

不同相组成近 β 钛合金 Ti-3Al-5Mo-4Nb-4Cr-2Zr 的应力腐蚀行为

王川^{1,2}, 张浩宇¹, 陈立佳¹, 周舸¹, 程军³, 张思倩¹

(1. 沈阳工业大学, 辽宁 沈阳 110870)

(2. 辽宁大学, 辽宁 沈阳 110036)

(3. 西北有色金属研究院, 陕西 西安 710016)

摘要: 海洋工程用近 β 钛合金在海水中易发生应力腐蚀开裂, 合金相组成对其应力腐蚀行为具有显著影响。本实验通过对近 β 合金 Ti-3Al-5Mo-4Nb-4Cr-2Zr 进行 3 种不同工艺的热处理, 使合金具有不同的 3 种相组成, 利用扫描电子显微镜和 X 射线衍射仪分析显微组织, 并进行电化学实验与慢应变速率拉伸实验, 研究相组成不同时合金的应力腐蚀行为。结果表明, 在 β 相区固溶处理后, 合金为全 β 相组织 (P_β); 500 °C/6 h 时效处理后, 于 β 基体析出细小且间距较小次生 α 相 (α_s) 相 ($P_{\beta+fa}$); 650 °C/6 h 时效处理后, 于 β 基体析出了粗大且间距较大 α_s 相 ($P_{\beta+ca}$)。 $P_{\beta+ca}$ 的自腐蚀电位相对最小、腐蚀电流密度相对最大、容抗弧角及 0.01 Hz 下阻抗模量相对最小, 其耐腐蚀性相对最差, 相对更优的依次为 $P_{\beta+fa}$ 和 P_β 。应力腐蚀敏感性指数由高到低依次为 $P_{\beta+ca}$ 、 $P_{\beta+fa}$ 、 P_β 。应力腐蚀断口表面出现韧窝、微裂纹、撕裂棱以及小平面, 表明发生了高度位错运动和局部塑性变形。应力腐蚀开裂主要由氢吸附诱导位错发射 (AIDE) 和氢加速局部塑性变形 (HELP) 机制主导。 α_s 相间距减小有利于降低合金应力腐蚀开裂倾向。

关键词: 近 β 钛合金; 次生 α 相; 应力腐蚀行为

中图分类号: TG146.23

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2024)08-2241-09

钛合金因具有高比强度和良好的耐腐蚀性, 是一种“海洋金属”, 其在海洋工程中的应用对装备的减重降耗与寿命提升具有十分重要的意义^[1-5]。目前, 钛合金已经被用来制作海水冷却系统构件、海洋油气田用油井管以及深潜器球壳等^[6-7]。随着海洋资源的进一步开发, 近海和浅海资源不断消耗, 海洋工程向远海及深海不断发展, 这使得装备在海水中受到的压力随深度变化而增加。近 β 钛合金经过热处理可获得较高的强韧性匹配^[8-9]。该类合金可弥补现役海洋工程材料强韧性不足问题, 其应用前景广阔^[10-12]。然而, 海洋工程用材料在海水腐蚀和应力联合作用下发生的应力腐蚀开裂 (stress corrosion cracking, SCC) 成为了海洋工程用钛合金构件最常见的失效形式之一^[13-15]。

学者们针对钛合金在海水环境下的应力腐蚀行为开展了大量的研究工作。Leon^[16]等提出, 降低钛合金中 α 相数量并提高 β 相数量, 有利于提高合金表面钝化膜的结构完整性, 从而提高合金在 3.5%NaCl (质量分数) 溶液中的应力腐蚀性能。Gao^[17]等对 Ti6321 合金

进行了慢应变速率拉伸实验, 证明了该合金在 3.5%NaCl 溶液中具有应力腐蚀敏感性。Ahn^[18]等发现改变钛合金中 α 相形貌和取向, 可以导致合金呈现不同的应力腐蚀行为。Pazhanivel^[19]等研究了 Ti-6Al-4V 合金在 3.5%NaCl 溶液中的应力腐蚀行为, 发现 α/β 相界面易于萌生应力腐蚀裂纹。很多研究工作^[20-22]也证实了腐蚀易于发生在 α/β 相界面处, 从而导致应力腐蚀开裂也易于从此处发生。由此可见, 近 β 钛合金中 α 和 β 两相比例以及 α 相数量、形貌、尺寸等都将显著影响合金在 3.5%NaCl 溶液中的应力腐蚀性能。因此, 有必要明确 α/β 相组成对近 β 钛合金应力腐蚀行为的影响。

Ti-3Al-5Mo-4Nb-4Cr-2Zr 合金是一种自主设计的高强近 β 钛合金, 在海洋工程领域具有应用前景。然而, 合金在具有不同 α/β 相组成时, 其在 3.5%NaCl 溶液中的应力腐蚀行为尚未见报道。为此, 本研究工作通过对该合金进行 3 种不同工艺的热处理, 获得相组成具有显著差异的 3 种组织, 并通过电化学实验和慢应变速率拉伸实验, 研究合金在 3.5%NaCl 溶液中的应力

收稿日期: 2023-08-29

基金项目: 国家自然科学基金 (U21A20117, 52104379, 52071219)

作者简介: 王川, 女, 1990 年生, 博士生, 沈阳工业大学, 辽宁 沈阳 110870, E-mail: wangchuan@lnu.edu.cn

腐蚀行为, 建立 α/β 相组成和合金应力腐蚀性能之间的关系, 以期为该合金工业生产中热处理工艺制定以及在海洋工程中使役性能提供参考。

1 实验

实验材料为自主设计的近 β 钛合金 Ti-3Al-5Mo-4Nb-4Cr-2Zr (质量分数, %)。利用海绵钛、高纯 Al、Mo-Al 合金、Nb-Al 合金、纯 Cr、海绵锆作为原料, 通过 3 次真空自耗熔炼制备合金铸锭。利用光谱仪对合金铸锭的实际化学成分进行检测, 结果如表 1 所示。经金相法测得该合金相变点为 (830 ± 50) °C。对合金铸锭进行锻造获得合金板材。首先, 利用 800 t 液压机在 950~980 °C 对合金进行开坯锻造, 然后, 利用 800 t 液压机对合金板坯进行终锻, 终锻温度在 $\alpha+\beta$ 相区的 750~800 °C 范围内, 获得厚度为 32 mm、宽度为 85 mm 的合金板材。利用日立 SU8010N 型扫描电子显微镜 (SEM) 对锻态合金显微组织进行观察, 如图 1 所示。可见, 由于终锻温度位于 $\alpha+\beta$ 相区, 锻态组织中在 β 基体可见少量的板条状 α 相。本研究工作了分析相组成对合金应力腐蚀行为的影响, 需要通过热处理来制备具有显著差异相组成的合金组织。

对合金板材进行 3 种不同工艺的热处理, 以获得不同的相组成, 热处理工艺如下:

(1) 在 β 相区进行 840 °C/1 h 固溶处理 (ST), 水淬 (WQ)。

表 1 合金铸锭化学成分

Table 1 Chemical composition of alloy ingot ($\omega/\%$)

Element	Nominal content	Actual content
Al	3	2.95
Mo	5	5.01
Nb	4	3.94
Cr	4	3.98
Zr	2	2.02
Ti	Bal.	Bal.

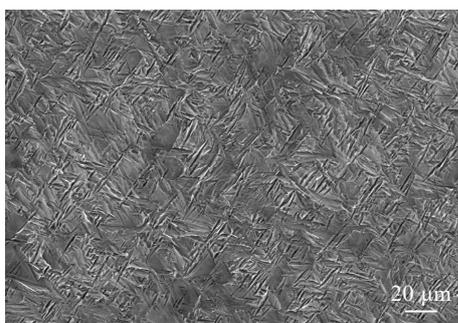


图 1 锻态合金的显微组织

Fig.1 Microstructure of forged alloy

(2) 在 β 相区进行 840 °C/1 h 固溶处理, 水淬, 进行 500 °C/6 h 时效处理 (AT), 空冷;

(3) 在 β 相区进行 840 °C/1 h 固溶处理, 水淬, 进行 650 °C/6 h 时效处理, 空冷。

利用 XRD-7000 型 X 射线衍射仪 (XRD) 对合金相组成进行分析。利用日立 SU8010N 型扫描电子显微镜 (SEM) 对热处理态合金显微组织进行观察。用于 SEM 观察的试样, 在利用砂纸打磨至测试表面光滑后, 用纳米二氧化硅抛光液进行机械抛光, 并用 5%HF、15%HNO₃、80%H₂O (质量分数) 的溶液进行腐蚀。利用 Image Pro Plus 软件对析出相比比例进行分析。

在 3.5%NaCl 溶液中, 利用 VSP-300 型电化学工作站对合金进行电化学测试。试样尺寸长度为 10 mm、宽度为 10 mm 和厚度为 2.2 mm, 试样作为工作电极, 封装好的石墨棒作为对电极, 饱和甘汞电极作为参比电极。在进行电化学测量前, 将试样在溶液中进行恒电位极化 2 min 以去除合金表面原始的氧化膜。对试样进行动电位极化曲线测量, 绘制动电位极化曲线。对试样进行电化学阻抗谱测量, 绘制波特图和奈奎斯特图。利用 SEM 对电化学实验后的样品表面进行观察。

利用 WDML-10 慢应变应力腐蚀试验机对合金进行慢应变速率拉伸试验 (slow strain rate testing, SSRT), 应变速率为 1×10^{-6} s⁻¹, 试验分别在干燥空气和在 3.5%NaCl 溶液中进行, 为了保证结果准确性, 每组试验测试 3 个平行试样。SSRT 试样尺寸如图 2 所示。根据合金的断后伸长率计算应力腐蚀敏感性指数, 如式 (1) 所示。

$$I_{SCC} = \frac{A_{air} - A_{sol}}{A_{air}} \times 100\% \quad (1)$$

式中, A_{air} 为合金在干燥空气中的断后伸长率; A_{sol} 为合金在 3.5%NaCl 溶液中的断后伸长率。利用 SEM 对拉伸断口及经过 SSRT 后的组织进行观察。在经过加载后的试样断口下方切取圆片状试样, 利用电解双喷减薄仪将其制备为透射电镜观察试样, 利用 JEM-2100 型透射电子显微镜对其进行观察。

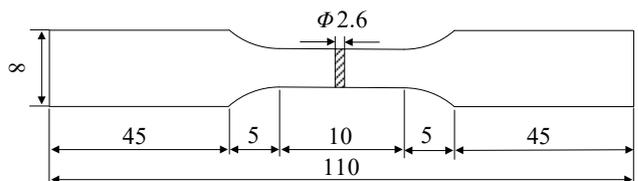


图 2 SSRT 试样尺寸

Fig.2 SSRT specimen size

2 实验结果

2.1 显微组织与相组成

分别经过 3 种不同工艺的热处理后，合金显微组织的 SEM 图像及 XRD 图谱如图 3 所示。由图 3a 可见，在 β 相区进行固溶处理后， β 晶界清晰可见，在晶粒内未观察到其他相；根据图 3b 可知，XRD 图谱中只观测到了 β 相的衍射峰，证明合金的组织全部为 β 相。对比图 1 可知，经过 β 相区的固溶处理后水淬，锻态组织中的 α 相已全部转变为 β 相。根据图 3c 和图 3d 可知，采用较低的 500 °C 进行 6 h 时效处理后， β 基体上析出了大量细小且弥散的针状次生 α (α_s) 相，且 α_s 相的间距较小；XRD 图谱中除 β 相衍射峰外，可见大量 α 相衍射峰，证明了 α_s 相的存在。根据图 3e 和图 3f 可知，采用较高的 650 °C 进行 6 h 时效处理后， β 基体上析出的 α_s 相明显粗化且数量减少， α_s 相的间距明显增大。Image Pro Plus 软件分析结果表明，图 3c 的 α_s 相比例明显高于图 3e。3 种不

同的热处理工艺对应的组织编号及合金组织特征，如表 2 所示。

2.2 电化学实验结果

图 4 为经过电化学实验后的样品表面 SEM 图像。由图 4a 可见， P_β 表面未见明显的腐蚀坑及腐蚀产物；由图 4b 和图 4c 可见， $P_{\beta+fa}$ 和 $P_{\beta+ca}$ 的表面隐约可见部分 α_s 相与 β 基体的界面。由此可见， P_β 具有相对最好的耐腐蚀性，此外， α/β 相界面易于发生腐蚀。为了进一步对 3 种组织的耐腐蚀性进行研究，对 3 种组织的动电位极化曲线、能奎斯特图和波特图进行分析。

合金在 3.5%NaCl 溶液中的动电位极化曲线如图 5 所示。根据图 5，利用 Tafel 外推法得到 3 种合金的自腐蚀电位及腐蚀电流密度如表 3 所示。可见，3 种不同相组成合金之间相比， P_β 的自腐蚀电位相对最大、腐蚀电流密度相对最小； $P_{\beta+ca}$ 的自腐蚀电位相对最小、腐蚀电流密度相对最大。由此可见， P_β 具有相对更佳的耐腐蚀性能，其次为 $P_{\beta+fa}$ ， $P_{\beta+ca}$ 的耐腐蚀性能相对更差。

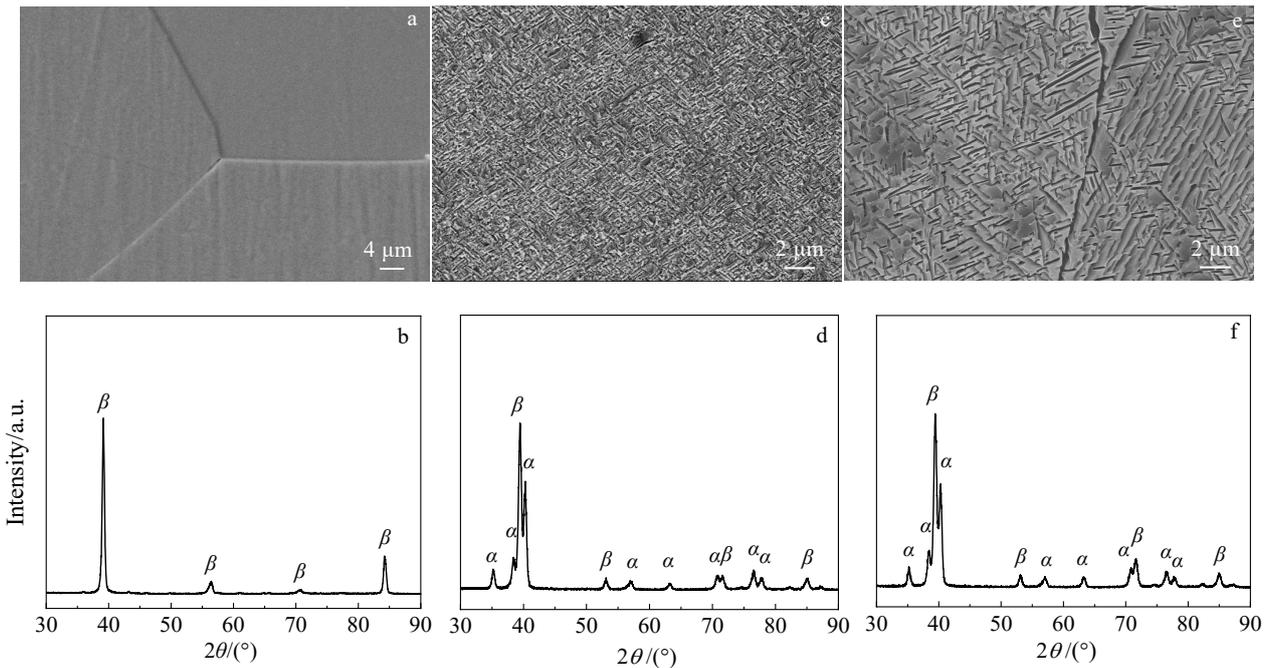


图 3 合金的显微组织 SEM 图像及 XRD 图谱

Fig.3 SEM images (a, c, e) and XRD patterns (b, d, f) of alloys: (a, b) ST at β phase field, (c, d) 500 °C/6 h AT, (e, f) 650 °C/6 h AT

表 2 热处理工艺对应的合金组织特征

Table 2 Microstructural characteristics for different heat treatment

Number	Heat treatment process	Phase composition	α_s phase ratio/%
P_β	840 °C/1 h ST	β phase	0
$P_{\beta+fa}$	840 °C/1 h ST+500 °C/6 h AT	β phase, fine and closely spaced α_s phase	52
$P_{\beta+ca}$	840 °C/1 h ST+650 °C/6 h AT	β phase, large and widely spaced α_s phase	43

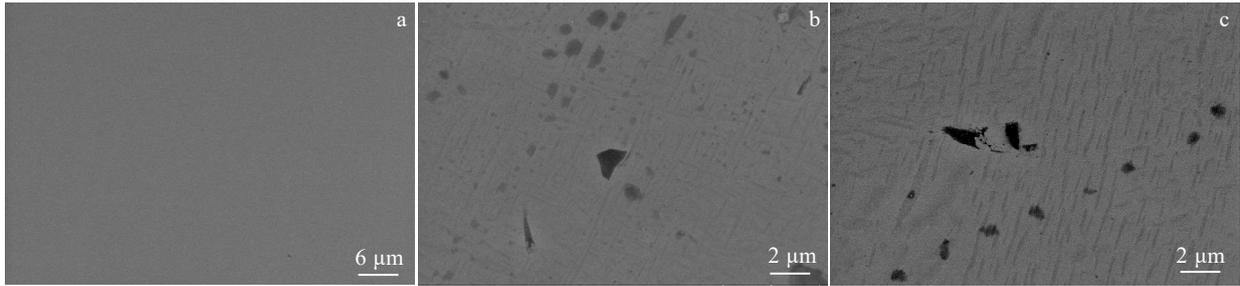


图 4 电化学实验后样品表面 SEM 图像

Fig.4 SEM images of the specimen surface: (a) P_{β} , (b) $P_{\beta+fa}$, and (c) $P_{\beta+ca}$

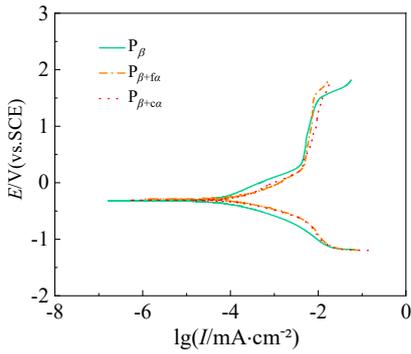


图 5 合金在 3.5%NaCl 溶液中的动电位极化曲线

Fig.5 Potentiodynamic polarization curves of alloys in 3.5wt% NaCl solution

表 3 3 种合金的自腐蚀电位和腐蚀电流密度

Table 3 Corrosion potential and corrosion current density of the alloys

Number	Self-corrosion potential/mV	Corrosion current density/ $\times 10^{-4}$ mA·cm ⁻²
P_{β}	-305	0.54
$P_{\beta+fa}$	-308	1.23
$P_{\beta+ca}$	-312	1.59

图 6 为合金在 3.5%NaCl 溶液中的奈奎斯特图和波特图。根据图 6a 可知， P_{β} 的容抗弧仰角相对最大，表明合金具有相对最佳的耐腐蚀性能；其次为 $P_{\beta+fa}$ ； $P_{\beta+ca}$ 的容抗弧仰角相对最小，表明合金的耐腐蚀性能相对更差，这与动电位极化曲线趋势相符。

根据图 6b 可知，对于频率为 0.01 Hz 下的阻抗模量， P_{β} 的相对最大，其次为 $P_{\beta+fa}$ ， $P_{\beta+ca}$ 的相对最小。这也与动电位极化曲线趋势相符。

2.3 SSRT 结果

图 7 为通过 SSRT 获得的应力-应变曲线，可见，相对于干燥空气环境下，不同相组成合金在 3.5%NaCl 溶液中经过应变速率为 $1 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ 的拉伸实验后，合金的屈服强度、抗拉强度和断后伸长率均发生了下降。根据式 (1) 对合金的应力腐蚀敏感性指数进行了计算，具体结果如表 4 所示。由表 4 可知， P_{β} 具有相对最小的应力腐蚀敏感性指数 7.4%，未表现出明显应力腐蚀倾向。 $P_{\beta+fa}$ 的应力腐蚀敏感性指数增大为 10.9%， $P_{\beta+ca}$ 的应力腐蚀敏感性指数则显著增大为 19.2%。 $P_{\beta+fa}$ 和 $P_{\beta+ca}$ 的应力腐蚀敏感性指数均较大，具有应力腐蚀开裂倾向，且 $P_{\beta+ca}$ 的应力腐蚀开裂倾向相对更大。

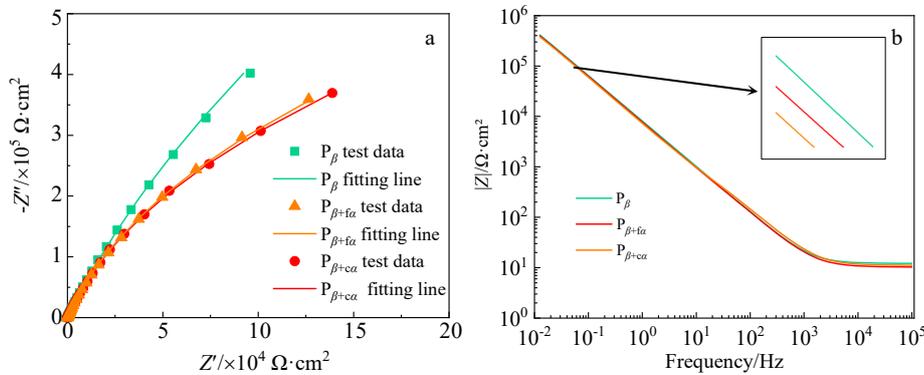


图 6 合金在 3.5%NaCl 溶液中的奈奎斯特图和波特图

Fig.6 Nyquist plots (a) and Bode plots (b) of alloys in 3.5wt% NaCl solution

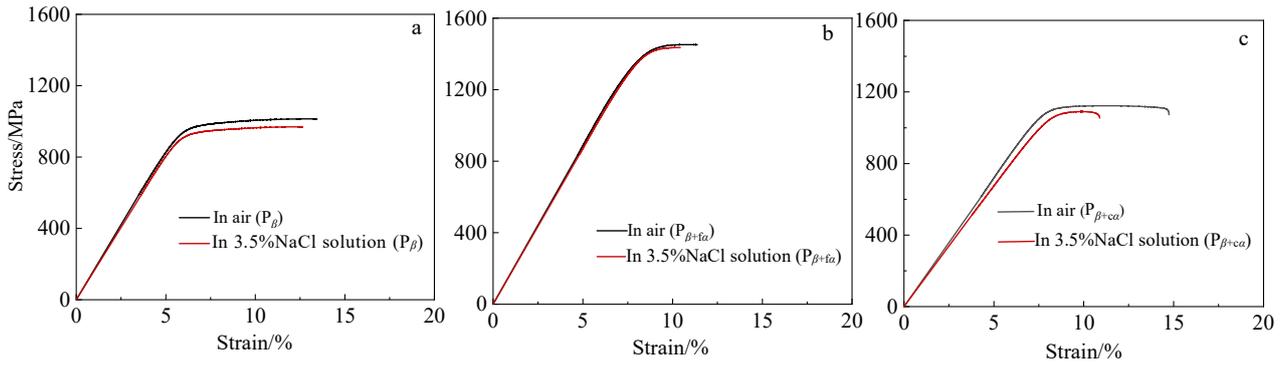


图 7 合金的 SSRT 应力-应变曲线

Fig.7 Stress-strain curves of SSRT of alloys: (a) P_{β} , (b) $P_{\beta+fa}$, and (c) $P_{\beta+ca}$

表 4 合金的 SSRT 结果及应力腐蚀敏感性指数

Table 4 SSRT results and SCC susceptibility index of alloys

Number	Test environment	Tensile strength/MPa	Yield strength/MPa	Elongation/%	I_{sc} /%
P_{β}	Air	1016	932	9.4	7.4
	Medium	964	874	8.7	
$P_{\beta+fa}$	Air	1455	1388	7.3	10.9
	Medium	1421	1335	6.5	
$P_{\beta+ca}$	Air	1122	1035	10.9	19.2
	Medium	1081	998	8.8	

图 8 为经过 SSRT 后合金组织的 SEM 图像。将图 8a 和图 8b 分别与图 3c 和图 3e 对比可知，SSRT 前后合金的 α_s 析出相形貌、尺寸和分布等无明显差异。因

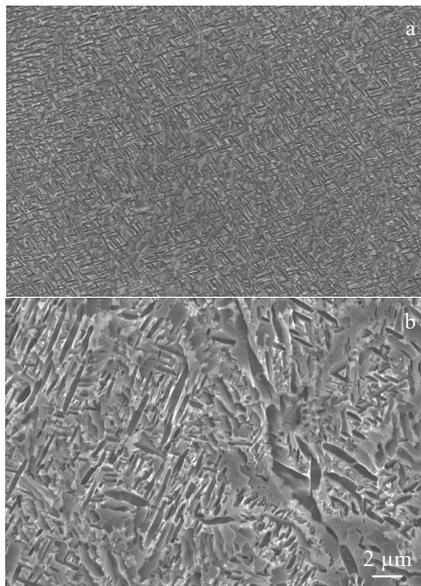


图 8 经过 SSRT 后合金组织

Fig.8 Microstructures of the alloys after SSRT: (a) $P_{\beta+fa}$ and (b) $P_{\beta+ca}$

此，在后续小节中，通过 TEM 对 SSRT 后位错组态进行观察，来进一步分析合金的应力腐蚀行为。

2.4 断口形貌

图 9 为经过 SSRT 试样的断口形貌，其中白色虚线标注为韧窝区域，可见，3 种组织的韧性断裂区域均较小，整体表现为明显的脆性断裂特征，符合应力腐蚀开裂断口特征。其中，图 9a 和图 9c 的韧窝区域面积略大于图 9b，这是由于 P_{β} 和 $P_{\beta+ca}$ 在 SSRT 过程中比 $P_{\beta+fa}$ 表现出略好的断后伸长率。

图 10 为 $P_{\beta+ca}$ 合金在 3.5%NaCl 溶液中断裂后的断口微观形貌。可见，许多小而浅的韧窝分布在此区域（图 10a）。同时还观察到韧窝包围下存在微裂纹（图 10b）、撕裂棱（图 10c）以及一些小平面（图 10d）。上述这些特征都表明，在 3.5%NaCl 溶液中的断口上存在十分明显的微区局部塑性变形。

3 分析与讨论

由于本实验所用合金中添加了较多的 Mo、Nb 和 Cr 等 β 相稳定元素，且 α 相稳定元素 Al 含量不高，使得合金 Mo 当量较高，达到 12.52，且 Al 当量较低，仅为 3，这使得合金 β 相稳定性较高。合金在进行 β 相区固溶处理后，实现了 α 相向 β 相的充分转变，而

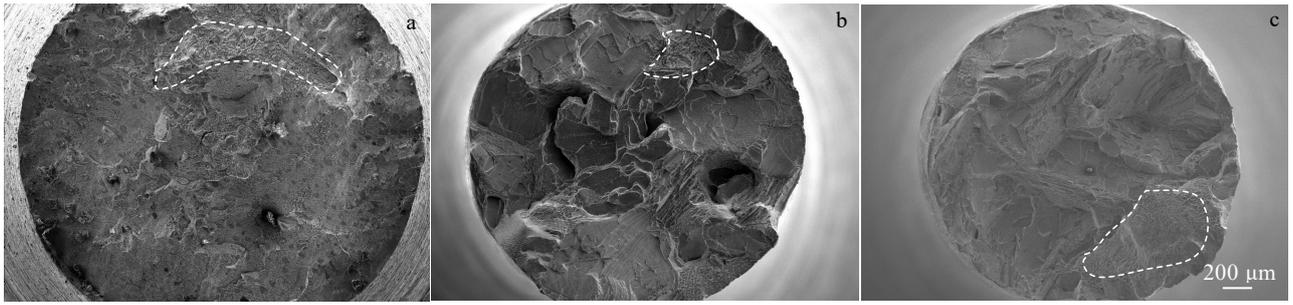


图 9 SSRT 试样断口形貌

Fig.9 Fracture morphologies of the SSRT specimens: (a) P_{β} , (b) $P_{\beta+ta}$, and (c) $P_{\beta+ca}$

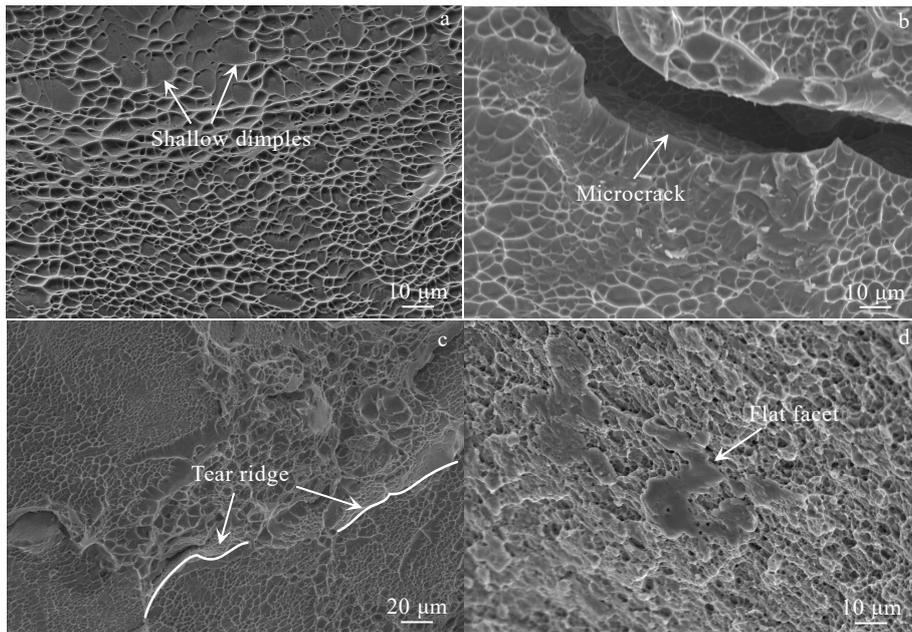


图 10 $P_{\beta+ca}$ 合金在 3.5%NaCl 溶液中断裂后的断口微观形貌

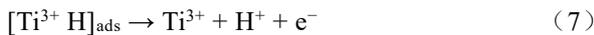
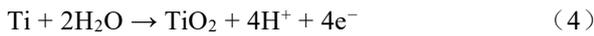
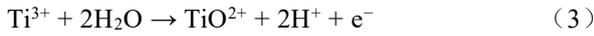
Fig.10 Microscopic fracture morphologies of $P_{\beta+ca}$ alloy fractured in 3.5% NaCl solution: (a) shallow dimples, (b) micro crack, (c) tear ridge, and (d) flat facet

随后的水淬过程中,在较高的 β 相稳定性作用下全部的 β 相得以保留至室温,这是 P_{β} 组织呈现全 β 相的原因。然而,由于 α 相稳定元素 Al 的存在,这种 β 相处于一种亚稳定状态,在后续的时效处理中将发生部分转变,从而析出 α_s 相。相变驱动力是主导 α_s 相析出行为的因素^[23]。对合金采用了较低的 500 °C 作为时效处理温度,较高的过冷度提供了更大的相变驱动力以及较高的形核速率。同时,较低的时效温度限制了 α_s 相形核的生长速率^[24]。于是,在 $P_{\beta+ta}$ 中 β 基体上析出了细小且弥散的 α_s 相且相间距较小。相比较而言,对合金采用较高的 650 °C 作为时效温度,则为 α_s 相的生长提供了更大的驱动力,这导致析出了粗大的 α_s 相。 α 和 β 两相对 β 相稳定元素固溶度的差异^[25]。伴随着粗大 α_s 相的形成,其周围的 β 基体将形成 β 相稳定元素富集区,提高了该

区域的 β 相稳定性,使得该区域难以发生析出,从而导致了较宽的 α_s 相间距。因此, $P_{\beta+ca}$ 中析出了明显粗化、相间距较大且数量较少的 α_s 相。

李鑫等^[26]的研究结果表明,钛合金在模拟海水环境下,其显微组织中界面的增多将大幅度影响耐腐蚀性能。对于本研究工作所用合金,由于 α_s 和 β 两相中固溶了不同含量的 Mo、Nb、Al、Cr 等元素,这使得两相在 3.5%NaCl 溶液中存在电位差,从而易于引发电化学腐蚀,且腐蚀倾向开始于 α_s/β 相界面处。 P_{β} 由于避免形成了 α_s/β 相界面而具有相对更好的耐腐蚀性能。相比于 $P_{\beta+ta}$ 具有 52%的 α_s 相, $P_{\beta+ca}$ 中 α_s 相比比例为相对较少的 43%,导致阴极区和阳极区间面积差较大,促进了电化学腐蚀,从而导致 $P_{\beta+ca}$ 具有相对更差的耐腐蚀性。

在电化学腐蚀过程中，氧化膜的形成与裸露金属表面的溶解同时发生，在氧化膜形成的过程中，将发生如式（2）~式（4）的反应；在金属表面溶解过程中，将发生式（5）~式（7）的反应^[27]。上述反应的结果将产生氢，如式（8）所示，这为合金内部吸附氢提供了外部来源。氢的吸附是影响合金发生 SCC 的关键。



在合金的 SCC 断口中可以发现很多浅而小的韧窝（图 10a）。Cao^[28]等的研究工作发现了类似的现象，并用氢吸附诱导位错发射（absorption induced dislocation emission, AIDE）机制来解释这类 SCC 断口微观特征。AIDE 机制认为，被吸附进合金内部的氢，削弱了金属键，导致裂纹尖端位错发射加速。裂纹尖端周围位错密度的增加导致裂纹尖端的重新钝化，从而形成浅而小的韧窝^[29]。此外，SCC 断口中还发现了微裂纹、撕裂棱和起伏的小平台（图 10b、10c、10d），可以推测裂纹周围发生了高度位错运动和局部塑性变形。Lui^[27]等的研究工作利用氢加速局部塑性变形（hydrogen enhanced localized plasticity, HELP）机制来解释这些断口微观特征的出现原因。吸附的 H 原

子通过连续的β相迅速扩散到裂纹尖端的前部，导致裂纹尖端周围的溶质氢浓度增加，在氢致原子键结合力下降的情况下，氢和位错之间的相互作用激活了位错，进而导致局部塑性变形^[30]。于是，合金在 3.5%NaCl 溶液中 SCC 的触发由 AIDE 和 HELP 机制共同主导。

对于近β钛合金，其变形过程中的位错滑移更倾向于在β相内激活，而不是在细小的α析出相内激活，α_s/β相界面则由于具有较大的晶格失配而成为了位错滑移的主要障碍。于是，位错在α_s/β相界面处的塞积，引发了此处的应力集中。P_β的β基体上不存在析出相，虽然削弱了应力集中而使合金的应力腐蚀倾向相对较小，但是缺乏析出强化而使合金的强度不足。对于存在析出相的 P_{β+fa}和 P_{β+ca}，当位错激活并塞积于α_s/β相界面处时，位错塞积引发的局部应力τ_c与前导位错面对相界面的短程应力场产生的斥力相平衡，如式（9）所示^[31]。

$$N\tau b_{\text{TA}} = \tau_* b_{\text{TA}} \quad (9)$$

式中，N为α_s/β相界面处位错数量；τ为外加应力；b_{TA}是合金的柏格斯矢量；τ_{*}为相界面的短程应力场。其中，相界面处位错数量N有如下表达式^[32]。

$$N = \frac{\pi(1-\nu_{\text{TA}})\tau}{\mu_{\text{TA}} b_{\text{TA}}} \cdot \frac{\lambda}{2} \quad (10)$$

式中，ν_{TA}是合金的泊松比；μ_{TA}是合金的剪切模量；λ/2是位错滑移距离。假设位错开动于2个针状α_s相间的β基体处，则λ为α_s相间距。可见，随着α_s相间距的增大，α_s/β相界面处塞积的位错数量增多，进而加剧相界面处的局部应力集中。图 11 为 P_{β+fa}和 P_{β+ca}的 SSRT 试样断口下方的 TEM 图像。图 11b 为图 11a 中

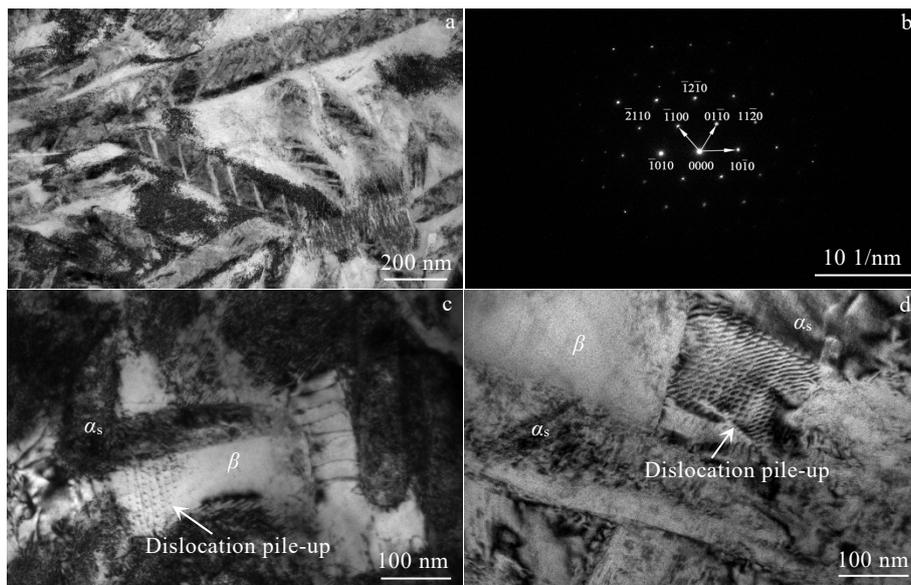


图 11 SSRT 试样断口下方的 TEM 图像

Fig.11 TEM images below the SCC fracture surface: (a) α_s phase morphology of P_{β+ca}, (b) corresponding SAED pattern of α_s phase, (c) dislocation morphology of P_{β+fa}, and (d) dislocation morphology of P_{β+ca}

析出相的电子衍射花样,证明了该相为 α 相。根据图 11c 和图 11d 中的 $P_{\beta+fa}$ 和 $P_{\beta+ca}$ 经过 SSRT 后的位错组态可知,在两种组织的 α_s/β 相界面处均观察到了位错开动于 β 基体并形成平面滑移塞积的现象,证明了上述分析的可靠性。

根据上述分析,在 SCC 过程中,更宽的 α_s 相间距导致 $P_{\beta+ca}$ 呈现更严重的局部应力集中。此外, $P_{\beta+ca}$ 相对较差的耐腐蚀性加速了金属的溶解而提供了更大的外部氢浓度,为合金内部吸附氢提供了条件。同时,其 β 相比例相比 $P_{\beta+fa}$ 更大,为吸附的 H 原子通过连续的 β 相扩散到裂纹尖端提供了条件。于是,在 AIDE 和 HELP 机制的协同作用下, $P_{\beta+ca}$ 呈现出最高的应力腐蚀开裂倾向。

4 结 论

1) 对 Ti-3Al-5Mo-4Nb-4Cr-2Zr 合金在 β 相区进行 840 °C/1 h 固溶处理后水淬,获得了全 β 相组织;固溶处理后,进行较低温度的 500 °C/6 h 时效处理则获得了 β 相+细小且间距较小的 α_s 相组织,进行较高温度的 650 °C/6 h 时效处理则获得了 β 相+粗大且间距较大的 α_s 相组织。

2) $P_{\beta+ca}$ 的自腐蚀电位为相对最小、腐蚀电流密度为相对最大、容抗弧仰角及 0.01 Hz 下阻抗模量相对最小,其耐腐蚀性相对更差,相对更优的依次为 $P_{\beta+fa}$ 和 P_{β} 。 $P_{\beta+fa}$ 与 $P_{\beta+ca}$ 相比,具有相对较小的应力腐蚀敏感性,且在溶液中经过恒应力加载后强度和塑性下降较小,应力腐蚀性能相对较好。

3) 合金应力腐蚀开裂的触发主要由氢吸附诱导位错发射和氢加速局部塑性变形机制主导。更宽的析出相间距导致了更严重的局部应力集中,较差的耐腐蚀性提高了外部氢浓度,更多的 β 相加速了吸附的 H 原子扩展,导致 $P_{\beta+ca}$ 应力腐蚀开裂倾向相对更大。

参考文献 References

[1] Lin Junhui(林俊辉), Dan Zhenhua(淡振华), Lu Jiafei(陆嘉飞) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2020, 49(3): 1090

[2] Zhao Yongqing(赵永庆). *Materials China*(中国材料进展)[J], 2014, 33(7): 398

[3] Prakash Kolli R, Devaraj A. *Metals*[J], 2018, 8: 506

[4] Wake H, Takahashi H, Takimoto T *et al. Biotechnol Bioeng*[J], 2006, 95: 468

[5] Sun Yangyang(孙洋洋), Chang Hui(常辉), Fang Zhigang(方志刚) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2020, 49(5): 1623

[6] Dong Pan(董盼), Zhu Shidong(朱世东), Li Jinling(李金灵) *et al. Titanium Industry Progress*(钛工业进展)[J], 2021, 38(2): 42

[7] Yan Shaokun, Song Guangling, Li Zhengxian *et al. Journal of Materials Science & Technology*[J], 2018, 34: 421

[8] Zhang Hang(张航), Sun Yangyang(孙洋洋), Alexandrov Igor V *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2021, 50(2): 588

[9] Liu Chang(刘畅), Dong Yuecheng(董月成), Fang Zhigang(方志刚) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2020, 49(5): 1607

[10] Shan Di, Wang Le, Fang Changqing *et al. Engineering Failure Analysis*[J], 2021, 129: 105731

[11] Zhang Haoyu, Li Xiaohui, Lin Li *et al. Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2019, 48(12): 3812

[12] Li Cong, Ding Zhili, Van der Zwaag S. *Advanced Engineering Materials*[J], 2020, 23(1): 1901552

[13] Dong Yuecheng(董月成), Fang Zhigang(方志刚), Chang Hui(常辉) *et al. Materials China*(中国材料进展)[J], 2020, 39(3): 185

[14] Zhang Haoyu, Sun Jie, Zhou Ge *et al. Crystals*[J], 2022, 12: 1794

[15] Liu Mutong, Tian Ye, Wang Yu *et al. Metals*[J], 2022, 12: 1123

[16] Leon A, Levy G K, Ron T *et al. Journal of Materials Research and Technology*[J], 2020, 9: 4097

[17] Gao Fuyang, Sun Zhijie, Yang Shengli *et al. Materials Characterization*[J], 2022, 192: 112126

[18] Ahn S, Park J, Jeong D *et al. Metals and Materials International*[J], 2018, 24: 327

[19] Pazhanivel B, Sathiyar P, Muthuraman K *et al. Engineering Failure Analysis*[J], 2021, 127: 105515

[20] Li Yong, Pei Zibo, Zaman B *et al. Materials Research Express*[J], 2018, 5: 116516

[21] Dong Yuecheng, Huang Shuai, Wang Yuyang *et al. Materials Characterization*[J], 2022, 194: 112357

[22] Junior P C P S, Correa E O. *Materials Research*[J], 2021, 24(3): e20200456

[23] Zhu Wenguang, Lei Jia, Zhang Zhixin *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2019, 762: 138086

[24] Gao J H, Rainforth W M. *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2020, 51: 3766

[25] Liu Tao, Chong Xiaoyu, Yu Wei *et al. Rare Metal*[J], 2022, 41(8): 2719

[26] Li Xin(李鑫), Dong Yuecheng(董月成), Dan Zhenhua(淡振华) *et al. Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2019,

- 55(8): 967
- [27] Liu Rui, Cui Yu, Liu Li *et al.* *Corrosion Science*[J], 2020, 165: 108402
- [28] Cao Sheng, Zhu Suming, Lim C V S *et al.* *Corrosion Science*[J], 2017, 125: 29
- [29] Robertson I M, Sofronis P, Nagao A *et al.* *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2015, 46: 2323
- [30] Chapman T P, Chater R J, Saunders E A *et al.* *Corrosion Science*[J], 2015, 96: 87
- [31] Zhang Haoyu, Wang Chuan, Zhou Ge *et al.* *Journal of Materials Research and Technology*[J], 2022, 18: 5257
- [32] Scudino S, Liu G, Sakaliyska M *et al.* *Acta Materialia*[J], 2009, 57: 4529

Stress Corrosion Behavior of Near- β Titanium Alloy Ti-3Al-5Mo-4Nb-4Cr-2Zr with Different Phase Composition

Wang Chuan^{1,2}, Zhang Haoyu¹, Chen Lijia¹, Zhou Ge¹, Cheng Jun³, Zhang Siqian¹

(1. Shenyang University of Technology, Shenyang 110870, China)

(2. Liaoning University, Shenyang 110036, China)

(3. Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, China)

Abstract: Near- β titanium alloys for marine engineering may be suffered from stress corrosion cracking. The phase composition has a significant impact on stress corrosion behavior. Different phase composition of a near- β titanium alloy, Ti-3Al-5Mo-4Nb-4Cr-2Zr, was obtained by various heat treatments. The microstructures were characterized by scanning electron microscope and X-ray diffractometer. The electrochemical measurements and slow strain rate testing were carried out to investigate the effect of phase composition on stress corrosion behavior. The results indicate that the single β phase is obtained by solution treatment at β phase field (P_{β}). After ageing at 500 °C for 6 h, fine secondary α phase with narrow spacing precipitates within β matrix ($P_{\beta+fa}$). After aging at 650 °C for 6 h, coarsened secondary α phase with wide spacing precipitates within β matrix ($P_{\beta+ca}$). For the $P_{\beta+ca}$, the corrosion potential and elevation angle of capacitive impedance arc as well as impedance modulus at 0.01 Hz are relatively minimum, and the corrosion current density is relatively maximum. The $P_{\beta+ca}$ exhibits relatively poor corrosion resistance. The relatively better order is the $P_{\beta+fa}$ and P_{β} . The stress corrosion susceptibility index order from high to low is $P_{\beta+ca}$, $P_{\beta+fa}$, P_{β} . The fracture morphology exhibits a mixed characteristic with shallow dimples and micro-cracks as well as tear ridges and flat facets. The combination of absorption induced dislocation emission (AIDE) and hydrogen enhanced localized plasticity (HELP) is the main mechanism for stress corrosion cracking. The decrease in secondary α phase spacing has a beneficial effect on reducing the stress corrosion susceptibility.

Key words: near- β titanium alloy; secondary α phase; stress corrosion behavior

Corresponding author: Zhang Haoyu, Ph. D., Associate Professor, School of Materials Science and Engineering, Shenyang University of Technology, Shenyang 110870, P. R. China, E-mail: zhanghaoyu@sut.edu.cn