

# 新型航空 T-31 钛合金导管连接件在模拟服役环境中的抗腐蚀性能研究

Study on Corrosion Resistance of Aircraft Conduit Connector of T-31 Titanium Alloy at Simulated Service Environment

李松梅, 蒋唯沧, 刘建华, 孙忠志

(北京航空航天大学材料科学与工程学院, 北京 100083)

LI Song-mei, JIANG Wei-cang, LIU Jian-hua, SUN Zhong-zhi  
(College of Material Science and Engineering, Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100083, China)

**摘要:** 使用自行研制的航空导管连接件腐蚀试验系统, 研究了新型航空 T-31 钛合金导管连接件在模拟服役环境中的气密性、油压气密性以及应力腐蚀、表面腐蚀等综合性能。对这种钛合金导管连接件在高温盐水溶液浸泡与烘烤循环条件下的表面腐蚀及应力腐蚀行为进行了评价; 初步探讨了在模拟服役环境中, 这种钛合金发生腐蚀的机理。并比较研究了导管材料 1Cr18Ni9Ti 与连接件钛合金在 6% NaCl 水溶液中的电偶腐蚀敏感性。研究发现, T-31 钛合金导管连接件在模拟服役环境中只在应力集中处发生轻微孔蚀, 在试验应力水平下, 无应力腐蚀倾向, 具有良好的耐蚀性能; 并证明, 腐蚀介质通过钛合金阳极化膜层小孔渗入基体对基体造成轻微腐蚀, 试验应力水平未造成孔蚀发生处裂纹形核; 电偶腐蚀试验进一步说明 1Cr18Ni9Ti / T-31 电偶对有很小的电偶腐蚀电流, 用它们制备的导管及导管连接件能安全地进行偶接。

**关键词:** 导管连接件; T-31 钛合金; 应力腐蚀; 电偶腐蚀

中图分类号: TG113.23; TG146.2+3 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381 (2004) 02-0032-05

**Abstract:** Corrosion resistance, airproof and oilproof property of aircraft conduit connector of T-31 titanium alloy were studied at simulated service environment by a conduit connector corrosion experiment system. The behaviors of surface corrosion and stress corrosion of the connectors were evaluated and the corrosion mechanism was investigated. The slight pitting was found just at stress focus place. The stress corrosion sensitivity of the connector was not observed at experiment stress level. It was proved that corrosion medium infiltrated the hole of anodic oxidation film and made the alloy corrosion slightly. The susceptibility of galvanic corrosion of stainless steels 1Cr18Ni9Ti contacted with titanium alloy T-31 in 6% NaCl solution was studied. It was showed that the galvanic corrosion current of galvanic couple was very low. It was demonstrated that the stainless steels 1Cr18Ni9Ti could be used to make the aircraft conduit to be connected with the connector made with T-31.

**Key words:** conduit connector; T-31 titanium alloy; stress corrosion; galvanic corrosion

强度要求高的导管一般使用 1Cr18Ni9Ti 不锈钢, 这些不锈钢导管使用航空 T-31 钛合金导管连接件连接成一个整体, 构成飞机的液压系统。这些导管连接件工作在极为复杂和苛刻的环境条件中, 内部是液压油, 外部易受到环境的影响, 而且系统工作时又要承受安装应力、液压冲击、温度等因素的作用, 所以容易发生应力腐蚀、电化学腐蚀、化学腐蚀等多种腐蚀形式<sup>[1-5]</sup>。

对于 Ti-Al 合金, 处于富 Cl<sup>-</sup>环境中, 在应力联合作用下, 可能发生应力腐蚀。特别是在沿海地区, 飞

机在停放及飞行环境中, 常处于温差的作用下, 这种环境中的 Cl<sup>-</sup>, 经过多次吸湿、蒸发便在结构表面富集相当浓度。这种环境与应力联合作用便有可能使 Ti-Al 合金产生应力腐蚀断裂<sup>[6,7]</sup>。导管接头的应力腐蚀将导致接头处损坏破裂, 造成漏油, 引起重大事故, 直接影响战斗力。多次飞机事故也证明, 导管连接件的应力腐蚀破坏会导致很严重的事故<sup>[8,9]</sup>。另外, 不同电极电位材料相互连接, 并处于富含 Cl<sup>-</sup>的电介质溶液中, 使得材料有可能发生电偶腐蚀而遭到破坏<sup>[10,11]</sup>, 导致事故, 为了避免这些事故的发生, 有必要研究导

管连接件在特定环境介质中的腐蚀行为和机理, 以对材料的设计提出改进方案。

本研究的航空钛合金导管连接件典型工作环境为在一定温度下热与湿的交替作用, 并同时受到内部油压及外部安装应力的联合作用。因此使用相应的综合试验装置模拟这种服役环境条件, 对钛合金的耐浸润腐蚀、应力腐蚀、电偶腐蚀性能进行研究, 这对于航空导管连接件选材、设计、制造及材料改进具有重要意义。本研究所使用的模拟试验条件强于实际服役条件, 以达到加速腐蚀, 进行快速评定的目的。

## 1 实验

### 1.1 试验件

试验研究用导管用不锈钢 1Cr18Ni9Ti (主要成分 C 0.12, Si 1.0, Mn 2.0, Cr 18.0, Ni 9.0, Ti 0.70, S 0.030, P 0.035, 质量分数/%, 下同) 制备, 导管连接件用新型航空 T-31 钛合金 (主要成分 Al 8.20, Cr 2.52) 制备, 1Cr18Ni9Ti 的  $\sigma_{0.2}$  为 205 MPa, T-31 钛合金  $\sigma_{0.2}$  为 1030 MPa。

本研究采用导管外径为 16 mm 的导管连接件作为试验件。导管连接件由接头与外套螺母组成, 接头与导管通过外套螺母进行连接。钛合金连接件表面状态为脉冲阳极氧化, 表面氧化层厚度为  $2 \sim 3 \mu\text{m}$ 。平行试样为 3 个。

### 1.2 试验过程

#### 1.2.1 导管连接件腐蚀试验

试验流程如图 1 所示。

试验在自行研制的导管连接件模拟服役环境腐蚀试验系统上进行。

接头与导管通过外套螺母使用规定的拧紧力矩  $55 \text{ N} \cdot \text{m}$  进行连接。将压强为 28 MPa (工作压力) 空气充入导管进行气密性试验, 将试样浸入水中, 保持 5 min, 连接处不得有气泡漏出。然后将试样内充满工作介质 (10 号航空液压油) 进行耐油压试验, 以 56 MPa (2 倍工作压力) 进行试验, 保持 5 min, 连接处应无渗漏和破坏。

然后在施加应力状态下进行浸泡和烘烤试验。

将试验件装在自制试验夹具中, 试验夹具在导管、接头组件接口处施加一相当于管材最小屈服强度  $(85 \pm 5)\%$  的弯曲应力, 在不取消弯曲应力的情况下, 管内使用 10<sup>#</sup> 航空油充系统工作压力, 压力使用高压阀保持。然后将试件浸入温度为  $90 \pm 5$ , 浓度为 6% 的 NaCl 溶液中, 5 min 后取出, 放在  $60 \pm 5$  的空气中干燥 25 min。重复上述试验, 200 次后, 放压、清洗。

对清洗之后的导管连接件表面形貌进行观察, 然

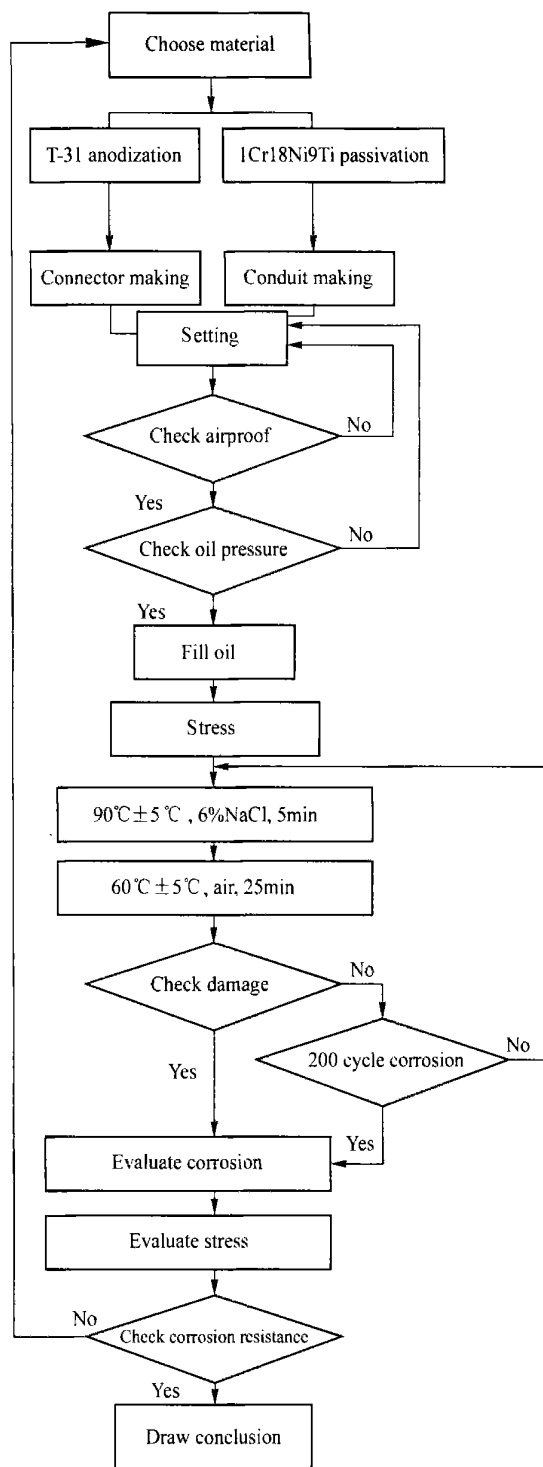


图 1 导管连接件腐蚀试验流程图

Fig. 1 Flow chart of corrosion test for conduit connector

后对其进行分解, 使用 SEM 观察连接件截面的组织形貌, 进行能谱分析, 对腐蚀程度进行评价, 并初步探讨腐蚀机理。

#### 1.2.2 电偶腐蚀试验

作为导管连接件模拟服役环境腐蚀试验的补充,

进行导管材料与连接件材料的电偶腐蚀试验。

实验材料为 T-31 钛合金, 1Cr18Ni9Ti 不锈钢, 表面状态为砂纸打磨新鲜表面, 以板材形式提供。将试样加工成为长 110mm、宽 25mm、厚 2mm 的平板试样。每组平行试样为 3 个。试样用地蜡封蔽为试验部位表面积约为 25cm<sup>2</sup>, 酒精清洗干净后在干燥器内放置 7 天以上, 待用。

电解液为 6% NaCl 水溶液, 每次试验用溶液体积为 400mL, 温度为 25 ± 1 。采用 ZRA-1 型电偶腐蚀计和 X-Y 函数记录仪进行试验和数据记录。参比电极用饱和甘汞电极 (SCE)。记录电偶电流-时间曲线, 试验前后阴、阳极的开路电位及电偶电位。

2 结果与讨论

2.1 导管连接件腐蚀试验结果

导管气密性试验, 连接处无气泡漏出。试样件耐油压试验, 连接处无渗漏和破坏。

试验前 T-31 钛合金导管连接件为浅青色, 并且平滑, 如图 2a 所示; 试验完发现各试验件表面变得粗糙, 失去光泽, 试验件表面有浅褐色腐蚀产物附着, 如图 2b 所示; 试验件未发生破坏性的腐蚀, 如宏观断裂等现象, 内部航空油也未发生泄漏。

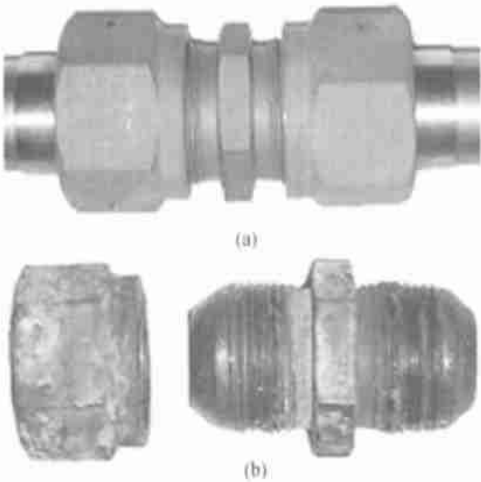


图 2 应力腐蚀试验前后表面宏观形貌对比  
(a) 试验前表面形貌; (b) 试验后表面形貌  
Fig. 2 Comparison of morphology before and after SCC test  
(a) before test; (b) after test

2.2 连接件受力分析

导管连接件受到的外部应力来自三方面: 夹具施加压力、安装扭矩以及内部油压。此处夹具施加的压力模拟导管在实际服役时的安装应力, 此安装应力将使导管最大变形处所受应力达到管材屈服强度的 85%, 实际的服役环境中, 导管承受的安装应力小于

此值, 因此实验给出的应力腐蚀试验数值能作为材料设计的依据; 安装扭矩为规定值, 为 55N · m; 内部油压 28MPa。

由受力分析得出, 在连接件的连接头与外套螺母连接处, 应力最为集中, 连接头与外套螺母在此处受最大拉应力, 在腐蚀环境的联合作用下, 这个部位将极容易发生应力腐蚀破坏, 因此实验后对这个部位作重点观察与分析。

2.3 表面宏观形貌及剖面 SEM 显微观察与分析

实验后的试验件在超声波清洗仪中使用丙酮进行洗涤, 以除去腐蚀产物, 对试验前后的试验件表面进行 SEM 显微形貌分析, 如图 3 所示。

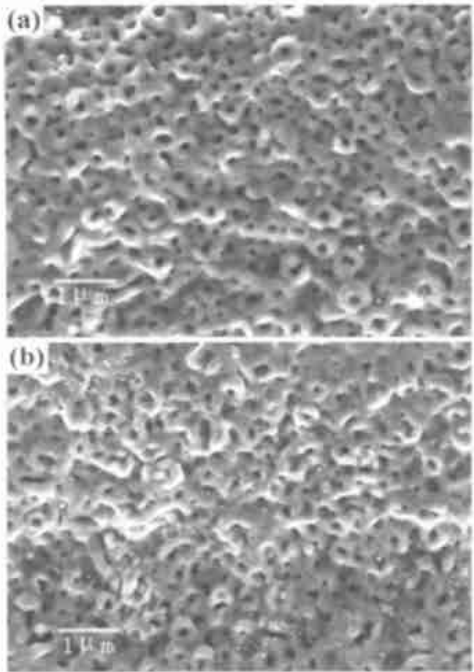


图 3 试验件试验前后表面形貌 SEM 显微分析  
(a) 试验前表面 SEM 形貌; (b) 试验后表面 SEM 形貌  
Fig. 3 SEM morphology of sample before and after test  
(a) before test; (b) after test

钛合金脉冲阳极化表面如图 3a 所示, 具有小孔结构, 腐蚀前后表面没有明显腐蚀形貌, 但是腐蚀后表面小孔中有较多腐蚀产物夹杂, 如图 3b 所示。

对外套螺母以及连接头应力集中位置处进行剖分, 对剖面进行 SEM 观察分析。剖面典型 SEM 形貌如图 4 所示。

SEM 形貌显现出, 试验前航空 T-31 钛合金脉冲阳极化表面有约 2μm 分层结构, 在图 4a 圆圈所示位置处进行 EDS 能谱分析, 主要元素百分比含量如表 1 所示, 分析显示表层含较多氧元素, 为阳极氧化层。

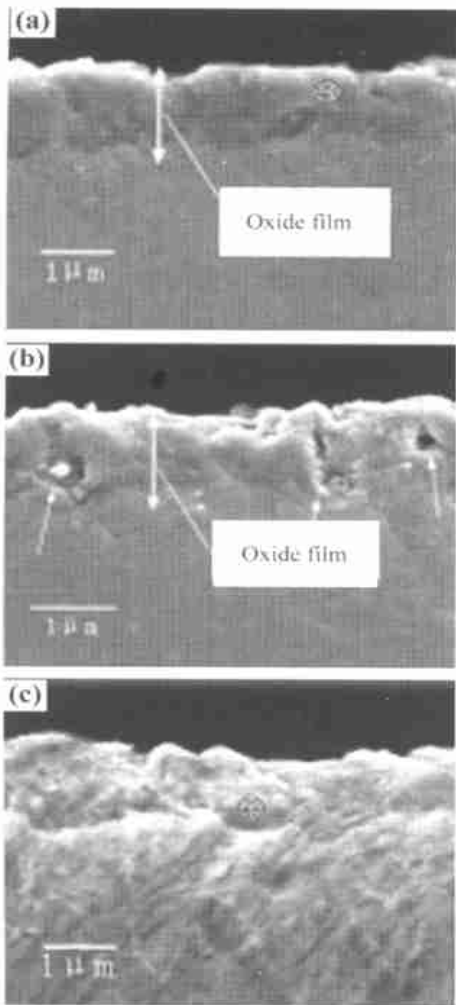


图 4 不同试验状态下连接头剖面 SEM 显微分析  
(a) 试验前剖面 SEM 形貌;  
(b) 试验后应力集中位置剖面 SEM 形貌;  
(c) 试验后非应力集中位置剖面 SEM 形貌  
Fig. 4 SEM morphology of connector section under different testing states  
(a) section before test;  
(b) section of stress concentration position;  
(c) section without stress concentration

腐蚀试验后，在应力集中处，如图 4b 所示，钛合金基体没有出现明显应力腐蚀裂纹，但在氧化层中，出现一些腐蚀孔洞（箭头指示处），这些腐蚀孔洞基本到达钛合金基体，呈现一个特点，即表层孔洞开始处直径较小，而接近基体处出现较大腐蚀坑，腐蚀孔洞中有腐蚀产物夹杂。

在图示蚀坑处进行 EDS 能谱分析，元素百分比含量如表 2 所示。

对比表 1 与表 2 表层元素含量变化，腐蚀坑处出现腐蚀介质含 Cl 元素与 Na 元素，可见腐蚀介质由氧化层小孔（如图 3 所示）渗透进入基体。表面氧化层由于良好的耐蚀性，只发生轻微腐蚀，而基体金属耐

蚀性较表面氧化层差，当蚀孔形核后，形成自催化闭塞电池，使蚀坑得以发展长大，而腐蚀相对较严重，出现相对较大蚀坑，呈现腐蚀坑上小下大的特点。

表 1 试验前钛合金表层 EDS 能谱分析  
Table 1 EDS analysis result of surface of titanium alloy before test

Element	O	Ti	Al	Cl	Na
Content/ %	42.55	44.85	2.94	0.00	0.00

表 2 试验后钛合金应力集中处蚀坑 EDS 能谱分析  
Table 2 EDS analysis result of pit with stress concentration after test

Element	O	Ti	Al	Cl	Na
Content/ %	10.80	79.08	3.89	0.20	0.23

对比图 4b 与图 4c，在连接件非应力集中处，表面略显粗糙，但是并没有出现明显腐蚀蚀坑，只发生轻微均匀腐蚀，腐蚀深度约为 0.2μm，对接近基体处氧化层进行 EDS 能谱分析，元素百分含量如表 3 所示，元素百分含量与未腐蚀试验件氧化层相似，腐蚀未深入到合金基体。

表 3 试验后钛合金非应力集中处表层 EDS 能谱分析  
Table 3 EDS analysis result of pit without stress concentration after test

Element	O	Ti	Al	Cl	Na
Content/ %	48.64	42.35	3.08	0.00	0.00

可见应力的存在影响了钛合金的耐腐蚀性能，较大的拉应力使得表面存在相对较大形变，使得氧化层小孔更加疏松，小孔直径张大，提供了腐蚀介质渗透进入基体的通道；而非拉应力集中处，应力大小不足以使小孔疏松达到一定程度，具有较好的致密度，不能提供腐蚀介质进入合金基体的通道，腐蚀只停留在氧化层表层，表现出极轻的腐蚀程度。

同时，应力集中处孔蚀蚀坑深度约为 1~2μm，蚀孔直径约为 0.5μm，依照腐蚀等级评定标准对试件外观腐蚀等级作出评定，腐蚀等级好于 1 级，为非常耐蚀材料。

但是，在腐蚀介质对钛合金基体造成轻微腐蚀后，应力集中处的拉应力水平并没有使这些腐蚀位置产生裂纹形核，进一步产生应力腐蚀裂纹，因此在试验条件下，钛合金导管连接件无应力腐蚀倾向。

分析得出，在模拟服役环境中，T-31 钛合金导管连接件在拉应力集中处发生轻微孔蚀，在非拉应力集中处发生轻微均匀腐蚀；材料在模拟服役环境中无应力腐蚀倾向。

2.4 电偶腐蚀试验结果讨论

1Cr18Ni9Ti / T-31 偶接后平均电偶电流密度为  $0.044\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ，试验中，钛合金与不锈钢表面试验前后无明显变化。

1Cr18Ni9Ti / T-31 电偶对的电偶电流随时间呈递减趋势。1Cr18Ni9Ti 的自腐蚀电位增大（见表4），电偶对的电偶电位由 0.150V 增加到 0.329V，说明其表面发生钝化，并且在电偶对中作为阴极而得到保护。

表 4 1Cr18Ni9Ti / T-31 电极自腐蚀电位  
Table 4 Open circuit potential of 1Cr18Ni9Ti / T-31

Material	Open circuit potential/ V	
	Before test	After test
1Cr18Ni9Ti	0.170	0.340
T-31	- 0.034	0.180

根据电偶腐蚀敏感性评定标准，可以按平均电偶电流密度的大小将电偶腐蚀敏感性分为五级，1Cr18Ni9Ti/T-31 电偶对的平均电偶电流密度好于 A 级，为可以偶接电偶对。

在材料实际使用过程中，钛合金表面会经过阳极化处理，不锈钢 1Cr18Ni9Ti 表面会经过钝化处理，这些阳极化膜层、钝化膜层将进一步减小电偶电流，因此不锈钢 1Cr18Ni9Ti 与钛合金 T-31 可以安全地进行偶接。

3 结论

- （1）航空 T-31 钛合金导管连接件使用规定的拧紧力矩进行安装具有优良的气密性及耐油压性能。
- （2）航空 T-31 钛合金导管连接件在模拟服役环境中具有优良的耐腐蚀性能；只在应力集中处发生轻微孔蚀，无应力腐蚀倾向。
- （3）腐蚀介质在应力集中处，由氧化层小孔渗透进入基体。表面氧化层发生轻微腐蚀，基体金属腐蚀相对较严重，呈现腐蚀坑上小下大的特点。非应力集中处，应力大小不足以使小孔疏松达到一定程度，具有较好的致密度，只在阳极氧化层层表现出轻微的均匀腐蚀。
- （4）导管材料不锈钢 1Cr18Ni9Ti 与连接件材料钛合金 T-31 电偶对平均电偶腐蚀电流为  $0.044\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ，好于 A 级，能安全地进行偶接。

参考文献

[1] MCINTYRE D R, MOORE E M, Jr. Specified pipe fittings susceptible to sulfide stress cracking [J]. Materials Performance, 1996, 35 (1): 1- 2.

[2] ANAST M, JAMTING A, BELL J M. Surface morphology examination of sol-gel deposited  $\text{TiO}_2$  [J]. Thin Solid Films 253, 1994: 303- 307.

[3] NORBERTO C, CHARLEBOIS J, WILLIAM H. Scanning electrochemical microscopy of precursor sites for pitting corrosion on titanium [J]. J Electrochem Soc, 1993, 140: 30- 31.

[4] 李俊升. 28MPa 导管连接件标准研究 [J]. 航空标准化与质量, 1999 (4): 4- 5.

[5] ZHANG Zhenggui. Influence of stress amplitude and corrosive factors on corrosion fatigue life of riveted joints [J]. Journal of Mechanical Strength, 2002, 23 (2): 243- 245.

[6] 刘永辉. 金属腐蚀学原理 [M]. 北京: 航空工业出版, 1993.

[7] 王金友. 航空用钛合金[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1985.

[8] 蔡文海. 液压导管漏油故障分析及其预防措施 [J]. 液压与气动, 2001 (12): 37- 38.

[9] 蒲传彬. 某新型飞机燃油导管安装不当导致事故隐患 [J]. 飞机事故和失效分析, 1993 (4): 34- 35.

[10] 刘双梅, 刘道新. TA7 钛合金/耐热不锈钢电偶腐蚀敏感性研究 [J]. 材料工程, 2000 (1): 17- 20.

[11] BELLUCCI F. Galvanic corrosion between nonmetallic composites and metals effect of metal and of temperature [J]. Corrosion, 1991, 47 (10): 42- 43.

收稿日期: 2003-01-27; 修订日期: 2003-11-11  
作者简介: 李松梅 (1964-), 女, 副教授, 博士研究生, 现从事金属腐蚀与防护方面的研究. 联系地址: 北京航空航天大学材料学院 (100083)。

\*\*\*\*\*

2004 上海国际钛工业展览会

地点: 上海光大会展中心  
时间: 2004 年 4 月 5 日至 7 日  
展示内容:  
钛金属及加工类: 钛及钛合金板、管、棒、丝及锻件 (环、饼坯), 钛合金, 海绵钛;  
钛的粉末冶金, 钛矿, 采矿、提炼、加工及成品制造设备;  
钛制成品设备、化工原材料及钛白粉。  
精彩活动:  
展览期间组委会将安排多场技术交流会, 以开展技术、经贸交流、宣传、介绍产品, 各企业和研究单位可申请举办, 也可自定主题, 与参展报名表一并报组委会, 以便及早安排交流场地、广告宣传, 并按专业协助组织听众, 每场 1. 5h, 4500 元。  
联系地址: 上海市万航渡路 2088 弄 3 号 2804 室  
邮编: 200336  
电话: 021- 52412735  
传真: 021- 52412736  
E-mail: skz1xs@ 126. com  
联系人: 肖 创