

α 相对亚稳 β 钛合金 Ti-5.5Cr-5Al-4Mo-3Nb-2Zr 在 3.5% NaCl 溶液中应力腐蚀行为的影响

刘璇¹, 张浩宇¹, 王圣元¹, 周舸¹, 程军², 陈立佳¹

(1. 沈阳工业大学, 辽宁 沈阳 110870)

(2. 西北有色金属研究院, 陕西 西安 710016)

摘要: 设计了一种亚稳 β 钛合金 Ti-5.5Cr-5Al-4Mo-3Nb-2Zr, 利用不同热处理方式获得3种具有不同 α 相的微观组织, 利用 SEM、TEM、电化学实验及慢应变速率拉伸实验研究 α 相对该合金应力腐蚀行为的影响, 结果表明: 经过 650 °C/6 h 时效处理次生 α_s 相粗化 (组织编号: M1), 经过两相区的 790 °C/0.5 h 固溶处理形成粗大的初生 α_p 相 (组织编号: M2), 经过 790 °C/0.5 h 固溶处理与 650 °C/6 h 时效处理同时存在粗大的初生 α_p 相、细小的次生 α_s 相 (组织编号: M3)。电化学实验结果表明 M3 的自腐蚀电流密度相对最低为 1.10×10^{-8} A/cm², 极化电阻相对最高为 2.30×10^{10} $\Omega \cdot \text{cm}^2$, 其耐腐蚀性能最好, 其次为 M2, M1 最差。慢应变速率拉伸实验结果表明 M3 具有相对最低的应力腐蚀敏感性指数为 5.0%, 其应力腐蚀开裂敏感性相对最低。该合金的应力腐蚀开裂机制为氢吸附促进位错运动和氢促进局部塑性变形的相互作用。

关键词: 亚稳 β 钛合金; 应力腐蚀; α 相; 电化学实验; 慢应变速率拉伸实验

中图分类号: TG146.23; TG172.9

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2025)01-0209-09

钛合金因其比强度高及良好的耐腐蚀性等优良性能, 在海洋工程领域获得大量应用^[1]。然而, 在实际的服役环境中, 几乎所有的合金在海水的腐蚀环境中都表现出一定的应力腐蚀 (SCC) 敏感性。对于海洋工程用的结构材料, SCC 会造成合金突然发生开裂, 进而造成严重损害。随着国家“建设海洋强国”战略的提出, 对海洋工程用钛合金提出了更高的使役性能要求。因此, 明确钛合金的 SCC 行为, 成为确保该合金在服役期间可靠性的关键。

亚稳 β 钛合金作为一种适宜海洋工程应用的结构材料, 其在海洋环境下的耐腐蚀及应力腐蚀性能备受关注。Tiyyagura 等人^[2]通过慢应变速率实验, 发现固溶退火态的 Ti-15V-3Cr-3Al-3Sn 合金在合成海水环境中表现出比轧制退火态的 Ti-6Al-4V 合金更优异的耐腐蚀性。曾强强等人^[3]研究了固溶时效处理后的 Ti-3Al-5Mo-4Cr-2Zr-1Fe 合金不同应变速率和阴极保护电位对其应力腐蚀开裂行为的影响, 发现在其最佳阴极保护电位范围内 (-450~ -600 mV), 会降低合金的应力腐蚀行为。Yumak 等人^[4]通过研究亚稳 β 钛合金 (Ti-15V-3Cr-3Al-3Sn) 多种热处理工艺, 发现多相合金形成的电化学反应会引起电偶腐蚀, 因此多相合金比单相合金具有较差的耐腐蚀性。Yang 等人^[5]通过研究退火态 Ti-20Zr-6.5Al-4V 合金在

3.5% NaCl 溶液中的腐蚀行为, 发现 β 相的耐腐蚀性比 α 相差。

亚稳 β 钛合金须经过热处理后才可服役, 经过热处理以后, 会在 β 基体上形成 α 相。热处理工艺参数将决定 α 相的含量、形貌、尺寸等。同时, 该合金在服役过程中, 其 SCC 行为很大程度上受到 α 相含量、形貌、尺寸的影响^[6]。Chi 等人^[7]通过研究不同片状 α 组织的 Ti-6Al-4V 合金的应力腐蚀开裂行为, 发现初生 α 相会限制滑移运动提高材料的塑性, 相对较厚的片状 α 相可以提高合金的抗应力腐蚀性。Ahn 等人^[8]通过研究冷却速率对 Ti-6Al-4V 合金的应力腐蚀敏感性的影响, 发现冷却速率会引起片状 α 相的取向变化, 随机取向的片状 α 比相同取向的片状 α 具有更高的耐腐蚀性。Leon 等人^[9]通过比较不同微观结构的 TC4 合金的应力腐蚀行为, 发现 α 相为应力腐蚀敏感相, 合金中马氏体相体积分数的增加会降低合金应力腐蚀敏感性。对于这一结论, Liu^[10]以及 Dai^[11-12]等人都通过研究钛合金的应力腐蚀开裂行为得到了证明。上述研究工作均证明, α 相对钛合金的 SCC 行为具有显著影响, 因此有必要对其进行系统研究。

Ti-5.5Cr-5Al-4Mo-3Nb-2Zr 合金为自主设计的亚稳 β 钛合金, 经过热处理后, 其强度可达 1200 MPa 以上, 在海洋工程中具有应用潜力。然而, 热处理后形成的 α 相

收稿日期: 2024-01-31

基金项目: 国家自然科学基金 (52104379, U21A20117, 52271249)

作者简介: 刘璇, 女, 1997 年生, 硕士生, 沈阳工业大学材料科学与工程学院, 辽宁 沈阳 110870, E-mail: 13785268872@163.com

对该合金 SCC 行为的影响尚有待明确。为此,本研究针对 Ti-5.5Cr-5Al-4Mo-3Nb-2Zr 合金,进行不同方式的热处理,以获得具有不同 α 相的组织,并通过电化学实验和慢应变速率拉伸实验,研究该合金在 3.5% NaCl 溶液中的应力腐蚀行为,以期为该合金在海洋工程中的使役提供参考。

1 实验

采用 3 次真空熔炼制备亚稳 β 钛合金 Ti-5.5Cr-5Al-4Mo-3Nb-2Zr (质量分数) 铸锭,通过锻造获得合金方坯。根据连续升温金相法确定其 α/β 转变温度为 830 ± 5 °C。采用了 3 种不同的热处理工艺对合金进行热处理,分别为: 650 °C/6 h 时效处理; 790 °C/0.5 h 的双相区固溶处理; 790 °C/0.5 h 固溶处理后 650 °C/6 h 时效处理。采用 XRD-7000 X 射线衍射仪 (XRD) 分析合金的相组成。采用 S-3400N 型扫描电镜 (SEM) 观察合金的微观组织。将用于微观组织观察的样品使用 SiC 砂纸机械打磨至 2000#, 随后用电解液 (配比为: 6% HClO₄+35% C₄H₁₀O+59% CH₃O) 对试样进行电解抛光, 实验参数为: 电压 35 V, 电流 1.2 A, 时间 60 s。

电化学实验在上海辰华 CHI604E 电化学工作站进行。使用传统的三电极体系, 钛合金为工作电极, 铂丝为对比电极, 饱和甘汞电极为参比电极, 电化学实验均在 3.5% NaCl 溶液中进行。首先使用 400# 的 SiC 砂纸 (逐级至 2000#) 打磨 10 mm×10 mm×5 mm 的矩形试样其中一面作为工作面, 然后通过导电胶带将铜片连接到工作面的背面。最后, 将所有样品包埋在环氧树脂中, 留下 1 cm² 的暴露表面积。电化学通过对开路电位、阻抗谱以及动电位极化曲线进行测试来评价合金的耐腐蚀性。为去掉样品表面氧化物对实验的影响, 在测开路电位前对样品进行了恒电位处理 (-2 V 的电位下进行 2 min)。为获得相对稳定的电位, 开路电位 (OPC) 的测试进行了 1 h, 电化学阻抗谱 (EIS) 在开路电位下记录, 频率范围为 10⁻²~10⁵ V, 正弦扰动为 0.01 V。使用 ZsimWin 软件拟合 EIS 数据。在 -1~2 V 的范围内进行动电位极化测试, 扫描速率为 0.5 mV, 使用 Tafel 外推法获得电化学参数。

慢应变速率拉伸实验 (SSRT) 在 WDML-10 慢应变速率应力腐蚀试验机上进行, 应变速率为 0.5×10^{-6} s⁻¹, 分别在空气和 3.5% NaCl 溶液中进行。为了获得准确的断后伸长率, 在进行 SSRT 时采用了引伸计, 以获得准确的伸长量。SSRT 试样如图 1 所示。实验前, 使用 SiC 砂纸打磨试样表面以至光滑, 安装到试验机后预先加 120 N 的载荷, 以消除试验机内部和夹具的间隙。试样拉断后立即清洗断后试样并吹干, 并测量断面收缩率及断后伸长率。在断裂后的试样上切取断口, 用无水乙醇进行 10 min 的超声清洗, 吹干后使用 S-3400N 型扫描电镜对

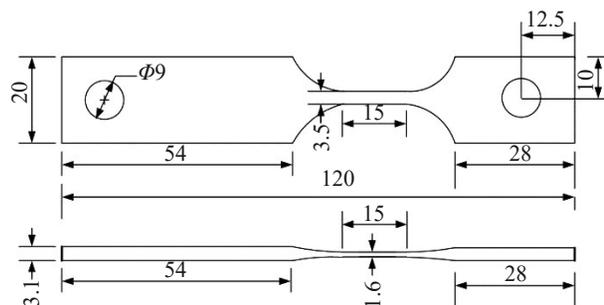


图 1 慢应变速率拉伸实验的试样规格
Fig.1 Specimen size of SSRT

断口进行观察。合金的应力腐蚀敏感性大小通过计算应力腐蚀敏感性指数 I_{scc} 来评价, 公式如下所示:

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

其中, Z_{air} 表示空气中的断面收缩率, Z_{sol} 表示在 3.5% NaCl 溶液中的断面收缩率。 I_{scc} 数值大, 合金的应力腐蚀开裂敏感性越大。

用 JEM-2100 透射电子显微镜 (TEM) 对 SSRT 测试后的合金组织进行观察。TEM 样品从靠近断口的区域切下, 打磨成直径为 3 mm、厚度为 55 μ m 的薄片样品。利用 Struers 电解双喷减薄仪对打磨好的样品进行双喷减薄。双喷减薄时在含有 6% HClO₄、35% CH₃O 和 59% NaOH 的双喷液中进行, 电压为 21 V, 温度为 -25 °C 左右。

2 实验结果

2.1 Ti-5.5Cr-5Al-4Mo-3Nb-2Zr 合金热处理后的相组成和微观组织

图 2 为 Ti-5.5Cr-5Al-4Mo-3Nb-2Zr 合金不同热处理工艺前后的 XRD 图谱, 图 3 为合金热处理后的微观组织。从图 2 可以看出, 所有状态的合金均由密排六方 α 相和体心立方 β 相组成。结合图 3 的微观组织, 可以看出,

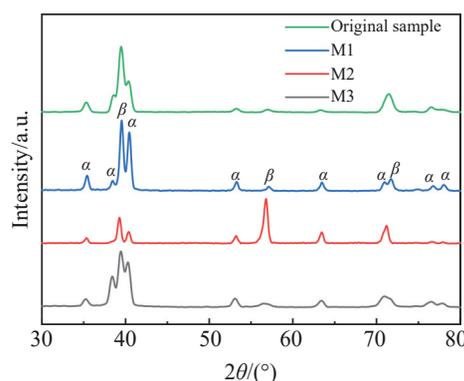


图 2 热处理前后 Ti-5.5Cr-5Al-4Mo-3Nb-2Zr 合金的 XRD 图谱
Fig.2 XRD patterns of Ti-5.5Cr-5Al-4Mo-3Nb-2Zr alloys before and after heat treatment

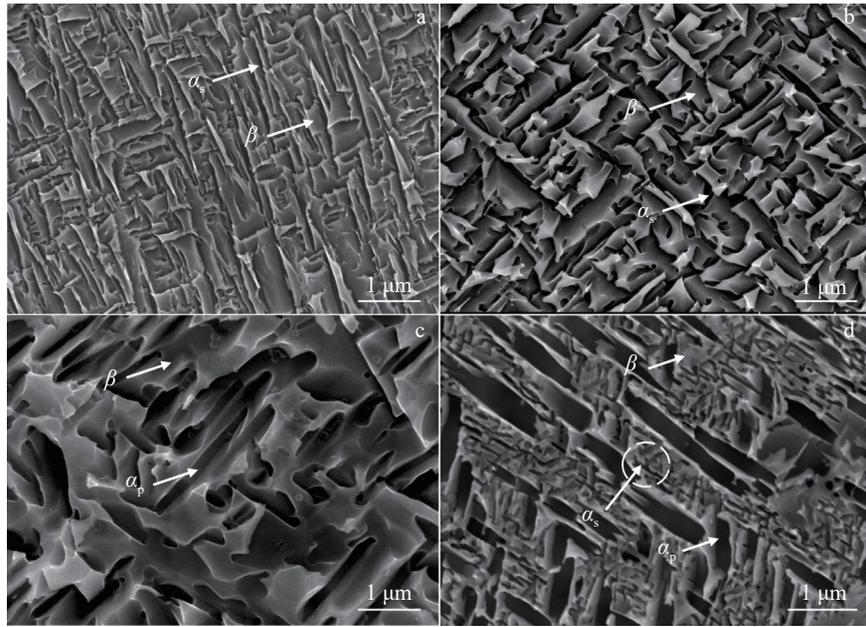


图3 热处理前后Ti-5.5Cr-5Al-4Mo-3Nb-2Zr合金的微观组织

Fig.3 SEM images of Ti-5.5Cr-5Al-4Mo-3Nb-2Zr alloys before (a) and after (b-d) heat treatment: (a) original sample, (b) M1, (c) M2, and (d) M3

原始合金在 β 基体上分布着一些次生 α 相(α_s)。经过650 °C/6 h时效处理后,相对于原始合金,其 β 基体中的 α_s 相粗化。这是因为时效温度较高,为 α_s 相的长大提供了条件。此时, α 相的体积分数约为40.8%,将该组织编号为M1。经过两相区的790 °C/0.5 h固溶处理后, β 基体上分布着大量的初生 α 相(α_p),这是由于固溶温度贴近于相变点,使得原始合金中 α_s 相回溶到基体,同时 α_p 相开始形成。此时, α 相的体积分数约为57.5%,将该组织编号为M2。经过790 °C/0.5 h固溶处理及650 °C/6 h时效处理后,在粗大的 α_p 相间析出了细小的 α_s 相。这是因为固溶处理后析出了 α_p 相, α 和 β 稳定元素重新分配提高了 β 基体的稳定性,时效过程中析出的 α_s 相的相变驱动力变小,因此基体上析出的 α_s 相比较细小。此时, α 相体积分数约为62.2%,将该组织编号为M3。

2.2 电化学实验

图4显示了热处理后Ti-5.5Cr-5Al-4Mo-3Nb-2Zr合金在3.5% NaCl溶液中腐蚀电位随时间的变化。从图中可以看出3种合金的电位都随着时间的增加而增加到更高的电位,在1 h后全部趋于稳定,这表明合金表面自发形成的钝化膜使合金的耐蚀性大大提高。M3的稳定电位(E_{ocp})最高约为-0.127 V,M2的 E_{ocp} 约为-0.168 V,M1的 E_{ocp} 最低约为-0.382 V。

图5为热处理后Ti-5.5Cr-5Al-4Mo-3Nb-2Zr合金在3.5% NaCl溶液中的Bode图、Nyquist图以及其拟合的等效电路图。在Bode图中,低频的阻抗模值($|Z|$)可以评

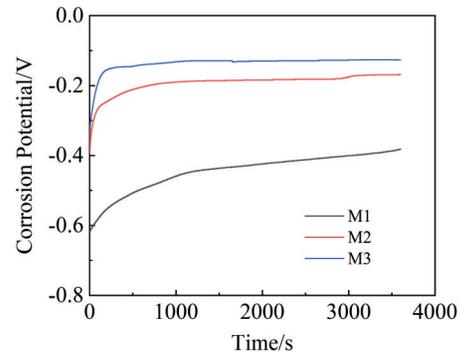


图4 热处理后Ti-5.5Cr-5Al-4Mo-3Nb-2Zr合金的腐蚀电位随时间变化曲线

Fig.4 Variation curves of corrosion potential with time of Ti-5.5Cr-5Al-4Mo-3Nb-2Zr alloys after heat treatment

估合金的耐腐蚀性能^[13],M3和其他2种合金相比,它在相同时间内 $|Z|$ 的数值最大,说明M3表面生长的钝化膜最致密,进而表明在3.5% NaCl溶液中耐腐蚀性最好。 $|Z|$ 在中低频率内(10^{-2} ~ 10^3 Hz)的线性斜率范围接近-1,相位角在60°~85°之间变化,最大相位角均在80°以上,M3的相位角最大达到了85.5°,这说明合金在表面形成了稳定的钝化膜。在Nyquist图中可见,M3相比其他2种方式的合金,它的容抗弧半径最大,说明M3具有较好的耐腐蚀性。

图5c所示的等效电路图的卡方值(χ^2)均在 10^{-4} ~ 10^{-3} 量级,说明该等效电路与阻抗谱实验结果相匹配,大相角峰值可以表示至少2个时间常数的相互作用^[14]。一些研

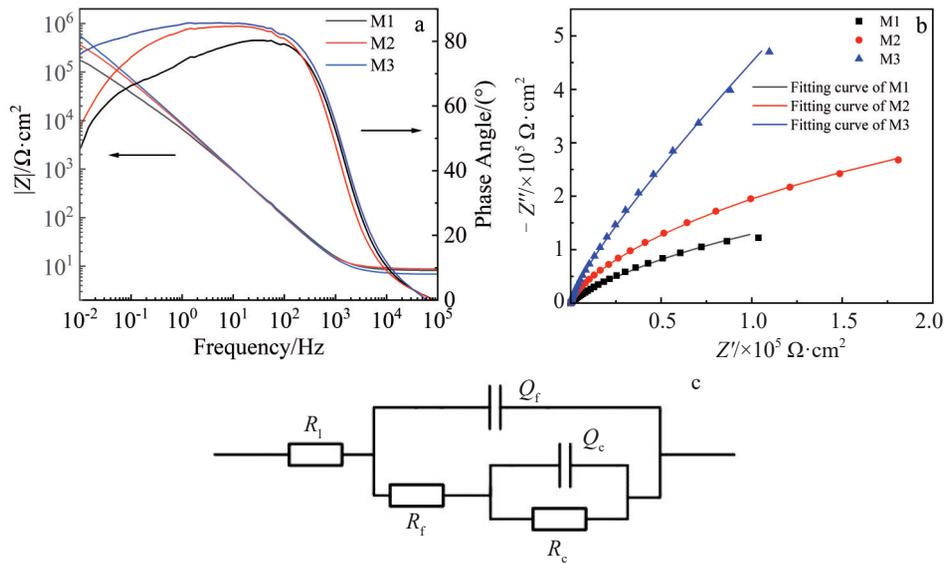


图5 热处理后Ti-5.5Cr-5Al-4Mo-3Nb-2Zr合金在3.5% NaCl溶液中的电化学阻抗谱

Fig.5 Electrochemical impedance spectra of Ti-5.5Cr-5Al-4Mo-3Nb-2Zr alloys after heat treatment in 3.5wt% NaCl solution: (a) Bode plots, (b) Nyquist plots, and (c) equivalent circuit model

究描述了等效电路中元器件的物理意义,钛合金的氧化膜是由致密的内层和多孔的外层构成的双层结构^[15]。致密的内层可以有效阻碍钛合金的腐蚀行为,电阻 R 值越高,表现出越高的腐蚀性。在该等效电路中, R_f 和 Q_f 代表氧化膜的外层,分别表示氧化膜的电阻和电容, R_c 和 Q_c 代表氧化膜的内层,分别表示电荷转移电阻和电容,反应了金属溶解反应的速度, Q 是恒定相位元件,来代替电极表面不均匀性引起的弛豫时间分布所产生的电容以更好地拟合试验数据^[16]。 R_p 表示极化电阻,在此等效电路图中, R_p 可以表示为 $R_p=R_f+R_c$ 。 R_f 和 R_c 可以反映电化学活性^[17]。当可以忽略电解液的溶液电阻 R_1 时,可以用极化电阻 R_p 来表示合金的耐腐蚀性能,其中 $R_p=R_f+R_c$ 。表1为等效电路的拟合数据,可以看出,M3的 R_p 值最高为 $2.30 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}^2$,说明M3的电化学活性较低,耐腐蚀性相对最好。从表1观察到, R_c 值要远远高于 R_f 值,M3的 R_c 值达到了 $2.30 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}^2$,这表明氧化膜内层致密且稳定,极大地增强了合金的耐腐蚀性。

图6a显示了热处理后Ti-5.5Cr-5Al-4Mo-3Nb-2Zr合金在3.5% NaCl溶液中的动电位极化曲线。图6b为Tafel外推法推导出的腐蚀参数。自腐蚀电压(E_{corr})和自腐蚀电流密度(I_{corr})是评价材料耐蚀性的重要电化学指

标^[18]。其中, E_{corr} 主要是衡量材料腐蚀难易程度,更正或更高的 E_{corr} 表明材料更不容易受到腐蚀。 I_{corr} 主要是反应材料腐蚀速度,更高的 I_{corr} 表明材料一旦被腐蚀,腐蚀速度更快。所有合金的 E_{corr} 值都在 $-0.332 \text{ V} \sim -0.22$ 之间,其中M1的 E_{corr} 为 -0.322 V , I_{corr} 值为 $7.05 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$ 。M2的 E_{corr} 为 -0.225 V , I_{corr} 值为 $4.22 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$ 。M3的 E_{corr} 最大为 -0.22 V , I_{corr} 值最小为 $1.10 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$,表明M3具有相对更好的耐腐蚀性,其次是M2,最差的是M1。

2.3 慢应变速率拉伸实验

图7为在 $0.5 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ 应变速率下,热处理后Ti-5.5Cr-5Al-4Mo-3Nb-2Zr合金在空气和3.5% NaCl溶液中的应力-应变曲线。同一应变速率下合金在空气和3.5% NaCl溶液中进行慢应变速率拉伸时均没有明显的屈服阶段。与在室温空气相比,试样在3.5% NaCl溶液中的屈服强度、断后伸长率和断面收缩率都有所下降,这是因为3.5% NaCl溶液中氯离子的侵入弱化氧化膜的保护能力加剧了应力腐蚀。

从图7可以看出合金在空气中的断后伸长率、抗拉强度都比在3.5% NaCl溶液中的大,表明合金在3.5% NaCl溶液中比在空气中具有更大的应力腐蚀的倾向。表2显示了根据公式(1)计算的应力腐蚀敏感性指数。

表1 由EIS实验结果拟合得到等效电路的参数

Table 1 Parameters of equivalent circuit obtained by fitting results of EIS experiment

Alloy	$R_1/\Omega \cdot \text{cm}^2$	$R_f/\Omega \cdot \text{cm}^2$	$R_c/\Omega \cdot \text{cm}^2$	$Q_f/\times 10^{-5} \text{ F} \cdot \text{cm}^2$	$Q_c/\text{F} \cdot \text{cm}^2$	$\chi^2/\times 10^{-4}$	$R_p/\Omega \cdot \text{cm}^2$
M1	8.27	8.86×10^3	7.46×10^5	2.22	1.79×10^{-5}	3.07	7.54×10^5
M2	9.00	1.15×10^4	1.19×10^6	2.12	5.85×10^{-6}	2.70	1.20×10^6
M3	7.05	5.80×10^5	2.30×10^{10}	2.00	2.97×10^{-6}	4.77	2.30×10^{10}

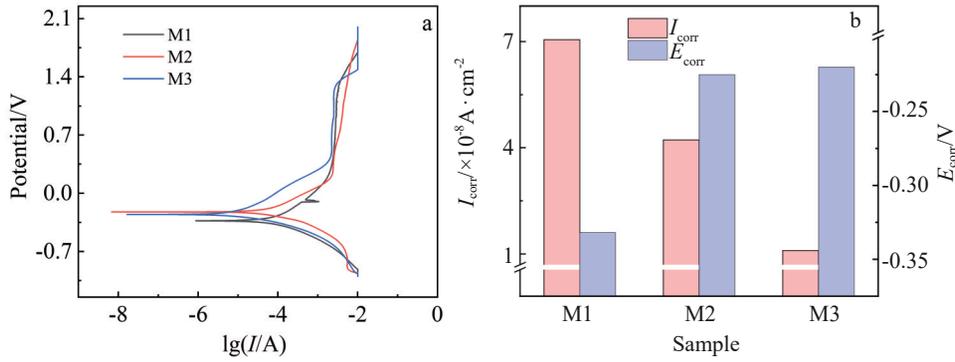


图6 热处理后Ti-5.5Cr-5Al-4Mo-3Nb-2Zr合金在3.5% NaCl溶液中的动电位极化曲线及自腐蚀电流密度和自腐蚀电位

Fig.6 Potentiodynamic polarization curves (a) and self-corrosion current density and self-corrosion potential (b) of Ti-5.5Cr-5Al-4Mo-3Nb-2Zr alloys after heat treatment in 3.5wt% NaCl solution

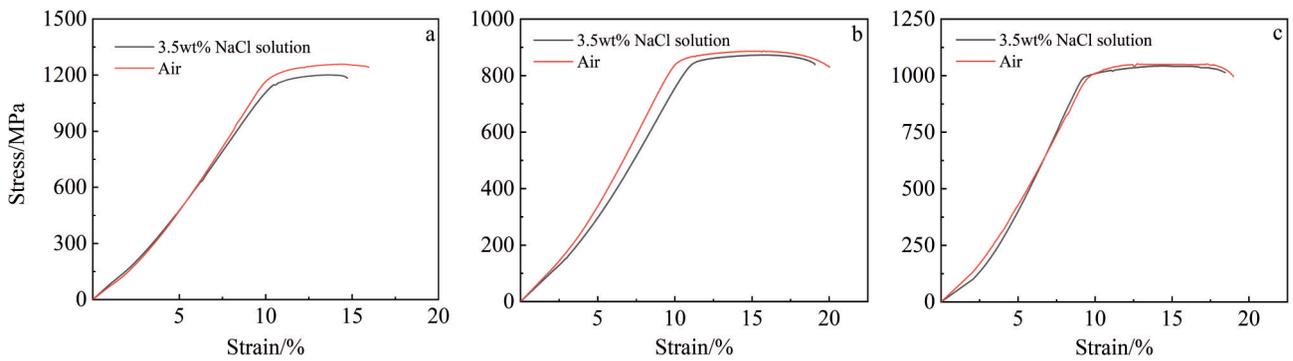


图7 在 $0.5 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ 应变速率下热处理后Ti-5.5Cr-5Al-4Mo-3Nb-2Zr合金在空气和3.5% NaCl溶液中的应力-应变曲线

Fig.7 Stress-strain curves of Ti-5.5Cr-5Al-4Mo-3Nb-2Zr alloys after heat treatment in air and 3.5wt% NaCl solution at the strain rate of $0.5 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$: (a) M1, (b) M2, and (c) M3

表2 在 $0.5 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ 应变速率下热处理后Ti-5.5Cr-5Al-4Mo-3Nb-2Zr合金的应力腐蚀敏感性指数

Table 2 Stress corrosion cracking susceptibility index I_{sc} of Ti-5.5Cr-5Al-4Mo-3Nb-2Zr alloys after heat treatment in 3.5wt% NaCl solution at the strain rate of $0.5 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ (%)

Alloy	M1	M2	M3
I_{sc}	18.2	6.3	5.0

从中可以观察到M1的应力腐蚀敏感性指数最大为18.2%, M2的应力腐蚀敏感性指数为6.3%, M3的应力腐蚀敏感性指数最小为5.0%。说明M3具有最低的应力腐蚀开裂敏感性。

2.4 断口形貌

图8是SSRT后M1的断口形貌图。M1断口除了存在韧窝外,还存在一部分解理面。在3.5% NaCl溶液中, M1的韧窝变得更小更浅。M1断面中心区域存在一些被浅且小的韧窝包围的小平面与撕裂脊,同时还存在大尺寸的二次裂纹,表明断口周围存在局部的塑性变形。二次裂纹是材料发生应力腐蚀的重要原因,进一步说明此时试样在3.5% NaCl溶液中具有较明显的应力腐蚀趋

势,这与应力-应变曲线的分析结果一致。

图9是SSRT后M2的断口形貌图。宏观上, M2在3.5% NaCl溶液中的断口呈现由韧性向脆性的转变。微观上, M2在3.5% NaCl溶液中断口的韧窝比在空气中断口的韧窝小,且数量多。M2同样存在一些与图8d相似的解理平面,这些小平面被小的韧窝包围。图10是SSRT后M3的断口形貌图, M3在3.5% NaCl溶液中断口的韧窝形状变小,数量变多。

3 讨论

α 相体积分数的变化是影响合金耐蚀性的一个重要因素。图11为热处理后合金在3.5% NaCl溶液中的TEM图片,表3是 α 相和 β 相含量的X射线能谱分析(EDS)结果,可以看出, Cr和Mo元素倾向于富集在 β 相; Al、Zr、Nb元素相对于其他元素来说在 α 相和 β 相的含量差异较小。元素的非均匀性会引起电偶效应,形成 α 相和 β 相之间的原电池, α 相电位相对较负作为阳极, 电位更正的 β 相作为阴极。电流在两相之间流动, 加速腐蚀速度并增加释放金属离子数量, 氯离子优先腐蚀低电位 α 相区腐

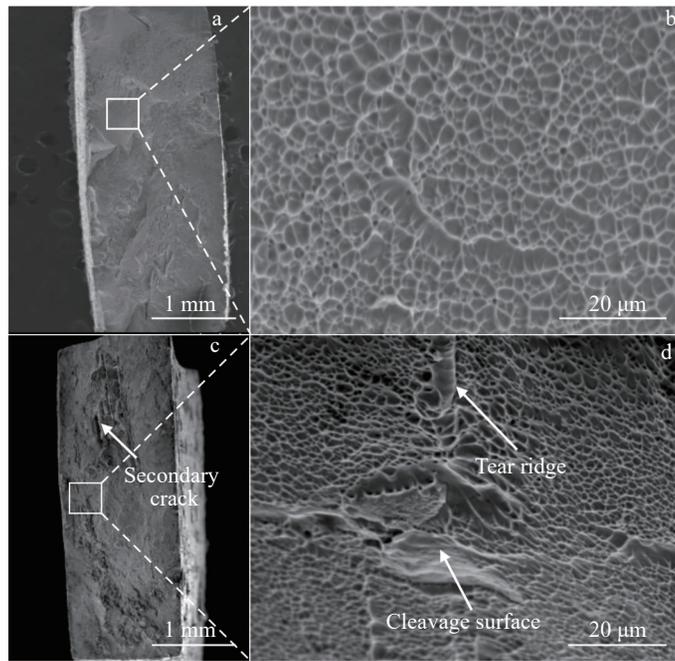


图 8 M1 在空气和 3.5% NaCl 溶液中 SSRT 后的断口形貌

Fig.8 Fracture morphologies of M1 after SSRT in air (a-b) and in 3.5wt% NaCl solution (c-d)

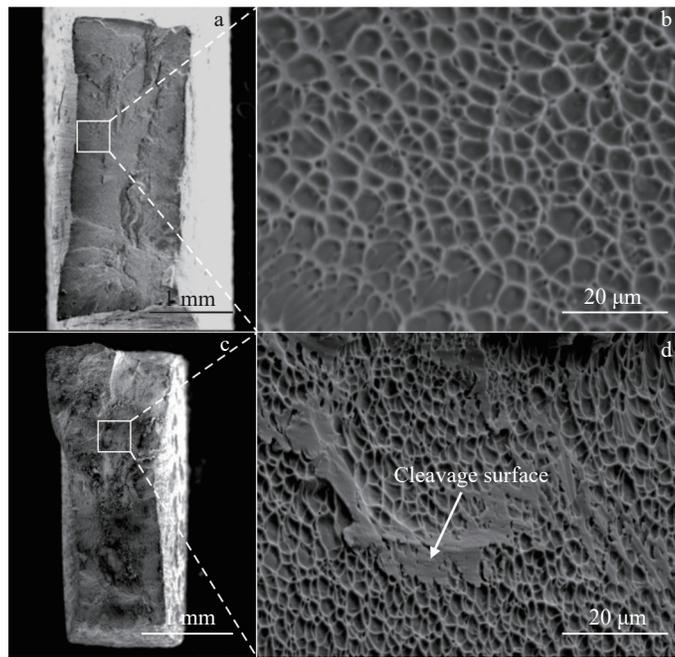


图 9 M2 在空气和 3.5% NaCl 溶液中 SSRT 后的断口形貌

Fig.9 Fracture morphologies of M2 after SSRT in air (a-b) and in 3.5wt% NaCl solution (c-d)

蚀氧化膜,而电位更正的 β 相作为阴极被保护起来^[19]。

阴阳极体积比是电偶腐蚀重要因素之一。合金试样中 α 相数量减少, β 相数量增加,导致氧化膜的成核位点减少,耐腐蚀性降低。因 β 相电位高于 α 相, β 相在电化学环境中更倾向于作为阴极, α 相更倾向于作为阳极。M1 中 β 相的体积分数大于 α 相,形成一种大阴极小阳极的原电池。这种结构导致 α 相阳极电流密度增大,加速

其氧化反应,加速了合金试样的腐蚀。因此,与其他 2 种合金试样相比,M1 具有相对最差的耐腐蚀性。

在热处理过程没有出现合金元素在相界处偏析的现象。这是因为在热处理过程中有较高的加热温度及较长的保温时间,使元素充分扩散,保证了相内元素的均匀性。这一结果通过热处理后 M1 合金的扫描电镜 EDS 扫描结果(图 12 所示)得到证实。

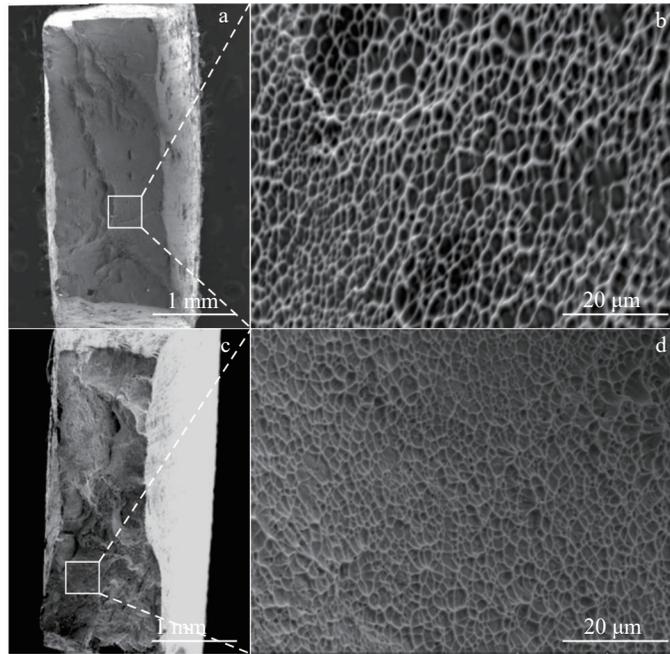


图10 M3在空气和3.5% NaCl溶液中SSRT后的断口形貌

Fig.10 Fracture morphologies of M3 after SSRT in air (a-b) and in 3.5wt% NaCl solution (c-d)

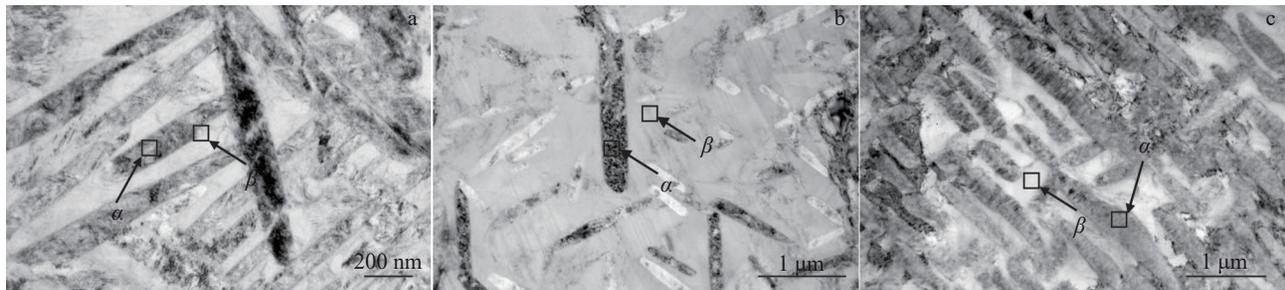


图11 热处理后Ti-5.5Cr-5Al-4Mo-3Nb-2Zr合金在3.5% NaCl溶液中的TEM图

Fig.11 TEM images of heat-treated Ti-5.5Cr-5Al-4Mo-3Nb-2Zr alloys in 3.5wt% NaCl solution: (a) M1, (b) M2, and (c) M3

表3 图11中 α 相和 β 相含量的EDS结果

Table 3 EDS results of contents of α phase and β phase in Fig.11 ($\omega/\%$)

Alloy	Phase	Ti	Cr	Al	Zr	Nb	Mo
M1	β	77.71	7.90	4.28	1.58	2.50	6.04
	α	87.78	1.56	6.69	2.10	1.22	0.65
M2	β	77.03	7.59	3.66	1.97	2.86	6.88
	α	88.29	5.49	2.83	1.64	1.60	0.15
M3	β	79.57	8.28	0.48	1.65	5.17	4.86
	α	93.52	2.85	0.42	2.05	1.11	0.05

钛合金具有极强的耐腐蚀性,是因为他们在腐蚀介质中会形成一层氧化膜,它的主要成分是TiO₂。这层保护性氧化膜使钛合金即使在腐蚀性溶液中也难以被离子腐蚀^[20]。但当合金受到内外应力的作用而破裂时,裸露的金属就会暴露在腐蚀溶液中,裂纹尖端的钛会发生电化学反应产生大量的氢离子。在SSRT过程中,氧化膜

的破裂和新氧化膜的形成在裂纹尖端附近不断发展,直至失效。

许多研究报告了钛合金的应力腐蚀开裂与氢离子有关,并提出了许多合理的机制。Cao等人^[21]认为 $\alpha+\beta$ 型钛合金在NaCl溶液中腐蚀开裂与氢吸附促进位错运动机制(AIDE)和氢促进局部塑性变形机制(HELP)有关。如图8~10所示,在SSRT断口形貌上观察到一些解理平面,小平面上存在撕裂脊,与应力腐蚀机理中的HELP和AIDE的概念相一致。许多研究人员认为钛合金断口处出现的小平面与氢脆有关。对此,Lynch等人^[22]提出了AIDE机制来解释这种小平面的形成的原因。AIDE机制通过吸收的氢削弱了金属原子间的键合力,促进了一些表面原子层的位错发射,裂纹尖端周围位错密度的增加让裂纹尖端再次锐化,从而在开裂过程中出现了小平面的。对于撕裂脊,Martin等人^[23]证明这些脊状结构的形成与氢增强的塑性变形过程有关,这支持了HELP的概念。

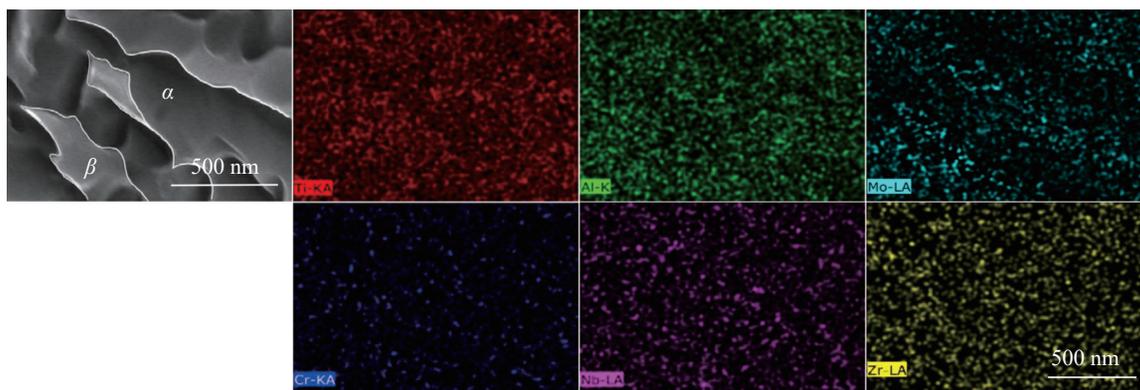


图 12 M1 的 SEM 图及 EDS 元素面分布图

Fig.12 SEM image and corresponding EDS mappings of M1 alloy

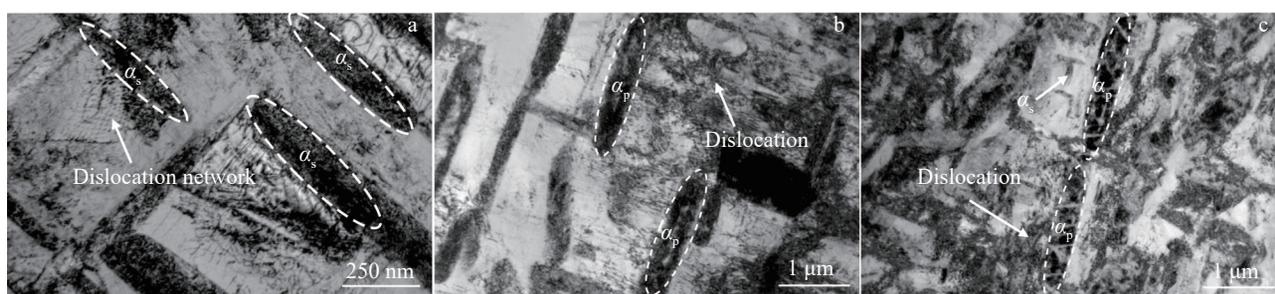


图 13 热处理后 Ti-5.5Cr-5Al-4Mo-3Nb-2Zr 合金在 3.5% NaCl 溶液中的 TEM 图

Fig.13 TEM images of heat-treated Ti-5.5Cr-5Al-4Mo-3Nb-2Zr alloys in 3.5wt% NaCl solution: (a) M1, (b) M2, and (c) M3

此外,可以观察到围绕撕裂脊周围的平面表面起伏不平,表明裂纹尖端周围有高度的位错活动^[24]。HELP 机制使钛合金中连续的 β 相促进氢的扩散,吸收的氢迅速扩散到裂纹尖端,促进了局部塑性变形。

图 13 为合金在应变腐蚀断口附近的 TEM 图。可以看出,3 种热处理工艺的合金在 α/β 界面附近都可以观察到大量的位错密度区。在 3.5% NaCl 溶液中不同热处理工艺下合金的位错组态有所不同,图 13a 显示 M1 的 β 基体中,不同方向的位错阵列在相遇后发生反应,已经形成大量、且能够稳定存在的位错网络。同时,图 13a 还可以看出, β 基体中平行的 α_s 相都形成了大量的 α_s/β 界面,可以推测,在变形过程中,AIDE 和 HELP 机制作用下,氢与位错交互作用,导致位错运动,并快速塞积于 α_s/β 界面处,从而导致局部应力增加,促进了裂纹的萌生与扩展^[25-26]。M1 中具有数量最多的 α_s 相,因此,上述现象在 M1 中最为明显。于是,M1 具有相对最高的应力腐蚀开裂敏感性。

在 M2、M3 中均存在尺寸极大的 α_p 相。相对于 M1 中较小的 α_s 相, α_p 相可以促进 β 基体位错滑移,减轻 α_p/β 界面上的应力集中,减缓了拉伸变形中裂纹的萌生,提高了合金的塑性^[27]。于是,M2 和 M3 比 M1 具有相对更低的应力腐蚀开裂敏感性。但相对于 M2,M3 中还存在细小的 α_s 相,这种多尺寸分布的 α 相可使合金在变形过程

中应变分配更均匀,从而提高塑性的同时推迟应力集中,Zhu 等人^[28]的研究结果证明了这种现象。因此,M3 的应力腐蚀开裂敏感性相对最低。

4 结论

1) 经过 790 °C/0.5 h 固溶处理和 650 °C/6 h 时效处理的 Ti-5.5Cr-5Al-4Mo-3Nb-2Zr 合金(M3)具有最低的自腐蚀电流密度 1.10×10^{-8} A/cm² 和最大的自腐蚀电压 -0.22 V,M3 的耐腐蚀性相对最好,其次为经过两相区的 790 °C/0.5 h 固溶处理的合金(M2),最差的是经过 650 °C/6 h 时效处理的合金(M1)。

2) M1 的应力腐蚀敏感性指数相对最大为 18.2%,M2 为 6.3%,M3 为 5.0%,M3 具有最低的应力腐蚀开裂敏感性。

3) SSRT 断口中可见韧窝包围的小平面、撕裂脊等,表明断口周围存在局部的塑性变形,合金的应力腐蚀开裂受到 HELP 和 AIDE 机制的共同作用主导。

参考文献 References

- [1] Wang Shengyuan, Chen Lijia, Chen Xiaobo *et al.* *Journal of Materials Research and Technology*[J], 2023, 22: 2008
- [2] Tiyyagura H R, Kumari S, Mohan M K *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2019, 775: 518
- [3] Zeng Qiangqiang(曾强强), Qu Jiahui(渠佳慧), Dan Zhenhua(淡

- 振华) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2023, 52(4): 1321
- [4] Yumak N, Kayali Y. *Physics of Metals and Metallography*[J], 2022, 123(14): 1436
- [5] Yang Yahui, Xia Chaoqun, Feng Zhihao *et al. Corrosion Science* [J], 2015, 101: 56
- [6] Ghosh Swati, Rana Vishav Preet Singh, Kain Vivekanand *et al. Materials & Design*[J], 2011, 32(7): 3823
- [7] Chi Guangfang, Jiang Bo, Yi Danqing *et al. Materials Characterization*[J], 2021, 174: 111000
- [8] Ahn Soojin, Park Jiho, Jeong Daeho *et al. Metals and Materials International*[J], 2018, 24: 327
- [9] Leon Avi, Levy Galit Katarivas, Ron Tomer *et al. Journal of Materials Research and Technology*[J], 2020, 9(3): 4097
- [10] Liu Yan, Tang Shawei, Liu Guangyi *et al. International Journal of Electrochemical Science*[J], 2016, 11(12): 10561
- [11] Dai Nianwei, Zhang Laichang, Zhang Junxi *et al. Corrosion Science*[J], 2016, 111: 703
- [12] Dai Nianwei, Zhang Laichang, Zhang Junxi *et al. Corrosion Science*[J], 2016, 102: 484
- [13] Wei Jing, Guo Peng, Liu Linlin *et al. Electrochimica Acta*[J], 2020, 346: 136282
- [14] De Assis Sérgio Luiz, Wolyneć Stephan, Costa Isolda. *Electrochimica Acta*[J], 2006, 51(8-9): 1815
- [15] Lavos-Valereto I C, Wolyneć S, Ramires I *et al. Journal of Materials Science: Materials in Medicine*[J], 2004, 15(1): 55
- [16] Jorcin J B, Orazem M E, Pébère N *et al. Electrochimica Acta*[J], 2006, 51(8-9): 1473
- [17] Liu Haochen, Bai Xuehan, Li Zhen *et al. Materials*[J], 2022, 15(9): 3201
- [18] Chui Pengfei, Jing Ran, Zhang Fenggang *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2020, 842: 155693
- [19] Sun Chonghao, Xiao Ruilin, Li Haoran *et al. Corrosion Science* [J], 2022, 200: 110232
- [20] Dong Yuecheng, Huang Shuai, Wang Yuyang *et al. Materials Characterization*[J], 2022, 194: 112357
- [21] Cao Sheng, Zhu Suming, Lim Chao Voon Samuel *et al. Corrosion Science*[J], 2017, 125: 29
- [22] Lynch S P. *Metallography*[J], 1989, 23(2): 147
- [23] Martin M L, Fenske J A, Liu G S *et al. Acta Materialia*[J], 2011, 59(4): 1601
- [24] Pilchak A L, Young A H, Williams J C. *Corrosion Science*[J], 2010, 52(10): 3287
- [25] Zhang Ligang, Zhou Jingya, Wang Zhenyu *et al. Materials Research Express*[J], 2020, 7(2): 026541
- [26] Zhang Haoyu, Zhang Zhipeng, Li Zhengyuan *et al. Materials Research Express*[J], 2020, 7(2): 026555
- [27] Zhu Wenguang, Lei Jia, Zhang Zhixin *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2019, 762: 138086
- [28] Zhu Wenguang, Kou Wenjuan, Tan Changsheng *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2020, 771: 138611

Effect of α Phase on Stress Corrosion Behavior of Metastable β Titanium Alloy Ti-5.5Cr-5Al-4Mo-3Nb-2Zr in 3.5wt% NaCl Solution

Liu Xuan¹, Zhang Haoyu¹, Wang Shengyuan¹, Zhou Ge¹, Cheng Jun², Chen Lijia¹

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

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

Abstract: A metastable β titanium alloy Ti-5.5Cr-5Al-4Mo-3Nb-2Zr was designed. Three types of microstructure with different α phases were obtained by different heat treatment methods. The effects of α phase on stress corrosion behavior of the alloy were investigated by SEM, TEM, electrochemical test, and slow strain rate tensile test. The results show that after aging treatment at 650 °C for 6 h, the secondary α_s phase is coarsened (microstructure No.: M1). After solution treatment at 790 °C for 0.5 h at the two-phase zone, a coarse primary α_p phase (microstructure No.: M2) is formed. After solution treatment at 790 °C for 0.5 h and aging treatment at 650 °C for 6 h, coarse primary α_p phase and delicate secondary α_s phase (microstructure No.: M3) exist simultaneously. The electrochemical test results show that the self-corrosion current density of M3 is relatively low of 1.10×10^{-8} A/cm². The polarization resistance of M3 is the highest at 2.30×10^{10} $\Omega \cdot \text{cm}^2$, which indicates the best corrosion resistance of M3, followed by M2, and M1 has the worst corrosion resistance. The results of slow strain rate tensile tests indicate that M3 has the lowest stress corrosion susceptibility index of 5.0%, and its stress corrosion cracking susceptibility is relatively low. The interaction of the hydrogen absorption-induced dislocation emission and the hydrogen-enhanced localized plasticity can explain the stress corrosion cracking mechanism.

Key words: metastable β titanium alloy; stress corrosion; α phase; electrochemical test; slow strain rate tensile test

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