

典型飞机管状结构内腔阴极电泳防腐技术

甘志宏¹, 邵亚薇², 王浩伟¹

(1. 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;

2. 哈尔滨工程大学 材料科学与化学工程学院, 哈尔滨 150001)

摘要: **目的** 以典型直升机主减撑杆为例, 优选小内径管状结构内腔阴极电泳防腐工艺。 **方法** 应用中性盐雾试验、丝状腐蚀试验、电化学阻抗法等方法, 考察不同电泳电压和槽液温度对电泳漆膜防腐性能的影响; 采用加速腐蚀试验对比分析防腐措施改进前后涂层的防腐效果。 **结果** 4种电泳漆膜中性盐雾试验480 h后划痕处均出现锈蚀, 盐雾试验2000 h后, 4[#]工艺电泳电压350 V、槽液温度34.9℃时, 制备的电泳漆膜划痕处锈蚀未见明显变化。4种电泳漆膜耐丝状腐蚀性能满足MIL-PRF-23377J的要求。在3.5% (质量分数) NaCl 溶液中浸泡2000 h后, 4[#]工艺制备的漆膜电化学阻抗值最大, 稳定在 $6 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}^2$ 左右; 3[#]工艺电泳电压350 V、槽液温度34.3℃时, 制备的漆膜电化学阻抗值最小, 从浸泡初期的 $6 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}^2$ 降至 $9 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。各项性能测试表明, 4种电泳工艺制备的漆膜均具有优异的防腐性能; 4[#]工艺制备的漆膜防腐性能最优, 4种电泳工艺中最佳管状结构内腔电泳工艺为: 电泳电压350 V, 槽液温度34.9℃。阴极电泳涂装替代灌涂后, 涂层的使用寿命可提高40倍以上。 **结论** 阴极电泳防腐技术能够有效解决内腔结构防腐难题, 明显改善内腔结构的抗腐蚀品质。

关键词: 阴极电泳涂装; 管状内腔结构; 电化学阻抗(EIS); 加速腐蚀试验; 防腐性能

中图分类号: TQ639.2

文献标识码: A

文章编号: 1001-3660(2016)01-0137-06

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2016.01.022

Cathodic Electrodeposition Technique for Anticorrosion Improvement on Tube Inner Structure of Typical Aircraft

GAN Zhi-hong¹, SHAO Ya-wei², WANG Hao-wei¹

(1. Key Laboratory of Structure Corrosion Protection and Control of Aviation Science and Technology,

Special Vehicle Research Institute of China, Jingmen 448035, China;

2. Institute of Materials Science and Chemical Engineering, Harbin Engineering University, Harbin 150001, China)

ABSTRACT: **Objective** Cathodic electrodeposition technique was employed for improving the corrosion resistance of typical tube inner structure. **Methods** Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) was coupled with salt spray test and filiform corrosion method to investigate the effects of applied voltage and bath temperature on the corrosion resistance of the coatings. Using accelerated corrosion test methods, the corrosion resistance of the coatings after the improvement of anticorrosion was evaluated. **Results**

收稿日期: 2015-09-18; 修订日期: 2015-12-21

Received: 2015-09-18; Revised: 2015-12-21

基金项目: 海装“十二五”预研项目(20105010301)

Fund: Supported by the "Twelfth Five-year" Navy Pre-research Project(20105010301)

作者简介: 甘志宏(1973—), 女, 江西人, 高级工程师, 博士, 主要研究方向为飞机腐蚀防护与控制。

Biography: GAN Zhi-hong(1973—), Female, from Jiangxi, Senior engineer, Ph. D., Research focus: corrosion protection and control of aircraft.

All the electrophoresis paint films showed rust in the scratch when the neutral salt spray test was conducted for 480 h. The test result showed only for 4[#] coating (applied voltage 350 V and bath temperature 34.9 °C), no rust expanded in the scratch of the test sample after salt spray test for 2000 h. The filiform corrosion resistance of all the electrophoresis paint films could meet the requirement of MIL-PRF-23377J. After immersion in 3.5% NaCl aqueous solution for 2000 h, 4[#] coating possessed the maximum impedance value of $6 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}^2$, while 3[#] coating (applied voltage 350 V and bath temperature 34.3 °C) possessed the minimum impedance value and the impedance value changed from $6 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}^2$ at the early stage of immersion to $9 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$. It indicated that all the films produced by the four electrocoating processes showed good corrosion resistance, while 4[#] coating possessed the best corrosion resistance. The results showed that the optimal process parameters of tube inner structure were applied voltage 350 V and bath temperature 34.9 °C. The life period of the coating could be increased by over 40 times if irrigation film was replaced by electrophoresis paint film. **Conclusion** The corrosion problem of typical tube inner structure could be solved by cathodic electro-deposition technique which improved the anticorrosion performance of the hollowed structure.

KEY WORDS: cathodic electrodeposition technique; tube inner structure; electrochemical impedance spectroscopy (EIS); accelerated corrosion test; corrosion resistance

直升机在亚丁湾护航时,服役环境具有“三高一长”的特点,即长时间暴露于高温、高湿和高盐分的严酷环境中,机体结构面临严峻的腐蚀损伤威胁,对护航直升机的使用维护性、安全可靠性的有极大的潜在威胁^[1-4]。某型直升机主减撑杆结构主体材料为 15CrMnMoVA 低碳低合金贝氏体钢,该材料极易受到环境,尤其是海洋环境的侵蚀^[5]。目前在制造过程中,主减撑杆内腔只是简单地采用磷化加灌涂环氧底漆的防腐工艺,所获得的涂层厚度不均匀,与基体结合力差,该结构直接暴露在机体外,无法抵御严酷海洋环境的侵蚀^[6]。由于主减撑杆是直升机的关键承力结构,一旦出现腐蚀失效将会严重威胁飞行安全。因此迫切需要开展对主减撑杆内腔防腐技术研究。

2007 年,针对多个型号飞机平尾大轴内腔的腐蚀问题,北京航空工程技术研究中心陈群志等开展内腔无气喷涂防腐技术研究,明显改善了内腔表面防腐性能^[7-9]。然而,由于主减撑杆内径较平尾大轴小许多,因此现有的内腔无气喷涂防腐技术无法直接用于主减撑杆防腐,目前正在与北京航空工程技术研究中心合作,进行内腔无气喷涂防腐技术改进,以实现在直升机主减撑杆内腔结构上的喷涂。

电泳涂装可通过调整电泳电压和槽液温度控制漆膜的厚度,在凹槽和深腔部位形成完整均匀的保护膜,达到极高的防腐性^[10-11]。因此电泳涂装为细长管状结构内腔防腐提供了一条新的途径。

本研究选用 PPG 6000cx 阴极电泳漆开展阴极电泳涂装技术研究,考察了电泳电压和槽液温度对内腔结构电泳漆膜耐腐蚀性能的影响,优选获得了最佳的管状结构内腔阴极电泳工艺。

1 试验

试验件材料为主减撑杆基材 15CrMnMoVA 钢,尺寸为 120 mm×60 mm×4 mm;加速腐蚀模拟试验件(裸材料)由中国直升机设计研究所设计并提供,试验件尺寸如图 1 所示,试验件内径为 32 mm。

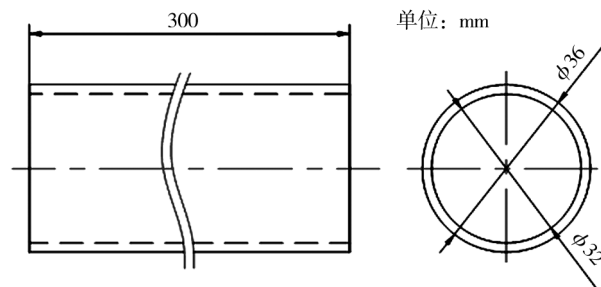


图 1 加速腐蚀模拟试验件

Fig. 1 Specimens in simulated accelerated corrosion test

灌涂模拟试验件由中国直升机设计研究所提供。试验件在表面涂装前按照 HB/Z 5080—1996^[12]进行磷化处理,然后外表面喷涂 H06-27 底漆+S04-21 面漆,内表面采用灌涂 H06-27 底漆防腐处理。室温下干燥 7 d。

采用 PPG 公司 POWERCRON 6000CX 无铬无铅型阴极电泳底漆。阴极电泳工艺如下:预清洗→脱脂→水洗→酸洗→水洗→表调→磷化→多次水洗→多次纯水洗→电泳→多次回收→多次纯水洗→烘干固化。试验件在 180 °C 烘干 20 min。

初步确定电泳电压为 300 ~ 350 V,槽液温度为 34 °C,4 种工艺参数见表 1,研究电泳电压和槽液温

表 1 电泳涂装工艺试验参数

Tab.1 Process parameters of cathodic electro-coating

工艺	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
电压/V	300	350	350	350
温度/℃	34.9	33	34.3	34.9

度对内腔结构电泳漆膜耐腐蚀性能的影响。

利用德国富奇公司生产的 VSC 1000 盐雾试验箱,根据 GB/T 1771—2007 对涂层试样进行耐盐雾性能测试。

利用德国富奇公司生产的 VSC1000 盐雾试验箱和 SU2000C 高低温交变湿热环境试验箱,根据 GB/T 13452.4—2008 测试涂层的耐丝状腐蚀性能。

采用荷兰 AUTOLAB 公司生产的 PGSTAT302 测试系统,通过经典的三电极体系测试电化学阻抗谱,电泳涂层试样为工作电极。将试样浸泡在室温下 3.5% (质量分数) NaCl 溶液中,定期 (48,1000,1440,2000 h) 取出试样进行电化学阻抗谱测试。

对典型内腔结构涂层进行测试,加速腐蚀环境谱如图 2 所示^[13]。

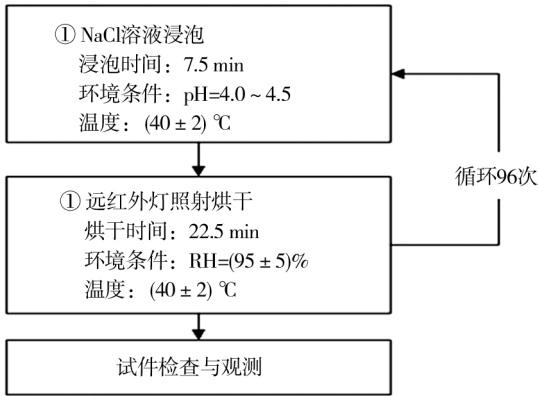


图 2 典型内腔结构涂层体系加速环境谱

Fig.2 Accelerated environment spectrum of tube inner structure of typical aircraft

2 结果与讨论

2.1 漆膜外观

采用阴极电泳技术对内腔结构表面进行防腐涂装,解剖后发现,漆膜外观平整、光滑,没有流挂、颗粒、起泡现象,也没有漏涂的现象,如图 3 所示,明显优于传统的灌涂工艺。

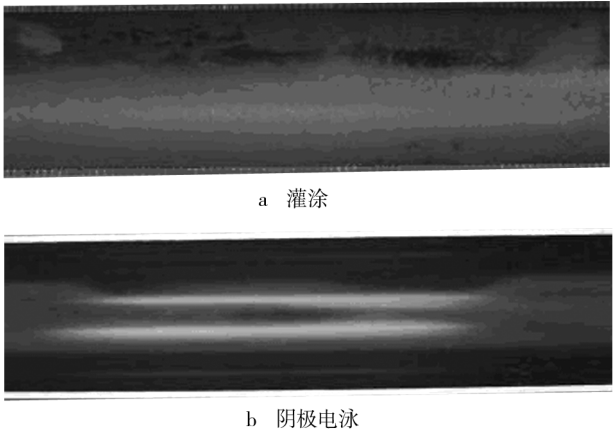


图 3 2 种工艺制备的漆膜外观

Fig.3 Appearance of the films produced by the two processes

2.2 耐盐雾性能分析

对样板进行 2000 h 耐盐雾试验,试样分为两种,一种是不同工艺制备的完好漆膜,另一种是带划痕的漆膜,其中划痕尺寸为 2 mm×20 mm。结果见表 2。

表 2 样板耐盐雾性能试验结果

Tab.2 Resistance to neutral salt spray of samples

工艺	无划痕试样	划痕试样
1 [#]	无起泡,无脱落,无生锈	480 h 划痕处见锈蚀;2000 h 划痕处锈蚀轻微加重
2 [#]	无起泡,无脱落,无生锈	480 h 划痕处见锈蚀;2000 h 划痕处锈蚀加重
3 [#]	无起泡,无脱落,无生锈	480 h 划痕处见锈蚀;2000 h 划痕处锈蚀轻微加重
4 [#]	无起泡,无脱落,无生锈	480 h 划痕处见锈蚀;2000 h 划痕处锈蚀无显著变化

2.3 耐丝状腐蚀性能分析

丝状腐蚀试验 1000 h 后,4 种试样均发生了丝状腐蚀,但丝状腐蚀扩展没有超出划线标志 6.4 mm,多数丝状腐蚀线的长度小于 3.2 mm,满足 MIL-PRF-23377J^[14] 规定的漆膜耐丝状腐蚀性能要求。

2.4 电化学阻抗测试

图 4 是 4 种电泳漆膜在 3.5% NaCl 溶液中浸泡 2000 h 的电化学阻抗谱,可知 4 种电泳漆膜的电化学阻抗谱呈现两种变化趋势。

其中,1[#]工艺和 3[#]工艺制备的电泳漆膜电化学阻抗谱变化趋势相同:在浸泡初期 (前 48 h),Nyquist 图由一个容抗弧组成,Bode 图中阻抗模值近似为一条

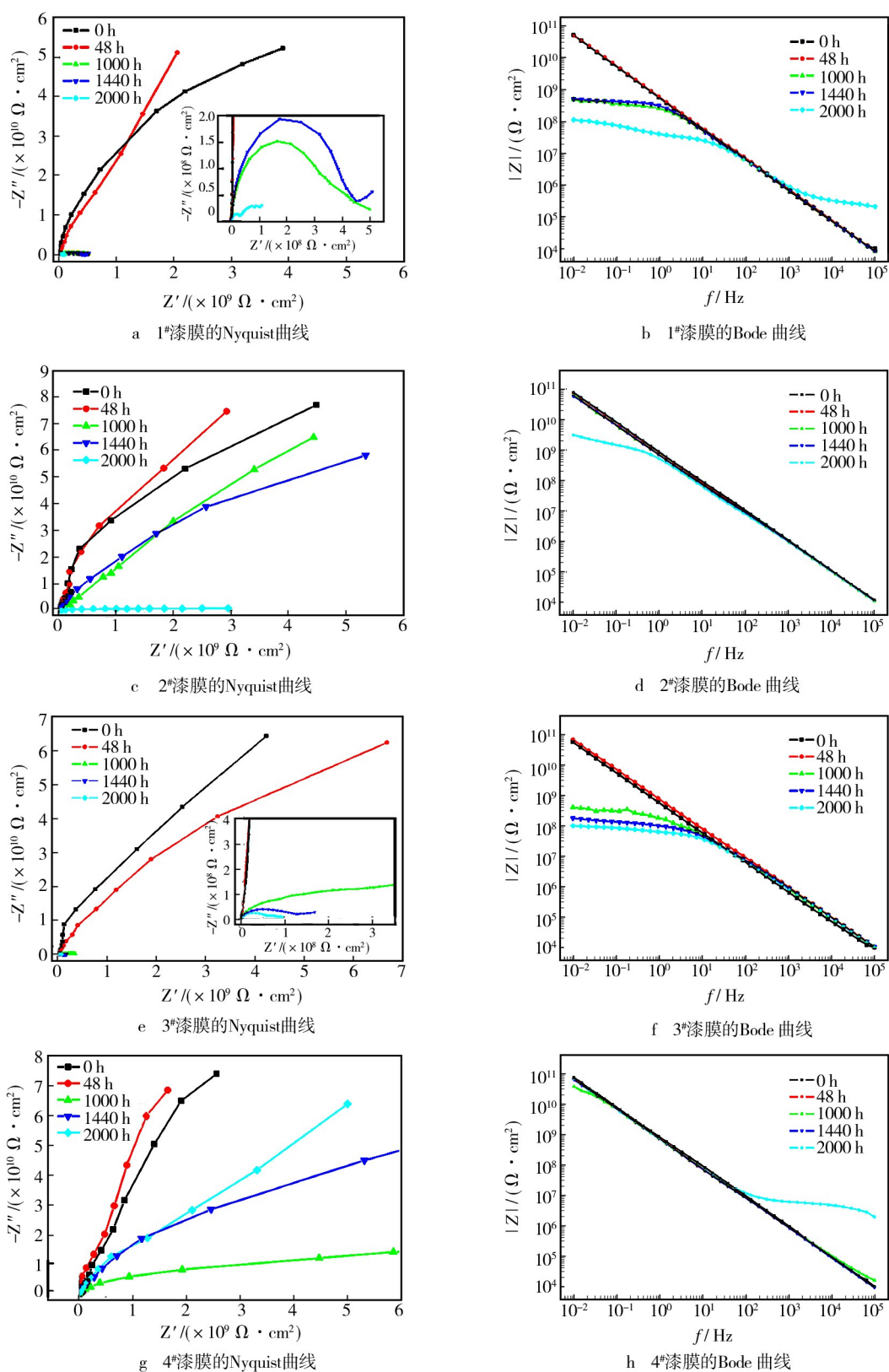


图4 4种工艺制备的漆膜的电化学阻抗谱

Fig.4 Electrochemical impedance spectroscopy of paint films prepared by the four processes

斜率为-1的直线,漆膜的电化学阻抗表现为单一时间常数特征;随着浸泡时间的推移,漆膜的电化学阻

抗谱表现为两个时间常数,涂层的阻抗值逐渐降低;浸泡2000 h后,1[#]涂层阻抗值从 $5 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}^2$ 降至

$1 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$; 3#涂层的阻抗值从 $6 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}^2$ 降至 $9 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。

2#工艺与 4#工艺制备的电泳漆膜电化学阻抗谱具有相同的变化趋势:在整个浸泡过程中漆膜的电化学阻抗均具有单一时间常数特征;4#漆膜的电化学阻抗值在整个浸泡过程中始终维持在 $6 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}^2$ 左右;2#电泳漆膜的电化学阻抗值则随着浸泡时间的延长略有降低,浸泡 2000 h 后,涂层的阻抗值从 $7 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}^2$ 降低到 $3 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。综上所述,浸泡 2000 h 后,4 种电泳漆膜的阻抗值均高于 $10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$,表明 4 种电泳漆膜均具有较好的耐蚀性,尤其是 4#漆膜有非常好的阻挡性能,有效地阻挡了腐蚀介质的渗透^[15]。

当漆膜的电化学阻抗谱表现为一个时间常数时,采用图 5 等效电路中的 Model A 进行拟合;图 5 中的 Model B 可拟合两个时间常数的电化学阻抗谱。其中, R_s 为溶液电阻, Q_{coating} 和 R_{coating} 分别为涂层电容和涂层电阻, Q_{dl} 和 R_l 分别为金属腐蚀反应的双电层电容和金属腐蚀反应的电荷转移电阻。

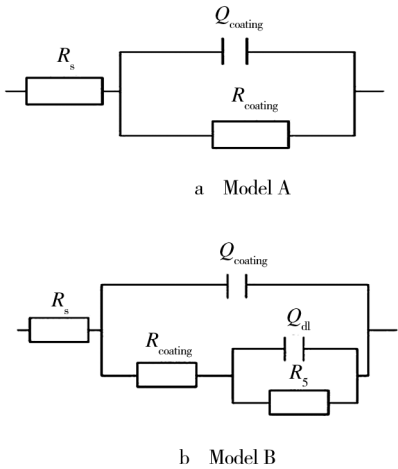


图 5 等效电路
Fig. 5 Equivalent circuit

拟合后的结果如图 6 所示。可以看到,1#和 3#工艺制备的漆膜的膜电阻随浸泡时间的增加呈现迅速减小的趋势,而 2#和 4#工艺制备的漆膜的膜电阻随浸泡时间的增加缓慢降低。对比发现,2#和 4#工艺制备的漆膜的膜电阻值要高于 1#和 3#工艺的,这也表明 2#和 4#工艺制备的漆膜有较好的防护性能。并且 4#工艺制备的漆膜的膜电阻随浸泡时间的降低最为缓慢。电化学阻抗谱测试结果表明,4#工艺所制备的漆膜有最优异的防护性能。

通过漆膜外观、中性盐雾试验、丝状腐蚀试验、电

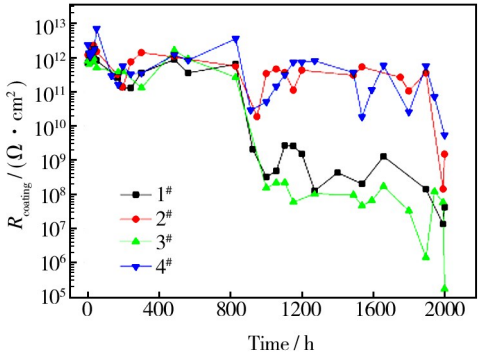


图 6 4 种工艺制备的漆膜电阻随浸泡时间变化曲线
Fig. 6 Change of coating resistance vs. immersion time of the paint films prepared by the four electrocoating processes

化学阻抗谱等测试,发现 4 种工艺制备的电泳漆膜均具有优良的耐腐蚀性能,其中 4#工艺制备的漆膜的防护性能优于其它几种工艺制备的涂层。综上所述,确定管状结构内腔阴极电泳最优工艺为:电泳电压 350 V、槽液温度 34.9 ℃。

2.5 防腐效果

按照传统的灌涂方法和阴极电泳方法加工了 2 组模拟试验件,对剖后在周浸试验箱进行加速腐蚀试验。结果(图 7)表明,加速腐蚀 24 h 后灌涂试验件开始失

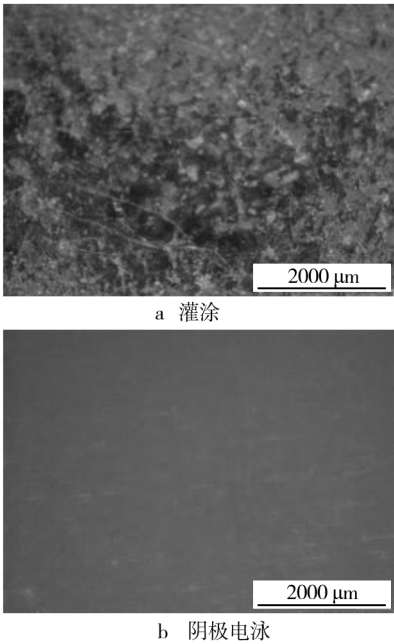


图 7 加速腐蚀 960 h 后灌涂与阴极电泳内腔表面微观形貌对比
Fig. 7 Microstructure comparison of the coatings produced by electrocoating process and filling-in after accelerated corrosion test for 960 h

效,而电泳试验件 960 h 后尚未发现明显可见的腐蚀。由此可见,采用电泳涂装技术后,内腔结构表面防腐涂层的抗腐蚀能力比灌涂方法至少提高 40 倍。

3 结论

1) 管状结构内腔阴极电泳最优工艺为:电泳电压 350 V,槽液温度 34.9 °C。

2) 阴极电泳防腐技术有效地解决了管状结构内腔防腐难题,明显改善了内腔结构的抗腐蚀品质,涂层耐腐蚀性能比传统灌涂技术至少提高 40 倍。

参考文献

- [1] 曹宏涛,李雪亭. 基于海洋环境的紧固件腐蚀防护要求及措施[J]. 表面技术,2013,42(1):105—108.
CAO Hong-tao, LI Xue-ting. Corrosion Protection Requirements and Technical Measures of Fasteners Based on the Marine Environment[J]. Surface Technology, 2013, 42(1): 105—108.
- [2] 刘文琰,贺小帆. 飞机结构腐蚀/老化控制与日历延寿技术[M]. 北京:国防工业出版社,2010.
LIU Wen-ting, HE Xiao-fan. Corrosion/Aging Control and Prolonging the Calendar Life of Aircraft Structure Technology[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2010.
- [3] 张蕾,陈群志,刘慧丛,等. 飞机外部 IMR21 纳米复合涂层在典型加速腐蚀环境中的腐蚀失效行为[J]. 表面技术,2014,43(2):36—41.
ZHANG Lei, CHEN Qun-zhi, LIU Hui-cong, et al. Corrosion Failure Behavior of IMR21 Nano Composite Coating on Airplane in Typical Accelerated Corrosion Environment[J]. Surface Technology, 2014, 43(2): 36—41.
- [4] 刘成臣,王浩伟,鲁国富. 2A12 铝合金当量加速腐蚀试验[J]. 腐蚀与防护,2014,35(5):458—461.
LIU Cheng-chen, WANG Hao-wei, LU Guo-fu. Equivalent Accelerated Corrosion Test of 2A12 Aluminum[J]. Corrosion & Protection, 2014, 35(5): 458—461.
- [5] 孟亚丽. 15CrMnMoVA 钢磁控溅射镀铝耐腐蚀性研究[D]. 广州:广东工业大学,2012.
MENG Ya-li. Study on the Anti-corrosion Property of Aluminum Film on 15CrMnMoVA Steel by Magnetron Sputtering[D]. Guangzhou: Guangdong University of Technology, 2012.
- [6] 瞿新辉,韩志忠,谌广昌. 直升机材料防护技术及设想[J]. 装备环境工程,2008,5(6):108—111.
QU Xin-hui, HAN Zhi-zhong, CHEN Guang-chang. Helicopter Material Protection Technologies and Relevant Consideration[J]. Equipment Environmental Engineering, 2008, 5(6): 108—111.
- [7] 陈群志,黄卫华,韩恩厚,等. 典型飞机内腔结构腐蚀原因分析及防腐改进[J]. 装备环境工程,2007,4(2):47—50.
CHEN Qun-zhi, HUANG Wei-hua, HAN En-hou, et al. Corrosion Analysis and Anticorrosion Improvement on Tube Inner Structure of Typical Aircraft[J]. Equipment Environmental Engineering, 2007, 4(2): 47—50.
- [8] 王逾涯,韩恩厚,陈群志,等. 小内径管状结构内腔防腐技术研究[J]. 腐蚀科学与防护技术,2011,23(2):183—185.
WANG Yu-ya, HAN En-hou, CHEN Qun-zhi et al. Anticorrosion Technique Research on Tube Structure[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2011, 23(2): 183—185.
- [9] 李国元. 飞机典型内腔结构防腐改进研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工程大学,2008.
LI Guo-yuan. Anticorrosion Improvement on Tube Inner Structure of Typical Aircraft[D]. Harbin: Harbin Engineering University, 2008.
- [10] 刘雯丽. 阴极电泳涂装槽液管理的参数控制[J]. 表面技术,2013,42(1):116—119.
LIU Wen-li. The Parameters Control of Management of Management of CED[J]. Surface Technology, 2013, 42(1): 116—119.
- [11] 倪娜,张津,贺宇婧,等. 硅烷处理对 EW75M 稀土镁合金阴极电泳涂层性能的影响[J]. 表面技术,2014,43(2):24—28.
NI Na, ZHANG Jin, HE Yu-jing, et al. Effect of Silane Treatment on E-coating Properties on EW75M Magnesium Alloy[J]. Surface Technology, 2014, 43(2): 24—28.
- [12] HB/Z 5080—1996, 钢铁零件磷化工艺[S].
HB/Z 5080—1996, Steel Parts Phosphating Process[S].
- [13] 陈群志,刘文琰,徐晓飞,等. 预腐蚀对飞机结构寿命影响研究[J]. 固体力学学报,1998,12(19):38—43.
CHEN Qun-zhi, LIU Wen-ting, XU Xiao-fei, et al. Research on the Influence of Pre-corrosion on Aircraft Structures Life[J]. Acta Mechanica Solida Sinica, 1998, 12(19): 38—43.
- [14] MIL-PRF—23377J, 高固体份环氧涂料[S].
MIL-PRF—23377J, Primer Coatings: Epoxy, High-Solids[S].
- [15] 张金涛,胡吉明,张鉴清. 有机涂层的现代研究方法[J]. 材料科学与工程学报,2003,21(5):763—768.
ZHANG Jin-tao, HU Ji-ming, ZHANG Jian-qing. A Review on Modern Study Methods of Organic Coatings[J]. Journal of Materials Science & Engineering, 2003, 21(5): 763—768.