

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2024.03.002

腐蚀产物对2A12/TC4偶合体系盐雾腐蚀性能影响及仿真

陈亚军^{1*}, 陈卓², 王汉森³, 隋泽寰¹, 周延峰⁴

(1. 中国民航大学 中欧航空工程师学院, 天津 300300; 2. 中国民航大学 航空工程学院, 天津 300300; 3. 上海飞机制造有限公司, 上海 201324; 4. 中国民航大学 工程技术训练中心, 天津 300300)

摘要: 研究了2A12/TC4偶合体系腐蚀机制以及腐蚀产物对腐蚀进程的影响。采用中性盐雾试验、腐蚀形貌观测、产物分析以及电化学测试等方法研究腐蚀产物对2A12/TC4偶合体系腐蚀进程的影响。搭建薄液膜环境下材料电化学测试平台, 测量了500 μm NaCl液膜下2A12铝合金、TC4钛合金的极化曲线, 建立了腐蚀产物影响下的双金属电偶腐蚀模型, 分析对比了偶合体系下电解质电位、电流密度、腐蚀深度以及腐蚀产物孔隙率等关键参数。由于腐蚀产物的阻碍作用, 2A12铝合金腐蚀速率由1.99 mm/a降低至0.97 mm/a, 腐蚀电流密度由 $2.01 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ 降低至 $1.17 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$, 耐蚀性逐渐提高。生成的 Al_2O_3 、 AlOOH 及 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 等产物使结构逐渐致密, 有效阻碍了腐蚀介质与基体的接触及带电粒子的扩散行为, 因而腐蚀进程逐渐减缓。由构建的腐蚀产物影响下电偶腐蚀模型可知, 在腐蚀过程中, 腐蚀产物的孔隙率由0.8逐渐降低至0.2, 极大地阻碍了离子的扩散和迁移过程, 使得电化学腐蚀效应减弱。由试验及模拟的腐蚀深度值对比可知, 试验值均落在模拟结果的10%误差范围内。

关键词: 电偶腐蚀; 腐蚀仿真; 盐雾环境; 腐蚀行为

中图分类号: TG178

文献标识码: A

Salt spray corrosion test and simulation of 2A12/TC4 coupling system under the influence of corrosion products

Chen Yajun^{1*}, Chen Zhuo², Wang Hansen³, Sui Zehuan¹, Zhou Yanfeng⁴

(1. Sino-European Institute of Aviation Engineering, Civil Aviation University of China, Tianjin 300300, China; 2. Institute of Aviation Engineering, Civil Aviation University of China, Tianjin 300300, China; 3. Shanghai Aircraft Manufacturing Co., Ltd., Shanghai 201324, China; 4. Engineering Technology Training Center, Civil Aviation University of China, Tianjin 300300, China)

Abstract: The corrosion mechanism of 2A12/TC4 coupling system and the impact of corrosion products on the corrosion process were studied. Neutral salt spray test, corrosion morphology observation, product analysis and electrochemical testing were used to study the effect of corrosion products on the corrosion process of 2A12/TC4 coupling system. The electrochemical test platform was built in a thin liquid film environment, and the polarization curves of 2A12 aluminum alloy and TC4 titanium alloy were measured under a 500 μm NaCl liquid film, and a model of bimetallic galvanic corrosion under the influence of corrosion products was established. Due to the hindering effect of corrosion products, the corrosion rate of 2A12 aluminum alloy was reduced from 1.99 mm/a to 0.97 mm/a, and the corrosion current density was reduced from $2.01 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ to $1.17 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$, and the corrosion

收稿日期: 2023-05-15

修回日期: 2023-06-12

作者简介: 陈亚军(1976—), 男, 博士, 教授, 研究方向为飞机结构材料失效分析, email: yjchen@cauc.edu.cn

基金项目: 中央高校基本科研业务费高水平成果培育专项(3122022PY09)

resistance was gradually improved. The generated products such as Al_2O_3 , AlOOH and $\text{Al}(\text{OH})_3$ make the structure gradually dense, which effectively hinders the contact between the corrosive medium and the substrate and the diffusion behavior of charged particles, thus the corrosion process gradually slows down. From the constructed corrosion products under the influence of galvanic corrosion model can be seen, in the corrosion process, the porosity of corrosion products gradually reduced from 0.8 to 0.2, greatly hindered the diffusion and migration process of ions, making the electrochemical corrosion effect weakened. From the comparison of test and simulation of the corrosion depth value, the test values fall within the 10% error range of the simulation results.

Keywords: galvanic corrosion; corrosion simulation; salt spray environment; corrosion behavior

当前工业发展进程中腐蚀一直是普遍存在而且维护成本高昂的问题。航空工业中,机翼、发动机吊舱及油箱等部位广泛存在着异种材料接触使用的现象,由于表面防护涂层的失效,在腐蚀环境中不可避免的会发生异种材料的电偶腐蚀行为。例如:在我国歼教 7 飞机上 2A12 铝制蒙皮与 TC4 钛合金紧固件就天然形成一个电偶腐蚀体系^[1-3],这种电偶腐蚀行为会通过局部腐蚀机制逐渐转变为点蚀、晶间腐蚀或应力腐蚀等一系列腐蚀现象^[4],会增加安全隐患、导致灾难性的事故发生^[5-6]。

当前,对于电偶腐蚀问题许多学者均展开了相关研究。王晴晴等^[7]研究了 7050 铝合金与 TC18 钛合金间的电偶腐蚀行为,发现 7050 铝合金的腐蚀是以点蚀萌生为主,在与 TC18 钛合金的偶接处腐蚀较为集中。Srinivasan 等^[8]研究了疏水涂层对减弱 6061 铝合金与碳纤维复合材料之间电偶效应的影响,制备疏水涂层后材料之间的电偶电流较之前下降了约 6 个数量级。Mehner 等^[9]采用盐雾试验与金相观察的方法研究了 6082 铝/CFRP、6082 铝/钛异种材料接头的电偶腐蚀现象,发现 6082 铝合金内部 Mg_2Si 发生阳极溶解,导致跨晶间腐蚀,表明此时铝合金发生了严重的剥落腐蚀。综上,电偶腐蚀展开

的研究主要集中在材料的自身性质^[10]、几何特性^[11-12]以及防护手段等方面,鲜有学者关注阳极金属腐蚀产物对电偶腐蚀过程的影响。

本文通过盐雾腐蚀试验、腐蚀形貌观察、增失重量测量、腐蚀产物分析、电化学测量、腐蚀深度表征及搭建腐蚀仿真模型对 2A12/TC4 偶合体系展开研究,并考虑腐蚀产物对腐蚀进程发展的影响,使用腐蚀深度数值对仿真结果进行验证以确保搭建模型的可靠性,对未来航空材料的腐蚀评估、腐蚀防护以及提高材料的使用寿命提供参考依据。

1 实验

1.1 材料及试样

2A12 铝合金与 TC4 钛合金根据测试需要将其分别加工成两种类型:10 mm×10 mm×4 mm 与 20 mm×60 mm×4 mm。图 1(a)用于电化学测试及表征。图 1(b)用于腐蚀失重数据的获取,采用尼龙螺栓将两种材料连接形成偶合接头。材料的化学成分见表 1、2。

1.2 实验设备及方法

中性盐雾试验参照 GB/T 10125—2012《人造气氛腐蚀试验盐雾试验》标准。依照 GB/T 16545—

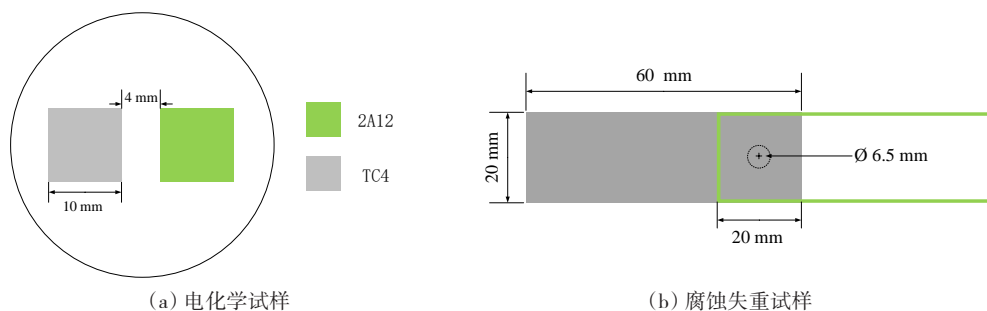


图 1 试样制备示意图

Fig.1 Schematic diagram of preparation of sample

表1 2A12铝合金化学组成

Tab.1 Chemical composition of 2A12 aluminum alloy

元素	Cu	Ti	Zn	Ni	Mg	Si	Mn	Fe	Impurity	Al
含量/wt.%	3.8	0.15	0.3	0.01	1.2	0.5	0.5	0.5	0.15	Balance

表2 TC4钛合金化学组成

Tab.2 Chemical composition of TC4 titanium alloy

元素	Al	V	Fe	C	N	H	O	Ti
含量/wt.%	6.05	4.02	0.14	0.02	0.02	0.006	0.12	Balance

2015《金属和合金的腐蚀-腐蚀试样上腐蚀产物的清除》配置除锈液,去除试样表面锈层,并按照公式(1)计算腐蚀速率:

$$v = \frac{8.76 \times 10^7 \times (M_0 - M_1)}{STD} \quad (1)$$

式中: v 为腐蚀速率,mm/a; M_0 为腐蚀前质量,g; M_1 为腐蚀后质量,g; S 为试样总面积,26.1 cm²; T 为腐蚀总时间,h; D 为试样密度,2700 kg/m³(2A12)。

分别通过蔡司 Stemi 508 体式显微镜和日立 Hitachi S-3400N 电子扫描显微镜对腐蚀形貌进行观察;使用 Rigaku Smartlab SE 型 X 射线衍射仪分析

腐蚀产物的组成;使用 Sartorius 赛多利斯高精度电子天平进行失重量测量;采用 OLYMPUS 4100 激光共聚焦显微镜进行腐蚀深度测量;使用 PARSTAT 2273 电化学工作站,电解质溶液为质量分数为 5% 的氯化钠溶液,Pt 为对电极,饱和 Ag/AgCl (Sat. KCl) 为参比电极;电化学阻抗测试中扫描范围为 10 mHz~100 kHz;极化曲线测试中,相对于开路电位 ± 0.5 V 的区域范围进行扫描,设定速率为 0.5 mV/s;电偶电流则在零电阻电流模式下进行。

2 实验结果及分析

2.1 腐蚀宏观形貌与失重量

图2为2A12/TC4偶合体系在中性盐雾环境中腐蚀不同时间后的腐蚀宏观形貌。

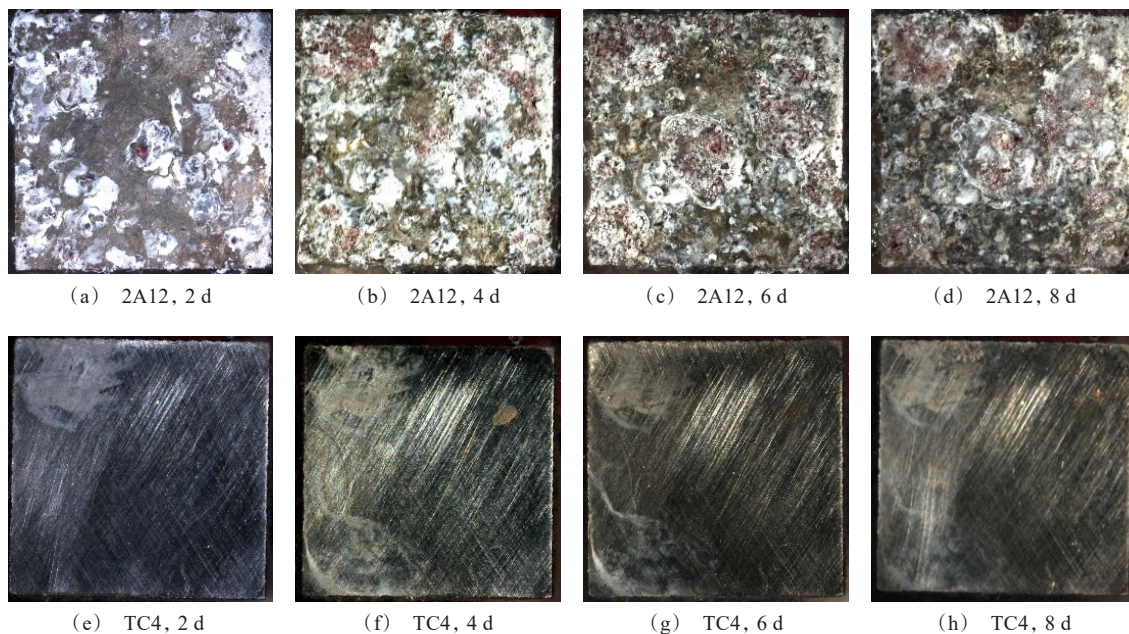


图2 不同腐蚀时间下的宏观腐蚀形貌

Fig.2 Macroscopic corrosion morphology under different corrosion times

可见,随着腐蚀时间增加,2A12铝合金表面腐蚀产物覆盖面积逐渐增加,且表面出现不规则腐蚀坑。TC4钛合金经过8 d的中性盐雾腐蚀,并未出现

明显的腐蚀形貌。因此重点关注2A12铝合金的失重测试。图3为2A12/TC4偶合体系在中性盐雾环境中不同腐蚀时间下的腐蚀失重量、腐蚀速率及腐

蚀失重量的拟合结果。

随着腐蚀时间增加,其腐蚀速率呈现逐渐下降的趋势,其由腐蚀2 d时的1.99 mm/a下降至0.97 mm/a。腐蚀环境中金属单位面积腐蚀失重与腐蚀时间的动力学曲线一般遵循幂指数规律,由图2中的数据拟合出公式(2)。

$$W = 0.286 t^{0.661} \quad (2)$$

式中: W 为腐蚀失重量, g/m^2 ; t 为腐蚀时间, d。腐蚀

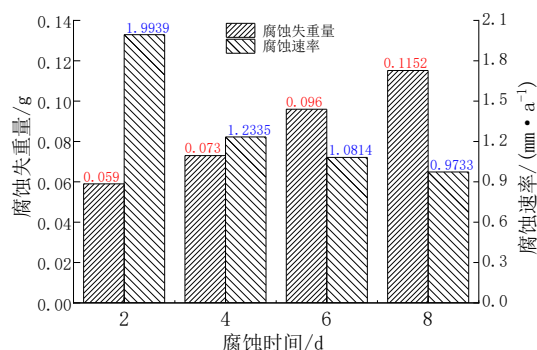


图3 腐蚀失重数据

Fig.3 Data of corrosion weight loss

失重量与腐蚀时间拟合关系式中幂指数的大小用以衡量腐蚀产物对腐蚀过程的影响作用^[13]。通常,当幂指数 <1 时,表明此时腐蚀产物对于腐蚀过程具有阻碍作用。由此可知2A12铝合金表面的腐蚀产物对其腐蚀过程有着阻碍作用,腐蚀速率不断降低,耐腐蚀性不断提高。

2.2 腐蚀微观形貌及物相组成

不同腐蚀时间的2A12铝合金微观形貌见图4。腐蚀2 d后,2A12铝合金表面的腐蚀产物呈现杂散分布的颗粒状,并未完全覆盖基体表面。选取微小颗粒放大后观察可以发现,颗粒状腐蚀产物上存在不规则的腐蚀裂纹,并伴有少量片状腐蚀产物。腐蚀4 d后,腐蚀产物量进一步增多,出现大量白色腐蚀产物区域;对局部进行观察可以发现,底部裂纹进一步增多并夹杂许多白色粉末状产物。腐蚀6 d时,白色腐蚀产物厚度增加,聚集明显,呈现龟裂形貌,腐蚀产物层由下部的深灰色的致密层和上部疏松的白色表层组成。腐蚀8 d时,可以发现腐蚀产物剥落后留下的孔洞,且表面布满裂纹。

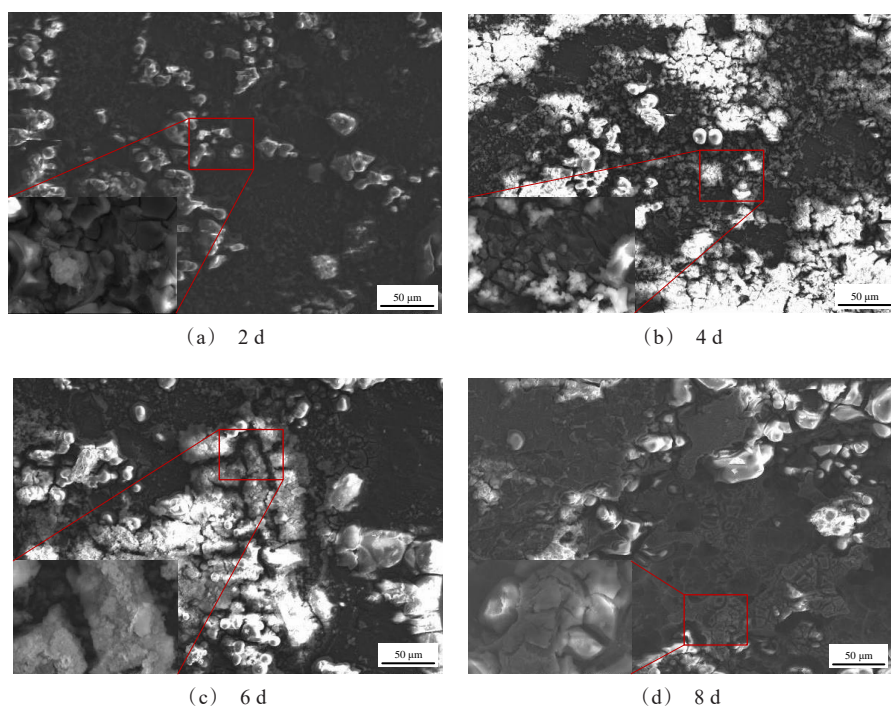


图4 不同腐蚀时间偶合体系中2A12的腐蚀微观形貌

Fig.4 Corrosion micromorphology of 2A12 in coupling system under different corrosion times

表3为2A12/TC4偶合体系中2A12铝合金表面腐蚀产物的EDS测量结果,推断其腐蚀产物中主要成分为Al的氧化物与氯化物^[14]。盐雾环境中,Cl⁻凭借着水合能小、渗透能力强等特点^[15-16],可轻松越过表层腐蚀产物与内部致密腐蚀产物层,接触基体,导致大颗粒的腐蚀产物和基体被进一步的侵蚀。随着腐蚀性离子浓度的升高,新生腐蚀产物会在原有腐蚀产物的层间孔隙处堆积,并在“楔入效应”^[17]作用下产生张力,导致裂纹的进一步增大,使得外层疏松、结合力较差的腐蚀产物层受力脱落,留下腐蚀坑点。

表3 2A12铝合金腐蚀产物EDS结果

Tab.3 EDS results of corrosion products of 2A12 aluminum alloy

元素	含量/wt.%	含量/at.%
O	52.04	64.85
Mg	0.87	0.71
Al	46.10	34.06
Cl	0.24	0.13
Cu	0.74	0.23

图5为腐蚀不同时间后2A12腐蚀产物的物相组成结果。在腐蚀2 d时,试样表面主要检测到有Al₂O₃、AlOOH以及Al基体的衍射峰。腐蚀前期,盐雾环境中的腐蚀性离子随着液膜吸附在基体表面,Al₂O₃作为铝的较为稳定的氧化膜通常在大气环境中就会形成,而Al基体由于电化学活性高于Al₂O₃氧化膜,会首先受到腐蚀性离子的侵蚀,在潮湿环境中生成AlOOH。通常情况下铝合金的氯化物多溶于水,当腐蚀产物达到一定厚度时,将AlCl₃封闭在

腐蚀产物层间隔中时才能将其检测出来。腐蚀4 d后,在 $2\theta=78^\circ$ 附近检测到了AlCl₃的一个弱衍射峰,通常铝合金的氯化物的多溶于水,只有当腐蚀产物达到一定厚度能够将AlCl₃封闭在腐蚀产物层间隔中时,才能检测出,表明此时腐蚀产物层已经较厚。随着腐蚀时间的进一步增加,在 $2\theta=18^\circ$ 、 $2\theta=44^\circ$ 左右检测出Al(OH)₃的衍射峰,在腐蚀环境较为稳定的条件下,铝基体作为腐蚀阳极不断溶解,产生Al³⁺,在中性环境中阴极通常发生氧气的还原反应,产生OH⁻,二者结合生成Al(OH)₃。

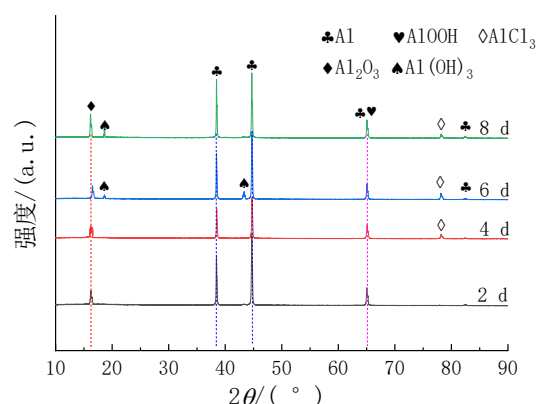


图5 2A12铝合金的腐蚀产物物相组成

Fig. 5 Phase composition of corrosion products of 2A12 aluminum alloy

2.3 电化学测试结果

2.3.1 电化学阻抗谱

2A12铝合金试样不同腐蚀时间电化学阻抗谱测试结果见图6。

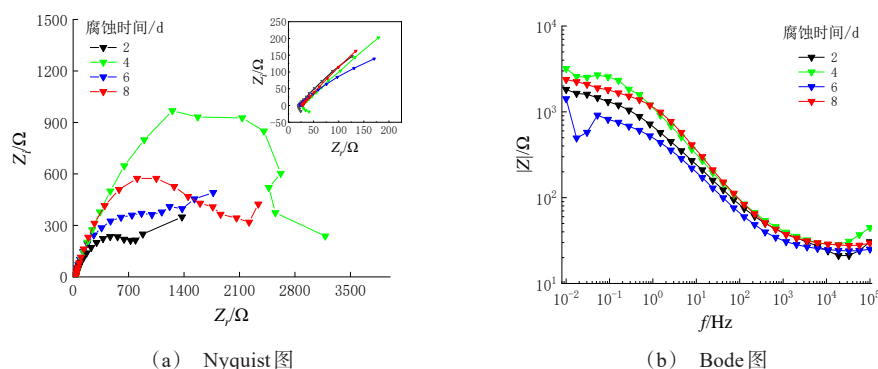


图6 不同腐蚀时间下2A12的电化学阻抗谱:

Fig. 6 Electrochemical impedance spectroscopy of 2A12 under different corrosion times

不同腐蚀时间下 2A12 铝合金的 Nyquist 图呈现为两个容抗弧的特征,可以解读为存在两个不同的界面反应^[18-19],高频处的容抗弧主要反映腐蚀产物与腐蚀性介质界面之间的物质传递,另外一个容抗弧主要反映基体和腐蚀产物层界面之间的物质传递。

采用图 7 中的拟合电路对电化学阻抗谱数据进行拟合, R_s 代表腐蚀溶液电阻, Q_f 为腐蚀产物层的恒相位元件, R_f 为腐蚀产物层的电阻, Q_{dl} 为腐蚀产物层与基体界面的恒相位元件, R_{ct} 代表电荷转移电阻。

表 4 为 2A12/TC4 偶合体系不同腐蚀时间下各电路元件的拟合结果。不同的腐蚀时间内,电荷转移电阻 R_{ct} 及腐蚀产物电阻 R_p 相较于腐蚀介质溶液电阻要大的多,腐蚀介质溶液的电阻基本可以忽略。 R_{ct} 值随着腐蚀时间的增加不断增加,表明此时电化学腐蚀进程中受到的阻力越来越大,且主要来

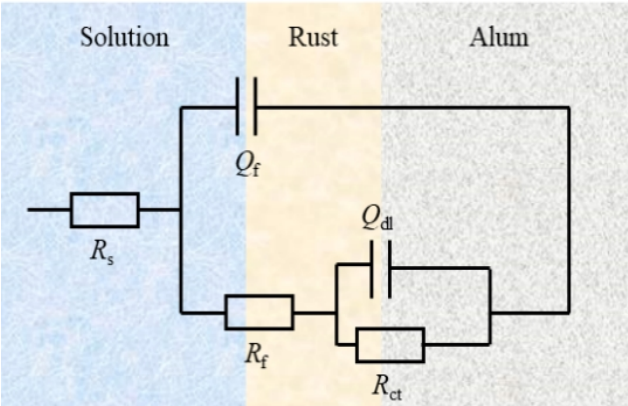


图 7 2A12 铝合金电化学阻抗谱拟合电路

Fig. 7 Electrochemical impedance spectrum fitting circuit of 2A12 aluminum alloy

源于电荷转移过程。 R_p 的阻值由大约 $950\ \Omega$ 增加到 $1938\ \Omega$,表明腐蚀产物对于腐蚀过程的阻碍作用随着腐蚀时间增加也在不断上升。

表 4 电路元件拟合参数

Tab.4 Fitting parameters of circuit element

时间/d	$R_f/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$	$Y_{01}/(\Omega\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-n})$	Q_f	$R_p/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$	$Y_{02}/(\Omega\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-n})$	Q_{dl}	$R_{ct}/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$
2	2.02	2.36×10^{-4}	0.687	990.7	2.86×10^{-4}	0.507	2100
4	2.80	7.07×10^{-4}	0.740	954.2	1.47×10^{-4}	0.618	3073
6	2.31	3.90×10^{-4}	0.608	909.0	1.20×10^{-2}	0.984	4702
8	2.75	1.52×10^{-4}	0.684	1938.0	9.82×10^{-3}	0.837	6903

2.3.2 极化曲线

图 8 为 2A12 铝合金在腐蚀介质中的动电位极化曲线,如图所示,偶合体系中 2A12 铝合金在盐雾环境中经历不同腐蚀时间后,其阴极分支的形态变化不大,表明该段时间内的腐蚀类型未发生较大改变^[20]。有研究表明^[21],材料具有较高的阴极斜率表明此时电化学腐蚀过程主要受氧气扩散控制,其在形态上主要表现为阴极分支出现明显平台段,而较低的阴极斜率则表明此时电化学过程受混合控制响应。

表 5 为动电位极化曲线的拟合结果,由拟合数据可知,腐蚀 2 d 时,腐蚀电位为 $-0.595\ \text{V}$,腐蚀 4 d 时,其值正移至 $-0.243\ \text{V}$,腐蚀 6 d 时出现了反弹回落到 $-0.625\ \text{V}$,最终的腐蚀电位测量值为 $-0.27\ \text{V}$ 。随着腐蚀时间的增加,其腐蚀电流密度逐渐下降,由最初的 $2.01\times10^{-5}\ \text{A}/\text{cm}^2$ 降低至 $1.17\times10^{-5}\ \text{A}/\text{cm}^2$,随着腐蚀时间的增加,腐蚀产物的不断堆积对腐蚀过程

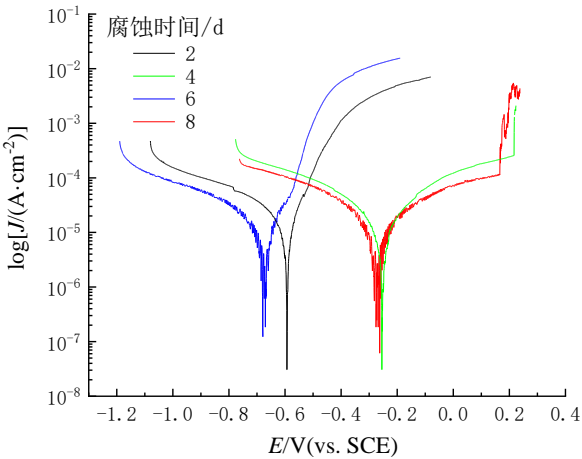


图 8 偶合体系中 2A12 铝合金的极化曲线

Fig.8 Polarization curve of 2A12 aluminum alloy in coupling system

产生了较大的影响使得腐蚀电流密度随之降低,提高了材料的耐蚀性能。

表5 极化曲线拟合参数
Tab.5 Fitting parameters of polarization curve

腐蚀时间/d	E_{corr}/V	$I_{\text{corr}}/(\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$	$\beta_a/(\text{V} \cdot \text{dec}^{-1})$	$\beta_c/(\text{V} \cdot \text{dec}^{-1})$
2	-0.595	2.013×10^{-5}	0.106	-0.366
4	-0.243	1.293×10^{-5}	0.199	-0.262
6	-0.625	1.249×10^{-5}	0.063	-0.411
8	-0.270	1.172×10^{-5}	0.299	-0.252

2.3.3 电偶电流

2A12/TC4 偶合体系的电偶电流测量结果见图9。腐蚀2 d后电偶电流值稳定在25.5 μA , 裸露的基体与腐蚀介质接触不断地进行离子传递活动, 因此随着测量时间的延长, 电偶电流出现缓慢的上升。腐蚀4 d后腐蚀产物布满试样表面, 极大地阻碍了其腐蚀进程, 因此电偶电流及腐蚀速率出现下降。随着腐蚀时间的进一步延长, 电偶电流密度又增大到24 μA 附近。由于浸泡时间的增加, 腐蚀介质穿透外层腐蚀产物, 逐渐侵蚀内层腐蚀产物和基体, 电化学腐蚀反应再次出现在内层腐蚀产物和基体结合界面, 引起电偶电流的增加。

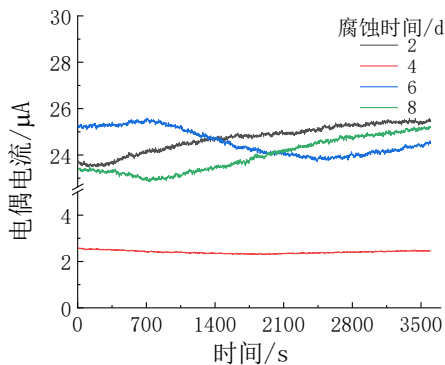


图9 不同腐蚀时间下的电偶电流

Fig.9 Galvanic currents at different corrosion times

3 2A12/TC4偶合体系腐蚀仿真

3.1 仿真原理及控制方程

盐雾环境中2A12/TC4偶合体系的电偶腐蚀过程中涉及多个物理场的复合影响, 需要通过基本的物理、化学定律及数学语言将抽象的腐蚀过程落实到具体的建模过程中, 通过对多物理场的底层反应方程求解来得到最后的腐蚀结果。该建模过程中需要考虑: 整个腐蚀过程中各电极表面发生的电化学

反应、物质的传输、均相反应以及腐蚀产物生成时对腐蚀进程的影响。

采用COMSOL Multiphysics对盐雾环境中2A12/TC4偶合体系的腐蚀行为进行建模研究, 其几何形状与图1(a)电化学试样相同。主体为 $\Phi 32 \text{ mm}$ 的圆形区域, 其底面上分别绘制 $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ 的方形电极表面, 分别定义电极表面的电极反应、材料属性及电化学参数作为有限元数学模型的求解基础。

在电极表面周围由于电化学反应的影响会产生金属离子和电子的大量迁移, 而游离的电子则在电势梯度的影响下定向移动, 产生电偶电流; 离子浓度的变化使得扩散效应随之出现。在阳极和阴极表面之间, 粒子在电迁移和扩散效应的作用下不断运动, 该过程中阳极氧化反应和阴极还原反应的产物在溶液中相遇, 此时就会导致腐蚀次生过程的出现, 形成难溶性腐蚀产物。难溶性腐蚀产物覆盖在电极表面进而影响腐蚀进程的发展。粒子的物质传输通量由Nernst-Planck方程表示, 其中包括了扩散项、电迁移项及对流项, 建模过程中认为电解质溶液混合均匀, 不可压缩因此忽略物质传输过程中的对流项, 因此物质的传输通量可表示为:

$$N_i = -D_i \nabla c_i - z_i u_i F c_i \nabla \phi_i \quad (3)$$

式中: D_i 为带电粒子的扩散系数(m^2/s); c_i 为 i 粒子的浓度; z_i 为电荷数; F 为法拉第常数, 此处96485 C/mol ; ϕ_i 为电解质电势(V); u_i 为粒子的电迁移率, 可通过Nernst-Einstein方程进行表示:

$$u_i = \frac{D_i}{RT} \quad (4)$$

式中: R 为气体常数, $\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$; T 为热力学温度, K 。

电解液中的电流密度主要由带电粒子的扩散与电迁移作用引起的, 则电解液中的电流密度可以通过下式求解:

$$i_i = -F \sum D_i z_i \nabla c_i - \frac{F^2}{RT} \nabla \phi_i \sum z_i^2 D_i c_i \quad (5)$$

随着腐蚀进程的发展, 腐蚀产物逐渐堆积在电极表面, 极大地影响了物质的传输, 其使得物质传输效应下降的控制方程为:

$$n(N_{i, \text{total}} - N_{i, \text{eff}})i = nN_{i, \text{red}}(D_i - D_{\text{eff}})(-\nabla c_i - \frac{z_i F}{RT} c_i \nabla \phi_i) \quad (6)$$

式中: $N_{i, \text{eff}}$ 为腐蚀产物生成后各物质的有效通

量; $D_{i,\text{eff}}$ 为腐蚀产物作用下粒子有效的扩散系数及电迁移率 $m_{i,\text{eff}}$ 可表示为:

$$D_{i,\text{eff}} = \frac{D_i \varepsilon}{\tau} = \varepsilon^{1.5} D_i \quad (7)$$

$$u_{i,\text{eff}} = \frac{u_i \varepsilon}{\tau} = \varepsilon^{1.5} u_i \quad (8)$$

式中: τ 为多孔物质的迂曲度; ε 为孔隙率,在腐蚀进程中随着腐蚀产物粒子浓度的上升其孔隙率在不断降低($\varepsilon > 0$),腐蚀产物的孔隙率与其浓度呈现如下关系^[16]:

$$\varepsilon = 1 - \frac{c_{\text{CP}} M_{\text{CP}}}{\rho_{\text{CP}}} \quad (9)$$

式中: c_{CP} 为腐蚀产物在电解质溶液中的摩尔浓度(mol/m^3); M_{CP} 为腐蚀产物的摩尔质量(kg/mol); ρ_{CP} 为腐蚀产物的密度(kg/m^3),根据该关系则可以实时地监控在整个腐蚀过程中腐蚀产物区的孔隙率变化,从而判断其对腐蚀过程的影响作用。

腐蚀产物在沉积过程中,电解质本体溶液中和腐蚀产物沉积层中的电化学性质显然是不同的,因此求解多孔腐蚀产物沉积层中腐蚀问题,应当考虑腐蚀产物沉积层的有效电导率^[22]:

$$\delta_{\text{eff}} = -F \sum_i (-z_i^2 u_{i,\text{eff}} F c_i) \quad (10)$$

在上述公式中,整体腐蚀体系物质传输的控制方程由公式(3)体现,电解质溶液中的电流密度则是通过对粒子的电迁移率进行计算,结合粒子的扩散系数,通过公式(5)来进行求解与表征。腐蚀产物沉积层对腐蚀进程的阻碍作用使用粒子的有效扩散系

数及有效电迁移率进行量化,公式(7)与公式(9)联立,结合物质通量传输效应下降的控制方程(6)最终求解腐蚀产物浓度。

在本模型中,初始电解质溶液 5 wt.% NaCl 的电导率为 5.6 S/m。本文中采用材料极化曲线作为模拟的边界条件,通过改进李晓刚等人^[23]提出的薄液膜环境下电化学测量平台,获得了材料在盐雾液滴凝聚条件下的极化曲线,具体试验平台实物图见图 10。

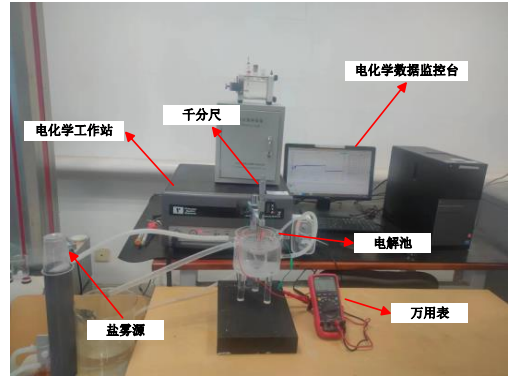


图 10 薄液膜环境下电化学测量平台

Fig.10 Electrochemical measurement platform in thin liquid film environment

3.2 腐蚀仿真结果与分析

3.2.1 电解质电流

图 11 为 2A12/TC4 偶合体系中的电解质电流结果。

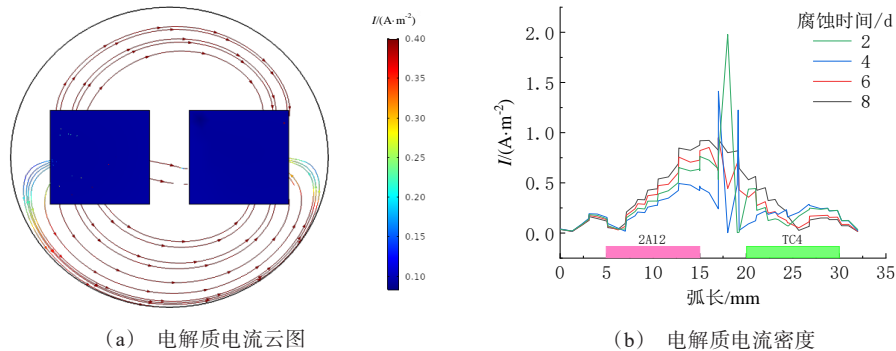


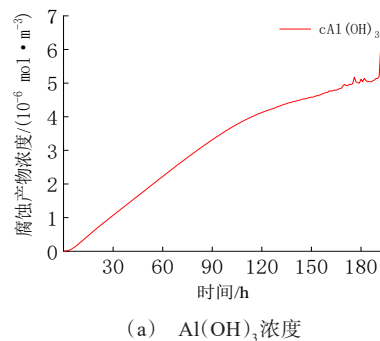
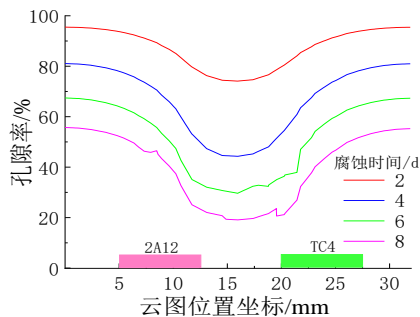
图 11 2A12/TC4 偶合体系中的电解质电流分布

Fig.11 Electrolyte current distribution in 2A12/TC4 coupling system

图 11(a) 中的曲线流表示电解质电流移动方向和电流强弱,可以发现其主要是由电偶界面远端处

交换。在双金属偶合体系中,溶液电阻的分压作用可能会使得远端的双金属失去电偶效应,处于自腐

蚀状态,该过程中远端处的电极表面在阳极溶解过程中会出现离子浓度局部升高的情况,而此时在浓度梯度的影响下又会使得离子定向移动从而维持腐蚀的继续发生。由图 11(b)可知,在腐蚀过程中电解质电流密度最大值依旧出现在双金属偶合近端,其值随着腐蚀时间的增加由 $1.17 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ 逐渐减小至 $0.42 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ 。在考虑腐蚀产物影响下,随着腐蚀进程的发展,腐蚀产物逐渐堆积在离子交换频繁的偶合近端处,极大地影响了离子的扩散系数及迁移率,因而随着腐蚀时间的增加,偶合近端处的电解质电流密度逐渐减小,因而两金属间的电偶效应逐渐减小。

(a) $\text{Al}(\text{OH})_3$ 浓度

(b) 孔隙率

图 12 腐蚀产物浓度及孔隙率变化

Fig.12 Change of concentration of corrosion product and porosity

3.2.3 腐蚀深度

采用激光共聚焦显微镜对 2A12/TC4 偶合体系不同腐蚀时间下的腐蚀深度进行测量,阳极金属表面划分 5 个区域,每个区域取 3 个腐蚀深度值,取 5 个区域各自腐蚀深度最大值的平均值。图 13 为试验与模拟结果的对比。

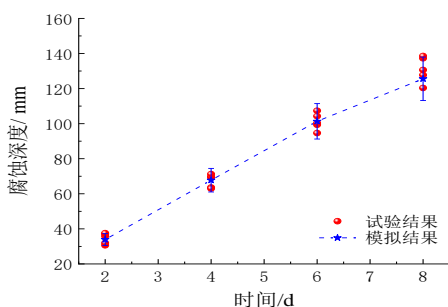


图 13 腐蚀深度对比

Fig.13 Comparison of corrosion depth

3.2.2 腐蚀产物及孔隙率

腐蚀过程中 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 浓度上升速率随腐蚀时间增加逐渐放缓,如图 12(a)所示。在腐蚀 8 d 时其浓度为 $6 \times 10^{-6} \text{ mol/m}^3$ 。 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 在液相中的饱和浓度^[24]为 $1 \times 10^{-6} \text{ mol/m}^3$,当电解质溶液中的浓度大于此值时, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 会快速地形核生长,发展为固态的 $\text{Al}(\text{OH})_3$,堆积在电极表面,使得电极表面的腐蚀进程减缓。由图 12(b)中腐蚀产物的孔隙率可以表明,在离子交换界面处,随着腐蚀时间增加,腐蚀产物孔隙率由 0.8 逐渐降低至 0.2,极大地影响了物质交换过程。

经对比发现 2A12/TC4 偶合体系中腐蚀深度前 6 d 呈现线性增长的趋势,到腐蚀 8 d 时腐蚀深度增长速度明显减缓,考虑腐蚀产物影响下的电偶腐蚀仿真模型的计算结果与试验结果吻合良好,试验值均落在模拟结果的 10% 误差范围内。

4 结论

(1) 2A12/TC4 偶合体系在盐雾腐蚀环境中,2A12 铝合金腐蚀明显,TC4 钛合金表面依旧呈现金属光泽。2A12 铝合金表面腐蚀产物呈现粗糙起伏的灰褐色。 Al_2O_3 、 AlOOH 、 AlCl_3 及 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 等产物阻碍了腐蚀介质与基体之间的电极反应,腐蚀速率由 1.99 mm/a 逐渐降低至 0.97 mm/a 。

(2) 电化学测试表明,在 2A12/TC4 偶合体系中,2A12 铝合金作为腐蚀阳极存在,腐蚀电流密度由 $2.01 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ 降低至 $1.17 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$,耐腐蚀性逐

渐提高。腐蚀产物逐渐致密、变厚,有效阻止了带电粒子的扩散,因而其电荷转移电阻由 $2100 \Omega/\text{cm}^2$ 增加至 $6903 \Omega/\text{cm}^2$ 。

(3)腐蚀产物影响下的 2A12/TC4 腐蚀仿真模型结果表明,在腐蚀过程中,随着腐蚀产物浓度的逐渐增加,产物孔隙率由 0.8 逐渐降低至 0.2,极大地阻碍了离子的扩散和迁移过程,因而其电解质电位、电解质电流密度逐渐降低,双金属间的电偶效应减小。由腐蚀深度测量与模拟结果可知,试验值均落在模拟结果的 10% 误差带内。

参考文献

- [1] 王成尧. 歼教七型飞机用材分析[J]. 材料工程, 1990 (5): 49-51.
- [2] 王强, 付杰斌, 张伟. 机身框与长桁、蒙皮的连接形式研究[J]. 教练机, 2019(2): 64-68.
- [3] 崔常京, 史洪微, 倪波, 等. 严酷环境中飞机异种材料连接结构的防腐蚀措施[J]. 腐蚀与防护, 2021, 42(12): 55-59.
- [4] Young P S. Modeling and analysis for atmospheric galvanic corrosion of fasteners in aluminum[D]. Ohio: University of Akron, 2015.
- [5] 陈群志, 鞠明, 余文波, 等. 严酷环境下飞机外场腐蚀防护对策与措施[J]. 装备环境工程, 2017, 14(3): 1-7.
- [6] 陈群志, 程宗辉, 席慧智, 等. 飞机铝合金结构连接部位的腐蚀行为[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2007 (6): 334-337.
- [7] 王晴晴, 上官晓峰. 7050 铝合金在海洋大气中的接触腐蚀防护研究[J]. 材料导报, 2013, 27(8): 109-116.
- [8] Srinivasan R, Hihara L H. Utilization of hydrophobic coatings on insulative skirts to attenuate galvanic corrosion between mechanically-fastened aluminum alloy and carbon-fiber reinforced polymer-matrix composites[J]. Electrochemistry Communications, 2016, 72: 96-99.
- [9] Mehner A, Hehl V A, Zoch H W. Galvanic corrosion of aluminum wrought alloys in integral hybrid components with carbon fiber reinforced plastics(CFRP) and titanium [J]. Materials and Corrosion, 2018, 69(5): 648-660.
- [10] Pan Y C, Wu G Q, Cheng X, et al. Galvanic corrosion behaviour of carbon fibre reinforced polymer/magnesium alloys coupling[J]. Corrosion Science, 2015, 15: 6379-6385.
- [11] Yin Z F, Yan M L, Bai Z Q, et al. Galvanic corrosion associated with SM 80SS steel and Ni-based alloy G3 couples in NaCl solution[J]. Electrochimica Acta, 2008, 53: 6285-6292.
- [12] Zhang Y, Chen Y L, Fan W J, et al. Study on the galvanic corrosion of aluminum alloy single bolted lap joints in simulated atmospheres[J]. Materials and Corrosion, 2017, 17: 1107-1115.
- [13] 李一, 林德源, 陈云翔, 等. 2A12-T4 铝合金在盐雾环境下的腐蚀行为与腐蚀机理研究[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2016, 28(5): 455-460.
- [14] Du S, Zhang Y A, Yan L Z, et al. Microstructure and surface of 2A12 aluminum alloy clad with pure aluminum after solution treatment[J]. Rare Metals, 2021, 40(10): 2937-2946.
- [15] Wang B B. Atmospheric corrosion of aluminum alloy 2024-T3 exposed to salt lake environment in western China[J]. Corrosion Science, 2012, 59: 63-70.
- [16] 李涛, 李晓刚, 董超芳, 等. Cl 含量对 2A12 铝合金初期腐蚀行为的影响[J]. 北京科技大学学报, 2009, 12(31): 1576-1582.
- [17] 张腾, 何宇廷, 高潮, 等. 2A12-T4 铝合金长期大气腐蚀损伤规律[J]. 航空学报, 2015, 36(2): 661-671.
- [18] Huang H L. Effects of direct current electric field on corrosion behavior of copper, Cl ion migration behavior and dendrites growth under thin electrolyte layer[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2014, 24(1): 285-292.
- [19] Xiao K, Yi P, Yan L D, et al. Corrosion behavior of silver-plated circuit boards in a simulated marine environment with industrial pollution[J]. Materials, 2017, 10 (7): 762-768.
- [20] 陈跃良, 张杨广, 卞贵学, 等. 2A12 铝合金不同阳极氧化膜在 NaCl 溶液中的电化学演变[J]. 表面技术, 2020, 49(9): 348-331.
- [21] Rubio M, Lara M, Ocon P, et al. Effect of posttreatment on the corrosion behavior of tartaric-sulphuric anodic films[J]. Electrochimica Acta, 2009(54): 4789-4800.
- [22] Yin L T, Li W C, Wang Y C, et al. Numerical simulation of micro-galvanic corrosion of Al alloys: effect of density of $\text{Al}(\text{OH})_3$ precipitate[J]. Electrochimica Acta, 2019, 324: 13847-13858.
- [23] 李晓刚, 柳伟, 齐小龙. 一种可控液膜厚度的薄液膜腐蚀电化学测试装置及方法: CN 105954187B[P]. 2019-2-15.
- [24] 殷利涛. 微孔电沉积与微区电偶腐蚀过程的有限元数值仿真研究[D]. 北京: 北京科技大学, 2018