

# 车辆装备有机涂层表面破损程度研究

徐安桃, 罗兵, 靳福, 许洪军

(军事交通学院, 天津 300161)

**摘要:** 选用了车辆装备广泛采用的军绿色有机涂层为研究对象, 根据实际服役过程中可能出现的不同情况, 模拟相应的有机涂层破损程度, 在 3.5% NaCl 溶液中进行电化学测试, 揭示了涂层破损程度的特点, 探讨了其影响因素, 为车辆装备有机涂层破损的现场检测提供一定的理论依据。

**关键词:** 军用车辆; 有机涂层; 腐蚀; 破损; 电化学阻抗谱

**中图分类号:** TB487; TJ765.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2011)23-0126-04

## Research on Damage Degree of Organic Coating on Vehicle Equipment

XU An-tao, LUO Bing, JIN Fu, XU Hong-jun

(Military Transportation University, Tianjin 300161, China)

**Abstract:** According to various situations in the process of active service, the corresponding damage severity of organic coatings was simulated using green organic coatings as object of research, which was widely used in military vehicle. Electrochemical test was carried out in 3.5% NaCl solution. The features of damage severity were revealed and some related influencing factors were discussed. The purpose was to provide theoretic basis for field test on the damaged coatings of military vehicle equipment.

**Key words:** military vehicle; organic coating; corrosion; damage; EIS

车辆有机涂层在实际服役过程中失效的主要形式之一是破损。由于运行过程中划伤、擦伤等机械损伤, 或者涂刷过程中形成的针孔、气泡等缺陷, 因而腐蚀介质很容易侵入, 结果导致损伤面积不断增大, 有机涂层的耐蚀性能进一步下降, 直到失去防护效果。导致涂层失效的主要因素有恶劣的服役环境、可溶性盐的侵蚀、涂层本身存在性能缺陷、基体金属表面处理欠佳等 4 种情况<sup>[1-4]</sup>。涂层因在自然环境中暴露而引起的涂层下机体金属的电化学腐蚀, 是引起涂层失效最重要的因素<sup>[5-6]</sup>, 因此, 可以通过使用等效电路法研究有机涂层表面缺陷的电化学本质, 拟合出 EIS(电化学阻抗谱)图形, 分析图形数据就可以实现现场对车辆装备涂层破损程度进行检测<sup>[7]</sup>。

## 1 有机涂层不同破损程度的模拟研究

### 1.1 有机涂层表面缺陷的电化学本质

车辆装备在实际服役过程中, 其有机涂层有 4 种

可能存在的状态, 见图 1, 针对不同状态的有机涂层,

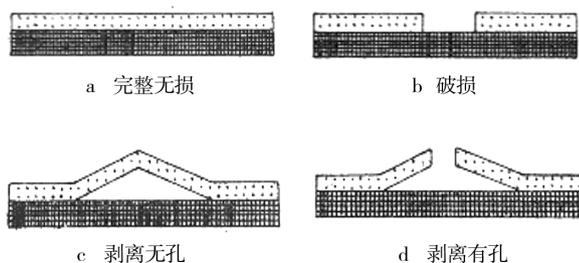


图 1 有机涂层破损程度可能存在的 4 种情况

Fig. 1 4 states of possible damage degree of organic coatings

其电化学等效电路, 见图 1。其中图 1a 为有机涂层完好状态, 图 1b 为出现剥离但金属基体未腐蚀状态, 图 1c 为出现破损或剥离, 并发生基体金属腐蚀状态<sup>[8]</sup>。

完整和破损涂层的交流阻抗等效电路见图 2,  $R_s$  为溶液电阻,  $R_f, C_f$  为涂层电阻和电容,  $C_d$  为涂层/金属界面双电层电容,  $W$  为 Warburg 阻抗,  $R_p$  为通过

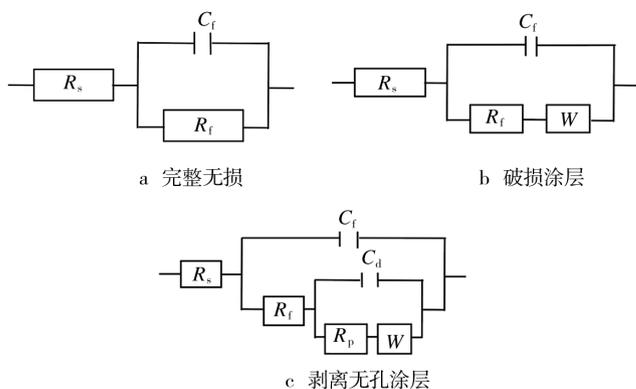


图2 不同状态有机涂层的电化学等效电路

Fig. 2 Electrochemical equivalent circuits of different damaged coatings

破损孔迁移的离子总电阻,极化电阻。 $R_f, C_f$ 反映了涂层阻挡电解质溶液穿透涂层的能力,是评价涂层耐腐蚀性能的重要参数,涂层信息主要反映在高频部分, $C_d$ 反映了金属/涂层界面反应的信息,亦即所发生的腐蚀电化学过程,由此可分析涂层添加剂的作用机理。 $R_p, C_d$ 反映了涂层破损处的电化学信息,用于了解在破损处缓蚀剂的作用机理和防锈能力的大小<sup>[9]</sup>。

## 1.2 实验方法

选取EQ2102军用车辆广泛使用的军绿色涂层,见图3,底漆为醇酸漆、环氧酯,面漆为醇酸-氨基烘

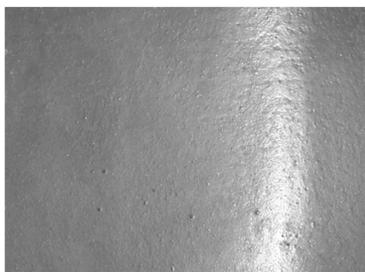


图3 军用车辆涂层试样

Fig. 3 Specimen on military vehicle coatings

漆,进行现场测试。仿照常用阻抗谱测试电解池,设计可用于实验室、现场测试的可移式装置,便于车辆平面与侧面涂层的测试,见图4,测试面积 $13\text{ cm}^2$ ,以3.5%的NaCl溶液为电介质。探头能将 $13\text{ cm}^2$ 待测涂层密封在电解池中。

根据车辆装备有机涂层破坏的特点,选用车辆装备有机涂层中具有代表性的军绿色有机涂层制备试



图4 用于现场与实验室测试的探头

Fig. 4 Test probe for coatings in field or laboratory

片,涂膜厚度 $90\text{ }\mu\text{m}$ ,模拟不同的破损程度,设计试片表面有机涂层上不同直径的破损孔,依次为 $\phi_1 = 0.90\text{ mm}, \phi_2 = 1.28\text{ mm}, \phi_3 = 1.82\text{ mm}, \phi_4 = 2.58\text{ mm}, \phi_5 = 2.88\text{ mm}$ 。

将内径为 $8\text{ cm}$ ,高为 $7\text{ cm}$ 的有机玻璃管粘结在涂装钢片样品(取自实车)上作为电解池,以破损涂装破钢片作为工作电极,试片的有效工作面积为 $13\text{ cm}^2$ ,饱和甘汞电极(SCE)为参比电极,辅助电极为宽 $10\text{ mm}$ 、长 $110\text{ mm}$ 的一定形状的钽钛合金。实验测试过程在室温下进行,温度为 $(20 \pm 3)^\circ\text{C}$ ,阻抗测量采用美国Para 2263电化学综合测试仪,测量频率范围为 $65\text{ kHz} \sim 65\text{ MHz}$ ,对数扫频,每倍频程8步,测量幅值为 $20\text{ mV}$ ,待实验体系的腐蚀电位趋向稳定,进行电化学阻抗谱技术(EIS)测试。用Origin7.0软件作图,数据解析采用Zsimpwin软件。

## 2 结果与讨论

### 2.1 电化学阻抗谱特征

定义有机涂层的破损程度系数 $K$ :

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

式中: $S_p$ 表示有机涂层的破损面积; $S$ 表示试片的有效面积。

车辆装备有机涂层不同的破损程度的电化学阻抗谱特征见图5,A,B,E呈现2个时间常数的特征,出现在高频端对应的时间常数来自于涂层电容 $C_c$ 及涂层表面微孔电阻 $R_{po}$ 的贡献,出现在低频端的时间常数与腐蚀反应电阻 $R_p$ 及双电容有关,说明电解质溶液是均匀地渗入涂层体系且界面的腐蚀电池是均匀分布的。

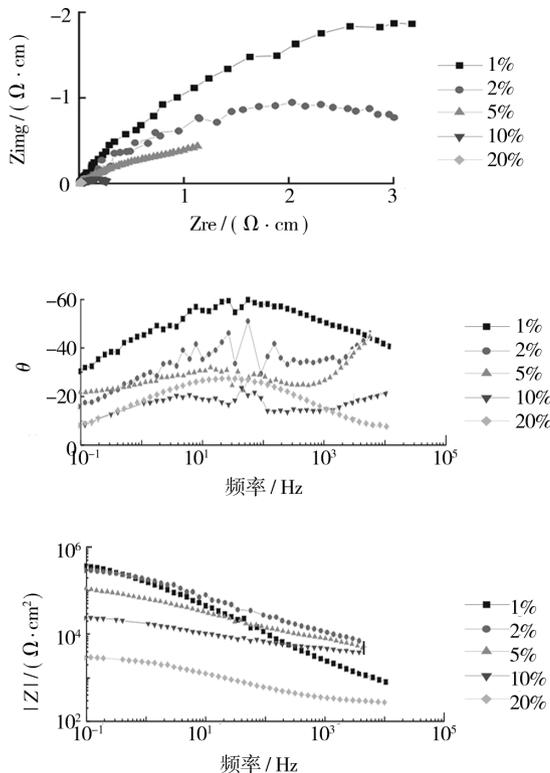


图5 不同破损程度涂层的电化学阻抗谱

Fig. 5 EIS of different damaged coatings

2.2 EIS 拟合结果

在有机涂层出现破损的情况下,当施加的激励信号频率较低时,涂层的容抗值大,而实验介质是导电性良好的 3.5%的 NaCl 溶液,  $R_s$  也很小,可以忽略,故图 2c 等效电路可简化为图 6 所示的等效电路。

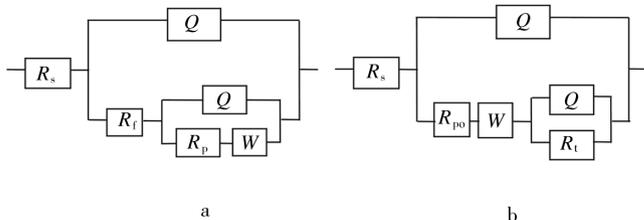


图6 有机涂层破损时简化的等效电路

Fig. 6 Simplified equivalent circuit of damaged coatings

对阻抗谱图形,采用 ZSimpWin 软件进行拟合,其中破损率为 1%,2%,5%,10%的涂层用图 6a 等效电路拟合,破损率为 20%的涂层用图 6b 等效电路拟合,结果见表 1,破损率为 5%的涂层拟合结果见图 7。经计算得出的  $K$  值见表 1。

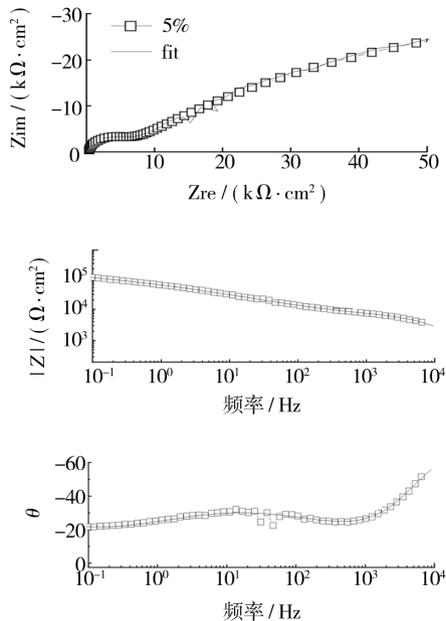


图7 破损率为 5% 的涂层拟合图形

Fig. 7 Fitted graphics of coating with damaged rate of 5%

表 1 解析阻抗谱测试数据所得的结果

Tab. 1 Analytical result of EIS test

序号	破损直径 $d/cm$	破损程度 系数 $K/\%$	$R_p / (k\Omega \cdot cm^2)$	$R_f / (k\Omega \cdot cm^2)$
A	0.41	1	5.49E3	534.6
B	0.57	2	4.01E3	8.90
C	0.91	5	1.09E3	5.32
D	1.29	10	98.38	4.29
E	3.63	20	55.72	3.25

对  $K$  的变化曲线进行拟合,见图 8,得到下列函数关系:

$$\log R_p = 0.556 - 1.693 \log K, r^2 = 0.984 \quad (1)$$

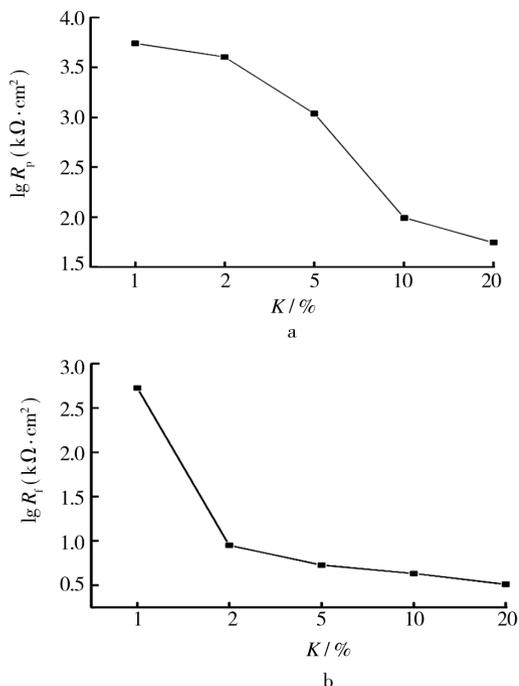
$$\log R_f = 0.817 - 1.438 \log K, r^2 = 0.951 \quad (2)$$

3 结论

1) 分析了车辆装备涂层失效影响因素,研究了涂层失效机理。

2) 设计研制了可用于车辆装备有机涂层防护性能现场与实验室电化学测试的探头。

3) 根据不同的破损特点设计了涂层不同的破损系数,并进行了电化学阻抗谱测试,研究结果表明:涂

图8  $\log R_p$ ,  $\log R_i$  相对  $K$  的变化曲线Fig. 8 Changing curve of  $\log R_p$ ,  $\log R_i$  vs  $K$ 

层电阻  $R_i$  和极化电阻  $R_p$  取对数后与  $\log K$  均成线性关系, 并由此可以判定涂层的破损程度, 该方法为现场测试提供了一定的理论依据。

(上接第 72 页)

#### 参考文献:

- [1] GB/T 2000.1-2002, 标准化工作指南 第 1 部分: 标准化和相关活动的通用词汇[S].
- [2] GB/T 13016-2009, 标准体系表编制原则和要求[S].
- [3] MIL-STD-1367, 系统和设备的包装、装卸、贮存和运输性大纲要求[S].
- [4] MIL-STD-2073, 国防部物资包装要求的编制和应用程序[S].
- [5] MIL-STD-2073-1, 国防部物资包装要求的编制和应用程序[S].
- [6] MIL-STD-2073-2, 包装要求代码[S].
- [7] MIL-STD-2073-1A, 国防部物资包装要求的编制和应用程序[S].
- [8] MIL-STD-2073-1B, 国防部物资包装要求的编制和应用程序[S].
- [9] MIL-STD-2073-2A, 包装要求代码[S].
- [10] MIL-STD-2073-2B, 包装要求代码[S].
- [11] MIL-STD-2073-1C, 国防部物资包装要求的编制和应用程序[S].

#### 参考文献:

- [1] HARUYAMA Shiro, ASARI Mitsuyori, TSURU Tooru, Impedance Characteristics During Degradation of Coated Steel[J]. The Electrochemical Society, 1987, 87(2):197-207.
- [2] 徐云海. 碳钢表面有机涂层破损程度的模拟研究[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2002, 14(4):99-104.
- [3] 吴丽蓉, 胡学文, 许崇武. 用 EIS 快速评估有机涂层防护性能的方法[J]. 腐蚀科学与防技术, 2000, 12(3):60-62.
- [4] 张志刚. 人工破损涂层的电化学阻抗谱研究[J]. 电化学, 2000, 6(4):473-477.
- [5] FBRBETH W, STRATMANN M. The Delamination of Polymeric Coatings from Electrogalvanized Steel-a Mechanistic Approach. part2: Delamination from a Defect Down to Steel[J]. Corrosion Science, 2001, 43(2):229-241.
- [6] FUNKE W. Toward a Unified View of the Mechanism Responsible for Paint Defects by Metallic Corrosion [J]. Ind Eng Chem Prod Res Dev, 1985, 24(3):343-347.
- [7] 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.
- [8] MANSFELD F. Use of EIS Spectroscopy for the Study of Corrosion Protection by Polymer Coatings[J]. Corrosion, 1993(49):726.
- [9] 宋诗哲. 腐蚀电化学研究方法[M]. 北京: 化学工业出版社, 1988.

- [12] MIL-STD-2073-2C, 包装要求代码[S].

- [13] MIL-STD-2073-1D, 军用物资包装规程[S].

- [14] MIL-STD-2073-1E, 军和物资包装规程[S].

- [15] 陈崇石. 美国军用包装标准综述[J]. 兵工标准化, 1990(2):37-40.

- [16] 李春田. 标准化概论[M]. 北京: 中国人民大学出版社, 2004.

- [17] 李春田. 标准化概论[M]. 北京: 中国人民大学出版社, 2004.

- [18] 中国标准化研究院. 国家标准体系建设研究[M]. 北京: 中国标准出版社, 2007.

- [19] 颜汝明, 杨宝忠. 军品包装系统工程[J]. 中国包装, 2004(3):104-105.

- [20] GJB 1181-1991, 军用装备包装、装卸、贮存和运输通用大纲[S].

- [21] GB/T 4892-2008, 硬质直方体运输包装尺寸系列[S].

- [22] GB/T 13201-1997, 圆柱体运输包装件尺寸系列[S].

- [23] GB/T 13757-1992, 袋类运输包装尺寸系列[S].