

蒙皮涂层在地中海气候和热带沙漠气候过渡地区的腐蚀行为模拟

王艳艳, 王辉, 王玲

(中国兵器工业第五九研究所, 重庆 400039)

摘要: **目的** 再现地中海和热带沙漠过渡气候环境下飞机蒙皮涂层的腐蚀特征。**方法** 采用单项试验、组合循环试验等方式对涂层试样开展模拟加速试验, 观察涂层的腐蚀形态。采用扫描电镜和 X 射线光电子能谱分析技术研究样品表面的显微形貌及元素含量变化情况。**结果** 盐雾试验、周期浸泡试验和湿热-盐雾-光老化组合循环试验中, 样品均出现了起泡现象, 这几种试验方法均强化了腐蚀介质 Cl^- 的作用。盐雾试验和湿热-盐雾-光老化组合循环试验中的腐蚀形态与实际使用中出现的腐蚀现象基本一致。周期浸泡试验中, 除起泡外, 涂层还出现了实际使用过程中未出现的玷污现象。**结论** 盐雾试验的模拟效率最高, 蒙皮涂层出现起泡主要是当地大气和地下水中 Cl^- 的作用。

关键词: 模拟试验; 腐蚀特征; 飞机蒙皮涂层

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2019.04.019

中图分类号: TG172.5 **文献标识码:** A

文章编号: 1672-9242(2019)04-0103-06

Corrosion Simulation of Aircraft Skin Coating under Transitional Mediterranean Climate and Tropical Desert Climate

WANG Yan-yan, WANG Hui, WANG Ling

(No. 59 Institute of the China Ordnance Industry, Chongqing 400039, China)

ABSTRACT: Objective To reproduce corrosion characteristics of aircraft skin coating under transitional Mediterranean climate and tropical desert climate. **Methods** Simulative acceleration test was carried out on the coating samples through single test, combined cycle test, etc. to observe the corrosion characteristics of coating. The microstructure and element distribution of the surface were analyzed by ESEM and XPS. **Results** The bubble phenomenon appeared in salt fog test, cycle immersion test and damp heat-salt fog-solar radiation test, while the function of Cl^- was reinforced in these tests. The corrosion characteristics in salt fog test and damp heat-salt fog-solar radiation test was similar to the actual corrosion phenomenon. Besides bubble, contamination that has never appeared in actual use appeared in immersion test. **Conclusion** Salt fog test has the highest simulation efficiency. The bubble of the skin coating is mainly affected by Cl^- in local atmosphere and groundwater.

KEY WORDS: simulative environmental test; corrosion characteristics; aircraft skin coating

飞机蒙皮主要采用铝合金和铆接工艺, 表面涂层是对飞机蒙皮铝合金结构的一种有效的防护手段^[1-2], 涂层的破坏会导致金属基体发生腐蚀损伤, 严重影响

飞机结构的功能与经济修理^[3], 甚至可能对结构的腐蚀疲劳寿命造成影响^[4]。蒙皮涂层的主要腐蚀类型包括丝状腐蚀、龟裂、起泡、脱落、铆钉腐蚀等^[5-7]。

氧、水以及腐蚀性介质离子在涂层中的渗透与传输,是导致涂层失效以及基体腐蚀的重要因素^[8]。铝合金的腐蚀会在蒙皮边缘或铆钉头的后部出现尾迹,潮气进入蒙皮接缝处,产生腐蚀^[9]。蒙皮接缝处的铆钉连接区域是机身表面腐蚀的主要部位^[10-11]。

在地中海气候和热带沙漠气候的过渡地区服役的某型飞机,外蒙皮接缝处出现严重腐蚀,涂层起泡(如图1所示),铝合金基材出现剥离腐蚀、分层。对当地的气象特征和主要污染物的分析结果表明^[12],主要腐蚀因素有:大气、露水、地下水中含盐量高,且主要成分是氯化物和硫酸盐,环境腐蚀危害严重;昼夜温差大、相对湿度变化大,夜晚结露严重,易形成腐蚀传导介质;风沙或沙尘暴多,机体表面及接缝处长时间沉积有沙尘;日照时间长,总辐射量大。



图1 蒙皮涂层外观

飞机白天长时间暴晒于停机坪,蒙皮温度可能高达50~60℃,夜晚温度骤降,相对湿度很高,蒙皮结露。当地大气、沙尘、地下水存在大量氯离子和硫酸盐,与露水水膜作用后形成含盐腐蚀性介质,白天日照时间长,太阳辐射大,水分又很快被蒸发,盐分在缝隙处沉积,经过反复的蒸发-凝结,表面含盐浓度不断增加,使蒙皮接缝处严重腐蚀,涂层出现起泡,铝合金基材剥离腐蚀、分层。

通过以上分析,确定主要针对飞机表面经历的冷热、干-湿交替,表面凝露和积尘中的含盐腐蚀介质,大气中的Cl⁻以及太阳辐射进行模拟。重点模拟的环境因素为温度、相对湿度、太阳辐射、含盐腐蚀介质、大气中的Cl⁻。通过开展实验室模拟试验,再现与实际使用环境下相似的腐蚀现象,深入分析腐蚀原因。

1 实验

1.1 样品

样品包括试板和构件两种。试板基材为LY12CZ铝合金,经硫酸阳极化后涂漆,涂层体系为聚氨酯底漆+含氟聚氨酯无光磁漆,尺寸为150 mm×100 mm×2 mm。构件:模拟蒙皮连接状态,2块LY12CZ平板与1块LY12CZ平板采用铆接方式连接,正面2块LY12CZ的尺寸为150 mm×100 mm×2 mm,背面1块

LY12CZ的尺寸为100 mm×100 mm×2 mm,采用沉头铆钉进行铆接。模拟连接件如图2所示。



图2 试验构件

1.2 试验方式和条件

1.2.1 单项加速模拟试验

参照GJB 150的规定开展盐雾、湿热、光老化试验进行模拟。

试验条件:盐雾试验按照GJB 150.11—1986《军用设备环境试验方法 盐雾试验》的条件;湿热试验按照GJB 150.9—1986《军用设备环境试验方法 湿热试验》中地面和机载电子设备湿热试验的试验条件设定;光老化试验按照GJB 150.7—1986《军用设备环境试验方法 太阳辐射试验》的稳态长期光化学效应的试验条件。每24 h为1个周期。

试验设备:FY-10E型盐雾试验箱、ESL-04AGP型高低温湿热试验箱、SC500型阳光老化试验箱。

1.2.2 多因素组合循环试验

1) 湿热、盐雾、太阳辐射组合循环试验。采用高低温交变湿热、盐雾、太阳辐射三种试验的循环组合进行加速模拟,模拟的环境因素包括温度、相对湿度、太阳辐射和大气中的Cl⁻。

湿热条件如图3所示。盐雾试验条件为温度(42±2)℃、5%NaCl+1%Na₂SO₄盐溶液连续喷雾。太阳辐射试验条件:在1000 W/m²辐射强度下连续光照10 h,然后无辐射暴露14 h。循环方式:湿热试验(48 h)+盐雾试验(48 h)+太阳辐射试验(24 h)。每一个湿热-盐雾-太阳辐射循环(5 d)为1个周期。

试验设备:ESL-04AGP型高低温湿热试验箱、FY-10E型盐雾试验箱、SC500型阳光老化试验箱。

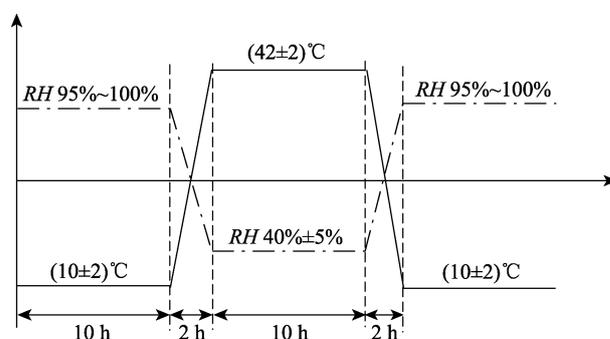


图3 湿热试验条件

2) 盐雾、光老化组合循环试验。采用盐雾、紫外光老化两种试验的循环组合进行加速模拟。

光老化条件为在黑标准温度(60 ± 3) $^{\circ}\text{C}$ 下连续光照 8 h, 然后在黑标准温度(50 ± 3) $^{\circ}\text{C}$ 下无辐射冷凝暴露 4 h, 以此为循环进行暴露试验, 光源为 UV-A340。盐雾试验条件为温度(42 ± 2) $^{\circ}\text{C}$ 、5%NaCl+1%Na₂SO₄ 盐溶液连续喷雾。循环方式: 紫外(24 h)+盐雾(24 h), 每一个紫外-盐雾循环(2 d)为 1 个周期。

试验设备: FY-10E 型盐雾试验箱、QUV 型紫外老化试验箱。

1.2.3 腐蚀性介质周期浸泡试验。用蒸馏水配置 5% NaCl+1%Na₂SO₄ 溶液, 将试验样品进行周期浸泡。

试验条件: 24 h 为 1 个周期, 每个周期浸泡 14 h (相当于超过临界相对湿度的时间), 水溶液温度取真实环境中的最高空气温度(42 ± 2) $^{\circ}\text{C}$ 。取出后, 用远红外灯烘烤, 使样品表面水分蒸发, 实现干湿、冷热交替, 在溶液外烘烤时间为 10 h。

1.3 性能测试

每项试验每周期根据检查样品的外观变化, 记录样品的腐蚀形态及程度。对光老化试验, 重点观察涂层变色、粉化等老化现象, 盐雾试验、湿热试验、多因素组合试验、浸泡试验重点检查涂层的起泡、生锈等外观变化情况和附着力变化。利用荷兰 FEI 仪器公司的 Quanta200 型环境扫描电镜观察样品表面的形貌变化, 利用美国热电公司的 ESCALAB-250 型 X 射线光电子能谱仪检测了样品中表面元素含量的变化。

涂层外观评级参照 GB/T 1766—2008《色漆和清漆 涂层老化的评级方法》; 涂层附着力检测参照 GB/T 1720—1989《漆膜附着力测定法》; 铝合金基体剥离腐蚀参照 HB 5455—1990《铝合金剥层腐蚀试验方法》。

2 结果

2.1 单项加速模拟试验

1) 光老化试验。在金属卤素灯光源下开展了 10 周(1680 h)的连续光老化试验, 蒙皮涂层轻微粉化, 粉化等级为 1 级, 无其他老化现象。试验 7 周后, 对

样品进行了微观分析。试验前后样品表面形貌的扫描电镜照片如图 4 所示, 可以看出, 经过 7 周的光老化试验, 样品的表面有小颗粒析出, 可能是涂料中的填料等物质。涂层表面的微孔缺陷与原始样品相比, 数量减少, 但微孔的直径变大, 且样品的表面变得粗糙。

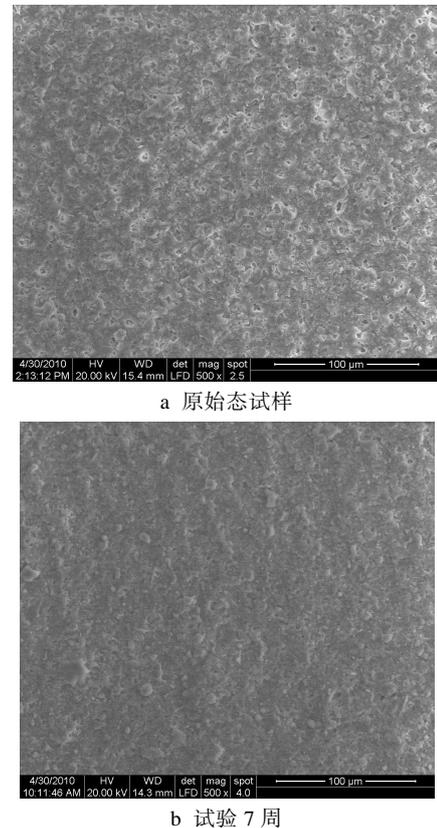


图 4 蒙皮涂层在光老化试验前后的微观形貌

为了研究样品表面化学成分的变化, 利用 XPS 对样品的表面元素含量进行分析, 结果见表 1。从表 1 中的数据可以看出, 样品表面的原始碳氧原子比为 3.52, 而光老化试验 7 周后样品的碳氧原子比为 2.43, 发生了明显的变化。同时, 样品表面的 F 原子含量也有所降低, 这说明在光老化过程中, 涂层中的聚合物出现了氧化降解。

表 1 光老化试验前后样品表面元素的原子数分数对比

	Al	Si	C	Ca	N	O	F	Mg	Cl	Ti	%
原始值	0.78	3.93	61.06	0.45	1.25	17.34	10.55	0.66	3.73	0.24	
试验后	1.1	5.93	54.45	2.32	1.91	22.4	8.2	0.68	2.6	0.4	

2) 湿热试验。开展了 10 周(1680 h)的连续高低温交变湿热试验, 涂层外观无变化, 未出现起泡、生锈等老化现象, 试验前后的样品形貌如图 5 所示。

利用 XPS 对样品的表面元素的含量进行检测, 结果见表 2。从表 2 中的数据可以看出, 样品表面的

原始碳氧原子比为 3.52, 经过 8 周的高低温湿热试验, 样品表面的碳氧原子比变为 3.24, 略有下降, 而其他元素原子的含量变化不大。

3) 盐雾试验。盐雾试验开展了 35 周(5880 h), 出现了涂层起泡、基体腐蚀现象。试验 2 周(336 h)



图5 湿热试验10周前后涂层样板形貌对比

后,模拟构件的铆钉处、搭接接缝处出现了直径小于0.5 mm的起泡;试验24周(4032 h)后,起泡处的涂层破坏,铝合金基体发生腐蚀,形成白霜(如图6所示)。在出现腐蚀的局部区域以外,涂层的附着力无变化,试验35周(5880 h)后,涂层的附着力仍为1级。

在盐雾试验进行10周后,利用扫描电子显微镜观察样品表面形貌的变化。从图7可以看出,原始样品的表面比较平整,经过10周的盐雾试验后,涂层表面变得凹凸不平,说明涂层的聚合物基体发生了老化,内部的颜填料显露。

表2 湿热试验前后样品表面元素的原子数分数对比

	Al	Si	C	Ca	N	O	F	Mg	Cl	Ti
原始值	0.78	3.93	61.06	0.45	1.25	17.34	10.55	0.66	3.73	0.24
试验后	0.37	3.67	58.5	0.71	1.06	18.07	12.47	0.58	4.38	0.18



a 铆钉处

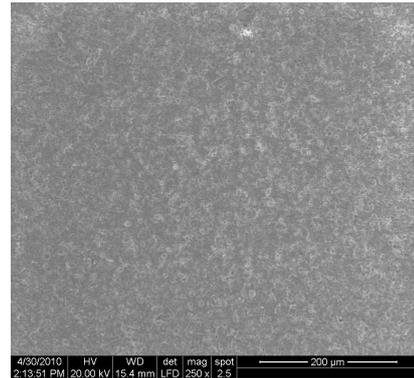


b 搭接接缝处

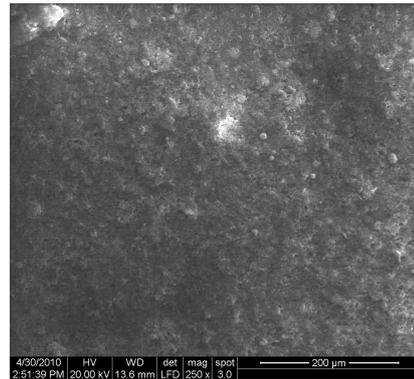
图6 盐雾试验24周后的样品起泡照片

盐雾试验前后样品表面XPS分析结果见表3。从表3可以看出,试验前样品表面的碳氧原子比为3.52,盐雾试验10周后样品表面的碳氧原子比下降为2.49,氟原子原子数分数从10.55%下降到6.14%,涂层发生

了氧化老化。盐雾试验结果再现了涂层起泡、基体腐蚀的现象。



a 原始态试样



b 试验10周

图7 蒙皮涂层在盐雾试验前后的样品微观形貌

表3 盐雾试验样品表面元素的原子数分数变化

	Al	Si	C	Ca	N	O	F	Mg	Cl	Ti
试验前	0.78	3.93	61.06	0.45	1.25	17.34	10.55	0.66	3.73	0.24
试验后	1.12	2.53	58.06	0.77	4.16	23.29	6.14	1.05	2.55	0.31

2.2 多因素组合循环试验

1) 湿热-盐雾-太阳辐射组合循环试验。每一个湿热-盐雾-光老化循环(5 d)为 1 个周期,开展了 20 个周期(100 d)的连续试验,涂层轻微粉化,粉化等级为 1 级。模拟件铆钉处、搭接接缝处出现起泡,起泡等级为 1(S4),即有少量几个直径为 0.5~5 mm 的泡。试验结果如图 8 所示。

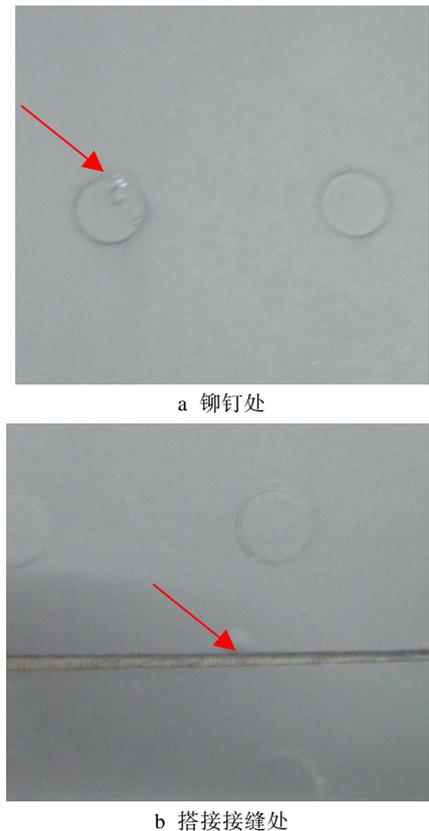


图 8 循环试验 20 个周期后的样品起泡照片

湿热-盐雾-太阳辐射组合循环试验中,涂层面漆出现轻微粉化,铆接件接缝处和铆钉处出现了少量起泡,铝合金基体未出现腐蚀。三循环试验与盐雾试验相比,涂层出现起泡的时间较晚(3 周),相同试验时间下起泡的程度也较轻。

2) 紫外-盐雾组合循环试验。每一个紫外-盐雾循环(2 d)为 1 个周期,开展了 30 个周期(60 d)的连续试验,涂层除轻微粉化(1 级)外未出现其他老化现象。

2.3 腐蚀性介质周期浸泡试验

对样品进行了腐蚀性介质周期浸泡试验。2 周(336 h)后,涂层平板试样边缘出现了肉眼可见的起泡;3 周(504 h)后,铆接件的铆钉处、底部边缘处出现起泡;5 周(840 h)后,起泡等级为 1(S3),同时,边缘部位出现了棕色玷污;7 周(1176 h)时,起泡等级增大到 1(S4)。在此条件下连续试验 70 d,

涂层边缘、铆钉处出现了起泡,起泡等级为 1(S4),即出现少量直径 0.5~5 mm 的泡。周期浸泡试验中,涂层除起泡外,还出现了实际使用状态下未出现的玷污现象,随试验时间的延长,玷污程度逐渐增多。试验情况见图 9。

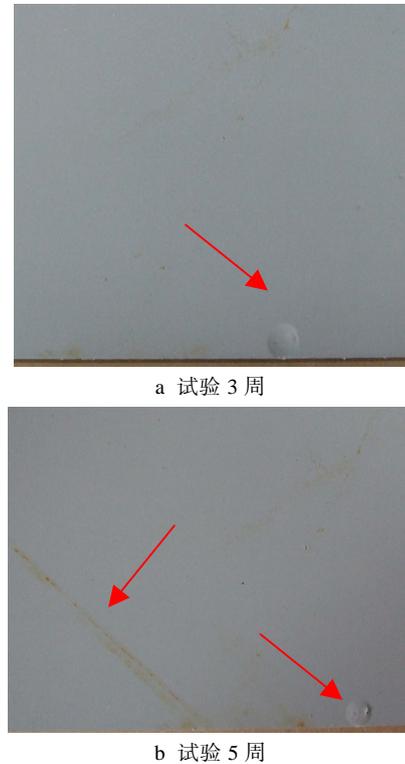


图 9 蒙皮涂层的起泡、生锈现象

3 结论

1) 对飞机蒙皮在地中海气候和热带沙漠气候过渡地区出现的腐蚀,盐雾试验、周期浸泡试验和湿热-盐雾-光老化组合循环试验均模拟出了蒙皮涂层的起泡现象。

2) 这几种试验方法均强化了腐蚀介质 Cl^- 的作用,说明蒙皮涂层在使用中出现起泡,主要是由于当地大气和地下水中的 Cl^- 的作用。

3) 盐雾试验和湿热-盐雾-光老化组合循环试验中的腐蚀形态与实际使用中出现的腐蚀现象基本一致,但盐雾试验出现起泡的时间最短,且起泡的部位和形态与实际使用环境中的非常相似,同时铝合金基体也发生了腐蚀,盐雾试验的模拟效率最高。周期浸泡试验中,除起泡外,涂层还出现了与实际使用状态不符的玷污现象,这一试验方式的模拟性较差。

参考文献:

- [1] 蒋祖国,王俊扬,刘文宾,等. 飞机结构腐蚀疲劳[M].

- 北京: 航空工业出版社, 1992.
- [2] 王荣, 高惠临. 铝合金表面防护体系的腐蚀疲劳性能[J]. 西安石油学院学报(自然科学版), 2000, 15(2): 45-48.
- [3] 李玉海, 贺小帆, 陈群志, 等. 铝合金试件腐蚀深度分布特性及变化规律研究[J]. 北京航空航天大学学报, 2002, 28(1): 98-101.
- [4] 常红, 韩恩厚, 王俭秋, 等. 飞机蒙皮涂层对LY12CZ铝合金腐蚀疲劳寿命的影响[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2006, 26(1): 34-36.
- [5] 杜洪增, 鲜雪强. MD-82型飞机机身下部蒙皮腐蚀原因分析与防腐改进措施[J]. 航空维修与工程, 2004, 1: 36-38.
- [6] 房振乾, 陈群志, 董兵, 等. 飞机结构表面涂层体系改进研究[J]. 装备环境工程, 2013, 10(5): 102-107.
- [7] 王在俊. 民用飞机蒙皮腐蚀研究[J]. 中国民航飞行学院学报, 2011, 22(1): 31-34.
- [8] 张显程, 巩建鸣, 涂善东, 等. 涂层缺陷对涂层失效与基体腐蚀行为的影响研究[J]. 材料科学与工程学报, 2003, 21(6): 922-926.
- [9] 盛敏, 王从庆. 铆钉周围飞机蒙皮腐蚀特征提取算法[J]. 科技通报, 2011, 27(5): 716-719.
- [10] 张蕾, 陈群志, 王逾涯, 等. 某型飞机腐蚀关键结构含涂层模拟件腐蚀行为研究[J]. 装备环境工程, 2014, 11(6): 45-49.
- [11] 孙海东, 王在俊. 某型飞机机腹蒙皮腐蚀原因分析[J]. 腐蚀与防护, 2011, 32(2): 125-127.
- [12] 邹洪庆, 何德洪, 杨德模. 埃及开罗地区环境因素检测分析工作技术总结报告[R]. 重庆: 中国兵器工业第五九研究所, 2008.