

# 金属结构用铬酸盐阻蚀型密封胶 RXM-50

马启元

## 摘要

阻蚀与密封是飞机制造业中十分需要的技术。“铬酸盐阻蚀型密封胶 RXM-50”的研制为完善这一技术注入了新的活力。本文阐述了该胶的阻蚀原理及制备方法,介绍了其密封性能,指出了阻蚀密封胶的发展方向。

处在大气环境中的金属结构,由于风、雨、日光及湿气、水分、酸、碱等介质作用,发生腐蚀现象几乎是不可避免的。即使耐蚀性较好的飞机结构,在使用条件下,飞机表面、装配孔、连接件、安装缝及结构内部也会发生腐蚀,由此造成的经济损失十分巨大。根据国际民航运输协会的统计,因腐蚀而造成民航机维修、机件更换的直接费用,每年约一亿美元。

为了提高结构的抗蚀耐久性,可以选用优质耐腐蚀金属材料,也可选用最佳的表面处理。但是,这样做将使制造成本显著提高。而采用合理的设计,恰当地选用能够阻止腐蚀介质渗漏、流溅、积存的密封剂,既可提高防腐能力,又可节约成本,具有一举两得的优点。我国飞机结构密封胶已有二十多个品种,但功能较为单一,急需一种既有密封又有阻蚀防腐功能的密封剂。RXM-50铬酸盐阻蚀型密封胶的研制,为解决这一问题提供了保证。

## 一、金属结构腐蚀及阻蚀

金属结构腐蚀的主要形式:

(1)缝隙腐蚀(浓差电池腐蚀)发生在结构缝隙、装配贴合面、紧固件缝隙及漆层-金属结合界面之间隙。由于内外含氧浓度不同,引起金属电位差,造成浓差电池,使缝内不含氧的溶液中的金属腐蚀,腐蚀产物水解又生成大量氢离子,甚至可以使腐蚀底部的pH值达到1,

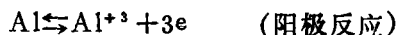
大大加速腐蚀向结构内部深入。

(2)金属表面由于合金结晶间析出沉淀物和晶界存在沉淀物区,从金属表面渗入腐蚀介质,进入晶间后沿平行于表面的平面进行腐蚀。

(3)金属在应力和腐蚀环境同时作用下,加速腐蚀过程,即应力腐蚀。

(4)其他腐蚀,如氢脆、疲劳腐蚀等。

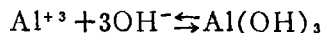
从根本上讲,腐蚀是由于金属具有转化为氧化物的趋势,只要符合热力学条件,金属将释放出电子并发生腐蚀。以铝为例:



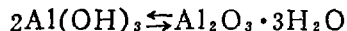
在海水及大多数自然环境中,会发生阴极反应:



两极短路后,反应产物迁移,发生以下反应:



进一步反应:



水化的氧化铝体积较原金属大许多倍,必然发生膨胀,造成疏松而迅速扩散腐蚀范围。

金属的电位序可以相对表征金属腐蚀倾向,实际上真正决定腐蚀的是腐蚀的速度,而在阳极或阴极上的极化作用,对腐蚀速度影响极大,阻蚀作用就在于提高极化作用,从而抑制腐蚀。铬酸盐是有效的阻蚀剂之一,它能在金属表面生成氧化膜,使电极电阻增大,减小

电位差, 缓化或阻止腐蚀; 它还产生离子吸附在电极上, 使腐蚀电流趋于零, 阻止腐蚀的发生。

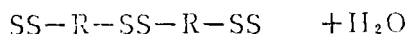
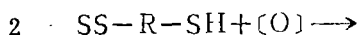
## 二、阻蚀密封胶的阻蚀原理和

### RXM-50的制备

密封胶可以对金属结构的结合面、连接缝、紧固件、安装孔隙等部位实施密封, 防止湿气、腐蚀介质的渗漏, 可以排除引起腐蚀的外界因素, 同时还可以对不同电位的金属进行绝缘, 从而减弱双金属连接引起的电位腐蚀。在这方面, 弹性密封胶显然优于防锈漆、树脂型粘结剂, 因为几乎所有金属结构都会由于温度变化、应力作用和振动载荷发生相应的变形, 而这种变形集中于结构连接缝上, 引起缝隙伸缩。缝隙尺寸越小, 同样变形所造成的相对伸缩越大, 有时可达100%以上。在这种情况下, 只有富于弹性的密封胶才能承受变形伸缩, 保证有效地密封。

但是, 任何聚合物都不同程度地透过水分。以聚合物为基础的密封胶具有密封功能, 但却不能完全杜绝腐蚀的发生。阻蚀密封剂不同于一般密封剂, 尽管它同一般密封剂一样能够相对阻止水分的渗透, 但当水分一旦渗过时, 它又恰恰能够利用透过的水分溶出阻蚀剂, 在密封胶-金属界面上形成阻蚀性保护溶液, 从而保护通常情况下金属结构上首先遭到腐蚀的那些区域。此外, 由于保护液体中铬离子的存在, 还能使金属保护层“自愈”。

RXM-50阻蚀密封胶是以液态聚硫橡胶为基础的双组分密封胶, 具有一般聚硫型密封胶的耐水、耐油、耐老化和密封等性能。但其硫化剂不采用通常使用的 $MnO_2$ 、 $PbO_2$ 等氧化剂, 而是采用水溶性铬酸盐。它也是强无机氧化剂, 能同聚硫橡胶发生以下模式的交联反应:



这样, 水溶性铬酸盐既是密封胶的硫化剂,

又是可溶出的阻蚀剂。RXM-50密封胶的主要构成如下:

基膏	液态聚硫橡胶	100 (重量份)
	填料	40
	增粘剂	5
	增塑剂	15
硫化剂	铬酸盐	10
	颜料	2
	增塑剂	18

两组分以5:1的重量比使用, 适于刷涂密封。

## 三、RXM-50密封胶性能试验结果

### 1. 在水中溶出阻蚀剂试验结果

将尺寸为 $2 \times 25 \times 100$ mm的密封胶试片(重约66g)浸泡在水中, 周期性更换试验用水, 测量各周期溶出的 $Cr^{+6}$ 离子的毫克数, 结果如下:

周期	试验天数	浸泡天数	各周期中 $Cr^{+6}$ 溶出量(mg)
1	4	4	147.86
2	11	7	21.02 (168.88)
3	21	10	28.62 (197.50)
4	40	19	28.33 (225.83)
5	54	14	13.58 (239.41)
6	61	7	14.00 (253.41)

由以上结果可见, 阻蚀密封胶如同阻蚀剂的贮蓄体, 在水中能不断地溶出阻蚀剂。

### 2. 防腐阻蚀性能

#### (1) 密封胶覆盖下金属表面防腐试验

取两块尺寸均为 $4 \times 50 \times 120$ mm的铝合金试片, 分别涂上厚度为2mm的一般聚硫密封胶和RXM-50阻蚀密封胶, 使两种试片表面全部覆盖。待密封胶硫化后, 将两种试片分别浸入两个盛盐水的容器内(盐水浓度为5%, 容器容量为500ml), 在室温下浸泡40天, 然后取出试样, 清除密封剂, 检查被覆盖表面的腐蚀情况。结果表明, 涂一般聚硫密封胶的试片和涂RXM-50阻蚀密封胶的试片一样, 均无腐蚀现象。

## (2) 密封胶未覆盖的金属表面防腐试验

取试片两块(尺寸同上),在每一试片的单面分别涂一般聚硫密封胶和RXM-50阻蚀密封胶,并使其另一面裸露,然后分别浸入盐水浓度为5%的两个容器内,检查未覆盖的金属表面腐蚀情况。结果表明,涂一般聚硫密封胶的试片,未被覆盖的金属表面浸盐水3天就发生明显腐蚀,产生絮状氧化物;而涂阻蚀密封胶的试片,浸泡40天也未见裸露金属有腐蚀现象(其原因是:被盐水溶出后的铬酸盐对金属表面具有阻蚀作用)。

### 3. RXM-50密封胶基本性能

(1) 外观及施工性 基膏为白色,硫化剂为黑色,两者均为膏状均匀混合物。混合后的密封胶适于涂刷。

(2) 基膏粘度 45.3Pa·s

(3) 密封胶不挥发份含量 98%

(4) 活性期 0.5~2h

(5) 常温硫化粘结剥离强度 2.9kN/m

(6) 常温硫化抗拉强度 3.0MPa

(7) 常温硫化伸长率 250%

(8) 低温柔软性 -55℃

(9) 120℃×7天热空气老化后

抗拉强度 3.20MPa

伸长率 190%

剥离强度 3.0kN/m

(10) 水溶性铬酸盐含量 3%

(11) 腐蚀试验 不导致金属腐蚀且能阻止金属腐蚀。

## 四、阻蚀密封胶的发展方向

为了满足金属结构表面、缝内、填角嵌缝、连接件及孔洞等各种密封要求,以铬酸盐为阻蚀剂的阻蚀密封胶,应发展为适于喷涂、刷涂、刮涂、注射、堆胶密封等施工方式的系列产品,为各种罐体、箱体、管道、设备等金属结构的密封和防腐,提供配套的新型密封材料。

注:参加本项研究工作的还有谭云舟、王宝兰、易举等同志。

### 主要参考资料

- [1] Aircraft Exfoliation Corrosion Methods for Prevention in Fastener Holes, Materials Protection, Vol.6, No.2 (1967).
- [2] Use of Polysulfide Sealants in Aircraft Composite Structures CA 99:6899.
- [3] MIL-S-81733C-1982.

(X) (X) (X) (X) (X) (X) (X)

### 克服金属间化合物TiAl的脆性

以Ti和Al原子比为1:1相结合的金 属间化合物TiAl,比重为3.8,比铁比重的1/2还小,而且它具有能与Ni基高温合金相媲美的高温强度,因此是一种大有希望的轻型超耐热材料。但是,这种材料在温度低于700℃时就失去延性,而且对高温下塑性加工技术要求较高,故至今仍未正式应用。

日本科学技术厅金属材料技术研究所研究了该合金的熔炼方法、成分和金相组织的调整以及进一步的塑性加工问题,克服了上述缺点,成功地提高了TiAl的延性。

TiAl在室温下的断裂模式是沿结晶面开裂的,材料在进行普通变形的同时,会产生加工硬化,如果变形应力达到开裂应力时,材料即产生破坏。因此,要提高材料的延性只有一个办法,就是提高其开裂应力。但要提高开裂应力,最好要避免应变的局部集中。为了达到这一目的,用第二相弥散而使晶粒细化是一

种极为有效的办法。此外,还可利用添加第三种元素的办法改变TiAl结晶的各向异性和方向性,从而达到改变TiAl的变形机制和提高延性的目的。

从对弥散相的研究表明,采用比TiAl脆性稍大的金属间化合物Ti<sub>3</sub>Al作为弥散相最合适。对加入各种第三元素以改变TiAl的结晶组织和变形特性的研究结果表明,含1.5%Mn和34.5%Al的TiAl合金,常温延性较高。用这种合金制造的薄板,其弯曲性极好,常温下可弯曲成硬币(一日元)大小的弧度,这是这种合金至今还没有见过的例子,它的表面延伸率高于5%。微观分析表明,此时合金的变形组织大部分是孪晶。这种变形形式对于普通的TiAl合金说来,就是在700℃以上的延性区内也达不到。可以看出,Mn的添加改变了合金在室温下的变形机制,从而提高了合金的延性。

(东华摘译自《铸锻造と热处理》1986.Vol39.No.7)