

碳纤维环氧复合材料腐蚀行为的研究

Study on the Corrosion Behavior of Graphite
Epoxy Composite Materials

陆 峰^{1,2}, 张晓云², 汤智慧², 钟群鹏¹, 曹春晓²

(1 北京航空航天大学, 北京 100083;

2 北京航空材料研究院, 北京 100095)

LU Feng^{1,2}, ZHANG Xiao-yun², TANG Zhi-hui²,

ZHONG Qun-peng¹, CAO Chun-xiao²

(1 Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100083, China;

2 Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China)

摘要:采用电化学测试、腐蚀失重测量和 SEM 表面微观分析等试验方法,研究了碳纤维环氧复合材料浸泡在腐蚀介质中,由于腐蚀介质的存在和作用,对碳纤维环氧复合材料腐蚀行为的影响;同时对偶接了 LY12CZ 铝合金的碳纤维环氧复合材料也进行了腐蚀浸泡对比试验。结果表明,碳纤维环氧复合材料在 3.5%NaCl 腐蚀介质中,由于氧扩散的作用,开路电位需要近 10h 才能达到平衡,其腐蚀电位较正,树脂及树脂与纤维界面对腐蚀介质的吸湿,导致复合材料本身腐蚀增重。浸泡 1464h 后碳纤维环氧复合材料的表面微观形貌变化不大;在同样的浸泡条件下,偶接了 LY12CZ 铝合金对碳纤维环氧复合材料的腐蚀行为基本没有影响。

关键词:腐蚀行为;碳纤维环氧复合材料;浸泡腐蚀

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381 (2004) 04-0016-04

Abstract: Electrochemical test, weight loss and SEM morphology were used to study the corrosion behavior of graphite epoxy composite materials (GECM), electrochemical and immersion corrosion test were conducted in 3.5% NaCl solution. The corrosion behavior of GECM coupled with the LY12CZ aluminum alloy was also observed in immersion test. The results show that open-circuit potential of GECM was more positive because the slow diffusion rate of oxygen and could reach equilibrium potential until about 10h immersion. Absorption of corrosion media made the weight gain of GECM. The surface morphology of GECM did not changed greatly after 1464h immersion corrosion. The corrosion behavior of GECM was not affected basically by galvanic corrosion between LY12CZ aluminum alloy and GECM.

Key words: corrosion behavior; graphite epoxy composite materials; immersion corrosion

随着飞机性能的不断提高,先进复合材料的应用受到越来越多的重视,它已由小型、简单的次承力构件发展到大型、复杂的主承力构件,从单一的结构件发展到结构/吸波、结构/透波、结构/防弹等多功能一体化结构。目前,先进复合材料在直升机上的用量已达到结构重量的 70%~80%,在先进战斗机上的用量是结构重量的 30%~40%。先进复合材料将成为 21 世纪航空结构件的支柱性材料^[1,2]。

碳纤维环氧复合材料 (Graphite Epoxy Composite Materials, GECM) 是目前飞机制造中主要使用的结构材料,其在使用过程中可能会遇到各种使用环境,如温度、湿度、雨雪和阳光等,它们都可能引起碳纤维环氧复合材料的退化和变质,通常也称为腐蚀。碳纤维是由不完全石墨结晶沿纤维轴向排列的一

种多晶的无机非金属材料,由于碳纤维独特的结构和电化学性能,其电极电位较正,由其组成的碳纤维复合材料在一般腐蚀环境中呈惰性^[3-5]。

本工作主要通过测量 T300/5222, T300/648 两种碳纤维环氧复合材料和 T300 高强度碳纤维在 3.5%NaCl 腐蚀介质中的腐蚀电位和极化曲线,分析了其电化学腐蚀行为。同时,将 T300/5222 碳纤维环氧复合材料和与 LY12CZ 铝合金偶接后的 T300/5222 碳纤维环氧复合材料,在 3.5%NaCl 腐蚀介质中,室温条件下全浸腐蚀一定时间后,测量 T300/5222 碳纤维环氧复合材料的重量变化并观察其微观组织及形貌,研究碳纤维环氧复合材料的腐蚀机理和行为,同时对复合材料与 LY12CZ 铝合金偶接后,由于电偶腐蚀的作用对复合材料腐蚀行为的影响也进

行了初步的讨论。

1 实验方法

1.1 实验材料

碳纤维环氧复合材料是由北京航空材料研究院研制生产的 T300/5222 和 T300/648, 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, 试样表面分别用 400 号、600 号水砂纸打磨, 去掉表面树脂层, 露出碳纤维, 丙酮清洗除油, 热风吹干, 放入干燥器中待用。

研究中采用的碳纤维为 T300 高强度碳纤维。

1.2 实验方法

开路电位的测量, 将碳纤维环氧复合材料放入 3.5%NaCl 腐蚀介质中, 不需要使用恒电位仪, 试样不短接, 直接记录电位随时间的变化曲线, 测量时间为 24h。

腐蚀电化学测试采用 M378 腐蚀电化学测量系统。辅助电极为铂电极, 参比电极为饱和甘汞电极; 扫描速度为 0.2mV/s。

开路电位和极化曲线的测量均在室温下进行。

按照 GB10124—88^[6]进行全浸腐蚀试验, 腐蚀介质为 3.5%NaCl 水溶液 (室温), pH 值调节至 6.4~7.2, 将 T300/5222 与偶接 LY12CZ 铝合金的 T300/5222 碳纤维环氧复合材料分别浸泡到腐蚀介质中, 一定周期后取出称重, 测量 T300/5222 碳纤维环氧复合材料的重量变化^[7]。

应用 SEM 技术观察 T300/5222 碳纤维复合材料的外观形貌与组织。

2 实验结果与讨论

2.1 开路电位的测量结果

室温下测量碳纤维环氧复合材料在 3.5%NaCl 腐蚀介质中的开路电位, 结果如图 1 所示。试验初期碳纤维环氧复合材料的开路电位变化较大, 大约经过 10h 后才开始趋于稳定。

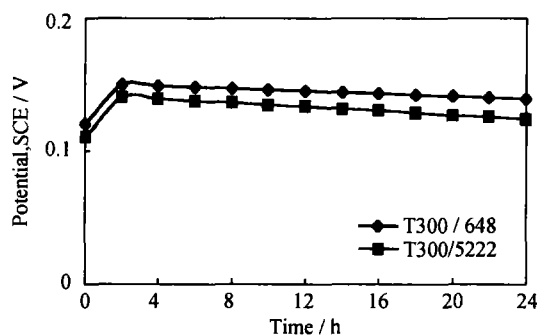


图 1 复合材料的电位-时间关系曲线

Fig. 1 Potential-time curves of GECM

比较 T300/5222, T300/648 碳纤维环氧复合材料的开路电位可以看出, T300/648 的开路电位要稍高一些, 尽管它们采用的碳纤维均为 T300, 但由于树脂体系的不同和制造工艺的差别, 两种材料的表面状态有所不同, 影响了氧在其上的吸附, 因而两种复合材料的开路电位也有所不同。

2.2 复合材料的极化曲线测量与分析

T300/5222, T300/648 两种碳纤维环氧复合材料和 T300 碳纤维, 在 3.5%NaCl 腐蚀介质中极化曲线及试验结果见表 1 和图 2。从表 1 的结果可以看出, 两种复合材料与 T300 碳纤维的腐蚀电位和腐蚀速率有所不同, 其影响因素较为复杂, 与复合材料、碳纤维的表面状况、树脂基体、碳纤维与基体的界面有关。腐蚀电位为正值, 表明其与电位较负的金属偶接时, 复合材料与碳纤维易形成腐蚀电偶对的阴极, 偶接的金属形成电偶对的阳极, 由于电偶腐蚀的作用, 导致金属的腐蚀速率大大加快。表 1 所示的复合材料与碳纤维的腐蚀速率, 并不代表复合材料与碳纤维在 3.5%NaCl 腐蚀介质中的溶解速率, 其表面腐蚀速率主要表示其上电子交换数量的多少。复合材料与碳纤维表面主要存在以氧的还原反应为阴极过程的腐蚀, 吸氧腐蚀的氧还原过程可以在电位比较正的条件下进行, 氧的去极化腐蚀比氢去极化腐蚀更为普遍。

表 1 复合材料的电化学测量结果

Table 1 The result of electrochemical measurement for composite materials

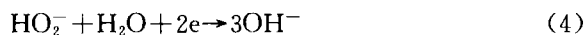
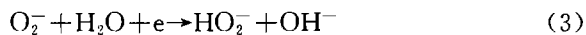
Sample	Corrosion potential /mV	Corrosion rate / ($\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$)
T300/5222	111	0.02174
T300/648	369	0.02548
T300	238	0.04132

图 2 分别给出了 T300/5222, T300/648 碳纤维环氧复合材料和 T300 碳纤维的极化曲线, 从图中可以看出, 在 3.5%NaCl 腐蚀介质中, 三种材料的极化曲线差别不大, 由于树脂基体不导电, 电子交换和反应只发生在碳纤维表面, 三种材料的反应载体均为 T300 碳纤维, 其反应历程和机理是基本一致的。

碳纤维环氧复合材料在腐蚀介质中, 碳纤维是电子导电相, 腐蚀介质是离子导电相, 对于 T300/5222, T300/648 两种碳纤维环氧复合材料, 在电极表面, 碳纤维作为阴极, 碳纤维环氧复合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:



该反应可能分为下列几个基本步骤:



碳纤维表面电极反应过程十分复杂,且这些氧还原反应都为 O_2 浓差控制,反应速率受溶解 O_2 扩散到碳纤维表面的过程控制,并经过吸附过程,最终参与电极反应,所以开路电位需要较长时间才能稳定。

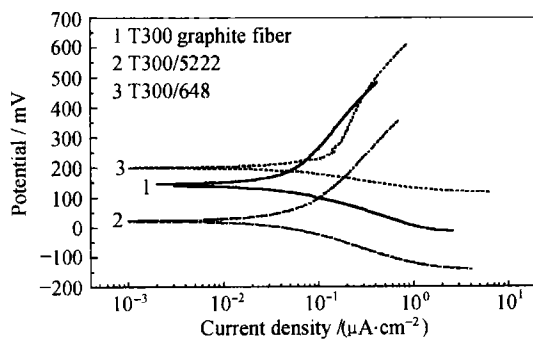


图2 碳纤维环氧复合材料和碳纤维在 3.5%NaCl 溶液中的极化曲线

Fig. 2 Polarization curve for GECM and graphite fiber in 3.5%NaCl solution

2.3 全浸腐蚀试验后重量变化及腐蚀形貌分析

T300/5222 碳纤维环氧复合材料浸泡到 3.5% NaCl 腐蚀介质中进行全浸试验的结果见表 2。全浸 240h 有非常微量的失重,由于重量变化极小,可认为重量基本无变化,全浸腐蚀进行到 778h 和 1464h 后, T300/5222 碳纤维环氧复合材料增重明显,且随试验时间延长重量增加明显。复合材料增重的主要原因是腐蚀介质对复合材料有一定的浸蚀作用,使复合材料树脂基体的大分子发生溶胀,并沿树脂/碳纤维界面渗入,影响碳纤维与树脂界面的结合强度。碳纤维环氧复合材料在腐蚀介质的作用下,性能会有一定程度的下降,主要是通过树脂基体、碳纤维和它们之间的界面腐蚀破坏而表现出来。碳纤维环氧复合材料本身的腐蚀机理比较复杂,同一时间内有多种影响因素作用于复合材料表面及界面。

从表 2 中还可以看到,与 LY12CZ 铝合金偶接的 T300/5222 碳纤维环氧复合材料全浸 240h, 778h 和 1464h 重量变化与不偶接的复合材料变化趋势一致,且在同一个数量级内。与不偶接铝合金的复合材料比较,在碳纤维环氧复合材料与铝合金形成的电偶对中铝合金为阳极,碳纤维环氧复合材料为阴极,铝合金的腐蚀速率被大大加快,碳纤维环氧复合材料的腐蚀往往很小或完全不腐蚀。

表 2 全浸不同时间后复合材料的质量变化

Table 2 Mass change of different immersion corrosion time

Sample		T300/5222	T300/5222
Condition		No couple	Couple with LY12CZ
Average mass loss /mg	240h	0.08	0.30
	778h	-3.62	-3.60
	1464h	-7.27	-6.15
Average mass loss rate / (mg · m ⁻² · h ⁻¹)	240h	1.48 × 10 ⁻⁴	5.56 × 10 ⁻⁴
	778h	-2.07 × 10 ⁻³	-2.07 × 10 ⁻³
	1464h	-2.21 × 10 ⁻³	-1.87 × 10 ⁻³

Note: subtractive data in table 2 indicate mass increase

用 SEM 扫描电镜观察两种条件下的复合材料表面腐蚀的微观形貌基本没有区别,图 3-5 分别是 T300/5222 碳纤维复合材料全浸腐蚀 240h, 778h 和 1464h 后的腐蚀形貌,碳纤维环氧复合材料表面形貌基本完好,无腐蚀现象发生,表面树脂破碎的原因是由于砂纸打磨,露出碳纤维,使电偶腐蚀作用更为明显,试验数据再现性好。

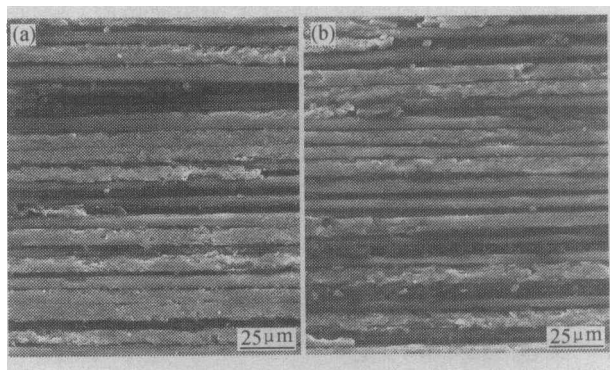


图3 T300/5222 复合材料 240h 浸泡后的外观形貌

(a) T300/5222 复合材料;

(b) 与 LY12CZ 铝合金偶接的 T300/5222 复合材料

Fig. 3 The morphology of T300/5222 composites after 240h immersion test (a) T300/5222 composites;

(b) coupled with LY12CZ aluminum alloy

碳纤维环氧复合材料的腐蚀可分为化学腐蚀和物理腐蚀^[8]。化学腐蚀是由于腐蚀介质及环境的化学反应使树脂产生的化学键断裂。本文中碳纤维环氧复合材料的吸湿主要是物理腐蚀, NaCl 腐蚀介质通过表面、界面的吸附、扩散和吸收进入复合材料内部,使其发生增重,引起碳纤维复合材料性能的变化,腐蚀介质进入复合材料后,产生聚集,使树脂溶胀,导致界面承受横向的拉应力,使界面结合力降低,影响复合材料性能,这一过程主要是物理作用过程。

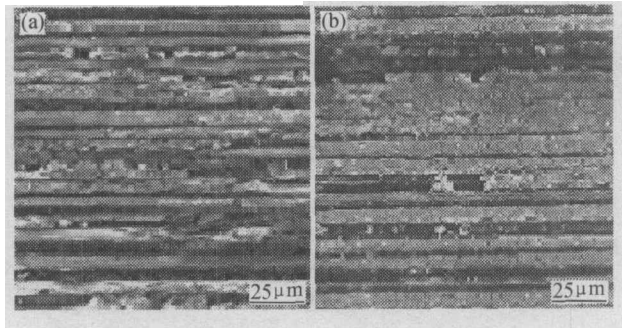


图4 T300/5222 复合材料 778h 浸泡后的外观形貌
(a) T300/5222 复合材料;

(b) 与 LY12CZ 铝合金偶接的 T300/5222 复合材料
Fig. 4 The morphology of T300/5222 composites after
778h immersion test (a) T300/5222 composites;
(b) coupled with LY12CZ aluminum alloy

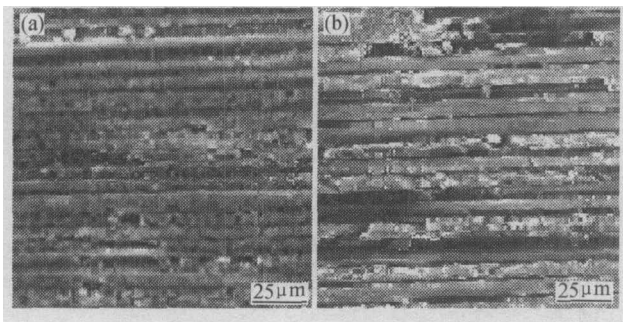


图5 T300/5222 复合材料 1464h 浸泡后的外观形貌
(a) T300/5222 复合材料;

(b) 与 LY12CZ 铝合金偶接的 T300/5222 复合材料
Fig. 5 The morphology of T300/5222 composites after
immersion test (a) T300/5222 composites;
(b) coupled with LY12CZ aluminum alloy

3 结论

(1) 碳纤维环氧复合材料开路电位较正, 且需要经过较长的时间才能达到平衡。

(2) 复合材料表面自身腐蚀速率极小, 主要是提供阴极还原反应和电子交换的场所。

(3) 表面微观结构与形貌分析表明, 全浸腐蚀条件下, 碳纤维复合材料基本未受到腐蚀, 碳纤维复合材料与铝合金偶接后, 电偶腐蚀的作用对碳纤维复合材料的腐蚀影响不大。

参考文献

- [1] 中国航空研究院. 复合材料结构设计手册 [M]. 北京: 航空工业出版社, 2001.
- [2] 吴人洁. 复合材料 [M]. 天津: 天津大学出版社, 2000.

- [3] B A Miller. The Galvanic Corrosion of Graphite Epoxy Composites Materials Coupled with Alloys [R]. AD-A019 322, 1975.
- [4] F Lu, Q P Zhong and C X Cao. Galvanic Corrosion and Protection of GECM/LY12CZ Couples under Different Atmospheric Exposure Conditions [J]. ACTA METALLURGICA SINICA (English Letter), 2003, 16 (1): 41-45.
- [5] R BROWN, T J Rockett. Blistering of Graphite/Polymer Composites Galvanically Coupled with Metals in Sea Water [R]. AD-A272 773, 1993.
- [6] GB10124-88, 金属材料实验室均匀腐蚀全浸试验方法 [S].
- [7] 孙跃, 胡津. 金属腐蚀与控制 [M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 2003.
- [8] P A Schweitzer. Corrosion Engineering Handbook [M]. New York: Marcel Dekker Inc, 1996.

基金项目: 国家重点基础研究发展规划项目 (G1999065004)

收稿日期: 2004-02-10; 修订日期: 2004-03-10

作者简介: 陆峰 (1965-), 男, 研究员, 从事金属腐蚀与防护研究工作, 联系地址: 北京 81 信箱 5 分箱 (100095)。

* * * * *

(上接第 15 页)

terization of insulin-loaded poly (isobutylcyanoacrylate) nanocapsules obtained by interfacial polymerization [J]. Inter J Pharm, 1999, 183: 63-66.

- [7] Lu Ze, Bei Jianzhong, Wang Shenguo. A method for preparation of polymeric nanocapsules without stabilizer [J]. J Controlled Release, 1999, 61: 107-112.
- [8] Cho J-S, Kwon, Cho C-G. Microencapsulation of octadecane as a phase-change material by interfacial polymerization in an emulsion system [J]. Colloid Polymer Sci, 2002, 280: 260-266.
- [9] Kim J, Cho G. Thermal storage/release durability, and temperature sensing properties of thermostatic fabrics treated with octadecane-coating microcapsules [J]. Textile Res J, 2003, 72 (12): 1093-1098.
- [10] Lee, Won-Mok. Microcapsule containing phase change material and article having same [P]. WO, 02/053370, 2002.
- [11] Yamagishi Y, Sugeno T, Ishige T, et al. An evaluation of microencapsulated PCM for use in cold energy transportation medium [J]. IEEE, 1996: 2077-2083.
- [12] Bryant Y G. Melt spun fibers containing microencapsulated phase change material [J]. HTD-Vol 363/BED-Vol 44, 1999.
- [13] Mahnke H, Kreibichl G, Weber H, et al. Manufacture of resilient foams based on a melamine-formaldehyde condensate [P]. US, 4334971, 1982.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (50073015)

收稿日期: 2003-05-29; 修订日期: 2003-12-18

作者简介: 樊耀峰 (1979-), 男, 硕士研究生, 材料学专业, 联系地址: 天津工业大学功能纤维研究所 (300160)。