

铝锂合金加速腐蚀损伤概率分布规律研究

刘治国¹, 叶彬², 穆志韬¹

(1. 海军航空工程学院 青岛分院, 山东 青岛 266041; 2. 洪都航空工业集团650所, 南昌 330024)

摘要: 进行了1420铝锂合金在EXCO溶液中浸泡腐蚀试验, 得到不同腐蚀周期的腐蚀深度数据, 对腐蚀深度数据分布规律进行了研究。结果表明其服从Gumbel分布、正态分布、Weibull分布和对数正态分布。根据试验数据建立了1420铝锂合金的腐蚀动力学规律方程, 结果表明, 腐蚀深度发展分为2个阶段, 在浸泡前期腐蚀较慢, 浸泡后期腐蚀较快, 2个阶段都近似遵循线性规律。

关键词: 1420铝锂合金; EXCO溶液; 腐蚀深度; 概率分布; 动力学规律

中图分类号: TG171; V252 **文献标识码:** A

文章编号: 1672-9242(2011)03-0008-04

Study on Corrosion Damage Probability Distribution Law of Aluminum-Lithium Alloy Based on Accelerated Corrosion Test

LIU Zhi-guo¹, YE Bin², MU Zhi-tao¹

(1. Naval Aeronautical Engineering Academy Qingdao Branch, Qingdao 266041, China;

2. Institute 650 of Hongdu Aviation Industry Group, Nanchang 330024, China)

Abstract: Immersion corrosion test of 1420 aluminum-lithium alloy was carried out in EXCO solution; corrosion depth data was obtained; statistical study of corrosion depth was carried out based on the data. The results showed that the corrosion depth obeys Gumbel distribution, Normal distribution, Weibull distribution and Log-Normal distribution. The kinetics laws of corrosion were established according to the corrosion depths data. The kinetics laws showed that the corrosion behavior can be divided into two stages. In the earlier stage, corrosion rate is slower, in the later stage, corrosion rate is faster. During the two stages the kinetics law of 1420 aluminum-lithium alloy corrosion behavior in EXCO solution approximately follows a linear law.

Key words: 1420 aluminum-lithium alloy; EXCO solution; corrosion depth; probability distribution; kinetics law

1420铝锂合金是一种高性能材料,它具有密度小(2.47 g/cm^3)、弹性模量高(76 000 MPa)的特点,代替常规的铝合金,可使构件质量降低10%~15%,刚度提高15%~20%。1420铝锂合金已具有20多年实际

使用经验,是目前工程应用最广泛的铝锂合金^[1-2],多应用于航空航天及导弹武器等领域,美国和俄罗斯的飞机结构大量采用了该合金材料^[3-4]。

1420铝锂合金作为飞机结构材料,随着飞机服

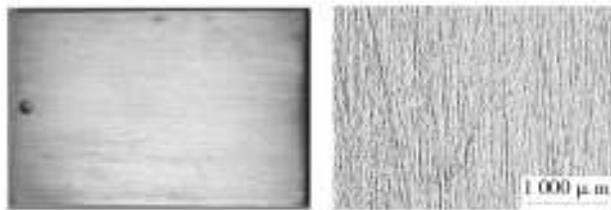
收稿日期: 2010-10-14

作者简介: 刘治国(1976—),男,辽宁瓦房店人,硕士,讲师,主要从事飞机结构腐蚀损伤及疲劳可靠性研究。

役年限的增加,在环境中的腐蚀问题也日益凸显出来。由于飞机结构件的使用寿命通常取决于构件的最大腐蚀深度,因而研究 1420 铝锂合金的腐蚀深度分布类型及发展规律,对于确定飞机结构腐蚀疲劳寿命或日历寿命显得尤为重要。以腐蚀深度为基础依据,制定飞机铝锂合金结构相应的腐蚀容限或实施腐蚀控制、制定修理周期。由于用 EXCO 溶液浸泡能够较好地再现铝锂合金于实际环境中的腐蚀损伤形式^[5],故选用 EXCO 溶液对 1420 铝锂合金的腐蚀行为进行研究。

1 试验方法

试件采用 1420 铝锂合金板材加工,尺寸为 60 mm × 40 mm × 2 mm。其成分、加工和热处理状态与飞机结构实际使用的材料一致,原始试件图片及金相微观图片如图 1 所示。试验前需对试件进行相应的预处理^[6],试验溶液为标准的 EXCO 溶液^[5],每隔 48 h 更换 1 次。试验过程参照 HB 5455—90 进行,每隔 24 h 取出 1 组试验件。试件取出后按一定程序进行清洗并测量腐蚀深度^[5]。



初始状态 微观照片

图 1 试件未腐蚀试验前的初始状态和微观照片

Fig. 1 The initial status and microgram photo of pre-corrosion specimen

2 试验结果

试验共进行了 27 d。在第 3 天,试件表面开始出现点蚀;之后至第 12 天的过程中,蚀坑逐渐加深,点蚀逐渐向剥蚀阶段发展;12 d 后,试件腐蚀发展为剥蚀阶段,直至试验结束。试件金属基体发展为严重的分层状的剥蚀,部分阶段的试件图片及金相图片如图 2 所示。

在浸泡 16 d 后,试件发生了严重的剥蚀,难以准确测量腐蚀深度数据,故本试验共测得了前 16 d 的

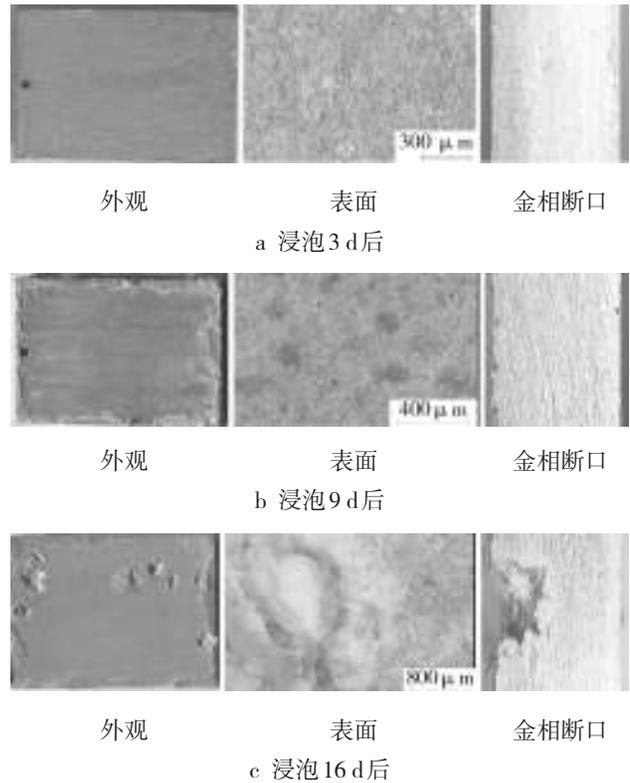


图 2 EXCO 溶液浸泡试验后试件外观、表面和金相断口显微照片

Fig. 2 The appearance and surface and metallographic photo of specimen after corrosion

试件腐蚀深度数据,部分浸泡周期的腐蚀深度数据见表 1—表 3。

表 1 浸泡 3 d 后的腐蚀深度测量数据

Table 1 The corrosion depths of specimen after 3 days corrosion

| | | | | μ m | |
|----|---------|----|---------|-----|---------|
| 编号 | D_i | 编号 | D_i | 编号 | D_i |
| 1 | 95.886 | 11 | 104.566 | 21 | 66.174 |
| 3 | 123.617 | 13 | 104.628 | 23 | 113.274 |
| 5 | 40.139 | 15 | 69.864 | 25 | 202.101 |
| 7 | 102.616 | 17 | 38.397 | 27 | 48.839 |
| 9 | 48.924 | 19 | 73.447 | 29 | 83.682 |
| 10 | 69.856 | 20 | 87.384 | 30 | 41.827 |
| | | | | 31 | 13.817 |
| | | | | 33 | 6.901 |
| | | | | 35 | 48.817 |
| | | | | 37 | 48.711 |
| | | | | 39 | 104.565 |
| | | | | 40 | 48.631 |

3 腐蚀损伤深度分布规律研究

试件腐蚀坑发生的时间及发展速度存在较大的分散性,测量所得的腐蚀深度是一个随机变量,因此,采用统计分析方法对腐蚀数据进行分析比较适宜。以往研究表明^[7-8]: 铝合金腐蚀深度的分布形式

表2 浸泡9 d后的腐蚀深度测量数据

Table 2 The corrosion depths of specimen after 9 days corrosion

| 编号 | D_i | 编号 | D_i | 编号 | D_i | 编号 | D_i |
|----|---------|----|---------|----|---------|----|---------|
| 1 | 202.191 | 11 | 139.282 | 21 | 236.997 | 31 | 174.166 |
| 3 | 173.017 | 13 | 111.555 | 23 | 146.475 | 33 | 195.118 |
| 5 | 202.219 | 15 | 104.442 | 25 | 153.334 | 35 | 139.180 |
| 7 | 195.251 | 17 | 250.848 | 27 | 146.145 | 37 | 209.055 |
| 9 | 153.411 | 19 | 111.678 | 29 | 146.375 | 39 | 132.401 |
| 10 | 139.502 | 20 | 132.292 | 30 | 125.433 | 40 | 174.167 |

表3 浸泡16 d后的腐蚀深度测量数据

Table 3 The corrosion depths of specimen after 16 days corrosion

| 编号 | D_i | 编号 | D_i | 编号 | D_i | 编号 | D_i |
|----|-----------|----|-----------|----|-----------|----|-----------|
| 1 | 1 735.189 | 7 | 825.643 | 13 | 1 512.279 | 19 | 1 108.080 |
| 3 | 1 449.459 | 9 | 1 506.234 | 15 | 1 637.694 | 21 | 1 433.778 |
| 5 | 1 686.388 | 11 | 760.506 | 17 | 1 853.694 | 23 | 1 803.114 |

有正态分布、Gumbel(I型极大值)分布、Weibull分布和对数正态分布等。对上述分布函数采取适当的变换^[8],得到4种分布形式的分布函数,见表4。

表4 各分布的线性回归方程

Table 4 The linear regression equation of different probability distribution

| 分布形式 | 线性方程 | Z | A | B |
|-----------|-------------------------|---|------------------------|---------------------|
| Gumbel分布 | $Z = B \cdot D + A$ | $Z = \ln \left[\ln \left(\frac{1}{P(D \leq D_m)} \right) \right]$ | $\frac{\mu}{\sigma}$ | $-\frac{1}{\sigma}$ |
| 正态分布 | $Z = B \cdot D + A$ | $Z = \Phi^{-1} [P(D \leq D_m)]$ | $-\frac{\mu}{\sigma}$ | $\frac{1}{\sigma}$ |
| Weibull分布 | $Z = B \cdot \ln D + A$ | $Z = \ln \left[\ln \left(\frac{1}{1 - P(D \leq D_m)} \right) \right]$ | $m \cdot \ln \eta$ | m |
| 对数正态分布 | $Z = B \cdot \lg D + A$ | $Z = \Phi^{-1} [P(\lg D \leq \lg D_m)]$ | $-\frac{\mu'}{\sigma}$ | $\frac{1}{\sigma}$ |

临界值由式(3)计算:

$$r_c = \frac{t_\alpha(n-2)}{\sqrt{n-2+t_\alpha^2(n-2)}} \tag{3}$$

当显著性水平 $\alpha=0.05$ 时,即置信水平 $1-\alpha=0.95$ 时,计算可得腐蚀周期为 3~15 d 的 $t_{0.05}(38)=1.685$,线性相关临界值 $r_c=0.2638$ 。同理可计算得出腐蚀周期为 16 d 的线性相关临界值 $r_c=0.3451$ 。根据式(2)及表1—表3腐蚀深度测量数据计算,结果见表5。

从表5可知,4种分布形式的相关系数都远远

将不同浸泡周期的腐蚀深度测量值按从小到大的次序排列,第1号数值为腐蚀深度最小测量值 D_1 ,第 i 号的腐蚀深度测量值为 D_i ,第 i 号数据的统计概率 P_i 用式(1)表示:

$$P_i = \frac{i}{N+1} \tag{1}$$

式中: $i=1, 2, 3, \dots, N$, N 为腐蚀深度测量值个数,在本试验中, $N=40$ 。首先假设腐蚀深度分别服从 Gumbel、正态、对数正态和 Weibull 分布,然后分别计算出对应的 $\ln \left[\ln \left(\frac{1}{P_i} \right) \right], \ln D_i, \ln \left[\ln \left(\frac{1}{1-P_i} \right) \right]$ 的数值,在对应的概率坐标图中拟合并对各分布进行检验。

Pearson 相关系数 r 的计算公式为:

$$r = \frac{\sum_{i=1}^n (D_i - \bar{D})(Z_i - \bar{Z})}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (D_i - \bar{D})^2 \sum_{i=1}^n (Z_i - \bar{Z})^2}} \tag{2}$$

$$\text{式中: } \bar{D} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N D_i, \bar{Z} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N Z_i。$$

在显著水平 α 下,满足假设分布的线性相关性

大于临界线性相关系数。由此可见,1420 铝锂合金在 EXCO 溶液中浸泡的腐蚀深度较好地服从了 4 种分布。

同时,从表5分析可见,在不同的腐蚀周期,腐蚀深度服从 4 种分布函数具有一定的优劣性,如:浸泡 3 d 腐蚀深度服从 Gumbel 分布的相关系数为 0.991,为 4 种分布形式相关系数中的最大值,因而浸泡 3 d 腐蚀深度的最佳分布为 Gumbel 分布;浸泡 6 d 和 9 d 的最佳分布为对数正态分布;浸泡 12 d 和 16 d 的最佳分布为正态分布。

表5 分布形式的相关系数

Table 5 The correlated coefficient of different probability distribution

| 腐蚀 时间/d | r_c | 相关系数 r | | | |
|------------|---------|----------|---------|-----------|---------|
| | | Gumbel分布 | 正态分布 | Weibull分布 | 对数正态分布 |
| 3 | 0.263 8 | 0.991 | 0.965 7 | 0.98 | 0.952 6 |
| 6 | | 0.986 | 0.961 | 0.98 | 0.987 8 |
| 9 | | 0.984 | 0.948 | 0.943 | 0.984 5 |
| 12 | | 0.972 | 0.99 | 0.988 | 0.980 5 |
| 16 | 0.345 1 | 0.943 | 0.973 | 0.966 | 0.946 4 |

另将表1—表3中的腐蚀深度测量数据代入表4中的线性方程,则可得到不同分布的线性回归方程,计算结果见表6。同时根据最小二乘法,

$Q = \sum_{i=1}^n (Z_i - \hat{Z}_i)^2 = \sum_{i=1}^n [Z_i - (B \cdot D_i + A)]^2$, 则

可得到不同分布的线性回归方程的剩余标准差:

$$S = \sqrt{\frac{Q}{n}}$$

,具体计算结果见表6。

由表6可见,不同分布形式的拟合线性方程的剩余标准差也能够体现不同周期、不同分布函数的优劣性,如在腐蚀浸泡周期为3 d时,其Gumbel分布形式的拟合线性方程的剩余标准差为0.152 5,在4种分布函数中最小,说明浸泡周期为3 d时腐蚀深度的最佳分布为Gumbel分布。此结论与表5中相关系数分析结果相同,其他周期腐蚀深度分析结果也与表5中分析结果相同,说明文中分析结果有效。

4 腐蚀深度动力学规律研究

将不同腐蚀周期的腐蚀深度数据进行描点,得到1420铝锂合金EXCO溶液浸泡加速腐蚀深度随腐蚀周期变化规律图,如图3所示。由图3可见,腐蚀深度变化存在明显分段现象,即在浸泡初期(3~12 d),腐蚀深度发展较慢;12 d后,腐蚀深度增速明显加快。

基于腐蚀深度的上述变化规律,遵循“分段建模”^[9]原则采用分段函数来建立腐蚀动力学方程,分段节点为浸泡12 d。基于上述分析,根据经验变换得到不同腐蚀周期腐蚀动力学方程为:

1) 当 $3 \text{ d} \leq t < 12 \text{ d}$ 时, t 与 D 呈线性关系,利用最小二乘法拟合可以得到腐蚀动力学方程为:

$$D = -3\ 507.16 + 304.68 t$$

表6 分布检验及线性方程

Table 6 The results of probability distribution inspection and linear equation

| 腐蚀时间/d | 分布形式 | 拟合的线性方程 | 拟合剩余标准差 |
|--------|---------|---------------------------------|---------|
| 3 | Gumbel | $Z = -0.027 \cdot D + 1.56$ | 0.152 5 |
| | 正态 | $Z = 0.021\ 2 \cdot D - 1.655$ | 0.239 2 |
| | Weibull | $Z = 1.731 \cdot \ln D - 7.788$ | 0.226 7 |
| | 对数正态 | $Z = 3.127 \cdot \lg D - 5.688$ | 0.280 3 |
| 6 | Gumbel | $Z = -0.017\ 7 \cdot D + 2.02$ | 0.189 1 |
| | 正态 | $Z = 0.013\ 9 \cdot D - 2.018$ | 0.255 1 |
| | Weibull | $Z = 2.52 \cdot \ln D - 12.84$ | 0.228 1 |
| | 对数正态 | $Z = 4.724 \cdot \lg D - 10.01$ | 0.143 0 |
| 9 | Gumbel | $Z = -0.024 \cdot D + 3.32$ | 0.194 0 |
| | 正态 | $Z = 0.188 \cdot D - 3.1$ | 0.294 3 |
| | Weibull | $Z = 3.978 \cdot \ln D - 20.58$ | 0.378 4 |
| | 对数正态 | $Z = 7.716 \cdot \lg D - 16.88$ | 0.161 8 |
| 12 | Gumbel | $Z = -0.024\ 4 \cdot D + 3.02$ | 0.269 8 |
| | 正态 | $Z = 0.02 \cdot D - 2.927$ | 0.146 2 |
| | Weibull | $Z = 3.364 \cdot \ln D - 17.13$ | 0.179 8 |
| | 对数正态 | $Z = 6.207 \cdot \lg D - 13.29$ | 0.180 9 |
| 16 | Gumbel | $Z = -0.002\ 45 \cdot D + 2.82$ | 0.368 9 |
| | 正态 | $Z = 0.002 \cdot D - 2.823$ | 0.220 9 |
| | Weibull | $Z = 3.004 \cdot \ln D - 22.01$ | 0.281 7 |
| | 对数正态 | $Z = 5.519 \cdot \lg D - 17.17$ | 0.286 0 |

2) 当 $12 \text{ d} \leq t \leq 16 \text{ d}$ 时, t 与 D 也呈线性关系,同样利用最小二乘法进行数据拟合可以得到腐蚀动力学方程为:

$$D = 45.38 + 13.67 t$$

5 结论

从统计分析结果来看,腐蚀3 d,铝锂合金腐蚀深度最优分布为Gumbel分布;腐蚀6 d和9 d,腐蚀深度最优分布为对数正态分布;腐蚀12 d和16 d,腐蚀

(下转第37页)

大变形量 $\frac{\Delta\delta}{\delta}$ 达到 30%。因此对金属 TPS 蜂窝盖板进行设计时,必须考虑其特定服役环境下的热变形。

3 结语

建立了金属 TPS 蜂窝盖板一维传热模型,给出了其热梯度诱导变形计算公式,对金属 TPS 的蜂窝盖板设计有一定参考价值。同时,结合具体的高温合金六角蜂窝结构,利用文中的理论计算了相应的热变形,认为在设计金属 TPS 的蜂窝结构时,必须考虑其热变形对设计的影响。

参考文献:

- [1] 杨亚政,李松年,杨嘉陵. 高超音速飞行器及其关键技术简论[J]. 力学进展,2007,37(4):537—550.
[2] MYERS David E, MARTIN Carl J, BLOSSER Max L. Para-

metric Weight Comparison of Advanced Metallic, Ceramic Tile and Ceramic Blanket Thermal Protection Systems, NASA/TM-2000-210289[R]. 2000.

- [3] 史丽萍,赫晓东. 金属热防护系统的研究进展[J]. 宇航材料工艺,2005(3):21—23.
[4] BLOSSER M L. Development of Metallic Thermal Protection Systems for the Reusable Launch Vehicle, NASA Technical Memorandum 110296[R]. 1996:1—22.
[5] Space Shuttle Program Phase B Studies NAS-8-26016[R]. (余不详)
[6] SWARM R T, PITTMAN C M. Analysis of Effective Thermal Conductivities of Honeycomb-Core and Corrugated-Core Sandwich Panels, NASA TN D-714[R]. 1961.
[7] 梁伟,张立春,吴大方,等. 金属蜂窝夹芯板瞬态热性能的计算与试验分析[J]. 航空学报,2009,30(4):672—677.
[8] DARYABEIGI Kamran, BLOSSER Max L, WURSTER Kathryn E. Displacements of Metallic Thermal Protection System Panels During Reentry, AIAA-2006-2948[R]. 2006.

(上接第 11 页)

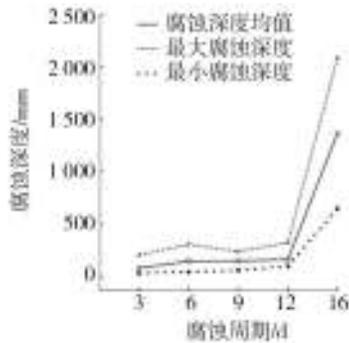


图 3 1420 铝锂合金腐蚀深度与腐蚀时间关系

Fig. 3 The kinetics law of aluminium-lithium alloy in EXCO solution

深度最优分布为正态分布。

在 EXCO 溶液浸泡环境下,根据 1420 铝锂合金的腐蚀形貌特征,可将其腐蚀过程归纳为 2 个阶段。

1) 点蚀阶段:腐蚀处于初始阶段,腐蚀深度随试验时间增加而增加,其特征为蚀坑(腐蚀试验的第 3 天至第 12 天),并向剥蚀阶段过渡。

2) 剥蚀阶段:腐蚀处于快速增长阶段,腐蚀深度随试验时间增加而迅速增加,呈现出明显的剥蚀特征(在腐蚀试验的第 12 天之后),在晶间腐蚀较严重部位呈现出轻微的剥蚀,试验到第 16 天以后,晶

间腐蚀严重部位转变为明显的剥蚀,浸泡试验到第 23 天,剥蚀现象十分严重,金属基体被完全腐蚀。

参考文献:

- [1] 张新明,肖蓉,唐建国,等. 1420 铝锂合金的温压变形动态再结晶行为[J]. 中南大学学报,2006,37(4):629—634.
[2] 杨守杰,陆政,苏彬,等. 铝锂合金研究进展[J]. 材料工程,2001(5):44—47.
[3] 张艳蓉,郭和平,李志强,等. 细晶 1420 铝锂合金超塑性试验研究[J]. 塑性工程学报,2009,16(4):134—137.
[4] 启文. A380 飞机铝合金的开发[J]. 航空维修与工程,2008(6):29—31.
[5] 王逾涯,韩恩厚,孙祚东,等. LY12CZ 铝合金在 EXCO 溶液中的腐蚀行为研究[J]. 装备环境工程,2005,2(1):20—23.
[6] 谢伟杰,李获,胡艳玲,等. LY12CZ 和 7075T7351 铝合金在 EXCO 溶液中腐蚀动力学的统计研究[J]. 航空学报,1999(1):34—38.
[7] 陈跃良,杨晓华,秦海勤. 飞机结构腐蚀损伤分布规律研究[J]. 材料科学与工程,2002,20(3):378—380.
[8] 陈群志,崔常京,孙祚东,等. LY12CZ 铝合金腐蚀损伤的概率分布及其变化规律[J]. 装备环境工程,2005,2(3):1—6.
[9] 李玉海,贺小帆,陈群志,等. 铝合金试件腐蚀深度分布特性及变化规律研究[J]. 北京航空航天大学学报,2002,28(1):98—101.