

铍青铜弹簧片应力腐蚀断裂研究

牟仁德¹, 刘德林¹, 陆峰¹, 姜涛², 何利民¹

(1.北京航空材料研究院 航空材料先进腐蚀与防护航空科技重点实验室, 北京 100095

2.中航工业失效分析中心, 北京 100095)

摘要: **目的** 研究传感器微动开关弹簧片应力腐蚀的机理, 找到断裂原因。**方法** 对弹簧片进行断口形貌观察、能谱成分分析, 并进行产品模拟腐蚀实验。**结果** 传感器内部意外进入雨水, 在工作温度下形成湿热环境, 开关盒中的游离氨在此环境下释放出来, 在开关盒内部形成潮湿氨气氛, 铍青铜弹簧片工作时凹面一侧承受静拉应力作用, 从而在潮湿氨和拉应力共同作用下发生应力腐蚀开裂。**结论** 通过采用无氨酚醛塑料制备开关盒, 弹簧片的应力腐蚀得到了有效预防。

关键词: 铍青铜; 弹簧片; 应力腐蚀

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2018.11.009

中图分类号: TG172

文献标识码: A

文章编号: 1672-9242(2018)11-0049-05

Stress Corrosion Fracture of Beryllium Bronze Spring Flake

MU Ren-de, LIU De-lin, LU Feng, JIANG Tao, HE Li-ming

(1. Aviation Key Laboratory of Science and Technology on Advanced Corrosion and Protection for Aviation Material, Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China;

2. Failure Analysis Center of Aviation Industry Corporation of China, Beijing 100095, China)

ABSTRACT: Objective To research the mechanism for stress corrosion of spring flake for microswitch of sensor and find out the cause of fracture. **Methods** Morphological observation of fracture, analysis of energy spectrum, and corrosion simulation of product were carried out. **Results** Free ammonia was released from switch box at the working temperature in the moist heat circumstance which is caused by rainwater entering the sensor accidentally. The concave side of beryllium bronze spring flake was under tensile stress when it worked, so the spring flake fractured by stress corrosion. **Conclusions** Through using non-aminon phenolic plastic producing switch box, the stress corrosion of spring flake is effectively prevented.

KEY WORDS: beryllium bronze; spring flake; stress corrosion

铍青铜是一种典型的沉淀强化型高传导、高弹性铜合金。它除了具有高的弹性、强度、硬度、耐磨性和抗疲劳等优点外, 还具有优良的导电性、导热性、耐蚀性、耐高低温、无磁性、冲击时不产生火花等特性, 广泛用于各种高级弹性元件、换向开关、电接触器、耐磨零件以及矿山和石油厂用的冲击时不产生火花的工具等^[1-4], 具有广阔的应用前景。铍青铜作为

弹性零件出现的质量问题通常表现为弹性不足、开裂和脆断等。其中, 应力腐蚀脆断是铍青铜在使用中较常出现的问题。与钢、铝合金等其他金属不同, 铍青铜的应力腐蚀开裂对含 Cl、S 元素的介质并不敏感, 而对潮湿的 NH₃ 气氛却十分敏感^[5-9]。铍青铜在潮湿氨环境下的腐蚀产物为 Cu 的氧化物, 容易使人误认为是高温下的氧化产物。因此, 对于铍青铜零件的应

收稿日期: 2018-07-31; 修订日期: 2018-08-18

作者简介: 牟仁德 (1975—), 男, 湖北恩施人, 博士, 高级工程师, 主要研究方向为电子束物理气相沉积热障涂层

通讯作者: 刘德林 (1980—), 男, 湖南人, 博士, 高级工程师, 主要研究方向为涂层高温性能测试与评价表征。

力腐蚀失效,必须掌握其应力腐蚀的特点,结合其生产工艺、使用环境等进行深入分析,才能找到失效的真正原因。

某型飞机在地面试车过程中发动机出现顺桨停车故障,经检查,传感器的顺桨微动开关触电长通,按下顶杆,不能断开。进一步检查发现,微动开关的弹簧片已断裂。弹簧片材料为 QBe1.9 铍青铜。文中对断裂弹簧片进行了断口宏观观察、能谱成分分析,并进行了产品模拟腐蚀实验。在以上实验结果的基础上,确定了弹簧片的断裂性质为应力腐蚀断裂,并对腐蚀机理进行了分析。针对断裂原因,提出了改进措施。

1 试验方法与结果

1.1 宏观检查

分解故障传感器,发现电器腔内存在液体,采用精密试纸检测,其 pH 值在 8.2~8.5 之间,呈弱碱性。弹簧片的宏观形貌如图 1 所示,弹簧片表面发黑。弹簧片断裂于凹面的两个转接 R 处,用体视显微镜对弹簧片表面进行观察,发现在弹簧片凹面的另外两个转接角处也存在裂纹,裂纹已贯穿至弹簧片的整个宽度,但厚度方向并未穿透。裂纹的宏观特征基本相同,均存在分叉特征,如图 2 所示。



图 1 弹簧片宏观形貌

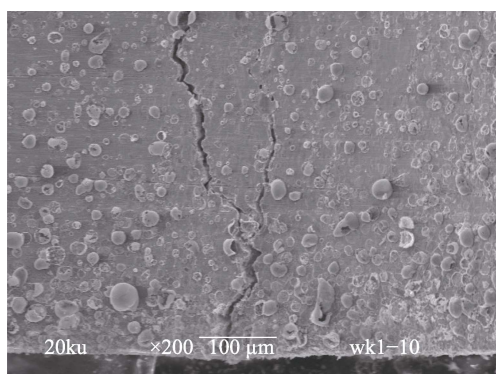


图 2 裂纹的分叉特征

1.2 微观观察及能谱分析

弹簧片表面覆盖较厚的一层腐蚀产物,加工痕迹已不可见,如图 3 所示。对弹簧片表面的腐蚀产物进

行能谱成分分析,结果见表 1,腐蚀产物的主要成分为 O、Cu 元素。

表 1 弹簧片表面的腐蚀产物成分

元素	C	O	Cu
质量分数/%	3.46	41.72	54.83

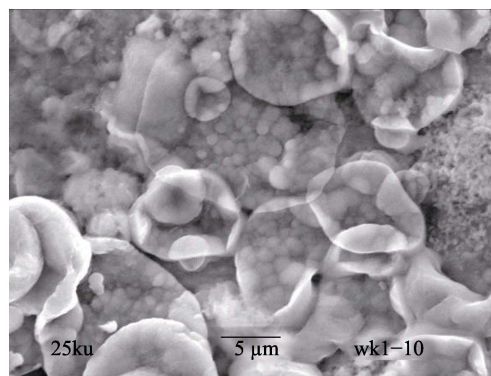
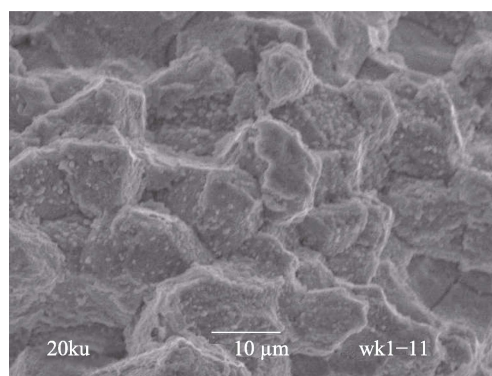


图 3 弹簧片表面的腐蚀产物

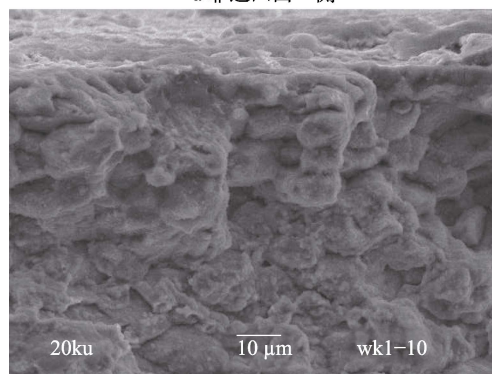
弹簧片断口覆盖较厚的一层腐蚀产物,由凹面向凸面一侧,腐蚀产物逐渐减少,沿晶特征逐渐明显,如图 4 所示。对断口表面的腐蚀产物进行能谱成分分析,结果见表 2,腐蚀产物的主要成分为 O、Cu 元素。

表 2 断口腐蚀产物成分

元素	C	O	Al	Co	Cu
质量分数/%	4.66	25.87	0.48	0.21	68.78



a 靠近凹面一侧



b 靠近凸面一侧

图 4 断口的沿晶特征

1.3 模拟腐蚀实验

1.3.1 产品模拟腐蚀实验

由于在分解故障传感器时发现电器腔内存在液体,其来源可能是清洗发动机管路时不慎进入的肥皂水,或飞机舱盖打开后进入的雨水。故选取三件传感器产品,编为 1[#]~3[#]。向三件传感器的电器腔内分别注入 30 mL 肥皂水、30 mL 雨水以及 30 mL 去离子水(用作对比实验),将观察窗的螺塞拧紧,然后将传感器放入 80 ℃ 的烘箱,每隔数小时打开观察窗的螺塞,观察电器腔内的液体剩余量,并测试剩余液体的 pH 值,至 72 h 终止实验。

当实验至 36 h,用 pH 试纸浸湿 1[#]传感器内的肥皂水,试纸颜色较实验前浸湿肥皂水时更蓝,实验至 72 h,试纸颜色进一步加深,变成深蓝色。由此可知,实验至 36 h,随着时间延长,电器腔内液体的 pH 值有逐渐增大的趋势,肥皂水的初始 pH 值为 8.9,实验 72 h 后升高至 9.2。

对于 2[#]传感器,当实验至 36 h,用 pH 试纸浸湿电器腔内的雨水,试纸颜色变蓝,pH 值为 8.5,表明液体由原来的弱酸性变成了弱碱性。试纸在空气中暴露几分钟后,颜色变淡,pH 值为 6.0~6.5。实验至 72 h,试纸颜色变得更蓝,pH 值增大至 9.0 左右,试纸在空气中暴露几分钟后,颜色变淡,pH 值为 6.0~6.5。以上现象说明,实验一段时间后,传感器内部产生了某种易挥发的气体溶解在雨水中,使得雨水变成了弱碱性,而试纸在空气中晾干后,碱性物质挥发至空气中,故试纸颜色恢复至显酸性的颜色。

3[#]传感器的实验现象与 2[#]传感器相同,经过一段时间后,去离子水变成了弱碱性,测得液体的 pH 值为 8.5,试纸呈蓝色,试纸在空气中暴露几分钟,颜色变淡。

分解实验后的传感器,将电器腔内的液体倒入烧杯,三件传感器内部的液体均散发刺鼻气味,进一步证明在实验过程中传感器内部产生了某种易挥发的气体。将实验前后的液体进行 NH₄⁺ 含量检测,结果见表 3,可见实验后雨水、肥皂水、去离子的 NH₄⁺ 含量均较实验前大幅升高。由此可知,实验过程中传感器内部产生的易挥发性气体为氨气,部分溶解于液体中生成 NH₄⁺。

表 3 实验前后液体的 NH₄⁺检测结果

液体类别	质量浓度/(mg·L ⁻¹)
实验前雨水	0.100
实验前肥皂水	2.833
实验后雨水	1906
实验后肥皂水	676
实验后去离子	650

实验后弹簧片表面均变黑,呈腐蚀形貌,如图 5

所示。腐蚀产物的微观形貌如图 6 所示,能谱分析结果表明,腐蚀产物主要含 O、Cu 元素。



图 5 实验后的弹簧片宏观形貌

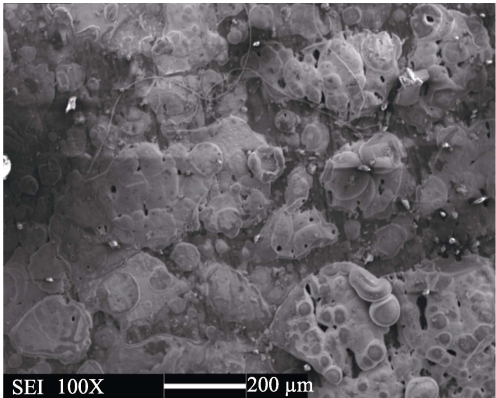


图 6 腐蚀产物微观形貌

1.3.2 非金属材料浸泡实验

前面的实验结果表明,在传感器内部,不管是雨水、去离子水还是肥皂水,在一定温度下经一段时间后都呈弱碱性,并能腐蚀弹簧片。经分析认为,其原因是在实验过程中,液体与传感器内部某种物质反应生成了氨气,或某种物质自身释放出了氨气,且该种物质应为非金属材料。为查找氨的来源,对传感器的非金属材料进行了梳理,见表 4。非金属件外观如图 7 所示。

将开关盒、引出线套管、密封垫、插座分别浸入新配制的肥皂水、雨水、去离子水中,将容器密封后放入温度为 80 ℃ 的烘箱中,保温 36 h 后终止实验。

实验后发现装有肥皂水+开关盒、雨水+开关盒及去离子水+开关盒的锥形瓶中均散发刺鼻气味,为氨的气味,其他容器中均无刺鼻气味。由此表明,在实验过程中,液体与开关盒反应生成了氨气,或开关盒自身释放出了氨气。用精密 pH 试纸测得装肥皂水+开关盒、雨水+开关盒、去离子水+开关盒的锥形瓶中液体的 pH 值均为 8.5, pH 试纸变蓝。表明实验后液体变成弱碱性,这是因为肥皂水、雨水及去离子水中溶解了氨气呈弱碱性的缘故。

对实验前后的液体进行 NH₄⁺ 浓度检测,肥皂水、去离子水与各种非金属件浸泡后,浸泡开关盒的肥皂水、去离子水的 NH₄⁺ 浓度均较实验前有了较大幅度的升高,浸泡其他非金属件的液体的 NH₄⁺ 浓度变化不大,结果见表 5。三种液体(肥皂水、去离子水、雨

水)浸泡开关盒后的 NH_4^+ 浓度变化见表 6, 结果显示, 任何液体与开关盒浸泡在工作温度下均会产生 NH_4^+ 。

表 4 传感器内的非金属材料

非金属材料		主要成分	耐环境性能
引出线套管	无碱玻璃绳	二氧化硅	耐酸碱性能较好
	聚四氟乙烯管	聚四氟乙烯	耐酸碱性好
	有机硅绝缘漆	聚酯改性的有机硅树脂	较好的耐碱性
密封垫	耐油石棉橡胶板	耐油橡胶或普通橡胶、温石棉丝及添加剂 (CaO 、 Fe_2O_3 等)	在水蒸气的条件下, 一定情况下可以腐蚀 Al、钢
开关盒	酚醛塑料	苯酚甲醛树脂或其改性树脂、木粉和矿物填料、 固化剂、润滑剂、着色剂	耐酸碱能力较差
插座内玻璃粉	玻璃粉 DM308	二氧化硅	耐酸碱性好

注: 弹簧片安装在开关盒内

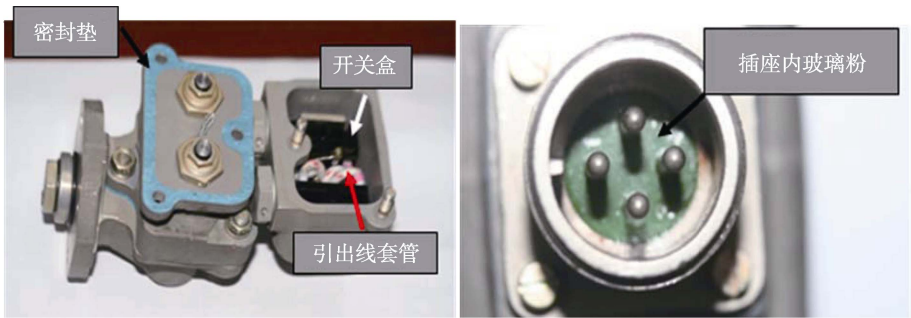


图 7 非金属件外观

表 5 非金属材料浸泡实验后液体的 NH_4^+ 检测结果

液体类别	质量浓度/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
实验前肥皂水	15.84
肥皂水+开关盒	51.28
肥皂水+引出线套管	24.14
肥皂水+密封垫	18.33
肥皂水+插座	27.76
去离子水+引出线套管	0.1969
去离子水+密封垫	0.1656
去离子水+开关盒	56.97

表 6 开关盒浸泡实验后液体的 NH_4^+ 检测结果

液体类别	质量浓度/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
实验前肥皂水	15.84
实验前雨水	2.833
实验前去离子水	0
肥皂水+开关盒	51.28
雨水+开关盒	74.49
去离子水+开关盒	56.97

2 讨论

失效弹簧片表面呈黑色, 微观形貌表现为整体存在明显的腐蚀产物。弹簧片表面多处存在腐蚀微裂纹, 裂纹宏观可见分叉特征, 微观呈沿晶扩展形貌。

裂纹起源于弹簧片凹面一侧(工作过程中凹面承受拉应力), 裂纹面覆盖较厚的一层腐蚀产物, 由凹面向凸面一侧, 腐蚀产物逐渐减少。以上特征表明, 弹簧片的裂纹符合应力腐蚀裂纹的特点^[9]。

从模拟腐蚀实验结果可知, 传感器电器腔内的肥皂水、雨水、去离子水在一定温度(腔内工作温度)下均能腐蚀接触弹簧片, 实验后的剩余液体均散发刺鼻气味, 与故障传感器电器腔内的气味类似。模拟实验后的接触弹簧片发生明显腐蚀, 腐蚀产物主要含 O、Cu 元素, 与故障传感器接触弹簧片的腐蚀产物的成分基本相同。相结构分析结果也表明, 实验传感器内弹簧片表面的腐蚀产物为 Cu 的氧化物。

实验后雨水的 pH 值由初始的 6.1 升高至 9.0, 试纸在空气中晾干后颜色变浅, pH 值又变回弱酸性。其原因是有某种易挥发的气体溶解在液体中, 使得液体变成碱性, 当试纸晾干, 则气体几乎全部挥发至空气中, 试纸恢复至显酸性的颜色。从实验前后液体的 NH_4^+ 浓度检测结果来看, 雨水、肥皂水、去离子水中的 NH_4^+ 浓度均较实验前有了较大幅度的升高, 表明实验过程中液体与传感器内部某种物质反应生成了易挥发的氨气, 或某种物质自身释放出了氨气, 液体散发的刺鼻气味即为氨气。非金属件的浸泡实验结果表明, 装有肥皂水+开关盒、雨水+开关盒及去离子水+开关盒的锥形瓶中均散发氨的气味, 实验后浸泡开关盒的肥皂水、雨水及去离子水的 NH_4^+ 浓度较实验前均

有了较大幅度的升高, 可知实验过程中液体浸泡开关盒产生了氨气。

开关盒材料为酚醛塑料 PF₂A₄-161, 相关文献表明^[10], 国内外大量生产的酚醛塑料是采用线型结构的固态热塑性酚醛树脂。该树脂必须加入固化剂六亚甲基四胺 ((CH₂)₆N₄) 才能固化, 六亚甲基四胺受热时

分解出亚甲基, 参与交联反应而使树脂固化, 同时释放出氨, 方程式如图 8 所示。因此固化过程中会有部分氨以游离氨的形式残留在酚醛塑料中, 酚醛塑料在受热时游离氨会释放出来。由于故障传感器电器腔内存在液体, 而弹簧片材质为铍青铜, 该材料在潮湿氨环境下最容易产生应力腐蚀开裂。

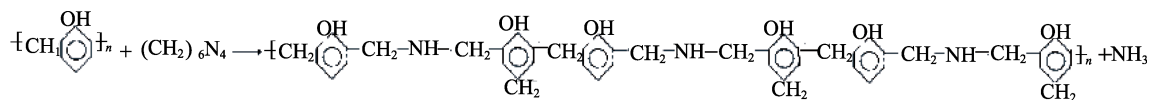


图 8 酚醛塑料固化反应方程式

根据现场了解, 肥皂水是用来检查管路的气密性, 管路的位置离传感器较远, 肥皂水不太可能进入传感器。另外, 从故障传感器提取的液体呈绿色, 而模拟实验后的肥皂水浑浊, 颜色不一致。根据以上两点, 可排除肥皂水, 进入传感器内部的是雨水。

综上所述, 铍青铜弹簧片应力腐蚀的机理为: 传感器内部意外进入雨水, 在工作温度下形成湿热环境, 开关盒中的游离氨在此环境下释放出来, 在开关盒内部形成潮湿氨气氛。铍青铜弹簧片工作时凹面一侧承受静拉应力作用, 从而在潮湿氨和拉应力共同作用下发生应力腐蚀开裂。

3 改进措施

通过采用无氨酚醛塑料制备开关盒, 弹簧片的应力腐蚀得到了有效预防。

4 结论

1) 传感器内部意外进入雨水, 在工作温度下形成湿热环境, 开关盒中的游离氨在此环境下释放出来, 在开关盒内部形成潮湿氨气氛。铍青铜弹簧片工作时凹面一侧承受静拉应力作用, 从而在潮湿氨和拉应力共同作用下发生应力腐蚀开裂。

2) 通过采用无氨酚醛塑料制备开关盒, 弹簧片的应力腐蚀开裂得到了有效预防。

参考文献:

- [1] 王祝唐, 田荣璋. 铜合金及其加工手册[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2002: 48-84.
- [2] 黄伯云, 李成功, 石力开, 等. 有色金属材料工程[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 274-275.
- [3] 杨鑫, 于芳, 苗伟, 等. 真空时效对 QBe2 铍青铜组织与性能的影响[J]. 金属热处理, 2013, 38(7): 17-18
- [4] 重有色金属材料加工手册编写组. 重有色金属材料加工手册第一分册[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1979: 204-205.
- [5] 刘德林, 李春光, 陶春虎, 等. 铍青铜弹簧片应力腐蚀开裂分析[J]. 腐蚀与防护, 2012, 33(5): 452-455.
- [6] 马远征. 循环蒸发器产生裂纹的原因分析[J]. 浙江化工, 2005, 36(7): 41-42.
- [7] 王吉会, 姜晓霞, 李曙, 等. 腐蚀磨损过程中材料的环境脆性[J]. 材料研究学报, 2003, 17(5): 454-455.
- [8] 姜涛, 于洋, 杨胜, 等. 从失效案例探讨不锈钢的应力腐蚀问题[J]. 腐蚀与防护, 2011, 32(4): 297-300
- [9] 张栋, 钟培道, 陶春虎, 等. 失效分析[M]. 北京: 国防工业出版社, 2004: 192-193.
- [10] 银贵晨, 路晓军. 无氨阻燃酚醛塑料的研制[J]. 工程塑料应用, 2002, 32(7): 7-9.