

环境试验与评价

# 基于腐蚀电流的加速腐蚀关系可靠性模型

张泰峰, 顾志跃, 王德, 杨晓华

(海军航空大学 青岛校区, 山东 青岛 266041)

**摘要:** **目的** 通过对加速腐蚀关系的研究, 为飞机的日历寿命的确定提供依据。**方法** 首先提出基于腐蚀电流的加速腐蚀关系可靠性模型, 并通过测试极化曲线的方法得到 LY12 和 ZL115 两种飞机常用铝合金材料在蒸馏水及不同浓度 NaCl 溶液中的腐蚀电流。**结果** 由于材料缺陷分布的随机性, 铝合金的腐蚀电流具有随机特征, 且随着盐浓度的增加而增大。两种铝合金材料的加速腐蚀关系系数在统计上存在较大的差异, 在 3.5% 盐浓度下 (温度) 考虑 95% 置信度的加速腐蚀关系系数, LY12 铝合金为 3.53、ZL115 为 2.32。**结论** 本文基于腐蚀电流的加速腐蚀关系的研究可以很好地为飞机日历寿命确定提供依据。

**关键词:** 极化曲线; 腐蚀电流; 加速腐蚀关系; 置信度

**DOI:** 10.7643/issn.1672-9242.2019.01.010

**中图分类号:** V216.5+7

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1672-9242(2019)01-0053-05

## Reliability Model of Accelerated Corrosion Relationship Based on Corrosion Current

ZHANG Tai-feng, GU Zhi-yue, WANG De, YANG Xiao-hua  
(Qingdao Branch of Naval Aviation University, Qingdao, 266041, China)

**ABSTRACT: Objective** To provide a basis for determining the calendar life of aircraft through studying the relationship of accelerated corrosion. **Methods** The reliability model of accelerated corrosion relationship based on corrosion current was proposed. The corrosion current of LY12 and ZL115 aluminum alloy materials in distilled water and NaCl solution with different concentration were obtained by means of polarization curve test. **Results** The corrosion current of random aluminum alloy with defect distribution was random and increased with the increase of salt. The accelerated corrosion relationship coefficient of the two kinds of aluminum alloy materials was statistically different. Accelerated corrosion relationship coefficient of LY12 aluminum alloy with 95% confidence under 3.5% salt concentration (temperature) was 3.53, ZL115=2.32 respectively. **Conclusion** The study of accelerated corrosion relationship based on corrosion current in this paper can provide a basis for determining the calendar life of aircraft.

**KEY WORDS:** polarization curve; corrosion current; accelerated corrosion relationship; confidence level

迄今为止, 如何确定和预计飞机的日历翻修期和总日历寿命国内外尚无一种公认的方法<sup>[1]</sup>, 飞机日历寿命的评定与飞机的服役环境紧密相关, 而在实验室再现腐蚀环境对飞机机体结构完整性的影响<sup>[2-6]</sup>是日历寿命评定的关键。大型飞机昂贵的价格使得其服役时间长达数十年, 完全模拟的实验室环境试验费时费力, 也常常由于试验时间过长, 而使试验失去意义<sup>[7]</sup>。

因此在日历寿命的评定中, 常常需要编制与自然环境损伤“等效”的实验室加速腐蚀环境谱, 即建立与自然环境对应的实验室加速腐蚀关系。

目前, 加速腐蚀关系的确定通常采用下述三种方法: 周希沅等<sup>[8-10]</sup>提出了基于电化学原理的加速腐蚀关系确定方法; 张福泽发展了以物理参量为基准的加速腐蚀关系确定方法<sup>[11]</sup>; 陈群志等<sup>[12-16]</sup>基于腐蚀损伤

相同则力学性能相同的力学损伤对比法。基于腐蚀电流法的加速腐蚀关系研究采用了金属电化学腐蚀过程中腐蚀电流这一特征量,使得其研究结果再现性好,且符合腐蚀机理。现有的基于腐蚀电流法的加速腐蚀关系存在两个不足:一是受当时技术条件的限制,认为所有的铝合金和合金钢都是同一种加速腐蚀关系;二是忽略了腐蚀电流为随机变量这一事实。

文中以飞机常用铝合金 LY12 和 ZL115 为研究对象,进行基于腐蚀电流的加速腐蚀关系确定方法的研究,得到 LY12 和 ZL115 在不同浓度 NaCl 溶液中相对于在蒸馏水中的加速腐蚀关系系数,为科学地确定飞机的日历寿命提供试验依据。

## 1 基于腐蚀电流的加速腐蚀关系可靠性模型

根据文献[8],加速腐蚀关系系数可表示为:

$$\alpha_{\text{浓度}} = \frac{I_{\text{浓度}}}{I_{\text{zls}}} \quad (1)$$

式中:  $\alpha_{\text{浓度}}$  为某浓度与蒸馏水的加速腐蚀关系系数;  $I_{\text{浓度}}$  为材料在某盐浓度下的腐蚀电流;  $I_{\text{zls}}$  为材料在蒸馏水条件下的基准腐蚀电流。

由于材料内部缺陷分布的不均匀性,实验室测得的腐蚀电流往往是随机变量,因此在进行当量加速腐蚀关系研究时,如何选取腐蚀电流值显得尤为重要。虽然利用点估计法可以得到代表某一浓度下的腐蚀电流平均值,且满足一致性和无偏性的要求,但是子样均值  $\bar{x}$  并不能代表母体平均值  $\mu$ ,在一定的置信度水平下母体均值  $\mu$  的区间估计为:

$$\bar{x} - \mu_{\gamma} \frac{\sigma_0}{\sqrt{n}} < \mu < \bar{x} + \mu_{\gamma} \frac{\sigma_0}{\sqrt{n}} \quad (2)$$

如图 1 所示,如果腐蚀电流均值分别取置信下限和置信上限值,则在极端情况下两种溶液之间的加速腐蚀关系就有四种取值,分别是:

$$\alpha_1 = \frac{I_{\text{盐下}}}{I_{\text{zls上}}} = \frac{\mu_{\text{盐}} - u_{\text{盐下}} \cdot \frac{\sigma_{\text{盐}}}{\sqrt{n_{\text{盐}}}}}{\mu_{\text{zls}} - u_{\text{zls上}} \cdot \frac{\sigma_{\text{zls}}}{\sqrt{n_{\text{zls}}}}},$$

$$\alpha_2 = \frac{I_{\text{盐下}}}{I_{\text{zls下}}} = \frac{\mu_{\text{盐}} - u_{\text{盐下}} \cdot \frac{\sigma_{\text{盐}}}{\sqrt{n_{\text{盐}}}}}{\mu_{\text{zls}} - u_{\text{zls下}} \cdot \frac{\sigma_{\text{zls}}}{\sqrt{n_{\text{zls}}}}},$$

$$\alpha_3 = \frac{I_{\text{盐上}}}{I_{\text{zls上}}} = \frac{\mu_{\text{盐}} + u_{\text{盐上}} \cdot \frac{\sigma_{\text{盐}}}{\sqrt{n_{\text{盐}}}}}{\mu_{\text{zls}} + u_{\text{zls上}} \cdot \frac{\sigma_{\text{zls}}}{\sqrt{n_{\text{zls}}}}},$$

$$\alpha_4 = \frac{I_{\text{盐上}}}{I_{\text{zls下}}} = \frac{\mu_{\text{盐}} + u_{\text{盐上}} \cdot \frac{\sigma_{\text{盐}}}{\sqrt{n_{\text{盐}}}}}{\mu_{\text{zls}} - u_{\text{zls下}} \cdot \frac{\sigma_{\text{zls}}}{\sqrt{n_{\text{zls}}}}} \quad (3)$$

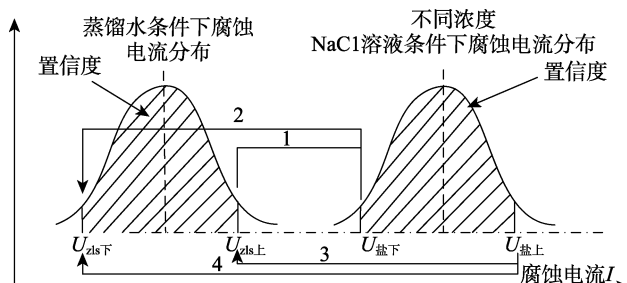


图 1 考虑区间估计的加速腐蚀关系

以上四种取值法存在一种特殊情况,就是盐溶液中的腐蚀电流取置信下限时,其数值比蒸馏水条件下腐蚀电流取置信上限的数值小。此时的加速腐蚀关系系数表示材料在盐溶液中的腐蚀速率不如在蒸馏水中,这与事实不符,所以需要略去这一情况,反映在加速腐蚀关系系数上就是加速腐蚀关系系数小于 1 时应舍弃。这一特殊情况如图 2 所示。

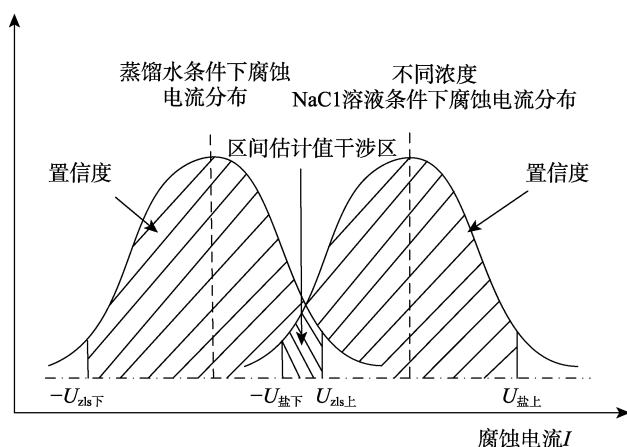


图 2 取值法 1 特殊情况

加速腐蚀关系系数  $\alpha$  越小,说明加速腐蚀环境等效蒸馏水中的腐蚀作用时间变长,意味着加速腐蚀试验时间增长。对于以考察环境对结构完整性影响的加速试验而言,加速腐蚀关系系数  $\alpha$  应使得试验结果偏于危险,于是  $\alpha$  为:

$$\alpha = \min(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4) \quad (4)$$

一般情况下取值法 1 的数值最小,但是在出现干涉区情况(如图 2 所示)时,取值法 1 的数值不可取,应该选取剩余 3 种取值法中较小的值作为加速腐蚀关系系数。

2 实验

2.1 试验材料与方法

实验材料为 LY12 和 ZL115 铝合金，其化学成分见表 1。

电化学试样采用环氧树脂封样，测试面积为 27 mm×27 mm。水磨砂纸打磨至 1500<sup>#</sup>后，用抛光膏抛光，抛光后的电极表面用纯净水清洗，吹风干燥后放入干燥器皿备用。试验设备为 Princeton Applied Research<sup>TM</sup>公司的电化学测试系统 PARSTAT4000，实验控制及参数确定通过 VersaStudio 软件完成，由计算机采集数据。扫描电位范围分别从开路电位  $E_{\text{corr}}$

开始，负向扫描至 -250 mV (vs. SCE)，正向扫描至 250 mV (vs. SCE)。扫描速度为 0.1667 mV/s。实验采用三电极体系，参比电极为饱和甘汞电极 (SCE)，对电极为铂黑电极。

2.2 实验结果

在不同浓度 NaCl 溶液下对 LY12 和 ZL115 试样进行电化学性能测试，每个浓度下做 8 个试验件，其腐蚀电流和腐蚀电位数据见表 2、表 3。

由表 3、表 4 可知，虽然试验件都是在同一板材上获取，但由于材料在组织、金像及缺陷分布上的不均匀，所测得的腐蚀电位和电流均是随机变量；在盐溶液中铝合金的腐蚀电流随着盐浓度的增加而增加。

表 1 LY12 和 ZL115 的化学成分 %

| 材料    | Si      | Fe  | Cu      | Mn   | Mg        | Cr  | Zn      | Ti   | Ni  | Sb       | Al |
|-------|---------|-----|---------|------|-----------|-----|---------|------|-----|----------|----|
| LY12  | 0.5     | 0.5 | 3.8~4.9 | <0.9 | 1.2~1.8   | 0.1 | 0.25    | 0.15 | 0.5 | —        | 余量 |
| ZL115 | 4.8~6.2 | —   | —       | —    | 0.40~0.65 | —   | 1.2~1.8 | —    | —   | 0.1~0.25 | 余量 |

表 2 LY12 在不同浓度 NaCl 溶液下腐蚀电流和腐蚀电位

|            |                   | 1        | 2        | 3        | 4        | 5        | 6        | 7        | 8        |
|------------|-------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 蒸馏水        | 电流/ $\mu\text{A}$ | 1.513    | 1.652    | 1.657    | 2.317    | 2.660    | 2.830    | 3.832    | 3.778    |
|            | 电位/mV             | -641.692 | -660.027 | -680.662 | -690.562 | -675.582 | -680.888 | -684.422 | -710.648 |
| 0.35% NaCl | 电流/ $\mu\text{A}$ | 3.391    | 2.815    | 4.234    | 6.223    | 1.285    | 1.336    | 1.785    | 3.11     |
|            | 电位/mV             | -641.692 | -660.027 | -680.662 | -690.562 | -675.582 | -680.888 | -684.422 | -710.648 |
| 0.5% NaCl  | 电流/ $\mu\text{A}$ | 3.472    | 3.015    | 2.175    | 3.38     | 7.801    | 3.165    | 3.953    | 3.721    |
|            | 电位/mV             | -672.261 | -675.063 | -806.646 | -671.51  | -809.395 | -816.069 | -610.564 | -616.529 |
| 1.72% NaCl | 电流/ $\mu\text{A}$ | 10.654   | 8.017    | 4.144    | 6.099    | 1.717    | 6.478    | 4.613    | 4.901    |
|            | 电位/mV             | -852.169 | -692.794 | -737.448 | -723.432 | -775.496 | -866.152 | -697.676 | -840.512 |
| 3.5% NaCl  | 电流/ $\mu\text{A}$ | 9.267    | 14.364   | 16.054   | 12.662   | 13.564   | 13.385   | 11.552   | 9.762    |
|            | 电位/mV             | -727.015 | -746.359 | -929.253 | -724.681 | -767.42  | -765.682 | -862.332 | -780.354 |
| 7% NaCl    | 电流/ $\mu\text{A}$ | 23.665   | 26.598   | 21.685   | 19.355   | 28.65    | 26.335   | 22.311   | 23.125   |
|            | 电位/mV             | -747.832 | -750.972 | -760.982 | -765.842 | -822.978 | -850.272 | -760.956 | -920.522 |

表 3 ZL115 在不同浓度 NaCl 溶液下腐蚀电流和腐蚀电位

|           |                   | 1       | 2        | 3        | 4        | 5        | 6        | 7        | 8       |
|-----------|-------------------|---------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|---------|
| 蒸馏水       | 电流/ $\mu\text{A}$ | 1.274   | 1.422    | 0.869    | 0.821    | 0.471    | 0.513    |          |         |
|           | 电位/mV             | -818.36 | -747.05  | -719.35  | -629.66  | -567.85  | -557.52  |          |         |
| 0.35%NaCl | 电流/ $\mu\text{A}$ | 1.404   | 1.081    | 1.191    | 1.323    | 1.214    | 1.193    | 1.203    |         |
|           | 电位/mV             | -733.86 | -607.30  | -570.08  | -609.32  | -580.98  | -596.75  | -702.36  |         |
| 0.50%NaCl | 电流/ $\mu\text{A}$ | 1.307   | 1.313    | 1.452    | 1.505    | 1.012    | 1.152    | 1.758    | 1.011   |
|           | 电位/mV             | -695.34 | -751.49  | -765.65  | -726.64  | -775.32  | -691.25  | -590.63  | -608.32 |
| 1.72%NaCl | 电流/ $\mu\text{A}$ | 0.842   | 1.564    | 2.294    | 1.432    | 1.839    | 1.636    | 1.431    | 1.344   |
|           | 电位/mV             | -686.69 | -775.72  | -825.87  | -722.84  | -786.34  | -777.86  | -762.62  | -748.74 |
| 3.50%NaCl | 电流/ $\mu\text{A}$ | 1.212   | 1.697    | 1.677    | 1.757    | 2.25     | 1.354    | 1.133    | 1.581   |
|           | 电位/mV             | -693.73 | -769.22  | -812.20  | -673.76  | -830.54  | -698.52  | -735.65  | -765.2  |
| 7%NaCl    | 电流/ $\mu\text{A}$ | 1.613   | 1.659    | 1.77     | 1.454    | 1.357    | 1.852    | 2.101    |         |
|           | 电位/mV             | -732.53 | -739.076 | -761.034 | -785.654 | -720.355 | -701.355 | -820.542 |         |

### 3 飞机结构常用铝合金材料加速腐蚀关系系数 $\alpha$

对表3、表4数据取置信度为90%和95%按式(3)进行计算,结果见表4和表5。

表4 LY12 在不同浓度 NaCl 溶液与蒸馏水的加速腐蚀关系系数

| w (NaCl)/% | 90%置信度    | 95%置信度    | 基于样本均值    |
|------------|-----------|-----------|-----------|
| 0.35       | 1.238 866 | 1.265 364 | 1.194 615 |
| 0.50       | 1.501 368 | 1.500 127 | 1.515 909 |
| 1.72       | 1.973 134 | 1.935 013 | 2.535 63  |
| 3.50       | 3.754 929 | 3.528 743 | 4.970 85  |
| 7          | 7.477 147 | 7.075 093 | 9.472 53  |

表5 ZL115 在不同浓度 NaCl 溶液与蒸馏水的加速腐蚀关系系数

| w (NaCl)/% | 90%置信度    | 95%置信度    | 基于样本均值    |
|------------|-----------|-----------|-----------|
| 0.35       | 1.042 159 | 1.101 936 | 1.390 88  |
| 0.50       | 1.295 578 | 1.248 977 | 1.463 687 |
| 1.72       | 1.583 379 | 1.542 404 | 1.729 33  |
| 3.50       | 2.239 85  | 2.316 237 | 1.771 788 |
| 7          | 2.509 802 | 2.614 258 | 1.877 84  |

### 4 结果与讨论

1) 图3、4分别为LY12和ZL115铝合金在不同浓度NaCl溶液中考虑三种置信度后的加速腐蚀关系系数随盐浓度的变化规律。一般地,由于铝合金的腐蚀电流随着盐浓度的增加而增大,因此两种材料铝合金的加速腐蚀关系随盐浓度的增加而增大。

2) 一般来说,置信度越高,加速腐蚀关系越小,表明试验的时间越长,加速试验严苛度变高,得到的日历寿命结果将偏于安全。但由于材料的不均匀性使得腐蚀电流呈随机特征,在按取值法1计算ZL115铝合金材料在3.5%和7%NaCl溶液中的加速腐蚀关系系数时出现比低浓度时小的情况,因此认为取值法1失效,按取值法2取值。图4表明,对于ZL115铝合金材料按取值法2取值后,在2%以后,置信度越高,加速腐蚀关系越大。

3) 文献[16]在NaCl质量分数为3.5%下给出的铝合金加速腐蚀关系为8.2644。文中的测试结果表明,两种铝合金材料的加速腐蚀关系系数在统计上存在较大的差异,在3.5%盐浓度下考虑95%置信度的加速腐蚀关系系数:LY12铝合金为3.53、ZL115为2.32。虽然文献[16]给出的加速关系可以极大地缩短试验时间,但是试验结果偏于危险。

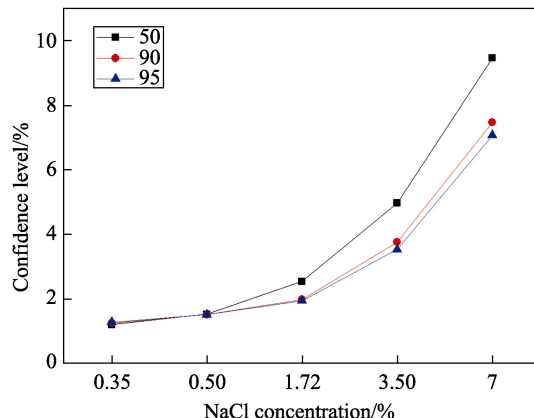


图3 LY12 在不同浓度 NaCl 溶液中考虑三种置信度后的加速腐蚀关系系数

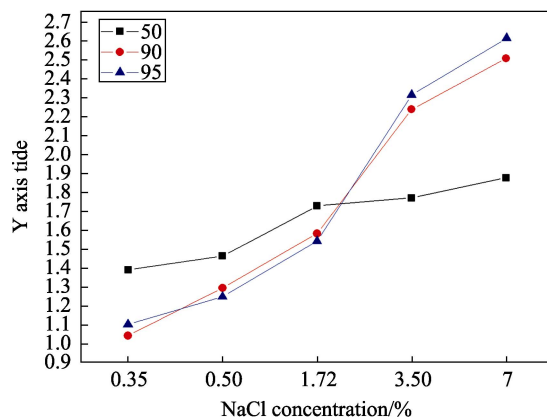


图4 ZL115 在不同浓度 NaCl 溶液中考虑三种置信度对蒸馏水的加速腐蚀关系系数

### 5 结语

经过试验结果的论证,文中的基于腐蚀电流的加速腐蚀关系可靠性模型可以很好地为飞机结构日历寿命的确定提供依据。

#### 参考文献:

- [1] 张福泽.飞机日历翻修期与总日历寿命确定方法和预计公式[J]. 航空学报, 2005, 26(4): 458-460.
- [2] LI J, LI M, SUN Z. Development of an Artificial Climatic Complex Accelerated Corrosion Tester and Investigation of Complex Accelerated Corrosion Test Methods[J]. Corrosion, 1999, 55(5): 498-501.
- [3] PAN S, SANKARAN M. Damage Tolerance Approach for Probabilistic Pitting Corrosion Fatigue Life Prediction[J]. Engineering Fracture Mechanics, 2001, 68(13): 1493-1507.
- [4] MARGERY E, HOFFMAN, PAUL C. Hoffman, Corrosion and Fatigue Research—Structural Issues and Relevance to Naval Aviation[J]. International Journal of Fa-

- tigue, 2001, 23(S1): 1-10.
- [5] CLAUDIA F, DIETMAR E. Corrosion, Fatigue and Corrosion Fatigue Behaviour of Metal Implant Materials, Especially Titanium alloys[J]. International Journal of Fatigue, 2010, 32(6): 929-935.
- [6] 张丹峰, 谭晓明, 戚佳睿. 飞机结构件腐蚀监测研究[J]. 环境技术, 2017, 35(4): 32-34.
- [7] 杨晓华, 姚卫星, 陈跃良. 加速疲劳寿命试验在飞机结构日历寿命研究中的应用[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2002, 14(3): 172-174.
- [8] 周希沅. 飞机结构的当量环境谱与加速试验谱[J]. 航空学报, 1996, 17(5): 613-616.
- [9] 周希沅. 中国飞机结构腐蚀分区和当量环境谱[J]. 航空学报, 1999, 20(3): 230-233.
- [10] 杨晓华, 金平. 飞机使用环境谱的编制[J]. 装备环境工程, 2010, 7(6): 99-102.
- [11] 张福泽, 叶序彬, 宋钧, 等. 飞机日历寿命试验的介质成分确定和加速方法[J]. 航空学报, 2008, 29(4): 873-879.
- [12] 陈群志, 李喜明, 周希沅, 等. 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.
- [13] 刘文珽, 李玉海, 陈群志, 等. 飞机结构腐蚀部位涂层加速试验环境谱研究[J]. 北京航空航天大学学报, 2002, 28(1): 109-112.
- [14] 曹定国, 任三元, 王浩伟. 环境严酷性指数腐蚀当量方法及其应用研究[J]. 航空学报, 2008, 29(3): 634-639.
- [15] 张栋. 确定飞机日历寿命用的当量环境谱研究[J]. 航空学报, 2000, 21(2): 128-133.
- [16] 刘文珽, 李玉海. 飞机结构日历寿命体系评定技术[M]. 北京: 航空工业出版社, 2004.