

基于扫描 Kelvin 探针和 FT-IR 的 7B04-T74 铝合金/涂层体系丝状腐蚀研究

张杨广^{1,2}, 陈跃良¹, 张勇¹, 卞贵学¹, 李军亮¹, 吴省均¹

(1. 海军航空大学青岛校区, 山东 青岛 266041)

(2. 32102 部队, 山东 烟台 265200)

摘要: 对 7B04-T74 铝合金进行硫酸或铬酸阳极氧化后再喷涂底漆或底漆+面漆, 从而制备 4 类试样, 而后开展标准丝状腐蚀试验, 利用扫描 Kelvin 探针 (SKP) 和傅里叶变换红外光谱 (FT-IR) 技术对 7B04-T74 铝合金/涂层体系的腐蚀行为和机理进行研究。光学显微镜观察发现 4 类试样上腐蚀丝的数量较少, 且长度不超过 3 mm, 表明 4 类试样均具有较好的耐蚀性。SKP 测试结果表明, 4 类试样跨划痕区域的伏打电位随试验时间的变化规律相似, 划痕处与周围的涂层-金属界面之间的电位差引起丝状腐蚀的发生, 腐蚀机理为阳极破坏; 单个腐蚀丝的伏打电位值朝着头部降低, 朝着尾部升高, 头部和尾部之间的电位差促进腐蚀丝的传播。FT-IR 分析显示丝状腐蚀产物的成分主要为 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 Al_2O_3 和 AlCl_3 及其部分水解产物, 发生的电化学反应类似于 7B04-T74 铝合金在氯离子作用下的点蚀过程。对比分析结果表明, 2 种阳极氧化方式对丝状腐蚀的影响差异性较小。

关键词: 7B04-T74 铝合金; 涂层体系; 丝状腐蚀; 扫描 Kelvin 探针; 傅里叶变换红外光谱

中图分类号: TG178.2; V252.2

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2021)09-3184-10

铝合金的丝状腐蚀 (filiform corrosion, FFC) 是在涂层下的铝合金表面上发生的形状为丝状的一种局部腐蚀, 常发生在海洋或工业大气环境中^[1-3]。丝状腐蚀不仅影响涂层铝合金结构的外观, 而且会引发其他形式的腐蚀, 从而影响结构强度, 造成安全隐患。因此, 许多学者针对丝状腐蚀产生的原因和影响因素进行了研究, 并提出了一些防护和改进措施^[1,2,4-20]。一般认为, 丝状腐蚀是一种在氧浓差控制下的电化学腐蚀, 丝状腐蚀的产生与环境、基材和表面预处理方式以及涂层性质等多种因素有关^[2,6,7]。

扫描开尔文探针 (scanning Kelvin probe, SKP) 是一种无损的、非接触的测量试样表面和开尔文探针之间相对功函数差 ($\Delta\Phi_{\text{probe}}^{\text{sample}}$) 的技术^[14,18,20,21-24], 这一相对功函数差与基本电荷 e 的比值即为探针与试样之间的伏打电位差 ($\Delta\psi_{\text{sample}}^{\text{probe}}$)。实际 SKP 测试时, 测试结果以伏打电位 (E_{KP}) 的形式显示。伏打电位为电路中调节探针的对地电位, 当调节至回路中电流为零时^[22], 有

$$E_{\text{KP}} = \Delta\psi_{\text{sample}}^{\text{probe}} \quad (1)$$

Stratmann 等人^[25,26]证实了试样的自腐蚀电位 (E_{corr}) 与伏打电位差之间存在线性关系:

$$E_{\text{corr}} = \text{Const} + \Delta\psi_{\text{sample}}^{\text{probe}} \quad (2)$$

式 (2) 中, 常数项 Const 可通过探针的电位校准实验来确定。根据式 (1) 和 (2) 可由测得的伏打电位求得试样的自腐蚀电位。SKP 不仅能够显示单个腐蚀丝的自腐蚀电位分布^[4,7,20,27], 还可以揭示局部位置的自腐蚀电位分布随时间的变化规律^[6,15,16,18,19]。傅里叶变换红外光谱 (FT-IR) 技术可以对涂层下腐蚀产物的成分进行分析, 其与 SKP 结合使用, 可以提供关于丝状腐蚀的更多信息^[7,28]。

以往的调研发现, 在海洋大气环境下服役的飞机的紧固件周围和涂层已经破裂的蒙皮边缘易发生丝状腐蚀^[21,29,30]。7B04-T74 铝合金属于 Al-Zn-Mg-Cu 系高强度铝合金, 常用于制造飞机机体结构^[31], 但目前国内外学者对铝合金丝状腐蚀的研究主要集中在 1 系、2 系、3 系和 6 系铝合金上, 对 7 系铝合金丝状腐蚀的研究鲜有报道。表面防护涂层是防止机体结构腐蚀损伤的关键材料, QH-15 防腐环氧底漆和 QFS-15 耐候

收稿日期: 2020-09-29

基金项目: 中国博士后科学基金 (2019M653929); 山东省高等学校“青创科技计划” (2020KJA014)

作者简介: 张杨广, 男, 1986 年生, 博士生, 海军航空大学青岛校区, 山东 青岛 266041, E-mail: 409665869@qq.com

聚氨酯磁漆配套的新型防护涂层体系在海军飞机上得到了越来越多的应用^[32,33]。本研究以 7B04-T74 铝合金/阳极氧化层/QH-15 底漆/QFS-15 面漆体系为研究对象,开展标准丝状腐蚀试验,利用 SKP 电位法来研究腐蚀丝的电位分布和跟踪跨划痕区域的电位随时间的变化,采用傅里叶变换红外光谱分析腐蚀产物成分,一方面可以揭示 7B04-T74 铝合金的丝状腐蚀机理,另一方面可以评估不同的金属/涂层体系对丝状腐蚀的敏感性。

1 实验

试样采用 7B04-T74 铝合金作为基材,尺寸为 150 mm×75 mm×2 mm,其化学成分见表 1。对试样进行表面预处理时采用 2 种不同的阳极氧化方法:一是依据 HB/Z233 对试样进行硫酸阳极氧化(sulphuric acid anodizing, SAA)处理,氧化膜厚 4~5 μm;二是依据 HB/Z118 对试样进行铬酸阳极氧化(chromic acid

anodizing, CAA)处理,氧化膜厚 2~3 μm。有机涂层选用海洋化工研究院生产的 QH-15 防腐环氧底漆和 QFS-15 耐候聚氨酯无光磁漆面漆,涂装时采用空气喷涂方式,底漆和面漆的干膜厚度各为(35±5) μm。4 类试样的编号及具体细节列于表 2。

依据标准 ISO 17872:2007 对试样进行划痕,划痕工具使用 OLFA P-800 勾刀,划痕的尺寸及位置如图 1 所示。试样 S1 和 S2 的划痕截面的光学图像如图 2 所示,形状为 V 形,涂层和基材交界处的划痕宽度约 200 μm。

丝状腐蚀试验依据标准 GB/T 26323-2010(对应国际标准 ISO 4623-2:2016)进行^[34]。通过将试样划痕暴露在饱和盐酸蒸气中 1 h 以引发丝状腐蚀,然后将试样放置于 H1200C 温湿试验箱中,直至试验结束。试验箱内温度保持在(40±2) °C,相对湿度保持在(82±5)%。每类试样的数量为 3 个,采取水平放置方式,间隔

表 1 7B04-T74 铝合金的化学成分

Table 1 Chemical composition of 7B04-T74 (ω/%)

Zn	Mg	Cu	Ni	Ti	Cr	Mn	Fe	Si	Al
6.09	2.54	1.65	<0.05	0.017	0.13	0.26	0.14	0.049	Bal.

表 2 7B04-T74 铝合金/涂层体系清单

Table 2 List of 7B04-T74/coating systems

ID	Pre-treatment	Coatings	Dry film thickness/μm
S1	SAA	Primer	35±5
S2	SAA	Primer+topcoat	70±10
C1	CAA	Primer	35±5
C2	CAA	Primer+topcoat	70±10

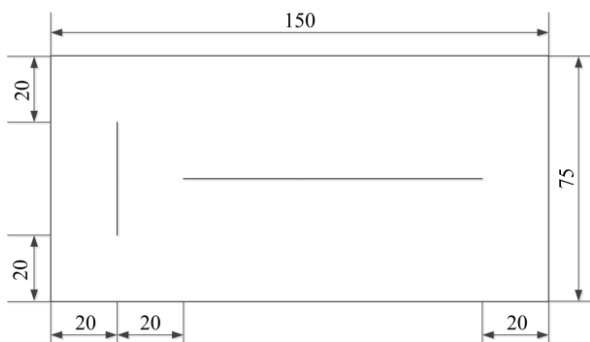


图 1 划痕的尺寸及位置

Fig.1 Size and position of the scribe marks (mm)

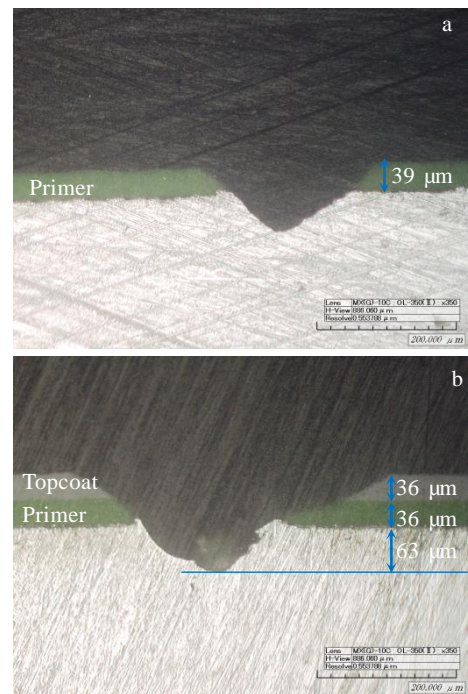


图 2 试样 S1 和 S2 划痕截面的 OM 照片

Fig.2 OM images of the cross sections of sample S1 (a) and S2 (b) with a scribe mark

30 mm。试验总时间为 42 d，分别在试验 7、14、21 和 42 d 后进行光学观察和 SKP 测试。

通过使用 KH7700 数字式三维视频显微镜来观测腐蚀丝的长度和数量，以定量评估丝状腐蚀的程度。试验结束后，依据标准 ISO 4624-2016 使用 PosiTest AT-A 拉拔式附着力测试仪（锭子直径 20 mm）对跨划痕区域的涂层附着力进行测试，每类试样测试 3 个位置（优先选择存在腐蚀丝的位置），而后取平均值。

使用普林斯顿 VersaScan 微区扫描电化学工作站测试试样表面的伏打电位分布。测试在室温条件下进行，相对湿度 70%。探针振动幅值为 30 μm，频率为 80 Hz，距试样表面平均距离控制在 50 μm。探针由钨金属制成，针尖直径 10 μm。由于本研究重点讨论试样表面伏打电位的变化规律以及不同试样伏打电位的相对高低，不涉及对应的自腐蚀电位，故没有对电位进行标定。

首先使用 PosiTest AT-A 拉拔式附着力测试仪去除腐蚀丝表面的涂层，而后用刀片将腐蚀产物刮下，经干燥处理后采用 Nicolet iS50 傅里叶变换红外光谱仪在实验室环境空气中对腐蚀产物进行红外分析，扫描次数为 32，分辨率为 4 cm⁻¹，扫描范围为 4000~400 cm⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 阳极氧化和涂层处理对伏打电位的影响

在丝状腐蚀试验开始前，首先对完整试样进行 SKP 测试，以研究阳极氧化处理和涂覆涂层对 7B04-T74 铝合金伏打电位的影响。按照扫描开尔文探针试验条件对每类试样分别进行测试，测试时采用面扫描方式，扫描范围为 2000 μm×2000 μm，扫描步长为 200 μm。测试结果列于表 3，伏打电位分布及对对比情况如图 3 和图 4 所示。与 7B04-T74 铝合金基材相

比，阳极氧化处理显著提高了表面伏打电位，而且电位分布变得均匀，其中硫酸阳极氧化处理后试样的电位平均值升高了 953 mV，相比铬酸阳极氧化试样要高 215 mV，硫酸阳极氧化处理对铝合金表面电位的提升作用更为明显。涂覆底漆后，受金属和聚合物之间偶极相互作用(涂层-金属界面电双层的形成)的性质的影响^[10]，S1 和 C1 试样的伏打电位均低于对应的阳极氧化试样，但电位分布更加均匀，且 2 类试样的伏打电位的平均值相近，差值仅为 2 mV；进一步涂覆面漆后，伏打电位值变化很小，S2 和 C2 试样的平均电位差值为 21 mV。从以上测试结果可得出，经阳极氧化和涂覆涂层处理后，7B04-T74 铝合金材料表面的电位分布较为均匀，故点蚀可得到有效抑制，同时可推断其自腐蚀电位升高（自腐蚀电位与伏打电位之间存在线性关系），当与其他导电材料接触发生电偶腐蚀时相比基材具有更好的耐蚀性。由此，阳极氧化和涂覆涂层处理从发挥物理阻挡作用、提高自腐蚀电位和表面电位均匀程度 3 个方面对铝合金基材起到保护作用。

表 3 不同表面处理后 7B04-T74 铝合金的伏打电位值
Table 3 Volta potential values of AA 7B04-T74 after anodizing and coating treatment (mV)

Treatment type	E_{max}	E_{min}	$E_{max}-E_{min}$	E_{mean}
Substrate	-646	-806	160	-731
SAA	257	150	107	222
CAA	53	-43	96	7
SAA+primer	-48	-123	75	-80
SAA+primer+topcoat	-47	-108	61	-81
CAA+primer	-43	-137	94	-78
CAA+primer+topcoat	-69	-133	64	-102

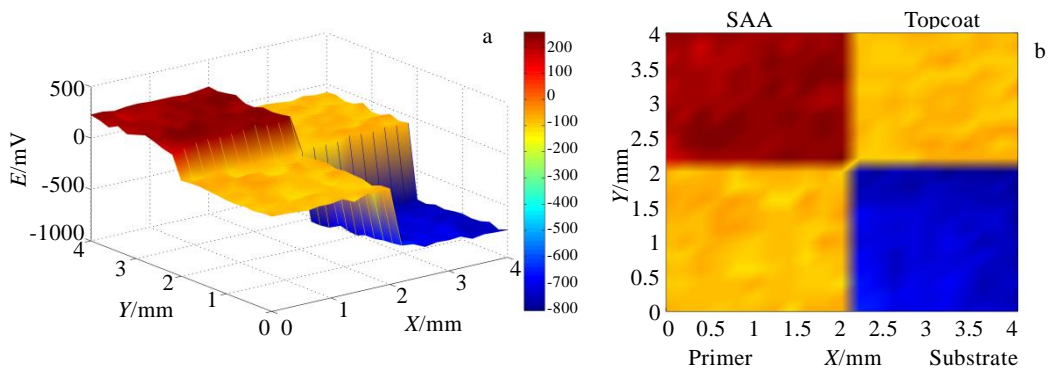


图 3 硫酸阳极氧化和涂层处理后 7B04-T74 铝合金的伏打电位分布对比图

Fig.3 Comparison plots of Volta potential distribution of 7B04-T74 after SAA and coating treatment: (a) 3D plot and (b) 2D plot

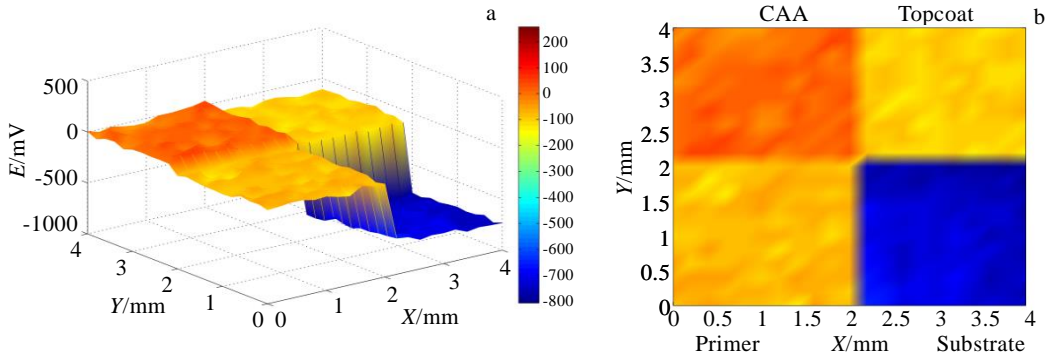


图 4 铬酸阳极氧化和涂层处理后 7B04-T74 铝合金的伏打电位分布对比图

Fig.4 Comparison plots of Volta potential distribution of 7B04-T74 after CAA and coating treatment: (a) 3D plot and (b) 2D plot

2.2 跨划痕区域的伏打电位随时间的变化

图 5~图 8 所示分别为 S1、C1、S2 和 C2 试样跨划痕区域的伏打电位随试验时间的演变,试验时间分别为 0、7、21 和 42 d,测试扫描范围为 6000 μm×6000 μm,划痕位于中央,测试采用面扫描方式,扫描步长为 200 μm。由图 5 可见,丝状腐蚀试验开始前,由于在划痕处露出了 7B04-T74 铝合金基材, S1 试样划痕处的伏打电位显示为铝合金基材的伏打电位,其值远低于划痕两侧完整涂层-金属界面的伏打电位,形成约 700 mV 的伏打电位差。试验开始 7 d 后,由于划痕处腐蚀产物的生成,划痕处的伏打电位明显上升;由于水分

子在涂层中的扩散,涂层-金属界面的伏打电位下降^[24],开始出现电位对比形势的反向转变。试验 21 d 后,划痕处的伏打电位进一步上升,完全高于附近的涂层-金属界面,且高电位区域从划痕处向两侧扩展,表明涂层-金属界面下逐渐有腐蚀产物生成,丝状腐蚀已经被引发并处于发展之中。由图 6 可见, C1 试样与 S1 试样有着类似的变化规律。

由图 7 可以看出,试验开始前 S2 试样的涂层-金属界面处于 -80 mV 左右的高伏打电位, 7 d 后降低到 -800 mV 左右, 42 d 后略有上升。由于腐蚀产物在划痕处的积聚,试验 7 d 后划痕处的伏打电位明显上升

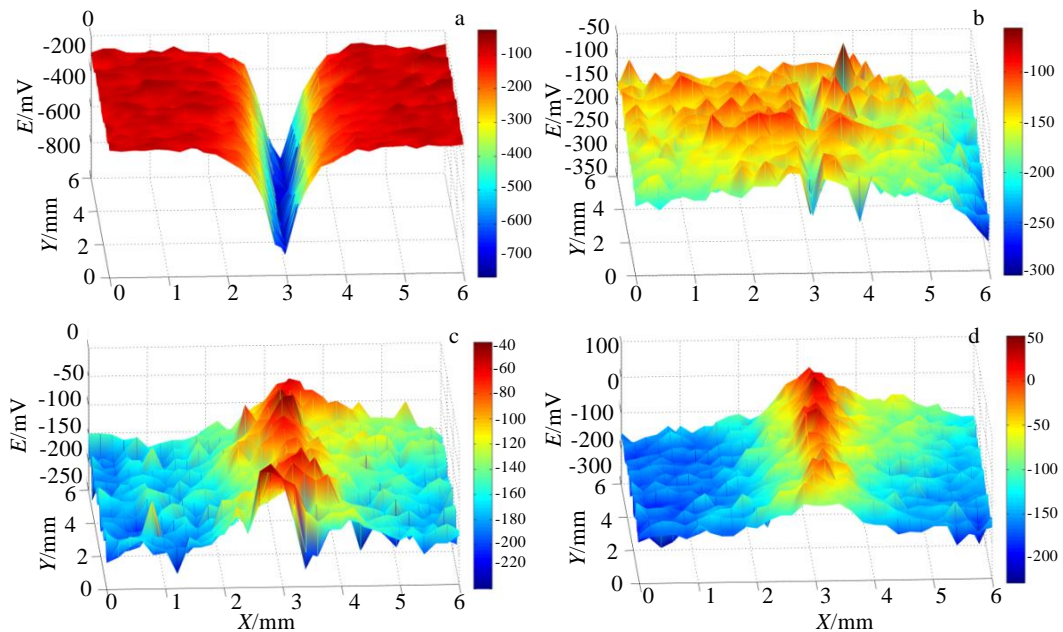


图 5 试样 S1 跨划痕区域的伏打电位随试验时间的演变

Fig.5 Variation of Volta potential across the scratched area of sample S1 with the test time: (a) 0 d, (b) 7 d, (c) 21 d, and (d) 42 d

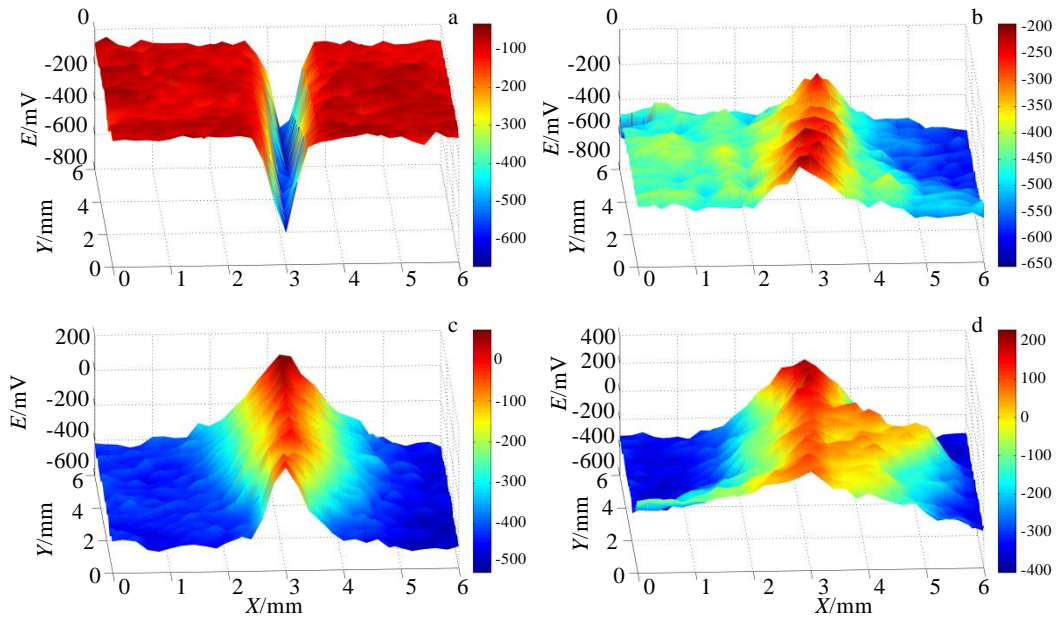


图 6 试样 C1 跨划痕区域的伏打电位随试验时间的演变

Fig.6 Variation of Volta potential across the scratched area of sample C1: (a) 0 d, (b) 7 d, (c) 21 d, and (d) 42 d

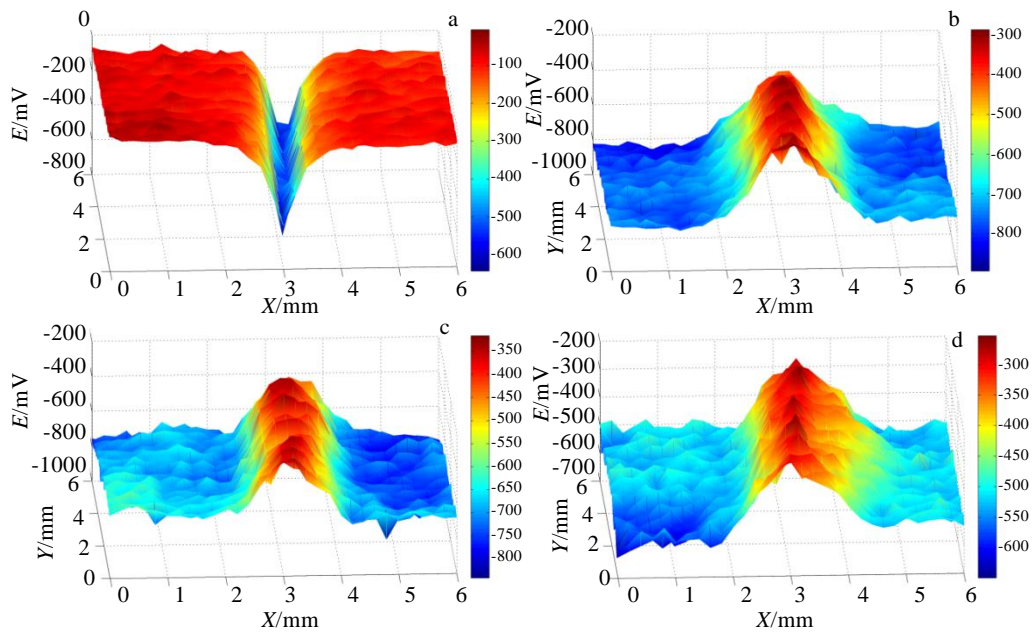


图 7 试样 S2 跨划痕区域的伏打电位随试验时间的演变

Fig.7 Variation of Volta potential across the scratched area of sample S2: (a) 0 d, (b) 7 d, (c) 21 d, and (d) 42 d

至约-300 mV,高于涂层-金属界面的伏打电位约 500 mV,之后划痕处的伏打电位基本保持稳定,与涂层-金属界面伏打电位的差值逐渐缩小,同时高伏打电位区域逐渐拓宽,42 d 时约为 2 mm。C2 试样的演变规律与 S2 试样类似,但 C2 试样的高伏打电位区域更窄(约 1 mm)。

以上结果表明,对于涂覆涂层的 7B04-T74 铝合金

而言,试验 7 d 后邻近划痕的涂层-金属界面相对于划痕均为阳极,两者之间显著的电位差是丝状腐蚀发生的重要驱动力,涂层下的 7B04-T74 铝合金发生腐蚀的机理为阳极破坏(anodic undermining)^[16],这与其他学者研究 7 系以外的铝合金时所得出的丝状腐蚀机理相一致。

对比底漆试样(S1 和 C1)和面漆试样(S2 和 C2),

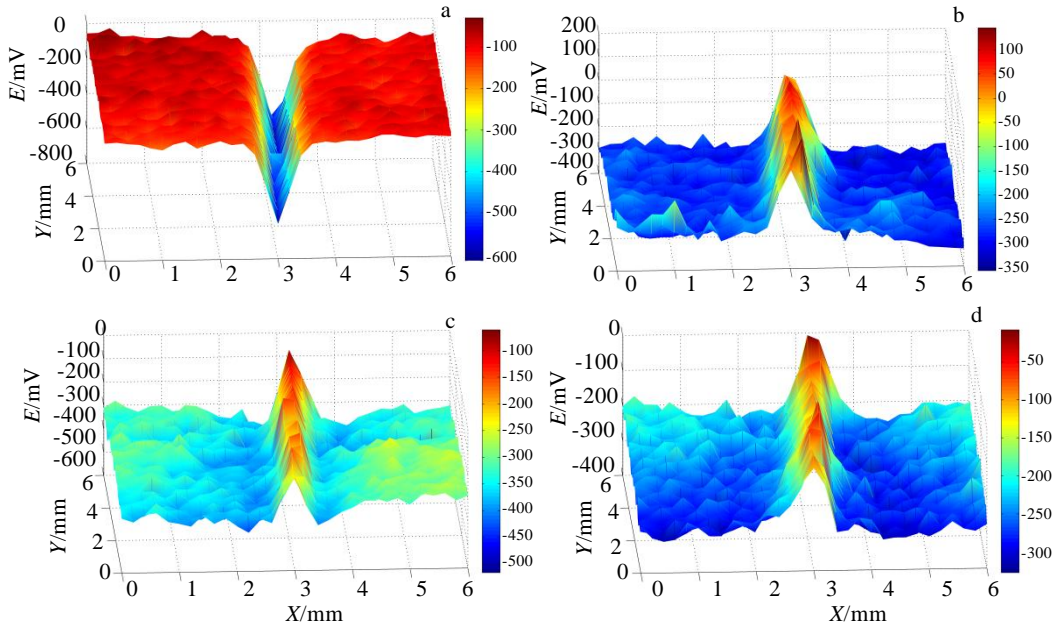


图 8 试样 C2 跨划痕区域的伏打电位随试验时间的演变

Fig.8 Variation of Volta potential across the scratched area of sample C2: (a) 0 d, (b) 7 d, (c) 21 d, and (d) 42 d

发现在相同试验时间后，底漆试样的高伏打电位区域更宽，据此推测底漆试样的丝状腐蚀程度要比面漆试样严重。4 类试样的表面伏打电位随时间不断变化，这可归因于水在涂层中的扩散行为以及涂层-金属界面的水解作用。热力学上，金属氧化物与聚合物的界面在存在水的情况下不稳定，由于相互作用的能量更高，水分子会取代金属/聚合物键，造成聚合物和金属氧化物之间的电双层性质的改变，进而改变伏打电位^[10]。在高湿度的试验条件下，水在涂层中逐步扩散到达阳极氧化层，涂层和阳极氧化层的性质均会对伏打电位产生影响。

2.3 标准丝状腐蚀试验结果与讨论

试验进行到 7 d 时，4 类试样的划痕处均被腐蚀产物覆盖，但只有一个 S2 试样在其长、短划痕处各出现一条腐蚀丝，长度（头部到划痕处的垂直距离）分别

为 0.72 和 0.58 mm；14 d 时，1 个 S1 试样和 1 个 C1 试样的短划痕处各出现一条腐蚀丝，长度分别为 1.85 和 2.43 mm，S2 试样上的腐蚀丝继续生长，但数量没有增加；21 d 时，一个 C2 试样出现腐蚀丝，其他 3 类试样上腐蚀丝的数量增多；42 d 时，试验结果如表 4 所示，每类试样的 3 个平行试样中只有 1 或 2 个出现了腐蚀丝，单个试样上腐蚀丝的数量均小于 5，腐蚀丝的长度均不超过 3 mm，跨划痕区域的涂层附着力均在 2~3 MPa 之间。以 S2 试样上最长的腐蚀丝为例，其随时间的生长过程如图 9 所示，腐蚀丝大致沿着与划痕平行的方向传播，前 7 d 腐蚀丝生长速度较快，而后逐渐减慢，从 14 d 至 42 d 变化很小。

美军标 MIL-PRF-23377K^[35]中设定的丝状腐蚀试验条件与标准 GB/T 26323 类似，其规定的底漆耐丝状腐蚀性能指标为：涂覆面漆后的试样经丝状腐蚀试验

表 4 标准丝状腐蚀 42 d 试验结果

Table 4 Results of the standard filiform corrosion for 42 d

ID	Number of samples with filaments	Maximum number of filaments in a single sample	Length of the longest filament, L/mm	Adhesion at scribe marks/MPa
S1	1	5	2.10	2.12
S2	2	3	0.78	2.48
C1	2	3	2.62	2.60
C2	1	2	0.81	2.77

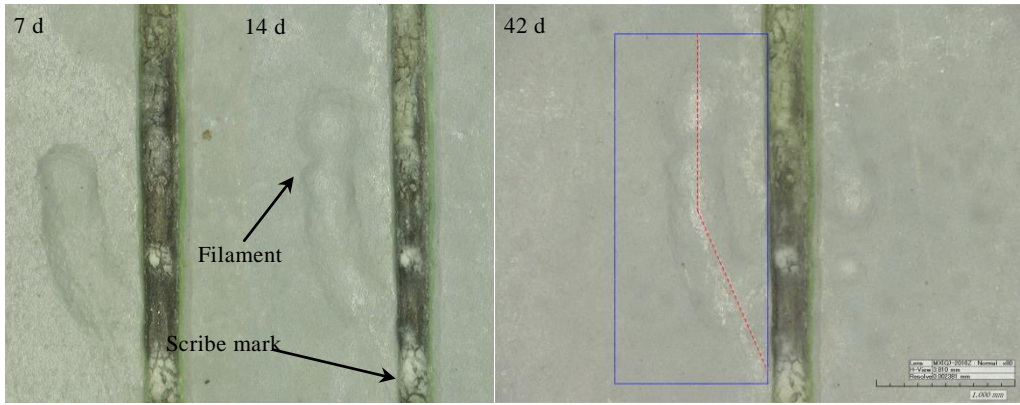


图 9 S2 试样上最长腐蚀丝随时间的生长过程

Fig.9 Growth process of the longest filament on sample S2 with time

后腐蚀丝的长度不应超过 6.35 mm，大部分丝长应短于 3.175 mm。参照这一标准，可以评定本研究中的金属/涂层体系具有较好的耐丝状腐蚀性能。对比底漆和面漆试样，发现底漆试样的腐蚀丝条数和单边最长腐蚀丝的长度均大于面漆试样。由此可判定底漆试样的丝状腐蚀程度要比面漆试样严重，这一结果证实了 2.2 节中的推测。对比 S1 和 C1 试样、S2 和 C2 试样，发现在涂层相同的情况下，2 种阳极氧化方式可得到类似的试验结果，表明 2 种阳极氧化方式对丝状腐蚀的影响差异性较小。考虑到硫酸阳极氧化处理对铝合金表面电位的提升作用更为明显（见 2.1 节）以及日益提高的环保要求，因此在工业应用中可用硫酸阳极氧化替代铬酸阳极氧化。

2.4 单个腐蚀丝测试结果与讨论

对图 9 中所示 S2 试样上最长的腐蚀丝进行 SKP 测试，测试采用面扫描方式，扫描步长为 50 μm，扫描范围为蓝色框线内的区域（1100 μm×2500 μm），结果见图 10。如图 10 和图 9 所示，腐蚀丝的伏打电位分布和表面形貌和之间具有较好的相关性。从图 10 中可以观察到腐蚀丝头部（-650~-568 mV）和腐蚀丝尾部（高于-400 mV）之间的较大电位差，图 11 显示了图 9 中的腐蚀丝沿红色虚线的伏打电位分布，可以更加直观地观察到这一差距。这一结果与之前的关于其他系列铝合金的研究结果^[6,7,15,36]相一致，即自腐蚀电位值趋向于朝着腐蚀丝头部降低，朝着尾部升高，低电位区与铝的活性阳极溶解相一致，而腐蚀产物导致尾部自腐蚀电位值较高，尾部和头部之间的电位差导致氯离子不断向前迁移，腐蚀丝持续生长。造成这种电位差的原因则在于氧浓差电池的存在^[2,6,7]，具体细节将结合腐蚀产物分析在 2.5 节中进行讨论。另外，

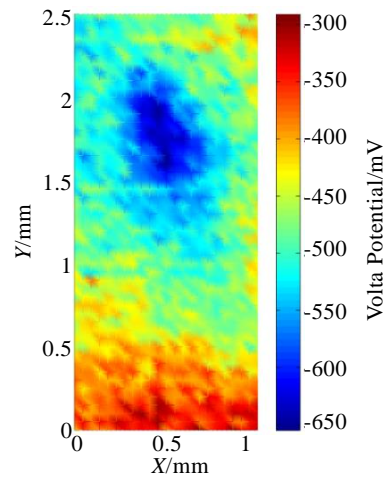


图 10 图 9 中所示腐蚀丝的伏打电位分布

Fig.10 Volta potential distribution of the filament as indicated in Fig.9

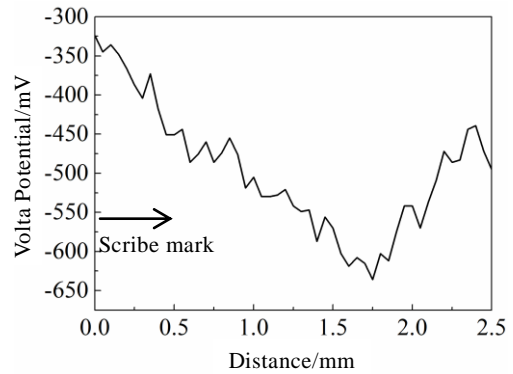


图 11 图 9 中沿红色虚线腐蚀丝的伏打电位分布图

Fig.11 Volta potential profile along the filament as indicated in Fig.9

试验中还观察到头部和尾部的电位以及两者之间的电位差会因为阳极氧化方式和涂层体系的不同而不同。

2.5 腐蚀产物分析

将图 9 所示腐蚀丝表面的有机涂层去除后，得到腐蚀形貌如图 12 所示，不同位置处腐蚀产物的 FT-IR 光谱如图 13 所示。从形貌图上可观察到腐蚀产物的出现使得涂层与基材分离，并且还可观察到 2 条腐蚀丝的头尾相遇后合二为一的现象。红外光谱图显示出腐蚀丝尾部 B 处和丝头 C 处的光谱比较相似，划痕 A 处的腐蚀产物和前两者具有类似的化合物成分，但在各组成成分的含量上具有明显的差异。在光谱图上，3700~3400 cm⁻¹ 范围的谱带被认为是由于羟基的伸缩振动^[7]，对应于腐蚀产物 Al(OH)₃^[37]。由于 AlCl₃ 的形成并部分水解成 Al₂(OH)₅Cl·2H₂O 和 Al(OH)₂Cl，光谱 A 在 1636、973 和 711 cm⁻¹ 处出现峰值，光谱 B 在 1625 和 852 cm⁻¹ 处出现峰值^[7,38]。光谱 A 上 1414 cm⁻¹

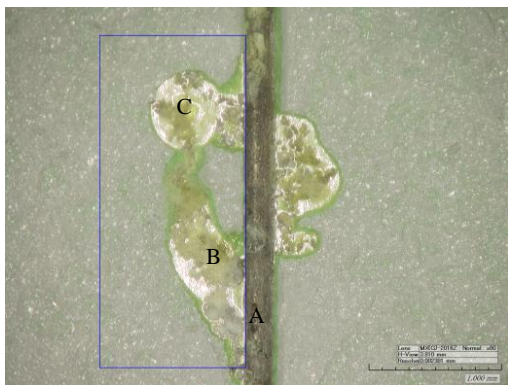


图 12 图 9 中的腐蚀丝经拉拔后的表面形貌

Fig.12 Surface morphology of the filament as indicated in Fig.9 after the pull-off test

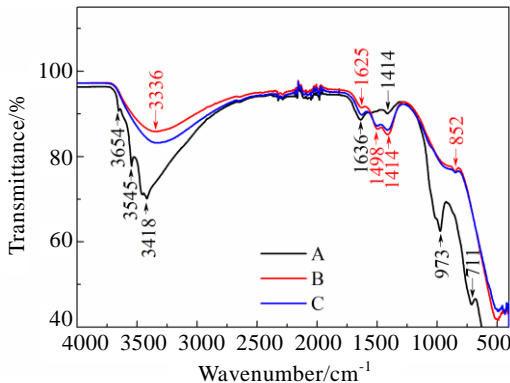


图 13 腐蚀丝上不同位置处腐蚀产物的 FT-IR 光谱

Fig.13 FT-IR spectra of corrosion products at different positions

处的峰值和光谱 B 上 1498 和 1414 cm⁻¹ 处的峰值是 Al₂O₃ 的典型特征^[38]。通过对比特征吸收谱带的强度，可以认为划痕 A 处 Al(OH)₃ 的含量要高于其他两处，Al₂O₃ 的含量则低于其他两处，这可能与 B、C 两处还残留有阳极氧化膜有关。位置 C 处的光谱与 B 处类似，原因可能是 C 处位于腐蚀丝头部的后部，其和腐蚀丝的尾部均存在羟基氯化铝化合物和 Al(OH)₃ 凝胶，这些化合物也会在 7B04-T74 铝合金的点蚀过程中形成。

上述腐蚀产物分析结果和 2.4 节 SKP 测试结果共同表明，7B04-T74 铝合金/涂层体系的丝状腐蚀是在氧浓差控制下的电化学腐蚀。一般认为，阳极反应发生在腐蚀丝的头尾(贫氧区)，阴极氧还原反应发生在头部的后部和腐蚀丝的尾部(富氧区)^[2,7]。主要电化学反应式为：

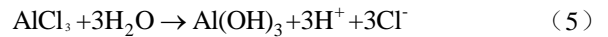
阳极反应：



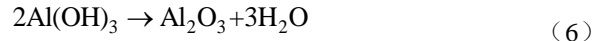
阴极反应：



在高湿度的大气环境下，铝离子逐步水解，生成不溶于水的腐蚀产物 Al(OH)₃：



释放的氯离子在电位差的作用下迁移到阳极，再次参与阳极溶解反应，使得这一过程具有自催化特性，腐蚀丝不断向前发展。Al(OH)₃ 则缓慢地失水并转化为多孔的水合氧化铝：



3 结 论

1) 硫酸阳极氧化处理和铬酸阳极氧化处理均可显著提高 7B04-T74 铝合金的伏打电位，涂覆 QH-15 底漆和 QFS-15 面漆后，伏打电位有所下降，但伏打电位分布更加均匀，故阳极氧化处理和涂覆涂层可提高 7B04-T74 铝合金的耐腐蚀性能。

2) 4 类试样跨划痕区域的伏打电位随试验的进行有着相似的演变规律，即在试验初期划痕处的伏打电位较周围的涂层-金属界面更负，作为阳极发生溶解，试验 7 d 后伏打电位对比形势发生反转，两者之间显著的电位差引起丝状腐蚀的发生，腐蚀机理为阳极破坏。

3) 单个腐蚀丝的伏打电位分布和表面形貌之间具有较好的相关性，腐蚀丝头部和尾部之间的较大电位差是丝状腐蚀传播的驱动力。

4) QH-15 底漆和 QFS-15 面漆的涂层体系具有较好的耐丝状腐蚀性能，并且底漆+面漆的组合效果要优于单层底漆。2 种阳极氧化方式对丝状腐蚀的影响差

异性较小。

5) 划痕处和腐蚀丝下的腐蚀产物的成分主要为 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 Al_2O_3 和 AlCl_3 及其部分水解产物, 丝状腐蚀过程中发生的主要电化学反应类似于 7B04-T74 铝合金在氯离子侵蚀作用下的点蚀过程。

参考文献 References

- [1] Bautista A. *Progress in Organic Coatings*[J], 1996, 28(1): 49
- [2] McMurray H N, Williams G. *2.14-Under Film/Coating Corrosion in Shreir's Corrosion*[M]. Amsterdam: Elsevier, 2010: 988
- [3] GB/T 26323-2010[S]. 2010
- [4] Schmidt W, Stratmann M. *Corrosion Science*[J], 1998, 40(8): 1441
- [5] Delplancke J L, Berger S, Lefèvre X *et al.* *Progress in Organic Coatings*[J], 2001, 43: 64
- [6] Williams G, McMurray H N, Hayman D *et al.* *Phys Chem Comm*[J], 2001, 4(6): 26
- [7] Le Bozec N, Persson D, Nazarov A *et al.* *Journal of the Electrochemical Society*[J], 2002, 149(9): B403
- [8] McMurray H N, Williams G. *Corrosion*[J], 2004, 60(3): 219
- [9] McMurray H N, Williams G, O'driscoll S. *Journal of the Electrochemical Society*[J], 2004, 151(7): B406
- [10] Nazarov A P, Thierry D. *Electrochimica Acta*[J], 2004, 49(17-18): 2955
- [11] Reddy B, Sykes J M. *Progress in Organic Coatings*[J], 2005, 52(4): 280
- [12] Romano A P, Olivier M-G, Nazarov A *et al.* *Progress in Organic Coatings*[J], 2009, 66(3): 173
- [13] Williams G, McMurray H N. *Electrochimica Acta*[J], 2009, 54(17): 4245
- [14] Fedel M, Deflorian F, Rossi S. *Surface and Interface Analysis*[J], 2010, 42(4): 199
- [15] McMurray H N, Holder A, Williams G *et al.* *Electrochimica Acta*[J], 2010, 55(27): 7843
- [16] Nazarov A, Romano A P, Fedel M *et al.* *Corrosion Science*[J], 2012, 65: 187
- [17] Williams G, McMurray H N. *Electrochimica Acta*[J], 2012, 69: 287
- [18] Nazarov V A, Le Bozec N, Thierry D. *Progress in Organic Coatings*[J], 2018, 125: 61
- [19] Nazarov A, Le Bozec N, Thierry D. *Progress in Organic Coatings*[J], 2018, 114: 123
- [20] Nazarov A, Thierry D. *Frontiers in Materials*[J], 2019, 6: 192
- [21] Xiao Kui(肖葵), Dong Chaofang(董超芳), Li Xiaogang(李晓刚) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40(9): 1589
- [22] Xiao Kui(肖葵), Dong Chaofang(董超芳), Li Xiaogang(李晓刚) *et al.* *Journal of University of Science and Technology Beijing*(北京科技大学学报)[J], 2010, 32(8): 1023
- [23] Wicinski M, Burgstaller W, Hassel A W. *Corrosion Science*[J], 2016, 104: 1
- [24] Upadhyay V, Battocchi D. *Progress in Organic Coatings*[J], 2016, 99: 365
- [25] Stratmann M, Streckel H. *Corrosion Science*[J], 1990, 30(6-7): 681
- [26] Stratmann M, Streckel H. *Corrosion Science*[J], 1991, 32(4): 467
- [27] McMahon M E, Santucci Jr R J, Glover C F *et al.* *Frontiers in Materials*[J], 2019, 6: 190
- [28] Nazarov A, Olivier M G, Thierry D. *Progress in Organic Coatings*[J], 2012, 74(2): 356
- [29] Hahin C, Buchheit R G. *Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection*[M]. OH: ASM International, 2003: 248
- [30] Wang Chenguang(王晨光), Chen Yueliang(陈跃良), Zhang Yong(张勇) *et al.* *Development and Application of Materials*(材料开发与应用)[J], 2017(1): 80
- [31] Dong H R, Li X Q, Wang H B *et al.* *Chinese Journal of Aeronautics*[J], 2020, 33(3): 1074
- [32] Sun Shengkun(孙盛坤), Sun Zhihua(孙志华), Tang Zhihui(汤智慧) *et al.* *Equipment Environmental Engineering*(装备环境工程)[J], 2017, 14(3): 18
- [33] Peng Wangshu(彭望舒), Yang Liyuan(杨丽媛), Gao Meng(高蒙) *et al.* *Equipment Environmental Engineering*(装备环境工程)[J], 2019, 16(12): 86
- [34] ISO. *ISO4623-2:2016*[S]. 2016
- [35] USA Navy. *MIL-PRF-23377K*[S]. 2012
- [36] Williams G, McMurray H N. *Journal of the Electrochemical Society*[J], 2003, 150(8): B380
- [37] Dan Z H, Takigawa S, Muto I *et al.* *Corrosion Science*[J], 2011, 53(5): 2006
- [38] Wang B, Zhang L W, Su Y *et al.* *Materials and Design*[J], 2013, 50: 15

Investigation of Filiform Corrosion of Coated 7B04-T74 Aluminum Alloy by Scanning Kelvin Probe and FT-IR

Zhang Yangguang^{1,2}, Chen Yueliang¹, Zhang Yong¹, Bian Guixue¹, Li Junliang¹, Wu Xingjun¹

(1. Naval Aviation University Qingdao Campus, Qingdao 266041, China)

(2. The 32102nd Unit of PLA, Yantai 265200, China)

Abstract: Four types of samples were obtained by anodizing 7B04-T74 aluminum alloy with sulfuric acid or chromic acid and then spraying primer or primer and topcoat. Then a standard filiform corrosion test was carried out and the corrosion behavior and mechanism of 7B04-T74 aluminum alloy/coating systems were investigated by scanning Kelvin probe and Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR). Optical microscope observations reveal that the number of filaments on the four types of samples is small, and the length is no more than 3 mm, indicating that the four types of specimens all have good corrosion resistance. The results of SKP tests show that the variation of Volta potential across the scratched area with the test time is similar among the four kinds of samples. The potential difference between the scratch and the surrounding coating-metal interface causes the occurrence of filiform corrosion, and the corrosion mechanism is anodic undermining. The Volta potential of a single filament decreases towards the head and increases towards the tail, and the potential difference between the head and the tail promotes the propagation of the filament. The results of FT-IR show that the main components of the filiform corrosion products are $\text{Al}(\text{OH})_3$, Al_2O_3 , AlCl_3 and their partially hydrolyzed products. The main chemical reactions in the filiform corrosion are similar to the pitting corrosion of 7B04-T74 aluminum alloy under the erosion of chloride ion. Comparative analysis shows that the influence of two anodic oxidation modes on filiform corrosion is less different.

Key words: 7B04-T74 aluminum alloy; coating system; filiform corrosion; scanning Kelvin probe; FT-IR

Corresponding author: Chen Yueliang, Ph. D., Professor, Naval Aviation University Qingdao Campus, Qingdao 266041, P. R. China,
E-mail: cyl0532@sina.com