

碳纤维环氧复合材料对铝合金应力 腐蚀性能的影响

陆峰^{1,2}, 孙志华², 钟群鹏¹, 曹春晓²

(1. 北京航空航天大学材料科学与工程学院, 北京 100083; 2. 北京航空材料研究院, 北京 100095)

摘要: 研究了碳纤维环氧复合材料与 LY12CZ, LC4CS 铝合金相互偶接时, 在 3.5% NaCl 溶液中的电偶腐蚀行为, 以及所产生的电偶腐蚀对铝合金应力腐蚀性能的影响。测量了复合材料与铝合金在 3.5% NaCl 溶液中的电偶腐蚀电流及铝合金的腐蚀失重值, 应用慢应变速率应力腐蚀(SSRT)、预制疲劳裂纹的双悬臂(DCB)试样应力腐蚀研究方法, 研究在腐蚀介质和碳纤维环氧复合材料共同作用下, 由于电偶腐蚀的存在, 对铝合金应力腐蚀性能的影响。试验结果表明: 碳纤维环氧复合材料增加 LY12CZ 铝合金的应力腐蚀敏感性, 缩短断裂时间, 而对 LC4CS 双悬臂(DCB)试样应力腐蚀的研究结果表明, 电偶腐蚀对 LC4CS 铝合金 K_{ISCC} 值影响不大, 对 (da/dt) 稍有影响, 但不十分明显。同时对电偶腐蚀影响铝合金的应力腐蚀机制和行为进行了一定的讨论。

关键词: 电偶腐蚀; 应力腐蚀; 碳纤维环氧复合材料

中图分类号: TG146.2+1, TB332

文献标识码: A

文章编号: 1005-5053(2003)01-0044-05

从 70 年代开始, 随着碳纤维环氧复合材料(Graphite Epoxy Composite Materials, 简称 GECM)在飞机上广泛应用, 碳纤维环氧复合材料与金属接触所产生的电偶腐蚀越来越受到人们的重视。F-22 战斗机中树脂基复合材料的用量已达到结构重量的 24%, JSF 战斗机上复合材料的应用进一步提升为 30% 左右, Boeing 和 Airbus 在其民用飞机上, 也大量采用先进复合材料, 减轻了重量, 提高了飞机的可靠性和安全性, 先进复合材料在飞机上的用量及性能水平是飞机先进性的重要考核标志之一^[1-3]。

由于碳纤维独特的电化学性能, 其电极电位较正, 与偶接金属材料电连接后, 在腐蚀介质中导致电极电位较负的金属腐蚀速率加快。Miller 等比较了不同金属与碳纤维环氧复合材料在 3.5% NaCl 溶液中的电偶腐蚀情况, 根据平均电偶电流密度 i_g 值的大小, 将电偶腐蚀敏感性分为^[4]:

(1) 平均电偶电流密度 $i_g < 5\mu A/cm^2$, 允许使用;

(2) 平均电偶电流密度 $5\mu A/cm^2 < i_g < 15\mu A/cm^2$, 采取防护措施后可以使用;

(3) 平均电偶电流密度 $i_g > 15\mu A/cm^2$, 不允许接触使用。

电偶腐蚀受金属表面阳极的活性溶解和碳纤维阴极表面的氧还原反应控制, 电偶腐蚀电流与阴极面积成正比^[5]。飞机上大量采用高强度钢和高强度铝合金, 应力腐蚀相对比较敏感, 电偶腐蚀对其腐蚀性能、特别是应力腐蚀性能的影响, 是设计、研究、使用和维护等部门极为关心的。因此, 研究碳纤维环氧复合材料与金属材料的电偶腐蚀行为及控制方法, 是碳纤维环氧复合材料工程化应用必须考虑的重要关键技术之一。

碳纤维环氧复合材料与金属之间的电偶腐蚀是一个电化学过程^[6-8], 本论文主要研究碳纤维环氧复合材料与 LY12CZ、LC4CS 铝合金相互偶接后, 电偶腐蚀的作用对铝合金应力腐蚀性能的影响。

1 试验过程与方法

1.1 试验材料

碳纤维环氧复合材料选用北京航空材料研究院研制生产的 T300/5222、T300/648 复合材料, 采用交叉铺层的方式, 最终厚度控制在 2mm 左右, 偶接试样加工成 20mm × 50mm × 2mm, 20mm × 20mm × 2mm 两种, 电化学测试试样加工成 100mm × 20mm × 2mm, 试样表面用 400 号、

收稿日期: 2002-08-29; 修订日期: 2002-11-18

基金项目: 国家重点基础研究发展规划项目“材料的环境行为与失效机理”(G1999065004)。

作者简介: 陆峰(1965-), 男, 研究员, 主要从事腐蚀与防护研究工作。

600 号水砂纸打磨, 去掉表面树脂层, 露出碳纤维。

LY12CZ 和 LC4CS 铝合金分别加工成应力腐蚀测试试样和电化学测试试样, 慢应变速率应力腐蚀试样按 Q/6S 416 “铝合金慢应变速率应力腐蚀试验方法”加工, 双悬臂 (DCB) 试样按 GB 12445.1 “高强度合金双悬臂 (DCB) 试样应力腐蚀试验方法”加工, 电化学测试试样尺寸为 $100\text{mm} \times 20\text{mm} \times 2\text{mm}$ 。

1.2 试验方法

1.2.1 电化学测试

采用零电阻技术 (Zero impedance technique) 测量电偶腐蚀电流, 用恒电位仪作为零电阻装置, 试验方法参考 HB 5374 “不同金属电偶电流测定方法”, 组成腐蚀电偶对的试样, 一个与工作电极相接, 另一试样与辅助电极、参比电极相接, 饱和甘汞电极作为参比电极, 在 3.5% NaCl 溶液中测量碳纤维环氧树脂复合材料、LY12CZ 和 LC4CS 铝合金之间的电偶电流, 测试温度控制在 30 ± 1 , 连续测量 24h。

1.2.2 慢应变速率应力腐蚀试验

试验采用在惰性介质条件下的拉伸性能数据与在腐蚀介质条件下的拉伸性能数据进行比较, 以评价腐蚀介质、复合材料对材料力学性能的影响, 试验过程按 Q/6S 416 “铝合金慢应变速率应力腐蚀试验方法”进行。

采用分阶段计算相对断裂能来评定材料的应力腐蚀敏感性, 按照应力-应变曲线的三个阶段: 弹性变形阶段、均匀塑性变形阶段和不均匀塑性变形阶段, 分阶段计算断裂能, 如果相对断裂能 $E_{\text{介质}}/E_{\text{惰性}}$ 小于 75%, 认为存在应力腐蚀敏感性。本试验的目的是研究碳纤维环氧树脂复合材料与铝合金相互偶接后, 二者之间的电偶腐蚀对铝合金应力腐蚀倾向的影响。LY12CZ 铝合金沿轧制方向

取样, 用塑料线将 GECM 试样与 LY12CZ 应力腐蚀试样固定在一起。

1.2.3 双悬臂 (DCB) 试样应力腐蚀试验

采用预制疲劳裂纹试样, 根据线弹性断裂力学的理论, 预制疲劳裂纹试样裂纹尖端的应力场强度因子因处于平面应变状态, 试验过程中, 试样置于 3.5% NaCl 溶液腐蚀介质中, 承受型载荷, 保持恒定位移, 产生应力腐蚀裂纹扩展。随着裂纹的扩展, 应力强度因子 K_I 逐渐降低, 在此过程中, 测量裂纹扩展速率 da/dt , 当达到试验截止条件时, 可得到应力腐蚀开裂界限应力强度因子 K_{Isc} 。

试验采用的腐蚀介质为 3.5% 的 NaCl 水溶液, pH 值为 6~7, 试验温度控制在 35 ± 1 试验方法参照 GB 12445.1 “高强度合金双悬臂 (DCB) 试样应力腐蚀试验方法”。LC4CS 铝合金沿轧制方向取样, 用塑料线将 GECM 试样与 LC4CS 应力腐蚀试样固定在一起。

2 试验结果与讨论

2.1 电化学测试结果

试验环境温度控制在 30 ± 1 , 测量 T300/5222, T300/648 碳纤维环氧树脂材料与 LY12CZ、LC4CS 之间的电偶腐蚀电流和铝合金腐蚀失重值, 根据电偶腐蚀电流和腐蚀失重值的大小, 可以确定电偶腐蚀的严重程度。两种铝合金与两种复合材料相互偶接后, 经过 24h 的电偶腐蚀试验, 铝合金表面产生了很多白色的腐蚀产物, 表面明显的被腐蚀掉一层, 表面失重值极大, 腐蚀溶液中存在较多的絮状物及沉淀。电偶腐蚀电流越大, 腐蚀失重相应的也较大, 试验结果见表 1。

表 1 复合材料与铝合金电偶电流、腐蚀失重值测量结果 (30 , 24h)

Table 1 Galvanic current density and average weight loss (30 , 24h)

Couple	Galvanic current density/ $\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$	Weight loss/ $\mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$
LY12CZ/(T300/5222)	17.8	350
LY12CZ/(T300/648)	16.5	310
LC4CS/(T300/5222)	14.2	410
LC4CS/(T300/648)	14.6	430

从表 1 可以看出: T300/5222, T300/648 碳

纤维环氧树脂复合材料与铝合金之间存在严重的电偶

腐蚀,不采取有效的防护措施,二者之间不能直接接触使用。两种碳纤维环氧树脂材料,使用的均为 T 300 碳纤维,阴极反应过程基本相同,电偶电流密度及腐蚀失重值没有太大的差异。

铝合金表面产生失去电子,产生溶解反应,形成氧化物和氢氧化物,是一个阳极过程,其反应式可写为:



对于 T 300/5222, T 300/648 碳纤维环氧树脂材料,在电极表面,碳纤维环氧树脂材料本身不参加反应,电极上主要是溶解氧的还原过程,是一个阴极过程,其反应式为:



该过程的反应物氧需经过扩散才能到达复合材料电极表面,并经过吸附过程,最终参与电极反应。

2.2 慢应变速率应力腐蚀试验结果

表 2 慢应变速率应力腐蚀试验结果

Table 2 Results of slow strain rate stress corrosion test

Environment	Ductile fracture energy / $J \cdot cm^{-3}$	Relative ductile fracture energy / %	Partial ductile fracture energy / $J \cdot cm^{-3}$	Relative partial ductile fracture energy / %	Fracture time / min
LY12CZ+ Inert(A5)	49.08	—	15.26	—	5067.0
LY12CZ+ 3.5% NaCl	29.05	59.19	3.55	23.26	3446.2
LY12CZ/(T300/5222)+ 3.5% NaCl	17.96	36.59	1.82	11.93	2578.7
LY12CZ/(T300/648)+ 3.5% NaCl	19.24	39.20	1.91	12.52	2713.3

慢应变速率应力腐蚀研究在评价材料应力腐蚀开裂敏感性方面具有十分重要的意义,无裂纹试样产生应力腐蚀裂纹需要较长的孕育期,普通拉伸试验机的应变速率较大而无法用拉伸试验来反映应力腐蚀敏感性。由于应力腐蚀试样在封闭的环境室中,可以在慢拉伸过程中同时研究温度、电极电位、pH 等对应力腐蚀过程的影响^[9]。铝合金的应力腐蚀开裂机理是与冶金、环境、力学以及金属表面状况等因素密切相关的问题,通过对比试验,固定其它影响因素,应用力学-电化学腐蚀理论分析 LY12CZ 在腐蚀介质及偶接复合材料后的应力腐蚀行为。一般认为:铝合金中存在腐蚀敏感的活性通道,它相对于周围的基体组织是阳极而优先溶解,在腐蚀过程中,由于碳纤维环氧树脂材料的存在,缩短了光滑试样的应力腐蚀孕育期,使 LY12CZ 铝合金的表面膜在某一部位破

碳纤维环氧树脂材料与 LY12CZ 铝合金相互偶接后,在以下三种环境中进行试验:

- (1) 惰性介质(A5 分子筛);
- (2) 3.5% NaCl 溶液;
- (3) 3.5% NaCl 溶液中偶接碳纤维环氧树脂材料。

表 2 给出了 LY12CZ 在上述环境中的试验结果,腐蚀介质为 3.5% 的 NaCl 溶液,未偶接复合材料时及偶接复合材料后,断裂时间显著降低,塑性相对断裂能和局部相对断裂能的计算是以惰性介质中测量的断裂能为分母,浸入腐蚀介质和偶接复合材料的断裂能为分子,从表 2 可以看到,三种相对断裂能的值均小于 75%,说明在 3.5% 的 NaCl 溶液有应力腐蚀倾向存在,偶接 T 300/5222、T 300/648 碳纤维环氧树脂材料后,加强了 LY12CZ 铝合金的应力腐蚀倾向。

裂,在滑移台阶处裸露出新鲜表面,这一部分成为腐蚀微电极的阳极,碳纤维环氧树脂材料成为腐蚀电池的阴极,如果为偶接复合材料,则表面膜未被破坏的部分是腐蚀电池的阴极。由于电位差的存在,便产生了电化学腐蚀,如果腐蚀区的活性始终存在,就不会形成小孔或狭缝,而是形成大面积的腐蚀浅坑,因此在这种情况下无应力腐蚀产生。产生应力腐蚀必须有膜的修复或再钝化作为基本条件,小孔或狭缝的壁不受应力的影响,其尖端通过滑移-膜破-溶解-再钝化的循环过程,一直进行下去,LY12CZ 铝合金的弹性能由于面积的不断减小而逐渐增大,直到足以产生断裂。

2.2.3 双悬臂(DCB)试样应力腐蚀试验结果

测量 I 型裂纹平面应变应力腐蚀临界应力强度,也称为应力腐蚀应力强度门槛值,低于该应力强度时,在规定的时间内不会发生应力腐蚀断裂。

裂纹扩展速率与应力强度因子的关系可以分为三个区域,即 I、II 和 III 区,其中,与应力强度因子基本无关的区域是 III 区裂纹扩展速率,可以用 (da/dt) 表示, II 区基本上属于平台,又称为平台裂纹扩展速率。通过使用双悬臂(DCB)试样,研究 LC4CS 铝合金与 T 300/5222、T 300/648 碳纤维环氧树脂复合材料偶接后, K_{ISCC} 、 (da/dt) 的变化,从而研究碳纤维环氧树脂复合材料与铝合金之间的电偶

表 3 双悬臂(DCB)试样应力腐蚀试验结果

Table 3 Results of double cantilever beam (DCB) specimens

Samples	K_{ISCC}	$(da/dt) / m \cdot s^{-1}$
LC4CS	5.58	1.3×10^{-9}
LC4CS/(T 300/5222)	5.48	3.3×10^{-9}
LC4CS/(T 300/648)	6.12	2.5×10^{-9}

LC4CS 铝合金的裂纹扩展速率与应力强度因子的关系如图 1 表示,与表 3 有类似的结果,对于预裂纹的 LC4CS 试样,碳纤维环氧树脂复合材料对 LC4CS 铝合金的应力腐蚀性能影响并不十分敏感。

一般认为:应力腐蚀断裂是一种典型的滞后破坏,是材料在应力与环境介质的共同作用下,经过一定时间的裂纹形核、裂纹亚临界扩展,最终达到临界尺寸,发生失稳断裂。碳纤维环氧树脂复合材料主要影响应力腐蚀破坏的前两个阶段,裂纹萌生阶段的孕育期和裂纹成核后发展到临界尺寸的裂纹扩展期,对裂纹达到临界尺寸后,由纯力学作用裂纹失稳的快速瞬间断裂基本没有影响。

碳纤维环氧树脂复合材料与铝合金相互接触后,在腐蚀介质的作用下,产生了电偶腐蚀,对铝合金有阳极极化作用,对于没有预裂纹的慢应变速率拉伸应力腐蚀试样,碳纤维环氧树脂复合材料所引起的电偶腐蚀,破坏铝合金表面氧化物膜的完整性,促进阳极过程的发展和反应,膜局部破裂导致裂纹快速形核。在慢应变速率拉伸过程中,由于碳纤维环氧树脂复合材料的存在,膜不断的破裂、再修复,应力腐蚀的孕育期大大缩短,LY12CZ 铝合金的应力腐蚀敏感相应的提高。对于有预裂纹的 LC4CS 双悬臂(DCB)试样应力腐蚀试验,碳纤维环氧树脂复合材料的存在,对铝合金的应力腐蚀临界强度因子 K_{ISCC} 值影响不大,对 (da/dt) 的变化有一定的影响,偶接复合材料后,铝合金总的腐蚀量和腐蚀程度增加,但对于裂纹尖端,由于闭塞电池

腐蚀作用对 LC4CS 铝合金应力腐蚀性能的影响。表 3 给出了 LC4CS 铝合金与 T 300/5222、T 300/648 碳纤维环氧树脂复合材料偶接后,双悬臂(DCB)试样应力腐蚀试验结果。偶接复合材料与否,对 LC4CS 铝合金的 K_{ISCC} 值影响不大,对 (da/dt) 的变化有一定的影响,偶接复合材料后,裂纹扩展速率有一定程度的增加,但并不十分明显。

的作用,对裂纹扩展速率的影响就不十分明显。

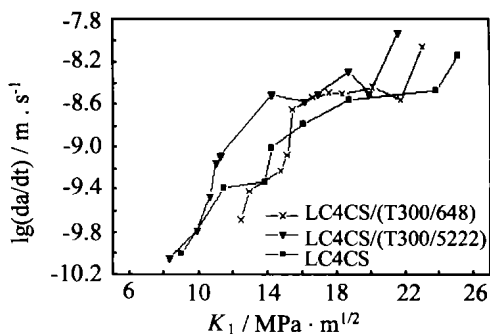


图 1 LC4CS 铝合金裂纹扩展速率与应力强度因子的关系

Fig. 1 The relationship between $\lg(da/dt)$ and K_1 for LC4CS aluminum alloy

3 结论

(1) 碳纤维环氧树脂复合材料(T 300/5222, T 300/648)与 LY12CZ, LC4CS 铝合金在腐蚀介质中,电偶电流及腐蚀失重值较大,存在严重的电偶腐蚀。

(2) 碳纤维环氧树脂复合材料与 LY12CZ 铝合金相互偶接后,在 3.5% 的 NaCl 溶液中,二者之间的电偶腐蚀促进了 LY12CZ 铝合金的应力腐蚀发展和断裂,与未偶接复合材料的情形相比,塑性断裂能、局部断裂能和断裂时间显著降低。

(3) 碳纤维环氧树脂复合材料与 LC4CS 铝合金相互偶接后,对 LC4CS 铝合金的 K_{ISCC} 值基本没有影响,偶接复合材料后平台裂纹扩展速率 (da/dt)

dt) 稍有提高,但影响并不十分明显。

参考文献:

- [1] 王荣国. 复合材料概论[M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 1999.
- [2] 航空航天材料咨询研究组. 航空航天材料咨询报告[M]. 北京: 国防工业出版社, 1999.
- [3] 美国国家研究委员会. 90年代的材料科学与材料工程[M]. 北京: 航空工业出版社, 1992.
- [4] MILLER B A, LEE S G. The effect of graphite-epoxy composites on the galvanic corrosion of aerospace alloys[P]. AD- A035029, 1976.
- [5] BELLUCCI F. Galvanic corrosion between nonmetallic composites and metals. II. Effect of area ratio and

environmental degradation[J]. Corrosion, 1992, 48 (4): 281—291.

- [6] TUCKER W C, BROWN R, RUSSELL L. Corrosion between a graphite/polymer composite and metals [J]. J of Compos Mater, 1990, 24(1): 92—102.
- [7] BROWN R, ROCKETT T J. Blistering of graphite/polymer composites galvanically coupled with metals in sea water[P]. AD- A272 773, 1993.
- [8] AYLOR D M, MURRAY J N. Effect of a seawater environment on the galvanic corrosion behavior of graphite/epoxy composites coupled to metals[P]. AD - A 256 072, 1992.
- [9] 褚武扬. 氢损伤和滞后断裂[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1988.

Influence of graphite epoxy composite materials on the stress corrosion cracking of aluminum alloys

LU Feng^{1, 2}, SUN Zhi-hua², ZHONG Qun-peng¹, CAO Chun-xiao²

(1. School of Materials Science and Engineering, Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100083, China; 2. Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China)

Abstract: Galvanic corrosion induced by graphite epoxy composite materials (GECM) coupled to LY12CZ and LC4CS aluminum alloys in neutral and air-saturated aqueous 3.5% NaCl solution has been investigated. The galvanic corrosion behavior was studied by continuous measurement of the galvanic current and by weight loss measurements. The slow strain rate test (SSRT) and double cantilever beam (DCB) specimens were used to evaluate the SCC of the aluminum alloys, the SSRT results showed that galvanic corrosion between GECM and LY12CZ aluminum alloy increase the LY12CZ stress corrosion crack growth rate, and reduce the crack time. In DCB stress corrosion test, the K_{ISCC} of LC4CS aluminum alloy did not change greatly in relation to the galvanic corrosion, but the date of (da/dt) was increased a little by GECM. The mechanism and performance responsible for SCC of aluminum alloy affected by galvanic corrosion were also discussed.

Key words: galvanic corrosion; stress corrosion crack; graphite epoxy composite materials