

# 抽油杆用 CF/VE 复合材料的电化学腐蚀行为

Electrochemical Corrosion Behavior of Carbon Fiber/ Vinyl

Ester Resin Composites Used for Sucker Rods

周同悦<sup>1</sup>, 于运花<sup>1</sup>, 陈伟明<sup>1</sup>, 杨小平<sup>1</sup>, 顾雪林<sup>2</sup>, 常德友<sup>2</sup>

(1 北京化工大学 碳纤维及复合材料研究所, 北京 100029;

2 胜利石油管理局 工程机械总厂, 山东 东营 257061)

ZHOU Tong-yue<sup>1</sup>, YU Yun-hua<sup>1</sup>, CHEN Wei-ming<sup>1</sup>,

YANG Xiao-ping<sup>1</sup>, GU Xue-lin<sup>2</sup>, CHANG De-you<sup>2</sup>

(1 Institute of Carbon Fiber and Composites, Beijing University of

Chemical Technology, Beijing 100029, China; 2 General Engineering Machinery

Factory of Shengli Petroleum Administration, Dongying 257061, Shandong, China)

**摘要:** 通过模拟抽油杆在井下作业的腐蚀条件, 研究了抽油杆用碳纤维/ 乙烯基酯树脂复合材料(CF/VE) 在 65℃ 3% (质量分数) 的 NaCl 溶液中的电化学腐蚀状态, 进行了与抽油杆接头合金的偶合实验, 并结合湿热老化行为分析了偶合作用对于复合材料的吸湿性、静态和动态力学性能的影响。结果表明, CF/VE 复合材料在极化体系中会在其表面发生阴极吸氧反应和以 OH<sup>-</sup> 浓度为主要影响因素的阳极反应。偶合作用对于复合材料的影响主要在于其对复合材料吸湿性的轻微促进, 以及由 OH<sup>-</sup> 对复合材料界面的破坏作用所导致的复合材料相关性能的下降。

**关键词:** 碳纤维; 乙烯基酯树脂; 复合材料; 电化学; 腐蚀

中图分类号: TB332 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2006) 05-0007-05

**Abstract:** The electrochemical corrosion behavior of carbon fiber/vinyl ester resin composite (CF/VE), which was used for sucker rods in the oil field, was studied under the simulated service conditions in the oil field (3% (mass fraction) NaCl aqueous solution immersion at 65℃). Galvanic corrosion experiment between the CF/VE composite and the alloy used as joints linking the composite sucker rods and metal suckers was performed. Meanwhile, the effect of galvanic corrosion on the absorption behavior and the static and dynamic mechanical properties of the CF/VE composite was investigated. The results show that in a polarization system, there will be a cathode reaction of oxygen absorption on the surface of the composite and an anode reaction which is mainly depended on the concentration of the hydroxyl (OH<sup>-</sup>). A slight acceleration of the absorption behavior of the CF/VE composite is caused by the galvanic corrosion. In addition, the galvanic corrosion results in more decrease in the interlaminar shear strength (ILSS) and flexural strength of the CF/VE composite because of the occurrence of hydroxyl at the interface of the CF/VE composite.

**Key words:** carbon fiber; vinyl ester resin; composite; electrochemistry; corrosion

碳纤维/ 乙烯基酯树脂(CF/VE) 复合材料以其优异的力学性能和耐化学腐蚀性而被成功用作石油开采用的碳纤维连续抽油杆<sup>[1,2]</sup>。该抽油杆的优势之一在于连续长度(1000~ 3000m)下仅有上下两个楔形金属接头<sup>[3]</sup>, 并能显著降低金属抽油杆的活塞效应。但是, 该抽油杆在服役过程中, 长期处于大量地层水及原油的浸泡中, 与金属接头接触会发生由湿、热、化学介质等因素导致的湿热老化以及电化学腐蚀。因此, 碳纤维抽油杆材料本身及其连接复合材料的金属接

头的长期耐用性评价研究将是确定碳纤维连续抽油杆推广应用的关键。

碳纤维抽油杆材料本身在湿、热、化学介质等因素下的老化行为已进行了前期研究<sup>[4,5]</sup>, 而对于碳纤维复合材料连续抽油杆杆体与金属接头接触存在的电化学腐蚀报道较少。复合材料电化学腐蚀的相关研究表明<sup>[6~9]</sup>, 电化学腐蚀会使复合材料出现结晶、水疱等表观腐蚀, 进而导致其力学性能下降。

本工作模拟了抽油杆在井下作业时温热的微酸

性腐蚀性盐介质,对抽油杆用 CF/VE 复合材料进行了开路电位和极化曲线的测试,并进行了复合材料与金属偶合的全浸腐蚀实验,分析了偶合作用对复合材料的吸湿、静态及动态力学性能的影响,确定了该腐蚀环境下影响 CF/VE 复合材料性能的主要腐蚀因素。

## 1 实验

### 1.1 实验材料

碳纤维, AS-4C (12K), 美国 HEXCEL 公司生产; 乙烯基酯树脂, HETRON922, 苯乙烯 45% (质量分数), 美国亚什兰公司生产; 叔丁基过氧化苯甲酸酯 (Tc), 天津阿克苏诺贝尔过氧化物公司生产; 过氧化甲乙酮, 浙江黄岩化学厂; 抽油杆接头用 20CrMo 合金, 胜利油田工程机械总厂提供。

### 1.2 制样方法

采用模压方法制备复合材料试样, 将碳纤维丝束涂胶并给予一定的张力, 在层压模具中按照 80℃/1h + 120℃/2h + 150℃/1h 的条件加压固化(其中碳纤维体积分数为 60%), 用作电极的复合材料样条末端留有未浸胶纤维当作导电材料。

用于开路电位及偶合测试的复合材料用砂纸打磨, 去掉其表面树脂层, 露出碳纤维, 丙酮清洗, 烘干; 用于极化曲线测试的电极四周用环氧树脂包覆, 只留端面用作研究表面; 合金样条用砂纸打磨, 去掉表面氧化膜, 丙酮清洗, 烘干。

### 1.3 测试方法及仪器

测量开路电位: 将复合材料试样放入 65℃ 3% (质量分数, 下同) NaCl 水溶液 (pH 值 6.5~7) 中, 用万用表记录复合材料的电位 (SCE), 记录其变化曲线; 极化曲线测试在 Potentionstat/Galvanostat Model 263A 测试系统下进行, 其中辅助电极为铂电极, 参比电极为饱和甘汞电极, 工作电极为复合材料电极; 测定复合材料吸湿率: 间隔一定时间取出浸泡试样, 称取质量, 并计算其吸湿率  $M_t = \frac{W_t - W_i}{W_i} \times 100\%$ , 其中  $W_i$  为浸泡前样条的质量,  $W_t$  为浸泡一定时间后样条的质量; 复合材料的层间剪切强度 (ILSS) 和弯曲性能分别按照 ASTM D2344-84 和 ASTM D-790-00, 在 INSTRON-1121 型万能材料试验机上测得; 动态热力学分析采用美国流变公司生产的 DMTA 型动态力学热分析仪, 频率为 1Hz, 升温速率为 5℃/min; 在扫描电镜 (Stereoscan 250MK3 型, 英国剑桥) 下观察材料表面形貌。

## 2 结果与讨论

### 2.1 CF/VE 复合材料开路电位的测量

图 1 所示为 CF/VE 复合材料在 65℃ 3% NaCl 溶液介质中的电位随时间的变化。实验初期复合材料的开路电位快速上升, 之后逐渐下降, 约 10h 后趋于平衡, 稳定电位约为 210mV (SCE)。而抽油杆接头合金 20CrMo 在相同条件下电位很快达到平衡, 其稳定电位为 -687mV (SCE)。可见, CF/VE 复合材料的开路电位 (也称自腐蚀电位) 相对较正, 本身较耐蚀, 呈开路状态时不易受到电化学腐蚀。当它与电位较负的金属偶合时, 会加剧阳极金属的反应, 从而加速金属的老化进程<sup>[7]</sup>。

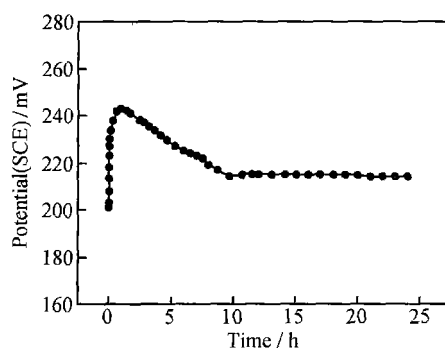


图 1 CF/VE 复合材料的电位-时间关系曲线

Fig. 1 Potential-time curve of CF/VE composite

### 2.2 CF/VE 复合材料极化曲线分析

CF/VE 复合材料在 65℃ 3% NaCl 溶液介质中的极化曲线如图 2 中曲线 1 所示。为了分析该体系中所发生的极化反应, 同时进行了 T300 碳纤维在 65℃ 3% NaCl 溶液中以及 CF/VE 复合材料在 65℃ 蒸馏水中的极化曲线测量, 实验结果见图 2 和表 1。

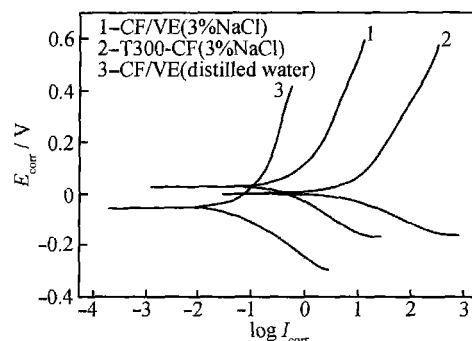


图 2 三种不同体系的极化曲线

Fig. 2 Polarization curves of three different systems

可以看出, 体系 2 的电流密度明显高于体系 1, 说明碳纤维的电化学活性明显强于 CF/VE 复合材料。这是因为复合材料表面为绝缘树脂层, 对复合材料表

表 1 CF/VE 复合材料的电化学参数

Table 1 Electrochemical parameters for CF/ VE composite

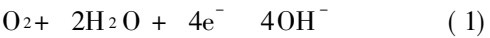
System	Sample	$I_{corr}/(\mu A \cdot cm^{-2})$	$E_{corr}/V$	$B_a/V$
1	CF/VE(3% NaCl)	1.1102	0.0334	0.4959
2	T 300-CF(3% NaCl)	9.1241	0.0069	0.4172
3	CF/VE(distilled water)	0.6657	- 0.0551	0.7831

Note:  $I_{corr}$ — corrosion current density;  $E_{corr}$ — corrosion potential;  $B_a$ — anodic Tafel slop

面的电子交换起阻碍作用;而纯碳纤维较其他非金属材料具有较高的电导率,当它与高电导率的电解液作用时,就会显示出其半金属性,是复合材料表面发生电化学反应的主要因素。

此外,体系 3 的阳极塔菲尔斜率,即极化率较大,极化不易发生,体系 1 的阳极极化曲线的极化率较小,极化相对容易发生。而两种体系的差异只在于电解质不同:3% NaCl 溶液中电离度大,其中的  $OH^-$  较水中的  $OH^-$  更易移动到电极表面,使得电极表面富  $OH^-$ ,极化率小,因此发生反应更为容易;而尽管水中的  $OH^-$  很富有,但其电离度小,一旦电极表面的  $OH^-$  参与反应被消耗,新的  $OH^-$  从溶液中扩散相对困难,表现为反应阻力大,极化率大。该体系的阳极极化过程受多种因素控制,情况十分复杂,但通过上述实验现象可以判断,该体系的阳极极化反应中  $OH^-$  离子浓度为反应中的一个主要因素。

该体系的阴极极化反应主要是溶解氧的还原过程<sup>[10]</sup>,复合材料只是为溶解氧提供一个反应载体,本身并不参加反应,其反应式为:



该还原过程有两种可能的发生途径:过氧化物的吸附

和直接的电荷交换<sup>[9, 11, 12]</sup>。这两种途径往往同时进行,进入溶液的过氧化物的量取决于电极条件及电解液的性质。

2.3 CF/VE 复合材料耦合状态下的吸湿特性

将 CF/VE 复合材料及其与 20CrMo 合金样条耦合后分别全浸于 65℃ 3% NaCl 溶液介质中,观察其吸湿行为变化,所得结果示于图 3。从图 3 可以看出,耦合与未耦合复合材料的吸湿趋势一致,吸湿初期吸水率均与  $t^{1/2}$  呈线性,后期吸水率增加变缓并最终趋于平衡,符合 Fick 第二定律。不过,耦合样条的吸湿速度在吸湿后期较未耦合样条稍快,其最终的平衡含湿量与未耦合样条相比略微增高。

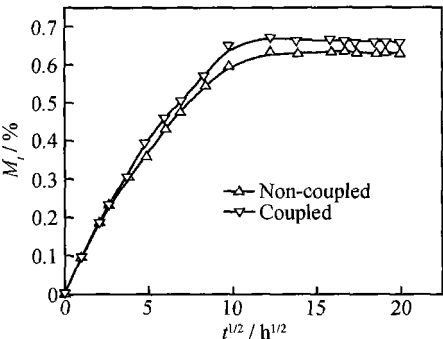


图 3 耦合与未耦合的复合材料在 65℃ 3% NaCl 溶液中的吸湿曲线  
Fig. 3 Moisture absorption curves of coupled and non-coupled CF/VE composites in 3% NaCl aqueous solution at 65℃

此外,按照文献[4]中的公式计算耦合与未耦合的复合材料样条的吸湿参数,结果列于表 2。可以看出,两种状态下材料的吸湿速率常数、扩散系数及平衡含湿量均在同一个数量级内,耦合作用对于复合材料的吸湿行为有轻微的促进作用。

表 2 耦合与未耦合复合材料的吸湿参数

Table 2 Moisture parameters of coupled and non-coupled CF/VE composites

Sample	Moisture absorption velocity constant / $s^{-1/2}$	Diffusion coefficient / $(mm^2 \cdot s^{-1})$	Equilibrium moisture content / %
Coupled	$1.0830 \times 10^{-5}$	$2.1137 \times 10^{-6}$	0.6600
Non-coupled	$1.0605 \times 10^{-5}$	$2.2173 \times 10^{-6}$	0.6310

2.4 CF/VE 复合材料耦合状态下的静态力学性能

图 4 为耦合与未耦合的 CF/VE 复合材料全浸于 65℃ 3% NaCl 溶液介质达 240h 后的层间剪切强度(ILSS)、弯曲强度以及弯曲弹性模量保留率的示意图。随着其吸湿达到平衡,其性能保留率也趋于平衡<sup>[4, 5]</sup>。与未耦合的 CF/VE 复合材料的性能比较可知,耦合状态下 CF/VE 复合材料最终的弯曲弹性模量几乎不变化,但其层间剪切强度和弯曲强度均有不同程度的下降,耦合的复合材料层间剪切强度和弯曲强度的保留率分别为 49.6% 和 47.7%,而未耦合的

复合材料分别为 56.42% 和 56.9%,分别下降了 6.82% 和 9.2%。

未耦合的全浸复合材料的性能变化是由于介质通过裂纹、界面等途径进入复合材料内部,发生基体溶胀并塑化、界面脱粘以及基体、界面的形貌变化引起的,为单纯的物理腐蚀过程。而在耦合体系中,除了存在未耦合条件下的湿热老化外,还存在电化学腐蚀行为,在复合材料表面发生反应(1)所示的吸氧反应,生成的  $OH^-$ ,使复合材料周围溶液的 pH 值升高,而在偏碱性介质中,复合材料容易发生下列水解

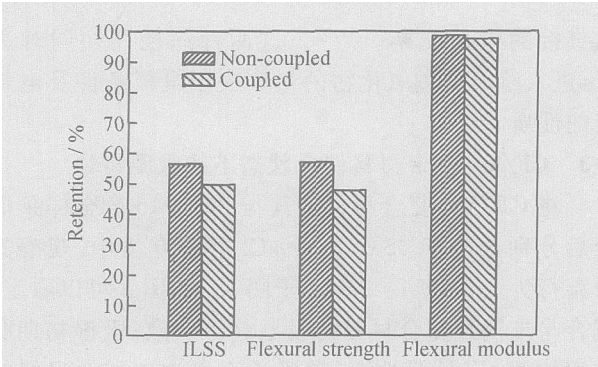


图 4 耦合与未耦合的复合材料的静态力学性能保留率  
Fig. 4 Static mechanical property retentions of coupled and non-coupled CF/VE composites

反应:

$R_1COOR_2 + OH^- \rightarrow R_1COO^- + R_2OH$  (2)  
使 CF/VE 复合材料发生降解,破坏其界面粘接性,导致其性能下降。因此,在同样的腐蚀介质下,耦合了金属的复合材料较未耦合复合材料的性能下降较明显。可见,复合材料与金属相互偶合作用,在加速金属腐蚀的同时,也会加剧破坏复合材料的性能。

全浸腐蚀对于复合材料性能产生的影响,可以通过由扫描电镜获得的材料表面的微观信息获得解释。图 5 为经过打磨的复合材料腐蚀前后表面的 SEM 照片,与老化前复合材料试样的表面形态相比(图 5a),全浸及耦合后的试样表面明显发生树脂脱落,纤维与树脂基体间出现明显缝隙。这是由于水浸入复合材料,使基体溶胀塑化并扩散至界面,并使界面发生脱粘,从而降低了纤维与基体之间的应力传递,导致 ILSS 和弯曲强度的下降。

2.5 CF/VE 复合材料耦合状态下的动态热力学分析

动态热力学分析反映了在强迫振动下材料的弹性模量  $E'$  和损耗模量  $E''$  随温度的变化情况,可以用于测试材料的玻璃化温度  $T_g$  以及高温下的力学性能。

CF/VE 复合材料在未浸泡、全浸 240h 以及耦合全浸 240h 下的储能模量( $E'$ )和内耗( $\tan \delta$ )随温度的变化示于图 6。可以看出,三者的玻璃态和高弹态储能模量均相差不大,但是玻璃化转变温度( $T_g$ )(内耗峰值对应温度)存在明显的差别。与未浸泡的复合材料的  $T_g$  (137.62℃)相比,耦合(123.48℃)和未耦合全浸复合材料(127.08℃)的  $T_g$  分别下降了 14.14℃ 和 10.54℃。

这是由于水扩散进入树脂基体,起了增塑剂的作用,使基体大分子溶胀,分子之间距离增大,破坏了分子链间的范德华力和氢键,使分子链的运动能力增强,导致  $T_g$  下降;而耦合试样的下降幅度更为明显,

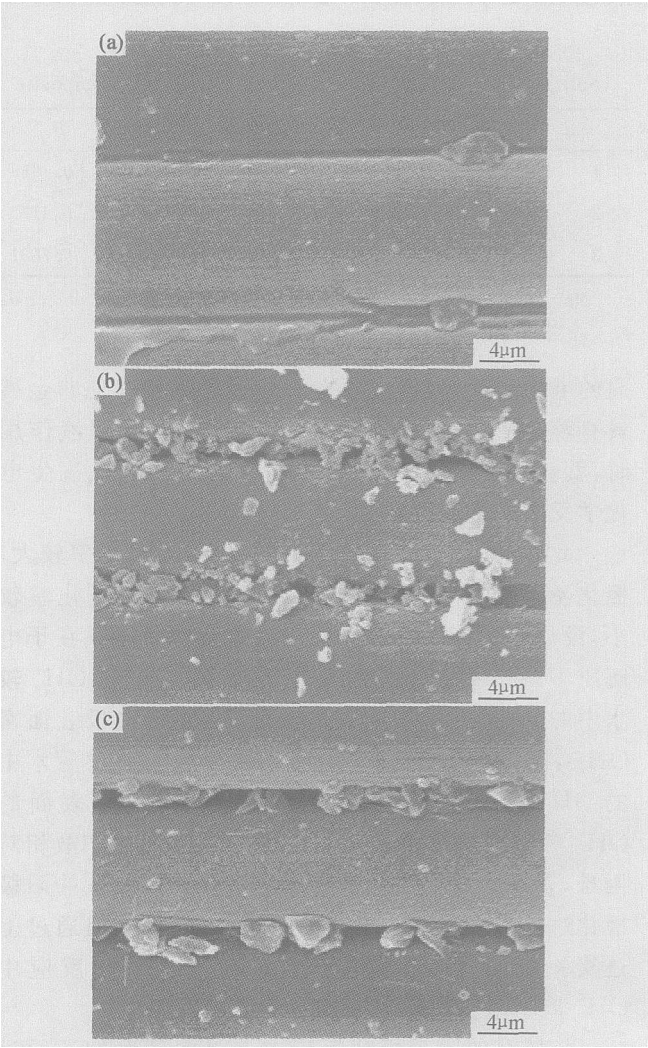


图 5 CF/VE 复合材料的表面形貌  
(a) 浸泡前; (b) 浸泡 240h; (c) 耦合浸泡 240h  
Fig. 5 The SEM micrographs of CF/VE composites  
(a) before immersion; (b) after immersion for 240h; (c) after immersion with coupled for 240h

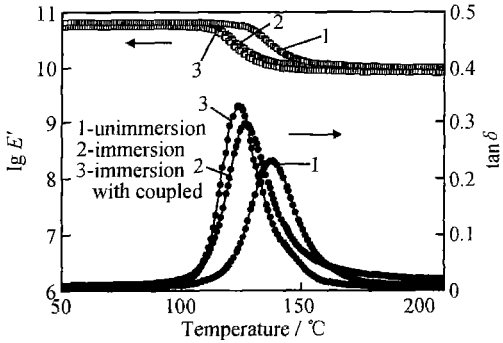


图 6 耦合与未耦合的复合材料的动态热力学性能对比  
Fig. 6 DMTA of coupled and non-coupled CF/VE composites

这是由于吸湿量的大小会影响分子链间结合力的破坏程度的大小,从而影响  $T_g$  的下降幅度,这与上述的吸湿行为相对应。

此外,由图 6 看出,CF/VE 复合材料经过偶合和未偶合全浸后,其内耗较未浸泡试样分别升高 0.0976 和 0.0646。这是因为水浸入复合材料,由于树脂与碳纤维的吸湿性差异,在界面处产生内应力,从而导致界面脱粘与开裂<sup>[13]</sup>。这样脱粘的纤维和基体之间的摩擦导致材料损耗的提高;同时,界面的破坏程度不同,损耗的增加幅度也不同。偶合条件下内耗峰峰值升高更为明显,说明其界面破坏较严重,这与层间剪切强度的分析结果相对应。

### 3 结论

(1) CF/VE 复合材料在 65℃ 3% NaCl 溶液中的开路电位较正,开路状态下不易受到电化学腐蚀;在极化状态下,阴极反应为碳纤维复合材料表面的吸氧反应,而阳极反应与电解质溶液中的  $\text{OH}^-$  浓度有关。

(2) 抽油杆用 CF/VE 复合材料在 65℃ 3% NaCl 溶液中,与金属偶合后的吸湿行为和未偶合复合材料的类似,均符合 Fick 定律,但平衡吸湿量略有增加,从而导致复合材料的  $T_g$  略微下降。

(3) 在模拟抽油杆服役的腐蚀环境下,与抽油杆接头合金的偶合作用对于 CF/VE 复合材料的性能影响主要在于其表面发生吸氧腐蚀产生的  $\text{OH}^-$  对基体和界面产生的破坏,从而导致剪切和弯曲强度比未偶合复合材料的略有下降,而内耗略微增加。

#### 参考文献

- [1] 杨小平,李鹏,王成忠,等. 乙烯基酯树脂基碳纤维连续抽油杆的研制[J]. 石油机械, 2003, 31(4): 35–38.
- [2] 胜利石油管理局工程机械总厂,北京化工大学. 纤维增强复合材料连续抽油杆及其制备方法[P]. 中国专利: 02117884. 4, 2003–

12–17.

- [3] 胜利石油管理局工程机械总厂,北京化工大学. 纤维增强复合材料连续抽油杆接头[P]. 中国专利: 02235734. 3, 2003–12–17.
- [4] 王莉莉,于运花,杨小平,等. 抽油杆用 CF/VE 拉挤复合材料在盐溶液中的老化机理[J]. 北京化工大学学报, 2004, 31(2): 31–35.
- [5] 王莉莉,杨小平,于运花,等. 湿热环境对抽油杆 CF/VE 拉挤复合材料的影响[J]. 复合材料学报, 2004, 21(3): 131–136.
- [6] 陆峰,汤智慧,张晓云. 先进复合材料的腐蚀及与金属偶接的相容性原则[J]. 装备环境工程, 2004, (8): 26–29.
- [7] TUCKER W C, BROWN R. Corrosion between a graphite/polymer composite and metals [J]. Journal of Composite Materials, 1990, 24(1): 92–102.
- [8] TUCKER W C, BROWN R. Blister formation on graphite/polymer composites galvanically coupled with steel in seawater [J]. Journal of Composite Materials, 1989, 23(4): 389–395.
- [9] SLOAN F E, TALBOT J B. Corrosion of graphite-fiber reinforced composites I – galvanic coupling damage [J]. Corrosion, 1992, 48(10): 830–838.
- [10] 陆峰,张晓云,汤智慧,等. 碳纤维环氧复合材料腐蚀行为的研究[J]. 材料工程, 2004, (4): 16–19.
- [11] YEAGER E, MOLLA J A, GUPTA S. The electrochemistry of carbon[M]. New York: the Electrochemical Society, 1984.
- [12] KINOSHITA K. Carbon electrochemical and physicochemical properties[M]. New York: Wiley-Interscience, 1988.
- [13] ERNEST G W. Polymer matrix composites: moisture effects and dimensional stability [M]. New York: VCH Publishers Inc, 1990. 279–323.

基金项目: 国家 863 资助项目 (2001AA335030, 2004AA33G140); 中石化 2003 年度重点资助项目 (P03066)

收稿日期: 2005-06-13; 修订日期: 2006-03-07

作者简介: 周同悦 (1980–), 女, 硕士研究生, 主要从事碳纤维树脂基复合材料方面的研究, 联系地址: 北京化工大学 34 号信箱 (100029)。

(上接第 6 页)

解温度,高速均质剪切的热分解温度较高;偶联剂表面处理法则降低了复合材料的热分解温度。

#### 参考文献

- [1] FANG T, SHIMP D A C Y A N. Poly ate esters: science and applications [J]. Prog Polym Sci, 1995, 20(1): 61–118.
- [2] IAN HAMERTON, JOHN N HAY. Recent developments in the chemistry of cyanate ester [J]. Polymer International, 1998, 47: 465–473.
- [3] 陈祥宝. 先进树脂基复合材料的发展[J]. 航空材料学报, 2000, 20(1): 46–54.
- [4] 吴唯,徐种德. 纳米刚性微粒与橡胶弹性微粒同时增强增韧聚丙烯的研究[J]. 高分子学报, 2000, (1): 99–104.
- [5] RONG Min-zhi, ZHANG Ming-qu, ZHENG Yong-xiang. Improvement of tensile properties of nano-SiO<sub>2</sub>/PP composites in relation to percolation mechanism[J]. Polymer, 2001, 42: 3301–3304.

- [6] 王相田,胡黎明,顾达,等. 超细颗粒分散过程分析[J]. 化学通报, 1995, (5): 13–17.

- [7] 吴人洁. 高聚物的表面与界面[M]. 第 1 版. 北京: 科学出版社, 1998. 299–301.
- [8] 张彦奇,华幼卿. LLDPE/纳米 SiO<sub>2</sub> 复合材料的力学性能和光学性能研究[J]. 高分子学报, 2003, (5): 683–687.
- [9] 罗忠富,黄锐. 无机纳米粒子填充聚合物的研究进展[J]. 功能高分子学报, 1998, 11(4): 555–560.
- [10] AKATSU KA M, TAKEZAWA Y, AMAGI S. Influences of inorganic fillers on curing reactions of epoxy resins initiated with a boron trifluoride amine complex[J]. Polymer, 2001, 42: 3003–3007.

基金项目: 陕西省自然科学基金资助项目 (N4CS0003)

收稿日期: 2005-08-08; 修订日期: 2005-12-20

作者简介: 姚雪丽 (1979–), 女, 工学硕士, 主要从事高分子材料的改性研究, 联系地址: 西北工业大学应用化学系 (710072)。