

铬酸阳极氧化对 ZL114A 与 1Cr12Ni3Mo2VA 和 TC4 间长期电偶腐蚀的影响

罗作炜¹, 曾飞¹, 王正峰², 李刘媛¹, 廖承达³, 田礼熙^{3,*}

1. 中国航发湖南动力机械研究所, 株洲 412002

2. 海装武汉局驻长沙地区军代室, 长沙 410000

3. 南昌航空大学, 南昌 330063

摘要: [目的] 现代航空发动机多采用铝合金、钛合金与不锈钢组成的多材料混合结构, 在海洋环境中异种金属偶接存在电偶腐蚀的风险。目前针对上述 3 种材料的电偶腐蚀规律及铬酸阳极氧化防护作用的系统研究较少, 给装备结构可靠性设计带来隐患。[方法] 通过开路电位测试、动电位极化曲线、电化学噪声监测、14 d 长期浸泡实验及腐蚀形貌观察, 研究 ZL114A 铝合金(含铬酸阳极氧化试样)、TC4 钛合金和 1Cr12Ni3Mo2VA 不锈钢在模拟海洋环境(3.5% NaCl 溶液)中的电偶腐蚀行为。[结果] 不同金属材料的电化学特性差异显著, TC4 的耐蚀性最优, ZL114A 铝合金的腐蚀倾向最强。不同材料偶接组合的腐蚀风险分化明显, 高电位差组合易引发局部腐蚀且长期浸泡后腐蚀加剧, 铬酸阳极氧化可显著提升 ZL114A 的耐蚀性, 改变其与不锈钢接触时的阴阳极角色, 有效降低电偶腐蚀风险; 阳极金属在接缝附近腐蚀更为严重, 局部腐蚀(点蚀、晶间腐蚀)是高电位差金属组合的主要失效形式。[结论] 材料间电位差、表面膜层稳定性及长期浸泡共同影响电偶腐蚀行为。铬酸阳极氧化是提升 ZL114A 抗电偶腐蚀能力的有效手段。本文的研究结果为海洋环境服役装备的材料相容性设计与腐蚀防护策略制定提供了科学依据。

关键词: 电偶腐蚀; 铝合金; 钛合金; 不锈钢; 铬酸阳极氧化; 长期浸泡腐蚀; 电化学测试

中图分类号: TM86; O647

文献标志码: A

文章编号: 1004-227X(2026)04-0134-09

Effect of chromic acid anodization of ZL114A aluminum alloy on galvanic corrosion in systems involving ZL114A, 1Cr12Ni3Mo2VA stainless steel, and TC4 titanium alloy

LUO Zuwei¹, ZENG Fei¹, WANG Zhengfeng², LI Liuyuan¹, LIAO Chengda³, TIAN Lixi^{3,*}

1. AECC Hunan Power Machinery Research Institute, Zhuzhou 412002, China

2. Military Representative Office of Wuhan Bureau of Naval Equipment in Changsha Area, Changsha 410000, China

3. Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China

Abstract: [Objective] Hybrid structures composed of aluminum alloys, titanium alloys, and stainless steels are widely used in modern aero-engines. The coupling of these dissimilar metals poses a risk of galvanic corrosion in marine environments. However, the galvanic corrosion behavior of these materials and the protective effect of chromic acid anodization film have not been systematically investigated, posing challenges for the reliability design of equipment structures. [Method] Open circuit potential measurements, potentiodynamic polarization curves, electrochemical noise monitoring, 14-day long-term immersion tests, and corrosion morphology observation were conducted to study the galvanic corrosion behavior of ZL114A aluminum alloy (with and without chromic acid anodization), TC4 titanium alloy, and 1Cr12Ni3Mo2VA stainless steel in a simulated marine environment (3.5% NaCl solution). [Result] The three materials exhibited distinct electrochemical characteristics. TC4 titanium alloy demonstrated the highest corrosion resistance, whereas ZL114A aluminum alloy was the most susceptible to corrosion. The galvanic corrosion risk diverged markedly among different coupling pairs. Combinations with a high potential difference were particularly prone to initiating localized corrosion, a process that intensified after long-term immersion. Notably, chromic acid anodization significantly enhanced the corrosion resistance of ZL114A and altered its galvanic role when coupled with stainless steel, effectively mitigating the corrosion risk. In all couples, corrosion was most severe on the anodic metal near the joint interface. Localized corrosion, primarily in the forms of pitting and intergranular corrosion, was identified as the dominant

收稿日期: 2025-11-25 **修回日期:** 2026-01-23

第一作者: 罗作炜(1992-), 男, 高级工程师, 研究方向为材料工艺。

通信作者: 田礼熙(1983-), 男, 博士, 副教授, 研究方向为金属的腐蚀与防护。

引用格式: 罗作炜, 曾飞, 王正峰, 等. 铬酸阳极氧化对 ZL114A 与 1Cr12Ni3Mo2VA 和 TC4 间长期电偶腐蚀的影响[J]. 电镀与涂饰, 2026, 45(4): 134-142.

LUO Z W, ZENG F, WANG Z F, et al. Effect of chromic acid anodization of ZL114A aluminum alloy on galvanic corrosion in systems involving ZL114A, 1Cr12Ni3Mo2VA stainless steel, and TC4 titanium alloy [J]. Electroplating & Finishing, 2026, 45(4): 134-142.

failure mechanism for high-potential-difference pairs. **[Conclusion]** The galvanic corrosion behavior is influenced by the potential difference between materials, the stability of surface film, and long-term immersion. Chromic acid anodization is an effective method for enhancing the galvanic corrosion resistance of ZL114A. The findings of this study provide a scientific basis for material compatibility design and corrosion protection strategy formulation for equipment serving in marine environments.

Keywords: galvanic corrosion; aluminum alloy; titanium alloy; stainless steel; chromic acid anodizing; long-term immersion corrosion; electrochemical testing

随着现代工业技术向深海、远洋等复杂海洋环境领域的不断拓展,用于制造高性能发动机、推进系统及关键结构部件的材料正面临着前所未有的严苛服役考验。海洋环境具有高盐度、高湿度和变化的溶解氧含量等特点,使得金属材料极易发生腐蚀。电偶腐蚀是导致异种金属连接结构过早失效最主要、最具破坏性的腐蚀形式之一^[1-2]。为了实现装备的轻量化、高强度和长寿命,现代发动机等高端装备的设计越来越多地采用多材料混合结构^[3]。例如,铸铝合金因其低密度和良好的铸造性能被广泛用于制造壳体、箱体等部件^[4];钛合金凭借其高比强度、优异的耐热性和耐蚀性,成为制造叶片、轴等核心转动件的理想材料^[5];不锈钢则因其较高的强度、韧性和相对适中的成本,常被用于制造紧固件、连接件或承力结构^[6]。

在上述多材料应用场景中,ZL114A (ZAlSi7Mg1A) 铝合金、TC4 钛合金和 1Cr12Ni3Mo2VA 不锈钢是 3 种极具代表性的工程材料。ZL114A 铝合金作为一种高性能铸造铝合金,在航空航天领域有着广泛应用。但其耐蚀性相对较差,在海洋环境中作为结构件使用时,必须进行有效的表面防护^[7-8]。TC4 钛合金在氯化物环境中具有优异的钝化能力和抗腐蚀性能,其腐蚀电位较正,在与其他多数金属材料接触时,通常表现为惰性阴极^[9]。1Cr12Ni3Mo2VA 不锈钢则是一种高强度马氏体不锈钢,其耐蚀性优于普通碳钢,但在富含氯离子的环境中仍存在腐蚀风险^[10-11]。当这 3 种电化学性能存在明显差异的金属在发动机等紧凑的结构中通过螺栓、铆接或直接接触等方式装配连接后,一旦暴露于海洋大气中或海水飞溅形成的电解液膜下,便会构成典型的电偶腐蚀体系。研究表明,电位序较低的金属(阳极)会加速溶解,而电位序较高的金属(阴极)则受到保护,这种效应的严重程度取决于材料间的电位差、阴阳极的面积比、电解质的导电性、环境因素等^[12-13]。尽管目前关于单一材料在海洋环境中的腐蚀行为,以及不同材料组合(如铝/钢、钢/钛)的电偶腐蚀现象已有广泛研究,但针对 ZL114A 铝合金、TC4 钛合金和 1Cr12Ni3Mo2VA 不锈钢这一特定材料体系的系统化电偶腐蚀研究仍然不足。特别是关于铬酸阳极氧化膜对 ZL114A 铝合金与异种金属之间电偶腐蚀的具体影响还没有公开的实验数据可供参考。这使得设计人员在材料选择和结构设计时,难以对异种金属连接部位的长期可靠性和使用寿命进行准确评估和预测,给装备的安全性带来了潜在隐患^[14-15]。

本文旨在通过电化学测试和长期浸泡实验,研究 ZL114A 铸铝合金(包含未经与经过铬酸阳极氧化处理两种试样)、TC4 钛合金及 1Cr12Ni3Mo2VA 不锈钢在模拟海洋环境(3.5% NaCl 溶液)中相互接触时的电偶腐蚀行为。具体为通过开路电位、动电位极化曲线和电化学噪声测试等方法,定量分析不同材料偶对的电偶电位、电偶电流及其随浸泡时间的变化,评估这些材料组合结构件在海洋环境中的电偶腐蚀风险,以期对相关发动机及其他装备的材料相容性设计、腐蚀防护策略制定及结构寿命的可靠性评估提供理论依据和参考。

1 实验

1.1 实验材料

实验所用材料包括 ZL114A 铸铝合金、TC4 钛合金和 1Cr12Ni3Mo2VA 不锈钢。所有材料经线切割制成长 5 cm、宽 2 cm、厚 2 mm 的试片,而后采用 600#至 2000#砂纸进行逐级打磨。

为研究阳极氧化处理对电偶腐蚀的影响,采用 55 g/L CrO₃ + 2 mL/L HF 溶液,在室温(20~25 °C)、电压 40 V 下对部分 ZL114A 铝合金试片进行铬酸阳极氧化处理 25 min,随后用去离子水中清洗并干燥。

1.2 实验方法

1.2.1 长期浸泡腐蚀实验

将 ZL114A、TC4 钛合金和 1Cr12Ni3Mo2VA 不锈钢两两组合,搭接长度为 2 cm,用塑料夹固定后

置于 3.5% NaCl 溶液中浸泡 14 d, 取出后清洗、烘干, 然后利用奥林巴斯 BX53M 金相显微镜观察表面腐蚀形貌。

1.2.2 电化学测试

利用武汉科思特 CS310H 电化学工作站进行开路电位 (OCP) 和动电位极化曲线测试, 采用三电极系统, 工作电极为样品 (测试表面积约 20 cm²), 参比电极为饱和甘汞电极 (SCE), 辅助电极为铂片电极。测试前, 所有样品均在 3.5% NaCl 溶液中浸泡 2 h 以使开路电位稳定, 然后进行 600 s 的开路电位-时间曲线测试。动电位极化曲线测试在以相对于开路电位的-1.0 ~ 1.0 V 范围内进行, 以确保阴极极化和阳极极化段均存在明显的 Tafel 区, 扫描速率为 2 mV/s。

采用零电阻电流计模式对经 3.5% NaCl 溶液浸泡 14 d 前后的试片组合进行了电化学噪声信号的测量。当铝合金与其他金属偶接时, 以铝合金为工作电极; 当不锈钢与钛合金偶接时, 以不锈钢为工作电极, 持续监测电偶腐蚀电流和混合电位的变化。

2 结果与讨论

2.1 开路电位与动电位极化曲线分析

图 1 所示为不同样品在 3.5% NaCl 溶液中的开路电位-时间曲线。TC4 钛合金的开路电位最正, 约为 -0.13 V。未铬酸阳极氧化的 ZL114A 铝合金开路电位最负, 约为 -0.72 V, 阳极氧化后大幅提升至 -0.32 V。1Cr12Ni3Mo2VA 不锈钢的开路电位约为 -0.59 V, 相比于常用的 304 和 316 不锈钢要负得多, 可能是因为它含有电位较负的难熔元素 W、Mo 和 V。当异种金属材料相互偶接时, 若两者之间存在较大的电位差, 则可能引发明显的电偶腐蚀。上述几种金属材料之间的开路电位差最高可达数百毫伏, 预示着存在较高的电偶腐蚀风险。

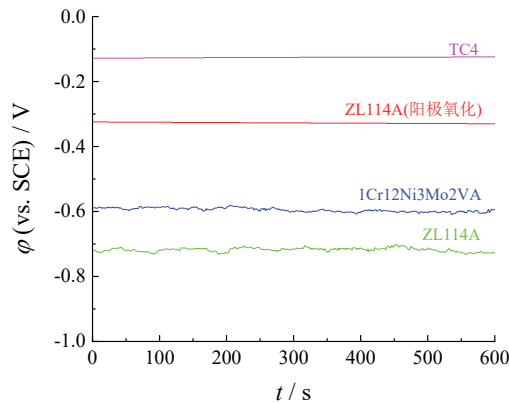


图 1 不同金属材料在 3.5% 的 NaCl 溶液中的开路电位-时间曲线

Figure 1 Open circuit potential vs. time curves measured in 3.5% NaCl solution for different metals

不同金属材料在 3.5% NaCl 溶液中的动电位极化曲线如图 2 所示。采用塔菲尔区直线外推法测算得到的腐蚀电位 (ϕ_{corr}) 和腐蚀电流密度 (j_{corr}) 列于表 1。不同试样在阳极极化段均存在明显的钝化区, 使塔菲尔区

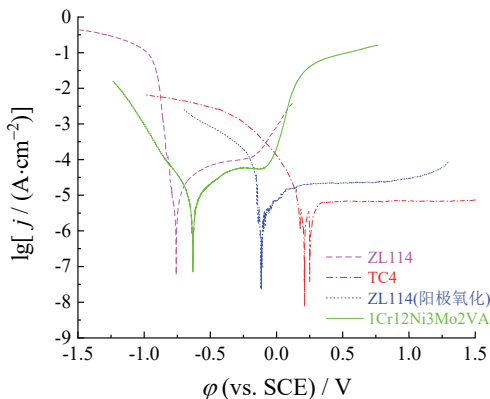


图 2 不同金属材料在 3.5% NaCl 溶液中的动电位极化曲线
Figure 2 Potentiodynamic polarization curves measured in 3.5% NaCl solution for different metals

表 1 不同金属材料在 3.5% NaCl 溶液中的
腐蚀电位与腐蚀电流密度

Table 1 Corrosion potentials and corrosion current densities of different metals in 3.5% NaCl solution

金属材料	ϕ (vs. SCE) / V	j_{corr} / (A·cm ⁻²)
ZL114A	-0.79	2.65×10^{-5}
ZL114A (阳极氧化)	-0.21	1.89×10^{-5}
TC4	0.22	1.62×10^{-5}
1Cr12Ni3Mo2VA	-0.62	8.36×10^{-6}

发生变形。一般当阴极极化或阳极极化值达到 100 mV 以上时可认为进入强极化区, 而图 2 出现的钝化区均在阳极极化 100 mV 以外, 因此不妨碍直线外推拟合。铝合金和不锈钢试片的维钝电流密度相近, 约为 $6.0 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$, TC4 钛合金的维钝电流密度则较低, 在 $8.0 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ 左右。这表明这几种金属材料在该腐蚀介质中均可能形成钝化膜。从表 1 可知, 不同试样的腐蚀电流密度在 10^{-6} A/cm^2 至 10^{-5} A/cm^2 量级, 表明四者在 3.5% NaCl 溶液中的腐蚀速率都较低, 耐蚀性较好。其中 TC4 钛合金的腐蚀速率最小, 且腐蚀电位最正, 耐蚀性最佳。经过铬酸阳极氧化处理后, ZL114A 铝合金的腐蚀电位明显正移, 腐蚀电流密度减小, 说明阳极氧化处理显著提升了 ZL114A 铝合金的耐蚀性。

2.2 电化学噪声信号分析

2.2.1 未浸泡腐蚀金属电偶腐蚀行为

在零电阻电流计模式下进行电化学噪声测试, 可持续监测两种金属材料偶接时的电偶电流和混合电位的变化, 从而对两种金属之间的电偶腐蚀行为进行分析。图 3 示出了不同金属两两偶接时的电化学噪声测试结果。

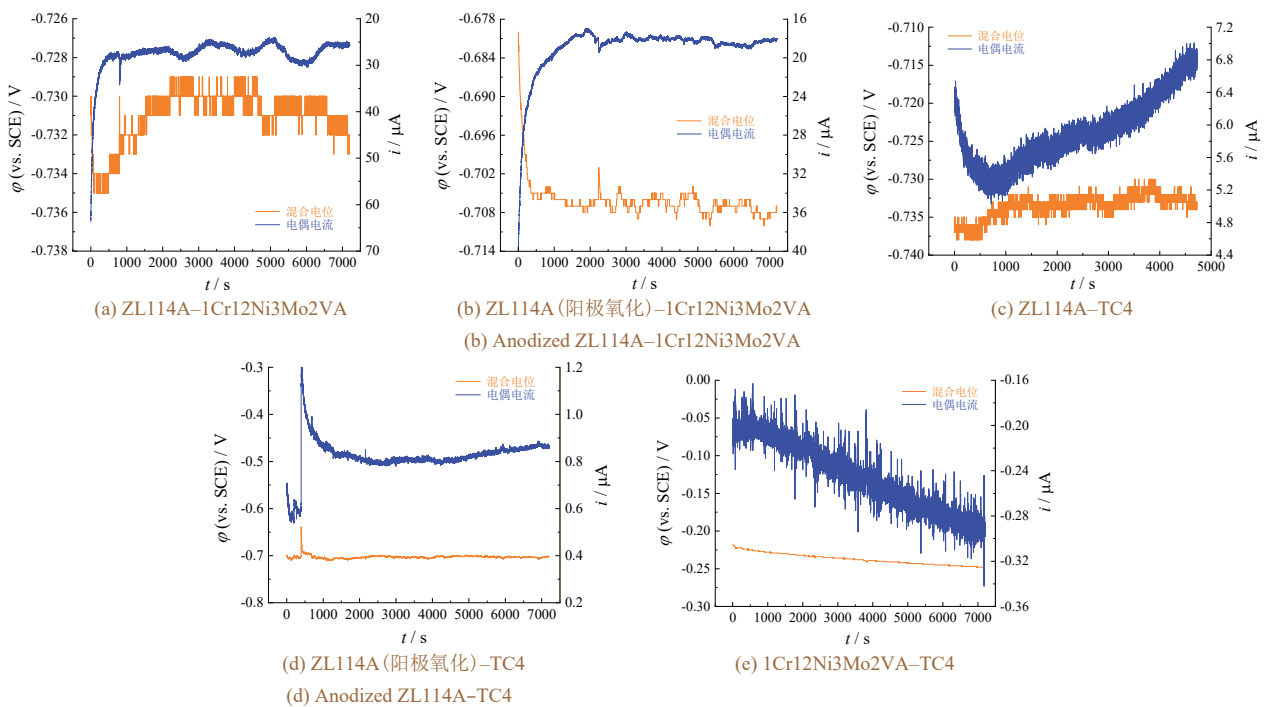


图 3 不同金属材料在 3.5%NaCl 溶液中相互偶接初期的电化学噪声信号
Figure 3 Electrochemical noise signals of different metals at initial stage when galvanically coupled in 3.5% NaCl solution

由图 3a 和 3b 可见, 铝合金与不锈钢偶接时, 在最初阶段均存在一个混合电位迅速正移、电偶电流快速下降的阶段, 这是在腐蚀介质和电偶电流的联合作用下金属表面发生钝化现象所致。电偶电流和混合电位大约在 1 000 s 后开始趋于稳定。ZL114A 铝合金经过铬酸阳极氧化后, 稳定后的混合电位小幅增加(约几十毫伏), 电偶电流相比于未阳极氧化时也有所下降, 但仍处于 10^{-5} A 量级。需要注意的是, 在未阳极氧化时 ZL114A 铝合金的腐蚀电位相对于不锈钢较负, 在电偶对中充当腐蚀的阳极。而经过阳极氧化处理后, ZL114A 铝合金的腐蚀电位相对于不锈钢更正, 在电偶对中充当阳极的是不锈钢。通过对比可以发现, 铝合金作为阳极时, 电位和电流的波动幅度相对较大, 而不锈钢作为阳极时, 混合电位和电偶电流则相对比较平稳。这可能是由于 ZL114A 铝合金表面自然形成的钝化膜较薄, 疏松且不连续, 易于在 NaCl 溶液中反复发生溶解、破裂和再生的过程, 造成电位和电流产生较大的波动^[16-17]。

从图 3c 可知, 当 ZL114A 铝合金与 TC4 钛合金偶接时, 在初始阶段混合电位呈下降趋势, 而后逐渐上升。ZL114A 铝合金与 TC4 钛合金的腐蚀电位差超过 1 V, 在巨大的电位差作用下, 金属表面自然形成的氧化膜可能遭到破坏, 从而使混合电位下降。但随着铝合金发生腐蚀溶解, 产生的 Al^{3+} 与溶液中的 OH^- 结合, 表面逐渐形成 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 层, 混合电位随之升高。电偶电流的波动则较小, 始终维持在 10^{-6} A 量级。

值得注意的是, ZL114A 与 TC4 之间的电位差明显大于其与 1Cr12Ni3Mo2VA 之间的电位差, 但电偶电流却更小。结合动电位极化曲线可知, 铝合金在阳极极化过程中会发生钝化, 而具有较高混合电位的铝合金-钛合金腐蚀电偶可能一定程度上促进了铝合金的钝化。此外, 由于测试环境是在一个相对封闭且流动性较差的烧杯中, 腐蚀溶解产物的扩散与对流不充分, 也促进了 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的沉积, 从而造成电偶电流的下降。

从图 3d 可知, 阳极氧化 ZL114A 铝合金试样与 TC4 钛合金偶接时, 混合电位的变化趋势与未阳极氧化试样相似, 但总体来看混合电位明显升高, 且在测试前 2 000 s 的电位上升趋势有所减缓。分析认为这是由于阳极氧化膜减缓了铝合金的溶解, 进而抑制了 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的沉积所致。此外, 阳极氧化也使铝合金与钛合金之间的电偶电流减小且波动变小, 表明其表面的腐蚀更趋向于缓慢的均匀腐蚀。

从图 3e 可知, 当 1Cr12Ni3Mo2VA 不锈钢与 TC4 钛合金偶接时, 呈现出混合电位持续下降和电偶电流持续增大的趋势。其中不锈钢的电位大幅提升至 -0.1 V 左右。结合其动电位极化曲线分析结果可见, 该电位值基本越过了其稳定钝化区间, 已接近不锈钢的点蚀电位。而不锈钢点蚀的持续进行将加剧其表面腐蚀, 导致电位下降和腐蚀电流密度上升。

2.2.2 不同金属浸泡腐蚀 14 d 后电偶腐蚀行为

图 4 为浸泡 14 d 后, 不同金属材料相互偶接时的电化学噪声信号图。从中可以看到, 在 3.5% NaCl 溶液中浸泡 14 d 后, 各偶接体系的腐蚀行为均发生变化, 这是材料表面膜层(如钝化膜、腐蚀产物层)的生长和局部腐蚀加剧共同作用的结果。

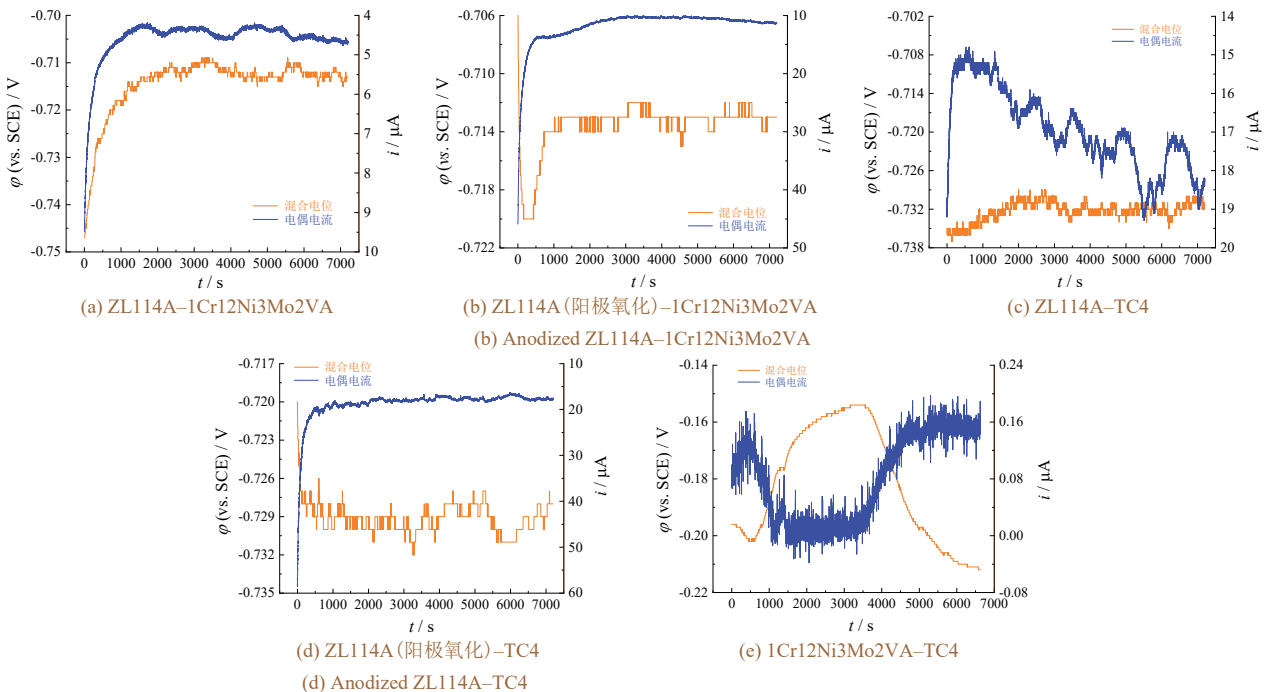


图 4 在 3.5%NaCl 溶液中浸泡 14 d 后不同金属材料相互偶接时的电化学噪声信号
Figure 4 Electrochemical noise signals of different metals after 14-day immersion in 3.5% NaCl solution when galvanically coupled

从图 4a 可知, ZL114A 铝合金与 1Cr12Ni3Mo2VA 不锈钢偶接时, 铝合金表面长期积累的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 腐蚀产物层已经基本达到稳定状态, 使混合电位趋于平稳, 电偶电流的波动减缓, 腐蚀进入相对稳定阶段。但与初始阶段相比, 混合电位略有下降, 电偶电流有所增大, 这预示着铝合金表面可能发生了一定程度的局部腐蚀。从图 4b 可知, ZL114A 阳极氧化试样与 1Cr12Ni3Mo2VA 不锈钢偶接时, 混合电位总体比较平稳, 而电偶电流则呈现阶梯式波动。相比于未浸泡时, 其混合电位有所降低, 而电偶电流却有所减小。可能是由于铝合金表面阳极氧化膜层在 Cl^- 的长期作用下有所退化, 导致其电位下降。但由于此时发生电偶腐蚀的仍然为不锈钢阳极, 作为阴极的铝合金电位的下降反而减小了电偶腐蚀的驱动力, 使电偶电流下降。从图 4c 可知, ZL114A 铝合金与 TC4 钛合金偶接时, 混合电位和电偶电流的波动幅度相比于未浸泡时显著增大。混合电位由未浸泡时的上升趋势转变为持续下降, 电偶电流也增大 1 个数量级。分析认为, ZL114A

与 TC4 间的电位差较大, 在 3.5% NaCl 溶液中长时间浸泡过程中, 铝合金表面的局部腐蚀(如典型的晶间腐蚀和点蚀)可能已经变得比较严重^[18], 局部腐蚀的快速发展与表面腐蚀产物沉积层的形成和破坏共同作用, 使混合电位和电偶电流发生较大的波动。从图 4d 可知, 当 ZL114A 阳极氧化试样与 TC4 钛合金偶接时, 即使经过 14 d 的浸泡, 其混合电位与电偶电流仍然保持平稳。相比于未浸泡时, 仅有微小的混合电位下降和电偶电流增大, 说明阳极氧化膜有效抑制了铝合金表面的局部腐蚀, 使其腐蚀过程始终处于一个相对缓慢而稳定的状态。从图 4e 可知, 当 1Cr12Ni3Mo2VA 不锈钢与 TC4 钛合金偶接时, 其混合电位与电偶电流出现了较大幅度的波动。值得注意的是, 当混合电位下降时, 电偶电流减小; 当混合电位上升时则电偶电流增大。这可能是由于在高电位下不锈钢发生点蚀, 加剧了腐蚀。不锈钢在较低电位下则发生钝化, 电偶电流随之下降。

2.3 腐蚀形貌分析

电偶腐蚀试样在 3.5% NaCl 溶液中浸泡 14 d 后的宏观腐蚀形貌如图 5 所示。对比图 5a 和图 5b 可知, 铬酸阳极氧化处理对 ZL114A 铝合金与 1Cr12Ni3Mo2VA 不锈钢和 TC4 钛合金之间的电偶腐蚀行为有着显著的影响。当未经阳极氧化处理的铝合金与不锈钢偶接时, 铝合金侧近接缝处堆积了较厚的白色腐蚀产物, 表明铝合金发生了比较严重的电偶腐蚀; 不锈钢侧未见明显的腐蚀迹象, 表明其受到一定的阴极保护。经阳极氧化处理后, 铝合金的电位显著增大, 此时与之偶接的不锈钢转变为阳极, 在接缝附近出现明显的红锈, 阳极氧化的铝合金表面亦覆盖一层白色腐蚀产物, 如图 5b 所示。与未阳极氧化处理铝合金相比, 阳极氧化铝合金表面的腐蚀产物层更加平整均匀, 这可能是因为在阴极保护和阳极氧化膜的共同作用下, Al^{3+} 缓慢溶出并在阳极氧化膜表面均匀沉积所得。

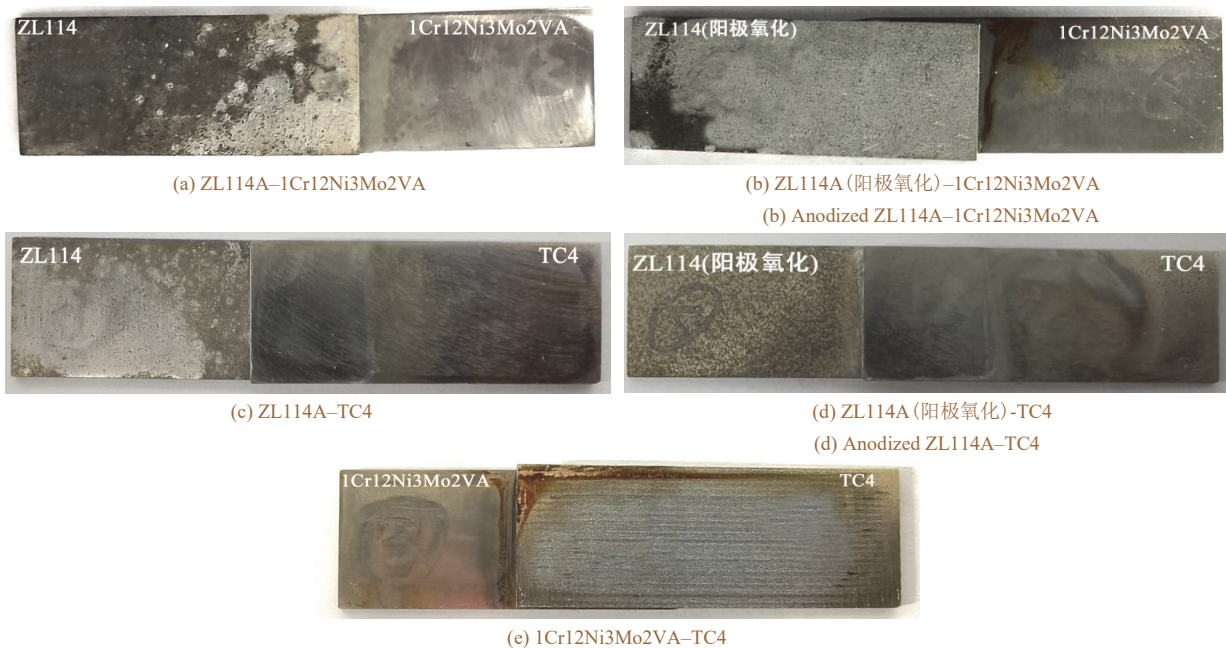


图 5 电偶腐蚀试样在 3.5% NaCl 溶液中浸泡 14 d 后的宏观腐蚀形貌
Figure 5 Macroscopic corrosion morphologies of different galvanic corrosion specimens after 14-day immersion in 3.5% NaCl solution

如图 5c 所示, ZL114A 铝合金与 TC4 钛合金偶接时, 近接缝处铝合金表面的白色腐蚀产物层不完整, 而远离接缝的区域则形成了较完整的腐蚀产物层。钛合金与铝合金间的电位差高达 1 V, 使得铝合金由接缝至远端存在显著的电位梯度, 从而使铝合金表面不同部位发生不同类型的腐蚀, 如均匀腐蚀、点蚀、晶间腐蚀等。钛合金在接缝附近仍保持金属光泽, 表明其受到有效的阴极保护。其余表面覆盖的彩色膜层则为 NaCl 溶液中钛合金表面典型钝化膜的色泽。如图 5d 所示, 当阳极氧化的铝合金与钛合金偶接时, 钛合金的表面状态没有明显变化; 铝合金则因腐蚀而暴露出明显的枝晶形貌, 即存在枝晶间区域的局部溶解, 具有一定程度的晶间腐蚀倾向。从图 5e 可知, 当不锈钢与钛合金偶接时, 接缝附近的不锈钢发生明显腐蚀, 产生大量红色锈迹, 并沿接缝延伸至钛合金表面。值得注意的是, 不锈钢在与钛合金和阳极氧化的

铝合金偶接时均发生了明显的电偶腐蚀,在接缝附近生成红锈。当与之偶接的金属电位更正时(如钛合金),电偶腐蚀更强烈,锈迹的覆盖面积更大。同时,由于不锈钢的电位相比阳极氧化的铝合金更负,钛合金也因此受到了更强的阴极保护,表面大部分区域维持了原始的金属色泽。

对在 3.5% NaCl 溶液中浸泡 14 d 后作为阳极发生电偶腐蚀的金属表面,利用光学显微镜观察其腐蚀形貌,结果如图 6 所示。图 6a 显示, ZL114A 表面距离接缝较远、未被白色腐蚀产物完整覆盖的区域发生了明显的点蚀,蚀孔口径可达约 300 μm,孔口附近附着有少量白色腐蚀产物,这是孔内溶解产生的 Al³⁺向孔外扩散所致。图 6b 中可以观察到不锈钢与阳极氧化的铝合金偶接时,在接缝附近形成局部腐蚀,表面覆盖不完整的腐蚀产物层,未被覆盖区域同样存在深色蚀孔,孔径大多在 200 μm 以下。从图 6c 可知,当铝合金与电位更正的钛合金偶接时,腐蚀后的铝合金表面出现明显的枝晶形貌,二次枝晶间距 100 μm 左右。枝晶间区域为黑色,表明发生了严重的晶间腐蚀。从图 6d 可知,阳极氧化的铝合金与钛合金偶接时,接缝附近腐蚀产物覆盖较少,同样呈现出枝晶形貌,但除了枝晶主干比较清楚外,二次枝晶形貌都不及未阳极氧化试样清晰和完整,表明其晶间腐蚀的程度比未阳极氧化试样更轻。从图 6e 可知,不锈钢与钛合金偶接时,在接缝附近形成较厚的深色锈层,随着与接缝距离增大,腐蚀形态逐渐转变为点蚀,其蚀孔的口径多低于 50 μm。与图 6b 对比可见,在更高的混合电位作用下,不锈钢表面的点蚀孔的数量增加,孔径减小。

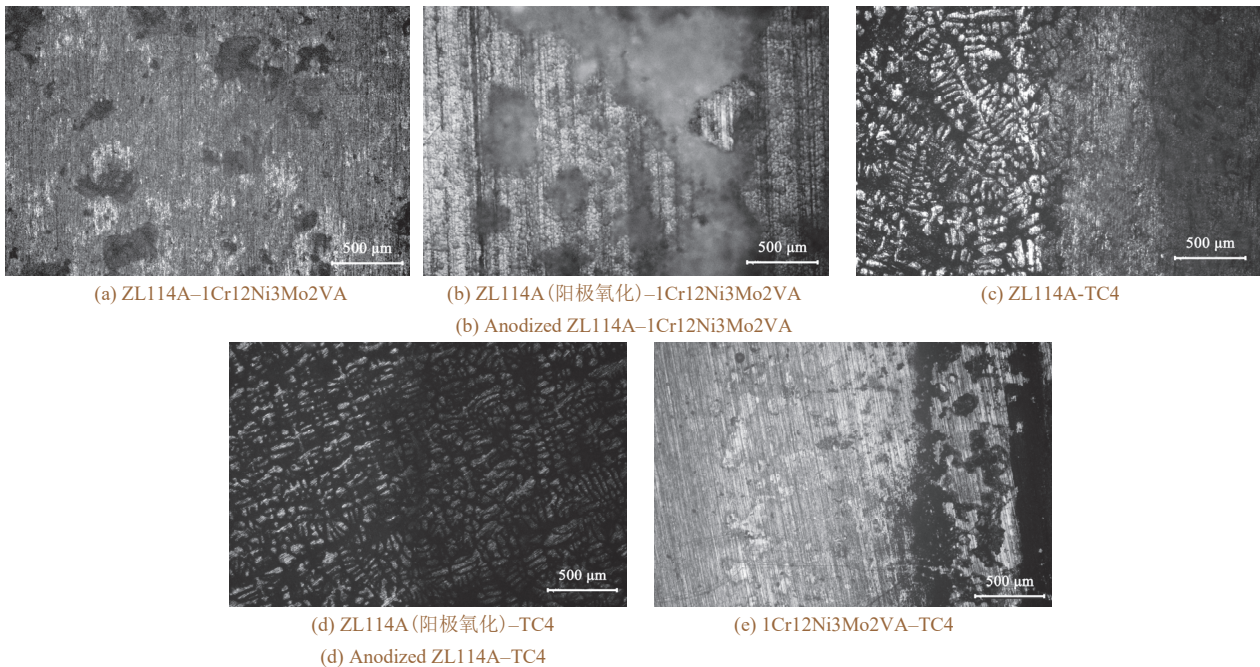


图 6 在 3.5% NaCl 溶液中浸泡 14 d 后电偶腐蚀对中阳极金属的表面光学显微形貌
Figure 6 Optical microscopic morphologies of the anodic metals in different galvanic couples after 14-day immersion in 3.5% NaCl solution

2.4 腐蚀风险分析

2.4.1 ZL114A 铝合金与 1Cr12Ni3Mo2VA 不锈钢偶接

热力学上, ZL114A 铝合金与 1Cr12Ni3Mo2VA 不锈钢的腐蚀电位差约为 0.17 V,属于较低水平,然而, ZL114A 作为阳极的腐蚀电流密度($2.65 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$)显著高于不锈钢($8.36 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$),这为电偶腐蚀的发生提供了驱动力。从电化学噪声信息看,电偶电流快速下降后趋于稳定(维持在 10^{-5} A/cm^2 量级),长期浸泡后电流波动减缓但略有上升,表明腐蚀过程进入稳定发展阶段。宏观腐蚀形貌显示, ZL114A 表面形成较厚的白色腐蚀产物层,且靠近接缝区域腐蚀更严重,存在局部溶解风险。该组合在海洋环境中长期服役时,作为阳极的铝合金将持续溶解,导致其厚度减薄。若应用于发动机壳体、箱体等承力部件,可能引发结构刚度下降,尤其在振动载荷作用下加速失效。

2.4.2 阳极氧化的 ZL114A 铝合金与 1Cr12Ni3Mo2VA 不锈钢偶接

铬酸阳极氧化使 ZL114A 铝合金腐蚀电位提升至 -0.21 V,与 1Cr12Ni3Mo2VA 不锈钢形成 0.41 V 的反向电位差,使 1Cr12Ni3Mo2VA 不锈钢转变为阳极,而 ZL114A 铝合金成为阴极。从动力学上看,该组合

稳定电偶电流维持在 10^{-5} A 量级, 但低于未阳极氧化组合, 且长期浸泡后电流呈阶梯式波动, 但未显著增大。阳极氧化膜的物理阻隔作用与阴极保护效应共同抑制了铝合金的溶解, 同时不锈钢本身的腐蚀速率较低, 腐蚀发展缓慢。宏观形貌显示, 不锈钢表面仅出现轻微红锈, 而铝合金表面的腐蚀层平整均匀, 无局部腐蚀迹象。该组合的腐蚀风险主要源于长期浸泡下 Cl^- 对阳极氧化膜的侵蚀, 整体风险可控。然而, 在航空等安全性要求极高的领域, 建议对接触界面采取进一步的绝缘处理, 以提升长期服役可靠性。

2.4.3 ZL114A 铝合金与 TC4 钛合金偶接

从热力学角度看, ZL114A 铝合金与 TC4 钛合金的腐蚀电位差高达 1 V, 属于极强热力学驱动的电偶腐蚀体系。从动力学角度看, 初期电偶电流虽为 10^{-6} A/cm² 量级, 但长期浸泡后电流增大一个数量级, 且混合电位呈现剧烈波动, 表明铝合金表面局部腐蚀(晶间腐蚀、点蚀)快速发展。TC4 钛合金的高钝化能力使其始终作为阴极受到强烈保护, 而铝合金表面自然钝化膜薄且不连续, 在高电位差作用下易破裂, 后续形成的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 层无法有效抑制腐蚀。腐蚀形貌观察显示, 铝合金在接缝区域的腐蚀产物膜不完整, 远端则出现均匀腐蚀与局部腐蚀并存的现象, 长期服役可能导致铝合金部件出现穿孔、断裂等突发性失效。该组合若用于发动机叶片与壳体的连接部位, 会直接威胁装备的运行安全。

2.4.4 阳极氧化的 ZL114A 铝合金与 TC4 钛合金偶接

阳极氧化处理使 ZL114A 铝合金与 TC4 钛合金的电位差降至 0.43 V, 热力学驱动能力显著减弱。动力学上, 无论是否经 3.5% NaCl 溶液长期浸泡, 电偶电流均保持稳定且处于较低水平, 混合电位波动平缓, 表明阳极氧化膜有效抑制了铝合金的溶解与局部腐蚀。然而, 在 3.5% NaCl 溶液中的长期浸泡过程中, 由于 Cl^- 对氧化膜的不断侵蚀, 导致铝合金出现轻微的枝晶间溶解, 仍存在局部腐蚀风险。TC4 钛合金表面则保持金属光泽, 无明显腐蚀痕迹。该组合的腐蚀风险主要来源于两方面: 一是阳极氧化膜的完整性, 若该膜层存在划痕、针孔等缺陷, 将在缺陷处引发局部电偶腐蚀; 二是晶间腐蚀的纵深发展, 有可能导致表面强度的显著下降, 需进一步对晶间腐蚀的动力学进行评估。

2.4.5 1Cr12Ni3Mo2VA 不锈钢与 TC4 钛合金偶接

热力学上, 1Cr12Ni3Mo2VA 不锈钢与 TC4 钛合金腐蚀电位差为 0.84 V, 属于强驱动体系。动力学上, 混合电位持续下降且电偶电流持续增大, 表明不锈钢表面钝化膜被破坏并发生点蚀, 且点蚀的持续扩展将加剧腐蚀进程。TC4 作为阴极在该偶接体系中受到充分保护, 而不锈钢因其马氏体组织结构在氯化物环境中本就存在点蚀敏感性, 与高电位 TC4 偶接后进一步加速了局部腐蚀。宏观形貌显示, 不锈钢接缝区域出现大量红锈并蔓延至 TC4 表面, 长期服役会导致不锈钢紧固件、连接件的截面因腐蚀而减薄, 承力能力下降。该组合若用于发动机承力结构的连接, 可能引发结构松动、脱落等事故, 需采取严格的防腐隔离措施。

3 结论

通过对航空发动机用典型材料——ZL114A 铝合金(含铬酸阳极氧化处理)、TC4 钛合金及 1Cr12Ni3Mo2VA 不锈钢在 3.5% NaCl 溶液中的电偶腐蚀行为研究, 得出以下结论:

- 1) TC4 钛合金在 3.5% NaCl 溶液中具有最正的腐蚀电位, 表现出优异的钝化性与耐蚀性; ZL114A 铝合金的腐蚀电位最负, 电化学活性最强; 1Cr12Ni3Mo2VA 不锈钢的腐蚀电位介于上述两者之间。铬酸阳极氧化处理显著提升了 ZL114A 的腐蚀电位, 有效降低了其作为阳极的腐蚀趋向。
- 2) 不同材料偶接组合的电偶腐蚀风险与长期浸泡行为密切相关。高电位差组合(如 ZL114A 铝合金与 TC4 钛合金、1Cr12Ni3Mo2VA 不锈钢与 TC4 钛合金)在长期浸泡后, 电偶电流波动加剧、腐蚀发展加速, 易出现局部腐蚀(晶间腐蚀、点蚀)与突发性失效; 中低风险组合(如未阳极氧化 ZL114A 铝合金与不锈钢、阳极氧化 ZL114A 铝合金与 TC4)长期浸泡下腐蚀更趋稳定, 但仍需关注累积腐蚀效应; 阳极氧化的 ZL114A 铝合金与 1Cr12Ni3Mo2VA 不锈钢组合在长期浸泡后电偶电流依旧稳定、腐蚀发展缓慢。
- 3) 作为阳极的金属, 其接缝附近腐蚀更严重, 易出现厚层腐蚀产物、蚀孔或红锈, 远端腐蚀形态相对均匀; 阳极氧化处理可抑制 ZL114A 铝合金的局部腐蚀, 枝晶间溶解的程度显著减轻, TC4 钛合金作为阴极始终维持金属光泽或形成稳定彩色钝化膜, 受阴极保护作用明显。

参考文献:

- [1] 王春丽, 吴建华, 李庆芬. 海洋环境电偶腐蚀研究现状与展望[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2010, 30 (5): 416-420.
WANG C L, WU J H, LI Q F. Recent advances and prospect of galvanic corrosion in marine environment [J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2010, 30 (5): 416-420.
- [2] 冯驰, 黄运华, 申玉芳, 等. 6061 铝合金与 30CrMnSiA 结构钢在模拟工业-海洋大气环境下的电偶腐蚀防护[J]. 中国有色金属学报, 2015, 25 (6): 1417-1427.
FENG C, HUANG Y H, SHEN Y F, et al. Galvanic corrosion and protection of 6061 aluminum alloy coupled with 30CrMnSiA steel in simulative industry-marine atmospheric environment [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2015, 25 (6): 1417-1427.
- [3] 袁睿豪, 廖玮杰, 唐斌, 等. 数据驱动的航空发动机材料设计研究进展[J]. 航空制造技术, 2021, 64 (18): 22-30.
YUAN R H, LIAO W J, TANG B, et al. Progress of data-driven aero-engine materials design [J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2021, 64 (18): 22-30.
- [4] 李玉彪. 航发铸铝合金机匣油路射流化学机械抛光机理及工艺研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2024.
LI Y B. Research on the mechanism and process of jet chemical mechanical polishing for the oil channels in cast aluminum alloy casings of aeroengines [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2024.
- [5] 蔡建明, 弭光宝, 高帆, 等. 航空发动机用先进高温钛合金材料技术研究与发展[J]. 材料工程, 2016, 44 (8): 1-10.
CAI J M, MI G B, GAO F, et al. Research and development of some advanced high temperature titanium alloys for aero-engine [J]. Journal of Materials Engineering, 2016, 44 (8): 1-10.
- [6] 翁文丰, 万鹏, 曹达华, 等. 304 不锈钢化学蚀刻-激光加工多级织构化及其摩擦学性能[J]. 电镀与涂饰, 2025, 44 (2): 15-19.
WENG W F, WAN P, CAO D H, et al. Multilevel texturing of 304 stainless steel by combination of chemical etching and laser processing and its tribological properties [J]. Electroplating & Finishing, 2025, 44 (2): 15-19.
- [7] 何国强, 郑进城, 李卫超, 等. 时效制度对 ZL114A 合金腐蚀性能的影响[J]. 腐蚀与防护, 2009, 30 (1): 50-52.
HE G Q, ZHENG J C, LI W C, et al. Influence of aging treatments on corrosion of ZL114A alloy [J]. Corrosion & Protection, 2009, 30 (1): 50-52.
- [8] 代雨成, 樊自田, 蒋文明, 等. Sr 变质对 ZL114A 合金共晶硅形貌和拉伸性能的影响[J]. 铸造, 2014, 63 (3): 221-224, 231.
DAI Y C, FAN Z T, JIANG W M, et al. Effects of Sr modification on the eutectic Si particle characteristics and tensile properties of the ZL114A alloys [J]. Foundry, 2014, 63 (3): 221-224, 231.
- [9] 杨东, 郭金明. 钛合金的腐蚀机理及耐蚀钛合金的发展现状[J]. 钛工业进展, 2011, 28 (2): 4-7.
YANG D, GUO J M. Corrosion mechanism of titanium alloys and development of corrosion-resistance titanium alloys [J]. Titanium Industry Progress, 2011, 28 (2): 4-7.
- [10] 董俊, 周敬恩, 王虹, 等. 外加应力对高频淬火 1Cr12Ni2W1Mo1V 钢点蚀电位的影响[J]. 机械工程材料, 2000, 24 (2): 17-19, 33.
DONG J, ZHOU J E, WANG H, et al. The effect of stress on the pitting potentials of induction hardened 1Cr12Ni2W1Mo1V steel [J]. Materials for Mechanical Engineering, 2000, 24 (2): 17-19, 33.
- [11] 石林, 郑志军, 高岩. 不锈钢的点蚀机理及研究方法[J]. 材料导报, 2015, 29 (23): 79-85.
SHI L, ZHENG Z J, GAO Y. Mechanism and research methods of pitting corrosion of stainless steels [J]. Materials Reports, 2015, 29 (23): 79-85.
- [12] 陈兴伟, 吴建华, 王佳, 等. 电偶腐蚀影响因素研究进展[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2010, 22 (4): 363-366.
CHEN X W, WU J H, WANG J, et al. Progress in research on factors influencing galvanic corrosion behavior [J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2010, 22 (4): 363-366.
- [13] 胡杰珍, 胡欣, 邓培昌, 等. 钢铁海水电偶腐蚀的研究进展[J]. 腐蚀与防护, 2024, 45 (1): 51-57.
HU J Z, HU X, DENG P C, et al. Research progress of seawater galvanic coupling corrosion of steels [J]. Corrosion & Protection, 2024, 45 (1): 51-57.
- [14] 胡鹏飞, 张慧霞, 李相波, 等. 电偶腐蚀研究方法综述[J]. 装备环境工程, 2020, 17 (10): 110-117.
HU P F, ZHANG H X, LI X B, et al. Summary of research methods for galvanic corrosion [J]. Equipment Environmental Engineering, 2020, 17 (10): 110-117.
- [15] 董允, 林晓婷, 姜晓霞. 铬、钼对不锈钢腐蚀与腐蚀磨损性能的影响[J]. 机械工程材料, 1997, 21 (6): 29-31.
DONG Y, LIN X P, JIANG X X. Effect of Cr, Mo on resistance to the corrosion and corrosion wear of stainless steels [J]. Materials for Mechanical Engineering, 1997, 21 (6): 29-31.
- [16] 文邦伟, 李继红. 铝及铝合金在热带海洋地区大气腐蚀[J]. 表面技术, 2004, 33 (6): 21-23.
WEN B W, LI J H. Atmospheric corrosion of aluminium and aluminium alloys in tropic sea shore area [J]. Surface Technology, 2004, 33 (6): 21-23.
- [17] 侯健, 张彭辉, 郭为民. 船用铝合金在海洋环境中的腐蚀研究[J]. 装备环境工程, 2015, 12 (2): 59-63, 80.
HOU J, ZHANG P H, GUO W M. Study on corrosion of aluminum alloys for ship applications in marine environment [J]. Equipment Environmental Engineering, 2015, 12 (2): 59-63, 80.
- [18] 胡钟遥, 石维, 向嵩. 超声滚压对 6061 铝合金晶间腐蚀行为的影响[J]. 表面技术, 2023, 52 (10): 194-205.
HU Z Y, SHI W, XIANG S. Effect of ultrasonic rolling on intergranular corrosion behavior of 6061 aluminum alloy [J]. Surface Technology, 2023, 52 (10): 194-205.

【 编辑: 周新莉 】