直升机蒙皮典型结构有机涂层防护性能在模拟 高原大气环境中的变化

骆晨¹,李宗原²,孙志华¹,汤智慧¹,李健²

(1.北京航空材料研究院 航空材料先进腐蚀与防护航空科技重点实验室,北京 100095;2.陆军航空兵研究所,北京 101121)

摘要:目的 评价服役于高原大气环境中的直升机蒙皮典型结构及其防护体系的防护性能。方法 通过模拟 高原大气环境加速试验方法再现直升机蒙皮典型结构防护体系实际服役过程中出现的损伤,利用扫描电镜 对表面微观形貌进行观察,采用电化学阻抗谱测试研究有机涂层阻抗的变化。结果 在实验室加速试验中, 蒙皮试验件螺钉周边先出现局部腐蚀,之后腐蚀产物又逐渐减少,而铆钉周边经过多个周期后腐蚀产物都 没有显著增多。螺钉中间区域有机涂层电化学阻抗模值直至第8个周期后与原始情况相比才大幅度下降, 而铆钉中间区域有机涂层电化学阻抗模值在试验中多次明显下降。结论 铆钉周边的有机涂层经过多个周 期加速试验仍具有阻挡腐蚀性介质的作用。与螺钉结构的情况相比,铆钉中间区域有机涂层防护性能退化 显著。

关键词:有机涂层;耐腐蚀性;实验室加速试验;直升机 DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2017.03.002 中图分类号:TJ85;TG174.4 文献标识码:A 文章编号:1672-9242(2017)03-0008-06

Degradation of Protective Properties of Organic Coatings on Typical Helicopter Skin Structure in Simulated Plateau Atmospheric Environment

LUO Chen¹, LI Zong-yuan², SUN Zhi-hua¹, TANG Zhi-hui¹, LI Jian²

(1.Aviation Key Laboratory of Science and Technology on advanced Corrosion and Protection for Aviation Material, Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China;

2. Army Aviation Institute, Beijing 101121, China)

ABSTRACT: Objective To evaluate protective properties of typical helicopter skin structure and its protection system that serves in plateau atmospheric environment. **Methods** The damage in the protective system of typical helicopter skin structures in service was reproduced via accelerated testing method for simulation of plateau atmospheric environment. Scanning electron microscopy was employed to observe the surface micro morphology. Electrochemical impedance measurement was used to study the degradation of impedance of organic coatings. **Results** During laboratory accelerated testing, localized corrosion preferentially initiated at the periphery of bolts in the skin specimen but then the corrosion product gradually disappeared. In the periphery of rivets, corrosion product did not accumulate significantly after a number of cycles. The electrochemical impedance modulus of the organic coatings in the central area between bolts decreased remarkably after 8 cycles. The electrochemical impedance modulus of the organic coatings in the central area between rivets repeatedly shows obvious decrease during testing.

收稿日期: 2016-11-06; 修订日期: 2016-12-27

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51201157);国防科技工业技术基础科研项目(H052013A003)

作者简介: 骆晨(1984—), 男, 北京人, 博士, 高级工程师, 主要从事环境试验与观测, 表面工程等方面的研究。

Conclusion Organic coating around rivets shows the capability to block corrosive media after a several cycles of accelerated testing. Compared with the situation on bolt structure, the organic coating in the central area between rivets exhibits distinct degradation in protective properties.

KEY WORDS: organic coatings; corrosion resistance; laboratory accelerated testing; helicopter

有机涂层是直升机蒙皮结构广泛采用的防护手段。 在直升机实际服役过程中(如飞行或露天停放时),有 机涂层不可避免地遭受太阳辐射、降水等的作用, 其防护性能往往由于自然环境因素的影响而发生退 化[1-2]。另外,实际工程经验表明[1,3],在力学因素与 环境因素叠加的服役状态下,涂层的失效过程变得更 明显。例如,由于结合力的存在,涂层内部应力一般 是平行于合金基体表面的,但是连接部位的应力情况 比较复杂,几何构型变化导致涂层在各种结构连接部 位和边角上容易发生早期裂纹。Lee^[4]假定涂层为线 弹性体,采用边界元法计算了涂层内的残余应力和热 应力,结果表明,边角和自由边处的应力会使涂层开 裂或者剥离,直接导致涂层失效。周期性的湿热能使 涂层在合金表面周期性地收缩或膨胀而发生疲劳。有 研究表明[5-8],在加速涂层失效的试验中,热循环(如 温度冲击)比恒定高温对涂层的破坏更大,这实际上 也可能是由于湿热循环造成的疲劳对涂层附着力有 较大损害所致。因此,不少学者在模拟有机涂层实际 失效的加速试验中增加了力学因素,以此模拟涂层遭 受的力学因素作用,如刘文梃等^[9]在加速试验谱中包 含了低温疲劳试验,并通过与外场试验涂层失效的结 果相对比,证实了加速谱的可靠性。该方法已经用于 某型飞机日历寿命的评定[2,10]。

文中针对直升机蒙皮典型结构及其防护体系,利 用建立的模拟高原大气环境加速试验方法再现其实 际服役过程中出现的损伤形式与特征,通过电化学阻 抗谱(EIS)分析研究其防护性能的变化,为考核高 原大气环境下服役的直升机蒙皮典型结构及其防护 体系的耐腐蚀性提供判据。

1 实验

1.1 蒙皮试验件

直升机蒙皮外观见图 1,其中服役性能受腐蚀影 响较大的是"铝合金薄板+铆钉"结构和"铝合金薄板+ 螺钉"结构。试验件材料为 LY12-CZ 铝合金+硫酸阳 极氧化+底漆+面漆,连接形式为一侧采用 4 枚铝合金 铆钉连接,另一侧采用 4 枚钢螺钉连接,试验件的加 工、装配以及表面防护工艺与直升机真实结构相近。 共有 3 个平行试验件,以验证数据的可重复性。试验 件均彻底清洗以去除尘垢等,之后用冷风干燥并放在 干燥器中短期保存,等待实验室加速试验。



图 1 直升机蒙皮照片

1.2 实验室加速试验

模拟高原大气环境的实验室加速试验方法见表 1,其中温度交变子试验的升温速率为 6.0 ℃/min, 最高温度设置为 35 ℃,保温 2 h;降温速率为 2.0 ℃ /min,最低温度设置为-20 ℃,保温 2 h。高原大气 环境中空气臭氧含量高,因此,周期浸润子试验采用 0.05% NaCl + 0.5% H₂O₂的中性混合溶液,以反映高 原大气环境的氧化作用。实际上,腐蚀过程中有机涂 层与合金基体界面发生的阴极反应主要为溶解氧的 还原,这也是有机涂层与合金基体阴极剥离的推动 力。腐蚀性介质中氧的浓度对有机涂层剥离行为具有 重要影响,氧分压越大,局部阳极和局部阴极的腐蚀 电位差越大,电化学反应的驱动力越大,有机涂层剥 离速率越快^[19]。另外,该实验室加速试验方法参考美

表 1 模拟高原大气环境实验室加速试验方法

步骤	试验	条件	时间/h
1	温度 交变	最高温度为35 ℃,保温2h; 最低温度为—20 ℃,保温2h	4
2	紫外 辐照	辐照强度为(60±10) W/m ² , 温 度为 (55±10) ℃	192
3	周期 浸润	温度为40 ℃,相对湿度RH为 90%,溶液为0.05% NaCl + 0.5% H ₂ O ₂ ,浸润周期为10 min 浸润+50 min烘烤	6
4	疲劳 试验	($\sigma_{\max}, \sigma_{\min}$) = (110, 20) MPa, f= 5 Hz, 循环500次	—

军在 F-18 飞机研制过程中针对飞机关键结构制定的 "涂层加速试验环境谱及试验程序"^[2,10],设定针对蒙 皮典型结构疲劳子试验条件为 ($\sigma_{max}, \sigma_{min}$) = (110, 20) MPa, f = 5 Hz,试验在室温下进行。

1.3 防护性能评价

目视检查(试验件外观)借用放大镜进行,试验 件表面的宏观腐蚀现象采用 Nikon D50 数码相机在 荧光灯下进行拍照记录。采用 FEI QUANTA 600 环 境扫描电子显微镜,对腐蚀过程中的有机涂层表面微 观形貌进行观察分析。使用 Princeton Applied Research Model 273A 恒电位仪和 Signal Recovery 5210 锁相放大器进行电化学阻抗测试。测试利用三电极体 系在 3.5%中性氯化钠溶液中完成,铂作为辅助电极, 饱和甘汞电极作为参比电极。将带 O 型圈的聚氯乙 烯管压在试验件表面上,使暴露于溶液中的面积仅为 1 cm²。测试区域在溶液中浸泡 20 min,待开路电位 稳定,所有测试时整个三电极体系置于法拉第笼中。 扰动幅度 10 mV 的正弦波激励信号由交流频率 10⁵ Hz 扫描至 10⁻² Hz。

2 实验结果与讨论

2.1 螺钉和铆钉周边

图 2 和图 3 为蒙皮试验件上、下表面在经历 1~8 个周期实验室加速试验后的照片。可以发现,经过 第 1 个周期实验室加速试验,部分螺钉周边出现白 色沉淀,这些是有机涂层下铝合金基体发生局部腐 蚀后生成的 Al₂O₃:xH₂O。腐蚀产物首先在螺钉周边 有机涂层与合金薄板之间的界面形成,然后沿连接 部位的缝隙发展,最后在外界溶液较高 pH 值的作用 下沉积在试验件表面。在第 2 个周期实验室加速试 验后(如图 4 所示),试验件表面腐蚀产物显著增 加,表明有机涂层下合金基体发生更多的局部腐蚀。 随着试验的进行,在蒙皮试验件上表面部分螺钉周 边,腐蚀产物逐渐减少,以至于在第8个周期加速 试验后已经仅剩下围绕螺钉周边一圈的腐蚀产物。 这说明该位置有机涂层下合金基体的局部腐蚀速率 随加速试验周期增多而逐渐放缓,Al³⁺水解生成腐蚀 产物,又在含有双氧水的溶液中分解($Al^{3+}+3H_2O =$ Al(OH)3+3H⁺)。试验件表面部分铆钉周边在第2个 加速试验周期后开始出现局部腐蚀,且经过多个周 期加速试验后该位置的腐蚀产物并未显著增多,说 明铆钉周边的有机涂层可能经过若干个周期加速试 验都还具有阻挡腐蚀介质的作用, 使合金基体免于 局部腐蚀。



a 第1周期



b 第2周期



c 第3周期



d 第4周期





f 第6周期



g 第7周期



h 第 8 周期

图 2 蒙皮试验件上表面在 1~8 个周期加速试验后的照片













f 第6周期



```
g 第7周期
```



h 第8周期





图 4 蒙皮试验件上表面连接部位在 2 个 周期加速试验后的照片

2.2 螺钉和铆钉中间区域

经过 8 个周期的实验室加速试验后,蒙皮试验 件 4 枚螺钉中间区域以及 4 枚铆钉中间区域并未出 现有机涂层粉化、开裂、起泡、剥落或者泛金的现 象。图 5 为蒙皮试验件上表面螺钉中间区域和铆钉 中间区域在 8 个周期加速试验后的扫描电子显微图 像,表面和横截面观察都表明防护体系(阳极氧化 膜+底漆+面漆)未出现明显的空洞,但单纯根据形 貌变化来判断有机涂层防护性能往往是不充分的。 电化学阻抗谱可以给出丰富的有机涂层老化信息, 利用这一测试手段进一步研究有机涂层的失效过 程。另外,由于电化学阻抗谱的详细解析比较复杂, 在工程上的应用不便,因此通常采用电化学阻抗谱 中低频部分的阻抗模值作为检测有机涂层防护性能 变化的指标^[11-16]。

图 6 为蒙皮试验件 4 枚螺钉中间区域在经历 1~8 个周期实验室加速试验后的电化学阻抗谱 Bode 图, 特定频率(0.1 Hz)电化学阻抗模值见表 2。由图 6 可见,在第 1 个周期实验室加速试验后,有机涂层的 电化学阻抗模值与原始情况相比降幅微小, |*Z*_{|=0.1 Hz} 只下降了不到 1 个数量级。这说明在 1 个实验室加速 试验周期后,试验件防护性能遭到的破坏仍然主要来 自螺钉与合金薄板配合处,实验室加速试验造成的非 连接部位破坏仅占次要成分。再经历后续 2~6 个周期 的实验室加速试验后,有机涂层电化学阻抗模值下降 的幅度仍然较小,直至第 8 个周期实验室加速试验 后,螺钉中间区域有机涂层的电化学阻抗模值与原始 情况相比才大幅度下降, |*Z*_{|=0.1 Hz}下降了 2 至 3 个数 量级。

图 7 为蒙皮试验件 4 枚铆钉中间区域有机涂层在 经历 1~8 个周期实验室加速试验后的电化学阻抗谱 Bode 图,特定频率电化学阻抗模值见表 2。与蒙皮试 验件螺钉结构有机涂层的情况不同,在第 1 个周期 实验室加速试验后,铆钉中间区域有机涂层的电化 学阻抗模值与原始情况相比大幅度下降, |Z|_{F=0.1 Hz}下 降了 1 至 2 个数量级。这说明在第 1 个加速试验周后,



c 螺钉中间区域横截面

d 铆钉中间区域横截面

图 5 蒙皮试验件上表面在 8 个周期加速试验后的扫描电子显微图像



电化学阻抗谱 Bode 图

铆钉结构有机涂层的防护性能遭到了来自连接部位和非连接部位两个方面的破坏。与螺钉结构的情况相比,铆钉中间区域在经历后续周期的实验室加速试验时,有机涂层电化学阻抗模值多次明显下降,且下降幅度较大。例如,每个周期后|Z|f=0.1 Hz都下降1个数量级左右。

上述实验结果表明,蒙皮试验件铆钉中间区域 有机涂层防护性能退化更显著。实际上,面漆本身 可以有效地抵挡水和其他腐蚀性介质的渗入,具有 很好的防护性能,而且具有很好的耐候性,在经过 一段时间的紫外辐照和周期浸润后,其防护性能并 不会显著降低。由于铆钉结构的紧固程度高,铆钉 中间区域局部应力较大,在疲劳试验过程中应力造 成有机涂层与合金基体之间的阳极氧化膜优先破 裂,成为合金基体和有机涂层的裂纹源。由于毛细 管作用,周期浸润试验中腐蚀性介质从有机涂层的 微裂纹渗透进入有机涂层内部并与合金基体接触, 发生电化学反应,产生的腐蚀产物通过有机涂层微 裂纹向外迁移促使有机涂层进一步发生损伤。作者 之前的研究[17-18]也表明,有机涂层的防护性能与局 部应力水平有关,有机涂层在环境因素和局部应力 的共同作用下发生损伤,当应力水平较高时,涂层 防护性能受到的影响更大,在经历相同时间的环境 试验后,涂层性能退化更为明显。这是因为较高水 平的局部应力使水分子和氯离子在有机涂层中的渗 透更容易,导致环境因素对有机涂层防护性能的影 响更加显著。相比之下, 螺钉结构的紧固程度相对 较低,疲劳试验过程中有机涂层产生的微裂纹较少, 防护性能受到的影响较小。

表 2 蒙皮试验件上表面螺钉和铆钉中间区域的特定频率 电化学阻抗模值

加速试验周期		$ Z _{f=0.1 \text{ Hz}} / 22$		
		螺钉中间区域	铆钉中间区域	
	原始	3.3×10^{9}	2.4×10^{9}	
	2周期	1.2×10^{9}	6.6×10^{7}	
	4周期	1.1×10^{9}	7.5×10^{6}	
	6周期	4.9×10^{8}	3.7×10^{6}	
	8周期	1.7×10^{7}	5.0×10^{5}	
_				

3 结论

1)蒙皮试验件螺钉周边经过第1个周期实验室 加速试验后先出现局部腐蚀,从第3个周期开始到第 8个周期腐蚀产物又逐渐减少,表明该位置有机涂层 下合金基体的局部腐蚀速率随加速试验周期增多而 逐渐放缓。铆钉周边在第2个加速试验周期后开始出 现局部腐蚀,且经过多个周期后腐蚀产物并未显著增 多,表明铆钉周边的有机涂层经过多个加速试验周期 仍具有阻挡腐蚀性介质的作用。

2)螺钉中间区域有机涂层电化学阻抗模值在前 6个周期实验室加速试验中下降幅度较小,直至第8 个周期后与原始情况相比才大幅度下降, |Z|=01Hz 减 小了2至3个数量级;铆钉中间区域有机涂层电化学 阻抗模值在 8 个周期实验室加速试验中多次明显下 降,每个周期后|Z|=0.1 Hz都减小1个数量级左右,表 明铆钉中间区域有机涂层防护性能退化更显著。

参考文献:

- 张蕾,陈群志,宋恩鹏. 军机某疲劳关键部位加速腐蚀 [1] 当量关系研究[J]. 强度与环境, 2009, 36(2): 45-50.
- 刘文梃, 李玉海. 飞机结构日历寿命体系评定技术[M]. [2] 北京: 航空工业出版社, 2004.
- [3] MILLS G, ELIASSON J. Factors Influencing Early Crack Development in Marine Cargo and Ballast Tank Coatings[J]. Journal of Protective Coatings and Linings, 2006, 23(2): 10-21.
- [4] LEE S S. Analysis of Interface Crack in Polymer Liner Subjected to Hygrothermal Stress[J]. Key Engineering Materials, 2006, 324/325: 1249-1252.

- [5] BERGO A, FEDRIZZI L. Thermal Aging of Painted Galvanized Steel after Mechanical Deformation[J]. Progress in Organic Coatings, 2005, 52(4): 328-338.
- OCHSA H, VOGELSANG J. Effect of Temperature [6] Cycles on Impedance Spectra of Barrier Coatings under Immersion Conditions[J]. Electrochimica Acta, 2004, 49(17/18): 2973-2980.
- [7] BIERWAGENA G P, HE L, LI J, et al. Studies of a New Accelerated Evaluation Method for Coating Corrosion Resistance-thermal Cycling Testing[J]. Progress in Organic Coatings, 2000, 39(1): 67-78.
- [8] SU Q, ALLAHAR K N, BIERWAGEN G P. Application of Embedded Sensors in the Thermal Cycling of Organic Coatings[J]. Corrosion Science, 2008, 50(8):2381-2389.
- 刘文梃, 李玉海, 陈群志. 飞机结构腐蚀部位涂层加速 [9] 试验环境谱研究[J]. 北京航空航天大学学报, 2002, 28(1): 109-112
- 李玉海, 刘文梃, 杨旭, 等. 军用飞机结构日历寿命体 [10] 系评定应用范例[M]. 北京: 航空工业出版社, 2005.
- [11] DAROWICKI K. The Application of Impedance Measurements for the Determination of the Probability of the Course of Corrosion Process[J]. Corrosion Science, 1997, 39(6): 1087-1092.
- [12] MISZCZYK A, DAROWICKI K. Accelerated Ageing of Organic Coating Systems by Thermal Treatment[J]. Corrosion Science, 2001, 43(7): 1337-1343.
- [13] BIERWAGEN G, TALLMAN D, LI J, et al. EIS Studies of Coated Metals in Accelerated Exposure[J]. Progress Inorganic Coatings, 2003, 46(2): 149-158.
- [14] 梁峰, 刘宏伟, 张鉴清, 等. 沥青涂层下 A3 钢腐蚀的 交流阻抗研究[J]. 材料保护, 1992, 25(12): 3-12.
- [15] 刘宏伟,梁峰,张鉴清,等.交流阻抗特征频率法评价 添加铝粉对有机涂层防护性能的影响[J]. 腐蚀科学与 防护技术, 1992, 4(3): 144-149.
- MANSFELD F, HAN L, LEE C, et al. Evaluation of [16] Corrosion Protection by Polymer Coatings Using Electrochemical Impedance Spectroscopy and Noise Analysis [J]. Electrochimica Acta, 1998, 43(19/20): 2933-2945.
- 骆晨, 蔡健平, 陈亚争, 等. 外加应变对航空有机涂层 [17] 防护性能的影响[J]. 材料工程, 2014, (5): 1-6.
- [18] 骆晨, 蔡健平, 董春蕾, 等. 外加应变对航空有机涂层 损伤规律的影响[J]. 北京科技大学学报, 2014, 36(5): 656-668.
- [19] 赵增元, 王佳. 有机涂层阴极剥离作用研究进展[J]. 中 国腐蚀与防护学报, 2008, 28(2): 116-120.