

TA15 钛合金高温持久腐蚀行为研究

刘向宏, 李芹芹, 高慧贤, 李 瑶, 马瑞亭, 孙 峰, 罗文忠, 王凯旋

(西部超导材料科技股份有限公司, 陕西 西安 710018)

摘要: 为深入分析热盐应力腐蚀对 TA15 钛合金高温性能的影响, 对大规格 TA15 钛合金棒材进行不同的表面腐蚀处理, 测试了 500 °C/470 MPa 条件下的持久性能, 并对试样表面、断口处的组织特征进行观察, 分析 TA15 钛合金的热盐应力腐蚀机制。结果表明: 在 500 °C/470 MPa 下, TA15 钛合金对热盐应力腐蚀非常敏感, 导致持久寿命显著降低; 在腐蚀过程中, 沿着 α 相界(β 基体)发生复杂的化学反应, 形成腐蚀氧化物并向内扩散; 应力作用加速了腐蚀裂纹扩展, 形成沿晶断裂特征, 降低了试样的持久寿命。

关键词: TA15 钛合金; 持久性能; 热盐应力腐蚀; 断裂

中图分类号: TG146.23

文献标识码: A

文章编号: 1009-9964(2022)02-012-06

High Temperature Stress Corrosion Behavior of TA15 Titanium Alloy

Liu Xianghong, Li Qinqin, Gao Huixian, Li Yao, Ma Ruiting, Sun Feng, Luo Wenzhong, Wang Kaixuan

(Western Superconducting Technologies Co., Ltd., Xi'an 710018, China)

Abstract: In order to deeply analyze the influence of hot salt stress corrosion on the high-temperature properties of TA15 titanium alloy, large-scale TA15 titanium alloy bar was taken as the study object in this research, and surface treatment of materials was carried out under different corrosion conditions. The stress-rupture properties were tested at 500 °C under 470 MPa. The surface and fracture characteristics of the sample were observed, and the hot salt stress corrosion mechanism of TA15 titanium alloy was analyzed. The results show that the hot salt stress corrosion of TA15 titanium alloy is very sensitive at 500 °C/470 MPa, resulting in a significant reduction in stress-rupture life. In the corrosion process, complex chemical reaction occurs along the α phase boundary (β matrix), forming corrosion oxide and diffusing inwards. The stress causes the accelerated propagation of corrosion crack, leading to forming the feature of the inter-granular fracture and reducing the stress-rupture life.

Key words: TA15 titanium alloy; stress-rupture properties; hot salt stress corrosion; fracture

TA15 钛合金(名义成分为 Ti-6Al-2Zr-1Mo-1V)是一种典型的近 α 型钛合金, 在高温下具有很高的抗蠕变性能和持久强度, 并具有优良的焊接性和热稳定性等优点^[1-4]。TA15 钛合金在航空航天领域有着广泛的应用, 将其用于制作飞机隔框、梁、薄腹板和壁板等复杂受力零件, 可以增加机身强度、减轻飞机的整体重量^[5]。

热盐腐蚀应力条件下材料的高温性能决定着飞机关键结构部件的服役性能和寿命。据文献报

道^[6-9], 钛合金在热盐应力腐蚀过程中, 其表面沉积盐首先与合金发生一系列的化学反应, 表面氧化层被破坏, 进而表面发生腐蚀, 基体失去保护, 腐蚀产物中的氢向基体中扩散, 导致合金基体脆化。Petersen^[10]研究发现, 热盐应力腐蚀会引起 Ti-6Al-4V 合金开裂。李少强等^[11]对 Ti811 及 TC4 钛合金的热盐应力腐蚀行为进行了研究, 发现 Ti811 合金对热盐应力腐蚀非常敏感, 在相同条件下其热盐腐蚀临界应力明显低于 TC4 钛合金。

500 °C/470 MPa 条件下的持久寿命是 TA15 钛合金性能的主要考核指标之一。王琪等^[12]对 TA15 钛合金的高温蠕变行为进行研究, 计算了不同温度下

收稿日期: 2022-01-05

基金项目: 陕西省重点研发计划项目(2019GY-156)

通信作者: 李芹芹(1985—), 女, 高级工程师。

的临界应力以及合金的蠕变应力指数。但目前尚未有关于 TA15 钛合金在 500 °C/470 MPa 条件下热盐应力腐蚀行为研究的报道, 该材料的腐蚀行为和断裂机制仍不明确。因此, 以我国飞机用关键结构材料 TA15 钛合金为研究对象, 经不同浓度盐液浸泡后, 在 500 °C/470 MPa 条件下进行持久性能测试, 并分析热盐应力腐蚀后试样显微组织特征及断口形貌, 总结腐蚀环境因素对持久性能的影响, 深入探讨材料的腐蚀行为和持久断裂机制, 为进一步提升 TA15 钛合金高温性能及服役寿命, 并为开发更精确的持久性能检测表征技术提供支持。

1 实验

1.1 实验材料

实验材料为西部超导材料科技股份有限公司生产的 TA15 钛合金棒材, 直径为 300 mm, 化学成分(质量分数)为: Al 6.80%, Zr 1.75%~2.2%, V 2.2%, Ti 为余量。棒材经 850 °C/2.5h/AC 热处理后, 显微组织为典型的双态组织, 如图 1 所示。在棒材的 R/2 处沿周向纵向取样, 经精车、外圆磨削制备成 $\phi 5.0$ mm 的持久试样。试样表面粗糙度 Ra 约 0.3 μm 。在工业酒精中将试样超声波振动清洗 15 min, 以消除加工过程带来的污染。

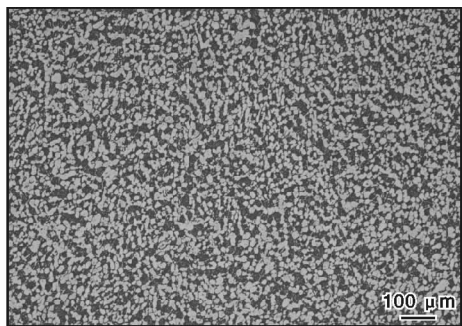


图 1 TA15 钛合金棒材热处理后的显微组织

Fig. 1 Microstructure of TA15 titanium alloy bar after heat treatment

1.2 实验方法

取 3 组试样分别用过饱和盐水、7% 盐水、生理盐水浸泡 3 min, 保证试样表面均匀分布不同浓度的盐分。第 4 组试样直接用酒精清洗。

采用三思泰捷公司 RMT-D10 型持久蠕变试验机, 按照 GB/T 2039—2012《金属材料 单轴拉伸蠕变试验方法》进行持久试验。试验条件为 500 °C/470 MPa, 每根试样均拉伸至断裂。为避免引入二次污染, 整

个试验过程中佩戴干净手套进行试样装夹, 且避免因手套触碰试样平行段而擦掉已附着的盐粒或溶液物质。为保证试验结果可靠, 每组重复测量 6 个试样。为进一步分析腐蚀断裂的机理, 选取过饱和盐水试样与酒精清洗试样, 将其在 500 °C 下热暴露 50 h(未加载应力), 随后空冷。

采用 Leica DMI 3000B 光学显微镜、JSM4640 扫描电子显微镜(SEM)进行组织观察与分析。采用 JSM-IT700HR 扫描电子显微镜附带的能谱仪(EDS)进行微区成分分析。

2 结果与分析

2.1 持久性能

表 1 为不同腐蚀条件下 TA15 钛合金的持久试验测试结果。其中, 酒精清洗试样代表了 TA15 钛合金在未受到盐腐蚀时, 其持久寿命均值为 54.8 h。生理盐水、7% 盐水、过饱和盐水腐蚀条件下, TA15 钛合金的平均持久寿命分别为 38.8、9.2、3.2 h。可以看出, 在 500 °C/470 MPa 条件下, 随着盐液浓度的增加, TA15 钛合金试样的平均持久寿命急剧下降。

表 1 不同腐蚀条件下 TA15 钛合金的持久试验测试结果(h)
Table 1 Stress-rupture test results of TA15 titanium alloy under different corrosion conditions

Sample	Supersaturated brine	7% brine	Normal saline	Alcohol cleaning
1	5.2	8.0	27.9	52.4
2	4.3	10.9	52.5	59.6
3	4.1	12.2	56.4	51.5
4	4.3	9.5	27.5	56.4
5	1.2	9.3	28.2	56.6
6	0.4	5.5	40.5	52.5
Average	3.2	9.2	38.8	54.8

2.2 表面及断口形貌

图 2 为不同持久试样的宏观照片。从图 2 可以看到, 在热盐与应力作用下, 试样在垂直应力方向出现裂纹, 断口有黑色盐蚀区, 且盐液浓度越高, 表面大裂纹越多。生理盐水和 7% 盐水试样局部出现表面裂纹, 而过饱和盐水试样整个平行段均出现了表面裂纹, 且表层明显脆化。生理盐水试样断口仅部分界面存在黑色盐蚀区, 7% 盐水试样断口黑色盐蚀区占整个周向的 80% 以上, 过饱和盐水试样断

口周向均存在黑色盐蚀区，且宏观厚度最大。酒精清洗试样表面光滑，断口具有明显缩颈，表现出良好的塑性变形特性。

采用 SEM 观察持久试验后过饱和盐水试样和酒精清洗试样的表面及断口形貌，如图 3 所示。从图 3 可以看出，过饱和盐水试样表面的氧化膜被破坏，出

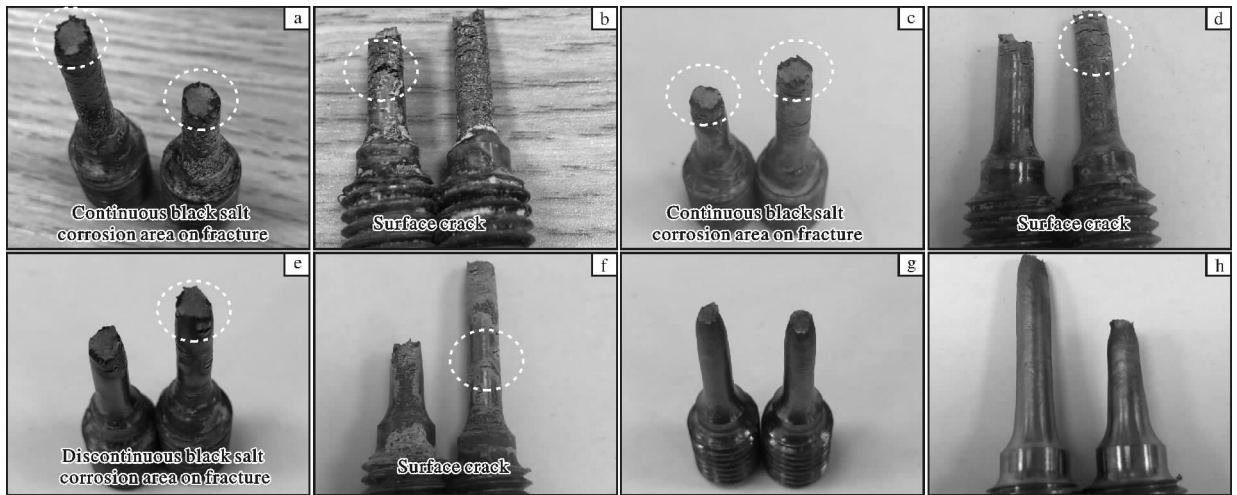


图 2 不同持久试样的宏观照片

Fig. 2 Macro photographs of different stress-rupture specimens; (a, b) supersaturated brine; (c, d) 7% brine; (e, f) normal saline; (g, h) alcohol cleaning

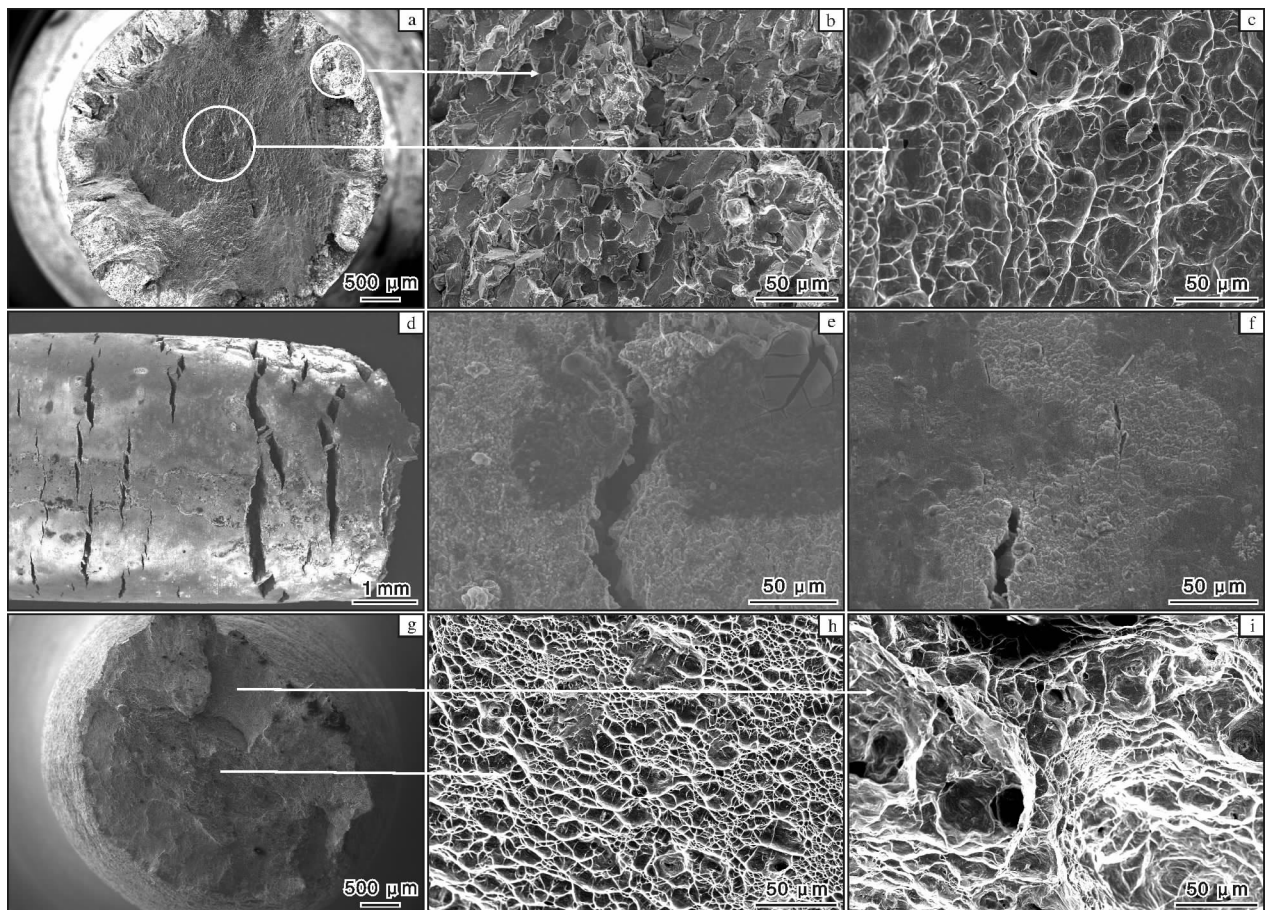


图 3 不同持久试样的表面及断口形貌

Fig. 3 Surface and fracture morphologies of different stress-rupture specimens; (a ~ f) supersaturated brine; (g ~ i) alcohol cleaning

现大量腐蚀坑, 腐蚀坑形成裂纹, 并沿着垂直于拉应力方向扩展(图 3d ~ 3f); 断口边缘腐蚀区为明显的晶间腐蚀, 为脆性氧化区, 呈现典型的沿晶断裂特征(图 3b), 中心区因为没有受到热盐应力腐蚀的影响, 以韧窝形貌为主(图 3c)。过饱和盐水试样的断口边缘沿晶腐蚀区域距离边缘深度可达 500 μm , 说明在高温应力下, 盐蚀区向内扩散, 从而出现严重的开裂现象, 大大降低了试样的持久寿命。酒精清洗试样断口为微孔聚集型韧性断口, 微孔聚集形成裂纹源, 向外扩展形成放射区, 中心粗大不平整的韧窝形成纤维区, 断口边缘为最后瞬断形成的剪切唇形貌(图 3g ~ 3i)。

为进一步分析断裂情况, 对过饱和盐水试样和酒精清洗试样断口处的纵向组织进行比对观察, 如图 4 所示。可以看出, 酒精清洗试样由于长时间高温应力作用, 组织为拉长的 α 相, 说明试样发生显著的塑性变形。而过饱和盐水试样的断口组织仍为等轴 α 相, 几乎未发生塑性变形。

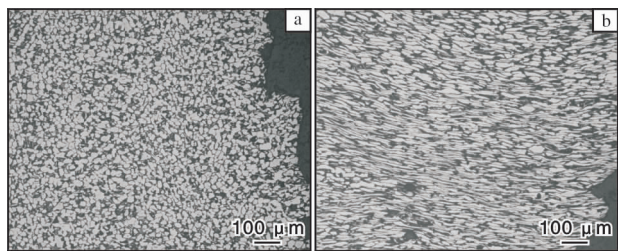


图 4 不同持久试样的断口组织

Fig. 4 Fracture microstructures of different stress-rupture specimens: (a) supersaturated brine; (b) alcohol cleaning

从以上断口形貌及组织特征可以看出, 在热盐应力腐蚀作用下, TA15 钛合金的断裂方式发生变化, 由中心的微孔聚集型断裂转变为由边部腐蚀裂纹开始的沿晶脆性断裂。

2.3 断口能谱分析

图 5 为过饱和盐水试样和酒精清洗试样断口距离边缘约 300 μm 处的 SEM 照片。表 2 为图 5a 中不同区域的能谱分析结果。从表 2 可以看出, 过饱和盐水试样断口腐蚀区存在 Na、Cl、O 元素。从图 5a 中随机选取 5 个点状白色颗粒进行能谱分析, 结果见表 3。从表 3 可以看出, 白色颗粒的 Na 元素含量(平均为 6.48%)和 Cl 元素含量(平均为 2.31%)较高, 并伴随着高含量的 O 元素(平均为 39.55%),

说明已形成腐蚀氧化产物。表 4 为图 5b 中不同区域的能谱分析结果。对比表 2 和表 4 可以看出, 饱和盐

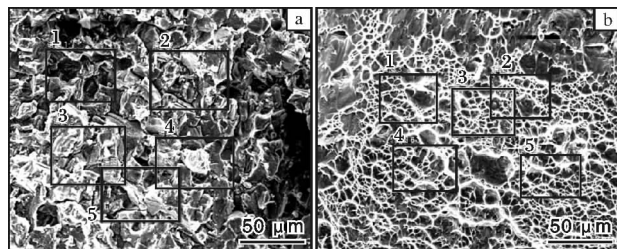


图 5 不同持久试样断口边缘的 SEM 照片

Fig. 5 SEM morphologies of fracture edges of different stress-rupture specimens: (a) supersaturated brine; (b) alcohol cleaning

表 2 过饱和盐水试样断口腐蚀区能谱分析结果(w/%)

Table 2 EDS analysis results of fracture corrosion zone of supersaturated brine specimen

Element	Region 1	Region 2	Region 3	Region 4	Region 5	Average
C	2.09	2.39	2.17	2.75	1.61	2.20
O	26.26	25.40	29.78	27.67	28.48	27.52
Na	2.21	2.54	3.61	2.59	2.91	2.78
Al	2.55	3.03	3.22	3.77	2.91	3.10
Cl	0.64	0.95	1.29	0.90	1.00	0.95
Ti	60.56	60.12	54.33	57.61	57.53	58.03
V	2.72	2.63	2.23	2.01	2.55	2.43
Zr	1.10	1.50	1.53	1.39	1.28	1.36
Mo	1.88	1.44	1.83	1.32	1.72	1.64

表 3 过饱和盐水试样断口腐蚀区白色颗粒能谱分析结果(w/%)

Table 3 EDS analysis results of white particles on fracture corrosion zone of supersaturated brine specimen

Element	P1	P2	P3	P4	P5	Average
C	3.03	3.53	3.41	3.41	3.65	3.41
O	40.16	36.16	40.77	39.78	40.86	39.55
Na	5.81	7.89	3.96	8.16	6.60	6.48
Al	2.21	3.54	2.78	2.59	3.10	2.85
Cl	2.08	3.13	1.12	3.12	2.10	2.31
Ti	39.17	41.21	41.49	36.27	39.76	39.58
V	2.97	1.59	2.43	2.48	1.53	2.20
Zr	1.22	1.37	1.55	1.44	1.25	1.37
Mo	3.36	1.59	2.49	2.74	1.15	2.26

表 4 酒精清洗试样断口边缘能谱分析结果(w%)

Table 4 EDS analysis results of fracture edge of alcohol cleaned specimen

Element	Region 1	Region 2	Region 3	Region 4	Region 5	Average
C	2.39	2.77	2.05	2.31	2.72	2.45
O	15.03	14.55	15.34	13.51	15.59	14.80
Al	5.41	5.71	5.31	5.14	5.64	5.44
Ti	72.35	71.34	72.50	73.68	70.53	72.08
V	1.86	2.17	1.92	2.30	2.08	2.07
Zr	1.79	1.90	1.71	1.91	1.95	1.85
Mo	1.17	1.57	1.17	1.15	1.49	1.31

水试样断口边缘的 O 元素含量较酒精清洗试样高出近一倍。文献[6-9]指出, 高温应力下, 卤化物与钛合金基体发生复杂化学反应。可以推测, TA15 钛合金在 500 °C/470 MPa 下, 其表面沉积盐与合金发生系列化学反应, 破坏表面的氧化层, Cl 元素向基体内扩散, 伴随形成腐蚀氧化物, 导致合金发生脆性断裂。

2.4 持久试样断口附近纵剖面组织分析

图 6 为不同持久试样断口附近的纵剖面显微组织。从图 6 可以看到, 过饱和盐水试样断口纵向存在多处裂纹, 且表面存在腐蚀层, 腐蚀沿着 α 相界进行, 即与 β 基体发生反应, 形成腐蚀产物, 逐渐向内扩展(图 6a)。酒精清洗试样断口表面无腐蚀层, 但表面存在由高温应力作用产生的微裂纹(图 6b)。

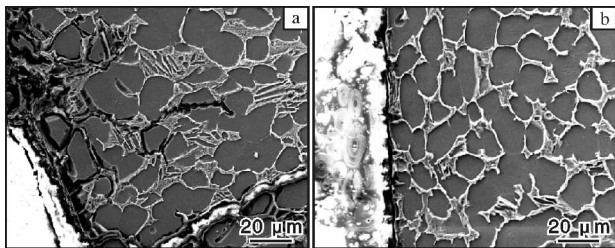


图 6 不同持久断裂试样断口附近的纵剖面组织

Fig. 6 Longitudinal section microstructures near fracture of different stress-rupture specimens: (a) supersaturated brine; (b) alcohol cleaning

2.5 腐蚀原因分析

为进一步分析 TA15 钛合金腐蚀断裂机理, 将过饱和盐水试样与酒精清洗试样在 500 °C 热暴露 50 h 后, 沿纵剖面切取试样进行组织观察。图 7 为不同

试样热暴露后的纵剖面组织。从图 7 可以看出, 酒精清洗试样经 500 °C/50 h 热暴露后, 表面形成一层致密的薄氧化层, 氧化层厚度约为 10 μm , 该氧化层与基体结合良好。过饱和盐水试样经 500 °C/50 h 热暴露后, 表面形成一层腐蚀层, 厚度约为 8 μm , 腐蚀沿着 α 晶界(β 基体)向内扩展, 腐蚀最严重区域的腐蚀深度为 152 μm 。

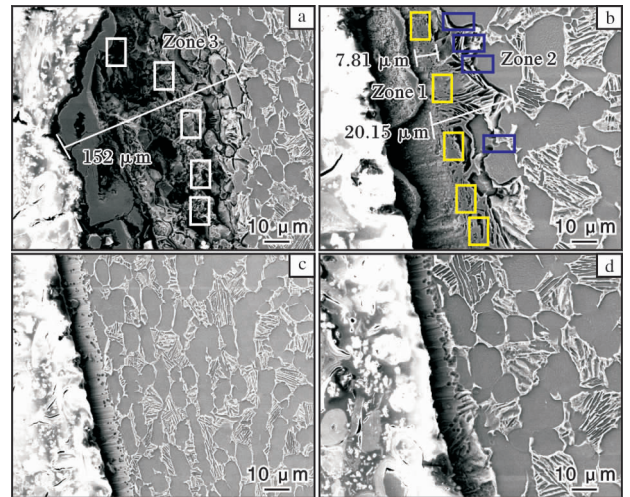


图 7 不同试样经 500 °C/50 h 热暴露后的纵剖面组织

Fig. 7 Longitudinal section microstructures of different specimens after heat exposure at 500 °C/50 h: (a, b) supersaturated brine; (c, d) alcohol cleaning

对图 7 中一般腐蚀区(Zone 1、Zone 2)和严重区(Zone 3)进行能谱分析, 结果见表 5。从表 5 可以看

表 5 试样经 500 °C/50 h 热暴露后不同腐蚀区能谱分析结果(w%)

Table 5 EDS analysis results in different corrosion zones of specimens after heat exposure at 500 °C/50 h

Element	Zone 1	Zone 2	Zone 3
C	2.87	2.96	18.50
O	37.28	4.36	17.19
Na	0.45	0.01	0.99
Al	4.10	4.19	2.37
Si	0.05	0.03	0.20
Cl	0.42	0.05	2.86
Ti	51.06	75.35	49.67
V	1.01	5.39	4.26
Zr	2.15	1.48	0.51
Mo	0.59	6.20	3.45

出,表面腐蚀层(Zone 1)厚度约为 $8\ \mu\text{m}$, O、Na、Cl 元素含量较高,腐蚀层沿着 α 相界向内延伸,初步被腐蚀的晶界处腐蚀产物较少(Zone 2);随着腐蚀进一步进行, O、Na、Cl 元素相伴向内扩散,形成腐蚀严重区(Zone 3)。因此,可推测随着 Cl 元素的扩散, Cl 与 β 基体元素发生反应,形成腐蚀氧化物。

综上所述,在 $500\ \text{C}/470\ \text{MPa}$ 热盐应力腐蚀下,TA15 钛合金试样沿着 α 相界(β 基体)形成氧化盐蚀微裂纹,在应力作用下,裂纹加速向内扩展,并在裂纹尖端进一步发生盐腐蚀,从而导致沿晶腐蚀断裂,持久寿命降低。

3 结 论

(1) $500\ \text{C}/470\ \text{MPa}$ 条件下,TA15 钛合金对热盐应力腐蚀非常敏感,导致持久寿命显著降低。

(2) 在热盐应力腐蚀作用下,TA15 钛合金断裂方式发生变化,由韧性断裂转变为沿晶脆性断裂。

(3) TA15 钛合金的热盐应力腐蚀机理为: Cl 元素与 α 相界的 β 基体发生化学反应,形成含 O 和 Cl 的腐蚀氧化物,应力作用加速腐蚀向内扩展。

参考文献 References

- [1] 李森泉,李晓丽,龙丽,等. TA15 合金的热变形行为及加工图[J]. 稀有金属材料与工程, 2006, 35(9): 1354-1358.
- [2] 梁业,郭鸿镇,刘鸣,等. TA15 合金高温本构方程的研究[J]. 塑性工程学报, 2008, 15(4): 150-154.
- [3] 左书鹏,孙志超,杨合,等. TA15 钛合金大型复杂整体构件预锻成形微观组织演化研究[J]. 稀有金属材料与

工程, 2012, 41(3): 413-419.

- [4] 龙丽. TA15 合金锻造过程的数值模拟[D]. 西安: 西北工业大学, 2005.
- [5] 卢政,袁武华,齐占福,等. TA15 钛合金锻件热处理过程残余应力演变研究[J]. 热加工工艺, 2019, 48(10): 227-230.
- [6] Rideout S P, Ondrejcin R S, Louthan M R Jr, et al. The role of moisture and hydrogen in hot-salt cracking of titanium alloys[C]//Staehele R W, Forty A J, Van Rooyen D. Proceedings of Conference on Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking. Houston: National Association of Corrosion Engineers, 1967: 650-657.
- [7] Myers J R, Hall J A. Hot salt stress corrosion cracking of titanium alloys: an improved model for the mechanism[J]. Corrosion, 1977, 33(7): 252-257.
- [8] Sinigaglia D, Taccani G, Vicentini B. Hot-salt-stress-corrosion cracking of titanium alloys[J]. Corrosion Science, 1978, 18(9): 781-796.
- [9] Rideout S P, Ondrejcin R S, Louthan M R Jr. Hot-salt stress corrosion cracking of titanium alloys[C]//Jaffee R I, Premisel N E. International Conference on Titanium. London: Pergamon Press, 1970: 307-320.
- [10] Petersen V C. Hot-salt stress-corrosion of titanium—a review of the problem and methods for improving the resistance of titanium[J]. Journal of the Minerals, Metals and Materials Society, 1971, 23(4): 40-46.
- [11] 李少强,雷家峰,刘羽寅,等. Ti811 和 TC4 合金的热盐应力腐蚀行为研究[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2010, 22(2): 79-84.
- [12] 王琪,文智,江川,等. TA15 钛合金的高温蠕变行为[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2014, 19(2): 171-176.

专利信息

一种钛铝基合金球形粉末的短流程气雾化制备方法

申请号: CN202111059254.7

申请日: 20210910

公开(公告)日: 20211109

公开(公告)号: CN113618073A

申请(专利权)人: 西北有色金属研究院

摘要:公开了一种钛铝基合金球形粉末的短流程气雾化制备方法,包括以下步骤:①将海绵钛、铝豆、Al-60Nb中间合金混合均匀;②将混合料压制成棒状坯料;③将棒状坯料置于真空感应熔炼气体雾化制粉设备的熔炼坩埚中,加热;④向真空感应熔炼气体雾化制粉设备中充入氩气,对导流管进行加热;⑤将金属熔体气雾化制粉,得到钛铝基合金球形粉末;⑥将钛铝基合金球形粉末筛分、真空封装保存。该发明实现了短流程、低成本制粉,提高了原料利用率,降低了生产成本,所制备的钛铝基合金粉末具有低杂质含量、高细粉收得率的特点,可为钛铝基合金 3D 打印提供原材料。