

军绿有机涂层破损腐蚀行为研究

徐安桃^{1a}, 张睿^{1b}, 张振楠^{1b}, 孙波²

(1.军事交通学院 a.军用车辆系, b.研究生管理大队, 天津 300161;
2.96274 部队, 河南 洛阳 471003)

摘要:目的 研究不同破损程度下军绿有机涂层的腐蚀行为, 确定破损率对其防护性能变化的影响。方法 通过人工制作不同的破损率, 并利用电化学阻抗谱技术, 研究不同破损程度下军绿有机涂层的电化学特征。结果 根据不同破损程度下的军绿有机涂层的电化学特征, 确定了涂层从完好到失效的四个阶段, 初始完好阶段 ($K \leq 0.0004\%$)、破损增大阶段 ($0.0016\% < K \leq 0.04\%$)、破损过大阶段 ($0.16\% < K \leq 1\%$) 和失效阶段 ($4\% < K \leq 16\%$)。结论 破损率 K 为 0.04% 的点是该涂层防护性能急转直下的转折点, 因此破损率 K 大于 0.04% 时, 应及时对车辆表面涂层进行修补和防护。

关键词: 车辆装备; 军绿有机复合涂层; 腐蚀

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2017.06.007

中图分类号: TJ03

文献标识码: A

文章编号: 1672-9242(2017)06-0029-04

Damage and Corrosion Behaviors of Military Green Organic Coatings

XU An-tao^{1a}, ZHANG Rui^{1b}, ZHANG Zhen-nan^{1b}, SUN Bo²

(1.Military Transportation University, a. Military Vehicle Department, b.Postgraduate Training Brigade, Tianjin 300161, China;
2.Unit 96274, Luoyang 471003, China)

ABSTRACT: Objective To study corrosion behavior of military green organic coating with different damage degree, and to determine influences of damage degree on its protective performance changes. **Methods** Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) technique was applied to study electrochemical characteristics of military green organic coating under different damage degree which were made manually. **Results** According to electrochemical characteristics of military green coatings under different damage degree, four stages of the coating from good to bad were determined: initial intact stage (damage rate $K \leq 0.0004\%$), increase damage stage ($0.0016\% < \text{damage rate } K \leq 0.04\%$), excessive breakage stage ($0.16\% < \text{damage rate } K \leq 1\%$) and failure stage ($4\% < \text{damage rate } K \leq 16\%$). **Conclusion** The damage rate K 0.04% is the turning point of the coating's protective performance, when the damage rate K is more than 0.04% , the surface coating should be repaired and protected in time.

KEY WORDS: vehicle equipment; military green organic composite coating; corrosion

军事行动具有一定的特殊性, 使得车辆装备经常在恶劣的地理和气候条件下使用, 因而不可避免地会产生磨损或刮擦等。这些因素会导致车辆装备表面涂层发生破损而失去对基体的保护, 从而容易引起腐蚀。结果将直接影响车辆装备的完好性, 甚

至影响使用。涂层表面破损程度不同, 其防护性能也好坏不一^[1-2]。当破损程度到达某一程度时, 涂层的保护性能可能急剧下降。因此需要对其不同破损程度下的腐蚀行为进行研究。

文中选取常用的军绿有机复合涂层为研究对象,

针对其在生产和应用过程中发生的局部破损问题,采用破损模拟实验的方法,人工制作了不同的破损程度^[3]。依托现有的涂层试样及腐蚀测试电解池,对军绿有机涂层在不同破损程度下的腐蚀行为进行了测试,研究不同破损程度对其防护性能的影响。

1 实验

1.1 实验材料

实验所用军绿有机复合涂层试件在数控生产线上完成涂装,由车辆装备生产厂家提供,其尺寸均为60 mm × 60 mm。

1.2 实验装置

使用美国 AMETEK 子公司 Princeton Applied Research 生产的 PARSTAT 2263 电化学综合测试系统。测试系统通过 USB 接口与计算机连接,由计算机记录涂层电化学参数^[4]。

2 腐蚀行为分析

2.1 涂层破损率定义

涂层在使用时,可能发生不同程度的破损,其破损程度用破损程度系数(破损率)表示,定义涂层的破损程度系数 $K^{[5]}$ 为:

$$K = \frac{S_p}{S} \times 100\%$$

式中: S_p 为涂层试样的破损面积; S 为涂层试样的工作电极面积。

2.2 电化学特征

以电化学实验为基础,通过分析实验测量的电化学参数,提取相应的电化学参数为特征参数,并在此基础上对破损涂层防护性能进行评价。

图 1 是不同破损程度的军绿有机复合涂层试样在 3.5%NaCl 溶液中的 EIS 图。

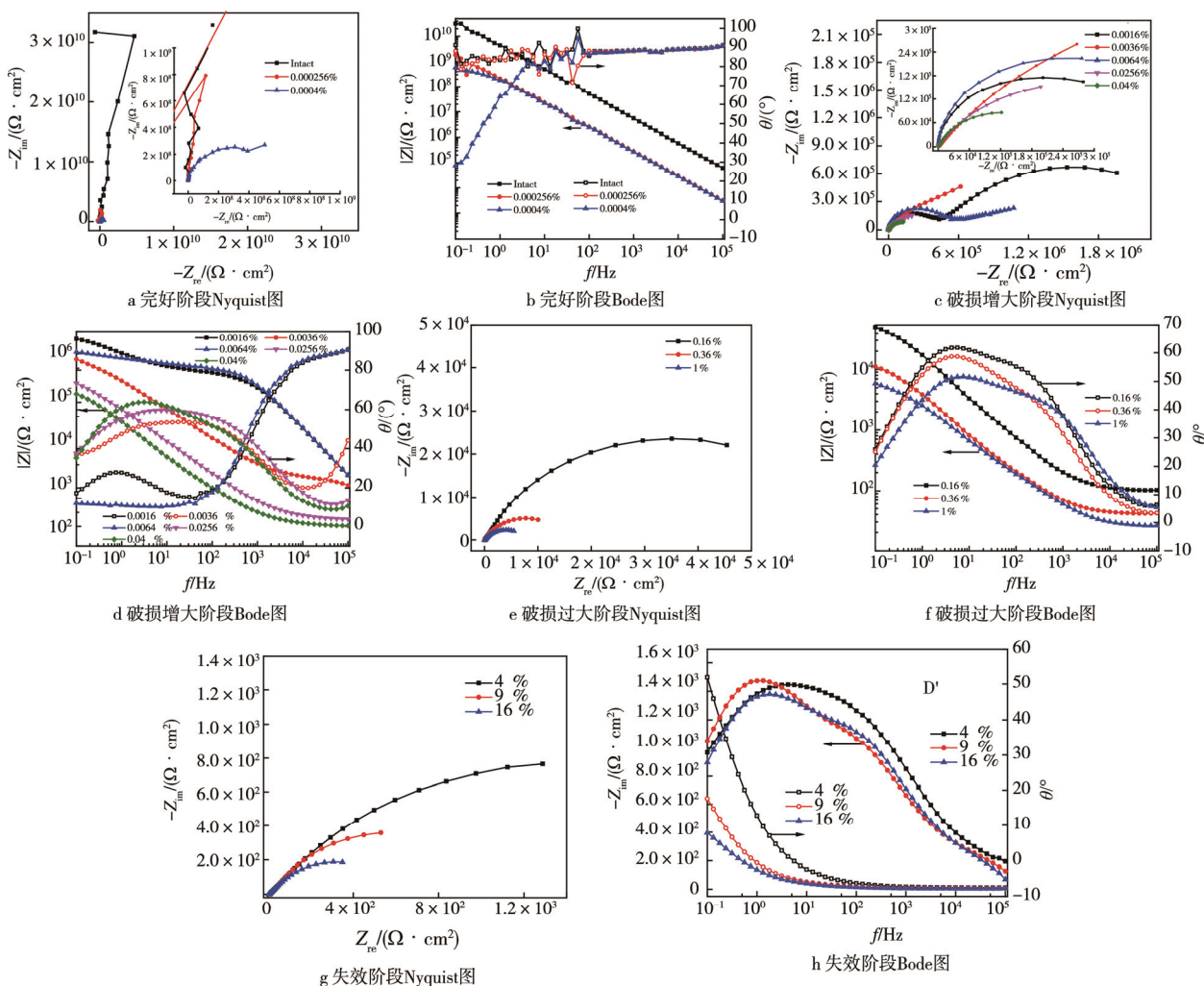


图 1 不同破损程度涂层在 3.5%NaCl 溶液中的 EIS 图

2.2.1 初始完好阶段

完好涂层阶段,由EIS图可知,其容抗弧半径很大,因此在Nyquist图中很难看出圆弧的出现,且其低频阻抗模值达到了 $3.18 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。说明涂层还处于良好状态,可以很好地阻绝腐蚀介质,防止其对金属基体的腐蚀^[6]。

当出现很小的破损时(破损率为0.000 256%),从Nyquist图中可以看出,涂层容抗弧半径稍有降低,但是依旧很难观察到圆弧。在Bode图中,虽然低频阻抗模值降低了一个数量级,为 $1.86 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$,但是仅仅出现一个时间常数。此时,涂层对于基体金属的防护作用下降不大,依然可以起到较好的防护作用^[7]。随着破损率继续增加至0.000 4%时,Nyquist图中的容抗弧半径继续减小,略呈扁平状,而且Bode图中低频阻抗模值继续下降至 $5.71 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。说明尽管涂层防护性能已有所下降,但防护性能依然良好,见图1a, b。

2.2.2 破损增大阶段

当破损率 K 从0.0016%增加至0.04%的过程中,Nyquist图中容抗弧半径呈现出先增后减的变化特征。当破损率为0.0016%时,出现了两个时间常数,见图1c。主要反映涂层腐蚀过程的是高频对应的时间常数,其主要是由涂层电容 Q_c 和涂层电阻 R_c 决定的。低频端的时间常数主要反映破损处的腐蚀过程,主要是由双电层电容和电荷转移电阻决定的^[8]。由分析可知,此时腐蚀介质已经到达涂层与金属的界面,且低频阻抗模值下降到了 $2.05 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$,较之前下降两个数量级。说明涂层的防腐能力急剧下降,但是涂层对于金属基板的保护作用依旧良好。这主要是由于当破损程度达到0.001 6%时,由于磷酸根溶解度的限制作用,无法在金属基板的表面形成完整的保护膜,使得破损区域缺少部分的防护,因此涂层的防护能力大打折扣。

随着破损率 K 继续增加至0.0036%时,从Nyquist图上可以看出,低频区域出现了扩散尾,且与水平方向成略低于的 45° 夹角^[9],略低于 45° 是因为存在弥散效应,见图1d。说明扩散控制腐蚀过程,此时, $|Z|_{0.1 \text{ Hz}}$ 在 $10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。由于此阶段破损率变化很小,因此,0.0016%~0.0036%是涂层腐蚀防护性能对破损的敏感区,加大对该破损率范围内的腐蚀控制工艺研究,可以更大限度提高涂层的腐蚀防护性能。当破损程度达到0.0256%时,容抗弧半径继续变小,且扩散尾消失,说明电荷转移控制成为了控制步骤,腐蚀程度增加, $|Z|_{0.1 \text{ Hz}}$ 在 $10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 数量级,见图1c, d。由此可见,此阶段涂层对金属基板仍然具有防护能力。

2.2.3 破损过大阶段

破损率 K 增加到0.16%时,低频阻抗模值 $|Z|_{0.1 \text{ Hz}}$ 与上一阶段相比,陡然下降了2个数量级,只有 $5.05 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。在破损率从0.16%增大至1%的过程中,Nyquist图中涂层容抗弧半径继续缩小,其水平方向出现了不同程度的收缩现象,即其实部下降更为明显,这说明此时腐蚀加剧。Bode图中低频阻抗模值 $|Z|_{0.1 \text{ Hz}}$ 下降了一个数量级,至 $5.86 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。不同破损率对应的阻抗模值呈现出相似的变化趋势,阻抗模值随测试频率的增大先缓慢减小,随后降幅增大,最后保持平稳。最高频相位角与上一阶段相比仍呈降低趋势,但降幅较小。不同破损率对应相位角的变化规律也基本一致,均为先增大后减小的趋势,最后为 5° 左右。此时,涂层的防护性能迅速下降,见图1e, f。

2.2.4 失效阶段

当破损率增加至4%时,低频阻抗模值 $|Z|_{0.1 \text{ Hz}}$ 为 $1.5 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$,基本与基体金属同一数量级,最高频相位角降至 0° 。在破损率从4%增加至16%的过程中,Nyquist图中涂层容抗弧半径的变化较小^[10]。Bode图中低频阻抗模值 $|Z|_{0.1 \text{ Hz}}$ 从 $1.5 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 降至 $4.0 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}^2$,下降程度不大。随着测试频率增加,不同频率对应的阻抗模值均迅速减小,最后趋于一致。不同破损率对应相位角的变化规律也基本相同,最高频处相位角保持一致,约为 0° 左右。因为破损率很大时,涂层基本已不能起到保护作用,此时电化学测试得到的腐蚀信息主要来自破损区域的基体金属。这一阶段涂层基本失效,失去防护能力,见图1g, h^[11]。

3 结论

通过对实验数据的分析与整理可知,破损率 K 值在0.004%以下时,有较好的防护性能,伴随着破损度的上涨,防护性能不断下降。

军绿有机涂层的防护性能从完好到失效可分为以下四个阶段。

1) 完好阶段:完好涂层以及发生微小破损(破损率 $K \leq 0.0004\%$)时,涂层表现出很好的防护能力。

2) 破损增大阶段:破损增大($0.0016\% < K \leq 0.04\%$)时,涂层仍具有一定的防护性能。

3) 破损过大阶段:随着破损的增大($0.16\% < K \leq 1\%$),涂层的防护性能下降。

4) 失效阶段:当破损率继续加大($4\% < K \leq 16\%$),涂层基本失效,失去对基体金属的防护能力。

通过对不同破损程度下军绿有机涂层腐蚀行为的定量分析,可以得到,破损率 K 为0.04%的点是该

涂层防护性能急转直下的转折点。因此,当破损率 K 大于 0.04% 时,应及时对车辆表面涂层进行修补和防护。

参考文献:

- [1] 徐滨士. 表面工程与维修[M]. 北京: 机械工业出版社, 1996.
- [2] 徐安桃, 彭丽伟. 东南沿海地区车辆装备的腐蚀与防护研究[J]. 军事交通学院学报, 2006, 8(1): 44—48.
- [3] 徐安桃, 罗兵, 王国军, 等. 车辆装备金属漆复合涂层破损腐蚀行为研究[J]. 军事交通学院学报, 2013, 15(1): 48—51.
- [4] 徐安桃, 罗兵, 靳福, 等. 车辆装备有机涂层表面破损程度研究[J]. 包装工程, 2011, 32(23): 126—129.
- [5] 张伟, 王佳, 赵增元. 腐蚀电化学多参数相关法研究有机涂层失效子过程特征[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2010, 22(4): 319—324.
- [6] 王萍, 李建平, 马群. Gd 对 ZK60 铸造镁合金组织和耐蚀性能的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2008, 37(6): 1056—1059.
- [7] 罗兵, 张胜生, 赵继伟, 等. 军用车辆灰色有机复合涂层破损失效程度研究[J]. 军事交通学院学报, 2013, 15(11): 45—48.
- [8] 王勇, 许立宁, 路民旭. 有机涂层中离子传输行为研究[J]. 科学技术与工程, 2007, 19(7): 4865—4870.
- [9] 徐安桃, 张帆, 杨树波, 等. 车辆装备军绿有机涂层破损腐蚀行为研究[J]. 军事交通学院学报, 2014, 16(8): 39—42.
- [10] 刘新灵, 刘春江, 赵凯, 等. 飞机金属结构有机防护涂层损伤判据评价及其失效预测[J]. 失效分析与预防, 2015, 10(5): 305—313.
- [11] XU An-tao, ZHANG Fan, LUO Bing, et al. Investigation the Protective Performance of Organic Coatings with Different Breakage Degree Using EIS United to SOM Neural Network[J]. International Journal of Electrochemical Science, 2013, 8(2): 1895—1902.