

某型复合材料加速腐蚀与大气腐蚀当量关系分析

刘治国, 贾明明, 王晓刚, 吕航

(海军航空工程学院 青岛校区, 山东 青岛 266041)

摘要: **目的** 为开展某型飞机复合材料预腐蚀后疲劳寿命研究, 获取其于加速腐蚀试验环境谱腐蚀和大气环境腐蚀的当量关系。**方法** 编制模拟机场环境的加速腐蚀环境谱, 据此分别开展材料试件加速腐蚀试验和大气腐蚀试验, 试验过程中观测试件腐蚀形貌, 开展两种环境预腐蚀后试件的层间剪切强度性能测试, 依据等腐蚀损伤等层间剪切强度性能原则, 计算该型复合材料实验室加速腐蚀与大气环境腐蚀的当量关系。**结果** 加速腐蚀试验环境与大气环境对该型复合材料腐蚀存在当量关系, 当量折算系数为 2.22。**结论** 飞机复合材料于不同环境中的腐蚀当量关系研究应结合研究问题需要, 根据不同环境和不同力学性能指标开展研究, 不同环境、不同力学性能指标会有不同的当量关系。

关键词: 复合材料; 腐蚀试验; 层间剪切强度; 当量关系; 当量系数

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2018.01.014

中图分类号: TJ04; TB332

文献标识码: A

文章编号: 1672-9242(2018)01-0066-04

Equivalent Relation between Accelerated Corrosion and Atmospheric Corrosion of Composite Material

LIU Zhi-guo, JIA Ming-ming, WANG Xiao-gang, LYU Hang
(Qingdao Branch, Naval Aeronautical Engineering Academy, Qingdao 266041, China)

ABSTRACT: Objective To carry out fatigue life research on composite material for a certain aircraft after pre-corrosion to obtain the equivalent relation between accelerated corrosion environment spectrum corrosion and atmospheric environment corrosion. **Methods** The accelerated corrosion test environment spectrum of airport environment was designed and simulated. Accelerated corrosion test and atmospheric corrosion test of carbon fiber composite material sample were carried out respectively to observe their corrosion morphology. Then the pre-corrosion interlaminar shear strength properties of specimen were tested under different types of corrosion environment. Based on the mechanical property test result and principle of equal damage implying equal life, the equivalent relation between the accelerated corrosion and atmospheric corrosion of the carbon fiber composite material was calculated. **Results** There was an equivalent relation between accelerated corrosion test and corrosion effect of atmospheric environment on such composite material. The equivalent coefficient between two kinds of test environment was 2.22. **Conclusion** The equivalent relation between accelerated corrosion test environment spectrum and atmospheric corrosion environment of composite material should be analyzed based on the request of research object, that is to say, different environment and different mechanical performance index means different equivalent relation or equivalent coefficient.

KEY WORDS: composite material; corrosion test; interlaminar shear strength; equivalent relation; equivalent coefficient

碳纤维增强树脂基复合材料 (CFRP) 由于其具有优异的力学性能、耐腐蚀性能、减重性能, 目前已在航空领域广泛应用, 国产多个机型已采用该型系列材料制作飞机的承力构件。上述装备在服役过程中, 该型材料构件受机场大气环境中雨、风、化学介质因子、日光等多种环境因子协同作用, 出现了腐蚀老化现象, 主要表现为材料表面层的剥离、树脂的老化、树脂与纤维界面的脱粘等^[1-4], 降低其固有的力学性能, 影响飞机相关结构使用安全性。基于此, 为保障相关型号飞机碳纤维增强树脂基复合材料构件使用, 应开展该材料机场环境下的腐蚀及其力学性能退变相关问题研究。

飞机碳纤维增强树脂基复合材料构件在机场环境下的腐蚀过程较为缓慢, 若依据其在机场环境下腐蚀结果开展上述相关研究, 则周期较长、耗费较大, 工程研究难以接受, 应当通过该类型材料试件的实验室加速腐蚀试验来完成相关研究。为使试件实验室加速腐蚀试验结果有效地应用于飞机复合材料寿命评定工程实践, 需要突出解决两方面技术问题: 要使加速腐蚀环境的作用时间历程极大缩短; 要使加速腐蚀与机场环境下大气腐蚀的腐蚀损伤模式与腐蚀机理相似。这两个问题可以归纳为加速环境腐蚀与机场环境大气腐蚀的当量关系问题, 即需要在加速腐蚀试验中建立切实可行的当量关系。

相比于飞机金属结构材料^[5-8], 飞机复合材料加速腐蚀与机场环境下大气腐蚀当量关系研究开展不多。文中以某型飞机碳纤维增强树脂基复合材料为研究对象, 以材料试件于实验室加速腐蚀和自然大气腐蚀后的力学性能指标为桥梁, 依据等腐蚀损伤等力学性能原则, 建立该型复合材料两种环境下腐蚀的当量关系, 获取具体的当量系数, 最终为该型材料在航空装备上的广泛应用以及合理分析其结构安全使用寿命奠定理论基础。

1 腐蚀试验

材料试件基体为 CYD2128 环氧树脂, 增强体为 T300 碳纤维, 内部纤维结构为单向顺排。考虑到后续试件力学性能测试需要, 试件尺寸如图 1 所示。

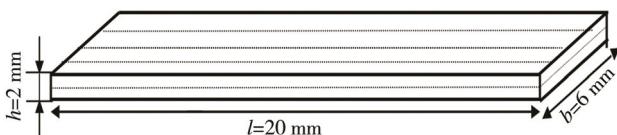


图 1 试样尺寸

依托某型飞机服役机场环境数据, 按照飞机金属材料加速腐蚀试验环境谱编制方法, 对机场环境数据进行当量统计分析及量折算处理^[8-9], 得到实验室开展加速腐蚀试验的环境谱。该加速环境谱如图 2 所示,

由三种环境组成: 浸泡于加入少量稀 H_2SO_4 使其 $pH=4\pm 0.2$ 的 5% 的 NaCl 溶液环境; 温度 $t=(40\pm 2)^\circ C$ 、相对湿度 RH 介于 90% 与 95% 之间的高温、湿烘烤环境; 紫外照射环境, 照射强度为 10 W。其中, 一个循环内, 溶液浸泡 2.6 min, 高温高湿紫外照射烘烤 18.6 min, 一个当量年限内共有 335 次如此的干湿交变循环, 共计作用 118.4 h。

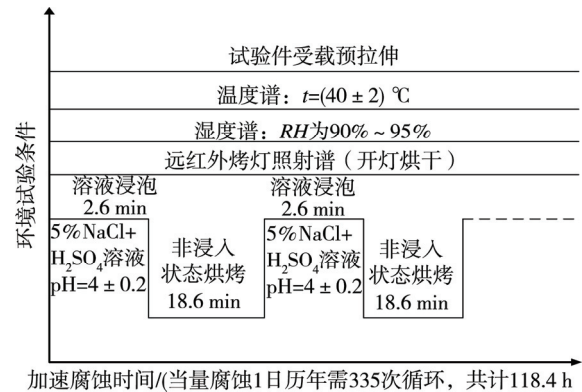


图 2 加速腐蚀试验环境谱

因为对飞机复合材料而言, 造成其老化腐蚀的主要环境因素是紫外、湿热、介质等环境因子单个或综合作用^[5-6], 而图 2 所示的加速腐蚀试验环境谱中包含了上述环境因子的综合作用。因此文中选用该环境谱进行碳纤维增强树脂基复合材料在加速腐蚀环境与大气环境之间的腐蚀当量关系研究, 即依据图 2 开展复合材料试件的加速腐蚀试验。

加速腐蚀试验过程参照 HB 5455—90 进行, 由于力学性能试验存在分散性, 因此为保证力学性能测试结果具有统计意义。每隔 1 个当量腐蚀年限取出 20 组试件用于预腐蚀后力学性能测试试验, 共进行了当量腐蚀周期为 6 a 的腐蚀试验。其中当量腐蚀前 2 a 时试件基本未出现腐蚀状况, 之后开始出现腐蚀, 未腐蚀试件、当量腐蚀 5, 6 a 的试件表面形貌分别如图 3 所示。从图 3 可见, 随着腐蚀周期的延长, 材料试件表面颜色逐渐变暗, 逐渐出现点坑且逐渐扩大, 表示基体的树脂开始龟裂及剥落。当量腐蚀年限达到 6 a 时, 碳纤维已从剥落的树脂蚀坑中可见, 说明腐蚀程度较为严重。

该型材料大气腐蚀选择在青岛团岛暴晒外场进行, 该暴晒场地处山东半岛沿海, 典型海洋性气候特点, 湿度大、盐雾多, 受化工工业影响明显。每隔一个自然年收回一批试件, 每批试件共 20 个, 先期共进行了 11 个自然年。在此环境下, 试件表面腐蚀过程较慢, 表面颜色逐渐变灰暗, 个别试件在后期局部出现树脂轻微龟裂现象。与实验室加速腐蚀相比, 自然大气条件下碳纤维增强树脂基复合材料腐蚀与实验室加速腐蚀较为相似, 只是过程较为缓慢。暴晒腐蚀 10 a 后试件表面腐蚀形貌如图 4 所示。

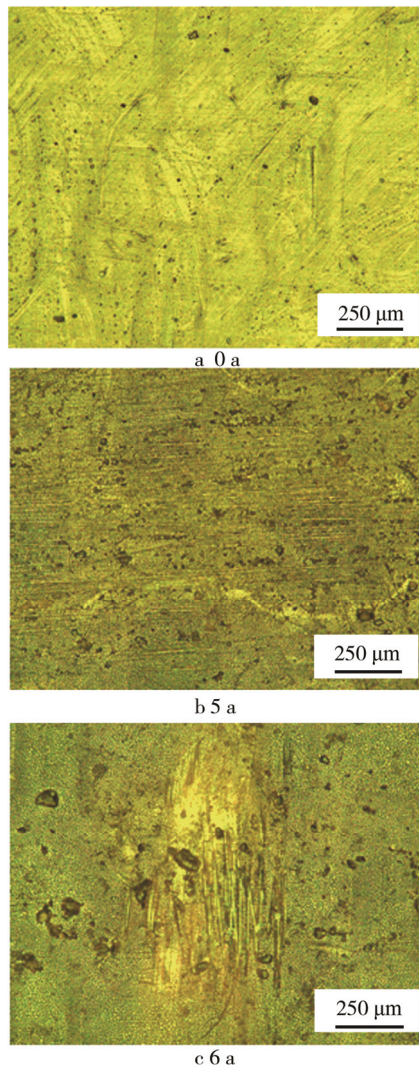


图3 不同腐蚀年限下试件表面腐蚀形貌

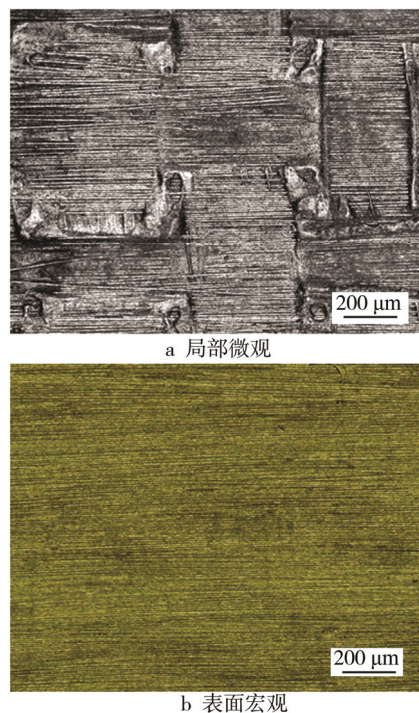


图4 暴晒腐蚀 10 a 后试件表面腐蚀形貌

2 力学性能测试

复合材料的力学性能可由静态力学性能和动态力学性能两方面指标体现，其中静态力学性能指标主要指弯曲强度、层间剪切强度、纵横剪切强度等，动态力学性能指标主要指损耗模量、玻璃化转变温度等^[10-12]。在文中开展的两种试验模式下，只是树脂基体以及基体与纤维界面发生部分龟裂、破损，其层间剪切强度相对于其他力学指标变化较为明显^[10-12]。因此以两种腐蚀环境下试件的层间剪切强度测试结果，基于等腐蚀损伤等力学性能原理，作为后续确定两种环境腐蚀当量关系的依据。

按照 GB/T 3357—1982，在 RG3050 微机控制电子万能试验机上进行测定，加载速度均为 2 mm/min，跨距分别为 10 mm，跨厚比分别为 5:1。两类腐蚀试件的层间剪切强度部分测试结果，统计意义上的均值和标准差见表 1。

表 1 材料试件层间剪切强度测试结果

	MPa							
	加速腐蚀（当量年）				大气腐蚀（自然年）			
	0	4	5	6	8	9	10	11
试件1	78.95	64.71	62.59	61.33	82.36	72.35	78.96	75.64
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
试件19	80.07	61.52	60.08	58.54	85.14	80.65	74.36	72.91
试件20	81.08	64.03	62.16	56.38	77.39	77.87	72.69	68.57
均值	81.44	61.88	60.45	59.25	78.45	76.52	73.65	69.28
标准差	8.91	9.24	9.52	10.38	9.17	9.41	9.64	9.87

3 当量关系确立

飞机结构材料腐蚀研究领域的当量关系可定义为^[7-8]：飞机结构材料在机场环境和加速试验环境下达到相同腐蚀程度时，机场环境作用时间 T （时间单位，通常为年）与加速腐蚀环境作用时间 t （时间单位，通常为小时、天数等）的比值。通常其表达形式为：

$$T = kt \tag{1}$$

式中： k 通常称为机场环境与加速试验环境之间的当量关系系数或当量折算系数，其物理意义表示材料试件加速腐蚀 1 个单位时间（小时或天数等）相当于机场环境腐蚀 k 年的腐蚀损伤程度。据此，该理论及其关系式同样适用于飞机复合材料结构的相关研究中。为建立该关系，依据表 1 中力学性能测试数据，采用腐蚀损伤相同则层间剪切强度相同的力学性能指标对比法确定复合材料加速腐蚀与大气腐蚀的当量关系。

4 结果与讨论

采用不同函数对表 1 中试验数据进行拟合，研究

发现用幂函数拟合层间剪切强度随腐蚀周期变化的吻合度较好, 见式(2):

$$S = a \cdot t^b \quad (2)$$

式中: S 为层间剪切强度; t 为腐蚀时间; a 和 b 为拟合常数。两种环境下试验数据拟合结果见表 2。

表 2 函数拟合结果

试验类型	函数参数		相关系数
	a	b	
加速腐蚀	71.76	-0.11	0.9948
大气腐蚀	82.57	-0.91	0.9953

以此两种环境下材料试件层间剪切强度测试结果为依据, 分别采用幂函数进行拟合, 并以拟合函数为联系桥梁, 建立复合材料试件实验室加速腐蚀试验和大气暴晒试验的当量关系。经计算可得, 两种腐蚀环境下该复合材料的当量关系见表 3。对数据取均值处理, 即该型碳纤维增强树脂基复合材料在加速腐蚀环境下腐蚀 1 个当量年限, 相当于在机场环境下腐蚀 2.22 a。

表 3 当量折算系数计算结果

加速腐蚀周期 t / 自然腐蚀周期 当量年限	T/a	当量折算系数 k	综合平均
3	7.85	2.62	2.22
4	8.97	2.24	
5	10.88	2.18	
6	11.64	1.94	

加速腐蚀试验环境谱是根据铝合金材料当量腐蚀折算关系编制, 即 1 个当量腐蚀年限相当于铝合金材料在机场环境下腐蚀 1 a。根据表 2 的计算结果可以看出, 文中研究的某型碳纤维增强树脂基复合材料在所编制的加速腐蚀试验环境谱加速腐蚀 1 个当量年限, 相当于其在机场环境下腐蚀 2.22 a。此结论说明复合材料在机场环境中大气腐蚀较铝合金等金属材料在机场环境中的电化学腐蚀较慢, 需要 2 a 多的大气腐蚀才能够达到其在环境谱中加速腐蚀 1 个当量年限的水平。这一结论与复合材料在机场环境下的腐蚀现象较为接近, 因为在机场大气环境中, 复合材料主要以湿热老化为主, 过程发展缓慢, 而铝合金等金属材料在机场环境下为电化学腐蚀, 当涂层失效时, 腐蚀过程发展较快。

同时, 由表 2 可见, 随着腐蚀年限增加, 当量折算系数逐渐减小。说明随着腐蚀年限增加, 复合材料老化逐渐明显, 表面树脂开始龟裂剥落, 局部纤维露出, 后续纤维开始出现局部断裂。即此时腐蚀对其层间剪切强度的影响加重, 层间剪切强度衰减明显, 因而当量折算系数随腐蚀年限增加逐渐减小, 这种变化规律与复合材料在大气环境中自然腐蚀过程一致。

5 结论

文中通过开展某型飞机碳纤维增强树脂基复合材料试件实验室加速腐蚀试验和大气暴晒试验, 并以试件两种环境腐蚀后的层间剪切强度为联系桥梁, 依据等腐蚀损伤等力学性能原则, 确定该型复合材料实验室加速腐蚀与大气腐蚀两种腐蚀的当量关系。

1) 两种腐蚀环境下, 材料试件的层间剪切强度性能指标随腐蚀年限增加而逐渐衰减, 衰减规律可以采用幂函数进行拟合。

2) 材料试件在两种腐蚀环境下的腐蚀存在当量折算关系, 以等腐蚀损伤等层间剪切强度性能为原则, 计算得到两种腐蚀环境的当量折算系数是 2.22, 即材料试件在加速腐蚀环境谱中腐蚀 1 个当量年限, 相当于其在机场环境下大气腐蚀 2.22 a。

3) 材料试件在两种腐蚀环境下的当量折算系数随腐蚀年限增加逐渐减小。

4) 文中当量折算系数的获取是根据所编的加速腐蚀试验环境谱和层间剪切强度性能指标获得, 若环境谱不同, 或者采用其他的力学性能指标, 则当量折算系数就会有变化。

参考文献:

- [1] 王琦, 杨美华, 王洁. 碳纤维环氧复合材料的加速腐蚀老化试验方法[J]. 装备环境工程, 2010, 7(5): 123-127
- [2] 王琦, 檀琳琳, 王洁. 碳纤维环氧复合材料盐雾老化试验研究[J]. 装备环境工程, 2011, 8(5): 39-42.
- [3] 肖文萍, 许俊华, 朱怡超. 腐蚀环境因子对环氧树脂基复合材料性能影响研究[J]. 装备环境工程, 2008, 5(6): 76-80.
- [4] 李野, 盛国柱, 肖娟, 等. 飞机复合材料结构的湿热老化效应[J]. 宇航材料于工艺, 2003(3): 16.
- [5] 穆志韬, 柳文林. 飞机服役环境当量加速腐蚀折算方法研究[J]. 海军航空工程学院学报, 2007, 22(3): 301-304.
- [6] 陈跃良, 段成美, 金平. 飞机结构局部环境加速腐蚀当量谱[J]. 南京航空航天大学学报, 1999, 31(3): 338-340.
- [7] 陈群志, 李喜明, 刘文王廷. 飞机结构典型环境腐蚀当量关系研究[J]. 航空学报, 1998, 19(4): 414-418.
- [8] 刘治国, 李旭东, 穆志韬. 基于腐蚀等级的航空铝合金腐蚀当量关系[J]. 腐蚀与防护, 2013, 34(5): 403-406.
- [9] 刘治国, 赵维义, 李旭东. 基于数字处理技术的航空铝合金材料孔蚀率计算研究[J]. 装备环境工程, 2012, 9(5): 12-15.
- [10] 吕小军, 张琦, 马兆庆, 等. 湿热老化对碳纤维/环氧树脂基复合材料力学性能影响研究[J]. 材料工程, 2005(11): 50-53.
- [11] 管国阳, 矫桂琼, 潘文革. 湿热环境下复合材料的混合型层间断裂特性研究[J]. 复合材料学报, 2004, 21(2): 81-86.
- [12] 张静, 张琦, 马会平, 等. G827/5224 和 G803/5224 碳纤维增强环氧树脂湿热老化的研究[J]. 装备环境工程, 2008, 5(3): 16-20.