海洋环境下服役飞机铝合金零件腐蚀失效分析

黄领才 谷 岸 刘慧丛

(北京航空航天大学 工程系统工程系, 北京 100191) (北京航空航天大学 材料科学与工程学院, 北京 100191)

姜同敏

(北京航空航天大学 工程系统工程系, 北京 100191)

摘 要: 对出口旅游观光用飞机的铝合金零件在热带海洋气候环境服役条件下所发生的腐蚀问题进行了分析探讨. 通过铝合金零件发生腐蚀的微观形貌和腐蚀产物成分等的分析, 结合飞机所处环境条件, 讨论了铝合金零件的腐蚀类型和发生剥蚀的过程及原因, 并分析了其发生剥蚀的机理. 认为海洋环境中的氯离子是造成沿海飞机铝合金零件腐蚀的外因, 而内因是飞机零件的表面防腐蚀设计与防护不足, 腐蚀的发展过程是铝合金零件表面点腐蚀、晶间腐蚀直至剥蚀, 腐蚀产物造成的应力是促进分层剥离的原因. 针对这种表面腐蚀防护问题, 提出了相应的改进措施.

关 键 词: 服役飞机; 铝合金零件; 腐蚀失效; 机理

中图分类号: TG 172 3

文献标识码: A 文 章 编 号: 1001-5965(2008) 10-1217-05

Corrosion failure of aluminum alloy parts on airplane used in marine environment

Huang Lingcai

(Dept of System Engineering of Engineering Technology, Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100191, China)

Gu An Liu Huicong

(School of Materials Science and Engineering, Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100191, China)

Jiang Tongmin

(Dept of System Engineering of Engineering Technology, Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100191, China)

Abstract Corrosion of aluminum alloy parts on airplane used in marine environment for tour was discussed. Along with the research of microcosmic image and corrosion product component of aluminum alloy parts on airplane, and considering the environmental condition used for the airplane, corrosion style, corrosion process and corrosion mechanism of aluminum alloy parts were researched. Results show that corrosion cause for aluminum alloy parts is residual seawater including chlorine ion from marine environment in the annular and plane clearance between constructional rivet and airplane parts, and insufficient protection for surface of airplane parts. Pit immersed firstly on the surface of aluminum alloy parts, and subsequently, intergranular corrosion and exfoliation occurred, stress due to the corrosion production accelerated delamination and flake away. Some suggestions were given to improve the anti-corrosion ability for aluminum alloy parts used on airplane, which include eliminating and filling in the constructional clearance.

Key words service aircraft; aluminum alloy components; corrosion fatigue; mechanisms

某小型飞机 1992年 1月出口至斐济使用, 该机使用环境为南太平洋热带气候, 已累计飞行 15998飞行小时、28 960次起落, 日起落次数平均为 7次左右, 最多达到 12次起落, 主要用于岛际

收稿日期: 2007-10-23

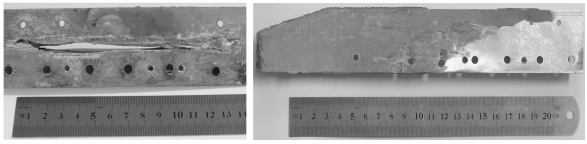
作者简介: 黄领才 (1966-), 男, 黑龙江宝清人, 博士生, liuhc@ buaa edu. cn

旅游观光航班客运. 2006年 10月, 斐济航空公司进行 16000飞行小时大修时, 发现该机 2个零件出现了严重的腐蚀, 腐蚀零件为 LY12CZ铝合金材料(Cu 3.8~4.9, Mg 1.2~1.8, Mn 0.3~0.9, 其余为 Al元素), 位于机身后部地板下. 关于航空用铝合金材料的腐蚀问题, 国内外学者有过大量的研究文章, 对发生腐蚀的原因和机理都有过很多讨论[1-4], 而对于出口的小型观光客机材料发生腐蚀的研究或讨论很少. 本文针对这架服役飞机铝合金零件发生腐蚀的原因、特征及机理进行了分析, 以帮助工厂分析发生腐蚀的主要原因, 改进生产工艺, 提高现代飞机使用性能和安全寿命.

1 零件腐蚀形貌和类型的分析讨论

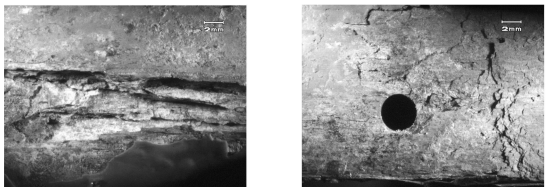
图 1为 2个铝合金零件的宏观腐蚀形貌, 可以看出, 这 2个零件的腐蚀程度不同, 大铝合金零件腐蚀的尺寸和范围较宽, 零件中部出现腐蚀开裂, 腐蚀缝长 120~185mm, 宽 13~15mm, 另外还有 3个较大的腐蚀穿孔, 孔之间由开裂的缝隙贯穿, 总长度为 110~150mm. 小铝合金零件的中部有不规则的腐蚀区域, 长为 75mm, 宽为 35mm, 腐蚀程度相对较轻.

据介绍, 这 2个铝合金零件采用了传统的表面氧化处理后涂覆油漆的防护工艺, 很显然, 发生腐蚀部位的油漆和表面氧化膜层全部破坏, 而且具备了典型的剥离腐蚀特征[5-8] (见图 2).



大尺寸零件 小尺寸零件

图 1 发生腐蚀的铝合金零件的宏观腐蚀形貌



大零件剥蚀照片 小零件剥蚀照片

图 2 飞机零件腐蚀的体视显微照片

采用日立 S-530型和 JSM-5800型扫描电子显微镜和 ISIS LINK能谱仪对这 2个铝合金零件的表面腐蚀微观形貌进行观察和腐蚀产物成分的分析.

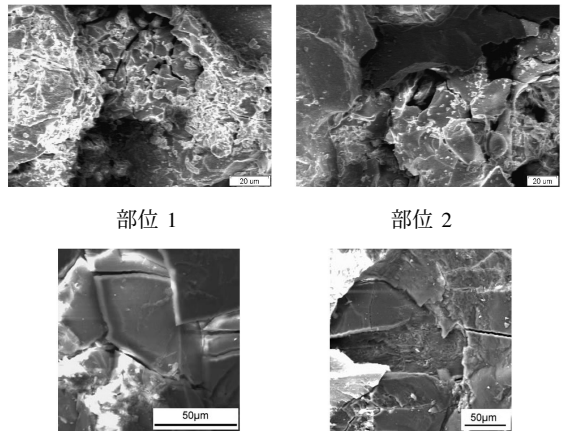
1.1 大尺寸零件表面微观形貌与成分分析

图 3是大尺寸铝合金零件表面微观分析观察部位的标示图(图中的圆孔是这个零件本身的铆钉孔), 腐蚀严重的部位(1处)已经完全穿孔成了裂纹缝洞, 其它部位(2, 3, 4)逐渐远离这个严重部位. 另外收集了腐蚀比较严重部位的腐蚀产物进行成分分析.

图 4是发生腐蚀的大零件不同部位的腐蚀微观形貌照片, 可以看出腐蚀部位不同, 其表面腐蚀的程度也不同, 有的在腐蚀坑洞底部出现了明显的腐蚀微裂纹, 尤其是部位 1处的腐蚀坑洞最明显, 腐蚀具有明显的晶间腐蚀特征, 而且也是剥蚀的初期腐蚀特征. 实际上部位 1腐蚀严重, 部位 4腐蚀较轻, 基本上反映了飞机零件发生剥蚀的过程, 即先出现点(坑)蚀, 并且当点(坑)腐蚀发展到一定程度后, 成为蚀孔, 在蚀孔内腐蚀沿晶间横向发展, 晶间的腐蚀产物发生体积膨胀, 产生的楔形作用导致铝合金材料表面出现不连续的腐蚀裂片、碎末; 最终形成了大的穿透整个铝合金金属基体的腐蚀裂缝.



图 3 大尺寸铝合金件表面观察部位标示图



部位 1 部位 2

部位 3 部位 4

图 4 大尺寸铝合金零不同腐蚀部位表面微观形貌

对从大尺寸铝合金零件的腐蚀缝中掉出来的腐蚀产物进行成分分析(见表 1), 结果表明除了铝合金材料本身的成分被氧化腐蚀外, 还有少量的 Cl元素. 显然 Cl^- 离子的存在, 是影响铝合金零件发生点腐蚀进而发生剥蚀的主要原因.

表 1 腐蚀零件表面腐蚀产物成分

腐蚀产物	O	Al	Mg
质量分数/%	41.84~51.74	41.7~54.36	0.32~0.38
腐蚀产物	Mn	Cu	Cl
质量分数/%	0.52	2.07~3.71	0.50~1.76

图 5是从大尺寸铝合金零件腐蚀缝中掉出来的腐蚀产物的 XRD 曲线, 可以看出, 腐蚀产物主要由 Al(OH)$_3$和残留的铝组成, 这说明在海洋环境下 LY12铝合金的主要成分与海洋大气、海水或凝结水发生了复杂的化学反应.

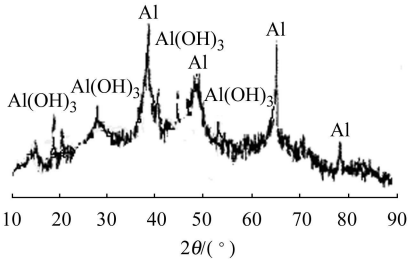


图 5　LY12CZ铝合金腐蚀产物 XRD曲线

1.2　小尺寸零件表面微观形貌与成分分析

图 6是小尺寸铝合金零件的表面微观分析观察部位标示图. 部位 1-1和 1-2腐蚀较严重, 部位 2-2腐蚀较轻, 部位 3-2是腐蚀与未腐蚀部位的交界, 总体来说这个零件的腐蚀没有大尺寸零件的严重 (没有出现穿孔和缝洞), 只是表面出现了一定程度的剥蚀, 选择这几个部位的目的是通过微观形貌分析与观察, 探讨引起剥蚀的原因和机理.

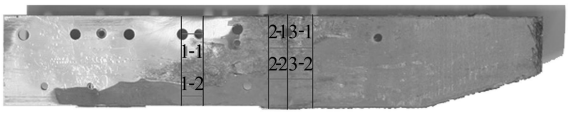


图 6　小尺寸铝合金件的表面观察部位标示图

图 7是小尺寸铝合金零件不同腐蚀部位的微观形貌照片, 可以看出腐蚀部位不同, 出现的腐蚀特征也有很大差别, 但都是一层一层剥离腐蚀, 且伴随着腐蚀坑和晶间腐蚀的特征, 层状腐蚀间也夹杂着腐蚀微裂纹. 2-1部位是靠近零件本身的铆钉孔附近, 出现了一些明显的腐蚀深坑, 而且坑底和周围的腐蚀产物较明显 (见表 2成分分析), 这正是发生剥蚀所具备的特征. 从表 2的腐蚀产物成分分析结果也可以看出, 在其它铝合金主要成分存在的情况下, 仍然有氯离子成分的存在, 说明这种点腐蚀—晶间腐蚀—剥离腐蚀的特征与氯离子密切相关.

由于 3-2部位所取试样是腐蚀和未腐蚀的交界处, 可以从微观形貌看出腐蚀部位的左面有一些未腐蚀的区域. 所以评价这种典型的局部腐蚀不能采用腐蚀失重和腐蚀面积的方法, 因为腐蚀坑洞是往材料内部深处发展的, 而且一层一层剥离使得铝合金材料完全失去机械强度而失效. 因此, 这是一种危害非常大的腐蚀形式, 是一个应当引起飞机结构设计、加工生产、使用人员高度重视的关系到飞机寿命和安全使用的重要问题.

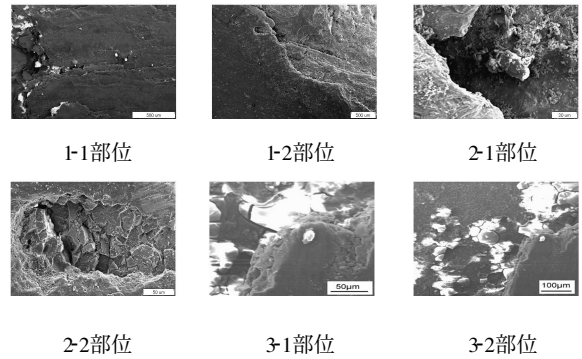


图 7　小尺寸零件不同腐蚀部位的微观形貌照片

表 2　2-1部位表面腐蚀产物成分分析

腐蚀产物	Al	O	Mg
质量分数 /%	47.56~58.66	32.73~47.80	0.68
腐蚀产物	Cl	Cu	Mn
质量分数 /%	0.48~0.77	3.09~6.65	0.79

2　飞机所处环境与铝合金剥蚀机理

2.1　飞机所处的自然环境分析

斐济是个几乎没有工业的旅游国家, 从斐济整个国家的降雨量和各月份温度的变化来看, 降雨量在 142~390 mm 之间, 最高温度在 26.5~31℃, 最低温度在 20.4~23.8℃, 而这个温度范围是最容易发生铝合金剥蚀的温度范围[9-10].

斐济的服役机场位于南太平洋, 机场环海, 属热带海洋性气候, 海洋大气环境对于飞机结构材料的腐蚀影响比较明显. 据报道, 斐济机场的最高温度在 31~32℃, 最低温度在 23~24℃; 相对湿度 70% ~ 78%. 在海边的机场, 海水拍打海岸飞溅到空中的氯离子含量非常高, 而且温度、湿度环境的变化, 使得机场的腐蚀环境比较恶劣.

2.2　飞机零件腐蚀过程分析

一般情况下, 影响海水腐蚀的主要环境因素有海水含氧量、温度、盐度等. 飞机昼夜温差和飞行空地循环温差大, 夏天停机坪可达 45℃左右, 而空中温度在 -53℃左右, 海水蒸气就很容易形成凝露. 这种凝露不但使裸露和表面漆层开裂的机身蒙皮等铝合金部件产生电解液膜下的均匀腐蚀, 而且会使铝合金紧固件表面涂层膜下经常形成丝状腐蚀, 这种腐蚀也很容易引起铝合金零件表面油漆膜层的剥离和脱落, 从而为后续的剥蚀提供可能.

而侵入飞机内部的海水蒸气或海水, 在外部温度和飞机内部空调增压空气循环的作用下, 产生的盐雾蒸气四处流动, 渗透到各个空间, 循环往

复,飞机的铝合金构件就极容易遭受海水及其海洋盐雾蒸气的侵蚀.

另外,飞机常年在海边飞行,海水会通过飞机侧壁板、地板或之间的缝隙渗入机身底部(有时候检查飞机就能发现货舱底部存在海水或盐),由于海水是含大量盐分的强电解质溶液,海水和盐本身受污染严重,溶解氧含量就高,加上夏天停机坪温度高,盐分及氯离子浓缩会加速金属腐蚀,所以机身下半部有海水或盐沉积区域的地板梁、支撑条、桁条、隔框、隔板等构件腐蚀特别严重[11-13].

通常沿海机场的氯离子含量较高,而且氯离子的半径小、穿透力强,极易穿透溶液破坏铝合金零件表面的氧化膜,加速了铝合金基体金属的溶解,铝合金表面的氧化膜遭破坏后产生点腐蚀尤为明显,铝合金在海洋环境和海水中,表面氧化膜最初受到破坏的地方呈活化状态为腐蚀电池的阳极,未受破坏的保持钝态为阴极,组成活化-钝化电池,起初很小的破坏点就形成了小阳极大阴极,很快产生较深的点腐蚀,点腐蚀产物膨胀又极容易使经挤压成型、晶粒扁平的铝合金因腐蚀产物的"楔入效应"而形成晶界腐蚀乃至剥蚀.

另外,降雨和干湿交替的频率对腐蚀程度影响也很大.铝的临界相对湿度为 76%,而斐济机场的相对湿度为 70% ~ 80%,铝合金材料大部分时间都处于临界相对湿度的环境中,所以腐蚀极易发生和发展.

针对飞机结构特点和海洋环境影响的腐蚀规律,飞机铝合金零件本身也采取了相应的防腐蚀措施,但是 20世纪 70~80年代的飞机零件防腐蚀设计,尤其是在考虑防止海水侵蚀设计方面有很多不完善的地方,在易腐蚀的零件连接等部位,在如何减少电位差、隔离盐雾海水、减少结构缝隙、提高易腐蚀构件防护层的抗蚀性能、达到防止海水侵入和积聚、避免腐蚀电池的形成、实施有效的防护控制措施等方面还有很多工作要做.

总之,沿海飞机铝合金结构件的大多数腐蚀与海洋环境温度、湿度和海洋大气中的海盐粒子、海水蒸气及海水的侵入有关,是发生腐蚀的主要外因.而铝合金零件易遭受海水中氯离子的腐蚀,飞机零件的表面防盐雾、防海水侵蚀的设计与防护不足是主要内因.

因此,要针对飞机的使用环境,加强抗海洋环境侵蚀的设计,特别是利用现代表面防护新技术,有效增强飞机铝合金结构件等抵御海洋大气、海水和氯离子侵蚀的能力,抑制铝合金材料的点蚀—晶间腐蚀—剥离腐蚀的产生.

2.3 飞机零件的腐蚀机理分析

一般情况下,高度定向的铝合金显微组织和适宜的腐蚀介质是引起铝合金材料剥蚀的必要条件. Ketcham 对铝合金材料剥蚀机理提出[14]:航空铝合金材料具有高度定向性,在时效过程中析出强化相以及阳极性金属元素在晶间偏析等,在适宜的腐蚀环境(如海洋大气)中极易发生剥离损伤,剥离腐蚀与铝合金晶间腐蚀的敏感性有关.众所周知,热处理使铝合金产生沿晶界的有选择性的阳极通道,当晶间腐蚀在扁平的、平行于表面晶粒的、有高度方向性的组织中进行时,不溶性腐蚀产物的体积大于所消耗金属的体积,从而产生"楔入效应",撑起上面没有腐蚀的金属,引起分层剥离(剥蚀).

文献[15]认为铝合金材料的剥蚀有两类:一类是由于合金中的 Mg和 Zn在枝晶晶界偏析,使偏析区相对于基体来说是阳极,形成阳极通道,引起剥离腐蚀;另一类是由于 Mn从固溶体中析出,降低了固溶度,使该区域相对于基体来说是阳极,形成阳极通道,引起剥蚀.显然,这类观点认为剥蚀起源于晶间腐蚀,并沿晶界腐蚀的方式扩展,腐蚀产物造成的应力是促进分层剥离的原因.

LY12CZ属于 Al-Cu-Mg系硬铝合金,在其表面保护层(氧化膜+油漆层)遭到破坏以后,海洋大气环境中由于含大量 Cl^- 等元素,造成环境 pH值偏小,呈酸性,成为极好的电解质.在腐蚀微电池电场力的作用下,阳极区的 Al首先发生溶解反应,不断形成 Al^{3+} 进入到溶液中去,并释放电子,电子迁移到阴极区,在腐蚀电解质的作用下,阴极区发生吸氧反应生成 OH^-.在溶液中,金属 Al^{3+} 的浓度随着腐蚀反应的进行不断增加,最终与 OH^- 离子发生水解反应,生成白色产物 $Al(OH)_3$,部分与还原性离子 Cl^- 相遇,生成灰白色产物 $AlCl_3$.由于腐蚀的主要产物 $Al(OH)_3$的体积是金属铝的 6.5倍,因此,铝合金构件的腐蚀处有灰白色的腐蚀产物,并在这些腐蚀产物的膨胀作用下形成明显的鼓包或隆起,成为判断和发现铝合金材料剥蚀的重要依据.

飞机装配铆接过程中铆钉孔和绝大部分螺钉孔是现场配钻的,孔内壁得不到充分的防腐蚀保护.而且铆接结构使用的铆钉不能充分填充环形间隙,即使填充很好也会因空气动力等载荷的长时间作用而产生一定程度的松动.螺钉连接结构则必定存在环形间隙.孔内壁裸露的金属表面,易于积水且不易排水,再加上紧固件和结构件通常

是用具有不同电极电位的材料制成. 这些因素使螺钉、铆钉孔成为抵抗环境腐蚀的最薄弱环节, 一旦有海洋潮湿蒸汽和海水的进入, 就很容易引起腐蚀. 所以腐蚀容易从铆钉孔开始, 继而向四周表面和深度方向扩展. 而且腐蚀所产生的数倍于原有铝材体积的腐蚀产物在晶界形成巨大的局部应力, 在应力的作用下沿晶界产生裂纹; 疏松的腐蚀产物中可积存更多水分, 为新生的裂纹进一步腐蚀提供了条件, 使裂纹—腐蚀—裂纹—腐蚀沿型材轴向连续不断进行下去; 同时腐蚀沿晶界发展至相邻织构层面或因某一层织构晶粒穿透后腐蚀发展到邻近层面, 如此不断发展形成多层重叠的剥离腐蚀, 直至穿透整个铝合金材料 (大尺寸零件中间出现的剥蚀缝洞就是这种情况).

3　结束语

在斐济的沿海机场服役 14年的飞机出现了铝合金零件的表面腐蚀, 产生腐蚀的主要原因是由于铆钉和零件的环形间隙和平面间隙中积存含有盐分 (较高 Cl^- 离子浓度)的海水以及海洋大气环境. 随着飞机飞行时间的增加, 零件表面油漆防护层出现老化、在海洋环境中氯离子等的作用下, 铝合金零件表面出现点腐蚀、晶间腐蚀、剥离腐蚀直至穿洞. 当腐蚀产物数倍于原有铝材体积时, 腐蚀产物在晶界形成的巨大局部应力会使裂纹沿晶界产生; 疏松的腐蚀产物中可积存更多水分, 使裂纹连续不断沿轴向进行下去, 同时腐蚀沿晶界发展至相邻层面, 产生新的腐蚀—裂纹—腐蚀, 如此不断发展形成多层重叠的剥蚀特征. 建议飞机生产厂家在铝合金结构零件的表面腐蚀防护问题上, 加强组装的间隙消除或填充措施, 以防止环境水分进入间隙等.

参考文献 (**References**)

[1] 赖春晓. 水引起保护涂膜剥离的机理及防止方法 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 1992, 4(2): 127－134
Lai Chunxiao. Mechanism of delamination of protective film initiated by water and prevention measure[J]. Corros Sci Prote Technol, 1992, 4(2): 127－134(in Chinese)

[2] Rhodes D, Radon J C. Fracture analysis of exfoliation in an aluminium alloy[J]. Engineering Fracture Mechanics, 1978, 10(4): 843－853

[3] Robinson M J. The role of wedging stresses in the exfoliation corrosion of high strength aluminium alloys[J]. Corrosion Science, 1983, 23(8): 887－899

[4] 谢伟杰, 李荻, 胡艳玲, 等. 高强铝合金腐蚀等级的近似量化 [J]. 北京航空航天大学学报, 1999, 25(5): 502－504
Xie Weijie, Li Di, Hu Yanling, et al. Half-quantification of high strength aluminum alloy's corrosion rank[J]. Journal of Beijing University of Aeronautics and Astronautic, 1999, 25(5): 502－504(in Chinese)

[5] Ketchem S J, Jankowsky E J. H hipboard exposure test of aluminum alloys[R]. AFWAL-TR-81-4019, 1980

[6] 鲁效梅. 铝合金挤压型材剥层腐蚀的研究 [J]. 西飞科技, 1995(2): 12－16
Lu Xiaomei. Research of exfoliation in aluminum alloys[J]. Xifei Science and Technology, 1995(2): 12－16(in Chinese)

[7] Posada M, Murr L E, Niou C S, et al. Exfoliation and related microstructures in 2024 aluminum body skins on aging aircraft [J]. Materials Characterization, 1997, 38(4/5): 259－272

[8] 李荻, 左尚志, 郭宝兰. LY12铝合金剥蚀行为的研究[J]. 中国腐蚀与防护学报, 1995, 15(3): 203－208
Li Di, Zuo Shangzhi, Guo Baolan. Research of exfoliation in LY12 aluminum alloys[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 1995, 15(3): 203－208 (in Chinese)

[9] 陈群志, 崔常京, 孙祚东, 等. LY12CZ铝合金腐蚀损伤的概率分布及其变化规律 [J]. 装备环境工程, 2005, 2(3): 1－6
Chen Qunzhi, Cui Changjing, Sun Zuodong, et al. Probability distribution and variations of corrosion damage of LY12CZ aluminum alloys[J]. Equipment Environmental Engineering, 2005, 2(3): 1－6(in Chinese)

[10] 穆志韬, 熊玉平. 高强度铝合金的腐蚀损伤分布规律研究 [J]. 机械工程材料, 2002, 26(4): 14－16
Mu Zhitao, Xiong Yuping. Distribution of corrosion damage of high strength aluminum alloys[J]. Materials for Mechanical Engineering, 2002, 26(4): 14－16(in Chinese)

[11] 张正, 宋诗哲, 墨淑芬. 0.1 mol/L NaCl溶液中不同剥蚀程度 LY12CZ合金的 EIS特征 [J]. 金属学报, 2004, 40(7): 754－758
Zhang Zheng, Song Shizhe, Mo Shufen. EIS characteristic of LY12CZ alloy with different exfoliation corrosion grades[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2004, 40(7): 754－758(in Chinese)

[12] 胡艳玲, 李荻, 郭宝兰. 用时域法 EIS技术研究 LY12CZ铝合金的局部腐蚀 [J]. 北京航空航天大学学报, 2001, 27(1): 5－8
Hu Yanling, Li Di, Guo Baolan. Study on evaluation of localized corrosion of 2024T3 aluminum alloy with EIS[J]. Journal of Beijing University of Aeronautics and Astronautics, 2001, 27(1): 5－8(in Chinese)

[13] Conde A, Damborenea J. Electrochemical modeling of exfoliation corrosion behavior of 8090 alloy[J]. Electrochimica Acta, 1998, 43(8): 849－860

[14] Ketcham S J. Accelerated laboratory corrosion test for materials and finishes used in naval aircraft[R]. ADA048059, 1977

[15] Reboul M C, Dubost B, Lashermes M. The stress corrosion susceptibility of aluminium alloy 7020 welded sheets[J]. Corrosion Science, 1985, 25(11): 999－1018

(责任编辑: 文丽芳)