seawater corrosion resistance[J]. Journal of engineering sciences, 2018, 40(1): 92-98.
- [19] 吴贵阳, 张强, 刘志德. 内涂层油管在酸性环境的耐腐蚀性能研究[J]. 涂料工业, 2018(9): 19-24.
- WU Gui-yang, ZHANG Qiang, LIU Zhi-de. Research on the corrosion resistance of inner-coated tubing in acid environment[J]. Coatings industry, 2018(9): 19-24.
- [20] 花天顺, 宋仁国, 宗琦, 等. 恒载荷下的微弧氧化后 7050 铝合金在不同 pH 值 NaCl 溶液中的腐蚀行为[J]. 表面技术, 2020, 49(5): 269-278.
- HUA Tian-shun, SONG Ren-guo, ZONG Yue, et al. Corrosion behavior of 7050 aluminum alloy in NaCl solution with different pH value after micro-arc oxidation under constant load[J]. Surface technology, 2020, 49(05): 269-278.
- [21] 王匀, 陈英箭, 许桢英, 等. 基体表面粗糙度对热丝 TIG 堆焊 Inconel625 组织和耐腐蚀性能的影响[J]. 材料工程, 2018, 46(7): 94-99.
- WANG Yun, CHEN Ying-jian, XU Zhen-ying, et al. Effect of substrate surface roughness on microstructure and corrosion resistance of hot wire TIG surfacing Inconel625[J]. Materials engineering, 2018, 46(7): 94-99.