

环境效应与防护

防护性有机涂层失效研究的发展趋势

骆晨, 孙志华, 汤智慧, 陆峰

(中国航发北京航空材料研究院 航空材料先进腐蚀与防护航空科技重点实验室, 北京 100095)

摘要: 结合目前国内外防护性有机涂层失效研究现状, 总结了该领域在环境因素的协同作用, 力学因素对涂层耐久性的影响, 综合评价涂层防护性能的表征方法和预测涂层失效的数学模型等方面的若干新进展。扼要叙述了该领域当前的主要研究需求, 提出了针对未来研究工作的若干建议, 包括应更重视环境因素之间的相互作用, 通过叠加不同环境因素的加速模拟试验研究环境因素在涂层失效中的协同效应。研究不同形式、不同大小的载荷对涂层失效机理的影响, 研究力学因素、老化因素和腐蚀过程在涂层失效中的交互作用。利用涂层防护性能物理、化学参数的测量结果建立预测涂层防护性能下降的数学模型, 以实现涂层性能评价和涂层寿命预测。

关键词: 有机涂层; 失效; 环境因素; 力学因素; 评价

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2017.08.010

中图分类号: TJ07; TG142.71

文献标识码: A

文章编号: 1672-9242(2017)08-0050-05

Development Trend of the Research on Failure Analysis of Protective Organic Coatings

LUO Chen, SUN Zhi-hua, TANG Zhi-hui, LU Feng

(Aviation Key Laboratory of Science and Technology on advanced Corrosion and Protection for Aviation Material, AECC Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China)

ABSTRACT: Recent studies on failure of protective organic coatings are reviewed in this paper. Some progress of the research field in the following aspects are summarized: co-operation of environmental factors, effect of mechanical factors on durability of organic coatings, evaluation of the coating's protective properties and mathematical model of the failure process, etc. Main research needs of the current field were described briefly. Suggestions for future research works were put forward here, including emphasizing study on the interaction of environmental factors, and co-effect of environment factors in the failure of coatings via multi-factors accelerated simulated testing. Influences of mechanical load in various modes and magnitude on the failure mechanism of coatings, as well as the interaction of mechanical factors, ageing factors and corrosion process during the degradation of coatings were researched. Mathematical models for the degradation of protective properties were established based on the measurement of physical and chemical parameters in the aim of evaluating coating properties and predicting the service life of coating.

KEY WORDS: organic coatings; failure; environmental factors; mechanical factors; evaluation

1 开展航空有机涂层失效研究的意义

选用高性能防护性有机涂层是保护合金免于腐

蚀, 提高飞机环境适应性最常见和最有效的手段。由于光老化、载荷等原因, 涂层防护性能在使用过程中逐渐下降并最终失效, 以致涂层下合金基体发生腐

收稿日期: 2017-03-17; 修订日期: 2017-04-06

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51201157); 国防科技工业技术基础科研项目(JSHS2015205C002)

作者简介: 骆晨(1984—), 男, 北京人, 博士, 高级工程师, 主要从事环境试验与观测, 表面工程等方面的研究。

蚀。产生的腐蚀损伤作为裂纹源在使用载荷作用下发生裂纹扩展,从而导致飞机结构疲劳寿命降低,诱发飞行事故。以军用航空领域为例,近20年来,随着我国军用飞机服役时间的增长,腐蚀或腐蚀疲劳造成飞机结构破坏现象出现的频率呈显著上升趋势。尤其是在沿海地区服役的海军飞机,长期处于潮湿、盐雾、海浪等强烈腐蚀性的自然环境中,有机涂层在腐蚀性介质和交变载荷的耦合作用下加速失效(如图1所示),机体结构抗疲劳能力降低,疲劳寿命显著缩短。

在飞机的设计阶段,评价涂层防护性能对确定飞机整体日历寿命、避免设计过分具有重要意义。在飞机服役期间,了解涂层防护性能降低过程,对涂层失效进行判定,从而更经济地对飞机进行维修,对提高飞机安全性、降低日常维护成本至关重要。同时,开展航空有机涂层防护性能下降过程的实验室模拟,还能为开发新型涂层提供重要依据。总体来说,在当前我国军民航空工业快速发展的形势下,开展防护性有机涂层失效研究工作对于发展长寿命、低成本飞机具有重要的现实意义。



a 某型海军直升机油箱有机涂层起泡



b 某型机观察窗口有机涂层剥落

图1 航空有机涂层起泡和剥落的照片

2 研究现状和未来研究方向

国际上对有机涂层的失效问题历来十分重视,近年来则愈加关注环境因素在防护性有机涂层失效中的协同作用,力学因素对防护性有机涂层耐久性的影响,以及综合评价涂层防护性能的评价方法和预测涂层失效的数学模型。这几方面已经成为防护性有机涂

层失效研究领域的重点方向。

2.1 环境因素在防护性有机涂层失效中的协同作用研究

防护性有机涂层在自然环境中的失效是多个环境因素共同作用的结果^[1]。例如,大气中的污染物成分 SO_2 能直接与涂层发生反应^[2],又能在紫外线的作用下被涂层加速吸收^[3-4],降低涂层与合金基体的结合力。 SO_2 与相对湿度在涂层失效中的作用比较复杂^[1,5]。首先, SO_2 与水反应的产物(亚)硫酸可以和紫外线共同作用,使在酸雨中本来不降解的涂层发产生“刻蚀”^[1,6]。其次, SO_2 最后形成的 SO_4^{2-} 扩散至涂层-合金界面可以参与并加速涂层下合金的局部腐蚀。有学者^[7-10]指出,由于没有综合考虑环境因素之间的相互作用,单一环境的户内加速试验难以重现实际大气腐蚀的结果,不能讨论户内外试验的相关性,更不存在户内加速试验与户外暴露的“相关系数”。Duarte等^[11]指出紫外线、温度、湿度、pH值和 SO_2 的作用并非简单累加的,而是存在复杂的相互作用和协同效应,所以国际上涂层评价的标准(如ASTM 5894, Norsok M 501^[12])和研究工作^[9-11,13]趋向于将老化试验和腐蚀试验相结合。

目前,国内在研究中或单纯采用老化试验来评价涂层的材料性能,或单纯采用盐雾等腐蚀试验来研究涂层-合金体系的耐腐蚀性能,还没有充分考虑环境因素之间的相互作用。环境因素在防护性有机涂层失效中协同作用机理是合理评价和预测涂层性能的瓶颈,因此,应追踪国外研究前沿,深入理解涂层与环境的作用规律。

首先,可以进一步开展防护性有机涂层在单一环境下的失效机理、失效过程研究。温度、紫外线、水、 SO_2 和 Cl^- 是涂层在自然环境中服役时经常遇到的环境因素。选用典型的防护性有机涂层,设计和进行单一环境加速模拟试验(如紫外辐射、氯化物溶液周期浸泡、温度冲击、 SO_2 暴露等),研究防护性有机涂层的失效机理、失效过程。然后,研究紫外辐射与温度冲击、 SO_2 或 Cl^- 的协同作用机理。紫外辐射是造成有机涂层在使用过程中发生老化的主要因素,可以在紫外辐射试验的基础上组合温度冲击试验、氯化物周期浸泡试验或者 SO_2 暴露试验,研究温度冲击、腐蚀性介质、污染物因素对防护性有机涂层失效机理、失效过程的影响。

2.2 力学因素对防护性有机涂层耐久性的影响研究

有机涂层与被保护的合金所构成的体系在实际服役过程中会不可避免地受到力学因素的作用。这些力学因素可能由涂层内部因素引起,例如涂层固化收

缩,也可能来源于服役环境,如温湿度变化、几何构型变化和载荷等。实际工程经验表明^[14-18],在力学因素与环境因素叠加的服役条件下,涂层的失效过程变得更明显,往往成为整个防护体系的薄弱环节。因此,不少学者在涂层性能评价的研究中引入了力学测试^[19-24],以此模拟涂层遭受的力学因素作用。

Mills 等^[18]对影响海上运输容器涂层早期裂纹的因素进行了详细讨论,指出涂层固化、温度升降所导致的体积变化都会导致合金表面涂层遭受应力。例如,过厚的涂层由于收缩应力较大,也容易产生裂纹。另外,由于结合力的存在,涂层内部应力一般是平行于合金基体表面的,但是连接部位的应力情况比较复杂,几何构型的变化导致涂层在各种结构连接部位和边角上容易发生早期裂纹。Lee^[25]假定涂层为线弹性体,采用边界元法计算了涂层内的残余应力和热应力,结果表明,边角和自由边处的应力会使涂层开裂或者剥离,直接导致涂层失效。周期性的湿热能使涂层在合金表面周期性的收缩或膨胀而发生疲劳。有研究表明^[19,26-29],在加速涂层失效的试验中,热循环(如温度冲击)比恒定高温对涂层的破坏更大,这实际上也可能是由于湿热循环造成的疲劳对涂层附着力有较大损害所致。

Nichols 等^[21-23]的研究表明,应力首先在缺陷处集中,老化导致涂层成分变化和断裂能降低,当涂层断裂能低于涂层裂纹产生的临界能量时,涂层在应力作用下形成裂纹且裂纹扩展。Bouchet 等^[24]的研究表明,界面应力对涂层的附着力有较大影响,可以促进涂层的失效过程。Fedrizzi 等^[19-20]采用杯凸仪冲击涂层来模拟卷涂板实际使用时发生的各种变形,并结合涂层遭受不同应变的情况,利用电化学测试技术对有机涂层老化过程进行了研究,发现机械变形改变了涂层的屏蔽性能和防护性能。

国内在模拟有机涂层实际失效的加速试验中增加了力学因素^[14-16,28],如刘文挺等^[28]在加速试验谱中包含了低温疲劳,通过与外场试验涂层失效的结果相对比,证实了加速谱的可靠性。该方法已经用于某型飞机日历寿命的评定^[15-16]。骆晨等^[30-32]通过跟踪观察户内加速试验过程中受到外加应变的航空有机涂层表面形貌和电化学交流阻抗谱变化,发现外加应变水平越高,有机涂层损伤越严重。在进行户内加速试验过程中,受到外加应变的涂层防护性能进一步下降,外加应变越大,下降越快。受到外加应变后有机涂层的防护性能不发生明显变化,户内加速试验过程中受到外加应变的涂层防护性能缓慢丧失(如图2所示),且在不对有机涂层/合金界面构成破坏的情况下,受到外加应变水平越高,涂层防护性能下降越缓慢。

由此可见,分析力学因素在涂层失效中的作用已

经成为涂层失效及耐久性研究的一个重要方向。国外目前的工作一方面从材料力学的角度出发,分析涂层产生失效裂纹的力学状态,对于涂层裂纹产生的部位和力学条件进行了深入研究。另一方面已开始进行应力和环境因素结合的试验并对涂层失效进行分析^[19-20,33]。国内则从主要实际工程应用的角度出发,在加速试验方法中叠加了力学因素的作用,对力学因素在与老化(腐蚀)因素共存条件下的作用研究还比较少。因此,建议开展在力学、老化(腐蚀)因素共存的综合环境下力学因素对防护性有机涂层耐久性影响的分析,研究不同形式、不同大小的载荷对涂层失效机理的影响,研究不同力学条件下涂层的失效动力学规律和耐久性,研究力学因素、老化因素和腐蚀过程在涂层失效中的交互作用。

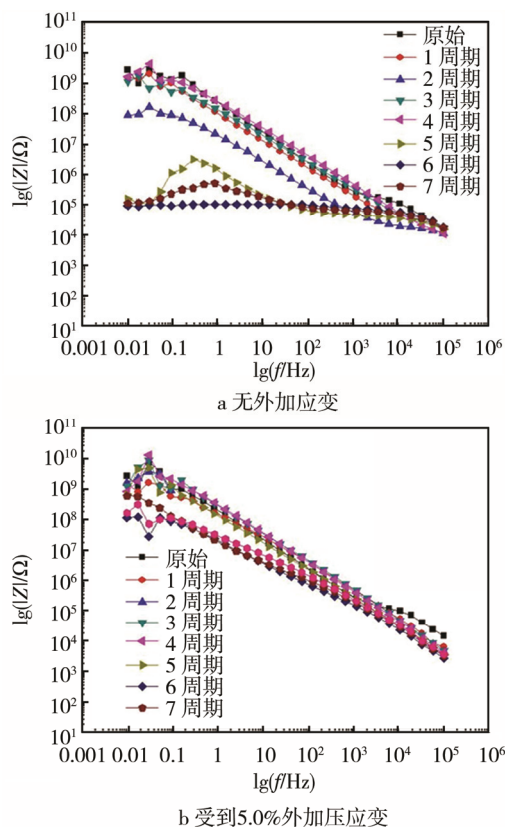


图2 有机涂层试样经历户内加速试验前后的电化学阻抗谱 Bode 图

2.3 表征方法研究和数学模型建立

有机涂层失效过程十分复杂,要了解和预测涂层的失效过程,必须开展综合评价涂层防护性能的表征方法的研究,并利用表征结果构造合适的数学模型和损伤函数。

传统的涂层性能评价方法有光泽度、色差、粉化、划痕以及目视检查(泛金、斑点、玷污、裂纹、起泡、长霉、脱落、生锈)等。先进涂层性能评价方法可以分成化学评价方法和物理评价方法。化学评价方法包

括电化学阻抗谱、电化学噪声、Kelvin 探针、碘还原滴定、化学荧光等。物理评价方法包括红外光谱分析、电子自旋共振谱、X 射线光电子能谱、动态热机械分析、正电子湮灭寿命谱、红外热成像法、扫描电子显微镜等。

Bauer 等^[34]提出了三种光氧化抽象模型来预测有机涂层在不同地区发生老化的相对速率。Guseva 等^[35]在飞机的逃生舱上进行了航空有机涂层的自然暴露, 结合户内加速试验结果, 通过统计和可靠性理论对温度-紫外线-气雾作用下的涂层寿命进行了预测。Usmani 等^[36]采用韦伯分布模型和高斯分布模型对各类老化指标进行了非线性回归, 取得了较好的结果。Bierwagen 等^[37]通过紫外-冷凝和干湿循环模拟了军用航空有机涂层的自然老化过程, 并利用特征频率电化学阻抗数据建立了指数形式失效模型和失效判据。该模型已经成功用于判定涂层性能的优劣以及预测涂层的失效。

国内相关领域的研究还较不系统, 而上述成果提供了良好的思路, 未来这方面工作应该围绕如何利用涂层防护性能物理、化学参数的测量结果来开展, 研究建立涂层防护性能下降的数学模型。

3 结语

从防护性有机涂层失效研究的发展历程及当今国际上的研究热点不难看出其研究方向有如下趋势。

1) 在进一步深入研究防护性有机涂层在单一环境下的失效机理、失效过程的同时, 更重视环境因素之间的相互作用, 通过叠加不同环境因素的加速模拟试验研究环境因素在涂层失效中的协同效应。

2) 重视力学因素对防护性有机涂层耐久性的影响, 研究不同形式、不同大小的载荷对涂层失效机理的影响, 研究力学因素、老化因素和腐蚀过程在涂层失效中的交互作用。

3) 重视研究能够综合评价涂层防护性能的表征方法, 以及如何利用涂层防护性能物理、化学参数的测量结果建立预测涂层防护性能下降的数学模型, 以实现涂层性能评价和涂层寿命预测。

参考文献:

- [1] WYPYCH G. Handbook of Materials Weathering[M]. 3rd Ed. Beijing: China Petrochemical Press, 2004.
- [2] 徐永祥, 严川伟, 高延敏, 等. 大气环境中涂层下金属的腐蚀和涂层的失效[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2002, 22(4): 249-256.
- [3] 汪学华. 自然环境试验技术[M]. 北京: 航空工业出版社, 2003.
- [4] 徐永祥, 严川伟, 丁杰, 等. 紫外光对涂层的老化作用[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2004, 24(3): 168-173.
- [5] OZCAN M, DEHRI I, ERBIL M. EIS Study of the Effect of High Level of SO₂ on the Corrosion of Polyester-coated Galvanized Steel at Different Relative Humidities[J]. Progress in Organic Coatings, 2002, 44(4): 279-285.
- [6] JACQUES L F E. Accelerated and Outdoor / Natural Exposure Testing of Coating[J]. Progress in Polymer Science, 2000, 25(9): 1337-1362.
- [7] SANTOS D, COSTA M R, SANTOS M T. Performance of Polyester and Modified Polyester Coil Coatings Exposed in Different Environments with High UV Radiation[J]. Progress in Organic Coatings, 2007, 58(4): 296-302.
- [8] SANTOS D, BRITES C, COSTA M R, et al. Performance of Paint Systems with Polyurethane Topcoats, Proposed for Atmospheres with very High Corrosivity Category[J]. Progress in Organic Coatings, 2005, 54(4): 344-352.
- [9] MALLEGOL J, POELMAN M, OLIVIER M G. Influence of UV Weathering on Corrosion Resistance of Prepainted Steel[J]. Progress in Organic Coatings, 2008, 61(2/3/4): 126-135.
- [10] DEFLORIAN F, ROSSI S, FEDEL M. Organic Coatings Degradation: Comparison between Natural and Artificial Weathering[J]. Corrosion Science, 2008, 50(8): 2360-2366.
- [11] DUARTE R G, CASTEL A S, FERREIRA M G S. Influence of Ageing Factors on the Corrosion Behaviour of Polyester Coated Systems-A EIS Study[J]. Progress in Organic Coatings, 2007, 59(1): 206-213.
- [12] VALENTINELLI L, VOGELSANG J, OCHSC H, et al. Evaluation of Barrier Coatings by Cycling Testing[J]. Progress in Organic Coatings, 2002, 45(4): 405-413.
- [13] BRUNNER S, RICHNER P, MULLER U, et al. Accelerated Weathering Device for Service Life Prediction for Organic Coatings[J]. Polymer Testing, 2005, 24(1): 25-31.
- [14] 张蕾, 陈群志, 宋恩鹏. 军机某疲劳关键部位加速腐蚀当量关系研究[J]. 强度与环境, 2009, 36(2): 45-50.
- [15] 刘文挺, 李玉海. 飞机结构日历寿命体系评定技术[M]. 北京: 航空工业出版社, 2004.
- [16] 李玉海, 刘文挺, 杨旭, 等. 军用飞机结构日历寿命体系评定应用范例[M]. 北京: 航空工业出版社, 2005.
- [17] 吴若梅, 孙兆飞, 连运增, 等. 饱和聚酯辊涂工艺参数对涂层性能的影响[J]. 包装工程, 2016, 37(3): 36-39.
- [18] MILLS G, ELIASSON J. Factors Influencing Early Crack Development in Marine Cargo and Ballast Tank Coatings[J]. Journal of Protective Coatings & Linings, 2006, 23: 1-13.
- [19] BERGO A, FEDRIZZI L. Thermal Aging of Painted Galvanized Steel after Mechanical Deformation[J]. Progress in Organic Coatings, 2005, 52(4): 328-338.
- [20] FEDRIZZI L, BERGO A, FANICCHIA M. Evaluation of Accelerated Aging Procedures of Painted Galvanised Steels by EIS[J]. Electrochimica Acta, 2006, 51(8/9): 1864-1872.

- [21] NICHOLS M E, GERLOCK J L, SMITH C.A, et al. The Effects of Weathering on the Mechanical Performance of Automotive Paint Systems[J]. *Progress in Organic Coatings*, 1999, 35 (1-4): 153-159.
- [22] NICHOLS M E. Effect of Weathering on the Stress Distribution and Mechanical Performance of Automotive Paint Systems[J]. *Journal of Coating Technology*, 1998, 70(885): 141-149.
- [23] NICHOLS M E. Anticipating Paint Cracking: The Application of Fracture Mechanics to the Study of Paint Weathering[J]. *Journal of Coating Technology*, 2002, 74 (924): 39-46.
- [24] BOUCHET J, ROCHE A A, JACQUELIN E. How do Residual Stresses and Interphase Mechanical Properties Affect Practical Adhesion of Epoxy Diamine/Metallic Substrate Systems[J]. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 2002, 16(12): 1603-1623.
- [25] LEE S S. Analysis of Interface Crack in Polymer Liner Subjected to Hygrothermal Stress[J]. *Key Engineering Materials*, 2006, 324-325: 1249-1252.
- [26] OCHSA H, VOGELSANG J. Effect of Temperature Cycles on Impedance Spectra of Barrier Coatings under Immersion Conditions[J]. *Electrochimica Acta*, 2004, 49 (17/18): 2973-2980.
- [27] BIERWAGENA G P, HE L, LI J, et al. Studies of a New Accelerated Evaluation Method for Coating Corrosion Resistance-thermal Cycling Testing[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2000, 39(1): 67-78.
- [28] 刘文挺, 李玉海, 陈群志. 飞机结构腐蚀部位涂层加速试验环境谱研究[J]. *北京航空航天大学学报*, 2002, 28(1): 109.
- [29] SU Q, ALLAHAR K N, BIERWAGEN G P. Application of Embedded Sensors in the Thermal Cycling of Organic Coatings[J]. *Corrosion Science*, 2008, 50(8): 2381-2389.
- [30] 骆晨, 蔡健平, 陈亚争, 等. 外加应变对航空有机涂层防护性能的影响[J]. *材料工程*, 2014(5): 1-6.
- [31] 骆晨, 蔡健平, 董春蕾, 等. 外加应变对航空有机涂层损伤规律的影响[J]. *北京科技大学学报*, 2014, 36(5): 656-668.
- [32] 骆晨, 蔡健平, 许广兴, 等. 航空有机涂层在户内加速试验与户外暴露中的损伤等效关系[J]. *航空学报*, 2014, 35(6): 1750-1758.
- [33] PENG Q. An Exploration of Positron Annihilation Spectroscopy as a New Evaluation Tool for Structure Steel Coatings[D]. Missouri-Kansas City: University of Missouri-Kansas City, 2003.
- [34] BAUER D R. Global Exposure Models for Automotive Coating Photo-oxidation[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2000, 69(3): 297-306.
- [35] GUSEVA O, BRUNNER S, RICHNER P. Service Life Prediction for Aircraft Coating[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2003, 82(1): 1-13.
- [36] USMANI A M, DONLEY M. Aircraft-coating Weathering Studies by Analytical Methods[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2002, 86(2): 294-313.
- [37] BIERWAGEN G, TALLMAN D, LI J, et al. EIS Studies of Coated Metals in Accelerated Exposure[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2003, 46(2): 148-157.