

## 环境效应与防护

# 飞机用铝合金腐蚀行为和腐蚀预测 研究现状及问题分析

卞贵学, 陈跃良, 张勇, 王晨光, 王安东

(海军航空大学 青岛校区, 山东 青岛 266041)

**摘要:** 针对不同的航空铝合金结构及部位, 从腐蚀机理、腐蚀行为和腐蚀预测技术三方面较为系统地分析了研究现状及进展。在此基础上, 明确了航空铝合金腐蚀预测技术需要进一步研究的问题, 分别为飞机结构表面腐蚀环境的确定问题, 材料在海洋大气环境下腐蚀电化学性能的准确测量问题, 腐蚀预测模型的选取问题。

**关键词:** 飞机; 铝合金; 腐蚀; 预测

**DOI:** 10.7643/issn.1672-9242.2018.05.011

**中图分类号:** TJ04; TG172      **文献标识码:** A

**文章编号:** 1672-9242(2018)05-0048-08

## Research Status and Problems Analysis on Corrosion Behavior and Corrosion Prediction of Aircraft Aluminum Alloy

BIAN Gui-xue, CHEN Yue-liang, ZHANG Yong, WANG Chen-guang, WANG An-dong  
(Naval Aeronautics University Qingdao Branch, Qingdao 266014, China)

**ABSTRACT:** According to the aviation aluminum alloy structure with different parts, the research status and progress were analyzed systematically from three aspects: corrosion mechanism, corrosion behavior and corrosion prediction technology. On this basis, the paper made clear further problems need to be further studied on the corrosion prediction technology for the aluminum alloy of airplane: determination of surface corrosion environment for aircraft structure, accurate measurement of electrochemical properties on material corrosion in Marine atmosphere environment and selection of corrosion prediction model.

**KEY WORDS:** aircraft; aluminum alloy; corrosion; prediction

铝合金因其低密度和高强度而成为现役飞机结构的主要材料, 虽然在我国新研飞机中, 钛合金和复合材料的比例有所上升, 但铝合金的用量仍高达 60%~65%。铝合金作为一种钝性金属, 其表面覆盖有一层钝化膜, 经阳极氧化厚度可达 100  $\mu\text{m}$  以上, 有着较好的耐腐蚀性能, 但海洋大气环境富含的  $\text{Cl}^-$  会破坏铝合金表面的钝化膜, 导致腐蚀的发生。对海洋大气环境下服役飞机局部环境的调研发现, 飞机铝合

金结构的位置不同, 其腐蚀环境也不同, 腐蚀类型和腐蚀机理也不同。图 1 中, I 区位于结构底部, 易于积水, 溶液  $\text{NaCl}$  浓度大, 导致电导率高, 铝合金发生全浸于溶液中的电化学腐蚀。III 区位于结构顶部, 积水概率低, 铝合金主要发生大气腐蚀。II 区位于结构中上部, 有积水的可能性, 铝合金发生大气腐蚀或是溶液中的腐蚀。导致铝合金的腐蚀因素不是单一的, 所以铝合金的腐蚀要考虑多因素的相互作用。

收稿日期: 2018-02-20; 修订日期: 2018-03-03

基金项目: 国家自然科学基金 (51377503)

作者简介: 卞贵学 (1981—), 男, 山东菏泽人, 博士, 主要研究方向为腐蚀防护与控制、结构可靠性等。

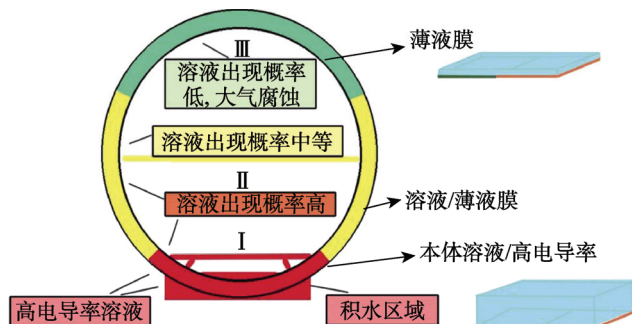


图 1 服役期间飞机结构内部可能出现的腐蚀环境

## 1 铝合金腐蚀机理研究现状

美国 Alcoa 公司开发的 T77 热处理工艺采用三级时效, 第一次实现在不牺牲合金强度的同时满足材料抗腐蚀等性能的目标, 其研发的 7075-T77 合金是第一个真正意义上的 600 MPa 级超高强耐蚀铝合金<sup>[1]</sup>。王珊珊等系统研究了时效处理后的基体、析出相成分及特征微观组织对 7055 和 7N01 铝合金点蚀、应力腐蚀等局部腐蚀性能的影响<sup>[2]</sup>。

第二相与基体之间的成分差异造成了二者之间的电位差, 这是引起铝合金局部腐蚀的主要原因之一, 铝合金中的第二相主要有: S 相 ( $\text{Al}_2\text{CuMg}$ )、 $\theta$  相 ( $\text{Al}_2\text{Cu}$ )、 $\beta$  相 ( $\text{Mg}_3\text{Al}_2$ )、 $\eta$  相 ( $\text{MgZn}_2$ ) 等, 以及工业生产中夹杂的 Fe 元素形成的杂质相  $\text{FeAl}_3$  等<sup>[3-9]</sup>。要明确第二相在铝合金局部腐蚀中起的作用, 必须要理解第二相与基体的电化学性能。Kiran 按照化学计量比铸造 3 合金中的  $\alpha$  相和  $\beta$  相, 开展了相关电化学性能研究<sup>[10]</sup>。

目前, 研究更多的是在金属基体表面进行原位微电化学测量。张平利用扫描开尔文探针力显微镜测量了 7A52 铝合金及焊缝区微米级相  $\text{AlMnFe}$ 、 $\text{AlFeMnSi}$  和  $\text{Mg}_2\text{Si}$  的电位, 结果发现三种相电位均低于基体, 较基体优先发生腐蚀<sup>[11-13]</sup>。瑞士 Suter 等使用微毛细管作电解池制作了微电极测试体系, 进行了高纯铝和超纯铝点蚀萌生的微电化学研究<sup>[14-15]</sup>, 这项技术逐渐成熟, 并为其他研究者所使用。Birbilis 等对铝合金中夹杂相进行了微电化学试验研究和讨论, 观察了 pH 值在第二相溶解过程中起的作用。Fushimi 等用改良的微电极技术揭示了包含铁的多晶材料表面所有方面的腐蚀行为<sup>[16]</sup>。赵贝贝测量了 7B04 铝合金母材及接头表面各微区的开路电位和极化曲线<sup>[17]</sup>。李劲风归纳总结了第二相在铝合金局部腐蚀中的作用机制, 对 S 相 ( $\text{Al}_2\text{CuMg}$ ) 和 T1 相 ( $\text{Al}_2\text{CuLi}$ ) 在铝合金局部腐蚀中的作用提出了不同观点<sup>[18]</sup>。

国内外学者将铝合金的点蚀分为四个阶段<sup>[19-20]</sup>: 铝合金表面钝化膜在第二相等夹杂物处比较薄弱,  $\text{Cl}^-$  优先吸附在钝化膜薄弱或划伤破损处, 这是点蚀

的第一步;  $\text{Cl}^-$  使该处钝化膜的溶解速度远高于没有  $\text{Cl}^-$  吸附的表面, 第二相或其边缘铝合金基体以及其他钝化膜破损处率先发生腐蚀, 即点蚀萌生阶段; 在点蚀电位以下, 点蚀处的钝化膜可能修复发生再钝化使腐蚀点消失, 新的点蚀在其他地方形成或是原点蚀继续长大, 这是点蚀的过渡阶段, 即亚稳态点蚀; 超过点蚀电位后,  $\text{Cl}^-$  在电场作用下向钝化膜表面聚集, 钝化膜加速溶解, 点蚀稳定扩展。点蚀坑形成后, 蚀坑周围铝合金表面上新的点蚀生成和消失, 活动就停止或大为减弱。若第二相沉淀析出在晶界, 因电位差导致第二相或其周围基体优先腐蚀形成闭塞区域(类似于微小的蚀坑), 随着反应的进行, 闭塞区 pH 值降低, 促使附近的亚晶界溶解, 进而形成连续的晶间腐蚀<sup>[21-22]</sup>。另外, 晶界构成物与晶格本体之间的电位差和击穿电位差也是导致晶间腐蚀的原因之一<sup>[23]</sup>。铝合金加工过程中, 拉长的晶粒和晶界电偶腐蚀形成的腐蚀通路是晶间腐蚀向剥蚀发展的两个条件, 腐蚀产物的堆积又为剥蚀的沿晶界扩展提供了推动力, 产生“楔入效应”形成张应力, 使得失去结合力的晶粒向上撬起, 造成未腐蚀的金属表层的开裂和剥落, 产生剥蚀。点蚀和晶间腐蚀是铝合金常见的局部腐蚀类型, 二者的萌生均与电位差有关, 都牵扯到微观层面的电偶腐蚀, 铝合金的电化学行为实际上是其表面所有腐蚀微电池电化学性能的宏观反映。如果说点蚀和晶间腐蚀是铝合金在某种腐蚀介质中的本性, 那么飞机结构中常见的电偶腐蚀和缝隙腐蚀等大部分是由于设计和防护措施不当造成的。飞机材料千差万别, 且普遍存在异种金属搭接结构, 加上搭接区域异形结构多, 涂层等防护相对薄弱, 特别容易引发电偶腐蚀和缝隙腐蚀。据统计, 搭接结构分布广泛的机翼、机身长桁、梁缘条及蒙皮等构件成为腐蚀的多发区<sup>[24]</sup>。为此国内外相关科研人员从腐蚀环境、 $\text{Cl}^-$  浓度、表面防护措施、偶接对象等方面出发, 研究了铝合金的电偶腐蚀现象<sup>[25-30]</sup>, 从理论模型、试验方法和缓蚀剂作用等方面研究了铝合金的缝隙腐蚀<sup>[31-34]</sup>。

综上所述, 在分析铝合金腐蚀原因时, 不应将其简单地认定为某一类腐蚀, 应全面地看问题找原因, 腐蚀并不是孤立存在的, 而是相互联系相互作用。

## 2 铝合金大气腐蚀研究现状

20 世纪 60 年代, Tomashov 提出了大气腐蚀速率随金属表面液膜厚度的变化规律<sup>[35]</sup>, 并为其他研究者广泛接受和引用, 如图 2 所示。根据 Tomashov 的理论模型, 大气腐蚀可分为三类: 干大气腐蚀、潮大气腐蚀和湿大气腐蚀, 分别对应图 2 中的 I, II 和 III 区。干大气腐蚀发生在大气湿度特别低的情况下, 液膜厚度小于 10 nm, 金属表面基本无连续的液膜存在, 腐

蚀速率很低。随着大气湿度增加,金属表面液膜厚度增加至约 10 nm~1 μm 之间,形成连续的薄液膜,腐蚀速率急剧增加,此时发生潮大气腐蚀发生。当金属表面液膜厚度为 1 μm~1 mm 时,为湿大气腐蚀。随着液膜厚度的增加, O<sub>2</sub> 通过液膜扩散到金属表面变得困难,为阴极反应控制过程,腐蚀速率相应降低。当液膜厚度大于 1 mm 时,已相当于全部浸在溶液中的腐蚀情况,腐蚀速率基本不变。

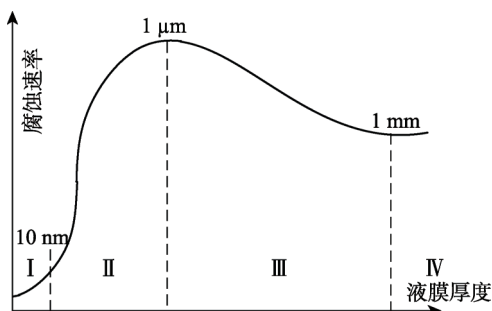


图2 金属腐蚀速率与表面液膜厚度之间的关系

到了 20 世纪 70 年代, Evans 和 Stanners 等分别将电化学方法引入到大气腐蚀研究领域<sup>[36-37]</sup>。之后, Leygraf 等对薄液膜下的金属腐蚀动力学进行了研究<sup>[38]</sup>, Graedel 等提出了大气腐蚀的 GILDES 六体系模型, 将环境气象学研究方法引入到大气腐蚀领域<sup>[39]</sup>。进入 21 世纪的十几年间, 研究人员对铝合金、镁合金和钢等金属大气腐蚀初期的微液滴和薄液膜电化学腐蚀进行了深入的研究<sup>[40-44]</sup>。中国科学院金属所马腾等总结了引发铝合金大气腐蚀的原因及反应机理, 指出了传统的暴晒试验和室内加速试验的不足, 提出原位测量与传统试验相结合有利于大气腐蚀关键过程和腐蚀机理的研究<sup>[45]</sup>。

金属表面的液膜来源于降雨、凝露、雾气以及潮湿空气吸附等, 但对于高湿的海洋大气环境来说, 更为普遍的是潮湿空气在金属表面吸附成膜。当铝合金表面形成连续的薄液膜时, 就开始了电化学腐蚀过程<sup>[45-48]</sup>。薄液膜下电化学性能的测量是研究铝合金大气腐蚀的关键, 薄液膜厚度均在微米级别, 传统的三电极体系无法测量。有学者采用扫描开尔文探针技术 (Scanning Kelvin Probe, SKP) 研究金属在薄液膜下的腐蚀行为<sup>[49-50]</sup>, 但 SKP 技术尚不成熟, 未大面积应用, 且测量过程中探针的振动会使液膜产生对流效应, 加速 O<sub>2</sub> 在液膜中的扩散, 影响测量的准确性<sup>[51]</sup>。陈素晶制作的大气腐蚀电化学测量装置利用镜头纸在铝合金表面形成一层薄液膜, 并以镜头纸厚度来代表液膜厚度<sup>[52]</sup>。Palani 等利用 Nusselt 竖壁膜状凝结理论制作了薄液膜电化学测量装置, 用于测量铝合金和复合材料间电偶电流, 液膜厚度由光谱探测器实时测量, 但该装置无法安装对电极和参比电极, 故无法

测量薄液膜下的金属电化学性能<sup>[53]</sup>。张勇等利用 PVC 管及聚酯板等材料制作了薄液膜测量装置, 将对电极和工作电极一同固化形成一个平面, 参比电极由琼脂盐桥引出, 但该装置控制精度较低, 仅能实现 500 μm 以上的液膜<sup>[54]</sup>。Cheng 等研究了 Al 2024-T3 合金在薄液膜下的电化学行为<sup>[66]</sup>。施彦彦研究了薄液膜下耐候钢的阴极极化行为<sup>[55]</sup>。周和荣等研究了 7A04 铝合金在薄液膜下的腐蚀行为<sup>[43]</sup>。刘在健研究了 A3 钢阵列电极在薄液膜下的电流分布<sup>[56]</sup>, 该装置的缺点在于液膜厚度无法实时测量, 测量过程中难以保证液膜厚度均一不变。Chen 等认为液膜厚度与大气相对湿度和盐沉积量有关, 并给出了室温下的关系式<sup>[57]</sup>, 该理论被文献所引用, 但缺乏相关试验验证报道。

普遍认为薄液膜加速了阴极过程, O<sub>2</sub> 通过对流或扩散穿越液膜的速率加快, 液膜越薄, O<sub>2</sub> 的传递速率越大, O<sub>2</sub> 的还原反应越易进行。当厚度低到一定程度时, 液膜已不能满足 O<sub>2</sub> 或 H<sup>+</sup> 的还原, 则阴极极化受到阻滞。阳极过程受到阻碍, 主要是薄液膜造成了金属离子的水化和腐蚀产物的扩散困难。程英亮研究了 LY12 铝合金在不同厚度 NaCl 薄液膜中的 EIS, 发现在腐蚀初期薄液膜下的腐蚀速率高于本体溶液。随着反应时间的进行, 100 μm 以下薄液膜中的腐蚀速率逐渐变小, 170~200 μm 液膜下的腐蚀速率远高于本体及其他厚度液膜。他认为 170~200 μm 是腐蚀由阳极控制转向阴极控制的转折点, 故有最大的腐蚀速率。超过 200 μm 后 O<sub>2</sub> 的传递减缓, 其阴极过程受到抑制, 故腐蚀速率降低<sup>[58]</sup>。

海洋大气环境下飞机结构铝合金的电偶腐蚀和缝隙腐蚀现象也很普遍, 刘艳杰等<sup>[59]</sup>研究了薄液膜下铝合金与不锈钢电偶腐蚀现象, 发现电偶腐蚀不但加速了铝合金的腐蚀, 而且改变了腐蚀过程。张晋等使用自制微电极和电化学噪声技术研究了铝合金的缝隙腐蚀行为, 认为第二相间的微电偶作用是 5083 和 6061 铝合金的缝隙腐蚀行为以及遵循的腐蚀机制不同的原因<sup>[34]</sup>。

飞机的结构和使用环境决定了铝合金的腐蚀条件, 铝合金在结构下表面等易积水的地方发生溶液中的电化学腐蚀, 在其他大部分区域则发生干湿交替下的大气腐蚀。对于铝合金在溶液中的电化学腐蚀, 理论基础和测试手段相对完善, 科研人员从溶液 Cl<sup>-</sup> 浓度、pH 值、温度及铝合金表面处理、电偶作用等角度开展了大量研究。对于普遍存在的铝合金大气腐蚀, 由于腐蚀机理的复杂和测试技术的限制, 目前研究还停留在大气腐蚀初期行为及机理上。

### 3 腐蚀预测技术研究现状

为了更加准确地预测飞机结构的腐蚀, 研究人员



开发了一系列的模型。陈跃良等基于 BP 人工神经网络 (Artificial Neural Net, 简称 ANN) 对飞机结构腐蚀损伤进行了定量预测, 并对三种预测方法进行对比, 发现 ANN 预测精度高于灰色 GM(1,1) 模型及 Logistic 模型<sup>[60-61]</sup>。谭晓明等认为 ANN 用于铝合金的腐蚀预测是可行的<sup>[62]</sup>。王安东等将灰色 GM(1,1) 模型和马尔科夫链模型相结合, 建立起能够预测铝合金蚀坑深度的灰色马尔科夫模型<sup>[63]</sup>。王志平等用马尔可夫状态模型预测飞机隔框结构在潜伏期之后的腐蚀状态<sup>[64]</sup>。国外 Altynova 和 Kelly 提出了飞机结构腐蚀损伤的工程预测模型 (Corrosion Prediction Model, CPM), 在大量的服役环境、材料性能以及腐蚀损伤历史数据的基础上, 能较真实地反映所监控飞机的环境和载荷的相关性, 一般适用于大机群老龄飞机或有相同经历的同类飞机<sup>[65]</sup>, 任三元等将其介绍到国内<sup>[66]</sup>。以上模型均基于原有的飞机服役环境、使用强度及腐蚀损伤数据, 单纯地运用概率与数理统计等数学方法开展腐蚀预测, 并没有将结构材料腐蚀损伤的机理考虑进去, 而这恰恰是腐蚀发生的根本原因。

目前更为普遍的是基于腐蚀电化学原理的预测模型, 溶液电化学测量技术的发展和计算机的应用, 使得腐蚀预测成为可能。1964 年, Fleck 在其学位论文中首次运用有限差分法 (Finite Difference Method, FDM) 进行了电极体系的电流密度分布数值评估<sup>[67]</sup>, 同年 Klingert 等也通过高速计算机研究了电极体系的电流密度分布<sup>[68]</sup>。14 年后, Alkire 等使用有限元法 (Finite Element Method, FEM) 获得了电解池中二次电场分布, 并预测了电极形状的变化<sup>[69]</sup>。随后, Strommen 等将腐蚀预测应用到海洋结构阴极保护领域, 逐步实现了工程化应用<sup>[70-71]</sup>。受当时计算水平的限制, 有限差分法和有限元法还无法处理一些复杂结构和无限域问题, 于是 Fu 和 Chow 首次将计算效率更高的边界元法 (Boundary Element Method, BEM) 引入到腐蚀电场数值计算领域, 并证明了这种计算方法的准确性。Helle 等在求解海水中舰船和螺旋桨电偶腐蚀问题时, 使用和对比了两种数值方法<sup>[72]</sup>。Zamani 利用边界元法完成了一艘加拿大军舰阴极保护系统的数值模拟<sup>[73]</sup>。国内的腐蚀预测技术起步较晚, 直到 20 世纪 90 年代初才陆续有人研究, 但发展很快, 目前主要应用于民用领域。20 世纪 90 年代初, 高满同等用边界元法研究了腐蚀电场平面问题, 计算了电偶腐蚀电场的电位及电流密度分布, 发现与试验结果相符<sup>[74]</sup>。解福瑶等从 Laplace 方程的积分解出发, 使用边界元法相继推导出二维、三维静电场的计算公式及程序, 并取得满意效果<sup>[75]</sup>。

在广大科研工作者的共同努力下, 腐蚀数值计算模拟预测理论和技术越来越完善, 国内外相关科研单位和商业公司陆续开发了一系列腐蚀防护预测和设

计软件, 如边界元软件 PROCAT 和 BEASY, 有限元软件 Elsyca Corrosion Master 和 COMSOL 等, 国内的北京科技大学等针对阴极保护也开发了相关数值模拟软件。腐蚀预测结果的准确性与数值模型边界条件密切相关, 一般将腐蚀电极体系的电位、电流密度关系作为边界条件, Strommen 等在计算海洋平台阴极保护时给出了三种边界条件, 即恒电流密度、线性极化曲线和非线性极化曲线<sup>[76]</sup>。非线性极化曲线无疑增大了计算的难度, 但其又最有代表性, 且更为普遍, 为此 Iwata 等提出用分段线性方法来解决此问题<sup>[77]</sup>, 此方法为其他研究人员所接受和引用<sup>[78]</sup>。成熟的溶液电化学测量技术为电极材料腐蚀电化学性能的准确获得提供了条件, 腐蚀预测技术也被成功地应用于海洋石油平台、地下管线、石油储罐、舰艇船舶等腐蚀防护和阴极保护领域, 取得良好的经济效益, 节约了社会成本, 但在飞机结构上的应用尚不多见。

薄液膜下金属电化学性能的准确测量和缺乏对飞机结构服役期间腐蚀环境的足够了解, 成为制约飞机结构腐蚀预测的瓶颈。近 10 年来, 随着薄液膜下电化学理论和测量技术的进步, 腐蚀学界又掀起了一场航空结构材料腐蚀预测的研究热潮。2009 年, Peratta 等在欧洲腐蚀大会上介绍了飞机环境下典型宏观结构的电偶腐蚀建模问题, 通过实验测得的电位分布和电偶总电流与边界元计算结果高度一致<sup>[79]</sup>。Shi 等以模型几何形状、高电位材料种类和溶液成分作为影响因素, 对 Al 7075 合金和高电位材料的电偶接触进行了建模与试验验证, 结果显示, 电偶作用极大地影响了铝合金局部腐蚀的萌生与扩展<sup>[80]</sup>。Thébault 等利用有限元法模拟了薄液膜下的双金属腐蚀 (钢和锌), 模型考虑了  $O_2$  在电解液中的传递, 使用 SVET 技术测量了电极边缘电流密度, 结果与计算值吻合较好<sup>[81]</sup>。Mizuno 等模拟了大气环境下 AA 5083 铝合金和 AISI 4340 钢电偶腐蚀行为, 并预测了由电偶作用引起的 AA 5083 铝合金的晶间腐蚀损伤<sup>[82-83]</sup>。Cross 等采用时变有限元模型研究了钢表面铝镀层和锌镀层之间的电偶腐蚀<sup>[84]</sup>。国内的张勇等对铝合金搭接件在模拟海洋大气环境下的电偶腐蚀行为进行了仿真研究<sup>[54]</sup>。

腐蚀工作者对普遍存在的缝隙腐蚀现象也进行了数值模拟仿真研究。Chen 等研究了大气环境下阴极电量提供能力与缝隙腐蚀稳定性之间的关系, 接着 Agarwal 等将薄液膜下阴极电流密度分布模型应用到缝隙腐蚀研究中<sup>[85]</sup>。Song 建立数学模型预测了可变宽度缝隙中的化学组成及腐蚀速率<sup>[86]</sup>。国内的王巍等建立了 NaCl 溶液下 304 不锈钢的二维稳态缝隙腐蚀模型, 考虑了溶解氧和  $H^+$  的作用, 预测了缝隙内的 pH 分布<sup>[87]</sup>。孙文等采用任意 Lagrangian-Eulerian 模型计算了缝隙腐蚀随时间的变化<sup>[88]</sup>, 结果表明, 缝隙

内的 pH 值分布及其变化与 Alavi 的实验数据<sup>[89]</sup>十分吻合。文博和刘冬鹏等分别采用包含扩散、对流和电迁移的控制方程,以 Tafel 关系式作为边界条件预测了稳态下不锈钢的缝隙腐蚀<sup>[90-91]</sup>,结果均与文献值相近。试验研究发现,材料质量损失与其均匀腐蚀之间存在一个经验关系式: $C+At^B$ 。式中: $t$ 为时间,系数  $A$ 、 $B$ 、 $C$  由试验获得。Melchers 将这一模型进一步扩展为: $Af_1(m)f_2(T)f_3(C)+Bf_4(r)f_5(T)f_6(C)$ ,包括了露水、雨水、相对湿度、温度和海盐粒子引起的腐蚀<sup>[92]</sup>。

美军最早开展了基于电化学原理的装备腐蚀预测研究,并逐步应用到工程实际中去。美国国防部 SBIR 项目组对 F18 舰载机轮毂和机翼支托进行腐蚀仿真,计算结果与现役机型腐蚀形貌高度吻合。美陆海军先后委托 GCAS 公司开发了加速腐蚀专家模拟器系统 (Accelerated Corrosion Expert Simulator, ACES),其采用了基于腐蚀电化学和涂层失效机理等分析的各种人工智能解决方案。陆军用于全尺寸轮式车辆腐蚀模拟仿真,仿真结果与实际加速腐蚀耐久性试验数据高度相关,可以用来预测车辆由于全面腐蚀、电偶腐蚀和缝隙腐蚀而随时间的劣化趋势。海军航空兵根据飞机腐蚀特点对模型进行了拓展,将普遍存在而又难于检测的点蚀、剥蚀和应力腐蚀开裂模型纳入其中<sup>[93-95]</sup>。

欧盟为了减少与美国在飞机结构腐蚀预测方面的差距,空中客车公司、欧洲宇航防务集团、CMI/Beasy 公司联合德国、法国、瑞士、英国、比利时、波兰、希腊等欧洲国家的十个研究机构在欧盟第六框架计划资助项目的支持下,通过“基于仿真的腐蚀管理”(Simulation Based Corrosion Management, SICOM)计划,正在合作开发飞机使用环境下腐蚀预测的决策支援工具 (Decision Support Tool, DST),使其能够评估飞机结构材料发生点蚀、电偶腐蚀、缝隙腐蚀和晶间腐蚀的风险,评估不同尺寸结构的腐蚀防护设计,并优化飞机结构表面防护措施<sup>[96]</sup>。

目前,国内在飞机铝合金结构腐蚀预测研究方面尚属空白,缺乏大气腐蚀电化学研究的试验及预测体系,没有工程应用经验。

## 4 腐蚀预测需要进一步研究的问题

飞机结构铝合金腐蚀预测方面还存在以下问题有待解决。

1) 飞机结构表面腐蚀环境的确定。飞机结构复杂,腐蚀环境多变,国外相关研究仅按位置的不同简单将结构表面腐蚀介质分为溶液和薄液膜两种,需要进一步开展对薄液膜成因及液膜厚度影响因素的研究。另外,飞机结构中大量存在的缝隙使腐蚀介质滞留其中,形成了氧浓差电池,这种因素对液膜厚度影

响也需要进一步研究。

2) 材料在海洋大气环境下腐蚀电化学性能的准确测量问题。准确可靠的电化学测量数据是预测模型的基础。目前,溶液电化学测量技术相对成熟,而薄液膜下电化学性能的测量存在着两方面问题:一是改变了液膜状态,影响了电极反应传质过程;二是测量过程中液膜厚度难以保持稳定,影响了测量准确度。海洋大气环境因素 ( $\text{Cl}^-$  浓度、温度、pH 值) 对材料腐蚀电化学性能的影响也有待进一步系统地研究。

3) 腐蚀预测模型的选取问题。对于溶液中或薄液膜下典型宏观结构的电偶腐蚀问题,可选用稳态腐蚀场进行建模,而发生在狭窄缝隙内的腐蚀,腐蚀介质随时间不断变化,再使用稳态腐蚀场进行建模已不合适。目前对飞机结构缝隙腐蚀的瞬态预测研究较少,需要进一步对腐蚀过程和影响因素的量化分析进行研究。

## 5 结语

海洋环境下飞机铝合金结构所处的位置不同,其腐蚀环境、腐蚀类型和腐蚀机理也不同,在进行腐蚀预测时考虑的因素也会不同。文中对航空铝合金的腐蚀机理、大气腐蚀行为和腐蚀预测研究现状进行了梳理和分析,重点对腐蚀预测技术未来的研究方向提出了建议。

### 参考文献:

- [1] 北京航空材料研究院. 航空材料技术[M]. 北京: 航空工业出版社, 2013: 132-144.
- [2] 王珊珊. 时效处理及表面磨削对 7xxx 系铝合金局部腐蚀行为的影响[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2015.
- [3] BROOKS R C. Heat Treatment, Structure, and Properties of Nonferrous Alloys[M]. Ohio: American Society for Metals, Metals Park, 1982.
- [4] BUCHHEIT R G, GRANT R P, HLAVA P F, et al. Local Dissolution Phenomena Associated with S Phase ( $\text{Al}_2\text{CuMg}$ ) Particles in Aluminum Alloy 2024-T3[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1997, 144(8): 2621-2628.
- [5] GAO M, FENG C R, WEI R P. An Analytical Electron Microscopy Study of Constituent Particles in Commercial 7075-T6 and 2024-T3 Alloys[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 1998, 29(4): 1145-1151.
- [6] GUILLAUMIN V, MANKOWSKI G. Localized Corrosion of 2024 T351 Aluminium Alloy in Chloride Media [J]. Corrosion Science, 1998, 41(98): 421-438.
- [7] WEI R P, LIAO C M, GAO M. A Transmission Electron Microscopy Study of Constituent-particle-induced Corrosion in 7075-T6 and 2024-T3 Aluminum Alloys[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 1998, 29(4):

- 1153-1160.
- [8] BOAG A, HUGHES A E, WILSON N C, et al. How Complex is the Microstructure of AA2024-T3[J]. *Corrosion Science*, 2009, 51(8): 1565-1568.
- [9] MUSTER T H, HUGHES A E, THOMPSON G E. Copper Distributions in Aluminium Alloys[J]. *Research Gate*, 2009: 9-23.
- [10] DESHPANDE K B. Numerical Modeling of Micro-galvanic Corrosion[J]. *Electrochimica Acta*, 2011, 56(4): 1737-1745.
- [11] 张平, 李奇, 赵军军, 等. 7A52 铝合金中第二相分析及微区电位测试[J]. *中国有色金属学报*, 2011, 21(6): 1252-1257.
- [12] 张平, 李奇, 赵军军. 7A52 铝合金搅拌摩擦焊缝第二相分析及微区电位测试[J]. *焊接学报*, 2011, 32(8): 42-44.
- [13] 张平, 李奇, 赵军军, 等. 7A52 铝合金电化学局部腐蚀行为[J]. *沈阳工业大学学报*, 2012, 34(2): 154-158.
- [14] SUTER T, MÜLLER Y, SCHMUTZ P, et al. Microelectrochemical Studies of Pit Initiation on High Purity and Ultra High Purity Aluminum [J]. *Advanced Engineering Materials*, 2005, 7(5): 339-348.
- [15] SUTER T, BÖHNI H. Microelectrodes for Corrosion Studies in Microsystems[J]. *Electrochimica Acta*, 2001, 47(1): 191-199.
- [16] FUSHIMI K, TAKABATAKE Y, NAKANISHI T, et al. Microelectrode Techniques for Corrosion Research of Iron[J]. *Electrochimica Acta*, 2013, 113(4): 741-747.
- [17] 赵贝贝. 7B04 铝合金搅拌摩擦焊接头组织及腐蚀行为[D]. 秦皇岛: 燕山大学, 2015.
- [18] 李劲风, 郑子樵, 任文达. 第二相在铝合金局部腐蚀中的作用机制[J]. *材料导报*, 2005, 19(2): 81-83.
- [19] 徐丽新, 胡津, 耿林, 等. 铝的点蚀行为[J]. *宇航材料工艺*, 2002, 32(2): 21-24.
- [20] SZKLARSKA-SMIALOWSKA Z. Pitting Corrosion of Aluminum[J]. *Corrosion Science*, 1999, 41(9): 1743-1767.
- [21] BUCHHEIT R G, MORAN J P, STONER G E. Localized Corrosion Behavior of Alloy 2090—The Role of Microstructural Heterogeneity[J]. *Corrosion -Houston Tx-*, 1990, 46(8): 610-617.
- [22] 苏景新, 张昭, 曹发和, 等. 铝合金的晶间腐蚀与剥蚀[J]. *中国腐蚀与防护学报*, 2005, 25(3): 187-192.
- [23] ROBINSON M J, JACKSON N C. Exfoliation Corrosion of High Strength Al-Cu-Mg Alloys: Effect of Grain Structure[J]. *British Corrosion Journal*, 1999, 34(1): 45-49.
- [24] 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.
- [25] 战广深, 殷正安. NaCl 溶液中氯离子浓度对铝合金电偶腐蚀的影响[J]. *材料保护*, 1994, 27(2): 20-23.
- [26] 苏培博, 吴晓宏, 姜兆华, 等. 碳纤维复合材料与 LY12 铝合金的电偶腐蚀[J]. *腐蚀与防护*, 2014, 35(1): 37-39.
- [27] 张晓云, 赵胜华, 汤智慧, 等. 表面处理对 TC21 钛合金与铝合金和钢电偶腐蚀行为的影响[J]. *材料工程*, 2006(12): 40-45.
- [28] 上官晓峰, 杜志杰. 表面阳极化对 7050 铝合金电偶腐蚀的影响[J]. *西安工业大学学报*, 2011, 31(1): 62-64.
- [29] 陆峰, 张晓云, 汤智慧, 等. 碳纤维复合材料与铝合金电偶腐蚀行为研究[J]. *中国腐蚀与防护学报*, 2005, 25(1): 39-43.
- [30] 陈跃良, 王冬冬, 张勇, 等. T700 碳纤维环氧树脂复合材料与 2A12 铝合金电偶腐蚀研究[J]. *装备环境工程*, 2014, 11(6): 40-44.
- [31] 张润保, 刘炳根. 铝合金缝隙腐蚀试验方法研究[J]. *材料保护*, 1981(1): 29-33.
- [32] 张云霞, 闫永贵, 苏策, 等. 缓蚀剂对 2024 铝合金在海水中缝隙腐蚀行为的影响[J]. *腐蚀科学与防护技术*, 2010, 22(1): 57-60.
- [33] 孙飞龙, 李晓刚, 卢琳, 等. 5052 和 6061 铝合金在中国南海深海环境下的腐蚀行为研究[J]. *金属学报*, 2013, 49(10): 1219-1226.
- [34] 张晋, 张涛, 邵亚薇, 等. 5083 和 6061 铝合金缝隙腐蚀行为的研究[J]. *腐蚀科学与防护技术*, 2014, 26(2): 125-131.
- [35] TOMASHOV N D. Development of the Electrochemical Theory of Metallic Corrosion[J]. *Corrosion*, 1964, 20(1): 7t-14t.
- [36] EVANS U R, TAYLOR C A J. Mechanism of Atmospheric Rusting[J]. *Corrosion Science*, 1972, 12(3): 227-246.
- [37] STANNERS J F. Protection Against Atmospheric Corrosion: Theories and Methods[J]. *British Corrosion Journal*, 1976, 11(3): 121-121.
- [38] VELEVA L, KANE R D. *Atmospheric Corrosion*[M]. New York: Wiley, 1982: 1051-1093.
- [39] GRAEDEL T E. Gildes Model Studies of Aqueous Chemistry. I. Formulation and Potential Applications of the Multi-regime Model[J]. *Corrosion Science*, 1996, 38(12): 2153-2180.
- [40] CHENG Y L, ZHANG Z, CAO F H, et al. A Study of the Corrosion of Aluminum Alloy 2024-T3 under Thin Electrolyte Layers[J]. *Corrosion Science*, 2004, 46(7): 1649-1667.
- [41] 王佳. 无机盐微粒沉积和大气腐蚀的发生与发展[J]. *中国腐蚀与防护学报*, 2004, 24(3): 155-158.
- [42] EL-MAHDY G A, NISHIKATA A, TSURU T. AC Impedance Study on Corrosion of 55%Al-Zn Alloy-coated Steel under Thin Electrolyte Layers[J]. *Corrosion Science*, 2000, 42(9): 1509-1521.
- [43] 周和荣, 李晓刚, 董超芳, 等. 7A04 铝合金在薄液膜下腐蚀行为[J]. *北京科技大学学报*, 2008, 30(8): 880-887.
- [44] ZHOU H R, LI X G, MA J, et al. Dependence of the Corrosion Behavior of Aluminum Alloy 7075 on the Thin Electrolyte LAYERS[J]. *Materials Science & Engineering B*, 2009, 162(1): 1-8.
- [45] 马腾, 王振尧, 韩薇. 铝和铝合金的大气腐蚀[J]. *腐蚀科学与防护技术*, 2004, 16(3): 155-161.
- [46] 李晓刚, 董超芳, 肖葵, 等. 金属大气腐蚀初期行为与

- 机理[M]. 北京: 科学出版社, 2009: 7-10.
- [47] 高蒙, 孙志华, 刘明, 等. 固体颗粒沉积对 7B04 铝合金初期大气腐蚀行为的影响[J]. 装备环境工程, 2016, 13(5): 160-165.
- [48] NEUFELD A K, COLE I S, BOND A M, et al. The Initiation Mechanism of Corrosion of Zinc by Sodium Chloride Particle Deposition[J]. Corrosion Science, 2002, 44(3): 555-572.
- [49] NAZAROV A, VUCKO F, THIERRY D. Scanning Kelvin Probe for Detection of the Hydrogen Induced by Atmospheric Corrosion of Ultra-high Strength Steel[J]. Electrochimica Acta, 2016, 216: 130-139.
- [50] 董超芳, 安英辉, 李晓刚, 等. 7A04 铝合金在海洋大气环境中初期腐蚀的电化学特性[J]. 中国有色金属学报, 2009, 19(2): 346-352.
- [51] ZHANG T, CHEN C, SHAO Y, et al. Corrosion of Pure Magnesium under Thin Electrolyte Layers[J]. Electrochimica Acta, 2008, 53(27): 7921-7931.
- [52] 陈素晶. 航空铝合金大气腐蚀的模拟研究[D]. 南京: 南京航空航天大学, 2005.
- [53] PALANI S, HACK T, DECONINCK J, et al. Validation of Predictive Model for Galvanic Corrosion under Thin Electrolyte Layers: An Application to Aluminium 2024-CFRP Material Combination[J]. Corrosion Science, 2014, 78(1): 89-100.
- [54] 张勇, 陈跃良, 王晨光. 模拟沿海大气环境下铝合金搭接件电偶腐蚀行为研究[J]. 材料导报, 2016, 30(10): 152-155.
- [55] 施彦彦. 典型金属材料大气腐蚀的模拟电化学研究[D]. 浙江大学, 杭州: 2008.
- [56] 刘在健. 液相状态对 A3 钢大气腐蚀行为影响及作用机制的研究[D]. 中国海洋大学, 青岛: 2015.
- [57] CHEN Z Y, CUI F, KELLY R G. Calculations of the Cathodic Current Delivery Capacity and Stability of Crevice Corrosion under Atmospheric Environments[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2008, 155(7): C360-C368.
- [58] 程英亮. 铝合金在主体溶液以及薄层液膜下腐蚀的电化学研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2003.
- [59] 刘艳洁, 王振尧, 柯伟, 等. 薄液膜下铝合金与不锈钢电偶腐蚀研究[J]. 装备环境工程, 2015, 12(1): 1-5.
- [60] 陈跃良, 吕国志, 段成美. 基于人工神经网络的结构腐蚀损伤定量预测[J]. 西北工业大学学报, 2002, 20(3): 368-372.
- [61] 陈跃良, 杨晓华, 吕国志. 结构腐蚀损伤定量预测方法对比研究[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2003, 23(1): 52-55.
- [62] 谭晓明, 陈跃良, 穆志韬, 等. 基于人工神经网络的铝合金腐蚀预测及其精度分析[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2004, 24(4): 218-221.
- [63] 王安东, 陈跃良, 张勇, 等. 基于灰色马尔科夫模型的 2A12 铝合金腐蚀预测方法研究[J]. 装备环境工程, 2014, 11(6): 22-28.
- [64] 王志平, 马旻昱, 张春晓, 等. 基于马尔可夫链的飞机结构腐蚀状态预测[J]. 腐蚀与防护, 2015, 36(10): 942-946.
- [65] ALTYNOVA M M, KELLY R G, SCULLY J R, et al. Engineering Corrosion Prediction Model for Aircraft Structures[C]// 6th Joint FAA/DoD/NASA Aging Aircraft Conference. 2002.
- [66] 任三元, 曹定国. 飞机结构腐蚀损伤预测概率模型与分析方法[C]// 大型飞机关键技术高层论坛暨中国航空学会 2007 年学术年会论文集. 北京: 中国航空学会, 2007.
- [67] FLECK R N. Numerical Evaluation of Current Distribution in Electrical Systems[D]. California: University of California, 1964.
- [68] KLINGERT S L, TOBIAS C W. Evaluation of Current Distribution in Electrode Systems by High-speed Digital Computers[J]. Electrochimica Acta, 1964, 9(3): 297-311.
- [69] ALKIRE R, BERGH T, SANI R L. Predicting Electrode Shape Change with Use of Finite Element Methods[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1978, 125(12): 1981-1988.
- [70] STROMMEN R D, Rodland A. Computerized Techniques Applied in Design of Offshore Cathodic Protection Systems[J]. Materials Performance, 1981, 20(4): 15-20.
- [71] MUNN R S. A Mathematical Model for a Galvanic Anode Cathodic Protection System[J]. Materials Performance, 1982, 21(8): 29-36.
- [72] HELLE H, BEEK G, LIGTELIJN J T. Numerical Determination of Potential Distributions and Current Densities in Multi-Electrode Systems[J]. Corrosion, 1981, 37(9): 522-530.
- [73] ZAMANI N G. Boundary Element Simulation of the Cathodic Protection System in a Prototype Ship[J]. Applied Mathematics & Computation, 1988, 26(2): 119-134.
- [74] 高满同, 单辉祖. 腐蚀电场平面问题边界元法研究[J]. 航空学报, 1990, 11(7): 376-382.
- [75] 解福瑶, 郑勤红, 钱双平. 三维静电场分析的边界元场强计算问题[J]. 云南师范大学学报: 自然科学版, 1997, (2): 18-23.
- [76] STROMMEN R, KEIM W, FINNEGAN J, et al. Advances in Offshore Cathodic Protection Modeling Using the Boundary Element Method[J]. Mater Performance, 1987, 26: 23-26.
- [77] IWATA M, NAGAI K. Numerical Analysis of Potential Distribution in Structures under Cathodic Protection: Application of Two-dimensional Boundary Element Method [J]. Université Panthéon-Sorbonne - Paris I, 1988: 169-174.
- [78] 孟宪级, 吴中元. 区域性阴极保护数学模型算法的改进[J]. 中国腐蚀与防护学报, 1998, 18(3): 221-226.
- [79] PERATTA A, HACK T, ADEY R, et al. Galvanic Corrosion Modelling for Aircraft Environments[C]// The European Corrosion Congress. 2009.
- [80] SHI Y, KELLY R G. Experimental Evaluation and Modeling of Galvanic Interactions Between Aluminum Alloy 7075-T6 and Noble Materials[J]. Ecs Transactions, 2012: 155-166.
- [81] THÉBAULT F, VUILLEMIN B, OLTRA R, et al. Mod-

- eling Bimetallic Corrosion under Thin Electrolyte Films [J]. *Corrosion Science*, 2011, 53(1): 201-207.
- [82] MIZUNO D, SHI Y, KELLY R G. Modeling of Galvanic Interactions between AA5083 and Steel under Atmospheric Conditions[C]// COMSOL Conference. 2011.
- [83] MIZUNO D, KELLY R G. Galvanically Induced Intergranular Corrosion of AA5083-H131 under Atmospheric Exposure Conditions: Part 2—Modeling of the Damage Distribution[J]. *Corrosion*, 2013, 69(7): 681-692.
- [84] CROSS S R, GOLLAPUDI S, SCHUH C A. Validated Numerical Modeling of Galvanic Corrosion of Zinc and Aluminum Coatings[J]. *Corrosion Science*, 2014, 88: 226-233.
- [85] AGARWAL A S, LANDAU U, PAYER J H. Modeling the Current Distribution in Thin Electrolyte Films with Applications to Crevice Corrosion[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2010, 157(1): C9-C17.
- [86] SONG F M. A Mathematical Model Developed to Predict the Chemistry and Corrosion Rate in a Crevice of Variable Gap[J]. *Electrochimica Acta*, 2011, 56(19): 6789-6803.
- [87] WANG W, SUN H Y, SUN L J, et al. Numerical Simulation for Crevice Corrosion of 304 Stainless Steel in Sodium Chloride Solution[J]. *Chemical Research in Chinese Universities*, 2010, 26(5): 822-828.
- [88] 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.
- [89] 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.
- [90] 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, S2: 72-76.
- [91] 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, 44(3): 95-97.
- [92] MELCHERS R E. Transition from Marine Immersion to Coastal Atmospheric Corrosion for Structural Steels[J]. *Corrosion*, 2007, 63(6): 500-514.
- [93] 文邦伟, 朱玉琴. 美军基于模拟仿真的加速腐蚀系统[J]. *装备环境工程*, 2011, 8(1): 42-47.
- [94] 刘静, 罗勇, 周漪, 等. 模拟加速腐蚀专家模拟器软件在美海军飞机腐蚀损伤评估中的应用[J]. *装备环境工程*, 2014, 11(6): 124-129.
- [95] THOMAS S C, CARL H I, PETE A. Accelerated Corrosion Expert Simulator (ACES)[C]// DoD Corrosion Conference. 2009.
- [96] DEROSE J A, SUTER T, HACK T, et al. Aluminium Alloy Corrosion of Aircraft Structures[M]. Great Britain: WIT Press, 2013.