

机场道面除冰液对飞机镀镉层腐蚀的研究现状与进展

林修洲¹, 李月¹, 梅拥军², 杨丽¹, 韦勇强², 崔学军¹

(1. 材料腐蚀与防护四川省重点实验室, 四川 自贡 643000; 2. 中国民航局第二研究所, 成都 610041)

摘要:在冬季冰雪气象条件下,机场道面的积雪及结冰严重威胁着飞机的正常滑行和起降。化学除冰剂的使用能有效防止道面冰雪的形成,从而保证飞行安全。但化学除冰液的使用,难免会造成飞机零部件的腐蚀,尤其是飞机镀镉层零部件的腐蚀,这对飞机的运行带来严重的安全隐患。文章概述了机场道面除冰液的研究应用现状,分析了机场道面除冰液对飞机镀镉层零部件的腐蚀行为的研究现状与最新进展,讨论了多种先进的大气腐蚀研究方法和技术,探讨了这些先进技术用于机场道面除冰液对飞机镀镉层零部件的腐蚀机理研究的可能性。

关键词:飞机;镀镉层;除冰液;腐蚀

中图分类号:TB304

文献标志码:A

在冬季冰雪天气时,因为积雪、结冰,机场的跑道、滑行道和停机坪的摩擦系数会显著降低,这严重威胁着飞机的飞行安全,而且道面路标、起降标记等还有可能被积雪遮挡,影响飞机正常滑行、起降。即使道面只是有少量冰雪,也会导致摩擦系数大幅下降,对飞机的起降构成严重威胁。因此,机场道面除冰防冰是航空行业保持冬季运行安全必不可少的重要工作之一。如今,确保飞机冬季飞行安全行之有效的方法是根据民用机场飞行区场地维护手册使用化学除冰剂防止道面冰和雪的形成。然而,在飞机冬季运行过程中,航空公司已发现大量飞机零部件表面镀镉层的腐蚀与接触跑道除冰液有关,尽管现有的机场道面除冰液标准中有相关测试方法评估除冰液对镀镉层的影响,但由于没有掌握道面除冰液对镀镉层的腐蚀机理,实验室测试方法还不能很好评估实际情况下跑道除冰液对飞机金属材料的腐蚀。

1 除冰液应用研究现状及其腐蚀性

化学除冰剂应无腐蚀、无毒性、不易燃并符合环保

规定,也不应对道面材料有害,或者对道面表面的摩擦性能有不利的影响。机场道面除冰剂有两种类型,即固体除冰剂和液体除冰剂。

固体除冰剂主要是 CaCl_2 、 NaCl_2 以及尿素等。卤盐类除冰剂价格便宜、除冰效果较好,但对飞机结构材料和机场道面都有严重腐蚀,不满足适航要求,已禁止在机场道面使用^[1];尿素的腐蚀性小但存在环保问题^[2];固体除冰剂用于防冰时喷洒于道面极易被大风吹走,起不到防冰作用。

早期的液体除冰剂以乙二醇/丙二醇为主,这类除冰剂的水溶液凝固点很低,使用方便,但它使道面变得湿滑,降低道面摩擦系数,影响飞机起降安全。八十年代后期,碱金属和碱土金属有机酸盐,如 CH_3COOK 、 CH_3COONa 、 CHOOOK 等的水溶液开始作为除冰液使用,这类除冰剂具有凝固点低,对机体材料和道面腐蚀性小,易降解,对环境污染小的优点^[3]。因此到了 90 年代中后期逐渐替代乙二醇和卤素,成为目前机场道面除冰液最好的除冰成分。

飞机起落架、连接件等部位和部件表面一般都做了

收稿日期:2014-04-21

基金项目:国家自然科学基金项目(U1333103);材料腐蚀与防护四川省重点实验室开放基金重点项目(2011CL01);四川理工学院培育项目(2011PY03);四川理工学院人才引进项目(2012RC06)

作者简介:林修洲(1974-),男,四川成都人,教授,博士,主要从事材料失效与保护、材料表面工程方面的研究,(E-mail)linxiuzhou@163.com

镀镉处理,以保护镀镉层下面的钢材。但在喷洒道面除冰液的时候,常常会将除冰液喷洒到这些镀镉部件上。近年来航空公司发现大量飞机零部件表面镀镉层的腐蚀与接触跑道除冰液有关。

2 除冰液腐蚀性的传统研究方法

作为重要的航空化学产品,取得民航局颁发的民用航空产品设计/生产批准函后道面除冰液才可以投入市场生产使用。这要求生产厂家拥有优质质量控制体系,产品符合相应的技术要求^[4]。目前,道面除冰液的技术要求主要是美国机动车工程师学会(SAE)发布的SAE AMS 1435《跑道、滑行道通用型除冰防冰液标准》^[5],该标准规定道面除冰液需做20余项试验;满足AMS 1435^[6]和GB/T25356-2010^[7]《机场道面除冰防冰液》或AMS 1431^[8]和MH/T 6069-2010^[9]《机场道面固体除冰剂》规定的适航要求,并按照ASTM F1111^[10]和MHT 6088-2012^[11]《飞机维护用化学品对低氢脆镀镉钢板腐蚀的试验方法》标准进行低脆镉腐蚀试验。另外,波音公司还要求按照SAE AIR 6130《镉板循环腐蚀试验标准》进行腐蚀性试验^[12]。

2.1 低脆镉腐蚀试验

ASTM F1111《飞机维护用化学品对低氢脆镀镉钢板腐蚀的试验方法》^[13]是关于低脆镉腐蚀试验的标准方法,规定在35±1℃的温度下,将镀镉试件浸入道面除冰液中24 h,试验结束后计算试件的平均质量损失,并观察试件外观是否有变色、斑点等现象。

但是一些机场道面除冰剂即使通过ASTM F1111测试,在实际使用过程中,同样导致了飞机起落架、连接件等镀镉零部件的腐蚀^[14]。对此,美国联邦航空局(FAA)于2005年10月19日发布了一项适航指令,即AD 2005-18-23,要求对接触过道面除冰液的飞机,详细检查主起落架轮舱内的电气元件,以防止这些元件被腐蚀,从而排除由于腐蚀引发短路等造成飞机飞行和起降的危险^[15]。究其原因,主要还是因为ASTM F1111规定的试验方法是一种典型的全浸腐蚀试验,存在一定的局限性,不能反映可能被腐蚀的飞机零部件在使用过程中的真实情况。

2.2 镀板循环腐蚀试验

波音公司材料与工艺技术中心(M&PT)提出并不断改进一种循环腐蚀试验以模拟道面除冰液对飞机镀镉零部件的腐蚀,于2011年通过SAE AIR 6130《镉板循环腐蚀试验标准》^[12],2012年开始要求除冰液在原有试验项目的基础上,增加按照SAE AIR 6130进行镉板循环腐蚀试验,并要求镀镉试件的质量变化不应超过

0.3 mg/cm²。

SAE AIR 6130规定,在14天的腐蚀试验周期内,通过干燥器、温湿度箱、玻璃瓶的等装置使镀镉板试样循环处于浸泡/干燥的环境条件下,称量试验前后试样的重量变化来评价除冰液对镀镉板的腐蚀性^[12,16]。

3 机场道面除冰液对飞机镀镉层的腐蚀行为

飞机上的镀镉零部件在起降时会接触道面除冰液,起飞后又会慢慢风干,而且这种现象反复发生,造成镀镉零部件在道面除冰液中干湿交替的周期性腐蚀;同时,在此过程中还会形成薄液膜(甚至是动态薄液膜),发生动态薄液膜腐蚀。由此可见,机场道面除冰液对飞机镀镉零部件的腐蚀是发生在干湿交替变化条件下,镀镉层在除冰液溶液中的电化学腐蚀、动态薄液膜腐蚀以及有残留除冰剂成分的大气腐蚀等多种条件反复耦合作用下的复杂腐蚀过程。

4 机场道面除冰液对飞机镀镉层腐蚀机理的研究方法及研究现状

机场道面除冰液对飞机镀镉层的腐蚀首先是一种特殊的大气腐蚀。目前研究者们作了大量工作,比如许多用于研究大气腐蚀的加速模拟试验方法,并且研制出多因素加速腐蚀试验机使加速试验更接近真实自然环境。测试金属在薄液膜下腐蚀机理的电化学技术(如大气腐蚀监测仪和Kelvin探头参比电极)以及大气腐蚀原位动态监测方法的快速发展为深入研究大气腐蚀机理奠定了基础^[17]。但这些方法大多还未用来研究机场道面除冰液对飞机镀镉层腐蚀机理。

4.1 大气环境暴露实验

大气环境暴露试验为合理选材、有效设计以及制定产品防护标准提供依据,因为它反映真实环境可以根据得到的可靠数据来总结金属的腐蚀规律和特征,其结果是多种因素共同作用的反映,还可以据此估算金属的使用寿命。大气环境暴露试验分为户外暴露试验和室内暴露试验。

4.2 室内加速腐蚀实验

室内加速腐蚀试验包括盐雾试验、膏泥腐蚀试验(Corrodkote试验)、电解腐蚀试验(EC法)、SO₂气体腐蚀试验和干/湿交替复合循环试验等。盐雾试验模拟海洋大气对不同金属(无论有无涂层)的腐蚀被认为是最有用的实验室加速腐蚀试验方法;膏泥腐蚀试验主要适用于铬、镍-铬以及铜-镍-铬镀层的加速腐蚀试验;SO₂气体腐蚀试验是主要用于工业性气体腐蚀的试验;大气腐蚀是一种干/湿交替循环的过程,所以干/湿交替复合循环试

验也是室内加速腐蚀试验常用的方法之一^[18]。

4.3 大气腐蚀电化学研究方法

金属的大气腐蚀是特殊条件下的电化学腐蚀,是在薄层电解质液膜下金属表面发生的电化学腐蚀过程。因此其过程既遵循电化学腐蚀的一般规律,又具有大气腐蚀的特点,可采用一些特殊的电化学方法进行研究。

4.3.1 大气腐蚀监测电池(ACM)

大气腐蚀监测电池根据薄液膜电化学电池的电流讯号反映大气环境腐蚀性的强弱,可以对户外大气腐蚀进行长期的电化学监测,也可以对室内加速大气腐蚀进行实时监测^[17]。

4.3.2 电化学曲线分析方法

极化曲线法是最常用的研究金属腐蚀速率的电化学方法,但是由于腐蚀环境以及腐蚀发展的复杂性,很难根据最基本的求解方法对极化曲线进行分析^[19]。在现有的电化学实验研究中,电化学工作站能很容易地得到腐蚀体系的极化曲线,使用专门的软件对不同区域的极化曲线采用不同的方法进行分析。

4.3.3 电化学阻抗谱分析方法

交流阻抗技术(AC Impedance)又称为电化学阻抗谱(Electrochemical Impedance Spectroscopy,简称 EIS),是一种以小振幅的正弦电位(或电流)为扰动信号的电化学测量方法^[20]。EIS 技术是通过给体系(介质/涂膜/金属)以小振幅的扰动信号,观察体系在稳态时对扰动的跟随情况,测试响应电流,通过计算机处理数据得到体系的导纳谱或频率相依阻抗变化图谱,分析图谱信息,并利用等效电路模型分析计算电极的电化学参数,从而获得系统内部的电化学信息^[21]。目前交流阻抗在腐蚀科学中的应用主要是研究金属的腐蚀行为和腐蚀机理,研究和评定缓蚀剂,研究涂层防护机理以及研究金属的阳极钝化与孔蚀行为等方面^[20]。

4.3.4 电化学噪声

电化学噪声(Electrochemical noise,简称 EN)是指电化学动力系统演化过程中,其电学状态参量(如:电极电位、外测电流密度等)的随机非平衡波动现象^[22~23]。电化学噪声技术是一种原位无损无干扰的检测方法,它能够在线监检测材料的均匀腐蚀和局部腐蚀,在大气腐蚀、薄液膜腐蚀、局部腐蚀研究中具有极大的优势^[24]。

4.3.5 薄层液膜下腐蚀电化学研究方法

金属在薄层液膜下的腐蚀电化学研究早已受到国内外的重视。常用的研究手段包括:双电极或三电极 ACM 测量技术、微参比电极前置法或后置法测量技术、Kelvin 探头测量技术等^[25]。

由于传质过程的差异,薄液膜条件下的电化学行为

(特别是阴极还原行为)与本体溶液中存在明显的区别^[26]。曹楚南院士、张鉴清教授团队以及 Stratmann、Micka、Szunerits 等人搭建了薄液膜大气腐蚀试验装置^[25]。利用这些装置,张鉴清教授团队^[27]、郭兴鹏教授团队^[28]等对铝合金、镁合金、纯铜和青铜合金等在薄液膜下的腐蚀电化学行为进行了系统研究。王佳教授团队^[29]在研究干湿交替循环大气环境中电位分布变化时,发现腐蚀原电池电动势随干湿循环次数增加而线性增加的现象,证实了薄液膜厚度变化会加速腐蚀电化学过程。

5 结束语

机场道面除冰液容易对飞机零部件,特别是起落架、连接件等镀镉部件造成腐蚀,产生安全隐患,现有传统检查程序和测试标准不能准确及时地排除隐患。采用先进的腐蚀研究方法,系统研究机场道面除冰液对飞机镀镉层的腐蚀机理,对于建立与实际情况更加吻合的跑道除冰液对飞机镀镉层腐蚀的标准测试评估方法具有重要的理论指导价值;对于丰富和发展腐蚀电化学理论(尤其是电化学噪声技术和薄液膜腐蚀电化学)具有重要的理论意义;对于研发具有更好综合性能的新型机场道面除冰剂和更好地控制跑道除冰液对飞机镀镉层腐蚀,更好地保障飞行安全,具有重要的理论指导价值和现实意义。

参考文献:

- [1] 夏祖西,彭华乔,苏正良,等.机场除冰液对环境的影响[J].中国民用航空,2008,93(9):51~52.
- [2] EPA 821-R-09-004, Technical development document for proposed effluent limitation guidelines and standards for the airport deicing category[S].
- [3] Harrigan E T. Alternative aircraft and pavement deicers and anti-icing formulations with improved environmental characteristics[R]. Research Results Digest 9, 2010.
- [4] Peng Huaqiao,Xia Zuxi,Su Zhengliang.Airworthiness certification of civil aero-chemicals in China[J]. Procedia Engineering,2011,17(5):633~637.
- [5] SAE AMS 1435 C,Fluid,generic,deicing/anti-icing runways and taxiways[S].
- [6] SAE AMS 1435 Compound,fluid,generic,deicing/anti-icing runways and taxiways[S].
- [7] GBT 25356-2010,机场道面除冰防冰液[S].
- [8] SAE AMS 1431,compound,solid runway and taxiway deicing/anti-icing[S].
- [9] MH/T 6069-2010,机场道面固体除冰防冰剂[S].

- [10] ASTM F 1111-2008b,Standard test method for corrosion of low-embrittling cadmium plate by aircraft maintenance chemicals[S].
- [11] MHT 6088-2012,飞机维护用化学品对低氢脆镀镉钢板腐蚀的试验方法[S].
- [12] SAE AIR 6130,Cadmium plate cyclic corrosion test[S].
- [13] ASTM F1111-2008b,Standard test method for corrosion of low-embrittling cadmium plate by aircraft maintenance chemicals[S].
- [14] SAE G12,LIS,Cd corrosion & carbon brake oxidation WGs RDF problems observed at airlines[S].
- [15] AD 2005-18-23,Boeing model 737-600,-700,-700C,-800, and -900 series airplanes[S].
- [16] 彭华乔,夏祖西.机场道面除冰液镀板循环腐蚀试验研究[J].航空维修与工程,2012(6):89-90.
- [17] 林翠,王风平,李晓刚.大气腐蚀研究方法进展[J].中国腐蚀与防护学报,2004,24(4):249-255.
- [18] 王风平,张学元,杜元龙,大气腐蚀研究动态与进展[J].腐蚀科学与防护技术,2000,12(2):104-108.
- [19] 孙明.电化学实验中金属材料腐蚀速率的确定方法研究[J].化学工程与装备,2012,10(4):1-4.
- [20] 余强,司云森,曾初升.交流阻抗技术及其在腐蚀科学中的应用[J].化学工程师,2005,9(3):35-37.
- [21] 曹楚南,张鉴清.电化学阻抗谱导论[M].北京:科学出版社,2002.
- [22] Bertocci U,Huet F.Noise analysis applied to electrochemical systems[J].Corrosion,1995,51(2):131-144.
- [23] 张鉴清,张昭,王建明,等.电化学噪声的分析与应用-I:电化学噪声的分析原理[J].中国腐蚀与防护学报,2001,21(5):310-320.
- [24] 张鉴清,张昭,王建明,等.电化学噪声的分析与应用-II:电化学噪声的应用[J].中国腐蚀与防护学报,2002,22(4):241-248.
- [25] 中国科学技术协会,中国腐蚀与防护学会.材料腐蚀学科发展报告[M].北京:中国科学技术出版社,2012.
- [26] Reminta E,Sutter E,Tribollet B,et al.A thin layer cell adapted for corrosion studies in confined aqueous environments[J].Electrochimica Acta,2007,52:715-723.
- [27] Liao Xiaoning,Cao Fahe,Zheng Liyun,et al.Corrosion behaviour of copper under chloride-containing thin electrolyte layer [J].Corrosion Science,2011,53 (10): 3289-3298.
- [28] Huang Hualiang,Guo Xingpeng,Zhang Guoan,et al.The effects of temperature and electric field on atmospheric corrosion behaviour of PCB-Cu under absorbed thin electrolyte layer[J].Corrosion Science,2011,53(5):1700-1707.
- [29] Jiang Jing,Wang Jia,Wang Weiwei,et al.Modeling influence of gas/liquid/solid three-phase boundary zone on cathodic process of soil corrosion [J].Electrochimica Acta,2009,54(13):3623-3629.

Research Progress of Corrosion of Cadmium Plated Layer on Aircraft Caused by Airfield Pavement Deicing Fluid

LIN Xiuzhou¹, LI Yue¹, MEI Yongjun², YANG Li¹, WEI Yongqiang², CUI Xuejun¹

(1. Material Corrosion and Protection Key Laboratory of Sichuan Province, Zigong 643000, China;
2. The Second Research Institute of CAAC, Chengdu 610041, China)

Abstract: The snows and freezing on airport pavement are a severe threat to the normal taxiing and taking off of planes in the ice and snow meteorological condition in winter. The usage of chemical deicing agents can effectively prevent the formation of ice and snow which will guarantee the air safety. However, the use of deicing fluids will cause the corrosion of aircraft parts, especially the erosion of some parts that have been treated by cadmium plating, which will bring serious potential safety hazard to operation of aircrafts. The study and application status on deicing fluids and the corrosion behavior of parts caused by fluids had been summarized in this paper, multiple advanced research methods and techniques applied to study atmospheric corrosion had been analyzed, and the possibilities of whether those methods and techniques could be used to explore the corrosion of cadmium-plated parts caused by fluids or not had been discussed.

Key words: aircraft; cadmium plating layer; deicing fluid; corrosion