

吸波涂层失效因素研究

殷宗莲, 周学梅, 王俊芳

(西南技术工程研究所, 重庆 400039)

摘要:目的 研究吸波涂层因物理和化学损伤而导致的失效原因,用于评估吸波涂层的寿命,指导吸波涂层的功能结构优化,提高吸波涂层的使用寿命。方法 通过高低温振动双结合、加速人工老化试验等方法和分析涂层失效前后的微观形貌、组成元素,对导致吸波涂层失效的多种因素进行试验验证。结果 在固化阶段和高低温振动条件下,涂层因内应力变化导致开裂脱落;在紫外线照射和盐雾作用下,涂层因氧化和盐雾渗透导致粉化、鼓泡。结论 建立了吸波涂层失效体系及失效因子,得到影响涂层实效的因素主要为:涂层厚度、附着力、致密度、有机成膜物功能键特性、吸收剂氧化活性等。在吸波涂层设计中,应采用低交联度树脂,降低因固化反应带来的内应力增加;通过减薄增韧,提高涂层的耐高低温交变和振动性能;通过设计耐腐蚀屏蔽层和在表面涂覆高耐候保护层,提高吸波涂层在大气和介质腐蚀下的使用寿命。

关键词: 吸波涂层; 失效; 人工加速试验; 失效因素; 失效体系

中图分类号: TG174.46

文献标识码: A

文章编号: 1001-3660(2015)07-0076-05

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2015.07.014

Study on Factors Leading to Failure of Electromagnetic Wave Absorbing Coatings

YIN Zong-lian, ZHOU Xue-mei, WANG Jun-fang

(Southwest Technology and Engineering Research Institute, Chongqing 400039, China)

ABSTRACT: **Objective** To study reasons of failure of absorbing coatings caused by physical and chemical damages so as to evaluate and improve the lifetime and guide the functional optimization of absorbing coatings. **Methods** A series of tests such as high-low temperature vibration and accelerated aging test, micro-topography of coatings before and after damage, and elementary analysis were taken to confirm the factors leading to failure in absorbing performance. **Results** During the solidification and high-low temperature vibration test, the performance failure was due to cracking and peeling caused by the change of internal stress. Exposed to UV and salt fog, the performance failure was due to pulverization and bubbling caused by coating oxidation and permeation of salt and fog. **Conclusion** According to the experiment results, the absorbing coating failure system and factors were established. The major factors that influenced the performance of coatings included coating thickness, adhesive force, density, functional groups of organic film forming substance and oxidative activity of absorbents. During the design of absorbing coatings, resin of low crosslinking degree should be used to reduce internal stress caused by solidification. Tolerance of high-low temperature shift and vibration can be enhanced by decreasing thickness and increasing toughness. The lifetime of coatings under atmospheric and medium corrosive condition was prolonged by introduction of corrosion resisting shielding layer and high weatherability protection layer.

收稿日期: 2015-03-24; 修订日期: 2015-05-03

Received: 2015-03-24; Revised: 2015-05-03

作者简介: 殷宗莲(1965—),女,重庆人,工程师,主要从事环境试验与评价。

Biography: YIN Zong-lian(1965—),Female,from Chongqing,Engineer,Research focus: environmental test and evaluation.

KEY WORDS: absorbing coating; failure; accelerated aging experiment; failure factors; failure system

吸波涂层是通过吸收雷达波,使其发生能量衰减而减少雷达回波的一种特种功能材料,在装备的防护中发挥了重要作用。吸波涂层失效是指涂层由于长期暴露于自然环境下,或因装备训练使用过程中的人为原因等,导致涂层物理和化学性能衰变,全部或部分失去吸波性能。

吸波涂层由于结构组成、功能原理不同于常规防腐或其它防护涂层,国内针对吸波涂层的使用寿命开展的研究不多,积累的基础数据和使用经验较少^[1-4];国外重视对吸波涂层的失效分析和使用寿命研究,在此基础上,开发了系列电性能稳定或可快速修复的吸波涂料^[5-7]。

本文采集了因自然环境因素和人为因素造成的吸波涂层损伤样品,采用人工加速试验,对吸波涂层的失效损伤机理进行研究,得到吸波涂层的失效体系和失效因子,用于评估吸波涂层的寿命,指导吸波涂层的功能结构改进,以提高吸波涂层的使用寿命。

1 物理损伤的失效机理分析与试验验证

吸波涂层的厚度约为0.8~2.0 mm,属于厚浆型涂层,其物理损伤失效表现为,在涂层固化、振动、高低温交变和冲击等因素作用下,因应力释放造成的涂层开裂和剥落,从而导致吸波性能丧失^[8-11]。

1.1 涂层固化时收缩产生的内应力改变

涂层固化阶段产生的应力(σ)与拉伸模量(E)、涂层密度(ρ)的关系见式(1):

$$\sigma_{T,t_3} = \sigma_{s,t_3} + \sigma_{e,t_3} = E \left\{ (\rho_p - \rho_s) \cdot \left[\frac{\left(\frac{kC_{e,n}C_{e,o}x^2}{C_{e,o} - C_{e,n}} \right)^{A_2} \times 10^{B_2} - \left(\frac{x^2}{t_3} \right)^{A_3} \times 10^{B_3}}{\rho_p + \rho_e(\rho_p - \rho_s) \left(\frac{kC_{e,n}C_{e,o}x^2}{C_{e,o} - C_{e,n}} \right)^{A_2} \times 10^{B_2}} + \left(1 - \frac{1}{C_{e,n}kt_3 + 1} \right) \frac{\rho_e - \rho_p}{\rho_e} \right] \right\} \quad (1)$$

式中: E 为涂层的拉伸模量,MPa; $C_{e,n}$ 为溶剂的质量浓度,kg/kg; $C_{e,o}$ 为环氧质量浓度,kg/kg; ρ_s 为溶剂的密度,kg/m³; ρ_e 为刚产生凝胶时的涂层密度,kg/m³; ρ_p 为溶剂完全挥发后涂层的密度,kg/m³; A_2, B_2, A_3, B_3 分别为溶剂的扩散常数; x 为涂层厚度; t 为固化时间。

由式(1)可知:

1) 涂层的内应力与涂层的模量成正比,涂层的模量越大,内应力就越大;

2) 涂层固化的凝胶时间与固化反应的官能度相关,官能度越大,涂层凝胶时间越短,凝胶时的涂层密度越大,待涂层完全固化时,会导致涂层收缩度大,内应力增加;

3) 涂层的厚度越大、扩散系数越小,在凝胶时剩余的溶剂就越多,涂层的内应力就越大,随着涂层固化时间的增加,涂层的内应力增加。

1.2 振动、高低温交变产生的应力变化^[12]

吸波涂层为非均质材料,其应力与模量在振动和温度变化下的相互影响关系复杂,通过设计高低温、振动双结合加速试验方案,制作了一批附着力为3~25 MPa的吸波涂层样板,在20个试验周期后,对涂层的表面状态进行统计分析,得到附着力大小与涂层开裂、剥离的影响关系。

涂层外观状态如图1所示,试验结果见表1。

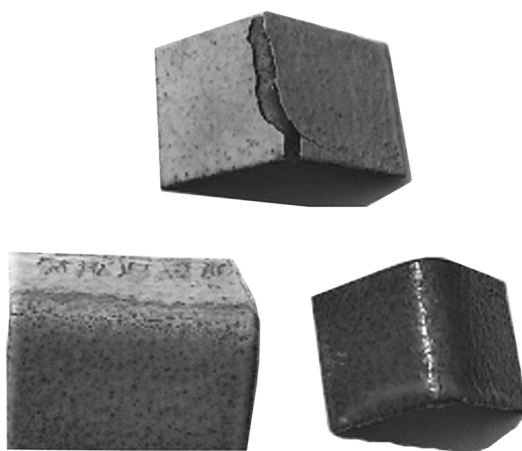


图1 高低温、振动双结合加速试验后的涂层状态
Fig.1 Status of coatings after high-low temperature and vibration accelerating test

由试验结果看出,附着力低于5 MPa的吸波涂层与基材的结合力较差,在薄基材上受到的振动和高低温冲击程度大,与基材发生了分离。附着力在10~16 MPa的吸波涂层刚性明显增强,冷热收缩加大,在厚基材上的变化不明显,在薄基材上则发生了涂层开裂。当涂层附着力超过17 MPa后,涂层内应力急剧增高,释放应力需求迫切,在外力和温度交变作用下发生开裂的程度大^[13]。

表1 加速试验后涂层表面状态统计分析

Tab.1 Statistical analysis of coating surface status after accelerating test

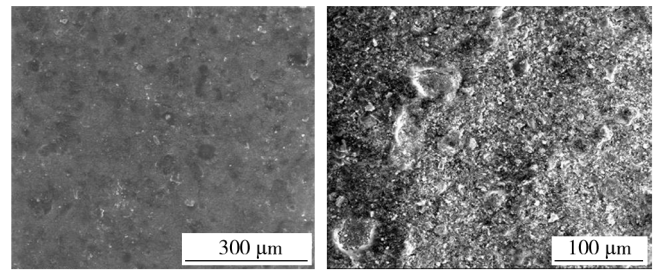
样板 编号	附着力 /MPa	基材材质、 厚度/mm	20个周期后涂层表面状态
1 [#]	3.2	马口铁板, 1 mm	与基材分离, 未脱落
2 [#]	3.7	钢板, 5 mm	与基材分离, 未脱落
3 [#]	4.6	钢板, 5 mm	与基材结合良好, 表面完整
4 [#]	5.4	马口铁板, 1 mm	与基材结合良好, 表面完整
5 [#]	6.1	钢板, 5 mm	与基材结合良好, 表面完整
6 [#]	6.8	马口铁板, 1 mm	与基材结合良好, 表面完整
7 [#]	7.9	钢板, 5 mm	与基材结合良好, 表面完整
8 [#]	8.5	马口铁板, 1 mm	与基材结合良好, 表面完整
9 [#]	8.2	钢板, 5 mm	与基材结合良好, 表面完整
10 [#]	9.6	钢板, 5 mm	与基材结合良好, 表面完整
11 [#]	11.4	马口铁板, 1 mm	涂层出现开裂
12 [#]	11.8	钢板, 5 mm	与基材结合良好, 表面完整
13 [#]	13.5	马口铁板, 1 mm	涂层出现开裂
14 [#]	16.7	钢板, 5 mm	涂层出现微裂纹
15 [#]	17.9	钢板, 5 mm	涂层出现微裂纹
16 [#]	22.1	钢板, 5 mm	涂层裂纹较大
17 [#]	23.2	马口铁板, 1 mm	涂层裂纹较大
18 [#]	24.4	钢板, 5 mm	涂层裂纹较大

2 化学损伤的失效机理分析与试验验证

吸波涂层化学损伤主要表现为涂层中的高分子成膜物、吸收剂等组分长期暴露于自然环境中,在紫外线、化学浸蚀等因素作用下,因老化、溶胀、鼓泡和锈蚀等而导致的失效。

2.1 紫外线对涂层老化的影响

吸波涂层中的有机物以环氧键、醚键、氨键、双键等形式存在,在紫外线波段有本征吸收峰,在紫外线照射下易发生断键后的氧化降解。比对了使用年限超过5 a,表面有粉化现象的吸波涂层与表面状态完好的吸波涂层的微观形貌和组成元素,如图2和图3所示^[14]。



a 完好表面

b 粉化后表面

图2 吸波涂层微观形貌

Fig.2 Micrograph of coatings after pulverization

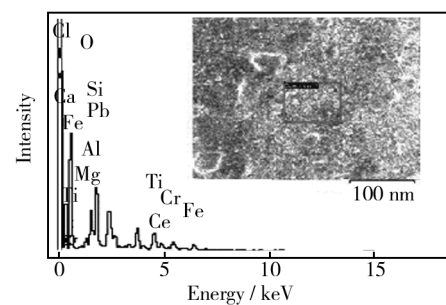
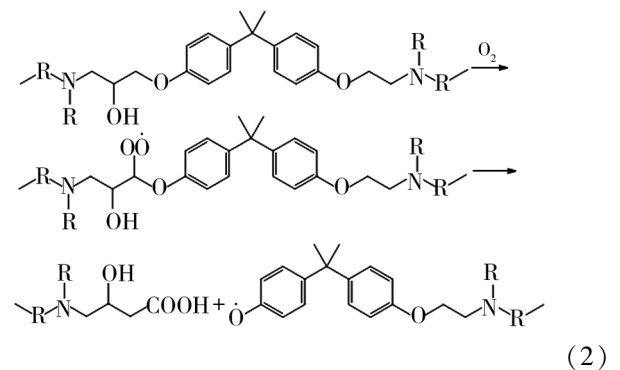


图3 失效吸波涂层表面元素组成分析

Fig.3 Element analysis of invalid absorbing coating surface

由图3可以看出,涂层中氧元素质量分数显著提高,达到53.80%,表明有机物中的组成物在降解后生成了新的小分子氧化物,致使涂层粉化,反应见式(2):



吸波涂层的电性能是吸波性能的重要指标,通常以介电常数进行表征。本次采集的吸波涂层样板采用了碳化硅吸收剂,分别对涂层粉化前后的电性能和吸收剂组成元素进行了对比测试,见表2和图4。

表2 吸收剂在涂层失效前后的电性能对比分析

Tab.2 Electrical comparison analysis of absorbing agents before and after losing efficacy

介电常数	27.5 GHz		35 GHz		40 GHz		75 GHz		85 GHz	
	e'	e''	e'	e''	e'	e''	e'	e''	e'	e''
失效前	9.9	2.8	8.7	2.7	7.3	2.6	4.1	1.9	3.4	1.8
失效后	10.5	2.5	8.5	2.4	7.7	2.9	4.0	1.7	3.8	1.9

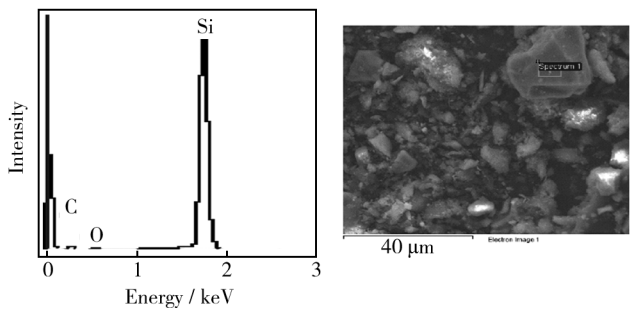


图 4 失效吸波涂层的吸收剂元素分析
Fig. 4 Elemental analysis of absorbing agents in invalid absorbing coating

从表 2 可以看出,由于碳化硅吸收剂的化学性能稳定,涂层粉化前后的介电常数变化不大;通过组成元素分析看出,氧元素含量基本无变化,表明没有产生新的氧化反应,涂层的吸波性能在涂层粉化后仍然有效。可以通过在涂层中加入紫外线吸收助剂,或者在吸波涂层表面涂覆聚氨酯类保护层的方式解决吸波涂层的粉化问题。

针对以上技术途径,开展了涂层的光老化加速试验验证,通过添加紫外线吸收助剂和在表面涂覆聚氨酯防护层,对不同吸波涂层样板的老化程度进行了试验,结果如图 5 所示^[15]。

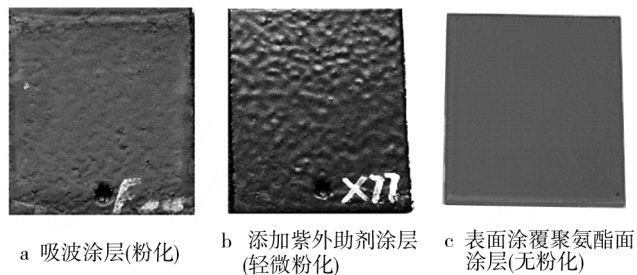


图 5 加速光老化试验后的涂层外观形貌
Fig. 5 Appearance of coatings after accelerating aging test

由验证试验结果看出,通过添加助剂和涂覆保护层,吸波涂层的粉化得到了有效抑制,为材料体系设计提供了重要的参考数据。

2.2 介质腐蚀对涂层失效性能的影响

大气中的水、酸性气体中的 SO_4^{2-} , 海水环境中的 Cl^- 通过涂层表面的微孔形成渗透体系进入到涂层内部,使涂层脱离了底层,产生鼓泡和锈蚀,如图 6 所示。

涂层表面孔隙率大小和层间结构排布紧密度是影响涂层起泡的重要因素。吸波涂层采用多层结构

设计,如图 7 所示。涂层表面和断面的微观形貌如图 8 所示。

可以看出,由于采用多层涂装工艺,会造成各喷涂工序间的溶剂挥发不充分,滞留的溶剂在涂层固化过程中形成贯穿性微孔,使腐蚀介质能够穿透涂层达到基材底部,在腐蚀介质渗透压较大的海南等地,发生鼓泡和锈蚀的可能性大。

通过在底胶中加入片状防腐填料,在基材底部形成致密的耐腐蚀屏蔽层,采用梯度式升温涂装工艺,加快溶剂的挥发,可有效减少涂层微孔的生成,提高

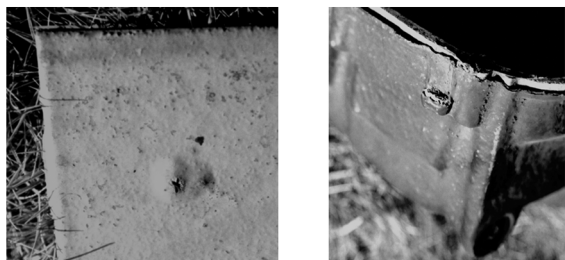


图 6 发生锈蚀和鼓泡的吸波涂层
Fig. 6 Absorbing coatings after corrosion and bubbling

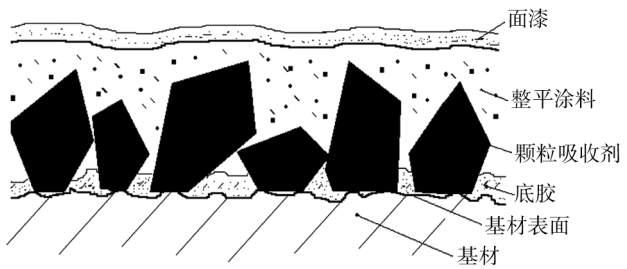


图 7 吸波涂层结构示意图
Fig. 7 Structure scheme of absorbing coating

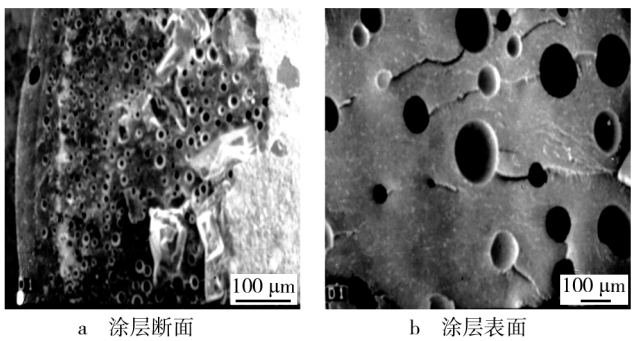


图 8 涂层断面和表面的微观形貌
Fig. 8 Section micrograph of coating and surface

防腐能力。应用此方案,对改进后的吸波涂层进行了加速中性盐雾试验,耐盐雾性能由原来的 400 h 提高到 1000 h,为后续新型吸波研究提供了技术思路和工艺改进技术方案。

3 吸波涂层失效体系建立

通过对吸波涂层因物理和化学损伤的失效机理分析,构建了失效因子和失效环境体系,如图 9 所示。

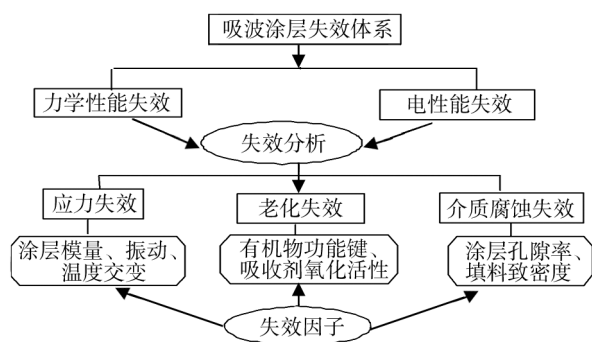


图9 吸波涂层的失效体系

Fig. 9 Failure system of absorbing coatings

由失效体系看出,吸波涂层的失效因子包括涂层厚度、致密度、附着力、粘接剂的功能键特性、吸收剂氧化活性等。在吸波涂层的设计中,需要综合考虑多种失效因素,通过性能优化,提高吸波涂层的使用寿命,延长维护周期^[16]。

4 结论

1) 吸波涂层是通过吸收雷达波,使其发生能量衰减而减少雷达回波的一种特种功能材料,厚度约为 0.8~2.0 mm,吸波涂层的失效表现为因内应力增大而导致的涂层开裂和脱落,因组成成分的化学变化而导致的涂层粉化、鼓泡和电性能下降。影响涂层应力增大的因素有涂层固化阶段的凝胶速度、使用过程中的振动和高低温交变。涂层的反应官能度越大,凝胶速度越快,涂层固化后的收缩程度越大,内应力增加;涂层的附着力越大,模量越大,内应力增大;在紫外线照射和介质腐蚀下,涂层中的环氧键、双键等因氧化降解,出现涂层粉化,大气中的 SO_4^{2-} ,海水环境中的 Cl^- 通过涂层表面的微孔形成渗透体系进入到涂层内部,使涂层脱离了底层产生鼓泡和锈蚀而导致电性能下降。

2) 针对吸波涂层的失效,采用理论计算、微观形貌特性参数分析与试验验证相结合的手段,系统研究

了吸波涂层的力学结构和化学组成对失效性能的影响,总结出涂层厚度、附着力、致密度、有机成膜物功能键特性、吸收剂氧化活性是主要影响因素。在吸波涂层设计中,应采用低交联度树脂,降低因固化反应带来的内应力增加;通过减薄增韧,提高涂层的耐高低温交变和振动性能;通过设计耐腐蚀屏蔽层和在表面涂覆高耐候保护层,提高吸波涂层在大气和介质腐蚀下的使用寿命。

3) 吸波涂层由于吸收剂含量高、厚度大,因此制造成本较高。通过研究吸波涂层的失效,优化涂层体系和结构,对提高其使用寿命,降低修复成本,确保吸波涂层在使用过程的稳定性和可靠性具有重要的意义。

参考文献

- [1] 陈宏辉,陈江. 新型材料在光电对抗中的应用[J]. 光电系统,2012(3):30—32.
CHEN Hong-ye, CHEN Jiang. Application of New Materials in Photoelectric Countermeasure[J]. Electronic and Electro-optical Systems, 2012(3):30—32.
- [2] 哈恩华,黄大庆. 新型轻质雷达吸波材料的应用研究及进展[J]. 材料工程,2006(3):55—59.
HA En-hua, HUANG Da-qing. Application Research and Prospects of New and Light Mass Radar Absorbing Materials[J]. Materials Engineering, 2006(3):55—59.
- [3] 姚俊,王小强. 航天用吸波材料的制备及研究进展[J]. 当代化工,2012,41(2):169—172.
YAO Jun, WANG Xiao-qiang. Preparation and Research Progress of Absorbing Materials in Aerospace[J]. Contemporary Chemical Industry, 2012,41(2):169—172.
- [4] 黄科,冯斌,邓京兰. 结构型吸波复合材料研究进展[J]. 高科技纤维及应用,2010,35(6):54—58.
HUANG Ke, FENG Bin, DENG Jing-lan. Research Progress of Structural Radar-absorbing Composite Materials[J]. Hi-tech Fiber & Application, 2010,35(6):54—58.
- [5] MOURITZ A P, BANNISTER M K, FALZON P J, et al. Review of Applications for Advanced Three-dimensional Fibertextile Composites[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 1999,30(12):1445—1461.
- [6] WOJKIEWICZ J L, FAUVEAUX S, REDON N, et al. High Electromagnetic Shielding Effectiveness of Polyaniline-polyurethane Composites in the Microwave Band[J]. International Journal of Applied Electromagnetics and Mechanics, 2004,19(4):203—206.

(下转第102页)

- ing Test Method Research [J]. The Shanghai Coatings, 2013, 51(8): 53—55.
- [11] 秦国治, 田志明. 防腐蚀技术及应用实例[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- QIN Guo-zhi, TIAN Zhi-ming. Anti-corrosion Technology and Application Examples[M]. Beijing: Chemistry Industry Press, 2002.
- [12] 文建国, 许求鑫. 环氧玻璃鳞片重防腐涂料[J]. 涂料工业, 1999, 29(6): 12—14.
- WEN Jian-guo, XU Qiu-xin. Epoxy Glass Flake Anticorrosive Coatings[J]. Paint & Coatings Industry, 1999, 29(6): 12—14.
- [13] RADHA, J C, RANGANATHAIAH, C. Effect of Hygrothermal Aging on the Diffusion of Seawater in Epoxy/Glass Composites Studied by Positron Lifetime Spectroscopy[J]. Polymer Composites, 2008, 29(2): 149—155.
- [14] 李明, 张海宽, 刘兰轩, 等. 环氧玻璃鳞片长效防腐玻璃的制备[J]. 上海涂料, 2012, 50(5): 4—6.
- LI Ming, ZHANG Hai-kuan, LIU Lan-xuan, et al. The Preparation of Epoxy Glass Flake Long-term Anti-corrosion Glass[J]. Shanghai Coatings, 2012, 50(5): 4—6.
- [15] 方健君, 沈海鹰, 王秀娟, 等. 海洋环境下耐阴极剥离重防腐涂层的研究[J]. 涂料工业, 2010, 40(10): 1—7.
- FANG Jian-jun, CHEN Hai-ying, WANG Xiu-juan, et al. Under the Ocean Environment, Heavy Anti-corrosion coating of Cathodic Disbonding of Research[J]. Paint & Coatings industry, 2010, 40(10): 1—7.

(上接第 80 页)

- [7] PETRA P, BHATTAEHARYYA A R, ANDREAS J. Morphology and Electrical Resistivity of Melt Mixed Blends of Polyethylene and Carbon Nanotube Filled Polycarbonate Polymer, 2003, 44: 8061—8069.
- [8] FLANAGAN M P, ZIKRY M, WALL J W, et al. An Experimental Investigation of High Velocity Impact and Penetration Failure Modes in Textile Composites[J]. Journal of Composite Materials, 1999, 33(12): 1080—1103.
- [9] 阿列克谢耶夫 A T. 隐身技术的物理学基础[M]. 北京: 兵器工业出版社, 2002.
- ALEKSEYEV A T. Foundations of Physics in Stealth Technology[M]. Beijing: Ordnance Industry Press, 2002.
- [10] 周志飏. 宽频吸波涂层的探索[J]. 材料导报, 2005, 11(19): 321—323.
- ZHOU Zhi-biao. Exploration on a Broad-band Radar-wave Absorbing Coating[J]. Materials Review, 2005, 11(19): 321—323.
- [11] 张泽洋, 刘祥萱, 张海丰. $\text{NiFe}_{1.98}\text{Nd}_{0.02}\text{O}_4$ -Fe 双层吸波涂层设计及制备[J]. 表面技术, 2014, 43(4): 119—123.
- ZHANG Ze-yang, LIU Xiang-xuan, ZHANG Hai-feng. Design and Preparation of Double-layer Microwave Absorbers based on Carbonyl Iron and $\text{NiFe}_{1.98}\text{Nd}_{0.02}\text{O}_4$ -Fe[J]. Surface Technology, 2014, 43(4): 119—123.
- [12] 刘海定, 曹旭东, 贺文海. 吸波涂层界面结合机理(I): 涂层力学性能影响因素分析[J]. 功能材料, 2007, 38(7): 1045—1048.
- LIU Hai-ding, CAO Xu-dong, HE Wen-hai. Study on the Interfacial Bonding Mechanism of Radar Absorbing coatings (I): the Factors Effect on Mechanical Properties[J]. Functional Materials, 2007, 38(7): 1045—1048.
- [13] 尹应跃, 魏晓红, 游敏. 粘涂层中的温度应力测试与分析[J]. 粘接, 2003, 24(4): 3—5.
- YIN Yin-gyue, WEI Xiao-hong, YOU Min. Measurement and Analysis of the Thermal Stress in Adhesive Coating[J]. Adhesion, 2003, 24(4): 3—5.
- [14] 杨春梅, 郑小玲, 余海洲. 环氧胶粘涂层中温度应力的有限元分析[J]. 三峡大学学报(自然科学版), 2004, 26(2): 160—162.
- YANG Chun-mei, ZHENG Xiao-ling, YU Hai-zhou. Finite Element Analysis of Inner Stress in Epoxy Adhesive Layer[J]. Journal of China Three Gorges University (Natural Sciences), 2004, 26(2): 160—162.
- [15] 张鹏, 王兆华. 丙烯酸树脂防腐蚀涂料及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
- ZHANG Peng, WANG Zhao-hua. Acrylic anti-corrosion Coatings and Application[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003.
- [16] 彭智慧, 曹茂盛. 雷达吸波材料设计理论与方法研究[J]. 航空材料学报, 2003, 23(3): 58—63.
- PENG Zhi-hui, CAO Mao-sheng. Progress in Design theory and Methods Research on Radar Absorbing Materials[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2003, 23(3): 58—63.