

TA 15 钛合金与铝合金和结构钢 接触腐蚀与防护研究

Study on Galvanic Corrosion and Protection between TA 15
Titanium Alloy and Aluminum Alloys or Structural Steels

张晓云, 孙志华, 汤智慧, 刘明辉, 李 斌
(北京航空材料研究院, 北京 100095)

ZHANG Xiao-yun, SUN Zhi-hua, TANG Zhi-hui, LIU Ming-hui, LI Bin
(Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China)

摘要: 通过测定 TA 15 钛合金与铝合金和结构钢组成的电偶对的电偶电流的方法, 研究了 TA 15 钛合金在使用中与铝合金和结构钢接触时产生电偶腐蚀的敏感性。结果表明: TA 15 钛合金与铝合金和 30CrMnSiA 钢接触时会产生严重的电偶腐蚀, 必须进行防护处理方可使用; 与 30CrMnSiNi2A 钢接触产生的电偶腐蚀比较轻微。对铝合金和结构钢进行表面处理可以降低电偶腐蚀敏感性, 表面处理后喷涂底漆可进一步降低电偶腐蚀敏感性。

关键词: TA 15 钛合金; 铝合金; 结构钢; 接触腐蚀

中图分类号: TG113.23+1 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381 (2004) 02-0026-03

Abstract: The galvanic corrosion of TA 15 titanium alloy coupled with aluminum alloys and structural steels was studied by means of current density of couples. The result indicated that the galvanic corrosion between TA 15 titanium alloy and aluminum alloys or 30CrMnSiA structural steel was serious, it is necessary to protect aluminum alloys and 30CrMnSiA structural steel when it is coupled with TA 15 titanium alloy. There was little galvanic corrosion between TA 15 titanium alloy and 30CrMnSiNi2A structural steel. The current density of couples could be decreased by surface treatment to aluminum alloys and structural steels, and decreased greatly by applying paint after surface treatment.

Key words: TA 15 titanium alloy; aluminum alloys; structural steels; galvanic corrosion

TA 15 为中强度近 型钛合金, 兼有 型和 + 型钛合金的许多优点, 具有与 型钛合金同样好的焊接性能和接近 + 型钛合金的工艺塑性。其主要特点是具有中等的室温和高温强度、良好的热稳定性和焊接性能以及较低的工艺塑性。TA 15 钛合金特别适合于制造各种焊接零部件, 在- 70 ~ 500 长时间工作的飞机和发动机的焊接承力零件和部件。由于钛合金的电位较正, 当与其它金属连接组成组合件时, 在腐蚀环境中容易使电位较负的金属产生电偶腐蚀, 加

速电位较负的金属的腐蚀速度, 因此在结构设计和制造中应防止钛合金与其它材料接触时形成的电偶腐蚀。

1 研究过程及方法

1.1 试验材料

试验用 TA 15 钛合金的化学成分见表 1。与 TA 15 钛合金偶接的金属材料为 2B06 铝合金、7B04 铝合金、30CrMnSiA 钢和 30CrMnSiNi2A 钢。

表 1 TA15 钛合金化学成分 (质量分数/%)

Table 1 Chemical composition of TA 15 titanium alloy (mass fraction/%)

Element	Ti	Al	Zr	Mo	V	C	Fe	Si	O	N	H	Others
Content	Base	5.5 ~ 7.0	1.5 ~ 2.5	0.5 ~ 2.0	0.8 ~ 2.5	0.10	0.25	0.15	0.15	0.05	0.015	0.30

1.2 试验方法

按 HB 5374- 87 “不同金属电偶电流测定方法”^[1] 进行接触腐蚀试验, 试样尺寸为 100mm × 20mm ×

(2 ~ 3) mm。试验在 3.5% NaCl 溶液中连续进行 20h, 电极电位是试样在电解液中平衡 0.5h 后测得的平衡电位, 用来判定电偶对的极性, 确定电偶电流的方向,

电偶电流密度为 20h 的平均值。试验结果为 3 组平行试验的平均值。

电偶对在电解液中产生电偶腐蚀的敏感性主要根据电偶电流密度的大小来决定, HB 5374 中按平均电偶电流密度的大小将电偶腐蚀敏感性分为五级。

2 试验结果

2.1 TA15 钛合金与铝合金和结构钢接触时形成的电偶对的试验结果

试验结果见图 1 和表 2。由图 1 可以看出无论是 TA 15 钛合金与铝合金组成的电偶对还是与结构钢组成的电偶对, 电偶电流均是初期小, 随着时间的延长逐渐增大, 但 TA 15 钛合金与铝合金组成的电偶对的电偶电流逐渐达到一个相对稳定的平台, 而与 30CrMnSiA 钢组成的电偶对的电偶电流在试验期间一直上升, 这是因为铝合金的氧化膜有一定的自修复能力, 而钢的氧化膜破裂不易自修复的缘故。从表 2 的试验结果可以看出, TA 15 钛合金与 2B06 铝合金、7B04 铝合金、30CrMnSiA 钢组成电偶对, 电偶电流密度大于 3.0 A/cm^2 而小于 10.0 A/cm^2 , 电偶腐蚀敏感性为 D 级, 属于不允许接触使用; TA 15 钛合金与 30CrMnSiNi2A 钢组成的电偶对, 电偶电流密度大于

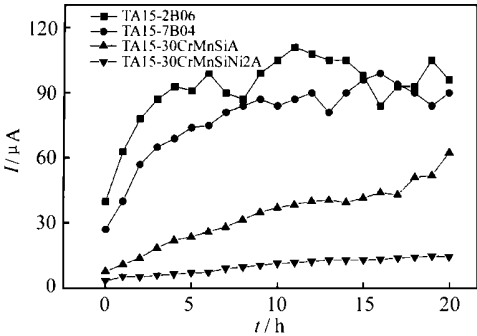


图 1 无防护电偶对的电偶电流-时间曲线
Fig. 1 Current-time curves of couples without protection

表 2 TA 15 钛合金与铝合金和结构钢组成电偶对的试验结果

Table 2 The results of TA 15 titanium alloy coupled with aluminum alloys and structural steels

Couples		Galvanic current density/ ($\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$)	Potential/ mV		Galvanic potential/ mV
Cathode	Anode		Cathode	Anode	
TA 15	2B06	7.67	- 405	- 710	- 737
TA 15	7B04	8.42	- 260	- 637	- 680
TA 15	30CrMnSiA	4.88	- 403	- 627	- 643
TA 15	30CrMnSiNi2A	0.79	- 305	- 410	- 523

0.3 A/cm^2 而小于 1.0 A/cm^2 , 电偶腐蚀敏感性为 B 级, 属于有条件限制使用。试验后四组电偶对的阳极表面都存在不同程度的点蚀及腐蚀产物, 这是因为通常铝合金和结构钢表面都存在一层氧化膜, 腐蚀优先在膜层薄弱或破损的地方发生, 因此必须进行有效的防护处理阻止电偶腐蚀的产生。

2.2 表面处理对 TA15 钛合金与铝合金和结构钢的电偶腐蚀效应的影响

试验结果见图 2 和表 3。由图 2 可以看出四组电偶的电偶电流均是初期大, 但 TA 15 钛合金与铝合金组成的电偶对的电偶电流先下降后增大, 最后逐渐达到一个相对稳定的平台; 而 TA 15 钛合金与结构钢组成的电偶对的电偶电流在试验期间一直下降, 最后达到一个稳定值。这是因为铝合金的阳极氧化膜是一种多孔膜, 在不同的区域存在一定差异, 一些地方比较容易破坏形成点蚀, 因此一段时间内电偶电流上升, 但阳极氧化膜有一定的自修复能力, 当氧化膜的修复与腐蚀溶解达到平衡时, 电偶电流逐渐趋于稳定。而镉镀层是一种阳极性保护镀层, 以牺牲自己而保护基体金属, 故电偶电流一直呈下降趋势。从表 3 可以看出, 对 2B06 铝合金、7B04 铝合金进行阳极氧化处理^[2], 使其表面生成比较完整而致密的氧化膜层, 阳极电位从 - 710mV 和 - 637mV 正移至 - 620mV 和 - 590mV; 对 30CrMnSiA 氯化铵镀镉处理^[3]后, 阳极电位从 - 627mV 正移 - 447mV, 并且偶对之间的电位差减小, 也就是说产生电偶腐蚀的驱动力减小。电偶电流密度下降至大于 1.0 A/cm^2 小于 3.0 A/cm^2 的范围, 电偶腐蚀敏感性下降为 C 级。但对 30CrMnSiNi2A 进行氯化铵镀镉处理^[3]后, 阳极的电位从 - 410mV 负移至 - 725mV, 偶对之间的电位差增大, 产生电偶腐蚀的驱动力增大, 同时电偶电位也负移, 电偶电流较之未进行表面处理时上升, 电偶腐蚀敏感性升为 C 级。这是因为镉镀层的电位比基体材料 30CrMnSiNi2A 钢的电位负, 并且镉镀层与 TA 15 钛合金的电位差比 30CrMnSiNi2A 钢与 TA 15 钛合

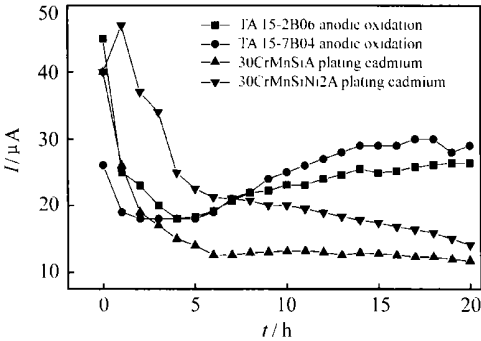


图 2 表面处理防护后电偶对的电偶电流-时间曲线
Fig. 2 Current-time curves of couples protected by surface treatment

金之间的电位差更大的缘故。以上试验结果说明,对铝合金和钢进行表面处理,可以作为防止电偶腐蚀的辅助手段,在一定程度降低电偶腐蚀敏感性,但不能完全阻止电偶腐蚀,必须配合其它更为有效的防护措施。

表 3 表面处理电偶对的试验结果

Couples		Galvanic current density/ ($A \cdot cm^{-2}$)	Potential/ mV		Galvanic potential /mV
Cathode	Anode		Cathode	Anode	
TA15	2B06 anodic oxidation	1.62	- 330	- 620	- 657
TA15	7B04 anodic oxidation	1.64	- 385	- 590	- 610
TA15	30CrMnSiA plating cadmium	1.26	- 247	- 447	- 630
TA15	30CrMnSiNi2A plating cadmium	2.01	- 325	- 725	- 730

2.3 喷涂 1 号航空底漆对 TA15 钛合金与铝合金和结构钢的电偶腐蚀效应的影响

为了进一步提高防护效果,完全阻止电偶腐蚀的产生,对铝合金进行阳极氧化处理后,对结构钢进行电镀后,表面再喷涂 1 号航空底漆,试验结果见图 3 和表 4。由图 3 可以看出三组电偶的电偶电流均是初期小,但 TA15 钛合金与铝合金组成的电偶对的电偶电流先上升后下降,最后趋于一个稳定值;而 TA15 钛合金与结构钢组成的电偶对的电偶电流在试验期间一直上升,最后趋于一个稳定值。这是阳极氧化膜或电镀层与漆层共同作用的结果。由表 4 的试验结果可以看出,所有电偶对的阳极电位进一步正移,偶对之间的电位差完全消失,电偶电位也进一步正移,电偶电流密度再次下降。对于 TA15 与 2B06 铝合金、7B04 铝合金、30CrMnSiA 钢组成的电偶对来说,电偶电流密度降至小于 $0.3 A/cm^2$ 以下,已完全阻止了电偶腐蚀;对于 TA15 与 30CrMnSiNi2A 钢组成的电偶对来说,电偶电流密度虽然下降,但仍然属于 B 级,这可能是因为漆层质量的影响,因为漆层的完整性对防护效果有极大的影响,如果漆层存在可渗透电解液的微孔或局部损伤,有可能形成大阴极小阳极的不利情况,使局部的电偶腐蚀加剧。所以,从防止电偶腐蚀的角度来说,严格控制防护底漆的施工质量是非常重要的。为了杜绝电偶腐蚀的产生,更合理的做法是在加强阳极性金属保护的同时,对阴极性金属材料也涂漆防护,在实际使用中应根据具体情况采取相应防护措施。

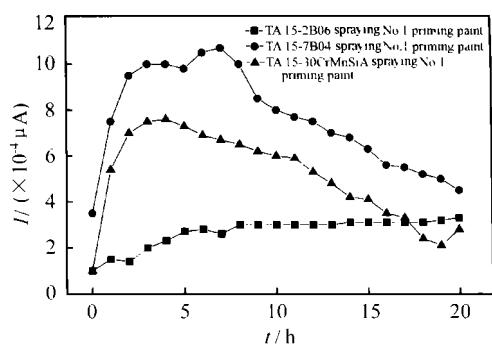


图 3 喷涂 1 号航空底漆后电偶对的电偶电流-时间曲线
Fig.3 Current-time curves of couples protected by paint

表 4 喷涂 1 号航空底漆后电偶对的试验结果

Couples		Galvanic current density/ ($A \cdot cm^{-2}$)	Potential/ mV		Galvanic potential /mV
Cathode	Anode		Cathode	Anode	
TA15	2B06 spraying No. 1 priming paint	4.64×10^{-5}	- 180	- 180	- 100
TA15	7B04 spraying No. 1 priming paint	5.02×10^{-5}	- 307	- 307	- 135
TA15	30CrMnSiA spraying No. 1 priming paint	2.93×10^{-5}	- 173	- 173	- 140
TA15	30CrMnSiNi2A spraying No. 1 priming paint	0.48	- 310	- 310	- 260

3 问题分析及讨论

不同金属接触产生电偶腐蚀必须具备三个基本条件:一定的电位差、存在腐蚀电解液、电连接。三个条件缺一不可,因此只要设法使其中一个条件不存在,就能避免形成电偶,也就不会发生加速腐蚀。防止电偶腐蚀常用的方法就是基于这个原则,如用金属或镀层调整过渡使不同金属之间的电位差减小;采用阳极氧化、磷化等表面处理的方法涂上覆盖层以增大接触电阻,降低电偶效应;涂漆、密封或使用其它惰性材料使金属间绝缘。本研究所采用的表面处理和涂漆即是基于上述原则而选择的防护措施,试验结果也证明这两种措施能够使电偶对阳极电位和电偶电位正移,减小电偶对之间的电位差,降低发生电偶腐蚀的驱动力和电偶电流密度,从而减小或完全阻止发生电偶腐蚀的可能性。在实际应用中这几种防护措施必须根据具体情况综合考虑,一般来说镀层和化学覆盖层常作为防止电偶腐蚀的一种辅助措施,最好配合漆

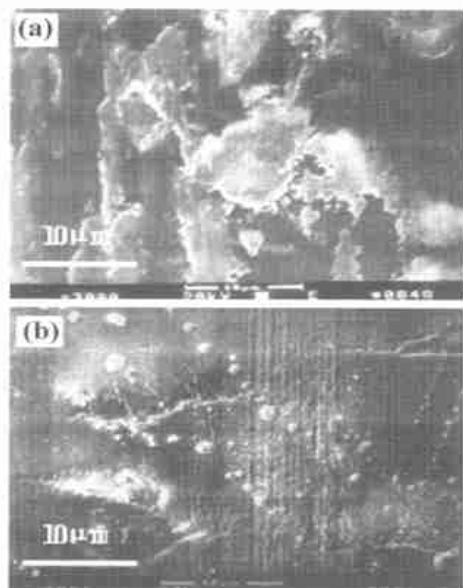


图3 复合材料的磨损表面 SEM 照片

(a) 50% 石墨; (b) 2.0% 纳米 Si_3N_4

Fig. 3 SEM morphology of worn surface of composites

(a) 50% graphite; (b) 2.0% nanometer Si_3N_4

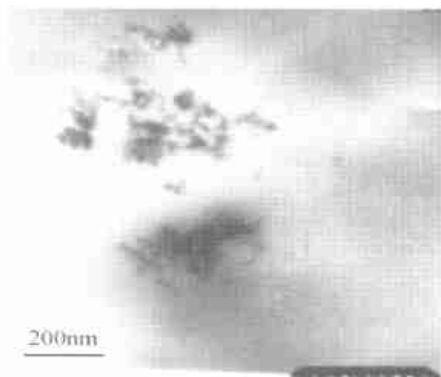


图4 填充 1.5% Si_3N_4 复合材料的 TEM 照片

Fig. 4 TEM photograph of composites with 1.5% nanometer Si_3N_4

胺树脂的摩擦学性能, 但纳米 Si_3N_4 粒子填充的复合材料的性能更好, 当纳米 Si_3N_4 的添加量为 1.5% 时, 材料的摩擦磨损性能最好, 其摩擦系数可从纯树脂基体的 0.36 下降为 0.25, 磨损率也可下降 72%。

(2) 纳米 Si_3N_4 粒子在树脂中的分散程度直接影响复合材料的性能, 如何使纳米 Si_3N_4 粒子在树脂中达到纳米级分散是影响制备工艺的关键因素。

参考文献

- [1] 何春霞, 史丽萍, 沈惠平. 纳米 Al_2O_3 填充聚四氟乙烯摩擦磨损性能的研究 [J]. 摩擦学学报, 2000, 20 (2): 153–155.
- [2] WANG Qihua, XU Jinfen, SHEN Weichang, et al. An investigation of the friction and wear properties of nanometer Si_3N_4 filled peek [J]. Wear, 1996, 196: 82–86.

- [3] WANG Qihua, XUE Qunji, SHEN Weichang, et al. The friction and wear properties of nanometer ZrO_2 filled polyetheretherketone [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1998, 69: 135–141.
- [4] 颜红侠, 宁荣昌, 马晓燕, 等. 纳米 Si_3N_4 填充聚双马来酰亚胺摩擦磨损性能研究 [J]. 摩擦学学报, 2001, 21 (6): 452–455.

收稿日期: 2003-06-15; 修订日期: 2003-11-15

作者简介: 颜红侠 (1967-), 女, 副教授, 博士研究生, 现从事油田化学品及功能高分子材料方面的研究. 联系地址: 西北工业大学化工系 (710072)。

* * * * *

(上接第 28 页)

层使用 (除非不允许涂漆)。由于钛合金与镉镀层接触时在一定温度下可能会引起钛合金产生镉脆^[4,5], 因此必须配合漆层使用; 在不能涂漆的部位应根据具体情况更换镀层或对钛合金进行阳极氧化处理, 因为钛合金的阳极氧化膜是稳定性好、电阻很高的致密氧化膜, 一些研究结果^[6]也证实了对钛合金进行阳极氧化处理后电偶电流可在短时间内迅速下降并趋于稳定。因此在选择防护方法时, 应根据材料应用的具体结构部位, 综合考虑防护效果和其它材料的应用情况, 采用综合防护性能优良的防护方法。从目前湿法装配的角度出发, 应重点考虑涂漆、密封等防护措施。

4 结论

(1) 当 TA15 钛合金与铝合金和结构钢接触时, 必须对铝合金和结构钢进行防护方可使用。

(2) 对铝合金进行阳极氧化可以降低 TA15 钛合金与铝合金之间电偶腐蚀的敏感性; 但要完全防止电偶腐蚀的产生, 必须配合涂漆工艺。

(3) 对钢进行表面处理, 并增加防护底漆是防止钛合金与钢之间产生的电偶腐蚀的有效手段, 但涂漆工艺质量对防护效果影响极大, 必须严格把关。

参考文献

- [1] HB 5374-87, 不同金属电偶电流测定方法 [S].
- [2] Q/6SZ 1928-2002, 7B04 铝合金硫酸阳极氧化工艺 [S].
- [3] Q/6S 1921-2002, 氯化铵镀镉工艺 [S].
- [4] 中国航空材料手册编辑委员会. 中国航空材料手册 (3) [M]. 北京: 中国标准出版社, 1989. 540, 591.
- [5] GJB 594-88, 金属镀覆层和化学覆盖层选择原则和厚度系列 [S].
- [6] 刘建华, 吴昊, 李松梅, 等. 表面处理对 TC2 钛合金电偶腐蚀的影响 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2003, 15 (1): 13–17.

收稿日期: 2003-06-27; 修订日期: 2003-11-11

作者简介: 张晓云 (1967-), 女, 高级工程师, 主要研究方向为材料的腐蚀与防护, 联系地址: 北京 81 信箱 5 分箱 (100095)。