# 飞机用 7B04 铝合金缝隙腐蚀试验及仿真研究

# 王晨光,陈跃良,张勇,卞贵学

(海军航空工程学院 青岛校区,山东 青岛 266041)

摘要:目的 开展飞机用 7B04 铝合金缝隙腐蚀仿真研究,理解缝隙腐蚀机理,找出影响缝隙腐蚀的关键因素。 方法 分析缝隙腐蚀类型,开展缝隙腐蚀试验,建立缝隙腐蚀数学模型,选择合适的边界条件,利用 有限元法进行仿真计算。 结果 缝隙内 pH 值分布计算结果与试验测量值一致,缝隙口与外部液体/大气连 接时,缝隙内溶液分别呈酸性或碱性。缝隙口溶液电势较低,缝隙口附近的铝合金腐蚀较快,含 AI 腐蚀产 物多集中在缝隙口附近。缝隙宽度在 0.1~0.3 mm 范围内变化不影响铝合金腐蚀速率;缝隙深度增加,缝隙 口与底部溶液电势差增大,铝合金腐蚀面积增大,但铝合金最大腐蚀电流密度不变。电位升高,缝隙内铝 合金的腐蚀加剧,电位提高 10 mV,腐蚀 24 h 后缝隙内铝合金界面的腐蚀电流密度增加 59 倍,Al(OH)<sub>2</sub>Cl 的最大浓度为自然电位下的 30 倍。 结论 缝隙腐蚀主要受缝隙外部阴极还原反应影响,电位对铝合金缝隙 腐蚀的影响最大,飞机结构中应避免高电位材料同铝合金直接接触。 关键词: 7B04 铝合金;缝隙腐蚀;数值计算;边界条件

**DOI:** 10.7643/ issn.1672-9242.2017.03.008

中图分类号: TJ04; TG172.2 文献标识码: A

文章编号: 1672-9242(2017)03-0039-08

# Crevice Corrosion Experiment and Simulation Study of 7B04 Aluminum Alloy for Aircraft

WANG Chen-guang, CHEN Yue-liang, ZHANG Yong, BIAN Gui-xue (Qingdao Branch, Naval Aeronautical Engineering Institute, Qingdao 266041, China)

**ABSTRACT: Objective** To develop the crevice corrosion simulation study of 7B04 aluminum alloy for aircraft, understand the mechanism of crevice corrosion, and find out key factors affecting crevice corrosion. **Methods** Types of crevice corrosion were analyzed, crevice corrosion tests were developed, a mathematical crevice corrosion model was established, proper boundary conditions were selected, and simulating calculation was performed with the finite element method. **Results** The calculation result of pH value distribution in the crevice was consistent with test measurement value, and when crevice mouth communicated with external liquid/atmosphere, the solution in the crevicewas in acidic or in alkaline respectively. The solution at the crevice mouth was relatively low in potential, the aluminum alloy near the crevice mouth corrosion rate of the aluminum alloy was not affected by change of the crevice width in the range of 0.1~0.3 mm; if the depth of the crevice was increased, the solution potential difference between the crevice mouth and the bottom was increased, the corrosion area of the aluminum alloy was increased, but the maximum corrosion current density of the aluminum alloy was unchanged. If the potential rose, corrosion of the aluminum alloy in the crevice was intensified, the potential was increased by 10 mV, the corrosion current density of aluminum alloy interface in the crevice after 24 h corroding was increased by 59 times, and the maximum concentration of Al(OH)<sub>2</sub>Cl was 30 times that of Al(OH)<sub>2</sub>Cl under natural potential. **Conclusions** Crevice corrosion is mainly affected by cathode reduction reaction

• 39 •

收稿日期: 2016-09-14; 修订日期: 2016-10-10

作者简介:王晨光(1983—),男,山东人,博士研究生,主要研究方向为飞机结构的腐蚀与防护。

outside the crevice. The potential has a maximum influence on crevice corrosion of aluminum alloy. High-potential materials should be prevented from making direct contact with aluminum alloy in the aircraft structure.

KEY WORDS: 7B04 aluminum alloy; crevice corrosion; numerical calculation; boundary condition

飞机结构中存在大量的搭接结构,搭接结构连接 处产生的缝隙容易使腐蚀介质侵入而发生腐蚀。同时 连接孔处一般存在应力集中,在环境和载荷的双重作 用下,搭接结构易发生腐蚀失效并诱发疲劳断裂,飞 机结构中 85%的破坏都发生在构件的连接处<sup>[1]</sup>。对沿 海服役飞机的铝合金搭接结构拆解检查发现<sup>[2]</sup>,虽然 搭接结构外表面光亮无腐蚀痕迹,但其内部搭接面已 是严重腐蚀,说明主要发生了缝隙腐蚀。搭接结构处 发生的缝隙腐蚀具有隐蔽性,难于检测,潜在危险大, 甚至会导致灾难性事故<sup>[3]</sup>,因此开展铝合金搭接结构 的缝隙腐蚀研究具有重要的现实意义。

随着计算机技术和有限元方法的不断发展,考虑 了缝隙内质量守恒与传递、化学反应的缝隙腐蚀模型 理论日臻成熟,近年来成为研究的热点。Engelhardt 等计算了缝隙内的电位及电流密度分布<sup>[4]</sup>,Sun 等<sup>[5]</sup> 研究了缝隙内 pH 值、电位分布随时间的变化,并与 Alavi 的实验数据<sup>[6]</sup>基本吻合。国内的文博和刘冬鹏 等分别预测了稳态下不锈钢的缝隙腐蚀<sup>[7—8]</sup>,结果均 与文献值相近。美军已将缝隙腐蚀模型纳入到其加速 腐蚀专家模拟器(Accelerated Corrosion Expert Simulator, ACES)中<sup>[9]</sup>,由欧洲十个研究所合作开发的 "基于仿真的腐蚀管理"(Simulation Based Corrosion Management, SICOM)计划也包括了缝隙腐蚀仿真模 型<sup>[10]</sup>。

模拟飞机服役过程中缝隙的干湿交替过程,设 计制作缝隙腐蚀模拟件并进行腐蚀试验,建立缝隙 腐蚀数学模型,以电化学试验获得的 7B04 铝合金极 化曲线作为边界条件,采用有限元法对缝隙腐蚀进 行了计算仿真,缝隙内 pH 值分布计算结果与试验测 量数据基本一致。证明了模型的准确性,进一步计 算了缝隙内溶液电势、各物质浓度分布及铝合金界 面腐蚀电流密度,考察了缝隙尺寸及电位对缝隙腐 蚀的影响。

# 1 试验

# 1.1 试验材料

试验选用 7B04 铝合金板材,由东北轻合金有限 责任公司生产,其化学成分(质量分数)为:Zn 5.0%~6.5%,Mg 1.8%~2.8%,Cu 1.4%~2.0%,Fe 0.05%~0.25%,Si 0.10%,Mn 0.2%~0.6%,Cr 0.10%~0.25%,Ni 0.10%,Ti 0.05%,Al 余量。

# 1.2 缝隙腐蚀试验

缝隙内的腐蚀溶液一般来自雨水、凝露及湿气等。雨水、凝露等在飞机机体表面形成连续的薄液层, 在潮湿的大气环境下,水蒸气吸附在机体表面也会形 成一层薄液膜,缝隙内的液体通过缝隙口与外部液膜 相连,如图 1a 所示。阴极反应为缝隙内外的 O<sub>2</sub>和 H<sup>+</sup>的还原反应,阳极反应为发生在缝隙内的铝合金氧 化反应。当机体表面液膜蒸发后,缝隙内液体直接与 大气相连,如图 1b 所示。此时阴阳极反应均发生在 缝隙内,为 O<sub>2</sub>和 H<sup>+</sup>的还原反应和铝合金的氧化反应。



a 缝隙口与外部液体相连

图 1 大气环境下铝合金缝隙腐蚀示意

飞机服役过程中,机体表面不断进行着干湿交替 过程,即图 1a 与图 1b 不断循环,据此设计了缝隙腐 蚀试验。将 7B04 铝合金板和 PVC 板切割加工成尺寸 为 50 mm × 50 mm × 3 mm 的试验件,沿 PVC 试验件 中线等距钻取 9 个直径为 2 mm 的圆孔作为测量孔。 PVC 试验件表面紧密贴合聚乙烯薄膜后与 7B04 试验 件叠放,接触面积为 50 mm × 50 mm。中间用厚度为 0.2 mm 的纸张相隔,缝隙周围用 AB 胶密封,仅留一 个缝隙口,待 AB 胶固化后,抽去纸张,这样就形成 了一个宽度为 0.2 mm,深度为 50 mm 的缝隙,如图 2 所示。



### 图 2 缝隙几何模型

按照上述方法,制备了4个模拟试验件,平分为 2组:一组竖直放置于盐雾箱中,缝隙口朝上,以模 拟缝隙内液体与外界液体相连情况;另一组缝隙内充 满溶液后缝隙口朝上竖直置于大气中,以模拟缝隙内 液体与外界大气相连情况。试验溶液均为 0.6 mol/L 的 NaCl 溶液,温度为 25 ℃。当试验进行至 24 h 和 48 h 时分别取出一个试验件,使用尖头型 pH 计扎穿 聚乙烯薄膜测量不同点的 pH 值。

### 1.3 电化学测试

用直径 30 mm 的 PVC 管将尺寸为 10 mm × 10 mm × 3 mm 的 7B04 铝合金电极固定,预留 100 mm<sup>2</sup> 的测试 面,其余面均用环氧树脂封装。测试面采用水磨砂纸逐 级打磨至 3000 #,经金刚石研磨膏抛光,丙酮和无水乙 醇除油、除水后,放入干燥器备用,采用动电位扫描法 测量极化曲线,扫描速率为 0.1667 mV/s。

电化学测量设备为 PARSTAT 4000 电化学综合测 试仪,电解池均为三电极体系,参比电极为饱和甘汞 电极(Saturated Calomel Electrode, SCE),辅助电极 为铂片电极。

随着反应的进行,缝隙溶液 pH 值发生变化,故测量了 7B04 铝合金在不同 pH 值下的极化曲线。测试溶液为 0.6 mol/L 的 NaCl 溶液,由 NaCl 分析纯及 去离子水配制而成,通过滴加盐酸调节 pH 值来模拟 酸性环境,添加 NaOH 固体颗粒使溶液呈碱性来模拟 碱性环境,测量温度均为 25 ℃。

# 2 仿真模型

### 2.1 几何模型

根据腐蚀试验件设计了二维几何模型,如图 3 所示。缝隙宽度为 W,深度为 L,缝隙下部边界为 7B04 铝合金,上部及右侧底部边界绝缘,左侧缝隙口与外界液体或大气相连。



### 2.2 控制方程

假设在 25 ℃常温下,缝隙内腐蚀介质为 0.6 mol/L的 NaCl 溶液,根据质量守恒,溶液中物质 浓度随时间的变化可由 Nernst-Planck 方程表示:

$$\partial c_i / \partial t = \nabla \cdot N_i + R_i \tag{1}$$

式中: $c_i$ 为第i种离子的浓度, mol/m<sup>3</sup>; t为时间, s;  $N_i$ 为摩尔通量, mol/(m<sup>3</sup>·s);  $R_i$ 为反应速率, mol/(m<sup>3</sup>·s)。缝隙溶液中离子的质量传递有扩散和电 迁移两种方式, 故  $N_i$ 可由方程(2)表示:

$$N_i = -D_i \nabla c_i - z_i F u_i c_i \nabla \phi \tag{2}$$

式中: $D_i$ 为扩散系数, m<sup>2</sup>/s;  $z_i$ 为电荷数; F为 法拉第常数, 96 485 C/mol;  $\varphi$  为溶液电势, V;  $u_i$ 为迁移率, s·mol/kg。可由 Nernst-Einstein 方程计算获得:

$$u_i = RT / D_i \tag{3}$$

式中: *R* 为通用气体常数, 8.314 J/(mol·K); *T* 为 绝对温度, K。由方程(1)、(2)、(3)可导出溶液的电 导率 σ:

$$\sigma = \sum_{i} z_i^2 D_i C_i F^2 / RT \tag{4}$$

由以上公式获得 *i* 个方程, 但是溶液电势 *q* 也是 未知的, 故计算还需要一个方程, 即溶液电中性方程:

$$\sum_{i} z_i c_i = 0 \tag{5}$$

溶液中各带电物质的定向移动产生了电流,净电 流密度可表示为:

$$j = F \sum_{i} z_i N_i \tag{6}$$

式中: *j* 为溶液电流密度, A/m<sup>2</sup>。将(2)式代入(6) 式有:

$$j = F \sum_{i} z_{i} (-D_{i} \nabla c_{i} - z_{i} F u_{i} c_{i} \nabla \phi)$$
<sup>(7)</sup>

结合(3)、(4)两式可将(7)进行变换,获得溶液电势差公式:

$$\nabla \phi = -j/\sigma - \sum_{i} z_{i} D_{i} \nabla c_{i} F/\sigma$$
(8)

# 2.3 电化学反应

7B04 铝合金含有质量分数为 90%左右的 Al,其他元素在铝合金中呈不均匀分布,且大量存在于第二相中<sup>[11]</sup>,加之含量相对较少,故 7B04 铝合金发生阳极反应时,只考虑 Al 的失电子反应:

 $Al \to Al^{3+} + 3e^{-}$  (9) 缝隙内还存在着 O<sub>2</sub>, H<sup>+</sup>的阴极还原反应: O<sub>2</sub> + 2H<sub>2</sub>O + 4e<sup>-</sup> → 4OH<sup>-</sup> (10)

$$O_2 + 2\Pi_2 O + 4O + 4O \Pi$$
(10)

$$2H^2 + 2e^2 \rightarrow H_2 \tag{11}$$

# 2.4 溶液中的化学反应

Al<sup>3+</sup>在 pH 值大于 3 的溶液中与水结合,生成 AlOH<sup>2+</sup>,Al(OH)<sub>2</sub><sup>+</sup>,Al(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>,Al<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub><sup>4+</sup>,Al<sub>3</sub>(OH)<sub>4</sub><sup>5+</sup>, Al(OH)<sub>3</sub>等<sup>[12]</sup>,达到平衡速度较快,生成 AlOH<sup>2+</sup>仅需 1  $\mu$ s的时间即达到平衡,这里只考虑平衡常数  $K \ge -9$ , 反应产物较多的两种反应<sup>[13]</sup>:

$$Al^{3+}+H_2O \rightleftharpoons AlOH^{2+}+H^+, \quad lg K = -4.97$$
(12)  
$$2Al^{3+}+2H_2O \rightleftharpoons Al_2(OH)_2^{4+}+2H^+, \quad lg K = -6.27$$
(13)

Al<sup>3+</sup>和 AlOH<sup>2+</sup>均能与 Cl<sup>-</sup>发生反应,反应方程式 和平衡常数<sup>[13]</sup>如下:

$$Al^{3+} + Cl^- \rightleftharpoons AlCl^{2+}, \quad \lg K = 0.477$$
 (14)

$AIOH^{2+}+CI^{-} \rightleftharpoons AI(OH)CI^{+}$ , $\lg K = 0.516$	(15)
AlCl <sup>2+</sup> 和 Al(OH)Cl <sup>+</sup> 又进一步反应,生成	相对稳
定的 Al(OH) <sub>2</sub> Cl:	
$AlCl^{2+}+2H_2O \rightarrow Al(OH)_2Cl+2H^+$	(16)
$Al(OH)Cl^+ + H_2O \rightarrow Al(OH)_2Cl + H^+$	(17)
Al(OH) <sub>2</sub> Cl 是最初形成的固态物质,能稳;	定大约
3 天左右 <sup>[14]</sup> ,随后形成不稳定的非晶态 Al(OH	[)3, 再
进一步转化为室温下稳定的 α-Al(OH)3 和 γ-A	l(OH) <sub>3</sub>
沉淀。	
$Al(OH)_2Cl+H_2O \rightarrow Al(OH)_3+H^++Cl^-$	(18)
$Al(OH)_3 \rightarrow \alpha - Al(OH)_3$	(19)

- $Al(OH)_3 \rightarrow \gamma Al(OH)_3$

文献[15]显示,在铝合金点蚀坑及缝隙中,腐蚀 溶液一般呈酸性, Al(OH), 的浓度可忽略, 故模型可 不考虑方程(18)--(20)。此外,还应考虑到 H<sub>2</sub>O 的离 解反应:

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$$
,  $\lg K = -14$  (21)

#### 2.5 模型所需参数

该模型包括有方程(12)---(15)及(21)共 5 个平衡反 应, (16)和(17)两个非平衡反应, 共有 Na<sup>+</sup>, Cl<sup>+</sup>等 12 种 物质。25 ℃下,化学反应的动力学常数<sup>[10]</sup>见表 1,12 种物质的电荷数、扩散系数<sup>[16]</sup>及初始浓度见表 2。

表 1 化学反应的动力学	常	数
--------------	---	---

(20)

Prostion	Rate constants		
Reaction	Forward( $k_{\rm f}$ )	Backward( $k_b$ )	
$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$	$2.71 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$	1.5×10 <sup>8</sup> m <sup>3</sup> /(mol·s)	
$Al^{3^+}+H_2O \rightleftharpoons AlOH^{2^+}+H^+$	$1.09 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$	$4.4 \times 10^{6} \text{ m}^{3}/(\text{mol}\cdot\text{s})$	
$2\mathrm{Al}^{3^+}+2\mathrm{H}_2\mathrm{O} \rightleftharpoons \mathrm{Al}_2(\mathrm{OH})_2^{4^+}+2\mathrm{H}^+$	10 <sup>-5</sup> m <sup>3</sup> /(mol·s)	$100 \text{ m}^{6}/(\text{mol}^{2} \cdot \text{s})$	
$Al^{3^+} + Cl^- \rightleftharpoons AlCl^{2^+}$	0.226 m <sup>3</sup> /(mol·s)	$(75 - k_f (C_{\rm Al}^{3+} - C_{\rm AlOH}^{2+}))  {\rm s}^{-1}$	
$AlOH^{2+}+Cl^{-} \rightleftharpoons Al(OH)Cl^{+}$	19 m <sup>3</sup> /(mol·s)	$(5700 - k_f C_{\text{AIOH}}^{2^+}) \text{ s}^{-1}$	
$AlCl^{2+}+2H_2O \rightarrow Al(OH)_2Cl+2H^+$	$4 \times 10^{6} \text{ s}^{-1}$	0	
$Al(OH)Cl^+ + H_2O \rightarrow Al(OH)_2Cl + H^+$	$4 \times 10^{6} \text{ s}^{-1}$	0	

### 表 2 不同物质的电荷数、扩散系数及初始浓度

Species	$Z_i$	$D_i/(10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	Initial concentra- tion/(mol·m <sup>-3</sup> )
Na <sup>+</sup>	1	1.334	600
Cl	-1	2.032	600
$\mathrm{H}^+$	1	9.311	$10^{-4}$
OH	-1	5.273	$10^{-4}$
A1 <sup>3+</sup>	3	0.541	$10^{-6}$
Al(OH) <sup>2+</sup>	2	0.541	$1.07 \times 10^{-7}$
$\mathrm{Al_2(OH)_2}^+$	4	0.541	$5.37 \times 10^{-11}$
AlCl <sup>2+</sup>	2	0.541	0.0018
$AlOHCl^+$	1	0.541	$2.12 \times 10^{-4}$
Al(OH) <sub>2</sub> Cl	0	0.541	$8.05 \times 10^{-9}$
$O_2$	0	1.98	0.258
$H_2$	0	4.87	0

表 1 中 C<sub>Al</sub><sup>3+</sup>和 C<sub>AlOH</sub><sup>2+</sup>分别为 Al<sup>3+</sup>和 AlOH<sup>2+</sup>的浓 度,表2中Al<sup>3+</sup>的初始浓度假设为10<sup>-6</sup> mol/m<sup>3</sup>,其 他含 Al 物质的初始浓度结合表 1 数据计算得出, 方 程(1)中每种物质的反应速率 Ri也由表 1 中的数据计 算获得。

#### 边界条件 2.6

边界条件是影响仿真模型准确性的关键因素,该 模型的边界条件包含了缝隙内铝合金界面上发生的 Al 的阳极氧化反应及  $O_2$ , H<sup>+</sup>的阴极还原反应。试验 进行 24 h 时,测量缝隙内溶液的 pH 值发现,盐雾中 放置的试验件溶液呈酸性, pH 为 4 左右; 空气中放 置的试验件溶液呈碱性, pH 值为 10 左右。故两种情 况下, Al 的阳极反应分别由 pH=4 和 10 时的极化曲 线表示,如图4所示。将从极化曲线中获得的电位与 电流密度关系用分段线性插值函数表示,并以此作为 模型的边界条件。

O<sub>2</sub>, H<sup>+</sup>阴极还原反应的动力学关系式由文献[10]



获得:

$$j_{O_2} = j_{O_2,0} (C_{O_2} / C_{O_2,0}) e^{a_{O_2} F (E - E_{r,O_2})/RT}, \quad E \le E_{r,O_2}$$
(22)

$$j_{H^+} = j_{H^+ 0} (C_{H^+} / C_{H^+ 0}) e^{a_{H^+} r (E - E_{r,H^+}) / K T}, \quad E \le E_{r,0}$$
(23)

式中:  $j_i$ 为电流密度,  $A/m^2$ ;  $j_{i,0}$ 为交换电流密度,  $A/m^2$ ;  $C_i$ 为浓度, mol/m<sup>3</sup>;  $C_{i,0}$ 为初始浓度, mol/m<sup>3</sup>;  $a_i$ 为传递系数; E 为电极电位(vs.SCE), V;  $E_{r,i}$ 为 平衡电位(vs.SCE), V, 各参数的取值见表 3。

表 3 O2和 H<sup>+</sup>阴极还原反应的电化学动力学参数

Materials	$E_{r,i}/V$	$j_{i,0} / (10^{-8} \text{A} \cdot \text{m})$	-2)	$a_i$
O <sub>2</sub>	-0.048	2		-0.5
$H^+$	-0.242	10	-	-0.25
其他边界	界绝缘,即	无电势梯度:		
$n \cdot i = 0$				(24)
缝隙底音	移及铝合金界	早面没有通量,	即无浓周	<b></b> 度梯度:
$n \cdot N_i = 0$				(25)
<b>鋒隙口</b> 》	商休初始浓	<b>主与绛</b> 附内溶	腐致	缝隙□

铝合金接地,即电势为0。

# 3 结果与讨论

### 3.1 缝隙腐蚀仿真模型的试验验证

计算两种情况下,腐蚀进行 24 h 和 48 h 时缝隙 中央截线上的 pH 分布,与试验测量结果做对比,如 图 5 所示。



图 5 缝隙中央截线上 pH 分布的试验数据与仿真结果对比

从图 5 中可以看出,两种腐蚀情况下的缝隙溶液 呈现不同的 pH 分布,缝隙口与液体相连的试验件, 缝隙内溶液呈酸性分布;缝隙口与空气相连的试验 件,缝隙内溶液呈碱性分布。pH 值测量数据与仿真 结果相近且变化趋势相同,证明了缝隙腐蚀仿真模型 的准确性。

# 3.2 缝隙溶液电势及铝合金界面腐蚀电流 密度分布

电化学腐蚀发生后,不仅铝合金/溶液界面形成 电势差,而且由于溶液电阻的存在,缝隙深度方向也 产生电势差,不同时间内的溶液电势分布如图 6 所 示。

从图 6 可以发现, 缝隙口与外界液体相连时, 反应 1 h 溶液电势即达到稳定, 与 48 h 后的溶液电势分 布基本相同;缝隙口与外界大气相连时,反应 1 h 溶 液电势未稳定,缝隙中部电势较高,到 48 h 时电势 趋于稳定。两种情况下缝隙内溶液电势分布均呈现相 同梯度趋势,即缝隙口电势较低。故靠近缝隙口的铝 合金的电极电位(铝合金电势与溶液电势之差)较高, 缝隙内部较低,所以缝隙口附近铝合金腐蚀电流密度 较高,缝隙内部较低,如图 7 所示。

从图 7 还可看出, 缝隙口与空气相连试验件铝合 金腐蚀电流密度较小, 部分区域因电位低作为阴极受 到保护, 其最大值仅为与液体相连试验件的 1/200, 说明缝隙腐蚀主要受外部 O<sub>2</sub>还原反应影响, 缝隙内



图 7 缝隙内铝合金界面上的腐蚀电流密度分布

的  $O_2 和 H^+$ 还原反应对其影响较小。图 8 为缝隙口与 液体相连的试验件缝隙内铝合金界面阴阳极反应总 电流随时间的变化情况,在反应的初始阶段,缝隙内  $O_2$ 阴极反应电流较大,但反应 2 h,  $O_2$ 消耗殆尽后, 其阴极反应电流与 H<sup>+</sup>的基本相同,接近于 0。



图 8 缝隙内铝合金界面上阴阳极电流随时间的变化

将腐蚀 48 h 的试验件拆解检查,结果发现缝隙 口附近的铝合金腐蚀均比缝隙内部严重,放置于盐雾 中的试验件腐蚀较重,而放置于大气中的试验件腐蚀 较轻,如图9所示。与仿真结果一致,进一步验证了 模型的准确性。



a 缝隙口与外部液体相连



b 缝隙口与外部空气相连

图 9 7B04 铝合金缝隙腐蚀形貌

鉴于缝隙腐蚀主要发生在缝隙口与液体相连 的情况下,故下文主要讨论此种情况。

# 3.3 缝隙内物质的浓度分布

缝隙内铝合金界面发生电化学腐蚀, Al 失电子

变为 Al<sup>3+</sup>并向溶液中扩散的同时,溶液中同时进行着 Al<sup>3+</sup>的水解等化学反应及物质的移动,整个过程是动 态的。当腐蚀进行到 24 h 时,缝隙中央截线上含 Al 物质的浓度分布如图 10 所示。由图 7 可知,铝合金 的腐蚀主要集中在缝隙口附近,在溶液电场的作用 下,电化学腐蚀生成的 Al<sup>3+</sup>及其水解产物发生电迁移 和扩散而聚集于缝隙口附近。与生成 Al(OH)<sub>2</sub>Cl 有关 的物质及 Al(OH)<sub>2</sub>Cl 在缝隙口约 7 mm 处浓度达到最 大值,其余含 Al 物质在缝隙口浓度最高。



图 10 后缝隙中央截线上的含 Al 物质浓度分布(24 h)

# 3.4 缝隙尺寸对缝隙腐蚀的影响

缝隙腐蚀通常只发生在几微米至几百微米宽的 缝隙中<sup>[17]</sup>,宽度范围较小。从计算结果来看,在缝隙 深度一定的情况下,缝隙宽度在 0.1~0.3 mm 的范围 内变化,没有改变缝隙内溶液的电势分布及铝合金界 面的腐蚀电流密度分布,但是宽度越大,缝隙内的溶 液含量越多,相应延长了腐蚀时间。

缝隙深度的增加使缝隙口与缝隙底部溶液电势 差加大,如图 11 所示。接地的缝隙口铝合金电位未 变,故其最大腐蚀电流密度不变,而缝隙底部的铝合 金因电位更负而受到保护。缝隙深度的增加同时使铝 合金腐蚀面积增大,单位时间内生成的腐蚀产物 Al(OH)<sub>2</sub>Cl增加,如图 12 所示。



图 11 不同缝隙深度下缝隙口与底部溶液电势差

# 3.5 电位对缝隙腐蚀的影响

飞机结构材料种类繁多,铝合金可能会与其他高

电位金属搭接发生缝隙腐蚀,此时铝合金作阳极电位 升高。图 13 为在深度 5 mm 的缝隙中,电位分别升 高 5,10 mV 后铝合金界面腐蚀电流密度的分布(腐 蚀时间:24 h)。可以看出,铝合金电位升高后,其 腐蚀电流密度大大增加,电位升高 10 mV 后的最大 腐蚀电流密度增加 59 倍。

铝合金电位升高引起的腐蚀电流密度增加导致 腐蚀产物 Al(OH)<sub>2</sub>Cl 浓度的快速增加,如图 14 所示。 电位升高 10 mV 后, Al(OH)<sub>2</sub>Cl 的最大浓度为原来自 然电位下的 30 倍(腐蚀时间为 24 h)。



图 11 不同缝隙深度下缝隙口与底部溶液电势差



图 12 不同缝隙深度下缝隙溶液中 Al(OH)<sub>2</sub>Cl 含量



图 13 不同电位下缝隙内铝合金界面电流密度分布(24 h)



图 14 不同电位下缝隙中央截线上的 Al(OH)<sub>2</sub>Cl 浓度分布(24 h)

# 4 结论

 1)缝隙口与外部液体相连时,缝隙内溶液呈酸 性分布;缝隙口与外部大气相连时,缝隙内溶液呈碱 性分布。两种情况下缝隙内 pH 值分布计算结果与试 验测量结果相一致,证明了仿真模型的准确性。

2)缝隙腐蚀主要受缝隙外部阴极还原反应影响, 缝隙内的 O<sub>2</sub>和 H<sup>+</sup>还原反应对其影响较小,缝隙口溶 液电势较低,缝隙口附近的铝合金界面腐蚀较快,与 试验件腐蚀形貌相一致。

3)在溶液电场的作用下,含 Al 物质多集中于缝隙口附近,腐蚀 24 h 后,参与生成 Al(OH)<sub>2</sub>Cl 的物质 及 Al(OH)<sub>2</sub>Cl 在缝隙口约 7 mm 处浓度达到最大值, 其余含 Al 物质在缝隙口处浓度最高。

4) 缝隙宽度通常为几微米至几百微米宽, 能产 生毛细作用而使液体进入缝隙并滞留其中, 宽度在 0.1~0.3 mm 范围内变化不影响缝隙内铝合金的腐蚀 速率。缝隙深度的增加使缝隙口与底部溶液电势差增 大,同时使铝合金腐蚀面积增大, 单位时间内生成的 腐蚀产物 Al(OH)<sub>2</sub>Cl 增加, 但铝合金最大腐蚀电流密 度不变。

5)电位对缝隙腐蚀的影响最大,电位升高,缝隙内铝合金的腐蚀加剧,Al(OH)<sub>2</sub>Cl的生成速率加快, 电位提高 10 mV,腐蚀 24 h 后缝隙内铝合金界面的 腐蚀电流密度增加 59 倍,Al(OH)<sub>2</sub>Cl 的最大浓度为自 然电位下的 30 倍。

### 参考文献:

- [1] 中国特种飞行器研究所.海军飞机结构腐蚀控制设计 指南[M].北京:航空工业出版社,2005.
- [2] 谭晓明,陈跃良,段成美.飞机结构搭接件腐蚀三维裂 纹扩展特性分析[J]. 航空学报,2005,26(1):66—69.
- [3] 陈跃良, 金平, 林典雄, 等. 海军飞机结构腐蚀控制及 强度评估[M]. 北京: 国防工业出版社, 2007.
- [4] ENGELHARDT G R, MACDONALD D D. Possible Distribution of Potential and Corrosion Current Density Inside Corroding Crevices[J]. Electrochimica Acta, 2012, 65(65): 266–274.
- [5] SUN W, WANG L, WU T, et al. An Arbitrary Lagrangian–Eulerian Model for Modelling the Time-dependent Evolution of Crevice Corrosion[J]. Corrosion Science, 2014, 78(1): 233–243.
- [6] ALAVI A, COTTIS R A. The Determination of pH, Potential and Chloride Concentration in Corroding Crevices on 304 Stainless Steel and 7475 Aluminium Alloy[J]. Corrosion Science, 1987, 27(5): 443—451.
- [7] 刘冬鹏, 王亚飞, 程光旭, 等. 奥氏体不锈钢缝隙腐蚀

的数值模拟研究[J]. 腐蚀与防护, 2012(S1): 72-76.

- [8] 文博. 循环水中不锈钢缝隙腐蚀数值模拟研究[J]. 广州化工, 2016(3): 95—97.
- [9] SAVELL C T, HANDSY I C, AULT P, et al. Accelerated Corrosion Expert Simulator(ACES)[C]// Department of Defense Corrosion Conference. Washington D C, 2009.
- [10] DEROSE J A, SUTER T, HACK T, et al. Aluminum Alloy Corrosion of Aircraft Structures: Modelling and Simulation[M]. Great Britain: WIT Press, 2013.
- [11] 李志辉, 熊柏青, 张永安, 等. 7B04 铝合金预拉伸厚板的 微 观 组 织 与 性 能 [J]. 稀 有 金 属, 2007, 31(4): 440—445.
- [12] FOLEY R T, NGUYEN T H. The Chemical Nature of Aluminum Corrosion[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1982, 129(1): 673—679.

- [13] BAES C F, MESMER R F. The Hydrolysis of Cations[M]. New York: Wiley & Sons Inc, 1976.
- [14] TURNER R C, ROSS G J. Conditions in Solution during the Formation of Gibbsite in Dilute Al Salt Solutions 4 Effect of Cl Concentration and Temperature and a Proposed Mechanism for Gibbsite Formation[J]. Canadian Journal of Chemistry, 2011, 48(5): 723—729.
- [15] KAI P W. Local Chemistry and Growth of Single Corrosion Pits in Aluminum[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1990, 137(10): 3010–3015.
- [16] GUSEVA O, SCHMUTZ P, SUTER T, et al. Modelling of Anodic Dissolution of Pure Aluminium in Sodium Chloride[J]. Electrochimica Acta, 2009, 54(19): 4514–4524.
- [17] 陶春虎. 紧固件的失效分析及其预防[M]. 北京: 航空 工业出版社, 2013.