30CrMnSiA 合金钢 3 种涂层体系耐蚀性研究

赵连红,金涛,刘成臣,何卫平,王浩伟

(中国特种飞行器研究所 结构腐蚀防护与控制航空科技重点实验室, 湖北 荆门 448035)

摘要:目的 研究西沙海洋环境下 30CrMnSiA 合金钢三种(C1, C2, C3)涂层体系的耐腐蚀性能。方法 在 西沙海域环境开展 30CrMnSiA 合金钢三种涂层的自然暴晒实验,暴晒实验时间为 3 年,分别通过测试光泽 度、色差、电化学阻抗值等手段检测腐蚀状况来研究腐蚀特点。结果 三种涂层的光泽度和色差随着时间的 增长逐渐减少,暴晒后三种涂层的光泽度和色差相差不大,但三种涂层检测的电化学阻抗值相差很大,且 C1 涂层阻抗值明显大于 C2 和 C3 涂层。结论 C1 涂层体系相较于 C2 和 C3 两种涂层体系有更高的耐腐蚀 性能。

关键词: 30CrMCSiA 合金钢;涂层体系;光泽度;色差;电化学阻抗;耐蚀性 DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2017.03.013 中图分类号: TJ07; TG174.461 文献标识码: A 文章编号: 1672-9242(2017)03-0065-06

Corrosion Resistance of 3 Coating Systems for 30CrMnSiA Alloy Steel

ZHAO Lian-hong, JIN Tao, LIU Cheng-chen, HE Wei-ping, WANG Hao-wei (Aviation Key Laboratory of Science and Technology on Structural Corrosion Prevention and Control, China Special Vehicle Research Institute, Jingmen 448035, China)

ABSTRACT: Objective To study the corrosion resistance performance of 3 coating systems (C1, C2, C3) of 30CrMnSiA alloy steel under Xisha marine environment. **Method** Natural exposure experiments for three coating systems of 30CrMnSiA alloy steel were carried out in Xisha marine environment. The exposure time of experiment was 3 years. Corrosion characteristics and corrosion conditions were tested by measuring the gloss, color difference and electrochemical impedance value. **Results** The gloss and chromatic aberration of the three coatings decreased gradually with the time increase. The gloss and color difference of the three coatings after exposure were not very different. But the electrochemical impedance values of the three coatings were very different. The impedance value of C1 coating was significantly larger than those of the C2 and C3 coatings. **Conclusion** C1 coating system has higher corrosion resistance compared with C2 and C3 two coating systems.

KEY WORDS: 30CrMnSiA alloy steel; Coating system; gloss; color difference; electrochemical impedance; corrosion resistance

飞机长期服役在高温、高湿、高盐的海洋环境中, 飞机结构部件在高湿热、高盐雾、湿热交替的环境中 极易发生腐蚀^[1-3]。飞机结构部件腐蚀后大大减小结 构件的强度、刚度性能,诱发结构裂纹扩展,造成飞 机不稳定性和不安全性^[4-5]。30CrMnSiA 合金钢等材 料作为飞机常用的材料,在海洋环境中,材料表面采 用防护体系以提高材料的抗腐蚀性能。为研究 30CrMnSiA 等几种材料及其防护体系的抗蚀性能,开展 30CrMnSiA 材料几种防护体系的海洋环境暴晒试验。目前国内针对防护体系开展了一些加速腐蚀试验研究^[6],但仍缺少 30CrMnSiA 不同涂层防护体系在海洋环境下的耐蚀性研究,且目前研究防护体系多采用简单的色差、失光率来进行检测,不能够准确、有效地研究防护体系的耐蚀性。

• 65 ·

收稿日期: 2017-02-08; 修订日期: 2017-02-17

作者简介:赵连红(1988—),男,湖北荆门人,工程师,主要研究方向腐蚀环境航空航天材料损伤行为。

文中依据飞机服役的西沙海域环境,开展了 30CrMnSiA 合金钢不同涂层防护体系的海洋环境暴 晒试验,采用色差、失光率、电化学阻抗谱分析法^[7–8] 比较 30CrMnSiA 等三种材料及其防护体系的抗腐蚀 性能,为飞机材料及其防护体系的选取提供支撑。

1 海洋环境暴露试验

1.1 试验件及试验件条件

30CrMnSiA 合金钢试验件采用平板试样,试验件 尺寸为 80 mm×40 mm×3 mm (见图 1),其化学成分 (质量分数)为:C 0.28%~0.34%,Si 0.9%~1.20%, Mn 0.80%~1.10%,Cr 0.80%~1.10%,S <0.025%,P <0.025%,Cu <0.025%,Ni <0.030%,Fe 余量。有镀 镉、镀锌、钝化几种表面处理方式,主要用于飞机的 紧固件、轴、齿轮等部件,文中 30CrMnSiA 试验件 有 3 种防护体系,即C1,C2,C3 三种涂层。

C1 涂层:表面处理采用镀铬钝化,涂层体系的 内表面喷涂 H06-27 底漆(15~25 μm),外表面喷涂



图 1 涂层平板试验件

S04-61 面漆 (40~50 µm)。

C2 涂层:表面处理采用镀铬钝化,涂层体系的 内表面喷涂 H61-83 底漆(15~25 μm),外表面喷涂 H61-32 面漆(40~50 μm)。

C3 涂层:采用镀锌钝化除氢表面处理,镀锌厚 度为 12~18 μm,涂层采用 TS70-60 防腐底漆(15~ 25 μm)和 TB06-9+TS96-71 蒙皮面漆(40~50 μm), 30CrMCSiA 试验件的涂层见表 1。

试验选择在西沙海域环境开展外场暴露试验,试

表 1 30CrMnSiA 试验件涂层体系及清单

试件编号	试件材料	表面处理	涂层系统	暴晒周期/a	件数	
FHTXPB21-25				1	5	
FHTXPB26-30	30CrMnSiA	镀铬钝化	C1涂层	2	5	
FHTXPB31-35				3	5	
FHTXPB41-45				1	5	
FHTXPB46-50	30CrMnSiA	镀铬钝化	C2涂层	2	5	
FHTXPB51-55				3	5	
FHTXPB161-165				1	5	
FHTXPB166-170	30CrMnSiA	镀锌12~18 μm, 钝化除氢	C3涂层	2	5	
FHTXPB176-180				3	5	

验周期为 3 年。综合考虑西沙海洋环境的高温、高 湿、高盐和强太阳辐射等恶劣环境是军用飞机在沿 海服役环境面临的最严酷挑战,能够真实反应飞机 涂层在海洋腐蚀环境下的耐腐蚀性能,同时能为实 验室加速环境试验提供参考借鉴,具有典型性和代 表性。

1.2 试验检测设备

利用 HP-200 色差仪对试验件涂层在腐蚀环境下 的老化情况进行定量化表征。其主要性能指标为:有 效测量口径(照明口径)为 *φ*8 mm,标准偏差为 0.08 以内。

利用 SHEEC 光泽度计对试验件涂层在腐蚀环境 下的老化情况进行定量化表征。其主要性能指标:波 长范围为 2.9 nm, 焦距为 300 mm, 测量范围(0~100 光泽单位), 外形尺寸为 73 mm×155 mm×48 mm, 主 要测量试验件涂层的光泽度变化。 电化学阻抗谱测量采用 CS3500 电化学测量系统 (武汉科斯特仪器公司),激励信号为幅值 10 mV 的 正弦波信号,测量频率为 10⁵~10⁻¹ Hz。电化学采用 三电极工作体系,如图 2 所示,参比电极为饱和甘汞 电极 (SCE),辅助电极为 Pt 电极,工作电极表面积 为 2 cm²。所有电化学阻抗谱测试均在 3.5%Nacl 溶液 中进行。3.5%Nacl 溶液事先浸泡试验件,采用 Zview 软件处理实验数据拟合得出曲线^[8]。



图 2 电化学阻抗试验装置

2 结果与讨论

三种涂层形式的 30CrMnSiA 试验件(C1,C2,C3)在西沙试验站开展 3 年的暴晒试验,每年暴晒试验结束收回 5 件。对暴晒完的试验件进行色差和失光率等腐蚀形貌检测和电化学阻抗检测,通过色差仪和光泽度计检测试验件 1,2,3 年的色差数据和失光率数据及描述腐蚀形貌。通过电化学阻抗试验装置在3.5%NaCl 溶液中将暴晒 3 年的试验件浸泡 5 天后测试电化学阻抗值。

2.1 色差、失光率检测结果

在西沙试验站开展了 36 个月的自然环境试验。 包括初始拍照在内,共进行了 8 次拍照,分别是初始、 暴露 3, 6, 9, 12, 18, 24, 36 个月。检测记录参照 GB/T 1766—2008 对涂层的老化进行评级。主要从涂 层的光泽度、色差 Δ*E**、涂层阻抗值三个方面来评价 涂层的破坏情况。结合本项目试验的具体情况,以变 色、开裂、起泡、剥落等方面来进行外观描述。表 2、 表 3、表 4 分别为 30CrMnSiA 试验件三种(C1、C2、 C3)涂层在 1, 2, 3 年的色差、失光率检测结果。

试验周期/a	试验编号	光泽	色差	起泡	开裂	脱落	备注
	FHTXPB 21	20.9	2.9	0 (S0)	0 (S0)	0 (S0)	变色:1;失光:1
	FHTXPB 22	19.2	2.9	0 (S0)	0 (S0)	0 (S0)	变色:1;失光:1
1	FHTXPB 23	20.4	3.1	0 (S0)	0 (S0)	0 (S0)	变色:1;失光:1
	FHTXPB 24	21.2	3.0	0 (S0)	0 (S0)	0 (S0)	变色:1;失光:1
	FHTXPB 25	23.4	2.8	0 (S0)	0 (S0)	0 (S0)	变色:1;失光:1
	FHTXPB 26	12.4	5.9	1 (S4)	0 (S0)	0 (S0)	开裂看似划痕
	FHTXPB 27	9.0	5.8	2 (S2)	0 (S0)	0 (S0)	边缘剥落部位有生锈
2	FHTXPB 28	11.5	6.2	2 (\$5)	0 (S0)	1 (S1)	边缘有起泡,泡大不多
	FHTXPB 29	13.1	6.1	1 (S2)	0 (S0)	0 (S0)	边缘有起泡,泡大不多
	FHTXPB 30	12.9	5.8	1 (S2)	0 (S0)	0 (S0)	有较多数量较小开裂
	FHTXPB 36	3.4	8.85	3 (S2)	0 (S0)	0 (S0)	中等起泡,中等锈蚀
	FHTXPB 37	5.2	8.54	0 (S0)	0 (S0)	0 (S0)	中等锈点
3	FHTXPB 38	5.2	7.83	1 (S2)	0 (S0)	0 (S0)	几个起泡,中等锈点
	FHTXPB 39	3.7	8.43	1 (S3)	0 (S0)	1 (S2)	2个起泡,中等锈点
	FHTXPB 40	4.4	8.34	1 (S3)	0 (S0)	0 (S0)	几个泡,中等锈点

表 2 30CrMnSiA 试验件 C1 涂层外场暴晒试验结果

表 3 30CrMnSiA 试验件 C2 涂层外场暴晒试验结果

试验周期/a	试验件 编号	光泽	色差	起泡	开裂	脱落	备注
	FHTXPB41	34.4	3.8	0 (S0)	0 (S0)	0 (S0)	变色:1;失光:1
	FHTXPB42	34.7	3.8	0 (S0)	0 (S0)	0 (S0)	变色:1;失光:1
1	FHTXPB43	34.5	3.7	0 (S0)	0 (S0)	0 (S0)	变色:1;失光:1
	FHTXPB44	34.2	3.9	0 (S0)	0 (S0)	0 (S0)	变色:1;失光:1
	FHTXPB45	34.2	4.0	0 (S0)	0 (S0)	0 (S0)	变色:1;失光:1
	FHTXPB46	2.2	7.6	2 (S1)	4 (S2)	1 (S1)	几条小开裂,小斑点
	FHTXPB47	2.7	7.7	0 (S0)	1 (S2)	0 (S0)	表面许多针孔
2	FHTXPB48	2.3	7.3	2 (S3)	2 (S2)	1 (S1)	表面许多针孔
	FHTXPB49	1.8	7.9	5 (S3)	1 (S2)	0 (S0)	表面许多针孔状起皮
	FHTXPB50	1.8	7.9	0 (S0)	4 (S3)	2 (S2)	多处开裂,表面针孔
	FHTXPB56	2.5	11.54	2 (S4)	5 (S3)	0 (S0)	少量起泡,清晰开裂
3	FHTXPB57	1.9	11.29	1 (S2)	5 (S3)	0 (S0)	3个锈点,清晰开裂
	FHTXPB58	2.1	11.25	0 (S0)	5 (S3)	1 (S2)	剥落,清晰开裂
	FHTXPB59	1.8	11.01	0 (S0)	5 (S3)	1 (S3)	剥落,清晰开裂
	FHTXPB60	1.8	11.73	0 (S0)	5 (S3)	0 (S0)	几个锈点,清晰开裂

试验周期/a	试验件 编号	光泽	色差	起泡	开裂	脱落	备注
	FHTXPB161	51.0	1.2	0 (S0)	0 (S0)	0 (S0)	变色:1;失光:1
	FHTXPB162	79.5	0.6	0 (S0)	0 (S0)	0 (S0)	变色:1;失光:1
1	FHTXPB163	50.1	0.8	0 (S0)	0 (S0)	0 (S0)	变色:1;失光:1
	FHTXPB164	54.3	0.9	0 (S0)	0 (S0)	0 (S0)	变色:1;失光:1
	FHTXPB165	49.5	1.3	0 (S0)	0 (S0)	0 (S0)	变色:1;失光:1
	FHTXPB166	10.3	2.3	5 (S4)	0 (S0)	0 (S0)	极多泡
	FHTXPB167	67.4	1.2	5 (S4)	0 (S0)	0 (S0)	极多泡
2	FHTXPB168	8.5	1.7	5 (S4)	0 (S0)	0 (S0)	极多泡
	FHTXPB169	17.0	1.9	5 (S4)	0 (S0)	0 (S0)	极多泡,几个锈点
	FHTXPB170	18.2	1.8	5 (S4)	0 (S0)	0 (S0)	极多泡,几个锈点
	FHTXPB176	14.5	1.16	5 (S5)	0 (S0)	0 (S0)	密集起泡
3	FHTXPB177	5.8	3.42	5 (S4)	0 (S0)	0 (S0)	密集起泡
	FHTXPB178	4.8	3.42	5 (S4)	0 (S0)	0 (S0)	密集起泡,锈点
	FHTXPB179	4.9	3.88	5 (S4)	0 (S0)	0 (S0)	密集起泡,锈点
	FHTXPB180	28.1	2.77	5 (S4)	0 (S0)	0 (S0)	密集起泡,锈点

表 4 30CrMnSiA 试验件 C3 涂层外场暴晒试验结果

30CrMnSiA 试验件三种涂层在外场暴晒 3 年中, 腐蚀情况趋势一致,在暴晒第 1 年都表现出变色和失 光,在第 2 年、3 年出现了起泡开裂脱落和生锈等腐 蚀现象。其中,试验件在暴晒第 1 年到第 2 年间,试 验件的变色和失光程度严重,在第 2 年到第 3 年间起 泡脱落粉化严重。3 种涂层的色差和光泽度的趋势详 见图 3。



图 3 30CrMnSiA 试验件 3 种涂层外场暴晒试验 光泽度和色差

2.2 电化学阻抗值检测结果

30CrMnSiA 试验件的三种涂层在外场暴晒试验 之前对其阻抗值进行测试,分别在 3.5%NaCl 溶液浸 泡 5 天后进行电化学阻抗谱检测。分别就涂层的阻抗 lgZ 值、|Z|值和相位角进行检测,得到了 30CrMnSiA 试验件三种涂层的 Nyquist 图谱,见图 4。



图 4 C1, C2, C3 涂层试验件在 3.5%NaCl 溶液浸泡 5 天 的 Nyquist 图谱

经过 3 年外场暴晒试验的试验件,在 3.5%NaCl 溶液浸泡 5 天后进行电化学阻抗谱检测。分别就涂层 的阻抗 lgZ 值、|Z|值和相位角进行检测,图 5、图 6、 图 7 分别给出了 30CrMnSiA 试验件三种涂层的 Nyquist 图谱。从涂层的电化学阻抗检测结果得知, 阻抗谱主要表现为单一容抗弧,这与电极/电解质界 面性质的不均匀性以及界面电容的介质损耗相关。实 际测量的高阻体系阻抗谱曲线在低频区较为稳定,高 频区出现了少量的杂散点。这是由于涂层阻抗值过 高,导致通过的电流极小,超出了监测极限,因而出 现了较大幅度的振动。



图 5 C1 涂层试验件 3.5%NaCl 溶液浸泡 5 天的 Nyquist 图



图 6 C2 涂层试验件 3.5%NaCl 溶液浸泡 5 天的 Nyquist 图



图 7 C3 涂层试验件 3.5%NaCl 溶液浸泡 5 天的 Nyquist 图

根据三种涂层阻抗谱具有单容抗弧的特点,利用 Zview 软件进行阻抗谱拟合,建立了相应的高阻涂层的等效电路。三种涂层的等效电路图模型一致,涂层的阻抗值比较大,而电容值为很小的隔绝层,依据可以忽略电容 C_{coat} 对阻抗的影响,根据文献[8]的分析思路得出解析结果,见表 5。其中 R_s为溶液电阻,C_{coat} 表示双电层电容,R_{coat} 表示电荷转移电阻。

表 5 电化学阻抗谱参数

Parameters	C_{coat} - $T/(\text{CF}\cdot\text{Cm}^{-2})$	C_{coat} - P	$R_{\rm coat}/({\rm M}\Omega{\cdot}{\rm cm}^2)$
C1涂层	1.524×10^{-9}	0.982	29.5
C2涂层	1.172×10^{-8}	0.6338	0.094
C3涂层	1.314×10^{-9}	0.8142	4.25

2.3 耐腐蚀性能对比分析

通过对 C1, C2, C3 三种涂层 3 年的海洋环境暴 晒试验,对比三种涂层的初始阻抗值(见图 4)与 3 年暴晒后的阻抗值(见图 8),分别从光泽度、色差、 电化学阻抗等三方面分析耐腐蚀性能,分析结果一 致。三种涂层的耐蚀性能由弱到强依次: C2<C3<C1, 三种涂层的耐蚀性随着暴晒时间增加而降低。其中, 三种涂层试验件光泽度和色差变化随时间增加逐渐 减少,C1涂层的变化量稍微低于C2和C3涂层,但 色差变化值相差不大,最终暴晒后光泽度数值相近。 C1,C2,C3 三种涂层经过 3 年海洋环境暴晒试验的 试验件如图 9 所示。可以看出,三种涂层外观腐蚀形 貌相差不大,无法通过光泽度和色差辨认涂层的腐蚀 程度,遇到这种情况,电化学阻抗检测表现了其优越性。 通过对三种涂层的电化学阻抗分析,其中,C1 涂层的 阻抗值为 29.5 MΩ·cm²,C2 涂层为 0.094 MΩ·cm²,C3 涂层为 4.25 MΩ·cm²。从阻抗值的大小来看,C1 涂层 的抗腐蚀性明显高于 C2 和 C3 涂层,能够定量地判别 C1 涂层的耐蚀性能强。同时,通过电化学理论分析, 腐蚀介质由扩散迁移至金属基体表面,并发生了电化学 反应,介质通过涂层孔隙扩散到基体表面与表面金属发 生化学反应,从而导致金属基体腐蚀。C1 涂层在经过 3 年暴晒试验后,在 3.5%NaCl 溶液浸泡 5 天后,介质 通过涂层孔隙的扩散率低,导致测量的电化学阻抗值显 著大于 C2 和 C3 涂层,为 C1 涂层抗蚀能力明显强于 C2 和 C3 涂层提供了理论依据。



图 8 3 年暴晒试验后 C1, C2, C3 涂层试验件在 3.5%NaCl 溶液浸泡 5 天时间 Nyquist 图谱



图 9 3 年暴晒试验后 C1, C2, C3 涂层试验件的腐蚀情况

3 结论

 1)采用光泽度、色差、电化学阻抗方式检测 3
 年海洋暴晒试验件的腐蚀情况,检测分析与实验结果
 一致。光泽度和色差能有效直观地反映三种涂层的变化趋势,通过电化学阻抗定量评估了三种涂层的耐蚀
 性,理论分析腐蚀成因,保证了实验数据的有效性和 准确性。

2)针对三种涂层腐蚀外观形貌相差不大的情况, 电化学阻抗的测试能够有效弥补光泽度和色差无法 评估涂层耐腐蚀性能的问题,电化学阻抗能够定量分 析三种涂层的耐腐蚀性能。耐腐蚀性能由弱到强依次 为: C2 涂层<C3 涂层< C1 涂层。

3)通过评估分析 30CrMnSiA 合金钢三种涂层体 系耐腐蚀性能,能够有效指导军用飞机在西沙海洋环 境下防腐蚀涂层体系的选用。

参考文献:

[1] 曾军, 沈平. 浅谈腐蚀疲劳对飞机零件的破坏[J]. 试验

技术与试验机, 2000, 15(5): 235-237.

- [2] 马少华,回丽,周松,等.腐蚀环境对预腐蚀铝合金腐 蚀疲劳性能的影响[J].材料工程,2015,20(2): 125—129.
- [3] 陈跃良, 卞贵学, 郁大照, 等.腐蚀环境下飞机结构疲劳全寿命评估模型[J]. 机械工程学报, 2012, 15(2): 45-47.
- [4] DOLLEY E J, LEE B, WEI R P. The Effect of Pitting Corrosion on Fatigue Life[J]. Fatigue and Fracture of Engineering Materials and Structures, 2000, 23: 555–560.
- [5] 刘文珽,李玉海,贾国荣.腐蚀条件下飞机结构使用寿命的评定与监控[J].北京航空航天大学学报,1996, 22(3):259—263.
- [6] 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.
- [7] 冯驰,黄运华,申玉芳.6061铝合金与30CrMnSiA结构 钢在模拟工业-海洋大气环境下的电偶腐蚀防护[J].中 国有色金属学报,2015,15(7):157—161.
- [8] 金涛,何卫平,廖圣智. 2024-T62 铝合金涂层外场腐蚀
 环境下电化学性能研究[J]. 装备环境工程, 2016, 13(2):
 8—12.