

# 直升机结构钢涂层体系防护性能在模拟海洋大气环境中的变化

杨丽媛<sup>1</sup>, 徐璐<sup>2</sup>, 高蒙<sup>1</sup>, 彭望舒<sup>2</sup>, 孙志华<sup>1</sup>, 汤智慧<sup>1</sup>

(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. 中国直升机设计研究所 综合技术研究室, 江西 景德镇 333001)

**摘要:** **目的** 对比、评价服役于海洋大气环境中直升机结构钢防护体系的防护性能。**方法** 通过模拟海洋大气环境加速试验方法, 研究直升机结构钢防护体系在实际服役过程中出现的损伤。**结果** 涂层 A 微观结构较为疏松, 加速试验中涂层基体产生鼓泡, 并发生腐蚀。电化学阻抗谱(EIS)方法测得低频区的阻抗模值相对较低, 说明涂层防护性能较差, 与宏观试验结果一致。**结论** 在模拟海洋大气环境的加速试验中, 涂层表面的微小缺陷(如疏松结构中的微小孔洞)会成为腐蚀溶液进入的快速通道, 进而降低涂层的防护性能。利用电化学阻抗谱(EIS)方法可有效表征有机涂层涂覆下的金属腐蚀行为, 并评估涂层的防护性能。

**关键词:** 结构钢; 涂层; 耐腐蚀性; 实验室加速试验; 直升机

**DOI:** 10.7643/issn.1672-9242.2019.03.010

**中图分类号:** TJ85; TG174.4

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1672-9242(2019)03-0049-05

## Degradation of Protective Properties of Coatings on Structural Steel Used on Helicopter in Simulated Ocean Atmospheric Environment

YANG Li-yuan<sup>1</sup>, XU Lu<sup>2</sup>, GAO Meng<sup>1</sup>, PENG Wang-shu<sup>2</sup>, SUN Zhi-hua<sup>1</sup>, TANG Zhi-hui<sup>1</sup>

(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. Comprehensive Technology Research Office, China Helicopter Research and Development Institute, Jingdezhen 333001, China)

**ABSTRACT: Objective** To compare and evaluate the protective properties of coatings on structural steel used on helicopter that serves in ocean atmospheric environment. **Methods** The damage in the protective system of structural steel used on helicopter in service was researched via accelerated testing method of simulating the ocean atmospheric environment. **Results** Blistering and rusting occurred in the sample of coating A after accelerated testing because of the loose structure of coating A. The  $|Z|_{f=0.1\text{Hz}}$  measured by the EIS was low so that the protective properties was poor, which was in accordance with the macroscopic observation. **Conclusion** During the accelerated testing of simulating the ocean atmospheric environment, the small defect in the coatings (such as the porous structure) would become erosion solution entering the fast channel and reducing the protective properties. Corrosion behavior of metal coated by organic coatings can be effectively characterized and the performance of the coating can be accessed by the EIS method.

**KEY WORDS:** structural steel; coatings; corrosion resistance; laboratory accelerated testing; helicopter

直升机在海洋环境服役过程中(飞行和露天停放 过程), 涂层体系不可避免地受到太阳辐射、盐雾腐

蚀、海浪冲刷及自身工况等多因素耦合作用,从而引起涂层的新型腐蚀损伤问题<sup>[1-3]</sup>。这不仅影响涂层的外观,而且还导致涂层防护体系失效,基体结构腐蚀,甚至引起重大事故<sup>[4-9]</sup>。因此,防护体系在海洋大气环境中的防护性能是衡量直升机海洋服役性能的重要指标。40CrNiMoA 结构钢强度高,用于直升机起落架等承力结构,但耐腐蚀性能较差,通常采用涂层体系进行防护。由于对 40CrNiMoA 结构钢防护体系在海洋大气环境中多因素耦合作用下的防护性能的研究较少,因此文中针对其在海洋环境中服役的耐腐蚀性能展开相关研究。

针对直升机结构钢 40CrNiMoA 的防护体系,利用模拟海洋大气环境加速试验方法,再现其在实际服役过程中出现的损伤形式和特征。通过电化学阻抗(EIS)、微观形貌等方法研究其防护性能变化,为考核海洋大气环境下服役的直升机结构钢涂层体系的耐腐蚀性能提供数据支撑。

## 1 试验

### 1.1 试验件

试验件为标准试片,尺寸为 100 mm×50 mm×3 mm。试验件的材料、表面防护体系见表 1。

表 1 试验件的名称、材料和表面防护体系

| 序号 | 名称   | 基体材料      | 表面处理 | 涂层及其顺序                        |
|----|------|-----------|------|-------------------------------|
| 1  | 涂层 A | 40CrNiMoA | 镀锡钛  | (1) H06-27<br>(2) S04-61 灰    |
| 2  | 涂层 B | 40CrNiMoA | 镀锡钛  | (1) H06-1011H<br>(2) QFS-15 灰 |

### 1.2 实验室加速试验

模拟海洋大气环境实验室加速试验方法见表 2,其中紫外照射试验采用美国 Q-Panel 公司的 QUV-SPRAY 型紫外老化试验箱进行,盐雾试验采用美国 Q-Panel 公司的 Q-FOG/CCT1100 型盐雾试验箱进行,周期浸润试验采用丹麦的 CCX200 自然环境模拟综合试验箱进行,振动实验在垂直振动台和三综合试验箱中进行。结合相关模拟海洋环境加速试验环境谱以及试验件的工况环境,制定加速试验方法,其中盐雾试验和周期浸润试验所用溶液的 pH 均为 2.0,以反应结构件实际服役过程中的酸性环境。另外,按照 GJB 150.16A 序 I 进行振动试验,用来反映工况环境下结构件受到的振动作用。按照表 2 所述试验步骤,重复 8 次,进行 8 个周期试验。

表 2 模拟海洋大气环境实验室加速试验方法

| 步骤 | 试验名称   | 条件                                                                             | 时间/h |
|----|--------|--------------------------------------------------------------------------------|------|
| 1  | 紫外照射试验 | 辐射强度 $Q=(60\pm10)$ W/m <sup>2</sup> , 温度 $t=(55\pm2)$ °C                       | 24   |
| 2  | 盐雾试验   | 5%NaCl 溶液, 沉淀量为 (1~2) mL/(80 cm <sup>2</sup> ·h)<br>pH=2.0, 温度 $t=(35\pm2)$ °C | 24   |
| 3  | 周期浸润试验 | 每周浸泡 7.5 min, 溶液外烘干 22.5 min, 5%NaCl 溶液,<br>加硫酸调 pH=2.0, 相对湿度 $RH=95\%\pm5\%$  | 24   |
| 4  | 低温振动试验 | 按照 GJB 150.16A 程序 I 进行                                                         | 0.5  |

注:表 2 为 1 个周期的实验内容

### 1.3 防护性能评价

目测检查(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 VHX-100K 视频显微镜和 FEI QUANTA 600 环境扫描电子显微镜,对腐蚀过程中涂层的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,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,使暴露在溶液中的测试面积为 1 cm<sup>2</sup>,并保持同一试验件每次测试位置相同。测试区域在溶液中浸泡 20 min,待开路电

位稳定,测试过程中三电极体系置于法拉第笼中。测试的激励信号为幅值 10 mV 的正弦波,频率的扫描范围为 0.1 Hz~100 kHz。

## 2 结果及分析

### 2.1 宏观形貌

涂层 A 的宏观形貌如图 1 所示。初始状态时,目测检查涂层 A 试验件,表面涂层完整(图 1a)。第 2 周期加速试验后,涂层 A 表面局部区域出现肉眼可见的不连续鼓泡。在经历每周期的盐雾试验和周期浸润试验后,鼓泡逐渐扩大,并在鼓泡处出现微小裂纹和轻微锈蚀,如图 1b、c 所示。产生鼓泡现象的原因可能是涂层与基体界面处存在某种气体,气体膨

胀的力超过了涂层与基体的粘结力, 导致涂层鼓起<sup>[10]</sup>。在该次试验中, 推测涂层表面可能存在微小缺陷, 在盐雾和周期浸润试验中, 涂层暴露在高湿环境或浸入溶液中, 水或水气和腐蚀溶液从表面缺陷处渗透进入涂层, 在金属基体处积聚, 产生相应的渗透压, 并发生腐蚀反应, 引起体积膨胀, 从而导致涂层鼓泡。随着试验周期的增加, 鼓泡内压力逐渐增大, 在垂直方向上大大超过涂层界面上的粘结力时, 将发生涂层表面龟裂, 龟裂处基体腐蚀加剧, 并沿着裂纹渗出, 所以在后期鼓泡处出现锈蚀。为了研究涂层表面是否存在缺陷, 后续对涂层微观形貌进行观察。

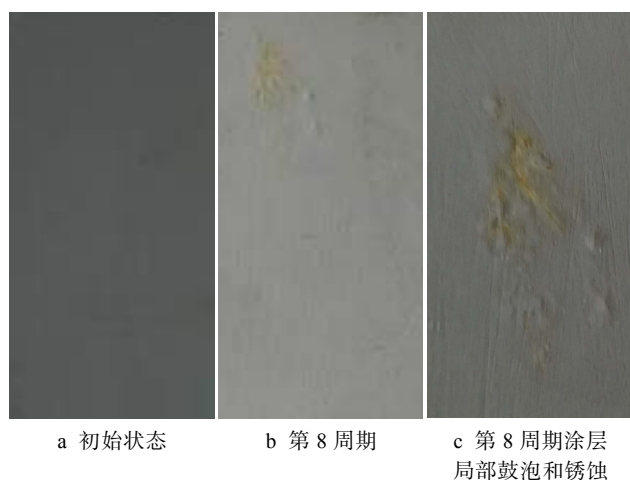


图 1 涂层 A 试验件试验前及 8 周期加速试验后的宏观形貌

涂层 B 的宏观形貌如图 2 所示。涂层 B 试验件初始时表面平整, 无明显缺陷。经过 8 个周期加速试验,

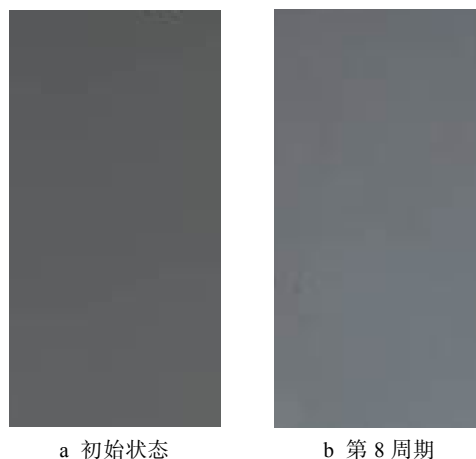


图 2 涂层 B 试验件试验前及 8 周期加速试验后的宏观形貌

表面未出现涂层粉化、开裂、起泡、剥落等现象, 如图 2b 所示。根据宏观形貌变化, 可以初步看出, 在模拟海洋大气环境中, 涂层 B 的防护性能优于涂层 A。

## 2.2 微观形貌结果分析

采用视频显微镜和扫描电子显微镜对不同周期加速试验后的微观形貌进行分析。图 3 为涂层 A 的微观形貌, 可以看出涂层 A 表面较为疏松, 存在微米尺寸孔洞。试验前, 在局部位置存在微小的腐蚀锈点, 尺寸约为  $2\sim 5\ \mu\text{m}$  (见图 3a)。随着试验周期的增加, 发生腐蚀的位置不断增多, 产生了较多的红色腐蚀产物 (见图 3b、c)。这表明由于涂层 A 结构较为疏松, 局部位置存在孔洞, 空气及水分子已通过微孔与结构钢基体接触, 并发生化学反应。金属基体与有机涂层界面的主要反应方程式为:

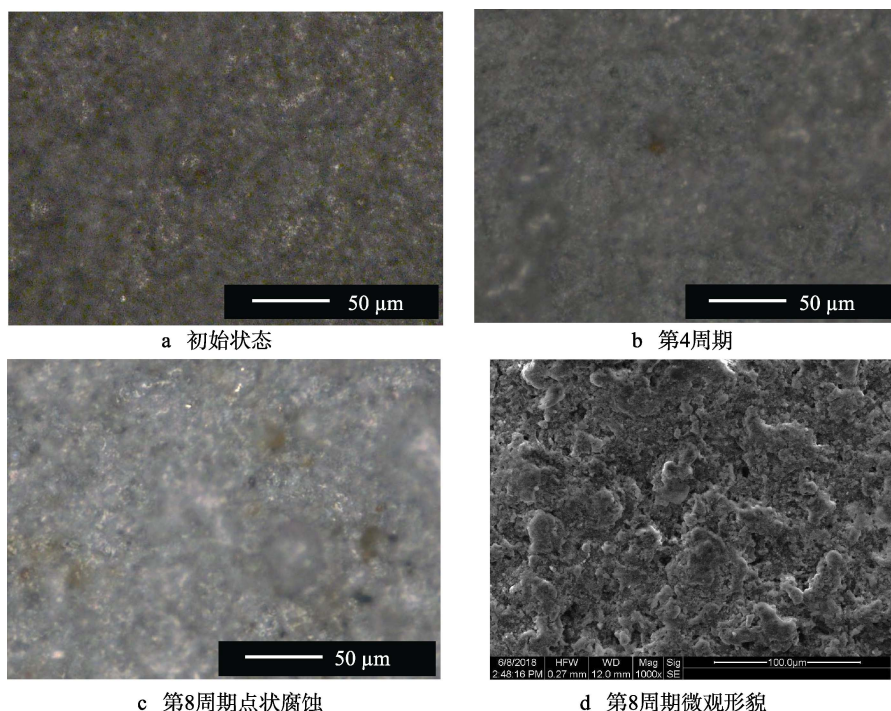


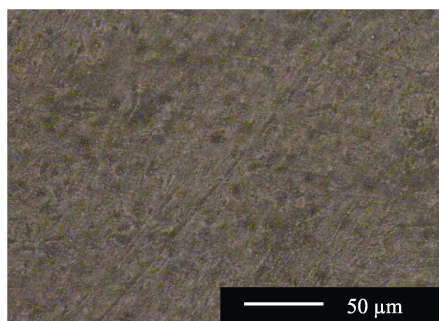
图 3 涂层 A 试验件的微观形貌

阳极反应  $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$

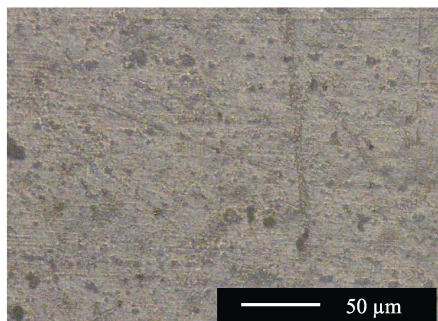
阴极反应  $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$

$\text{Fe}^{2+}$  不稳定, 继续转化为  $\text{Fe}^{3+}$ , 即:  $2\text{Fe}^{2+} + 4\text{OH}^- + \text{H}_2\text{O} + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow 2\text{Fe}^{3+} + 6\text{OH}^- \rightarrow 2\text{Fe}(\text{OH})_3 \rightarrow (\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O})$ 。从微观形貌结果可以推断, 涂层 A 在加速试验中出现鼓泡现象可能与表面存在较多疏松孔洞有关。在盐雾和周期浸润试验中, 涂层 A 疏松多孔的位置是薄弱部位, 水分子和氧沿孔洞渗入到基体与有机涂层的界面, 在界面处发生电化学腐蚀, 产生 Fe 的氧化物, Fe 的氧化物导致体积膨胀, 这种膨胀与水的渗透压造成了涂层的鼓泡<sup>[10-11]</sup>。

图 4 为涂层 B 的微观形貌, 涂层 B 表面较为致密。经过 8 个周期加速试验, 表面未发生明显变化, 没有锈蚀等现象出现, 与前期的宏观形貌结果一致。



a 初始状态



b 第8周期

图 4 涂层 B 试验件的微观形貌

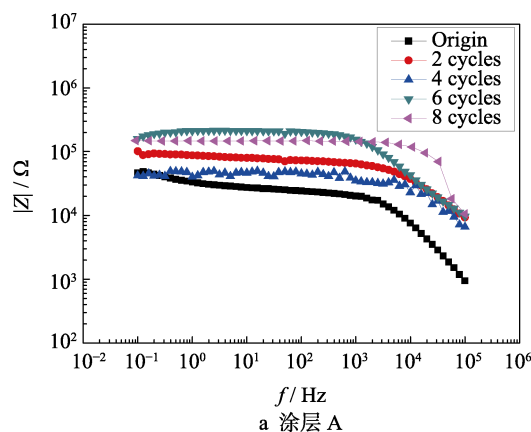
## 2.3 电化学阻抗测试结果

单纯根据形貌变化判断涂层的防护性能往往是不充分的, 因此采取电化学阻抗法进一步研究涂层的防护性能。由于电化学阻抗谱的详细解析比较复杂, 在工程上应用不便, 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涂层防护性能变化的指标<sup>[12-14]</sup>。相关研究结果<sup>[14]</sup>表明, 有机涂层低频区的阻抗模值与其防腐蚀性能存在着对应关系, 阻抗模值在  $\geq 10^9$ 、 $10^8 \sim 10^9$ 、 $10^7 \sim 10^8$ 、 $10^6 \sim 10^7$ 、 $\leq 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$  范围内时, 涂层性能分别为优、良、中、差、很差。当有机涂层的交流阻抗模值低于  $10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$  时, 就表明该有机涂层的防腐蚀能力已经下降, 但仍具有一定的防护

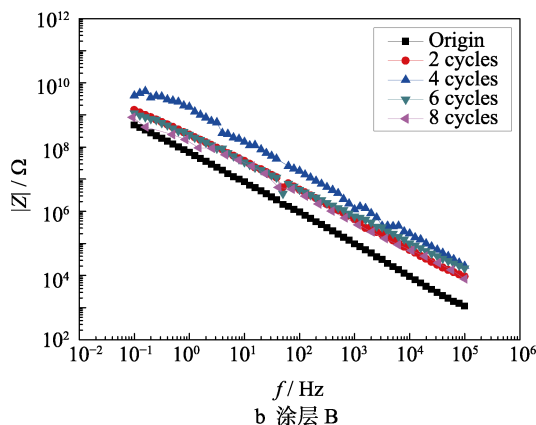
能力; 当有机涂层的交流阻抗达到甚至低于  $10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$  时, 表明该有机涂层的防腐蚀能力已经很差, 在有机涂层与基体金属界面有可能已经发生了电化学腐蚀反应。由此  $10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$  可以作为有机涂层是否完全丧失防护能力的临界值。

由图 5a 可见, 从试验前到经历了 8 周期实验室加速试验过程中, 在较宽的低频区域, 涂层 A 的阻抗模值出现水平段, 呈现电阻特征, 说明涂层下基体的腐蚀已经发生。从表 2 可以看出, 试验前涂层 A 的特定频率电化学阻抗模值  $|Z|_{f=0.1 \text{ Hz}}$  的数值较低, 为  $4.3 \times 10^4 \Omega$ 。表明在电化学阻抗测试过程中, 溶液离子通过表面微孔, 已与基体接触发生电化学腐蚀反应, 导致涂层的特定频率电化学阻抗模值  $|Z|_{f=0.1 \text{ Hz}}$  很低, 说明该有机涂层的防腐蚀能力很差。随着试验周期的增加, 电化学阻抗模值略有增加, 表明随着试验周期的开展, 腐蚀有轻微减缓的趋势。这是因为腐蚀产物覆盖在基体表面, 对溶液离子的渗入产生了一定的阻碍作用, 降低了腐蚀速率, 提高了电化学阻抗模值<sup>[15-16]</sup>。

由图 5b 和表 2 可见, 从试验前到经历了 8 周期实验室加速试验过程中, 随着频率的变化, 涂层 B 的阻抗模值呈现电容特性, 不同周期后阻抗模值变化幅度微小。特殊频率模值阻抗  $|Z|_{f=0.1 \text{ Hz}}$  的数值一直保持在  $10^8 \sim 10^9$  之间, 处于较高数值, 说明涂层防护性能较好, 与前期分析结果一致。



a 涂层 A



b 涂层 B

图 5 试验件电化学阻抗谱 Bode 图

表 2 陪试件特定频率电化学阻抗模值 $|Z|_{f=0.1\text{ Hz}}$ 统计  $\Omega$

| 试验周期   | $ Z _{f=0.1\text{ Hz}}$ |                 |
|--------|-------------------------|-----------------|
|        | 涂层 A                    | 涂层 B            |
| 试验前    | $4.7\times10^4$         | $4.8\times10^8$ |
| 第 2 周期 | $1.0\times10^5$         | $1.4\times10^9$ |
| 第 4 周期 | $4.2\times10^4$         | $4.0\times10^9$ |
| 第 6 周期 | $1.6\times10^5$         | $1.2\times10^9$ |
| 第 8 周期 | $1.5\times10^5$         | $8.4\times10^8$ |

3 结论

文中通过模拟海洋环境的实验室加速试验,对比分析了两种涂层的防护性能。

1) 涂层 A 结构相对疏松, 经过 8 个周期实验室加速试验后, 溶液通过涂层表面孔洞渗入, 引起基体腐蚀, 导致涂层局部鼓泡。同时, 涂层 A 的电化学阻抗谱阻抗模值 $|Z|_{f=0.1\text{ Hz}}$ 也相对较低, 说明涂层耐腐蚀性能较差。

2) 涂层 B 结构相对致密, 试验前表面完整, 无明显缺陷。经过 8 个周期实验室加速试验后, 涂层表面未出现涂层粉化、开裂、起泡、剥落等现象。同时, 涂层 B 的电化学阻抗谱阻抗模值 $|Z|_{f=0.1\text{ Hz}}$ 也相对较高, 说明涂层耐腐蚀性能优异。

3) 对于涂层 A 试验件, 可以尝试改善涂层涂覆工艺, 改变涂层结构, 降低孔隙率, 从而提高其耐腐蚀性能。

参考文献:

[1] 刘文挺, 李玉海, 陈群志. 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

[2] 张栋. 飞机结构件在当量环境谱下加速腐蚀试验和日历寿命估算方法[J]. 航空学报, 2000, 21(3): 196-201.

[3] 李世平, 魏广平. 飞机涂层老化模式及日历寿命预测[J]. 环境技术, 2017, 35(1): 24-26.

[4] 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.

[5] AMIMDIN A, BARREAU C, HELLOUIN R, et al. Evaluation of Anti-corrosive Pigments by Pigment Extract Studies, Atmospheric Exposure and Electrochemical Impedance Spectroscopy[J]. Progress in Organic Coatings, 1995, 25(4): 339-355.

[6] CAO C N. Principles of Electrochemistry of Corrosion[M]. Peking: Chem Ind Press, 2008.

[7] LIU Y, WANG J W, LIU L, et al. Study of the Failure Mechanism of an Epoxy Coating System Under Hish Hydrostatic Pressure[J]. Corrosion Science, 2013, 74(3): 59-70.

[8] LONG A K, ROSENTHAL R R. Causes and Prevention of Coating Failures[J]. Materials Protection, 1970, 9(3): 32-36.

[9] 张勇, 丁文勇, 陈跃良, 等. 有机涂层户外曝晒与加速试验对比研究[J]. 装备环境工程, 2013, 10(2): 14-17.

[10] 余存焱. 涂层钢腐蚀破坏的原因与防护[J]. 全面腐蚀控制, 2014(1): 32-40.

[11] ZHANG J T, HU J M, ZHANG J Q, et al. Studies of Impedance Models and Water Transport Behaviors of Polypropylene Coated Metals in NaCl Solution[J]. Progress in Organic Coatings, 2004, 49(4): 293-301.

[12] LEE S S. Analysis of Interface Crack in Polymer Liner Subjected to Hygrothermal Stress[J]. Key Engineering Materials, 2006, 324/325: 1249-1252.

[13] BERGO A, FEDRIZZI L. Thermal Aging of Painted Galvanized Steel after Mechanical Deformation[J]. Progress in Organic Coatings, 2005, 52(4): 328-338.

[14] LIU Xu-wen, XIONG Jin-ping, CAO Jing-yi, et al. Electrochemical Corrosion Behavior of Three Coating Systems by EIS[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering, 2008, 59(3): 659-664.

[15] 陈朝轶, 杨京, 李军旗, 等. 模拟海洋大气环境下  $\text{Cl}^-$  质量分数对 3003 铝合金腐蚀行为的影响[J]. 表面技术, 2015, 44(3): 116-121.

[16] 李晓琳, 淡婷, 邓丽芬, 等. 1Cr18Ni9Ti 不锈钢球头表面腐蚀原因分析[J]. 失效分析与预防, 2014, 9(5): 271-274.