

# T700 碳纤维环氧树脂复合材料 与 2A12 铝合金电偶腐蚀研究

陈跃良<sup>1</sup>, 王冬冬<sup>1</sup>, 张勇<sup>1</sup>, 徐丽<sup>1,2</sup>

(1. 海军航空工程学院 青岛校区, 山东 青岛 266041; 2. 海军航空兵学院, 辽宁 葫芦岛 125001)

**摘要:** 目的 研究电偶腐蚀行为。方法 根据飞机服役过程中面临的典型气候条件, 对 T700 碳纤维环氧树脂复合材料与 2A12 铝合金连接在不同环境温度(0, 10, 20, 30, 40 °C)、不同 pH 值(3, 5, 7)和不同质量分数(3.5%, 7%, 10% NaCl 溶液)电解质溶液条件下进行电偶腐蚀实验, 并分析各参数对电偶腐蚀的影响规律和电偶腐蚀对材料的影响。结果 随着电解质溶液温度、NaCl 浓度的升高和 pH 值(限酸性环境)的降低, 腐蚀电流逐渐增大。结论 电偶腐蚀过程对复合材料影响不大, 铝合金腐蚀破坏加重。

**关键词:** 复合材料; 电偶腐蚀; 铝合金

**DOI:** 10.7643/issn.1672-9242.2014.06.007

**中图分类号:** TG172.2      **文献标识码:** A

**文章编号:** 1672-9242(2014)06-0040-05

## Research for Galvanic Corrosion between T700 CFRP and 2A12 Aluminum Alloy

CHEN Yue-liang<sup>1</sup>, WANG Dong-dong<sup>1</sup>, ZHANG Yong<sup>1</sup>, XU Li<sup>1,2</sup>

(1. Qingdao Campus of Naval Aeronautical Engineering Academy, Qingdao 266041, China;

2. Institute of Naval Aviation, Huludao 125001, China)

**ABSTRACT: Objective** To study the behaviors of galvanic corrosion which has been more serious along with the increasing dosage of CFRP used for aircraft, when connected with metal material. **Methods** An experimental test on galvanic corrosion between T700 carbon fiber composite material and 2A12 Aluminum alloy was carried out, which depended on the work environment of aircraft, including the temperature (0, 10, 20, 30, 40 °C), the pH (3, 5, 7) and the NaCl concentration of electrolyte. Then, the influence of each parameter was well analyzed, so was the impact of galvanic corrosion on the material. **Results** Several conclusions were drawn at last. The corrosion current increased with time when the temperature increased, the concentration of NaCl rose and the pH decreased (in an acidic environment). **Conclusion** The galvanic corrosion had little impact on the composite material, while the corrosion of aluminum alloy was severe.

收稿日期: 2014-07-09; 修订日期: 2014-08-10

Received : 2014-07-09; Revised : 2014-08-10

作者简介: 陈跃良(1962—), 男, 浙江人, 教授, 博士生导师, 主要研究方向为复杂环境下飞机结构寿命评定、结构疲劳与可靠性。

**Biography:** CHEN Yue-liang (1962—), Male, from Zhejiang, Professor, Doctoral supervisor, Research focus: lifetime evaluation, fatigue and reliability of aircraft structures in complex environments.

**KEY WORDS:** composite material; galvanic corrosion; aluminum alloy

随着碳纤维环氧树脂复合材料在飞机结构使用过程中的逐步增加,其与金属材料连接引发的腐蚀老化问题已经引起了广泛关注<sup>[1-4]</sup>。由于碳纤维复合材料和金属材料之间有较大的电位差,当二者在腐蚀介质中接触时,电极电位较正的复合材料必然引发电极电位较负的金属材料发生电偶腐蚀,大大加快其腐蚀速率。电偶腐蚀作为腐蚀类型的一种主要破坏形式,是碳纤维复合材料工程化必须考虑的关键技术<sup>[5-7]</sup>。文中针对飞机服役过程中面临的典型气候条件(温度、腐蚀介质 pH 值和浓度)选取变量范围<sup>[8-10]</sup>,对 T700 碳纤维环氧树脂复合材料和 2A12 铝合金连接进行电偶腐蚀实验,并对实验结果进行了分析研究,为工程应用提供了一定的参考价值。

## 1 实验

### 1.1 实验件

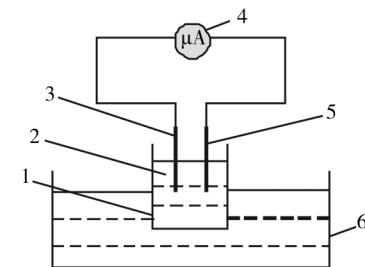
实验所用实验件尺寸均为 100 mm×20 mm×2 mm。对 2A12 铝合金试样表面进行普通阳极化,用水砂纸打磨除去表面进行污渍直至露出光泽。对 T700 碳纤维环氧树脂复合材料采用 120#砂纸初步打磨两面,再用 280#砂纸进一步打磨,将表层环氧树脂打磨掉,使得碳纤维露出。

将所有试样用蒸馏水活水清洗,用滤纸擦干后,再采用玻璃胶对 T700 碳纤维环氧树脂复合材料和 2A12 铝合金试样进行固定面积封胶,确保其正反面反应面积均为 75 mm×20 mm。

### 1.2 方法

按照 GB/T 15748—1995 要求设计实验装置,如图 1 所示。通过改变电热恒温水箱的温度(0, 10, 20, 30, 40 °C)、烧杯内电解质溶液(NaCl)的质量分数(3.5%, 7%, 10%)和 pH 值(3, 5, 7),读取不同时刻零电阻电流表读数(即电偶腐蚀电流)。实验进行 3 天,共计 72 h,每 3 h 记录 1 次数据。

通过 KH-7700 体式显微镜拍摄腐蚀实验件微观形貌照片,观察其腐蚀程度。



1. 烧杯(1 L) 2. 电解质溶液 3. T700 碳纤维环氧树脂复合材料  
4. 零电阻电流表 5. 2A12 铝合金 6. 电热恒温水箱

图 1 实验装置

Fig. 1 Picture of the experimental facility

## 2 结果及讨论

### 2.1 温度对电偶腐蚀的影响

当电解质溶液中 NaCl 的质量分数为 3.5%, pH=7 时,不同温度下 T700 碳纤维复合材料与 2A12 铝合金电偶腐蚀电流的变化如图 2 所示。可以看出,当温度恒定时,腐蚀电流随实验时间的推移呈逐渐减小趋势,直至逼近某一值。电解质溶液温度越高,腐蚀电流越大。在实验末期,0 °C 电解质溶液中电偶腐蚀电流为 55.9 μA,而 40 °C 时电流值达到了 369 μA,腐蚀速率显著增加。

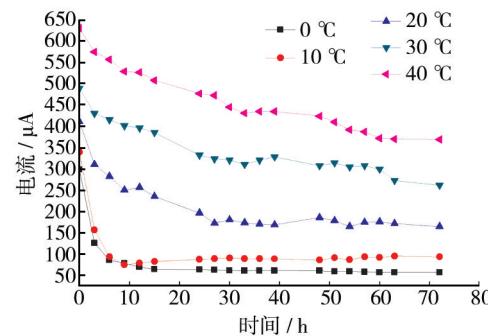


图 2 不同温度下腐蚀电流随时间变化曲线

Fig. 2 The corrosion current-time curves under different temperature conditions

### 2.2 pH 值(酸性环境)对电偶腐蚀的影响

当电解质中 NaCl 的质量分数为 3.5%, 温度为 30 °C 时,不同 pH 值条件下 T700 碳纤维复合材料

与 2A12 铝合金电偶腐蚀电流的变化情况如图 3 所示。可以看出,当电解质溶液呈中性时,腐蚀电流较小。随着 pH 值减小,腐蚀速率显著提高。与中性电解质溶液不同的是,腐蚀电流随时间的推移有逐步增加趋势。当电解质溶液 pH 值由 7 减少至 5 时,待电偶腐蚀趋于稳定时腐蚀电流约减少了 344  $\mu\text{A}$ ;当 pH 值继续减小至 3 后,电流仅仅减少了约 20  $\mu\text{A}$ 。这一现象说明:随着酸性环境的增强,腐蚀速率的增加量呈减少趋势。

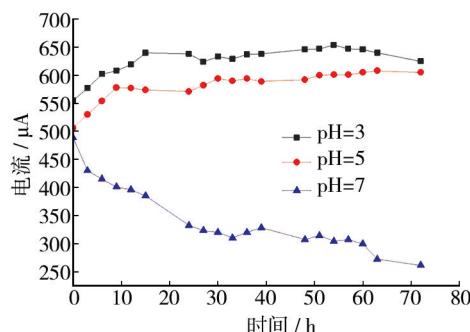


图 3 不同 pH 值腐蚀电流随时间变化曲线

Fig. 3 The corrosion current-time curves at different pH

### 2.3 NaCl 浓度对电偶腐蚀的影响

在温度为 30  $^{\circ}\text{C}$ , pH=7, 不同 NaCl 浓度的电解质溶液条件下, T700 碳纤维复合材料与 2A12 铝合金电偶腐蚀电流的变化情况如图 4 所示。随着时间的增加, 腐蚀电流逐步减小直至趋于某一特定值。溶液中 NaCl 浓度越高, 腐蚀电流越大。当 NaCl 质量分数从 3.5% 增加到 7% 过程中, 电流增加了 75  $\mu\text{A}$ ; 增加至 10% 后, 涨幅仅有 12  $\mu\text{A}$ 。可以说, 电解质溶液中 NaCl 质量分数大于 7% 后对于电偶腐蚀速率的影响是很小的。

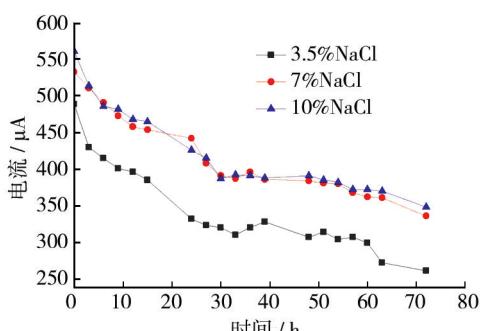


图 4 不同 NaCl 浓度腐蚀电流随时间变化曲线

Fig. 4 The corrosion current-time curves at different concentrations of NaCl

### 2.4 电偶腐蚀对 2A12 铝合金的影响

在电偶腐蚀过程中, 铝合金作为阳极, 表面发生氧化反应<sup>[11]</sup>。2A12 铝合金在不同条件下电偶腐蚀微观形貌照片如图 5 所示。整个实验过程中, 经表面阳极化处理的实验件腐蚀并不严重, 没有大的腐蚀坑出现。随着电解质溶液温度和 NaCl 浓度的升高, 实验件表面腐蚀愈发严重, 腐蚀速率更快。当温度和 NaCl 浓度一定时, 在实验末期由于铝合金表面发生钝化反应, 腐蚀电流降低至一定值后趋于稳定。在酸性实验环境中, 随着 Al 与 H<sup>+</sup>反应的持续进行, 腐蚀电流持续升高然后逐渐平稳, 腐蚀现象也最为严重。

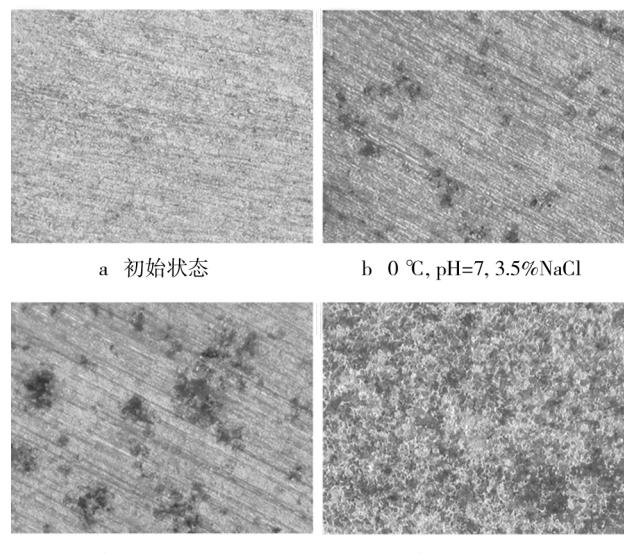


图 5 不同条件下 2A12 铝合金腐蚀微观形貌( $\times 60$ )

Fig. 5 Microscopic morphology of 2A12 in different conditions ( $\times 60$ )

### 2.5 电偶腐蚀对 T700 碳纤维环氧树脂复合材料的影响

对于复合材料而言, 由于碳纤维独特的电化学性能, 电极电位为正值。当与金属材料偶接后, 表面发生析氢或氧还原反应, 导致电极电位较负的金属材料腐蚀速率加快。在反应过程中, 电偶腐蚀作用对碳纤维复合材料影响不大, 基本没有受到腐蚀, 如图 6 所示。这与电偶腐蚀原理是一致的<sup>[12-13]</sup>, 只是由于长期浸泡于电解质溶液中, 使得碳纤维裸露情况更严重<sup>[14]</sup>。

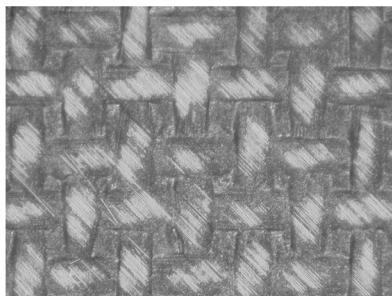


图6 T700 碳纤维环氧树脂复合材料电偶腐蚀微观形貌照片( $\times 60$ )

Fig. 6 Microscopic morphology of T700 CFRP after galvanic corrosion( $\times 60$ )

## 2.6 复合材料与铝合金的连接使用建议

根据美国空军材料研究室(FML)规定,按照电偶腐蚀敏感性划分方法<sup>[15]</sup>可判断T700碳纤维环氧树脂复合材料与2A12铝合金的连接使用情况如下:当电解质溶液温度为0℃,pH=7,NaCl质量分数为3.5%时,平均电偶电流密度*i<sub>g</sub>*<5 μA/cm<sup>2</sup>,可直接接触使用;当电解质溶液温度为30℃,pH=7,NaCl质量分数为3.5%时,平均电偶电流密度*i<sub>g</sub>*=8.7 μA/cm<sup>2</sup>,应采取防护措施后可使用;当电解质溶液温度为30℃,pH=3,NaCl质量分数为3.5%时,平均电偶电流密度*i<sub>g</sub>*>15 μA/cm<sup>2</sup>,不得接触使用。

## 3 结论

1) T700 碳纤维环氧树脂复合材料与2A12 铝合金连接的电偶腐蚀作用对复合材料影响甚小,可大大加速铝合金腐蚀失效。

2) 随着电解质溶液温度和NaCl浓度的升高,电偶腐蚀电流增大,铝合金实验件表面腐蚀情况更严重。当温度与浓度一定时,腐蚀电流随实验进行呈持续减小直至趋于稳定,但NaCl浓度对实验件的腐蚀作用仅在一定范围内起作用,当浓度增大到一定程度后,加速效果并不明显。

3) 随着pH值降低(即酸性环境增强),腐蚀速率显著增加。条件一定时,腐蚀电流持续升高后稳定于一个较高的电流值,铝合金实验件表面没有发生钝化反应。

4) 飞机结构中T700 碳纤维环氧树脂复合材料与2A12 铝合金的连接部位应采取必要的防护措

施,尤其注意避免接触强酸物质并及时清洗维护。

## 参考文献:

- [1] MILLER B A. The Galvanic Corrosion of Graphite Epoxy Composites Materials Coupled with Alloys[R]. AD-A019-322,1975.
- [2] TUCKER W C. Corrosion between a Graphite/Polymer Composite and Metals[J]. Composite Materials,1990,24(1):92—102.
- [3] DENISE M A,JOHN N M. The Effect of a Seawater Environment on the Galvanic Corrosion Behavior of Graphite/Epoxy Composites Coupled to Metals[R]. AD-A2S6072,1992.
- [4] 王荣国,武卫莉,谷万里.复合材料概论[M].哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社,1999.  
WANG Rong-guo,WU Wei-li,GU Wan-li. Introduction of Composite Material[M]. Harbin: Harbin Institute of Technology Press,1999.
- [5] 魏宝明.金属腐蚀理论及应用[M].北京:化学工业出版社,1984.  
WEI Bao-ming. Theory and Application of Metal Corrosion [M]. Beijing: Chemical Industry Press,1984.
- [6] 杨专钊,刘道新,唐长斌,等.碳纤维环氧复合材料电化学腐蚀行为[J].全面腐蚀控制,2008,22(5):19—23.  
YANG Zhan-zhao,LIU Dao-xin,TANG Chang-bin, et al. Electrochemical Corrosion Behaviors of Graphite Epoxy Composite Materials[J]. Total Corrosion Control,2008,22(5):19—23.
- [7] 陆峰,汤智慧,张晓云.先进复合材料的腐蚀及金属偶接的相容性原则[J].装备环境工程,2004,1(8):27—29.  
LU Feng,TANG Zhi-hui,ZHANG Xiao-yun. Corrosion of Advanced Composites and Compatibility Principle between Metal and Advanced Composites[J]. Equipment Environmental Engineering,2004,1(8):27—29.
- [8] 刘华剑,邓春龙,王佳,等.海洋环境中电偶腐蚀研究进展[J].装备环境工程,2011,8(2):58—61.  
LIU Hua-jian,DENG Chun-long,WANG Jia, et al. Research Progress of Galvanic Corrosion in Marine Environment[J]. Equipment Environmental Engineering,2011,8(2):58—61.
- [9] 陈兴伟,吴建华,王佳.电偶腐蚀影响因素研究进展[J].腐蚀科学与防护技术,2010,22(4):363—366.  
CHEN Xing-wei,WU Jian-hua,WANG Jia. Progress in Research on Factors Influencing Galvanic Corrosion Be-

- havior[J]. Corrosion Science and Protection Technology. 2010,22(4):363—366.
- [10] 郭娟,侯文涛,许立坤,等.海洋干湿交替环境下电偶腐蚀及其研究方法进展[J].装备环境工程,2012,9(5):67—69.  
GUO Juan, HOU Wen-tao, XU Li-kun, et al. Research Progress of Galvanic Corrosion in Dry and Wet Alternative Marine Environment[J]. Equipment Environmental Engineering, 2012,9(5):67—69.
- [11] 陆峰,钟群鹏,曹春晓.碳纤维环氧复合材料与金属电偶腐蚀的研究进展[J].材料工程,2003(4):39—43.  
LU Feng, ZHONG Qun-peng, CAO Chun-xiao. Progress of Galvanic Corrosion between the Graphite Epoxy Composite Materials and Metals[J]. Journal of Materials Engineering, 2003(4):39—43.
- [12] 李君,董超芳,李晓刚.pH 值对 Q235 碳钢与 304L 不锈钢在典型含硫环境中电偶腐蚀行为的影响[J].北京科技大学学报,2006,28(1):52—62.  
LI Jun, DONG Chao-fang, LI Xiao-gang. Effect of pH Val-
- ue on the Galvanic Corrosion Behaviour of Q235-304L Couples in Sulfur Environment[J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2006,28(1):52—62.
- [13] 刘红艳,孔德兵.电偶腐蚀和缝隙腐蚀的发生及预防[J].农业装备与车辆工程,2007(4):61—62.  
LIU Hong-yan, KONG De-bing. Occurrence and Prevention of Galvanic Corrosion and Crevice Corrosion[J]. Agricultural Equipment&Vehicle Engineering, 2007 (4): 61—62.
- [14] 赵晨,陈跃良,刘旭.湿热条件下飞机聚合物基复合材料界面问题研究进展[J].装备环境工程,2012,9(5):62—66.  
ZHAO Chen, CHEN Yue-liang, LIU Xu. Research Progress of Interface of Polymer Matrix Composites for Aircraft in Hot and Humid Environment[J]. Equipment Environmental Engineering, 2012,9(5):62—66.
- [15] FILLER M R A, LEE S G. The Effect of Graphite-epoxy Composites on the Galvanic Corrosion of Aerospace Alloys [R]. AD-A035029, 1976.

(上接第 14 页)

- [12] CONNOLLY B J, HOMER D A, FOX S J, et al. X-ray Microtomography Studies of Localised Corrosion and Transition to Stress Corrosion Cracking[J]. Materials Science and Technology, 2006,22(9):1076—1085.
- [13] 刘明,蔡健平,孙志华,等.一种金属有机涂层环境试验中样品预应变的方法:中国, ZL 201210157013. 0[P]. 2012-09-26.  
LIU Ming, CAI Jian-ping, SUN Zhi-hua, et al. A Novel Method of Applying Strain on Protective Coatings on Metals: China, ZL 201210157013. 0[P]. 2012-09-26.
- [14] 蔡健平,孙志华,崔继红.有机防护涂层综合加速试验老化动力学模型的建立[J].材料保护,2012,45(2):8—10.  
CAI Jian-ping, SUN Zhi-hua, CUI Ji-hong. Kinetics Model of Comprehensive Accelerated Aging of Organic Protective Coatings[J]. Journal of Materials Protection, 2012, 45 (2):8—10.
- [15] 蔡健平,刘明,安英辉.铝合金防护涂层老化动力学研究[J].中国腐蚀与防护学报,2012,32(3):256—261.  
CAI Jian-ping, LIU Ming, AN Ying-hui. Degradation Kinetics of Protective Coating for Aluminum Alloy[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2012, 32(3):256—261.
- [16] 骆晨,蔡健平,陈亚争,等.外加应变对航空有机涂层防护性能的影响[J].材料工程,2014,(5):1—6.  
LUO Chen, CAI Jian-ping, CHEN Ya-zheng, et al. Effect of Applied Strain on the Protective Properties of Aviation Organic Coating[J]. Journal of Materials Engineering, 2014, (5):1—6.
- [17] 骆晨,蔡健平,董春蕾,等.外加应变对航空有机涂层损伤规律的影响[J].北京科技大学学报,2014,36(5):656—668.  
LUO Chen, CAI Jian-ping, DONG Chun-lei, et al. Effect of Pre-strain on the Degradation Behaviour of Aviation Organic Coating[J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2014,36(5):656—668.
- [18] 骆晨,蔡健平,许广兴,等.航空有机涂层在户内加速试验与户外暴露中的损伤等效关系[J].航空学报,2014,35(6):1750—1758.  
LUO Chen, CAI Jian-ping, XU Guang-xing, et al. Equivalent Degradation of Aviation Organic Coating during Indoor Accelerated Testing and Outdoor Exposure[J]. Acta Aeronautica et Astronautica Sinica, 2014,35(6):1750—1758.
- [19] 朱辰,邢新侠,蔡舒阳,等.飞艇蒙皮缝线光老化试验研究[J].装备环境工程,2013,10(6):56—59.  
ZHU Chen, XING Xin-xia, CAI Shu-yang, et al. Research on Airship Envelope Suture by Light Aging Test[J]. Equipment Environment Engineering, 2013,10(6):56—59.