

航空用氟聚氨酯涂层加速老化试验研究

Study on Accelerated Aging Test of Containing Fluorine Polyurethane Topcoat Applied in Aircraft

孙志华¹, 章 妮², 蔡建平¹, 刘 明¹, 陆 峰¹, 陶春虎¹
(1 北京航空材料研究院, 北京 100095; 2 北京航空航天大学
材料科学与工程学院, 北京 100191)

SUN Zhi-hua¹, ZHANG Ni², CAI Jian-ping¹, LIU Ming¹, LU Feng¹, TAO Chun-hu¹

(1 Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China;

2 School of Materials Science and Engineering, Beihang University, Beijing 100191, China)

摘要: 选用飞机上广泛使用的氟聚氨酯蒙皮涂层, 采用电化学交流阻抗技术(EIS) 对其在加速老化试验过程中的阻抗变化进行了原位测试, 分析了其腐蚀失效的特征。研究表明, 氟聚氨酯涂层的缺陷较少, 涂层可以很好地将腐蚀性介质阻挡在外, 保护金属基体免受腐蚀破坏, 此时涂层相当于一个纯电容。随着加速老化试验的进行, 氟聚氨酯蒙皮涂层的失光率和色差变化较小, 引起涂层体系失效的主要原因还是发生在涂层/ 金属界面的电化学反应。加速老化试验进行 1680h 后, 氟聚氨酯蒙皮涂层的电化学交流阻抗谱上仍然显示的是纯电容性质, 而且由等效电路计算出此时的涂层电容仍然很小, 说明此时氟聚氨酯磁漆仍起着很好的保护基体的作用。与只喷涂锌黄丙烯酸聚氨酯底漆而没有氟聚氨酯面层的试样的加速老化试验结果比较可知, 氟聚氨酯面漆可以有效提高底层抗老化和失效性能。

关键词: 氟聚氨酯涂层; 加速老化试验; 电化学阻抗变化; 失效特征

中图分类号: TG174.4 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2009)10-0057-04

Abstract: The electrochemical impedance varieties of containing fluorine polyurethane topcoat in aircraft during accelerated aging test were studied by means of electrochemical impedance spectroscopy (EIS), and the corrosive failure behavior of the coatings was also investigated. It has been found that the topcoat acts as a pure capacitance before the aging test and can insolate the corrosive media. With the aging time, there is little change of brightness loss and color difference. After 1680h of exposure to the test, the EIS of the topcoat also shows a pure capacitance, and the capacitance calculated according to the equivalent circuit is also very small. It indicates that the topcoat can provide significant protection to aluminum alloy substrate. Comparing with the result of zinc yellow polypropylene primer coated aluminum alloy without the topcoat, the topcoat can improve the anti-aging property greatly.

Key words: fluorine polyurethane topcoat; accelerated degradation test; EIS; failure characteristic

军用飞机及其他武器装备广泛采用有机涂层体系来达到防腐蚀、提高使用寿命和日历寿命的目的^[1-3]。在服役过程中由于湿热、热冲击、紫外线、盐雾、污染物(如 SO₂ 等)、低温疲劳载荷及外来物(如沙尘)撞击等因素的作用, 涂层本身的物理和化学性质将不断变坏、老化失效。由于电化学阻抗谱(EIS)技术只是向被测体系施加一个小振幅的正弦交变信号, 对体系的破坏作用甚小, 可以对样品反复进行长时间的测试而不改变样品的性质, 从而能在不同频率范围内分别得到溶液电阻、涂层电阻、涂层电容和界面双电层电容等涂层性能及涂层失效过程的有关信息, 因此, EIS 是评价涂层保护性能的热门技术之

—[4-8]。本研究针对航空用氟聚氨酯蒙皮涂层, 进行了实验室加速老化试验, 并在试验期间跟踪检测了涂层失光率和色差的变化, 采用 EIS 技术对加速老化试验过程中涂层阻抗的变化进行原位测试, 分析了其腐蚀失效的特征, 从而为进一步研究防护机理以及涂层性能评价提供技术依据。

1 实验方法

选用目前飞机上广泛使用的铝合金有机涂层体系, 试样基体选用 7B04 T74 铝合金板材, 其化学成分(质量分数/%) 为 Zn 5.0~6.5, Mg 1.8~2.8, Cu 1.4

~ 2.0, Mn 0.2~ 0.6, Cr 0.1~ 0.25, Fe 0.05~ 0.25, Si 0.1, Al Bal。试样根据 HB/Z 233-93《铝及铝合金硫酸阳极氧化工艺》^[9]进行阳极化。为保证涂层和基体之间的结合力,氧化后的试样在 24h 内喷涂 TB06-9 锌黄丙烯酸聚氨酯底漆。室温下干燥后,喷涂 TS96-71 氟聚氨酯面漆,厚度控制在 60 μ m 左右。

氟聚氨酯涂层具有较好的抗老化性能,其老化失效机理与其分子结构及引起老化的环境因素密切相关,温度、湿度、盐雾等因素对其老化有一定影响,但光辐射(主要是紫外线)往往起着决定性的作用^[4]。为了加速涂层体系的破坏过程,研究其失效特征,制定了如下的加速老化环境谱:首先在 Q-Panel 公司的 QUV/SPRAY 紫外老化箱进行紫外老化试验一周,试验参数为:8h 光照/60℃+ 4h 加湿/50℃,再在 CCT 型 Q-FOG 盐雾箱中进行循环盐雾试验一周,试验参数为:2h 盐雾(3.5% NaCl)/35℃+ 1.5h 干燥/60℃+ 0.5h 干燥/40℃+ 1h 保湿/45℃(RH 为 100%)如此循环进行。定期或不定期的取样,对试样进行测定。

失光率采用 KGZ-IB 光泽度仪,按 GB1743-79《漆膜光泽测定法》^[10]检测涂层表面 60°的光泽度的变化,按 GB/T 1766《色漆和清漆 涂层老化的评级方法》^[11]计算出失光率,进而得出涂层失光率与加速时间的对应关系。色差采用 SG-80 色彩色差计,按 GB/T 11186.2《涂膜颜色的测量方法 第二部分 颜色测量》^[12]进行测量,采用 CIE1976 L* a* b* 表色系统,色差表示按 GB/T 11186.3《涂膜颜色的测量方法 第三部分 色差计算》^[13]计算。涂层变色等级按 GB/T 1766^[10]分为 0-5 级,其中 0 级为无变色,5 级严重变色。

采用 Ametek 公司的 Princeton Applied Research M273A 恒电位仪和 PAR M5210 锁相放大器进行 EIS 测试,测试面积为 10cm²,腐蚀介质为 3.5% NaCl 溶液。采用三电极体系,参比电极为饱和甘汞电极(SCE),辅助电极为石墨电极,测定频率范围为 10⁻²~ 10⁵ Hz,测量信号幅值为 20mV 的正弦波。为了获得稳定的谱图,测试前试样先在腐蚀介质中预浸泡约 20min。

2 结果与讨论

2.1 涂层失光率的变化

图 1 为涂层试样表面失光率随加速老化时间变化趋势,由图 1 可见失光率随加速老化时间的增加不断增大,但根据 GB/T 1766,1680h 试验后,其光泽度的变化均属于不失光或是轻微失光的范围内。

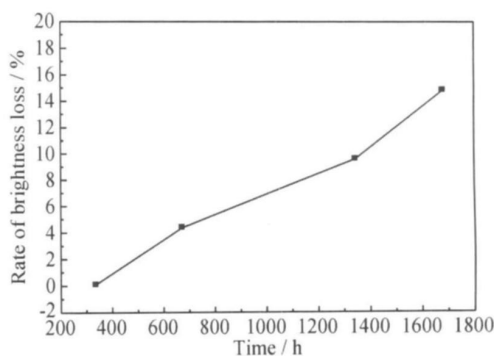


图 1 涂层试样表面失光率随加速老化时间的变化

Fig. 1 Variety of brightness loss with aging time of painted specimen

2.2 涂层的色差变化

按 GB/T 11186.2 测定涂层试样老化前与老化后的颜色,并按 GB/T 11186.3 计算出色差,图 2 为氟聚氨酯涂层试样的色差随加速老化试验时间增加的变化规律,可见,随着加速老化试验时间的增加,色差逐渐增大,但根据 GB/T 1766,氟聚氨酯涂层试样 1680h 试验后,颜色变化程度属于不变色。

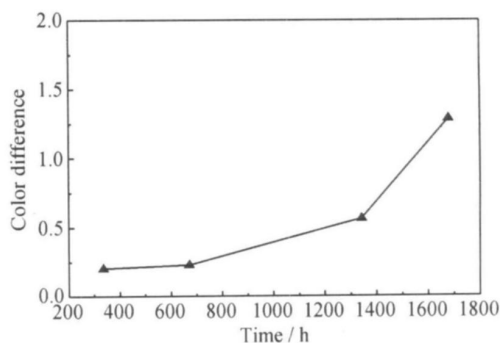


图 2 涂层试样表面色差随加速老化时间的变化

Fig. 2 Variety of rate of color difference with aging time of painted specimen

可见,随着加速老化试验的进行,氟聚氨酯涂层的物理性能变化比较小,引起涂层体系失效的主要原因还是发生在涂层/金属界面的电化学反应。

2.3 EIS 测试

图 3 为氟聚氨酯涂层试样加速老化试验前及不同加速老化时间后的电化学阻抗谱,可见,加速老化试验 1680h 后,电化学阻抗谱上观察到的仍是纯电容性质,相角在很宽频率范围内接近为 90°,而且其低频阻抗值也相当高(> 10¹⁰ Ω·cm²),可见,氟聚氨酯涂层对水分的隔离效果很好,能很好地保护基体免受腐蚀破坏。此时的等效电路可以由图 4 来表示,其中: R_s 表示溶液电阻; C_c 表示涂层电容; R_p 表示涂层微孔电阻。

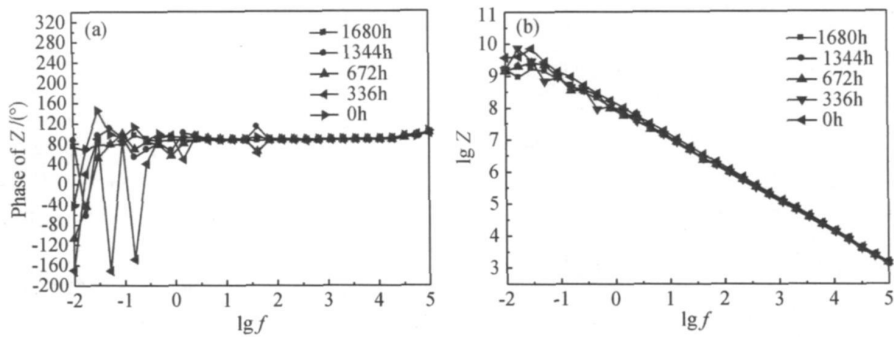


图 3 涂层试样加速老化试验前及不同加速老化时间后的电化学阻抗谱

(a) 相位角的变化; (b) 阻抗的变化

Fig. 3 EIS Bode graph after different exposure period to aging test of painted specimens

(a) phase angle varieties; (b) impedance varieties

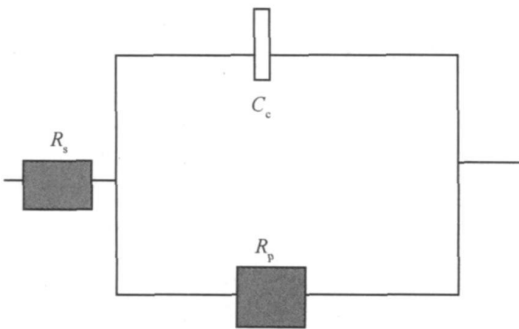


图 4 涂层试样加速老化试验交流阻抗谱等效电路

Fig. 4 Equivalent circuit of painted specimen after aging test

从图 3 可以看到, 氟聚氨酯涂层相当于一个纯电容, 因此求解涂层电阻会有很大误差, 但是却可以由等效电路准确的计算出涂层电容(见表 1), 可见氟聚氨酯涂层的电容值很小(约为 10^{-10} F/cm^2), 符合有机涂层的介电常数低的性质。随着腐蚀时间的延长, 涂层电容逐渐增大, 说明电解质渗入有机涂层的程度逐渐增大, 表明随着腐蚀时间的延长, 涂层中的缺陷增多, 涂层对介质的屏蔽作用变得越来越弱, 腐蚀介质穿过涂层变得越来越容易。加速老化试验 1680h 后, 电化学交流阻抗谱上仍然显示的是纯电容性质, 而且由等效电路计算出此时的涂层电容仍然很小, 说明此

表 1 加速老化不同时间的涂层电容

Table 1 Capacity value of painted specimen after different aging time

| Time/h | 0 | 336 | 672 | 1344 | 1680 |
|---|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| $C_c / (\text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$ | 1.026×10^{-10} | 1.191×10^{-10} | 1.228×10^{-10} | 1.453×10^{-10} | 1.461×10^{-10} |

时氟聚氨酯涂层仍起着很好的保护基体的作用。

只喷涂锌黄丙烯酸聚氨酯底漆的试样的测试结果见图 4, 可见锌黄丙烯酸聚氨酯底漆的涂层试样加速老化 336h 后, 电化学阻抗谱已呈现两个时间常数的特征, 并且在低频部分, 曲线中应该出现直线平台的区域出现了一条斜线, 其斜率大约为 -0.5 。根据张鉴清^[14-17]等人的研究, 说明水已经进入涂层内部, 但涂层内防腐颜料锌铬黄离子遇水发生水解反应的产物能将基体钝化, 保护基体免受腐蚀, 经过 336h 电解液已渗透到涂层/基底的界面, 并在界面区形成腐蚀反应微电池后, 测得电化学阻抗谱表现为两个时间常数, 并且在低频部分应该出现直线平台的区域出现了一条斜线。

与只喷涂锌黄丙烯酸聚氨酯试样的加速老化试验结果比较可知, 氟聚氨酯面漆可以有效提高底涂层抗老化和失效性能。这是由于双层有机涂层具有更加优

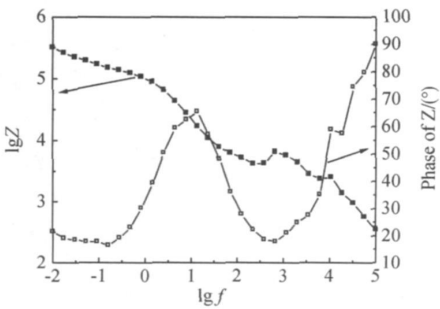


图 5 涂层试样加速老化试验 336h 后的电化学阻抗图

Fig. 5 EIS spectroscopy result after 336h exposure to aging test of painted samples

良的物理阻隔作用, 而且氟聚氨酯面漆具有良好的抗老化的功能, 因此在飞机上外表面涂层体系均为双层体系。

3 结论

(1) 随着加速老化试验的进行, 氟聚氨酯涂层的失光率和色差变化比较小, 引起涂层体系失效的主要原因还是发生在涂层/金属界面的电化学反应。

(2) 氟聚氨酯涂层试样涂层中的缺陷较少, 涂层相当于一个纯电容, 将腐蚀性介质阻挡在外, 保护基体免受腐蚀破坏。

(3) 加速老化试验 1680h 后, 氟聚氨酯涂层的电化学交流阻抗谱上仍然显示的是纯电容性质, 而且由等效电路计算出此时的涂层电容仍然很小, 说明此时氟聚氨酯涂层仍起着很好的保护基体的作用。

(4) 与只喷涂锌黄丙烯酸聚氨酯有机层试样加速老化试验结果比较可知, 氟聚氨酯面漆可以有效提高底涂层抗老化和失效性能。

参考文献

- [1] 陈群志, 刘文琰, 陈志伟, 等. 腐蚀环境下飞机结构日历寿命研究现状与关键技术问题[J]. 中国安全科学学报, 2000, 10(3): 42-47.
- [2] 刘文琰, 李玉海, 陈群志, 等. 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): 109-112.
- [3] 宋恩鹏, 刘文琰, 杨旭. 飞机内部腐蚀关键部位加速试验环境谱研究[J]. 航空学报, 2006, 27(4): 643-649.
- [4] 罗振华, 姚珮, 蔡健平, 等. 有机涂层性能评价技术研究进展[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2004, 16(5): 314-317.
- [5] 张金涛, 胡吉明, 张鉴清, 等. 有机涂层的现代研究方法[J]. 材料科学与工程学报, 2003, 21(5): 763-768.
- [6] HINDERLITER B R, CROLL S G, TALLMAN D E, et al. Interpretation of EIS data from accelerated exposure of coated metals based on modeling of coating physical properties[J]. Electrochimica Acta, 2006, 5: 4505-4515.

- [7] DAROWICKI K, SLEPSKI P, SZOCINSKI M. Application of the dynamic EIS to investigation of transport within organic coatings[J]. Progress in Organic Coatings, 2005, 52: 306-310.
- [8] BIERWAGEN G, TALLMAN D, HE J, et al. EIS studies of coated metals in accelerated exposure[J]. Progress in Organic Coatings, 2003, 46: 148-157.
- [9] HB/Z 233-93, 铝及铝合金硫酸阳极氧化工艺[S].
- [10] GB1743-79, 漆膜光泽测定法[S].
- [11] GB/T 1766, 色漆和清漆涂层老化的评级方法[S].
- [12] GB/T 11186.2, 涂膜颜色的测量方法 第二部分 颜色测量[S].
- [13] GB/T 11186.3, 涂膜颜色的测量方法 第三部分 色差计算[S].
- [14] 张鉴清, 曹楚南. 电化学阻抗谱方法研究评价有机涂层[J]. 腐蚀与防护, 1998, 19(3): 99-104.
- [15] ZHANG J T, HU J M, ZHANG J Q, et al. Studies of impedance models and water transport behaviors of polypropylene coated metals in NaCl solution[J]. Progress in Organic Coatings, 2004, 49: 293-301.
- [16] HU J M, ZHANG J T, ZHANG J Q, et al. Determination of water uptake and diffusion of Cl^- ion in epoxy primer on aluminum alloys in NaCl solution by electrochemical impedance spectroscopy[J]. Progress in Organic Coatings, 2003, 46: 273-279.
- [17] ZHANG J T, HU J M, ZHANG J Q, et al. Studies of water transport behavior and impedance models of epoxy-coated metals in NaCl solution by EIS[J]. Progress in Organic Coatings, 2004, 51: 145-151.

基金项目: 武器装备预研基金项目(51412060305HK5104); 国防科技工业技术基础项目(H052006A006); 航空基础科学基金资助项目(05121002)

收稿日期: 2008-10-15; 修订日期: 2009-07-05

作者简介: 孙志华(1969—), 女, 高级工程师, 硕士, 主要从事飞机材料及涂层腐蚀性能评价和防护工艺研究, 联系地址: 北京 81 信箱 5 分箱(100095), E-mail: zhihuasun2002@yahoo.com.cn

中国力学学会学术大会'2009 成功召开

2009 年 8 月 24-26 日, 中国力学学会学术大会'2009 在河南郑州国际会展中心召开。本次大会由中国科学技术协会和国家自然科学基金委指导, 中国力学学会和郑州大学主办, 郑州大学承办, 51 家高校和科研院所协办。来自全国高等院校、科研院所的 1800 余名专家学者欢聚一堂, 其中包括 16 位科学院和工程院院士, 20 余位大学校长和副校长, 共同交流探讨近两年我国力学各分支学科的研究进展。

8 月 24 日上午开幕式上, 河南省人民政府副省长宋璇涛、中国力学学会理事长李家春、国家自然科学基金委员会数理学部常务副主任汲培文、中国科协学会学术部副部长赵小敏、郑州大学校长申长雨分别在开幕式上致词。开幕式上还举行了颁奖仪式, 分别颁发了第六届周培源力学奖, 第十届、第十一届中国力学学会青年科技奖, 第七届全国周培源大学生力学竞赛个人奖、团体奖和组织奖。

其中大会报告 8 篇, 分会场报告 230 余篇, 专题研讨会报告 1400 余篇, 交流了几乎所有力学分支领域近两年的研究成果。

本次大会是继 2007 年“庆祝中国力学学会成立 50 周年大会暨中国力学学会学术大会'2007”之后, 力学界又一次规模空前的学术盛会。值得一提的是, 中国力学学会学术年会首次在京外召开, 郑州大学圆满完成了会务组织工作。大会的成功召开, 对进一步提升中国力学学会在中国力学界的凝聚力, 促进河南省力学学科发展将起到积极的推动作用。