

# 涂漆铝合金铆接件在美济礁大气环境中初期失效行为

潘娇, 杨丽媛, 孙志华, 骆晨, 刘明, 高蒙, 高建, 汤智慧

(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** 研究铆接结构件在南海热带岛礁海洋大气环境暴露初期的失效行为。**方法** 通过对在热带岛礁大气环境中暴露初期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), 描述相关变化过程。**结果** 试样暴露1 a后, 失光率和色差分别达到67.0%和10.67, 平面位置呈现出沟壑状形貌特征, 连接缝隙底部和铆钉顶部存在明显的涂层缺陷。平面位置0.01 Hz处的阻抗模值由初始的 $2.81 \times 10^{10} \Omega$ 降低为 $8.19 \times 10^8 \Omega$ , 而铆钉位置0.01 Hz处的阻抗模值由初始的 $1.09 \times 10^9 \Omega$ 降低为 $2.92 \times 10^6 \Omega$ 。**结论** 试样在热带岛礁大气环境暴露初期的外观变化主要表现为失光和变色, 平面位置、连接缝隙底部及铆钉顶部均存在一定程度的微观形貌变化。随暴露时间的增加, 电化学阻抗呈下降趋势, 且铆钉位置的下降幅度相对更大。

**关键词:** 铆接结构; 涂层; 铆钉; 电化学

**DOI:** 10.7643/issn.1672-9242.2019.07.003

**中图分类号:** TJ04; TG174.4

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1672-9242(2019)07-00013-05

## Degradation Behaviors of Coated Riveted Structure during the Early Stages of Exposing to Marine Atmospheric Environment at Mischief Reef

PAN Qiao, YANG Li-yuan, SUN Zhi-hua, LUO Chen, LIU Ming, GAO Meng, GAO Jian, TANG Zhi-hui  
(Key Laboratory of Science and Technology on advanced Corrosion and Protection for Aviation Material, Aero Engine Corporation of China Aviation, AECC Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China)

**ABSTRACT: Objective** To study on the degradation behaviors of coated riveted structure during the early stage of exposing to marine atmospheric environment at a tropical island. **Methods** Relevant changes were described by analyzing relevant data of macro photos, glossiness, chromatic aberration, optical micro images and EIS of specimens in the early stage of exposing to marine atmospheric environment at a tropical island. **Results** It was found that the glossiness loss rate and the chromatic aberration of the specimens exposed for 1 year were 67.0% and 10.67, respectively. Some ravines- and gullies-liked patterns can be seen at flat area, while defects can be found in the coatings at rivet and crevice. Additionally, the impedance magnitude of flat area at 0.01 Hz was changed from  $2.81 \times 10^{10} \Omega$  to  $8.19 \times 10^8 \Omega$ . Meanwhile, that data at rivet was changed from  $1.09 \times 10^9 \Omega$  to  $2.92 \times 10^6 \Omega$ . **Conclusion** The appearance change of specimens exposed to marine atmospheric environment at a tropical island are mainly embodied on glossiness loss and color change. Certain morphology change can be found on the coatings at flat area, rivet and crevice. In addition, the impedance decreases with the increase of the exposure time. Nevertheless, it has a relatively larger de-

收稿日期: 2019-02-14; 修订日期: 2019-03-08

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

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

crease range at rivet compared to that at flat area.

**KEY WORDS:** riveted structure; coating; rivet; electrochemical

飞机在服役过程中会长期暴露于热带海洋大气环境条件下,受外界环境作用,造成的典型部位及表面防护体系的腐蚀失效问题已成为安全隐患<sup>[1-3]</sup>。机体表面存在大量的铆接连接结构,由于其材料组成及局部结构特点,往往成为易发生腐蚀的薄弱部位。在铆接结构上涂覆耐蚀性防护涂层体系,是提高铆接部位环境适应能力的一种有效方法<sup>[4-5]</sup>。国内外一些相关研究表明<sup>[6]</sup>,铆接结构表面防护涂层的均匀性在很大程度上受基材几何特征的影响。另外,涂层在固化过程中形成的孔隙,以及服役过程中形成的缺陷,均会成为外界腐蚀介质进入涂层内部的微小通道<sup>[7-9]</sup>。

目前,国内已有一些针对连接件的环境适应性研究,但主要集中在对试样整体外观形貌变化的描述,或是运用数学方法建立性能评价准则,缺少针对连接结构典型局部部位性能变化的系统分析<sup>[10-11]</sup>。文中以带防护涂层的铆接连接结构试样为研究对象,采用光泽度仪、色差仪、光学显微镜、电化学阻抗谱测试,通过对比试样在热带岛礁海洋大气环境中暴露前后的外观变化、微观形貌变化、以及电化学行为的差异,研究了铆接结构件表面的平面位置、铆钉位置和连接缝隙位置在典型热带岛礁海洋大气环境中的初期变化过程。

## 1 试验

### 1.1 材料和试样

选用的铆接结构件材料组成及配套工艺见表1。铆接结构件尺寸规格为80 mm×300 mm×2.5 mm,铆接结构件如图1所示。

表1 铆接结构件材料组成及配套工艺

零件材料	紧固件	表面处理及防护涂层体系
零件1: 2A97-T3	YSA602-4×9	硫酸阳极化+QH-15 环氧底漆, 25-15 化; 紧固件湿态装配; 装配后表面涂
零件2: 7050-T7451	扁圆头 2A10 铝铆钉	QFS-15 聚氨酯面漆, 50 酯-15 湿。
零件3: 2A97		

### 1.2 主要仪器和设备

分析检测过程中使用的主要仪器和设备见表2。

### 1.3 试验方法

户外暴露试验在某热带岛礁进行,该岛的大气环境参数见表3。将试样与水平成45°朝南露天放置,具体要求参见GB/T 14165—2008。

表2 主要仪器和设备

仪器和设备	厂家
Nikon D50 数码相机	日本 Nikon
VHX 100 视频显微镜	日本 Keyence
micro-TRI-gloss 三角度光泽仪	德国 BYK-Gardner
Spectro-guide 45°/0° 色差仪	德国 BYK-Gardner 公司
PAR Potentiostat/Galvanostat M273A 恒电位仪	美国 Ametec 公司

表3 热带岛礁环境参数

平均温度/°C	平均湿度/%	平均辐照强度 (W·m <sup>-2</sup> )	平均风速 (m·s <sup>-1</sup> )
27.7	81.8	204.6	7.6

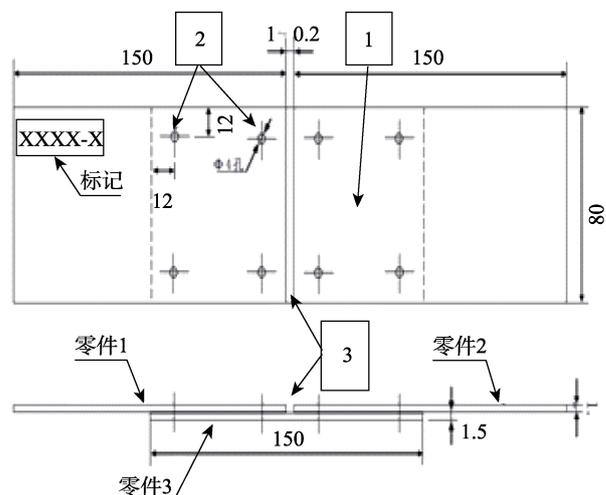


图1 铆接结构件

采用 Nikon D50 数码相机对试样拍摄不放大的宏观照片。用 VHX 100 视频显微镜对试样拍摄放大100倍的微观照片。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,试验仪器为micro-TRI-gloss三角度光泽仪(德国BYK-Gardner公司),测量角度为60°。利用式(1)计算涂层的失光率:

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

式中:  $G$  为涂层失光率;  $A$  为老化前光泽度值;  $B$  为老化后光泽度值。

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。试验仪器为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;  $L_0$  为初始明度指数;  $a_0$ 、 $b_0$  为初始色度指数;  $L$ 、 $a$ 、 $b$  为老化后涂层的明度和色度指数。

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, 将试样在 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。

## 2 结果与讨论

### 2.1 宏观形貌变化

铆接结构件户外暴露试样的宏观照片如图 2 所示。由图 2 可知, 相对于初始试样, 经历 0.5 a 户外暴露试验后, 试样表面存在一定程度的颜色变化, 由灰色变为浅灰色, 而在平面位置、铆钉及连接缝隙处均未观察到明显的形貌变化。经历 1 a 户外暴露试验后, 试样表面颜色变化不明显, 且平面位置、铆钉及连接缝隙处均未观察到明显的形貌变化。宏观图像变化特征反映出经历户外暴露的试样表面无明显的缺陷。

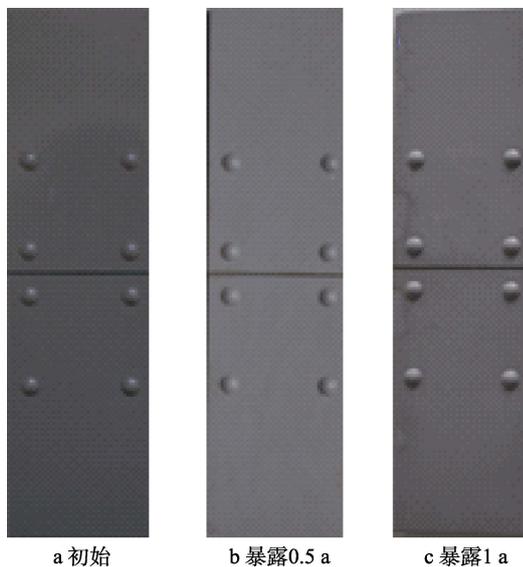


图 2 铆接结构件的宏观照片

### 2.2 光泽度变化

铆接结构件户外暴露试样平面位置的光泽度数据见表 4。由表 4 可知, 经过 0.5 a 户外暴露试验后, 试样的光泽度下降幅度较大, 与初始试样相比, 失光率达到 53.5%; 经历 1 a 户外暴露试验后, 试样的光泽度持续下降, 与初始试样相比, 失光率为 67.0%。由此可见, 经过 0.5 a 的户外暴露试验后, 试样表面

的光泽度已有了明显的下降, 而经过 1 a 的户外暴露试验后, 试样表面的光泽度下降幅度减缓。光泽度的变化特点反映出涂层表面的粗糙度有明显增加。

表 4 铆接结构件的光泽度数据

试样编号	初始光泽度	0.5 a 后光泽度	1 a 后光泽度
1-1	79.6	37	26.3

### 2.3 色差变化

铆接结构件户外暴露试样在平面位置的色差数据见表 5。由表 5 中的数据可计算得到经过 0.5 a 户外暴露试验后, 试样的色差值为 6.70, 反映出试样存在一定程度的颜色变化。与初始试样相比, 经过 1 a 户外暴露试验后, 试样的色差值为 10.67, 说明试样的颜色发生持续变化。色差的持续变化反映出试样在户外暴露试验过程中, 表层的化学成分发生了变化。

表 5 铆接结构件的色差数据

试样编号	初始			0.5 a 后			1 a 后		
	L	a	b	L	a	b	L	a	b
1-1	68.67	-2.38	1.61	72.51	-6.49	5.25	74.18	-6.30	9.86

### 2.4 微观形貌变化

铆接结构件户外暴露试样放大 100 倍的微观照片如图 3 所示。由图 3 可知, 初始试样的平面位置存在微小的孔隙和缺陷, 在缝隙底部存在一定的防护体系覆盖不完全区域, 而铆钉顶部呈弧面, 存在涂层覆盖不完全区域。经历 0.5 a 的户外暴露试验后, 试样在平面位置无明显变化, 在缝隙底部可观察到大量的微坑和孔隙, 且覆盖不完全区域面积有所增加, 而在铆钉顶部的防护体系厚度有所减薄, 可观察到金属光泽, 但未发现明显的腐蚀区域。经历 1 a 的户外暴露试验后, 试样在平面位置可观察到大量沟壑状形貌, 同时在缝隙底部可观察到微坑及孔隙的面积和数量均有所增加, 并存在杂质附着的现象, 而在铆钉顶部可观察到少量明显的涂层缺陷 (红圈区域)。由以上信息可推断, 铆接结构件试样的连接缝隙处和铆钉顶部由于涂层涂覆效果不佳, 成为相对薄弱的部位。此外, 外界环境中的水分子和盐分等能够通过微坑和微孔渗入到涂层内部, 并成为异相杂质残留在缺陷中。

### 2.5 电化学行为

铆接结构件平面位置经历户外暴露试验后的 Bode 曲线和 Nyquist 曲线如图 4 所示。由图 4 可知, 与初始试样相比, 随着暴露时间的增加, 试样在低频 0.01 Hz 处的阻抗模值逐渐减小。其中, 户外暴露 0.5 a 后, 试样表面涂层的低频阻抗模值由初始的  $2.81 \times 10^{10} \Omega$  下降为  $5.5 \times 10^9 \Omega$ , 而户外暴露 1 a 后, 试样的低频阻抗模值降低为  $8.19 \times 10^8 \Omega$ 。此外, 随着电

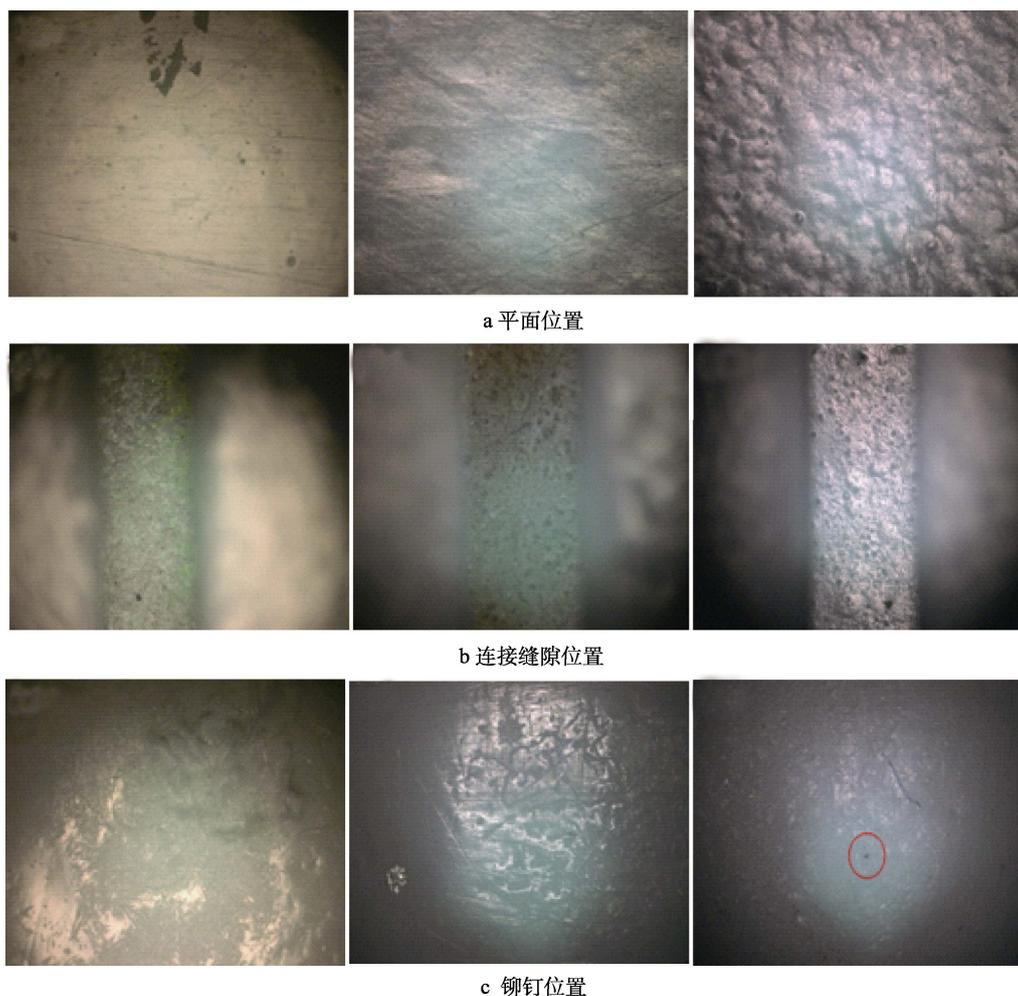


图3 户外暴露试样的微观形貌照片

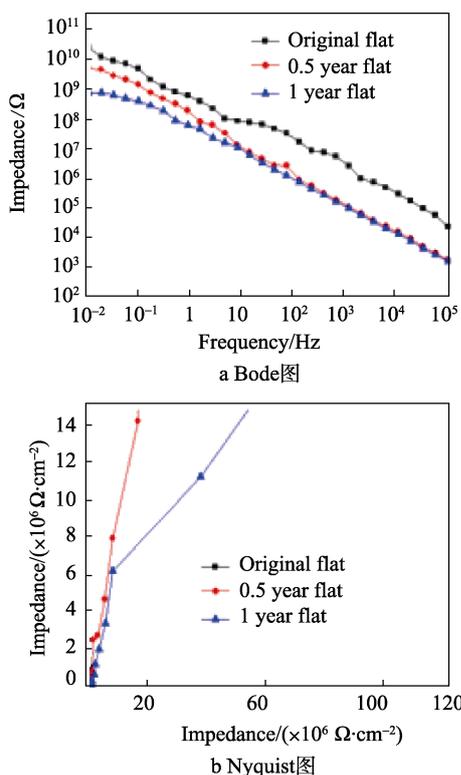


图4 平面位置的电化学阻抗曲线

信号频率的降低,以及电化学测试时间的增加,初始试样的阻抗虚部逐渐增大,而阻抗实部的变化则可相对忽略。这说明初始试样涂层的防护效果优异,测试电解液无法穿透涂层到达金属基材,等效电容占据着主导地位。与初始试样相比,经历户外暴露试验的试样在同一测试频率下,其阻抗实部的增幅相对变大,阻抗虚部的增幅相对变小,但没有形成容抗弧。这说明经历户外暴露试验试样表面涂层的防护效果有所下降,但下降程度不明显,电解液相对更加容易地通过涂层表面的缺陷扩散到涂层内部,致使整个等效电路的总电阻变小。此时等效电容的作用逐渐弱化,等效电阻的作用开始逐渐显现。Bode 曲线图和 Nyquist 曲线图的特征与试样的形貌特征相吻合。

铆接结构件铆钉位置经历户外暴露试验后的 Bode 曲线图和 Nyquist 曲线如图 5 所示。由图 5 可知,与初始试样相比,随着暴露时间的增加,试样在低频 0.01 Hz 处的阻抗模值呈逐渐减小的趋势,但是仍保持着较高的阻抗值。其中,户外暴露 0.5 a 后,试样表面涂层的低频阻抗模值由初始的  $1.09 \times 10^9 \Omega$  下降为  $4.34 \times 10^7 \Omega$ ,而户外暴露 1 a 后,试样低频阻抗模值降低为  $2.92 \times 10^6 \Omega$ 。另外,随着电信号频率的降低,以及测试时间的增加,初始试样铆钉处的阻抗虚部逐

渐增大, 无容抗弧产生。与初始试样相比, 经历 0.5 a 户外暴露试验的试样铆钉处, 在 Nyquist 曲线中出现了一段不完整的容抗弧, 说明在测试过程中, 电解液相对容易地渗入防护涂层内部, 减弱了等效电容的作用效果。经历 1 a 户外暴露试验的试样铆钉处, 在 Nyquist 曲线中可观察到一段更加明显的容抗弧和随后一段阻抗虚部增幅较大的曲线。这说明此时铆钉处涂层的防护效果已经明显降低, 电解液能够通过涂层中孔隙、缺陷渗入到涂层内部。此时铆钉的涂层体系仍保持有一定的防护效果, 但可推断已存在较为明显的缺陷。综上所述, 随着户外暴露时间的延长, 试样在铆钉处涂层体系防护效果的下降幅度要大于其平面位置。

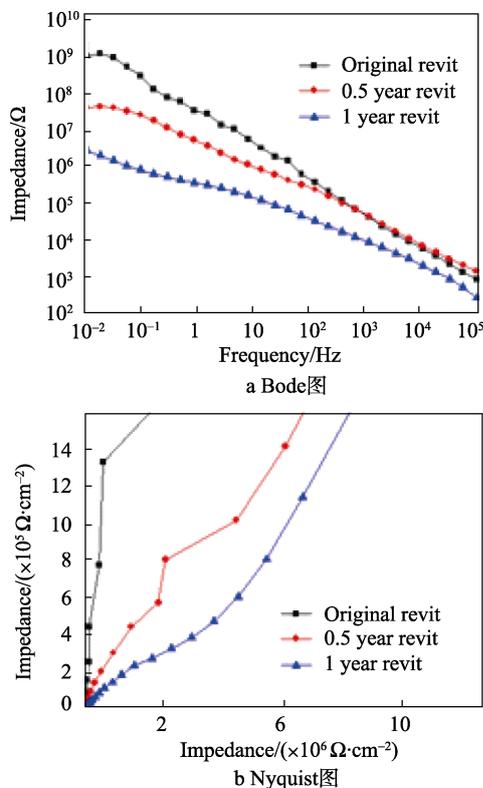


图 5 铆钉位置的电化学阻抗曲线

### 3 结论

1) 铆接结构件在热带岛礁大气环境暴露初期, 表面形貌变化特征主要表现为平面位置涂层粗糙度

的增大, 缝隙底部涂层微坑、微孔的数量和面积的增加, 以及铆钉顶部局部区域涂层的减薄。

2) 随着户外暴露时间的增加, 铆接结构件的低频电化学阻抗模值呈下降趋势, 且铆钉位置的下降幅度相对平面位置更大。

#### 参考文献:

- [1] STUMP J E. Aircraft Corrosion[J]. Material Evaluation, 2003, 61(10): 1111-1114.
- [2] 曾凡阳, 刘元海, 丁玉洁. 海洋环境下军用飞机腐蚀及其系统控制工程[J]. 装备环境工程, 2013, 10(6): 77-81.
- [3] YANG X F, WANG C, TALLMAN D E, et al. Weathering Degradation of a Polyurethane Coating[J]. Polym Degrad Stab, 2001, 74: 341-351.
- [4] 吕平, 李华灵, 黄微波. 有机防护涂层老化研究进展[J]. 材料导报 A: 综述篇, 2011, 25(7): 83-85.
- [5] CHA S C, WOLPERT P. Corrosion of Coating Materials in Oxidizing and Hydrogen Chloride Containing Atmospheres[J]. Werkstoffe and Korrosion, 2002(12): 886-892.
- [6] POGREBNJAK A D, KRAVCHENKO Y O, BONDAR O V, et al. Structural Features and Tribological Properties of Multilayer Coatings Based on Refractory Metals[J]. Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces, 2013, 22: 55-60.
- [7] LIU Y, WANG J, LIU L, et al. study of the Failure Mechanism of an Epoxy Coating System under High Hydro-static Pressure[J]. Corrosion Science, 2013, 74: 59-70.
- [8] 杨丽霞, 李晓刚, 程学群. 水、氯离子在丙烯酸聚氨酯涂层中的扩散传输行为[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2006, 126(11): 6-10.
- [9] HU J M, ZHANG J Q, CAO C N. Determination of Water Up-take and Diffusion of Cl<sup>-</sup> ion in Epoxy Primer on Aluminum Alloys in NaCl Solution by Electrochemical Impedance Spectroscopy[J]. Progress Organ Coat, 2003, 46: 273-279.
- [10] 张勇, 王晨光, 卞贵学, 等. 沿海机场某型飞机典型结构件自然曝晒试验研究[J]. 装备环境工程, 2016, 13(2): 92-97.
- [11] 唐扬刚, 贺小帆, 刘文珽, 等. 飞机连接结构量化评估方法[J]. 航空学报, 2017, 38(1): 1-13.