

# TC21 钛合金表面涂层体系在多因素综合加速试验条件下的老化规律研究

潘娇, 张骐, 葛玉麟, 高蒙, 孙志华, 杨丽媛, 闫巍

(中国航发北京航空材料研究院 中国航空发动机集团航空材料先进腐蚀与防护重点实验室, 北京 100095)

**摘要:** **目的** 研究 TC21 钛合金表面防护体系 (酸洗+环氧底漆+聚氨酯面漆) 在多因素协同加速试验条件下的表面性能变化规律。**方法** 利用一台海洋大气综合模拟试验装置, 在户内模拟热带岛礁海洋大气环境, 对经历各个加速试验周期后的试样进行外观拍照、光泽度测试、色差测试、光学显微拍照、以及电化学阻抗测试 (EIS), 并描述相关变化过程。**结果** 5 个周期的加速试验后, 试样表面涂层的失光率和色差分别达到 45.6% 和 4.36。涂层在 0.01 Hz 处的阻抗模值由初始的  $2.74 \times 10^{10} \Omega$  下降为  $6.21 \times 10^7 \Omega$ 。**结论** 经历 5 个周期的户内多因素综合加速试验的过程中, TC21 钛合金表面涂层体系的防护效果呈持续下降趋势, 但 5 周期后尚未完全失效。

**关键词:** 钛合金; 涂层; 多因素; 加速试验; 岛礁大气环境; 电化学阻抗

**DOI:** 10.7643/issn.1672-9242.2020.10.005

**中图分类号:** TJ04; TG174.4

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1672-9242(2020)10-0026-06

## Evolution Laws of Coated TC21 Titanium Alloy during the Indoor Multi-factor Comprehensive Accelerated Aging Test

PAN Qiao, ZHANG Qi, GE Yu-lin, GAO Meng, SUN Zhi-hua, YANG Li-yuan, YAN Wei

(Aero Engine Corporation of China 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:** The work aims to study the surface property evolution laws of coated TC21 titanium alloy specimens (acid pickling+ epoxy primer +polyurethane top-coat) during the indoor multi-factor comprehensive accelerated aging test. The marine atmosphere environment of tropical island reef was simulated indoors by a marine atmosphere comprehensive simulation test device. The samples after each accelerated test cycle were subject to appearance photo, gloss test, color difference test, optical micrograph and electrochemical impedance test (EIS), and the related change process was described. The glossiness loss rate and the chromatic aberration of the specimens after 5 cycles of accelerated test increased to 45.6% and 4.36, respectively. Additionally, the impedance magnitude of the coating at 0.01 Hz was changed from  $2.74 \times 10^{10} \Omega$  to  $6.21 \times 10^7 \Omega$ . The anti-corrosion ability of the TC21 titanium coating system is continuously decreasing during 5 cycles of indoor multi-factor comprehensive accelerated aging test, but does not completely fail after total 5 cycles of aging test.

收稿日期: 2020-03-06; 修订日期: 2020-04-04

Received: 2020-03-06; Revised: 2020-04-04

基金项目: “十三五”技术基础科研项目 (JSHS2016207A002-2)

Fund: Project “13th Five Year Plan” Basic Technology Research Project (JSHS2016207A002-2)

作者简介: 潘娇 (1988—), 男, 硕士, 工程师, 主要研究方向为腐蚀与防护、材料学。

Biography: PAN Qiao (1988—), Male, Master, Engineer, Research focus: corrosion and protection, material science.

accelerated aging test, but does not completely fail after total 5 cycles of aging test.

**KEY WORDS:** titanium alloy; coatings; multi-factor; accelerated test; island atmospheric environment; electrochemical impedance

从 20 世纪 50 年代开始,钛合金凭借其比强度高、耐腐蚀性好、耐高温等优点,在航空航天领域得到了迅速的发展<sup>[1-3]</sup>。TC21 钛合金 (Ti-6Al-2Sn-2Zr-2Mo-2Cr-0.2Si) 是我国自主研制的一种新型两相高强高韧高损伤容限型钛合金,具有优良的强度、塑性、韧性和低的裂纹扩展速率匹配,在飞机的起落架、基体链接件、发动机框架以及发动机舱隔板材料等方面得到了广泛应用<sup>[4-5]</sup>。虽然 TC21 钛合金本身电位较正 (+0.055 V),耐腐蚀性能较好,但钛合金在严酷的热带岛礁海洋大气环境条件下也存在应力腐蚀、点蚀等缺陷形式,而且与铝合金、镁合金、不锈钢等材料直接接触时,容易导致其他金属材料的电偶腐蚀,造成潜在的负面影响<sup>[6-7]</sup>。

为提高 TC21 钛合金在热带岛礁海洋大气服役环境中的适应能力,在其表面涂覆防护涂层是一种可行的方法<sup>[8-9]</sup>。目前,国内已有针对 TC21 钛合金在海洋大气环境中的防护涂层设计,但其抗腐蚀能力和老化失效行为尚未经过系统的考核验证<sup>[10-11]</sup>。文中采用自行研制的加速试验装置,对 TC21 钛合金酸洗+环氧底漆+聚氨酯面漆试样进行多因素综合模拟加速试验,并利用光泽度仪、色差仪、光学显微镜、电化学阻抗谱测试,对比试验各阶段的宏观变化、微观变化、以及电化学行为的差异,研究其涂层老化过程。

## 1 试验

### 1.1 材料和试样

TC21 钛合金表面防护工艺为酸洗+环氧底漆+聚氨酯面漆,其中环氧底漆厚度约为 30 μm,面漆厚度约为 50 μm。试样尺寸为 85 mm×50 mm×(6.0~6.2) mm。

### 1.2 主要仪器和设备

试验及分析检测过程中使用的主要仪器和设备包括自制的海洋大气室内综合模拟试验装置,可在单一试验区间内同时控制温度、湿度、紫外辐照强度、盐浓度、表面浸润时间等。检测设备包括数码相机、VHX 100 视屏显微镜、Potentiostat/Galvanostat M273A 恒电位仪。

### 1.3 方法

#### 1.3.1 户内综合模拟加速试验

选用的加速试验方法为控温、控湿、紫外辐照、预浸渍、吹风同步控制的多因素综合加速试验。加速试验谱是在参考热带岛礁大气环境因素数据的基础上建立,加速试验谱模块包括预浸渍、紫外辐照+恒温恒湿、吹风协同控制的过程,14 天为 1 个试验周期。相应的参数条件见表 1。

表 1 户内加速试验步骤与试验条件  
Tab.1 Steps and conditions of indoor accelerated aging test

试验阶段	试验步骤	试验参数	持续时间
1	预浸渍过程	NaCl 浓度: 3.5%; 时间: 5 min	
2	紫外辐照+恒温恒湿+吹风, 协同控制过程	宽带辐照强度: 80 W/m <sup>2</sup> @ 300~400 nm; 内部温度: (43±10)°C; 内部相对湿度: 95%±5%; 风速: 6 m/s; 时间: 25 min	14 d
3		返回	

#### 1.3.2 宏观形貌观察

加速试验过程中取出试样后,观察试样表面腐蚀产物情况,并用数码相机 NikonD50 记录试样宏观形貌变化。

#### 1.3.3 光泽度测量

参考 GB/T 9754—1988《色漆和面漆 不含金属颜料的色漆之 20°、60°、85°镜面光泽的测定》,检测涂层老化前后光泽度的变化。测量角度为 60°,利用式 (1) 计算涂层的失光率。测量试样表面三处不同位置的光泽度值,取平均数。试验采用的仪器是 micro-TRI-gloss 三角度光泽仪 (德国 BYK-Gardner

公司)。

$$G = \frac{A-B}{A} \times 100\% \quad (1)$$

式中:  $G$  为涂层失光率;  $A$ 、 $B$  分别为老化前、后的光泽度值。

#### 1.3.4 色差测量及分析

参考 GB/T 6749—1997《漆膜颜色表示方法》,检测空白试样和老化不同时间后涂层的颜色表示值,并利用式 (2) 计算色差值。测量试样表面三处不同位置的色差值,取平均数。试验采用的仪器是 Spectro-guide 45°/0°色差仪 (德国 BYK-Gardner 公

司)。测量角度为 45°，测量范围为 400~700 nm，光谱分辨率为 20 nm。

$$\Delta E = \sqrt{(L-L_0)^2 + (a-a_0)^2 + (b-b_0)^2} \quad (2)$$

式中： $\Delta E$  为色差值，表示颜色的变化， $L_0$ 、 $L$  分别为老化前、后的明度指数； $a_0$ 、 $b_0$  为涂层初始的色度指数； $a$ 、 $b$  为老化后涂层的色度指数。

### 1.3.5 微观形貌分析

用 VHX 100 视频显微镜对试样拍摄放大 500 倍的微观照片，记录微观形貌变化。

### 1.3.6 电化学阻抗测试

电化学阻抗测试系统由 PAR Potentiostat/Galvanostat M273A 恒电位仪和 M5210 锁相放大器组成，采用三电极体系，以饱和甘汞电极 (SCE) 为参比电极，铂电极为辅助电极。测试前试样在 3.5%NaCl 溶液中浸泡 10~20 min，待电位稳定后开始测量。测试激励信号为幅值 10 mV 的正弦波，频率范围为 10 mHz~100 kHz。测试后应用 ZSimpWin 软件对电化学阻抗谱进行拟合分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 宏观变化分析

TC21 钛合金涂层试样在加速试验各周期的宏观照片如图 1 所示。由图 1 可知，初始试样表面涂层呈

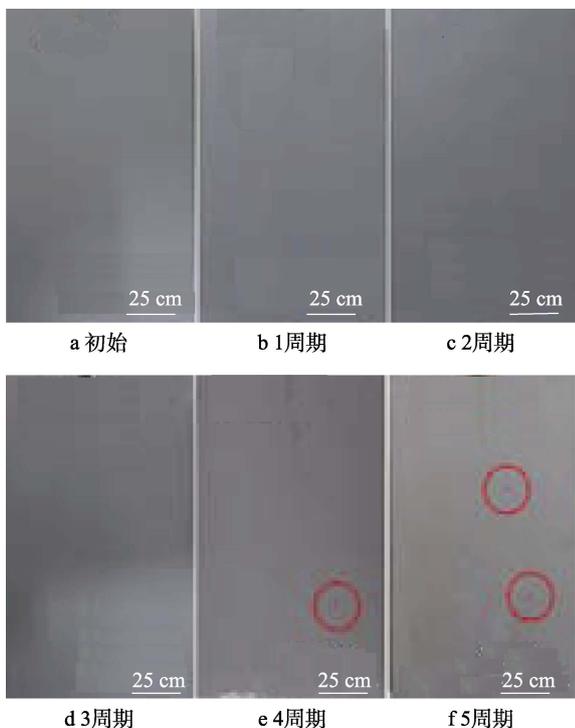


图 1 TC21 钛合金涂层试样宏观形貌照片  
Fig.1 Macro images of coated TC21 titanium alloy:  
a) original; b) 1 cycle; c) 2 cycles; d) 3 cycles; e) 4 cycles; f) 5 cycles

浅灰色,无明显的缺陷;经历 3 个周期的加速试验后,试样表面仍无明显的变化;经历 4 个周期的加速试验后,试样表面颜色有轻微改变,局部区域由浅灰色转变为灰白色,且可观察到一处涂层鼓泡破损;经历 5 个周期的加速试验后,试样表面颜色持续发白,且鼓泡数量也有所增加。由宏观形貌变化推断,TC21 钛合金涂层试样在经历 3 个周期的户内加速试验后,面漆涂层开始出现明显老化,而在 5 个周期后,老化程度进一步加剧。

TC21 钛合金涂层试样在加速试验各周期光泽度和失光率变化曲线如图 2 所示。由图 2 中的曲线特征可知,TC21 钛合金涂层试样在加速试验过程中的光泽度呈下降趋势。在经历 3 个周期的户内加速试验后,试样的光泽度有明显下降,平均失光率为 23.5%。经历 5 个周期的户内加速试验后,试样的平均失光率达到 45.6%。

TC21 钛合金涂层试样在加速试验各周期色差变化曲线如图 3 所示。由图 3 中的曲线特征可知,与初始试样相比,TC21 钛合金涂层试样在加速试验过程中的色差整体上呈上升趋势。经历 3 个加速试验周期

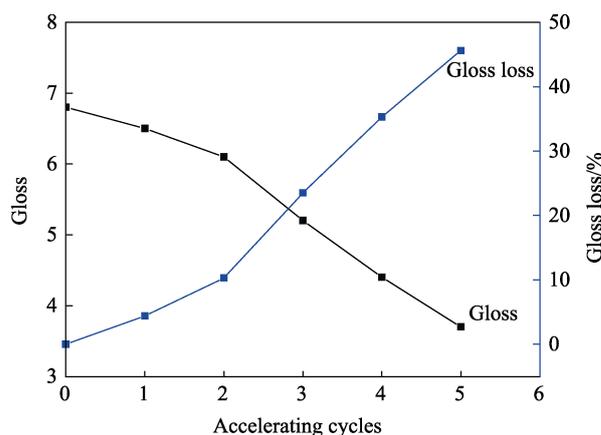


图 2 光泽度和失光率变化曲线  
Fig.2 Glossiness and gloss loss rate curve

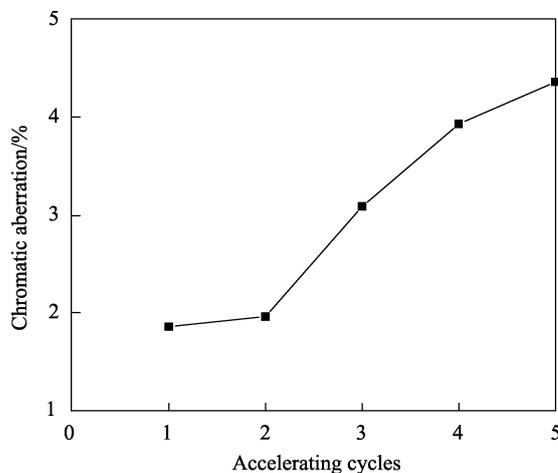


图 3 色差变化曲线  
Fig.3 Chromatic aberration curve

后, 色差变化曲线出现拐点, 平均色差值为 3.09, 反映出试样面漆颜色有一定程度的改变。经历 5 个加速试验周期后, 平均色差值达到 4.36, 说明试样面漆颜色变化程度持续增加。由此可推断, 在经历 3 个周期的加速试验后, 试样面漆局部区域开始出现明显的颜色变化, 而经历 5 个周期后, 颜色变化更为显著。

## 2.2 微观变化分析

TC21 钛合金涂层试样经历户内加速试验各个周期后放大 500 倍的微观形貌照片如图 4 所示。由图 4 可知, 初始试样的涂层表面相对平整, 但可观察到褶皱状的花纹形貌; 经历 2 个周期的户内加速试验后, 试样涂层表面并未观察到明显的变化; 3 个周期后, 试样涂层表面褶皱状花样形貌特征有所退化, 局部区域可观察到微坑; 4 个周期后, 试样涂层表面的微坑数量有明显增加, 且局部区域有杂质附着; 5 个周期后, 试样涂层表面的微坑数量和面积进一步增加, 可观察到较为明显的缺陷。由此可推断, 试样经历 3 个周期的户内加速试验后, 其局部区域的面漆已开始老

化, 而 5 个周期后, 面漆的老化程度进一步加深, 防护效果持续降低。

TC21 钛合金酸洗+环氧底漆+聚氨酯面漆试样涂层表面在初始状态、3 个周期、5 个周期加速试验后的 SEM 图像如图 5 所示。由图 5a 可知, 原始试样涂层表面孔隙率较小, 但形貌的平整程度较低, 涂层本身含有的主要元素 Ti、Si 等均均匀分布在试样表面。由图 5b 可知, 试样经历 3 个周期的加速试验后, 总体形貌无明显的变化, 但表面存在杂质附着, 涂层本身含有的主要元素 Ti 等仍然较为均匀地分布在表面, 另外 Cl 元素也相对均匀地分布在涂层表面。由图 5c 可知, 试样经历 5 个周期的加速试验后, 涂层表面局部区域可观察到岛状形貌以及之间的凹陷区域, 杂质元素较为集中地分布在凹陷之中, 涂层本身含有的主要元素 Ti 等仍然较为均匀地分布在表面。综上所述, 根据涂层表面成分变化信息可推断, 经过加速试验后, TC21 钛合金酸洗+环氧底漆+聚氨酯面漆试样涂层表面元素成分分布均匀, 外界的杂质元素容易聚集在涂层的凹陷区域。

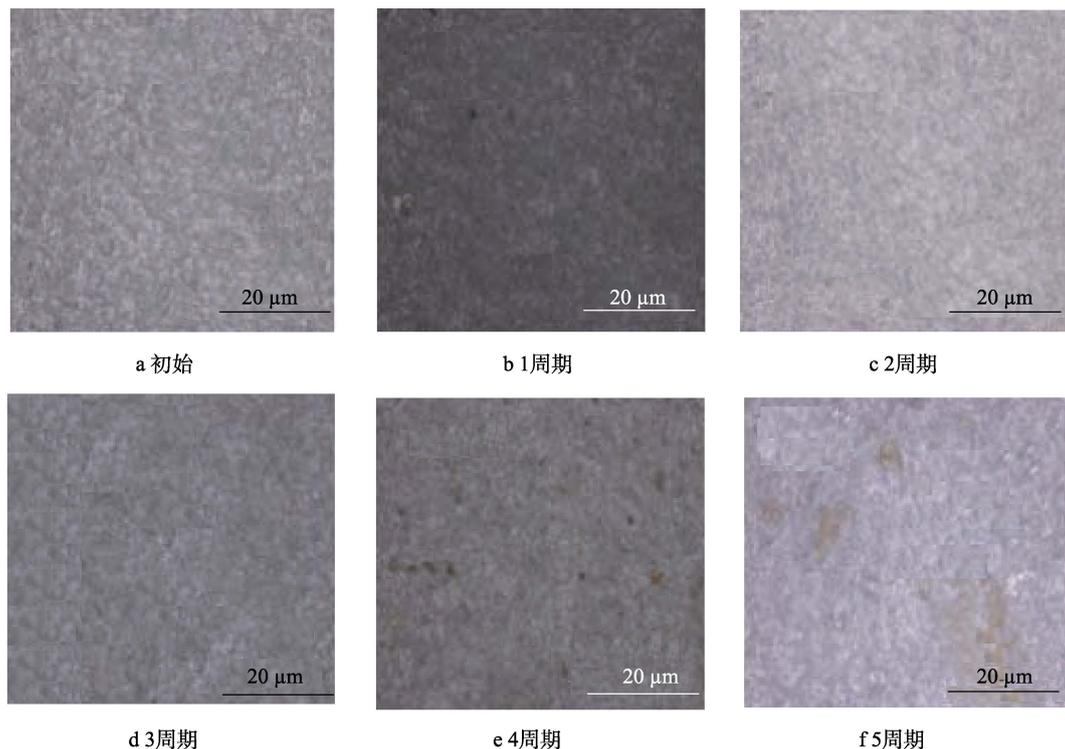
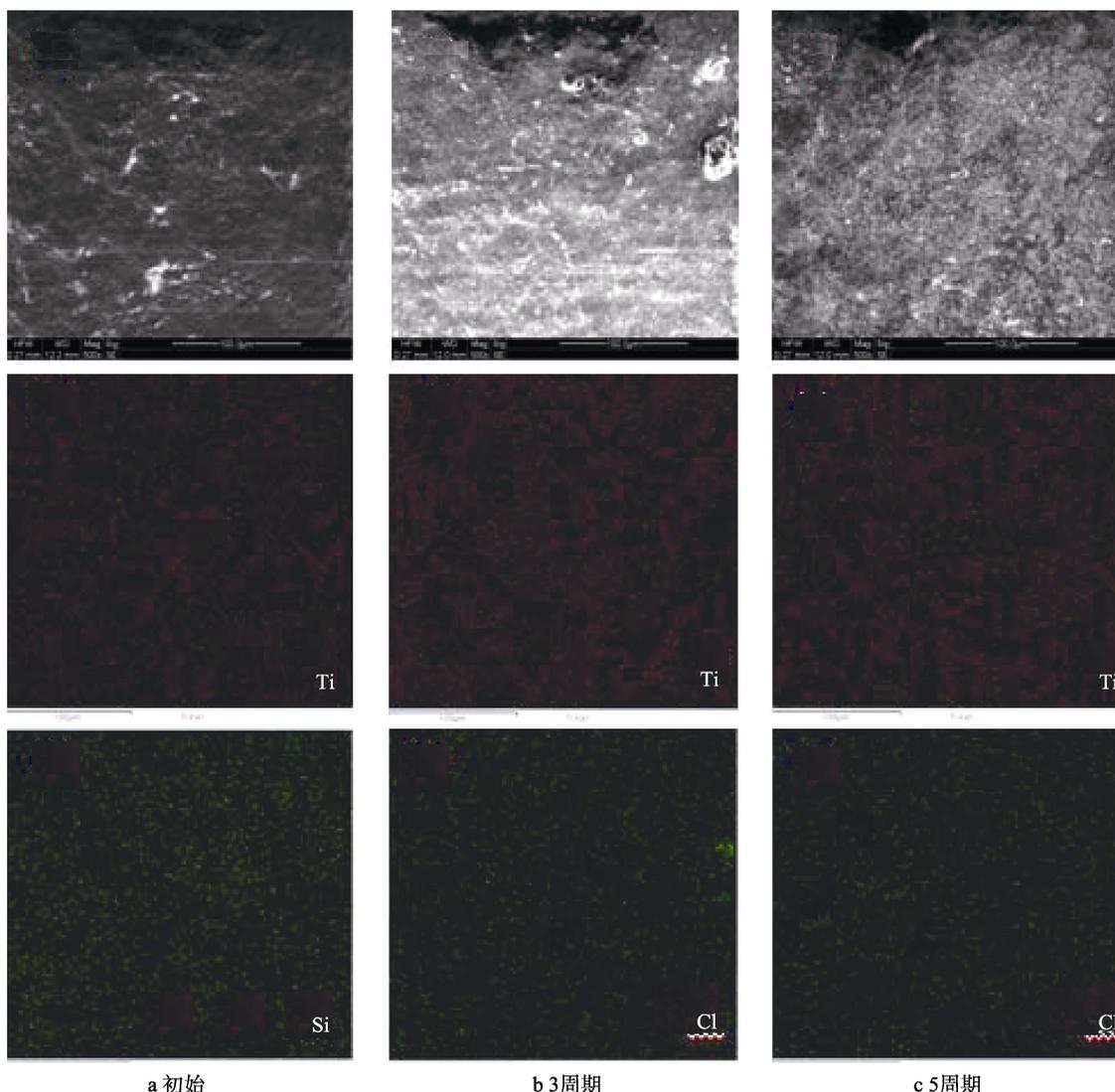


图 4 TC21 钛合金涂层试样微观形貌照片

Fig.4 Micro images of coated TC21 titanium alloy: a) original; b) 1 cycle; c) 2 cycles; d) 3 cycles; e) 4 cycles; f) 5 cycles

在潮湿的环境条件下, 水分子容易在面漆表面聚集, 并与聚合物分子链中的亲水基团发生反应。另外, 300~350 nm 范围内的紫外光能量高达 340~397 kJ/mol, 足以使大部分化学键断裂。因此当涂层暴露于紫外光下时, 紫外光能够诱发面漆的光氧化反应, 引起涂层失光、变色、粉化, 导致涂层内部结构损伤, 在局部区域造成微观缺陷, 加剧水分子、氯离

子和氧的渗透, 从而使得微观缺陷的面积和深度持续增大, 形成微小的岛状形貌特征, 最终造成试样表面局部区域的面漆剥落。面漆涂层在紫外光照射下, 将引发分子链中氨基甲酸酯的断链, 氨基甲酸酯键中存在两种可能的断裂方式, 分别是 C—N 和 C—O 断裂。C—N 键能相比 C—O 键能约低 60 kJ/mol, 吸收光能后容易断裂。



a 初始

b 3周期

c 5周期

图5 TC21 钛合金涂层试样 SEM 照片

Fig.5 SEM images of coated TC21 Titanium alloy: a) original; b) 3 cycles; c) 5 cycles

### 2.3 电化学行为分析

TC21 钛合金涂层试样经历户内加速试验后的 Bode 曲线如图 6a 所示。由图 6a 可知，与初始试样相比，随着试验时间的增加，试样在低频 0.01 Hz 处

的阻抗模值呈逐渐减小的趋势。经历 1 周期户内加速试验后，低频 0.01 Hz 处的阻抗模值略有下降，由初始的  $2.74 \times 10^{10} \Omega$  下降为  $7.98 \times 10^9 \Omega$ ；2 周期后，0.01 Hz 处的阻抗模值则降低为  $2.60 \times 10^9 \Omega$ ；3 周期后，该处阻抗模值下降了 1 个数量级，为  $9.84 \times 10^8 \Omega$ ；4 周

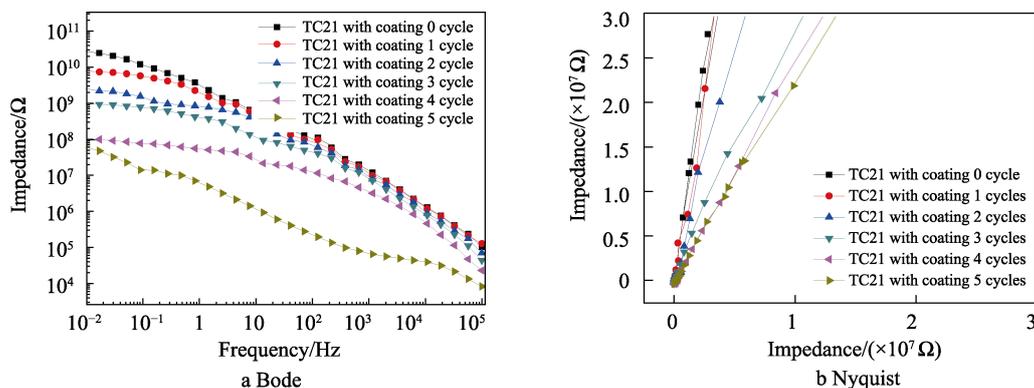


图6 TC21 钛合金涂层试样电化学曲线  
Fig.6 EIS curves of the coated TC21 titanium alloy

期后, 该处阻抗模值下降为  $1.17 \times 10^8 \Omega$ ; 5 周期后, 该处阻抗模值持续下降, 减少为  $6.21 \times 10^7 \Omega$ 。

TC21 钛合金涂层试样经历户内加速试验后的 Nyquist 曲线如图 6b 所示。由图 6b 可知, 初始试样在低频区的阻抗的实部和虚部均随着电信号频率的降低, 以及电化学测试时间的增加而逐渐增大, 但虚部的增加幅度要远大于实部, 因此呈一条斜率接近无穷大的直线。与初始试样相比, 经历户内加速试验的试样在同一电信号频率下, 所对应的阻抗实部和虚部均呈逐渐减小的趋势, 且实部的增大程度逐渐升高。这说明等效电容的作用逐渐衰退, 而等效电阻的作用更加明显, 曲线轨迹逐渐向  $x$  轴弯转偏移, 但未形成容抗弧。

由此可以推断, 经历户内加速试验后, 试样表面涂层的防护效果有所退化, 使得电解液相对更为容易地通过面漆表面的缺陷扩散到内部, 但尚未穿透底漆和氧化膜, 未与基体材料直接接触, 试样表面的防护体系仍具有一定的防护效果, 未完全失效。Bode 曲线图和 Nyquist 曲线图的特征与试样的形貌特征相吻合。

### 3 结论

1) 经过 5 个周期的户内多因素综合加速试验的 TC21 钛合金酸洗+环氧底漆+聚氨酯面漆试样涂层的外观状态变化主要表现为失光和变色。

2) TC21 钛合金酸洗+环氧底漆+聚氨酯面漆试样的电化学阻抗随着户外暴露时间的增加而呈下降趋势, 5 个周期后试样的低频阻抗值下降为  $6.21 \times 10^7 \Omega$ 。

3) TC21 钛合金酸洗+环氧底漆+聚氨酯面漆试样在户内多因素综合加速试验过程中的腐蚀失效机制主要是由面漆中亲水基团的水降解和光降解共同作用造成。

#### 参考文献:

[1] FOX-RABINOVICH G S, WILKINSON D S, VELDHUIS S C, et al. Oxidation Resistant Ti-Al-Cr Alloy for Protective Coating Application[J]. *Intermetallics*, 2006(14): 189-197.

[2] MAHDOUK K, GACHON J C. Thermodynamic Investigation of the Aluminum-chromium System[J]. *Journal of Phase Equilibria*, 2000, 21(2): 157-166.

[3] LIU Hui-jie, FENG Xiu-li. Microstructures and Interfacial Quality of Diffusion Bonded TC21 Titanium Alloy Joints[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2011, 21: 58-64.

[4] 张晓云, 赵胜华, 汤智慧. 表面处理对 TC21 钛合金与铝合金和钢电偶腐蚀行为的影响[J]. *材料工程*, 2006, 23(2): 40-45.

ZHANG Xiao-yun, ZHAO Sheng-hua, TANG Zhi-hui. Effect of Surface Treatment on Galvanic Corrosion between TC21 Titanium Alloy and Aluminium Alloys and Steels[J]. *Material Engineering*, 2006, 23(2): 40-45.

[5] 黄旭, 李臻熙, 黄浩. 高推重比航空发动机用新型高温钛合金研究进展[J]. *中国材料进展*, 2011, 30(6): 21-27.

HUANG Xu, LI Zhen-Xi, HUANG Hao. Recent Development of New High-Temperature Titanium Alloys for High Thrust-Weight Ratio Aero-Engines[J]. *Materials China*, 2011, 30(6): 21-27.

[6] 王海杰, 王佳, 彭欣. 钛合金在 3.5%NaCl 溶液中的腐蚀行为[J]. *中国腐蚀与防护学报*, 2015, 35(1): 75-80.

WANG Hai-jie, WANG Jia, PENG Xin. Corrosion Behavior of Three Titanium Alloys in 3.5% NaCl Solution[J]. *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*, 2015, 35(1): 75-80.

[7] 刘贵立. 递归法研究钛合金应力腐蚀机理[J]. *金属学报*, 2007, 43(3): 249.

LIU Gui-li. Study of Stress Corrosion Mechanism of Ti Alloys by Recursion Method[J]. *Acta Metall Sin*, 2007, 43(3): 249.

[8] 丁康康, 范林, 郭为民, 等. 典型金属材料深海腐蚀行为规律与研究热点探讨[J]. *装备环境工程*, 2019, 16(1): 107-111.

DING Kang-kang, FAN Lin, GUO Wei-min, et al. Deep Sea Corrosion Behavior of Typical Metal Materials and Research Hotspot Discussion[J]. *Equipment Environmental Engineering*, 2019, 16(1): 107-111.

[9] 吕利强, 席锦会, 王伟. 我国海洋工程用钛合金发展现状及展望[J]. *冶金工程*, 2015(2): 89-92.

LYU Li-qiang, XI Jin-hui, WANG Wei. Development Status and Prospect on Application of Titanium Alloy in Ocean Engineering[J]. *Metallurgical engineering*, 2015(2): 89-92.

[10] 朱玉琴, 苏艳, 舒畅. TC18 钛合金在海洋大气环境中的腐蚀行为研究[J]. *装备环境工程*, 2018, 15(3): 35-38.

ZHU Yu-qin, SU Yan, SHU Chang. Corrosion Behaviors of TC18 Titanium Alloy in Marine Atmosphere Environments[J]. *Equipment Environmental Engineering*, 2018, 15(3): 35-38.

[11] 骆晨, 孙志华, 汤智慧. 防护性有机涂层失效研究的发展趋势[J]. *装备环境工程*, 2017, 14(8): 50-54.

LUO Chen, SUN Zhi-hua, TANG Zhi-hui. Development Trend of the Research on Failure Analysis of Protective Organic Coatings[J]. *Equipment Environmental Engineering*, 2017, 14(8): 50-54.