

碳纤维增强复合材料与高强度金属的接触腐蚀

高满同 许昌淦 杜泽艺 王铁民

(北京航空航天大学1系,北京,100083)

CONTACT CORROSION BETWEEN CARBON FIBER REINFORCE COMPOSITE AND HIGH-STRENGTH METALS

Gao Man-tong, Xu Chang-gan, Du Ze-yi, Wang Tie-min

(First Department, Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing, 100083)

摘要 碳纤维/环氧树脂复合材料(CFRM)与高强度钛合金、铝合金、1Cr18Ni9Ti 不锈钢等结构材料连接时,在界面形成了电偶腐蚀和缝隙腐蚀,这首先决定于材料本身的电化学性能;同时,也与相互的配偶情况、处理工艺和环境条件有关。电偶腐蚀受配偶材料各自的静态自腐电位(E_{corr})和电偶电位、电偶电流等闭路动态性能的影响。在3.5%NaCl 溶液中,材料电化学特性和处理工艺对电偶腐蚀及缝隙腐蚀影响的趋势相同。用浸泡失重法、盐雾试验法及缝隙腐蚀法检验 CFRM 与阳极化钛合金,以及热水封和铬酸盐封闭的铝合金偶接时,稳定性较好,可满足工程应用的需要。

关键词 CFRM, 高强度金属, 接触腐蚀, 缝隙腐蚀

Abstract The experimental results show that on the contact boundary the galvanic corrosion and the crevice corrosion are presented while carbon fiber reinforced composite is coupled with high-strength aluminium alloy, or with titanium alloy, or with stainless steel, which are determined by a series of factors such as electrochemical properties, technological process, and enviromental situation. It is affected by the static electrochemical properties of these coupled material in open circuit (E_{corr}) and the dynamic electrochemical properties in closed circuit of these couple materials, such as the galvanic current and the galvanic potential. In 3.5%NaCl solution the trand of the effect to galvanic corrosion of these couple materials is similar to that to crevice corrosion. The corrosion stability of the couple material between CFRM and anodized titanium, or between CFRM and anodized aluminium alloy through water and chromate sealing is satisfactory for demand on engineering criterion.

Key words carbon fiber reinforce composite, high-strength metals, contact corrosion, crevice corrosion

碳纤维增强树脂基的复合材料在航空航天器上的应用,显著地减轻了结构的重量,但其与高强度结构件之间的接触腐蚀和其它因表面性能而引起的失效现象却严重地影响着飞行器的寿命和可靠性。异类材料之间所产生的电偶腐蚀和缝隙腐蚀已有不少的研究^(1~4)。当前,航空上各种军用机、民用机的垂尾、水平安定面等重要的承力件,已广泛使用了树脂基的碳纤维增强复合材料,如何选择其与铝合金机身、高强度钢梁、钛合金接头等常用结构件连接的材料,正是航空航天界所普遍关心的问题。

1991年9月29日收到,1992年8月6日收到修改稿

1 研究方法

试验选用材料为碳纤维增强树脂基的复合材料、高强度钛合金(TA1、TA7、TC1、TC4)、高强度铝合金(LY12CZ、7075T76、LC4CS)、不锈钢(1Cr18Ni9Ti)等。铝合金进行阳极化后表面再用铬酸盐封闭的铬封法或热水封闭的水封法处理,以提高抗蚀性;还使用了表面涂聚氨脂清漆的保护法。对钛合金也进行了阳极化处理。

采用 FDO-2 电偶腐蚀测试仪测定所研究材料的自腐(开路)电位 E_{corr} 及 $E_{\text{corr}} - t$ (自腐电位-时间)曲线,偶对试样的 $E_g - t$ (电偶电位-时间)曲线和 $I_g - t$ (电偶电流-时间)曲线。试验用介质为含 3.5%NaCl 的水溶液⁽⁵⁻⁷⁾。

用失重法测定不同配偶材料在溶液量: 试样表面积(ml/cm^2)大于 20 的含 5%NaCl 水溶液中,介质温度保持 $37 \pm 1^\circ\text{C}$, pH 值为 6, 浸泡 72h 后的失重大小评定耐蚀性等级。将上述研究用金属材料分为防护与未防护两组,分别与研究材料组成偶对。

将上述不同材料偶对的试样置于盐雾箱中,经 $35 \pm 1^\circ\text{C}$, pH 值 6~6.5 的 5%NaCl 水溶液中连续喷雾 168h 后取出称重,根据失重大小判定偶对盐雾抗蚀性的等级。

按 ASTM G48-76(Reapproved 1980)推荐使用的缝隙试样,对配偶材料进行缝隙腐蚀试验。将聚四氟乙烯圆柱体与试验用金属材料捆扎在一起,浸泡在 5%NaCl 或不同盐类组成的混合液中,在 $92 \pm 1^\circ\text{C}$ 下保持 72h 后取出,根据接触边沿处腐蚀情况判定耐蚀性的大小。

2 试验结果及分析

材料的自腐电位随时间的变化,亦即达到稳定自腐电位的时间列入图 1 中。从中可以看出:

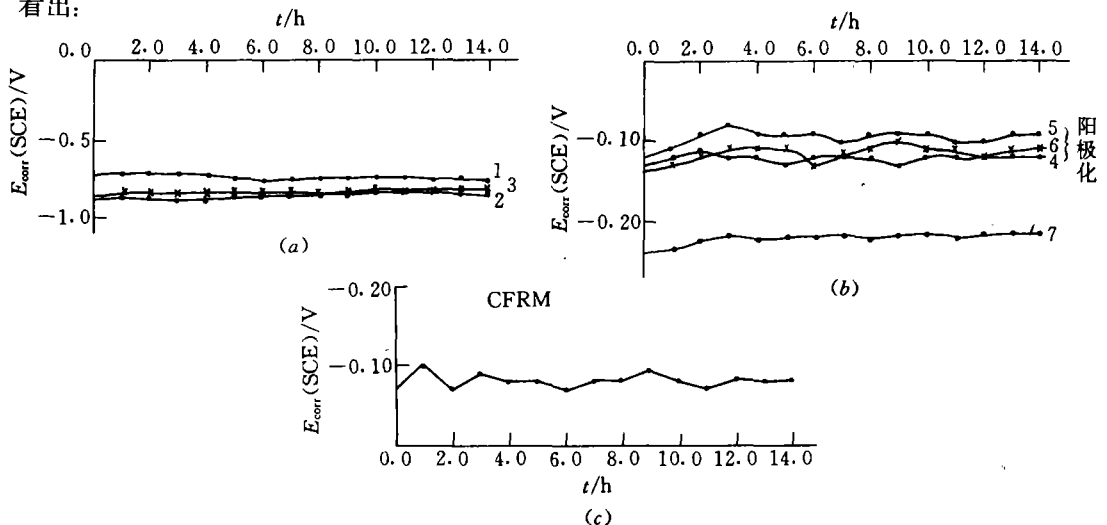


图 1 自腐电位稳定性

(a) 铝合金(去离子热水封闭), 1 LY12CZ 水封闭; 2 7075T76 水封闭; 3 LC4CS 水封闭

(b) 钛合金(表面阳极化), 4 TC1 阳极化; 5 TA7 阳极化; 6 TC4 阳极化; (c) CFRM

(1) 与复合材料(CFRM)相比,金属材料的自腐电位都处于较负的位置,即当处于腐蚀体系内时,CFRM 始终保持为阴极,而金属材料则成为阳极而溶解。

(2) 从图 1 各种材料的 $E_{\text{corr}} - t$ 曲线中可以看出,在 14h 的保持过程中,各种材料的自腐电位基本上保持稳定不变。最大的波动值也在 0.02V 以下,而且,在浸入溶液后很快

达到稳定。

(3) 统计图 1 中各种材料的 $E_{cor} - t$ 曲线得到不同材料的平均 E_{cor} (自腐电位)按抗蚀性的大小来排序时,应为 CFRM>阳极化的 TA1>阳极化的 TA7>阳极化的 TC4>1Cr18Ni9Ti>TA1>TA7>TC4>LY12CZ(铬酸盐封闭)>LY12CZ(热水封闭)>7075T76(铬酸盐封闭)>LC4CS(铬酸盐封闭)>7075T76(热水封闭)>LC4CS(热水封闭)。此处提到的铬酸盐封闭为铝合金阳极化处理后,用铬酸盐封闭;而热水封闭则为铝合金阳极化后用热去离子水封闭。

各种金属与 CFRM 或金属与金属之间的电偶电位或电偶电流随时间的变化都比较平稳,如图 2~图 3 所示。从大量的原始试验曲线的比较中得到:

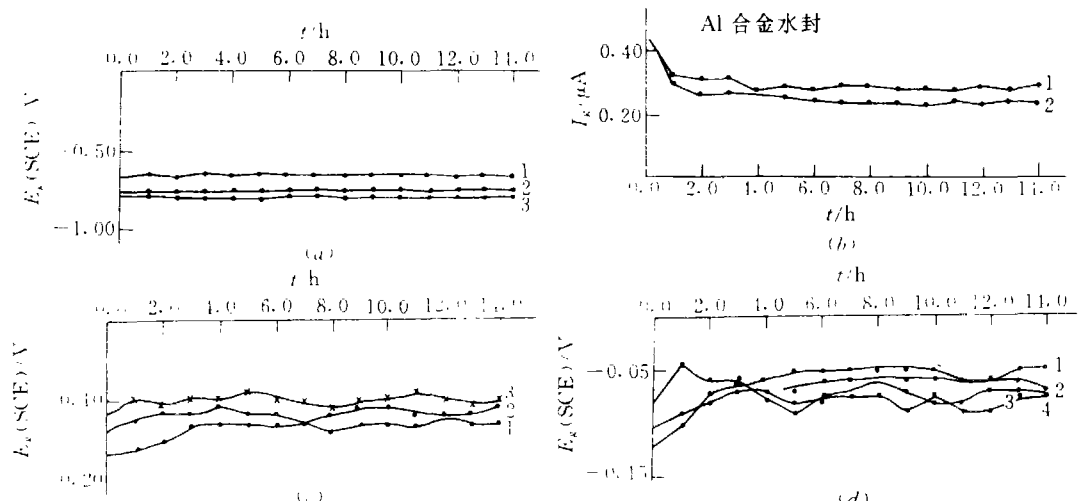


图 2 各种材料与 CFRM 的偶对的 $E_{oc} - t$ 关系曲线

- (a) 铝合金(去离子热水封闭)1 LY12CZ / CFRM; 2 7075T76 / CFRM 水封; 3 LC4CS / CFRM 水封
- (b) 铝合金(去离子热水封闭)1 7075T76 / CFRM 水封; 2 LY12CZ / CFRM 水封; 3 LC4CS / CFRM 水封
- (c) 钛合金(表面未阳极化)和不锈钢(1Cr18Ni9Ti) 1 1Cr18Ni9Ti / CFRM; 2 TC4 未阳极化 / CFRM; 3 TA1 未阳极化 / CFRM
- (d) 钛合金(表面阳极化)1 TA1 阳极化 / CFRM; 2 TC1 阳极化 / CFRM; 3 TA7 阳极化 / CFRM

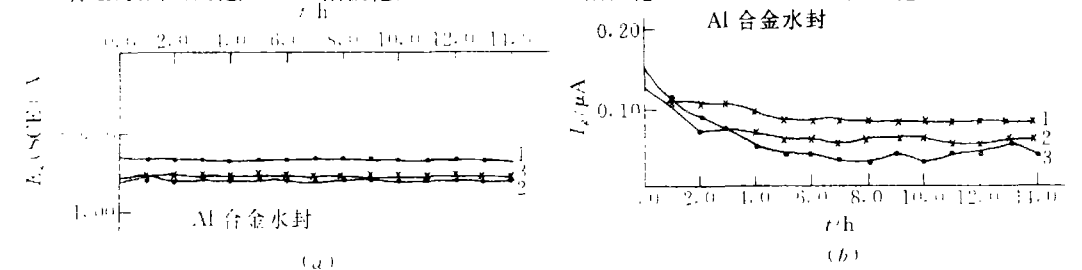


图 3 铝合金(去离子热水封闭)与钛合金偶对的 $I_{cp} - t$ 关系曲线

- (a) 1 LY12CZ / TA1 水封; 2 LC4CS / TA1 水封; 3 7075T76 / TA1 水封
- (b) 1 LC4CS / TA1 水封; 2 7075T76 / TA1 水封; 3 LY12CZ / TA1 水封

(1) 碳纤维增强复合材料与阳极化后的钛合金偶对时, 其平均 E_g 值接近 0.05V, 平均 I_g 值在 $0.02\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 以下, 是研究范围内各种偶对材料中最稳定的。相反, LC4CS(热水封闭)/CFRM、LC4CS(铬酸盐封闭)/TA1、LC4CS(热水封闭)/TA1 则具有较高的平均 E_g 值(接近 0.8~0.9V)和平均 I_g 值(接近 $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$)。即其腐蚀作用较强烈。

(2) 从 I_g-t 曲线上看到: 7075T76(热水封闭)/CFRM、LC4CS(热水封闭)/CFRM、7075T76(铬酸盐封闭)/CFRM、LC4CS(铬酸盐封闭)/CFRM 虽然是金属材料与抗蚀性强的碳纤维增强复合材料偶对, 但其电偶电流密度高达 $0.2\sim 0.3\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 以上。而某些金属材料之间的偶对, 却具有小得多的电偶电流密度。如 LC4CS(热水封闭)/TA1 和 7075T76(热水封闭)/TA1 则偶对电流密度 $0.05\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 左右。

(3) 根据电偶电流密度值的大小来排列偶对材料抗蚀性的次序为: 阳极化后的钛合金 /CFRM > 未阳极化的钛合金 /CFRM > 1Cr18Ni9Ti /CFRM > 铝合金 /CFRM。金属之间的偶合介于其间。

(4) 铝合金阳极化后再经不同的后处理, 即热去离子水封和铬酸盐封闭处理, 可改善偶对材料的抗蚀性。将测得各种偶对材料的大量实验数据整理如表 1 所示。

表 1 偶对材料的 I_g 平均值和计算 i_g 值

偶对材料	表面处理状态	I_g / mA	$i_g / \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$
LY12CZ / CFRM	热水封闭	0.23	9.2
	铬酸盐封闭	0.21	8.4
LC4CS / CFRM	热水封闭	0.26	10.4
	铬酸盐封闭	0.22	8.8
7075T76 / CFRM	热水封闭	0.27	10.8
	铬酸盐封闭	0.24	9.6
LY12CZ / TA1	热水封闭	0.04	1.6
	铬酸盐封闭	0.03	1.2
LC4CS / TA1	热水封闭	0.18	3.2
	铬酸盐封闭	0.06	2.4
7075T76 / TA1	热水封闭	0.09	3.6
	铬酸盐封闭	0.06	2.4
LY12CZ / TC4	热水封闭	0.05	2.0
	铬酸盐封闭	0.04	1.6
LC4CS / TC4	热水封闭	0.07	2.8
	铬酸盐封闭	0.05	2.0
7075T76 / TC4	热水封闭	0.08	3.2
	铬酸盐封闭	0.05	2.0
TA1 / CFRM	-	0.76×10^{-3}	0.031
TC4 / CFRM	-	0.74×10^{-3}	0.030

美国空军材料试验室(FML)曾规定在偶对试验时, 若在含 3.5%NaCl 的中性水溶液中, 当 $i_g < 5\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 时, 与 CFRM 偶合的金属材料可以直接使用, 如表 1 中的钛合金。若当 $5\mu\text{A}/\text{cm}^2 < i_g < 15\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 时, 与 CFRM 偶合的金属材料可以使用; 但必须事先进

行防护处理。表 1 中铝合金的 i_g 值均在此范围内。特别地从表 1 中可以看出: 当用钛合金阳极化后和 CFRM 配偶时, 经 2h 稳定后, 其 i_g 值已低至 $0.004\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 以下, 可有效地阻止电偶腐蚀。若当 $i_g > 15\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 时, 则此时偶对材料不能在实际中使用。

将偶对试样完全地浸入含 5%NaCl 的水溶液中, 再在每 1L 溶液中加入 1mL 的 H_2O_2 , 并且保持溶液量 / 试样面积 $> 20\text{mL}/\text{cm}^2$ 。调节溶液 pH 值达到 6, 在 $37 \pm 1^\circ\text{C}$ 下保持浸泡 72h。浸泡试验的结果如表 2 所示。

表 2 偶对材料浸泡腐蚀试验和盐雾试验的结果

试验材料	铝合金试样 表面处理状态	防护层材料	浸泡试验		盐雾试验	
			失重 $/\text{gm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$	腐蚀 等级	失重 $/\text{gm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$	腐蚀 等级
LY12CZ / CFRM	热水封闭	无	0.0284	5	0.0026	3
	铬酸盐封闭		<0.0003	1	<0.0003	1
LY12CZ / CFRM	热水封闭	聚氨酯清漆	0.0027	3	<0.0003	1
	铬酸盐封闭		<0.0003	1	<0.0003	1
LC4CS / CFRM	热水封闭	无	0.0681	6	0.0048	4
	铬酸盐封闭		<0.0003	1	0.0006	2
LC4CS / CFRM	热水封闭	聚氨酯清漆	0.0030	3	<0.0003	1
	铬酸盐封闭		0.0007	2	<0.0003	1
7075T76 / CFRM	热水封闭	无	0.0546	6	0.0040	4
	铬酸盐封闭		<0.0003	1	0.0009	2
7075T76 / CFRM	热水封闭	聚氨酯清漆	0.0032	4	<0.0003	1
	铬酸盐封闭		<0.0003	1	<0.0003	1
LY12CZ / TA1	热水封闭	无	0.0235	5	0.0029	3
	铬酸盐封闭		<0.0003	1	<0.0003	1
LY12CZ / TA1	热水封闭	聚氨酯清漆	0.0021	3	<0.0003	1
	铬酸盐封闭		<0.0003	1	<0.0003	1
LC4CS / TA1	热水封闭	无	0.0544	6	0.0037	1
	铬酸盐封闭		0.0008	2	0.0011	2
LC4CS / TA1	热水封闭	聚氨酯清漆	0.0029	3	<0.0003	1
	铬酸盐封闭		<0.0003	1	<0.0003	1
7075T76 / TA1	热水封闭	无	0.0436	6	0.0034	4
	铬酸盐封闭		<0.0003	1	0.0003	1
7075T76 / TA1	热水封闭	聚氨酯清漆	0.0027	3	<0.0003	1
	铬酸盐封闭		<0.0003	1	<0.0003	1
LY12CZ / TC4	热水封闭	无	0.0268	5	0.0033	4
	铬酸盐封闭		<0.0003	1	<0.0003	1
LY12CZ / TC4	热水封闭	聚氨酯清漆	0.0024	3	<0.0003	1
	铬酸盐封闭		<0.0003	1	<0.0003	1
LC4CS / TC4	热水封闭	无	0.0491	6	0.0044	4
	铬酸盐封闭		<0.0003	1	<0.0003	1
LC4CS / TC4	热水封闭	聚氨酯清漆	0.0027	3	<0.0003	1
	铬酸盐封闭		<0.0003	1	<0.0003	1
7075T76 / TC4	热水封闭	无	0.0474	6	0.0038	4
	铬酸盐封闭		<0.0003	1	<0.0003	1
7075T76 / TC4	热水封闭	聚氨酯清漆	0.0025	3	<0.0003	1
	铬酸盐封闭		<0.0003	1	<0.0003	1

在连续喷雾条件下进行试验。盐水溶液为含 5%NaCl 的水溶液, 调节 pH 值达 6~

6.8, 在 $35 \pm 1^\circ\text{C}$ 下保持 168h。按苏联国家标准(ГОСТ)鉴定腐蚀等级。试验结果也如表 2 所示。

采用强、弱两种不同的浸蚀剂。强浸蚀剂的配方为含 6%NaCl 的水溶液, pH 值达 5.5~6.5。弱浸蚀剂的配方为含 6%FeCl₃ 的水溶液 150mL 中加入 2gNH₄Cl, 2mL 的浓度为 36~38%的浓盐酸。在两种溶液中的保持温度均为 $92 \pm 1^\circ\text{C}$, 持续 72h。试验结果为

(1) 铝合金 / CFRM 偶对在铝合金经阳极化后, 经水封或铬封处理, 在两种溶液中的抗缝隙腐蚀能力都很强, 浸泡 72h 后的铝合金表面的接触处仅有少量局部腐蚀。

(2) 1Cr18Ni9Ti / CFRM 偶对的缝隙腐蚀试样在弱浸蚀液中 72h 后, 发现缝隙内有轻微的孔蚀; 而将其置于强浸蚀液中 36h 即发生严重的缝隙腐蚀。

(3) 钛合金 / CFRM 偶对, 无论钛合金表面是否经过阳极化处理, 在弱浸蚀剂内 72h 后, 均不发生任何缝隙腐蚀。但在强浸蚀剂内 72h 后则仅出现极轻微的缝隙腐蚀。不同成分钛合金抗缝隙腐蚀能力次序为 TA1 > TA7 > TC4。

参 考 文 献

- 1 刘屏, 许昌淦, 彭仁明. 阳极化钛合金的接触腐蚀. 航空学报, 1988, 12(12):B634~B636
- 2 刘屏, 许昌淦. 钛合金中相的电化学行为. 金属学报, 1989, 26(4):B255~B259
- 3 Johnston G R, Fritzen J S, Weber K E. Galvatic Corrosion Effects Associated with Graphite Composite / Metal Joints, AD776425, Nov 1973
- 4 Miller B A Jr. The Galvanic Corrosion of Graphite Epoxy Composite Materials Coupled with Alloys. AD-A019322, Dec 1975
- 5 高满同. 碳 / 环氧复合材料电偶腐蚀问题的研究. 第二届全国复合材料学术会议论文集, 1988, B1356~B1360
- 6 高满同. 复合材料设计手册, 13章. 航空航天工业部科学技术研究院编, 1990. B442~B474
- 7 高满同, 张玉梅. 单板机在电偶腐蚀中的应用. 腐蚀与防护, 1988, (6):