

# 航空铝合金大气腐蚀加速试验研究

## Study on Accelerated Tests for Atmospheric Corrosion of Aeronautical Aluminum Alloy

蔡健平<sup>1</sup>, 刘 明<sup>1</sup>, 罗振华<sup>1,2</sup>, 张晓云<sup>1</sup>, 陆 峰<sup>1</sup>, 陶春虎<sup>1</sup>, 姚 2

(1 北京航空材料研究院, 北京 100095; 2 天津大学材料学院, 天津 300072)

CAI Jian-ping<sup>1</sup>, LIU Ming<sup>1</sup>, LUO Zhen-hua<sup>1,2</sup>,

ZHANG Xiao-yun<sup>1</sup>, LU Feng<sup>1</sup>, TAO Chun-hu<sup>1</sup>, YAO Pei<sup>2</sup>

(1 Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China;

2 School of Material Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

**摘要:** 针对航空铝合金 LC4CS 的大气腐蚀, 采用电化学技术、扫描电子显微镜等方法研究了连续盐雾、周期浸润和综合环境等加速试验。通过户内外试验的比较, 对加速试验的模拟性和加速性进行了讨论。结果表明, 综合环境试验较好地模拟了大气腐蚀过程中材料表面干/湿循环和电化学特点; 同时综合环境试验也较好地模拟了铝合金试样表面的宏观形貌和微观形貌, 较好地反映了户外暴露试验的动力学特征。因此综合环境试验是更为合理的加速试验。

**关键词:** 铝合金; 大气腐蚀; 加速试验; 综合环境试验; 模拟性; 加速性

中图分类号: TG172.2 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381 (2004) 12-0008-04

**Abstract:** The continuous salt spray, cyclic salt spray and comprehensive environmental test simulating atmospheric corrosion of LC4CS aeronautical aluminum alloy were studied using electrochemical and Scanning Electron Microscopy (SEM) techniques. Simulation and acceleration of these accelerated tests were discussed by comparison of outdoor and indoor tests. The results showed that the comprehensive environmental test simulated dry/wet and electrochemical characteristics of outdoor test. Meanwhile, comprehensive environmental test also had similar corrosion morphology and corrosion kinetics to those in outdoor tests; the comprehensive environmental test was a more accurate accelerated test for atmospheric corrosion of aeronautical aluminum alloy.

**Key words:** aluminum alloy; atmospheric corrosion; accelerated test; comprehensive environmental test; simulation; acceleration

当航空铝合金暴露在自然环境中, 不可避免地会遭受大气腐蚀。航空铝合金的腐蚀损伤严重影响飞机结构的功能, 甚至会导致飞行灾难。虽然自然环境暴露试验可以可靠地评价航空铝合金耐大气腐蚀的性能, 但试验周期长, 影响因素难以控制, 反映的情况单一, 因此必须进行实验室内的加速试验来评价航空铝合金耐大气腐蚀性。目前较常用的加速试验方法是中性连续盐雾试验, 但是中性连续盐雾试验对实际环境的模拟存在有很大缺陷<sup>[1,2]</sup>, 因此人们发展了更复杂的盐雾试验, 如循环盐雾试验和高级的盐雾试验<sup>[3]</sup>。一般认为<sup>[2]</sup>: 由于干湿交替试验体现了大气腐蚀中金属表面的干湿特点而被认为是发展更精确加速试验方法的基础。因此近来的加速试验方法和试验设备都在向多因子复合加速方向发展, 目的是寻找具有更高模拟性和加速性的试验方法。

ACM (Atmospheric Corrosion Monitor) 是基于电化学原理设计出来用于监测大气腐蚀的装置<sup>[4,5]</sup>。原电池型的 ACM 探头由两种或三种不同金属薄片构成, 阴阳极片相互绝缘交错叠合, 胶接或螺栓连接而成, 金属片之间一般由环氧或其他类似材料绝缘。ACM 主要用于监测户外大气腐蚀 (电偶) 电流的变化, 能较好反映金属材料表面的电化学特点和干湿循环特点。

本工作对比了户内外试验结果, 采用 ACM 曲线、形貌比较以及动力学过程对比等研究方法, 对加速试验方法的模拟性和加速性进行了考察。重点在于探索具有更高模拟性和加速性的综合试验方法。

### 1 试验材料及方法

#### 1.1 试验材料及试样

选用 LC4CS (包铝) 铝合金作为试验材料, 其基体的化学成分见表 1。LC4CS 包铝层的化学成分见表 2。试样均为轧制薄板, 切割成尺寸为 100mm × 50mm × 2mm 的板材。试样用无水乙醇清洗称重后, 再进行

加速试验。

1. 2 加速试验方法

1. 2. 1 连续盐雾试验

参照 ASTM B117 标准, 采用 Q-FOG 型盐雾箱

表 1 LC4CS合金化学成分 (质量分数/%)

Table 1 Chemical composition of LC4CS alloy (mass fraction/%)

Element						Impurities (equal to or less than)			
Zn	Mg	Cu	Mn	Cr	Al	Fe	Si	Other	
								Ind.	total
5.0~7.0	1.8~2.8	1.4~2.0	0.2~0.6	0.1~0.25	Bal	0.50	0.50	0.05	0.10

表 2 LC4CS 包覆合金的化学成分 (质量分数/%)

Table 2 Chemical composition of LC4CS clad (mass fraction/%)

Element								Impurities (equal to or less than)
Cu	Mg	Mn	Fe	Si	Zn	Fe+ Si	Al	
0.015	—	—	0.30	0.30	0.90~1.3	0.45	Bal	0.03

进行连续盐雾试验。盐雾溶液: 5%NaCl+ 0.8%Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>+ 0.05%NaNO<sub>3</sub>; pH: 4~5(用HCl和NaOH调节); 温度: 35℃; 盐雾沉降量: 1~2mL/h。

1. 2. 2 循环盐雾试验

参照ASTM G85, 用 Q-FOG 盐雾箱进行循环盐雾试验。盐雾溶液: 5%NaCl+ 0.8%Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>+ 0.05%NaNO<sub>3</sub>; pH: 4~5, 用HCl和NaOH调节; 温度: 35℃; 盐雾沉降量: 1~2mL/h。表 3 为循环盐雾试验的加速试验谱。

表 3 循环盐雾试验加速试验谱

Table 3 Testing condition of cyclic salt spray corrosion test

No.	Step	Condition	Duration/h
1	Salt spray	Salt spray at 35	2
2	Drying	Drying at 60	1.5
3	Transition		0.5
4	High humidity	At 45℃, RH 95%	1.0
5	Go back step 1		

1. 2. 3 综合环境试验

采用北京航空材料研究院研制的 CET-2000 型综合环境试验机<sup>[6]</sup>进行综合环境试验, 加速试验谱如表 4。其中雨水成分为: 5%NaCl+ 0.8%Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>+ 0.05%NaNO<sub>3</sub>; 雨水 pH: 4~5, 用HCl和NaOH调节; 盐雾溶液为 5%NaCl; 盐雾沉降量: 1~2mL/h。

1. 3 ACM 对加速试验监测

采用 ACM-110A 型大气腐蚀监测仪, 将 ACM 探头用 10mg/L NaCl+ 1%CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH 溶液活化, 再在

100% RH 下稳定一周。试验时, 将 Fe-Zn 原电池型探头放置于加速试验箱体内, 记录电流时间曲线。

表 4 综合环境试验条件

Table 4 Testing condition of comprehensive environmental test

No.	Step	Condition	Duration/h
1	Raining	Raining at 35	1
2	Humid	At 35℃; RH 90%	19
3	Transition		5
4	Drying	At 45℃; RH 75%	20
5	Transition		5
6	Salt spray	At 35	20
7	Transition		5
8	Drying	At 45℃; RH 75%	10
9	Transition		5
10	Go back step 1		

1. 4 腐蚀产物的形貌观察和成分分析

试验后记录试样表面宏观腐蚀形貌, 采用 JSM-5600LV 型扫描电镜观察腐蚀产物的微观形貌。

1. 5 腐蚀动力学分析

在加速试验过程中, 在不同时间取样, 根据 HB 5257<sup>[7]</sup> 标准进行腐蚀产物的清除, 计算不同试验时间的腐蚀失重。

2 试验结果和讨论

2. 1 ACM 仪试验结果和讨论

根据以前的研究<sup>[8]</sup>, 实际 ACM 曲线呈现出类似脉冲电流的形态, 根据电流的形态和大小, 可以将电流分为大电流、中等电流和小电流三个等级, 不同电流等级差别为 2—3 个数量级。大电流对应于户外降雨等试样表面直接润湿的情况, 电流约  $100\mu\text{A}$ ; 中等电流对应起雾、凝露等试样表面半潮湿的状态, 电流约为几十微安; 干燥时的小电流很低, 约为几微安或接近于零。虽然干燥对大气腐蚀的腐蚀电量贡献很少, 但考虑到干燥时发生的其他过程如腐蚀产物的相变等, 因此在模拟大气腐蚀过程时, ACM 曲线应该有大电流、中等电流以及小电流等电化学状态, 分别对应于试样表面直接润湿、半潮湿和干燥等状态。

图 1 分别为连续盐雾、循环盐雾和综合环境试验的 ACM 曲线。从图中可以看出开始时连续盐雾试验的 ACM 仪的电流较大, 随着时间的延长, 电流逐步减少到  $800\mu\text{A}$  左右。这是由于试样表面出现浓盐堆积

后, 氧在溶液中溶解度下降, 从而减弱了氧的去极化作用所致。因此连续盐雾试验的 ACM 曲线和户外试验中的 ACM 曲线特征有较大区别。而在循环盐雾试验中, 测得的 ACM 曲线基本上反映了户外试验中大电流和小电流交替出现的特征, 但大电流尖峰分布在中等电流的平台上, 这与实际的 ACM 曲线有区别。综合环境试验 ACM 曲线形态和实际情况最为类似, ACM 曲线上出现了大电流、中电流和低电流等状态, 电流变化的幅度也在 2—3 个数量级, 这和户外降雨、雾和凝露、干燥的实际情况相对应。当然, 综合环境试验 ACM 曲线中电流都较高, 这是为了满足加速的需要, 增加了加速的条件 (如高浓度加速剂) 所致。所以综合环境试验从电化学状态和试样表面的干湿情况来看都较好地模拟了户外环境下金属表面的特点和特征。

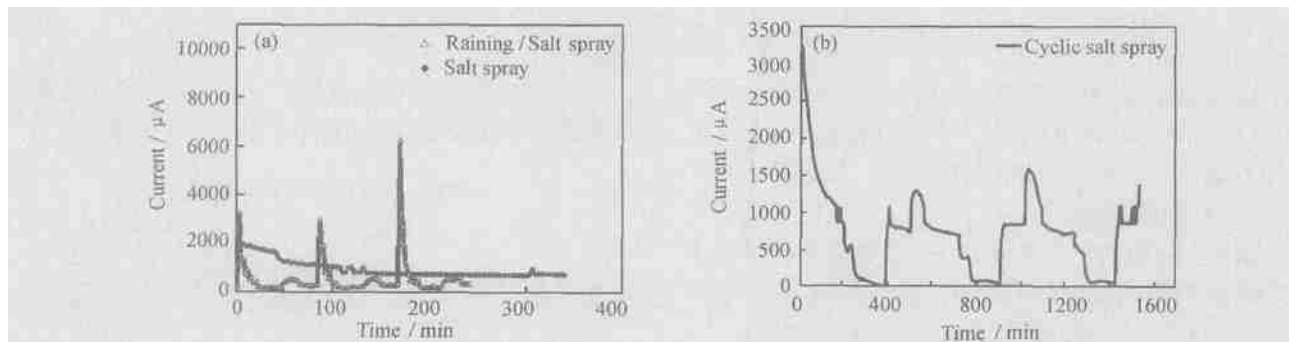


图 1 ACM 仪测得的加速试验中的腐蚀电流-时间变化曲线

(a) 连续盐雾试验和综合环境试验; (b) 循环盐雾试验

Fig. 1 Corrosion current-time curve measured by ACM in accelerated tests

(a) continuous salt spray and comprehensive environmental test; (b) cyclic salt spray test

## 2.2 户内外试验腐蚀产物的形貌

户外暴露试验中, LC4CS 腐蚀一般从局部开始并发展, 宏观形貌呈浅灰色局部并有蚀点。在综合环境试验中 LC4CS 腐蚀较轻, 主要表现为细密的浅灰色蚀点。这和户外试样的表面宏观形貌接近。但在连续盐雾和循环盐雾试验中, LC4CS 表面出现了白色腐蚀产物, 有时有黑色条纹, 这和户外试样的宏观形貌差别很大。可能这是由于连续盐雾和循环盐雾试验中没有雨水的冲刷, 导致了浓盐的堆积所致。

为了进一步比较综合环境试验和户外试验试样的形貌, 用 SEM 对试样的微观形貌进行观察。由于 LC4CS 包铝层的成分接近于纯铝, 因此可以用纯铝的户外试验的形貌和户内试验的结果做比较。图 2 是户外试验的纯铝试样大气腐蚀后表面微观形貌。图 3 是综合环境试验中试样的微观形貌。从图 2a 中可以看出, 户外试验中, 试样表面腐蚀集中在局部, 图 2b 中显示局部腐蚀的形貌呈现龟裂状。从图 3a, b 可以看

出综合环境试验的初期 LC4CS (包铝) 试样在试验开始时, 局部也分布有和户外试验相似的龟裂状腐蚀产物, 而后期表现为龟裂状的锈层。可以推测, 综合环境试验中, 腐蚀是从局部的点蚀开始, 以龟裂的形貌扩展到试样的表面, 这和户外暴露试验的形貌发展过程是一致的。因此综合环境试验也较好地模拟了铝的大气腐蚀的微观形貌。

## 2.3 腐蚀动力学和加速性分析

根据国家自然科学基金有关研究, 对万宁户外数据按幂函数规律  $D(t) = at^b$  进行回归分析, 其中  $D$  为腐蚀量 ( $\text{g}/\text{m}^2$ ),  $a$  为初始单位时间内的腐蚀量 ( $\text{g}/\text{m}^2$ ),  $b$  为常数,  $t$  为暴露年数。对加速试验的数据和也进行相同的分析, 但试验时间  $t$  取小时, 得到表 5 的回归结果。幂函数规律  $D(t) = at^b$  是铝合金大气腐蚀的半经验规律, 一般认为幂指数  $b$  的大小表明了腐蚀长期发展趋势的大小, 幂指数越大, 随着时间的进行腐蚀发展的趋势越高。

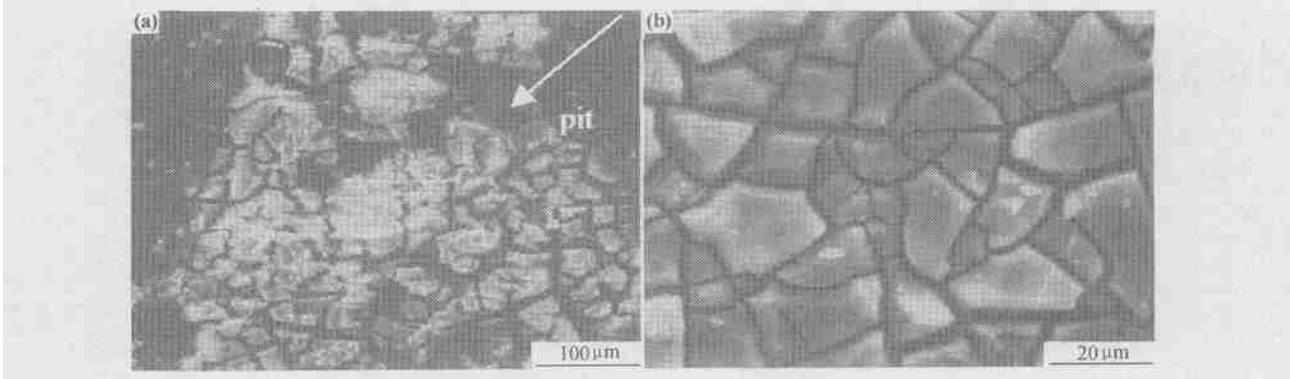


图2 铝在万宁暴露半年后的SEM 腐蚀形貌  
Fig. 2 SEM Morphology of aluminum alloy in Wanning after 0.5 year exposure

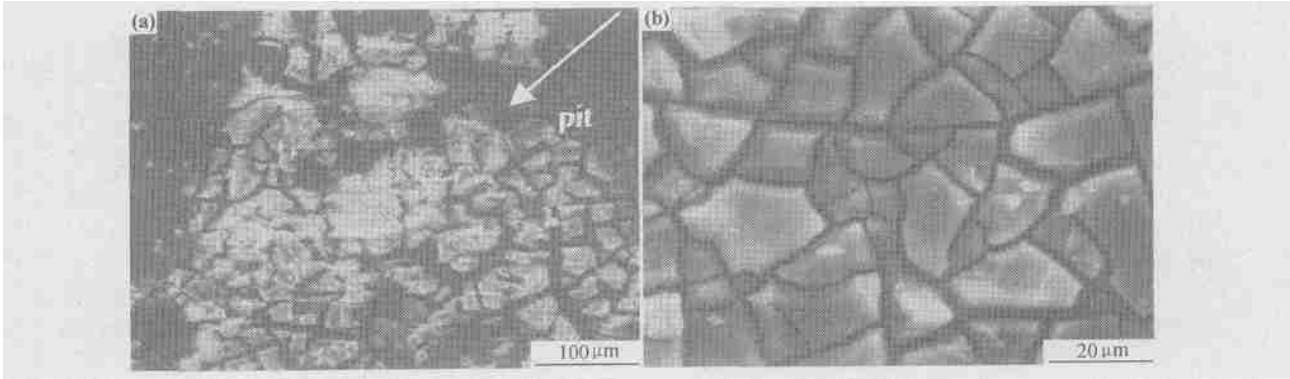


图3 综合环境试验中LC4CS SEM 腐蚀形貌 (a) 24h 试验后; (b) 288h 试验后  
Fig. 3 Morphology of LC4CS in comprehensive environmental test (a) after 24h test; (b) after 288h test

从表5 动力学曲线来看, 户内外试验的腐蚀过程都符合幂函数规律, 且幂指数接近于1。LC4CS 在万宁暴露 10 年后的腐蚀质量损失为  $2.8\text{g}/\text{m}^2$ , 从表 5 中的方程可以计算出, 连续盐雾达到相同的腐蚀量约需 111h, 循环盐雾则需 184h, 综合环境试验需 116h, 因此循环盐雾试验的加速性较差, 综合环境试验和连续盐雾试验加速性则基本相当。

3 结论

- (1) 与连续盐雾、循环盐雾相比, 综合环境试验较好地模拟了户外环境下金属表面的干湿循环的特点和电化学特征。
- (2) 与连续盐雾、循环盐雾相比, 综合环境试验较好地模拟了户外环境下铝合金的宏观和微观形貌。
- (3) 铝合金在连续盐雾、循环盐雾和综合环境试验以及户外大气腐蚀试验中, 都符合幂函数规律, 连续盐雾, 综合环境试验对铝合金的大气腐蚀加速性接近, 而循环盐雾试验的加速性较差。
- (4) 通过综合比较户内外试验中材料表面干湿循环的特点和电化学特征、腐蚀产物形貌、腐蚀动力学特点, 综合环境试验是具有更高模拟性和较高加速性的加速试验方法。

的加速试验方法。

表5 户内外试验腐蚀质量损失-时间回归结果  
Table 5 Mass loss-time regression result of accelerated tests and outdoor exposure test

Test	Regression equation $D(t)$	Correlation coefficient ( $R$ )
Outdoor test in Wanning	$0.00007 t^{0.9073}$	0.9705
Continuous salt spray test	$0.02379 t^{1.0134}$	0.9557
Alternating immersion test	$0.0740 t^{0.9185}$	0.9814
Comprehensive environmental test	$0.01543 t^{1.09499}$	0.99437

参考文献

[1] LYON S B, THOMPSON G E, JOHNSON J B. New methods for corrosion testing of aluminum alloys [M] . Philadelphia: ASTM STP 1134, 1992.

[2] BALDWIN K G, SMITH C F E. Accelerated corrosion test for aerospace materials: current limitation and future trends [J] . Aircraft Engineering and Aerospace Technology, 1999, 71 ( 3 ) : 239- 244.

骨架在一定程度上破坏; 另一方面也使得部分  $B_2O_3$  重新转化为  $B_4C$  陶瓷, 从而降低了玻璃相对粘接强度的影响。比较而言, 部分  $B_2O_3$  转化为  $B_4C$  对粘接性能的影响更大。

(2) 在 1000 以上的高温,  $B_2O_3$  粘度降低, 挥发性增强<sup>[12]</sup>, 部分的  $B_2O_3$  将从粘接胶层中挥发释放出来, 也会减少氧化硼玻璃相的含量, 相应降低了  $B_2O_3$  玻璃相对粘接强度的影响。

(3) 在 1000 以上的高温环境下, 酚醛树脂早已碳化成具有良好力学性能的无定型碳。碳材料具有力学性能随使用环境温度上升而提高的特点<sup>[1]</sup>, 因此, 粘接胶层中由树脂碳骨架与陶瓷填料组成的无定型碳/陶瓷复合材料的强度随着测试温度的提高而相应升高, 从而提高了胶层的内聚强度。

当测试温度达到 1800 时, 粘接胶层中的  $B_2O_3$  组分已经大为减少, 很难以连续的熔融玻璃相形式存在于粘接界面处; 同时, 少量的  $B_2O_3$  使粘接界面处仍存在一定程度的化学键合作用。而连接界面处可视为无定形碳与碳化硼复合组成的高强度的无定型碳/陶瓷复合材料。因此, 在 1800 的测试温度下, 高温粘接强度达到 5.22 MPa, 达到最大值。

### 3 结论

(1) 改性酚醛树脂具有较为理想的高温粘接性能, 在 1000, 1400, 1800 的高温环境下, 其碳材料粘接制品仍具有一定的粘接强度, 1800 高温下的粘接强度达到 5.22 MPa。

(2) 碳化硼具有良好的改性作用, 其结构、组成的变化对酚醛树脂的高温粘接性能有着重要的影响。 $B_2O_3$  的形成, 有助于在粘接界面引入化学键合力, 从而实现室温条件下测试强度的提高; 但高温环境下  $B_2O_3$  熔融, 并转变为玻璃相, 导致破坏应力在胶层中的迅速延伸, 降低粘接样品的高温粘接性能。粘接胶层中  $B_2O_3$  存在形态及含量的控制和调整, 是获得理想高温粘接强度的关键。

#### 参考文献

- [1] DURAND F, ROUBY D, FANTOZZI G, et al. Characterization of the high-temperature mechanical behavior of carbon materials [J]. Carbon, 1994, 32 (5): 857–865.
- [2] BARABASH V, AKIBAM, BONAJP, et al. Carbon fiber composites application in ITER plasma facing components [J]. Journal of Nuclear Materials, 1998, (258–263): 149–159.
- [3] ODEGARD Jr B C, CADDEN C H, WATSON R D, et al. A review of the US joining technologies for plasma facing components in the ITER fusion reactors [J]. Journal of Nuclear Materials, 1998, (258–263): 329–334.
- [4] 李圣华. 钢铁冶金用炭素材料(二)[J]. 炭素技术, 1998, (5): 44–46.

- [5] 李崇俊, 霍肖旭, 金志浩. 编制销钉炭/炭复合材料界面微观结构探讨[J]. 新型炭材料, 2000, 15 (2): 43–47.
- [6] WEEKS JR, JOSEPH K, SOMMER JARED L. Heat transfer apparatus and method for tubes incorporated in graphite of carbon/carbon composites [P]. USA Patent: 806588, 1998.
- [7] KRAVETSKII G A, ANIKIN L T, DEMIN A V, et al. The fields of application of high-temperature adhesive [A]. 3<sup>rd</sup> European Workshop on High Temperature Materials [C]. Germany: Stuttgart, 1995. 197–200.
- [8] 国家高技术新材料领域专家委员会. 新材料研究发展预测及对策[J]. 材料导报, 1999, 13 (1): 1–5.
- [9] 王继刚, 郭全贵, 刘朗, 等. 石墨高温粘接界面的组成及其与粘接强度间的关系[J]. 材料工程, 2003, (6): 41–43.
- [10] WANG J G, GUO Q G, LIU L, et al. Study on the microstructure evolution of high temperature adhesives for graphite bonding [J]. Carbon, 2002, 40 (13): 2447–2452.
- [11] MCKEE D W, SPIRO C L, LAMBY E J. The effects of boron additives on the oxidation behavior of carbon [J]. Carbon, 1984, 22 (6): 507–511.
- [12] BUCHANA F J and LITTLE J A. Glass sealants for carbon-carbon composites [J]. Journal of Materials Science, 1993, 28 (9): 2324–2330.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (50303004); 江苏省自然科学基金资助项目 (BK2004409); 东南大学优秀青年教师教学、科研资助计划 (4012001003)

收稿日期: 2004-08-30; 修订日期: 2004-10-10

作者简介: 王继刚 (1973–), 男, 博士, 副教授, 主要从事新型碳材料、聚合物基复合材料的研究工作, 联系地址: 南京东南大学材料科学与工程系 (210096)。

\* \* \* \* \*

(上接第 11 页)

- [3] HAROLD DHILTON. Select a cyclic corrosion test cabinet [J]. Materials Performance, 2003, 42 (2): 76–79.
- [4] MANSFELD F, KENKEL J V. Electrochemical monitor of atmospheric corrosion phenomenon [J]. Corrosion Science, 1976, 16: 111–124.
- [5] 徐俊丽, 李牧铮. 大气腐蚀电化学检测研究 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 1987, 7 (1): 60–65.
- [6] 蔡健平, 汤智慧, 张晓云, 等. CET-2000 综合环境试验机及其应用前景 [J]. 腐蚀科学与技术. (已接受)
- [7] 徐明德, 刘颖. HB 5257–83 腐蚀试验结果的重量损失测定和腐蚀产物的清除 [A]. 金属腐蚀与防护标准手册 [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1996.
- [8] 李牧铮, 张军, 祁凤玉. 环境因子与大气腐蚀关系数学模型和大气腐蚀预测 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 1993, 12 (1): 10–18.

基金项目: 国家重点基础研究发展规划项目 (G1999065004)

收稿日期: 2004-07-28; 修订日期: 2004-08-18

作者简介: 蔡健平 (1969–), 男, 博士, 高级工程师, 主要研究方向为环境试验、材料保护等领域, 联系地址: 北京 81 信箱 5 分箱 (100095)。