

DOI:10.16356/j.1005-2615.2018.01.013

# CF8611/AC531 复合材料性质及其与 7B04 铝合金接触腐蚀的电化学研究

王安东 陈跃良 卞贵学

(海军航空大学青岛校区航空机械工程与指挥系, 青岛, 266041)

**摘要:**设计了 CF8611/AC531 复合材料的正面(Front surface, FS)试件和侧面(Side surface, SS)试件及 3.5% NaCl + 12.5% Cu<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 电解液,借助电化学工作站、扫描电镜和扫描振动电极等设备,开展了复合材料和 7B04-T74 铝合金在不同状态下的电化学测量及偶接全浸试验。在恒温 35 °C、3.5% NaCl 溶液中浸泡 0 h 和 96 h 后, FS 试件自腐蚀电位和自腐蚀电流密度分别为 96 和 117 mV,  $1.742 \times 10^{-7}$  和  $2.213 \times 10^{-7}$  A/cm<sup>2</sup>, 铝合金则分别为 -870 和 -897 mV,  $2.920 \times 10^{-5}$  和  $3.068 \times 10^{-5}$  A/cm<sup>2</sup>。FS 和 SS 试件在恒温 35 °C、3.5% NaCl+12.5% Cu<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 电解液中的极化电流密度分别为  $3.99 \times 10^{-4}$  和  $1.01 \times 10^{-3}$  A/cm<sup>2</sup>,且在碳纤维裸露处均有明显 Cu 金属沉积;在恒温 35 °C、3.5% NaCl 电解液中, FS/7B04 偶对电偶电流密度均值为  $6.75 \times 10^{-6}$  A/cm<sup>2</sup>, 低于 SS/7B04 偶对的  $6.2 \times 10^{-5}$  A/cm<sup>2</sup>。结果表明:复合材料电化学性能稳定;FS 试件电化学活性低于 SS 试件;证明了碳纤维在复合材料电化学响应中的贡献,指出了原始表面存在碳纤维裸露缺陷,由此划分了活性阴极区和惰性阴极区;接触腐蚀中铝合金的主要腐蚀形式是点蚀,并伴有少量沟状腐蚀,揭示了沟状腐蚀的发生机理和发展路径;SS 试件对铝合金的电偶效应较 FS 试件显著,讨论了偶对中复合材料未失效的原因,指出表面阴极点及 Al<sup>3+</sup> 的水解可能会减弱电偶效应。

**关键词:**复合材料;电化学;铝合金;偶接;腐蚀

**中图分类号:** V252.2      **文献标志码:** A      **文章编号:** 1005-2615(2018)01-0091-09

## Electrochemical Study on Property of CF8611/AC531 Composite and Its Contact Corrosion with 7B04 Aluminum Alloy

WANG Andong, CHEN Yueliang, BIAN Guixue

(Department of Aeronautical Engineering and Command, Qingdao Campus of Naval Aviation University, Qingdao, 266041, China)

**Abstract:** The front surface (FS) specimen and side surface (SS) specimen of CF8611/AC531 composite and the electrolyte with 3.5% NaCl+12.5% Cu<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> are designed. With the electrochemical workstation, scanning electron microscope, scanning vibrating electrode and other equipment, the electrochemical measurement of CF8611/AC531 composite and 7B04-T74 aluminum alloy and the immersion test of the coupling specimens are carried out. After soaking in the 35 °C, 3.5% NaCl electrolyte for 0 h and 96 h, the self-corrosion potential and self-corrosion current density of FS are 96 and 117 mV,  $1.742 \times 10^{-7}$  and  $2.213 \times 10^{-7}$  A/cm<sup>2</sup>, and those of the aluminum alloy are -870 and -897 mV,  $2.920 \times 10^{-5}$  and  $3.068 \times 10^{-5}$  A/cm<sup>2</sup>, respectively. The polarization current densities of FS and SS specimens in the

**基金项目:**国家自然科学基金(51075394,51375490)资助项目。

**收稿日期:**2017-09-24; **修订日期:**2018-01-12

**通信作者:**陈跃良,男,教授,博士生导师, E-mail: cyl0532@sina.com。

**引用格式:**王安东,陈跃良,卞贵学. CF8611/AC531 复合材料性质及其与 7B04 铝合金接触腐蚀的电化学研究[J]. 南京航空航天大学学报, 2018, 50(1): 91-99. WANG Andong, CHEN Yueliang, BIAN Guixue. Electrochemical study on property of CF8611/AC531 composite and its contact corrosion with 7B04 aluminum alloy[J]. Journal of Nanjing University of Aeronautics & Astronautics, 2018, 50(1): 91-99.

35 °C, 3.5% NaCl + 12.5% Cu<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> electrolyte are  $3.99 \times 10^{-4}$  and  $1.01 \times 10^{-3}$  A/cm<sup>2</sup> separately, and the Cu metal is obviously deposited on the exposed carbon fiber. In the 35 °C, 3.5% NaCl electrolyte, the galvanic current density of FS/7B04 is  $6.75 \times 10^{-6}$  A/cm<sup>2</sup> and it is less than that of SS/7B04 with  $6.2 \times 10^{-5}$  A/cm<sup>2</sup>. The results show that, the electrochemical property of the composite is stable. The electrochemical activity of FS specimen is lower than that of SS specimen. The contribution of the exposed carbon fiber in the electrochemical response of the composite is proved. There are some exposed carbon fiber defects on its original surface and it is divided into the active cathode area and the inert cathode area. The main corrosion form of the aluminum alloy in coupling specimens is pitting, accompanied by a small amount of trenching form. The occurrence mechanism and development pathway of trenching corrosion are revealed. The galvanic effect of SS specimen on the aluminum alloy is significant than that of FS specimen. No evidence of degradation of the composite is revealed and the reason is discussed. The cathode site on the surface and the hydrolysis of Al<sup>3+</sup> could weaken the galvanic effect.

**Key words:** composite; electrochemistry; aluminum alloy; coupling; corrosion

在现代飞机结构中,碳纤维环氧复合材料(以下简称“复合材料”)与高强度铝合金(以下简称“铝合金”)之间的接触腐蚀和其他因表面性能改变引起的失效现象备受关注<sup>[1-2]</sup>。国内外已针对该问题开展了一些研究,主要集中在两个方面:一是在不同环境条件下复合材料与金属偶接体系中金属的腐蚀规律<sup>[1-9]</sup>;二是对该类偶接结构中所采用的不同防护体系有效性及耐久性的考核<sup>[10-14]</sup>。研究成果指导了复合材料在航空领域的科学应用,使得飞机性能有了较大提升。然而,在此类接触腐蚀中,复合材料的作用机理尚不透彻,相关研究也较少<sup>[15]</sup>。

Hihara 指出,中性 NaCl 溶液中的 O<sub>2</sub> 和 Cl<sup>-</sup> 是导致两者接触腐蚀的直接原因<sup>[16]</sup>;复合材料的阴极性质良好,能够提升铝合金发生点蚀和其他局部腐蚀的敏感性<sup>[17]</sup>。Hihara 不仅探讨了偶接结构中铝合金发生各种局部腐蚀的可能性,还假设裸露碳纤维为阴极反应提供了场地,但限于当时技术水平,并未对此加以证明。本文以 CF8611/AC531 碳纤维增强复合材料为研究对象,设计了复合材料的正面电极、侧面电极及含 Cu<sup>2+</sup> 电解液,借助电化学工作站、扫描电镜(Scanning electron microscope, SEM)、能谱仪(Energy dispersive spectrometer, EDS)及扫描振动电极(Scanning vibrational electrode technology, SVET)等,进行相关电化学测量并开展其与 7B04-T74 铝合金的偶接全浸试验,旨在研究复合材料的电化学性质及其在接触腐蚀中的作用机理,为复合材料研发及其在航空领域进一步的工程应用提供参考。

## 1 试验

### 1.1 材料及试件

复合材料由中国航发北京航空材料研究院研

制<sup>[18]</sup>,CF8611 碳纤维为增强体,主要化学成分的质量分数为 C 95%~98%,N 2%~5%,碱金属 (2~3)×10<sup>-5</sup>%,电阻率 9.6 μΩ·m;AC531 环氧树脂为基体;板材厚度为 2 mm。铝合金由东北轻合金有限责任公司生产,牌号 7B04,热处理状态 T74,主要化学成分的质量分数为 Zn 6.23%,Mg 2.88%,Cu 1.58%,Mn 0.31%,Fe 0.15%,Si 0.05%,Al Bal.<sup>[19]</sup>,轧制板材,厚度为 2 mm。将板材切割成 10 mm×10 mm×2 mm 大小;对一 10 mm×10 mm 面打磨,使铝合金表面无钝化膜,复合材料表面露出碳纤维且面上任意两点间电阻值小于 8 Ω,从该面引出铜导线;以另一 10 mm×10 mm 面为工作面;除工作面外,其余部分绝缘封装在内径为 20 mm 的 PVC 管中,用于电化学测量<sup>[20]</sup>。另切割两份板材成 25 mm×25 mm×2 mm 试块,各预留一个 25 mm×25 mm 面为工作面,其余面绝缘封装,用于偶接全浸试验。

当复合材料与铝合金机械连接时,需要钻削加工<sup>[21]</sup>,钻孔处碳纤维裸露,与铝合金形成电偶接,见图 1。为模拟该工况,对复合材料工作面预处理如下:一类保留原始表面,称为正面(Front surface,FS);一类打磨至碳纤维露出,任意两点间电阻不大于 8 Ω,以模拟断面,称为侧面(Side surface,SS)。对铝合金试件,用水砂纸将工作面逐级打磨至 1 500 #。使用无水乙醇和丙酮对试件清洗、除油,暖风吹干后置于干燥皿中备用。

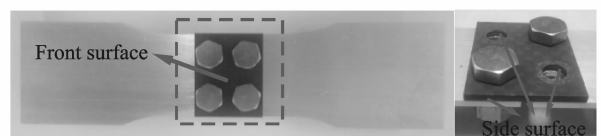


图 1 复合材料与铝合金的机械连接

Fig. 1 Mechanical connection between composite and aluminum alloy

## 1.2 电化学测量

使用 PARSTAT 4000 电化学综合测试仪开展电化学测量。极化时采用经典三电极体系,以电化学试件为工作电极(Working electrode, WE),饱和甘汞电极为参比电极(Reference electrode, RE),铂电极为对电极(Counter electrode, CE)<sup>[20]</sup>。复合材料的动电位极化范围为 0.1 ~ -1.7 V (vs Ref),扫描速率 0.15 mV/s,电解液分别为 3.5% NaCl 溶液和 3.5% NaCl+12.5% Cu<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液;其恒电位极化的电位为 -0.8 V (vs Ref),测量时长 8 000 s,步长 5 s,电解液为 3.5% NaCl 溶液;铝合金的动电位极化范围为 -0.6 ~ -1.5 V (vs Ref),扫描速率 0.15 mV/s,电解液为 3.5% NaCl 溶液。电偶电流的测量参照标准 GB/T 15748—1995 和 HB 5374,铝合金接 WE,复合材料接地线(Ground electrode, GND),饱和甘汞电极接 RE,同时记录电偶电位。测量时使用 HH-2 数显水浴锅保持电解液恒温 35 °C。

## 1.3 全浸试验

将已制备的两种材料的 25 mm × 25 mm × 2 mm 试块偶接,置于 35 °C 恒温的 3.5% NaCl 电解液中浸泡 96 h。对于 FS+7B04 和 SS+7B04 两种体系,分别设置 4 组平行试验。在此过程中,每隔 24 h,使用 SVET 监测 SS+7B04 接触面上的离子浓度变化,测量步长为 0.04 mm。

## 1.4 微观形貌及成分分析

使用 KH-7700 光学显微镜、ZEISS ULTRA 55 型扫描电镜和配套的 EDS,观察试件微观形貌并分析物质成分。SEM 观察时的加速电压为 2 kV,EDS 分析时的加速电压为 20 kV。

## 2 结果及分析

### 2.1 微观形貌

CF8611/AC531 复合材料的微观形貌见图 2。图 2(a)为 FS 的光学照片;图 2(b,c)分别为沿碳纤维铺设方向和法向<sup>[21]</sup>,SS 的 SEM 观察结果;对图 2(c)局部放大后得图 2(d),柱体为碳纤维,其余部分是环氧树脂。可见,直径约为 6 μm 的碳纤维正交致密排列,并被环氧树脂良好包覆,界面牢固结合,形成织物。

### 2.2 在 3.5% NaCl 溶液中动电位极化

在恒温 35 °C、3.5% NaCl 溶液中,未浸泡和 96 h 浸泡后,FS 试件、SS 试件、7B04-T74 试件的动电位极化曲线见图 3。由图可见,极化时复合材料表面发生两种反应:吸氧反应(式(1))和析氢反应(式(2))<sup>[15]</sup>,故其极化曲线有明显的浓差极化区(区域 1)和活化极化区(区域 2)。

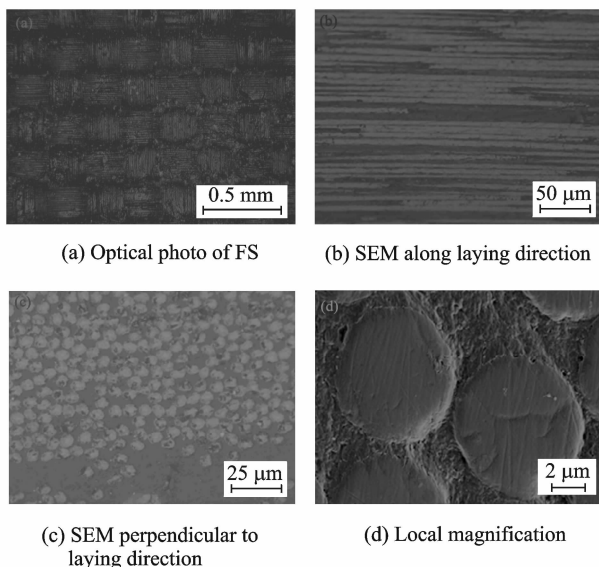
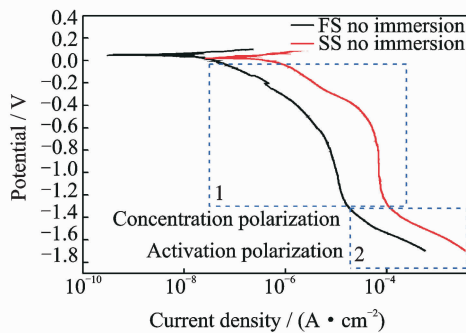
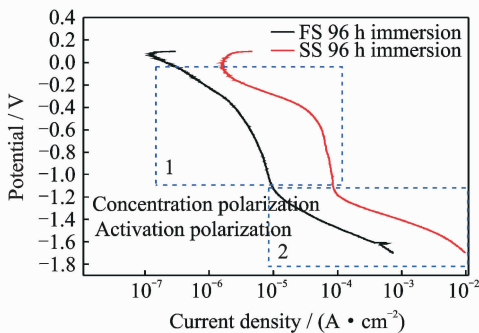


图 2 CF8611/AC531 复合材料的微观形貌

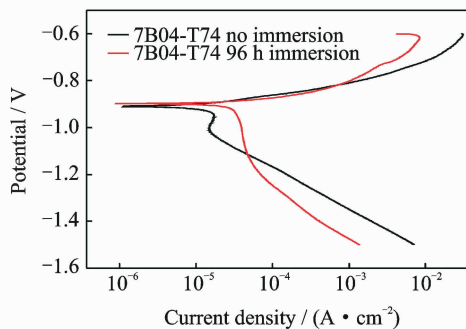
Fig. 2 Microstructure of CF8611/AC531 composite



(a) Composite without immersion



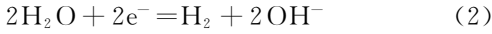
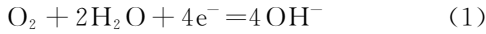
(b) Composite with 96 h immersion



(c) 7B04-T74 with and without immersion

图 3 试件在 3.5% NaCl 溶液中的动电位极化曲线

Fig. 3 Potentiodynamic polarization curves of specimens in 3.5% NaCl solution



区域1中,电流密度变化率随极化电位的降低而减小,吸氧反应占据主导,阴极反应速率由溶解氧的扩散过程控制;区域2中,极化电位进一步增大,阴极电流密度变化率逐步变大,溶解氧的扩散控制作用减弱,析氢反应占据主导,故表现为活化过程控制。

使用Cview软件对极化曲线进行拟合,结果列于表1,表中 $E_{\text{corr}}$ 为自腐蚀电位, $I_{\text{corr}}$ 为自腐蚀电流密度。对比发现:SS试件的 $E_{\text{corr}}$ 值始终低于FS试件, $I_{\text{corr}}$ 值总高于FS试件,表明SS试件表面的还原反应剧烈,电化学活性高于FS试件;浸泡96 h后,两者的 $E_{\text{corr}}$ 值和 $I_{\text{corr}}$ 值均略有升高,可见在上述环境下的短时间浸泡对复合材料电化学性质的影响有限;铝合金在该环境中暴露一段时间后,因腐蚀增大了试件的有效反应面积,故 $I_{\text{corr}}$ 值有所提高,腐蚀趋于剧烈,而 $E_{\text{corr}}$ 值变化不大,加之图3(c)中两条曲线的阳极段几乎重合,可以判断在该环境中的自然暴露对其阳极行为无显著影响;复合材料的 $E_{\text{corr}}$ 远高于铝合金,最大差值为1 014 mV,当两者偶接时,后者会加速溶解。

表1 各试件的电化学参数

Tab.1 Electrochemical parameters of specimens

Specimen	Immersion time/h	$E_{\text{corr}}/\text{mV}$	$I_{\text{corr}}/(\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$
FS	0	96	$1.742 \times 10^{-7}$
	96	117	$2.213 \times 10^{-7}$
SS	0	70	$9.802 \times 10^{-7}$
	96	85	$2.608 \times 10^{-6}$
7B04	0	-870	$2.920 \times 10^{-5}$
	96	-897	$3.068 \times 10^{-5}$

### 2.3 在3.5% NaCl溶液中的恒电位极化

以-0.8 V(vs Ref)作为FS和SS试件的恒电位极化值,此时主要发生吸氧反应,极化结果见图4。FS试件极化曲线相对平滑,电流密度初始值约

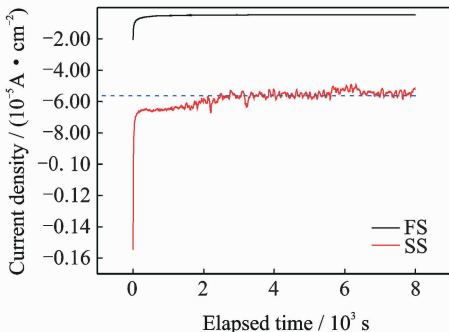
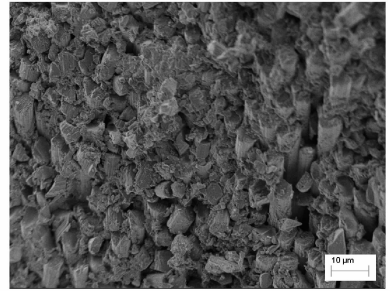


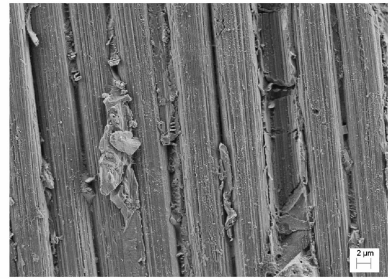
图4 复合材料在3.5% NaCl溶液中的恒电位极化曲线  
Fig.4 Potentiostatic polarization curves of composites in 3.5% NaCl solution

为 $2.04 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ ,1 000 s后稳定在 $4.8 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ 左右;SS试件的电流密度变化较大,曲线锯齿状波动明显,初始值达到 $1.55 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2$ ,远高于FS试件,2 500 s后相对稳定,围绕 $5.61 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ 的均值波动。可见,FS试件表面阴极反应阻力较大,反应进程缓慢,电化学性能相对稳定;SS试件的阴极反应阻力小,反应进程快且剧烈,电化学性质相对活跃。

恒电位极化后,对试件进行SEM观察,见图5。图5(a)为FS试件横切面,可见碳纤维深埋于树脂基体中,两者结合紧密,极化后未见脱胶、分层等失效;图5(b)为SS试件表面,因打磨而裸露的碳纤维仍部分镶嵌于树脂基体中,无明显失效现象。



(a) Cross section of FS



(b) Surface of SS

图5 复合材料在3.5% NaCl溶液中恒电位极化后的微观形貌

Fig.5 Microstructures of composite after potentiostatic polarization in 3.5% NaCl solution

### 2.4 在3.5% NaCl + 12.5% Cu<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液中的动电位极化

以上试验有两个现象值得注意:(1)SS试件表面电流密度总大于FS试件;(2)FS试件表面因被树脂包裹而绝缘,理论上电流密度应为零,实际测得的却总是非零值。假设是裸露碳纤维导致了上述现象,因为两者的区别仅在于前者工作面未打磨而后者打磨至碳纤维裸露;制造工艺或运输环境等因素也会使原始表面有碳纤维裸露缺陷。为考察碳纤维对复合材料电化学响应的贡献,设计了其在3.5% NaCl + 12.5% Cu<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>电解液中的动电位

极化试验。图 6 为假设的反应示意图:在环氧树脂完好区域,极化进程缓慢,加之有溶解氧消耗,仅有少量  $\text{Cu}^{2+}$  参与还原反应(式(3)),测量周期内不足以有金属 Cu 沉积,见图 6(a);而碳纤维裸露区的还原反应剧烈,溶解氧被快速消耗,有大量  $\text{Cu}^{2+}$  参与,Cu 沉积十分显著,Cu 沉积处便是缺陷位置,见图 6(b)。

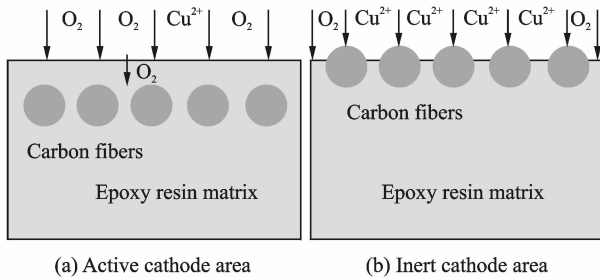
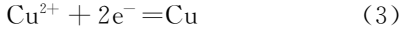


图 6 在 3.5% NaCl + 12.5%  $\text{Cu}_2\text{SO}_4$  溶液中复合材料表面的不同反应类型

Fig. 6 Different reaction on surface of composite in 3.5% NaCl + 12.5%  $\text{Cu}_2\text{SO}_4$  solution

FS 试件和 SS 试件在 3.5% NaCl + 12.5%  $\text{Cu}_2\text{SO}_4$  溶液中的动电位极化结果见图 7。电解液中大量的  $\text{Cu}^{2+}$  保证了还原反应持续快速地进行,电流密度显著增加,分别为  $3.99 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2$  和  $1.01 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ 。极化后进行微观观察和成分分析

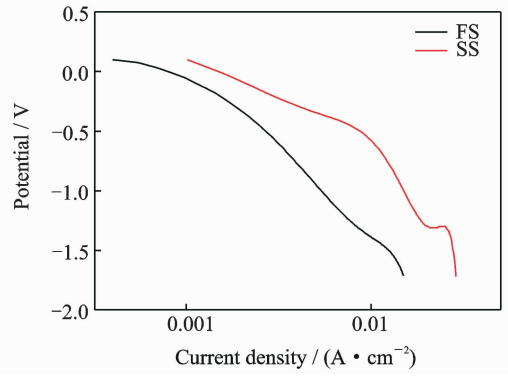
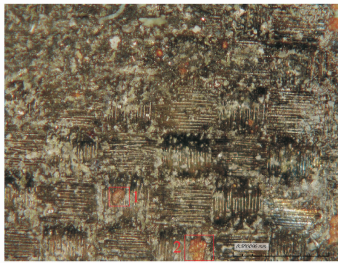


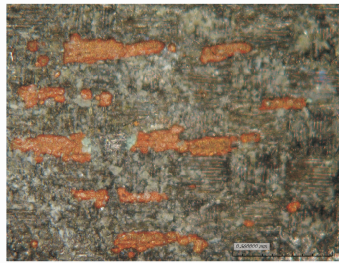
图 7 复合材料在 3.5% NaCl + 12.5%  $\text{Cu}_2\text{SO}_4$  溶液中的动电位极化曲线

Fig. 7 Potentiodynamic polarization curves of composite in 3.5% NaCl + 12.5%  $\text{Cu}_2\text{SO}_4$  solution

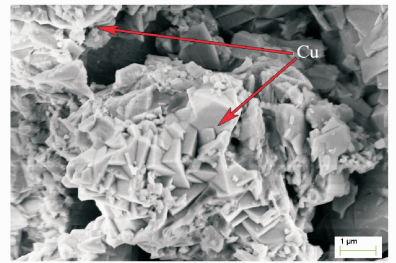
结果见图 8。图 8(a, b)分别为 FS 和 SS 试件的光学显微照片,易见两者表面均有沉积物,且后者分布广泛;随机选取图 8(a)中沉积物位置 SEM 观察,得图 8(c),沉积物呈珊瑚簇状,EDS 分析其主要成分是金属 Cu,见图 8(d);去除沉积物后观察可见图 8(e)中碳纤维未被树脂严格包覆,看似完整的复合材料表面确有碳纤维裸露缺陷,这对电流密度有显著影响,上述假设得以验证;图 8(f)为 FS 试件截面图,碳纤维被树脂包裹,内部无 Cu 沉积,证明无  $\text{Cu}^{2+}$  渗入,极化未对复合材料造成物理性破坏。



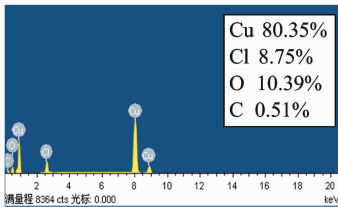
(a) Surface of FS



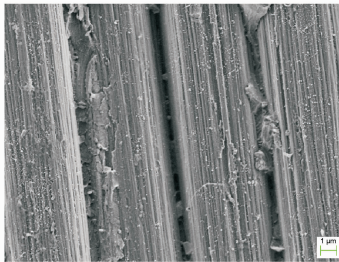
(b) Surface of SS



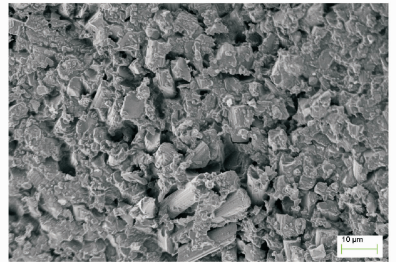
(c) SEM of deposition



(d) EDS of deposition



(e) SEM after cleaning up deposition



(f) SEM of cross section of FS

图 8 复合材料在 3.5% NaCl + 12.5%  $\text{Cu}_2\text{SO}_4$  溶液中动电位极化后形貌观察和能谱分析

Fig. 8 Morphology observation and energy spectrum analysis of composite after potentiodynamic polarization in 3.5% NaCl + 12.5%  $\text{Cu}_2\text{SO}_4$  solution

## 2.5 复合材料与铝合金的接触腐蚀

接触腐蚀中,试件工作面积均为  $10 \text{ mm}^2$ ,电

化学测量结果如图 9 所示。FS/7B04 偶对的电偶电位变化较大,初始值  $-0.75 \text{ V}$ ,1 500 s 后基本在

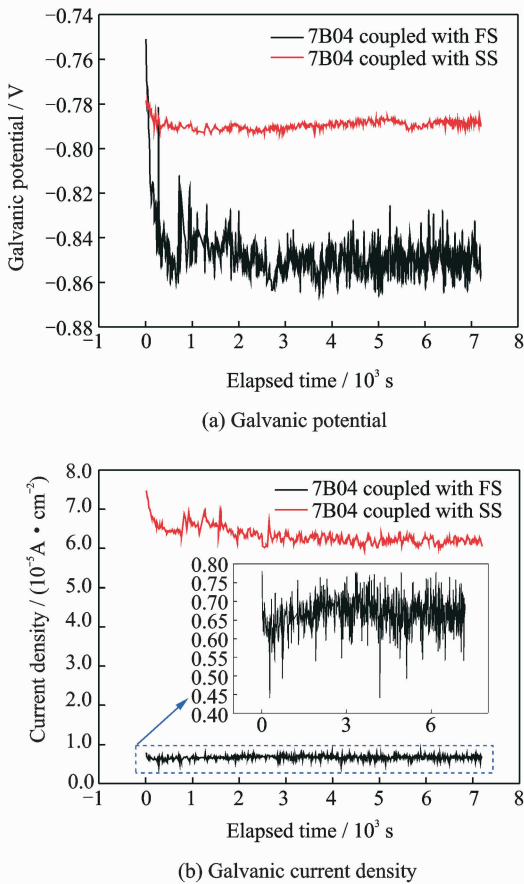
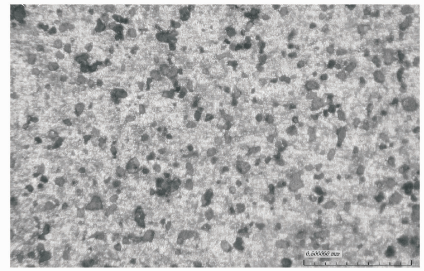


图9 偶接件在3.5% NaCl溶液中的电偶电位和电偶电流密度

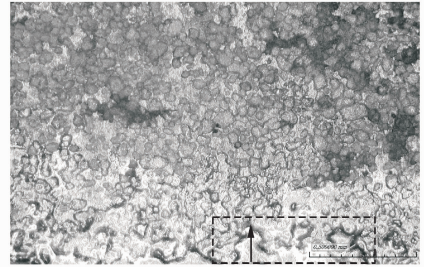
Fig. 9 Galvanic potential and galvanic current density of coupling samples in 3.5% NaCl solution

-0.84~-0.86 V 间波动,电偶电流变化剧烈,测量期间大致在  $5.75 \times 10^{-6} \sim 7.75 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$  范围内波动;SS/7B04 偶对的电偶电位值变化较小,1 000 s后稳定在-0.79 V左右,电偶电流初始值为  $6.70 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ ,2 000 s后维持在  $6.2 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ 。因FS试件表面裸露碳纤维很少,虽电解液中溶解氧相对充足,但还原反应无发生场地,反应阻力大,故电偶电流在较低水平下波动较大;而SS试件表面碳纤维裸露面积大,为吸氧反应提供了足够场地,故初始电流是FS试件的近10倍,随反应进行,溶解氧逐渐消耗,电偶电流降低并趋于稳定;此处电偶电位最低约-0.86 V,高于析氢反应发生的最高电位-1.3 V,故并未出现电偶电流大幅增加的情况。

全浸试验后,7B04-T74 铝合金的表面形貌见图10,前者为FS/7B04 偶对,后者为SS/7B04 偶对。可见,其主要腐蚀形式是点蚀<sup>[2,4-5]</sup>,后者蚀坑数量多于前者,且蚀坑重叠联合,面积较大,还伴有少量沟状腐蚀,主要出现在密封部位。这可能是  $\text{Al}^{3+}$  水解(见式(4))致使接缝中局部环境恶化导



(a) FS/7B04



(b) SS/7B04

图10 与复合材料偶接时7B04-T74铝合金的腐蚀形貌  
Fig. 10 Corrosion morphology of 7B04-T74 aluminum alloy when coupled with composites

致的。 $\text{Al}^{3+}$  是弱碱阳离子,它极易水解产生大量的  $\text{H}^+$ ,同时生成难溶于水的  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,该物质沉积会产生闭塞环境,阻止溶解氧进入,为维持局部环境的电中性,不断有  $\text{Cl}^-$  向其中移动,最终形成pH值极低、腐蚀性极强的酸性溶液<sup>[22-23]</sup>,酸性溶液的流向对铝合金的腐蚀形貌有显著影响。试验中未见复合材料失效,限于篇幅,不再逐一列图。



为验证上述推理,在全浸试验中,使用SVET监测偶对接触面间7B04铝合金一侧溶液中的离子浓度变化<sup>[24]</sup>,监测范围  $2 \text{ mm} \times 6 \text{ mm}$ ,即图10(b)中黑框区域。图11所示依次是浸泡24,48,72,96 h后黑框内的SVET等势图及沿箭头方向的电流密度分布。浸泡24 h后,酸性溶液形成,此处阳极电流密度远高于其他位置,红色箭头指向为溶液流动方向,区域右侧离子浓度尚未受到影响,等高线相对规则;48 h后,酸性溶液的流动使整个区域的离子浓度有较大变化,电流密度也有所增大;72 h后,酸性溶液的影响扩大至整个监测区域,电流密度进一步增大;96 h后,电流密度变化较小,而离子浓度仍在大幅变化。可见,正是闭塞区域中形成的酸性溶液导致了偶对中铝合金表面出现沟状腐蚀,而其流向决定了该类腐蚀的发展路径<sup>[23]</sup>。

### 3 讨 论

#### 3.1 CF8611/AC531 复合材料的电化学性质

阴极极化时,CF8611/AC531 复合材料FS试

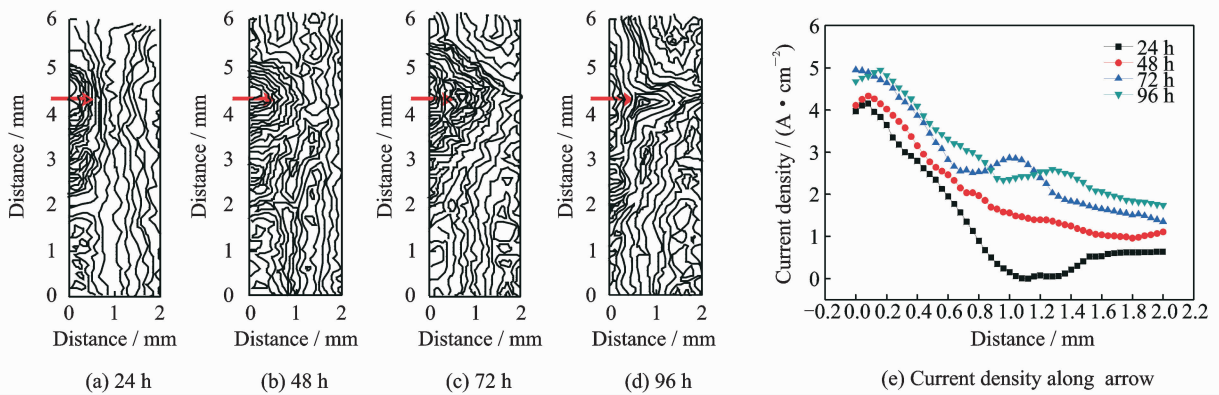


图 11 不同浸泡时长下红色区域内的 SVET 等高图和箭头方向的电流密度

Fig. 11 SVET contour maps in red region and current density along arrow under different immersion time

件表面电流密度不为零,原因有二:(1)基体中残留的水分在界面处发生析氢反应<sup>[6,25-26]</sup>; (2)在裸露的碳纤维缺陷表面发生还原反应<sup>[27]</sup>。对于前者,析氢反应生成的  $\text{OH}^-$  在界面聚集会形成碱性很强的局部环境,提高复合材料分层失效概率<sup>[28]</sup>,但极化后并未发现其失效的直接证据,并且提高电解液中还原物质(如  $\text{Cu}^{2+}$ )的浓度后,FS 试件表面电流密度显著增大,可知基体中残留的水分对电流密度的影响有限<sup>[29]</sup>。2.4 节开展的在含  $\text{Cu}^{2+}$  电解液中的极化试验,证明了原始表面碳纤维裸露缺陷的存在,标记了缺陷位置,还原反应在缺陷处优先发生,故可视复合材料为具有活性阴极区和惰性阴极区的两相电极,前者指碳纤维裸露区,后者指环氧树脂覆盖区,而其极化电流密度大小与活性区面积关系密切。

### 3.2 CF8611/AC531-7B04 偶对的接触腐蚀

以下 3 个试验现象值得注意:(1)偶接,尤其是与 SS 试件的偶接,加快了铝合金的溶解;(2)铝合金主要腐蚀形式为点蚀,同时伴有少量沟状腐蚀;(3)未见复合材料失效。这是因为:(1)铝合金自腐蚀电位远低于复合材料,SS 试件表面有大量碳纤维裸露,为电偶腐蚀创造了良好条件;(2)沟状腐蚀的产生机制在 2.5 节已有详细阐述,需要说明的是,材料本身的电化学性质、相互配偶情况、处理工艺和环境条件等因素会对偶对中高强度金属的腐蚀形式产生影响<sup>[4]</sup>,鉴于文中沟状腐蚀形貌较点蚀少且多出现在密封部位,可能是密封不当导致;(3)电偶电流会使碳纤维表面布满电荷,导致界面粘合改性,此外吸氧反应产物  $\text{OH}^-$  会形成局部碱性环境,进而产生渗透压,导致水泡生长,这都有利于复合材料的失效,而试验中并未发现其失效,这与文献<sup>[12]</sup>研究结果相同,主要原因是:(1)复合材料对湿热高盐环境并不敏感,浸泡不会显著改变其电化学性能;(2)  $\text{Al}^{3+}$  和  $\text{OH}^-$  会生成易沉积的

$\text{Al}(\text{OH})_3$ ,不利于局部碱性环境的形成。还有两个可能的原因:(1)7B04 铝合金中 Cu, Mg, Zn 等元素的含量较高,这些元素会形成阴极点,增加腐蚀敏感性,降低电偶效应<sup>[23]</sup>; (2)  $\text{Al}^{3+}$  的存在使闭塞位置易形成酸性溶液,该溶液控制了铝合金的部分腐蚀行为,在一定程度上降低了电偶效应。

## 4 结 论

(1)在恒温  $35\text{ }^\circ\text{C}$ 、3.5% NaCl 溶液中浸泡 0 h 和 96 h 时,CF8611/AC531 复合材料的自腐蚀电位和自腐蚀电流密度分别为 96 和 117 mV,  $1.742 \times 10^{-7}$  和  $2.213 \times 10^{-7}$  A/cm<sup>2</sup>,变幅很小,表明在模拟海洋环境中的自然暴露对其电化学行为影响有限,其电化学性能相对稳定;阴极极化时,复合材料表面会发生吸氧反应和析氢反应,前者优先发生,而 FS 试件的极化电流密度均远低于 SS 试件,表明前者电化学活性始终远低于后者;7B04-T74 铝合金的自腐蚀电位为  $-0.87\text{ V}$ ,远低于复合材料的  $0.096\text{ V}$ ,电位差是两者电偶腐蚀的重要诱因。

(2)设计了 CF8611/AC531 复合材料在恒温  $35\text{ }^\circ\text{C}$ 、3.5% NaCl+12.5%  $\text{Cu}_2\text{SO}_4$  电解液中的动电位极化试验,FS 和 SS 试件的极化电流密度分别为  $3.99 \times 10^{-4}$  和  $1.01 \times 10^{-3}$  A/cm<sup>2</sup>,较在恒温  $35\text{ }^\circ\text{C}$ 、3.5% NaCl 电解液中的  $1.742 \times 10^{-7}$  和  $2.213 \times 10^{-7}$  A/cm<sup>2</sup> 显著增大,且 EDS 和 SEM 结果显示,在碳纤维裸露处均有明显 Cu 金属沉积,由此明确了碳纤维在复合材料阴极反应中的重要地位,证明了阴极电流密度与碳纤维裸露面积密切相关,指出了复合材料原始表面存在碳纤维裸露缺陷,由此划分了表面活性阴极区和惰性阴极区,为复合材料的研发及工程应用提供相应参考。

(3)在恒温  $35\text{ }^\circ\text{C}$ 、3.5% NaCl 电解液中,FS/7B04 偶对的电偶电流密度均值为  $6.75 \times 10^{-6}$  A/

cm<sup>2</sup>, 低于 SS/7B04 偶对的  $6.2 \times 10^{-5}$  A/cm<sup>2</sup>, 表明 SS 试件对该型铝合金的电偶效应显著强于 FS 试件; 在两者的接触腐蚀中, 复合材料未发生失效, 铝合金表面除点蚀外还存在沟状腐蚀; 由 SVET 等势图及电流密度揭示了沟状腐蚀发生机理, 证明酸性溶液流向决定了沟状腐蚀发展路径; 讨论了复合材料未失效的原因, 指出了铝合金表面阴极点及 Al<sup>3+</sup> 的水解可能会减弱电偶效应并降低复合材料老化风险。

## 参考文献:

- [1] 陈跃良, 王冬冬, 张勇, 等. T700 碳纤维环氧树脂复合材料与 2A12 铝合金电偶腐蚀研究[J]. 装备环境工程, 2014, 24(6):40-44.  
CHEN Yueliang, WANG Dongdong, ZHANG Yong, et al. Research for galvanic corrosion between T700 CFRP and 2A12 aluminum alloy[J]. Equipment Environmental Engineering, 2014, 24(6):40-44.
- [2] 陆峰. 复合材料对铝合金接触腐蚀的影响[J]. 表面技术, 1992, 32(3):139-143.  
LU Feng. Effect of composites on the contacting corrosion of aluminum alloy[J]. Surface Technology, 1992, 32(3):139-143.
- [3] 潘江桥, 李佩英. 铝合金与碳/环氧复合材料电偶腐蚀试验研究[J]. 宇航材料工艺, 1993, 14(5):19-24.  
Pan Jiangqiao, LI Peiying. Experimental study on galvanic corrosion of aluminum alloy and carbon / epoxy composite [J]. Aerospace Materials Technology, 1993, 14(5):19-24.
- [4] 高满同, 许昌淦, 杜泽艺, 等. 碳纤维增强复合材料与高强度金属的接触腐蚀[J]. 航空学报, 1993, 14(12):662-667.  
GAO Mantong, XU Changgan, DU Zeyi, et al. Contact corrosion between carbon fiber reinforce composite and high-strength materials[J]. Acta Aeronautica et Astronautica Sinica, 1993, 14(12):662-667.
- [5] 胡艳玲, 李获. 碳纤维/环氧树脂复合材料与金属的电偶腐蚀行为[J]. 腐蚀科学与防护技术, 1998, 16(2):93-97.  
HU Yanling, LI Di. Galvanic corrosion behavior between graphite/epoxy composite material (GECM) and metal [J]. Corrosion Science and Protection Technology, 1998, 16(2):93-97.
- [6] FOVET Y, POURREYRON L, GAL J Y. Corrosion by galvanic coupling between carbon fiber posts and different alloys[J]. Dental Materials, 2000, 16(5):364-373.
- [7] 陈龙, 吴晓宏, 姜兆华. 防锈铝与碳纤维复合材料电偶腐蚀行为[J]. 腐蚀与防护, 2008, 29(2): 59-61.  
CHEN Long, WU Xiaohong, JIANG Zhaohua. Galvanic corrosion behavior of antirust aluminum and carbon fiber composite[J]. Corrosion & Protection, 2008, 29(2): 59-61.
- [8] 马宗耀, 谢发勤. 人工海水中铝合金与复合材料 T700 电偶的腐蚀性能[J]. 材料保护, 2009, 42(3): 27-29.  
MA Zongyao, XIE Faqin. Corrosion behavior of aluminum alloy and composite T700 in artificial seawater[J]. Materials Protection, 2009, 42(3):27-29.
- [9] 苏培博, 吴晓宏, 姜兆华, 等. 碳纤维复合材料与 LY12 铝合金的电偶腐蚀[J]. 腐蚀与防护, 2014, 35(1):37-39.  
SU Peibo, WU Xiaohong, JIANG Zhaohua, et al. Galvanic corrosion of carbon fiber composite and LY12 aluminum alloy[J]. Corrosion & Protection, 2014, 35(1):37-39.
- [10] 张凯, 范敬辉, 马艳, 等. 碳纤维复合材料与金属的电偶腐蚀及防护[J]. 电工材料, 2008(3):20-23.  
ZHANG Kai, FAN Jinghui, MA Yan, et al. Galvanic corrosion and protection of carbon fiber composite and metal[J]. Electrical Materials, 2008(3): 20-23.
- [11] 陆峰, 钟群鹏, 曹春晓. 大气环境条件下复合材料与金属电偶腐蚀及控制方法研究[J]. 材料保护, 2002, 35(12):19-22.  
LU Feng, ZHONG Qunpeng, CAO Chunxiao. Galvanic corrosion and controlling of GECM and metals in atmospheric environment [J]. Materials Protection, 2002, 35(12):19-22.
- [12] 陆峰, 张晓云, 汤智慧, 等. 碳纤维复合材料与铝合金电偶腐蚀行为研究[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2005, 25(1):39-43.  
LU Feng, ZHANG Xiaoyun, TANG Zhihui, et al. Galvanic corrosion behavior between carbon fiber reinforced plastic materials and aluminum alloys [J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2005, 25(1):39-43.
- [13] 陆峰. 复合材料表面防护对 LY12CZ 铝合金电偶腐蚀的影响[J]. 材料工程, 1996, 13(12):28-30.  
LU Feng. Effect of GECM surface protection on galvanic corrosion of LY12CZ aluminum alloy[J]. Material Engineering, 1996, 13(12):28-30.
- [14] 陈龙. 碳纤维复合材料与金属电偶腐蚀规律及防护研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学, 2007.  
CHEN Long. The research of galvanic corrosion rule and protection between carbon fiber composite material and metal[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2007.
- [15] 陆峰, 钟群鹏, 曹春晓. 碳纤维环氧树脂复合材料与金属电偶腐蚀的研究进展[J]. 材料工程, 2003, 13(4): 39-43.



- LU Feng, ZHONG Qunpeng, CAO Chunxiao. Progress of galvanic corrosion between the graphite epoxy composite materials and metals[J]. *Material Engineering*, 2003, 13(4):39-43.
- [16] HIHARA L H, LATANISION R M. Suppressing galvanic corrosion in graphite/aluminum metal-matrix composites[J]. *Corrosion Science*, 1993, 34(4):655-665.
- [17] HIHARA L H, LATANISION R M. Galvanic corrosion of aluminum-matrix composites [J]. *Corrosion-Houston Tx-*, 1992, 48(7):33-35.
- [18] 陈绍杰. 大型飞机与复合材料[J]. *航空制造技术*, 2008, 22(15):32-37.
- CHEN Shaojie. Large aircraft and composites [J]. *Aeronautical Manufacturing Technology*, 2008, 22(15):32-37.
- [19] LI Zhihui, XIONG B Q, ZHANG Y A, et al. Microstructural evolution of aluminum alloy 7B04 thick plate by various thermal treatments [J]. *Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2008, 18(1):40-45.
- [20] 陈跃良, 王哲夫, 卞贵学, 等. 不同浓度 NaCl 溶液下典型铝/钛合金电偶腐蚀当量折算关系[J]. *航空学报*, 2017, 38(3):260-268.
- CHEN Yueliang, WANG Zhefu, BIAN Guixue, et al. Study on equivalent conversion of galvanic corrosion between dissimilar metals of airplane in NaCl solution with different concentrations [J]. *Acta Aeronautica et Astronautica Sinica*, 2017, 38(3):260-268.
- [21] 魏莹莹, 安庆龙, 蔡晓江, 等. 碳纤维复合材料超声扫描分层检测及评价方法[J]. *航空学报*, 2016, 37(11):3512-3519.
- WEI Yingying, AN Qinglong, CAI Xiaojiang, et al. CFRP ultrasonic scan delamination detection and evaluation method [J]. *Acta Aeronautica et Astronautica Sinica*, 2016, 37(11):3512-3519.
- [22] 王晨光, 陈跃良, 张勇, 等. 飞机铝合金/涂层体系丝状腐蚀的仿真研究[J]. *材料开发与应用*, 2017, 31(1):80-88.
- WANG Chenguang, CHEN Yueliang, ZHANG Yong, et al. Simulation study on filiform corrosion of aircraft aluminum alloy /coating system [J]. *Material Development and Application*, 2017, 31(1):80-88.
- [23] DONATU S U, THOMPSON G E, OMOTOYINBO J A, et al. Corrosion pathways in aluminium alloys [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2017, 27(1):55-62.
- [24] 续冉, 王佳, 王燕华. 扫描振动电极技术在腐蚀研究中的应用[J]. *腐蚀科学与防护技术*, 2015, 27(4):375-381.
- XU Ran, WANG Jia, WANG Yanhua. Application of scanning vibration electrode technique in corrosion research [J]. *Corrosion Science and Protection Technology*, 2015, 27(4):375-381.
- [25] CHERNIKOV V N, KESTERNICH W, ULLMAIER H. Macrostructure and microstructure of the carbon fibre composite UAM92-5D-B [J]. *Journal of Nuclear Materials*, 1997, 244(1):1-15.
- [26] TAVAKKOLIZADEH M, SAADATMANESH H. Galvanic corrosion of carbon and steel in aggressive environments [J]. *Journal of Composites for Construction*, 2001, 5(3):200-210.
- [27] BALA H, DYMEK M. Determination of corrosion rate of porous, liquid permeable materials on the example of hydride Powder composite [J]. *Ochrona Przed Korozja*, 2017, 6(4):79-83.
- [28] ISPAS A, WOLFF E, BUND A. An electrochemical quartz crystal microbalance study on electrodeposition of aluminum and aluminum-manganese alloys [J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2017, 164(8):H5263-H5270.
- [29] YANG S H B, BABU P, CHUA S F S, et al. Carbon dioxide hydrate kinetics in porous media with and without salts [J]. *Applied Energy*, 2016, 162(5):1131-1140.

