

TC11 钛合金高温持久异常断裂分析

邵 博^{1,2}, 张利军^{1,2}, 吴天栋^{1,2}, 田军强^{1,2}, 马 坤^{1,2}

(1. 西安超晶科技股份有限公司, 陕西 西安 710200)

(2. 陕西省先进金属结构材料精确热成形重点实验室, 陕西 西安 710200)

摘要: 为分析 TC11 钛合金高温持久试样异常断裂原因, 通过光学显微镜(OM)、扫描电子显微镜(SEM)观察分析高温持久异常断裂试样的断口及表面微观形貌, 并用能谱仪进行微区成分分析。异常断裂试样表面发生明显氧化和多处开裂, 试样断口边部存在多处深褐色氧化凹坑, 断口外圆周凹坑处多发生沿晶断裂, 心部为韧性断裂。试样表面裂纹区域含有 Cl、Mg、Na 等元素, 是导致试样异常断裂的直接原因。Mg、Na、Cl 等元素是由捆绑热电偶的石棉绳引入, 在高温环境下试样表面发生热盐应力点腐蚀, 随着高温持久试验应力的持续加载试样发生形变, 点腐蚀凹坑处产生裂纹并迅速延伸导致试样异常断裂。采用镍铬丝捆绑热电偶时试样表面未发生热盐应力腐蚀, 其对 TC11 钛合金持久性能的影响很小。

关键词: TC11 钛合金; 高温持久性能; 失效分析; 热盐应力腐蚀

中图分类号: TG146.23

文献标识码: A

文章编号: 1009-9964(2023)03-028-05

DOI:10.13567/j.cnki.issn1009-9964.2023.03.001

High Temperature Endurance Abnormal Fracture Analysis of TC11 Titanium Alloy

Shao Bo^{1,2}, Zhang Lijun^{1,2}, Wu Tiandong^{1,2}, Tian Junqiang^{1,2}, Ma Kun^{1,2}

(1. Xi'an Chaojing Technology Co., Ltd., Xi'an 710200, China)

(2. Shaanxi Key Laboratory of Advanced Metal Structural Materials Precision Thermoforming, Xi'an 710200, China)

Abstract: In order to analyze the cause of abnormal fracture of high temperature endurance TC11 titanium alloy specimens, the fracture and surface morphology of the specimens were observed and analyzed by optical microscope (OM) and scanning electron microscope (SEM), and the micro-area composition was analyzed by energy spectrometer. Obvious oxidation and multiple cracks occur on the surface of the abnormal fracture specimen, there are many dark brown oxidation pits on the edge of the fracture specimen, intergranular fractures occur mostly in the pits on the outer circumference of the fracture, and ductile fractures occur in the core. Cl, Mg, Na and other elements are found in the crack region of the specimen surface, which is the direct cause of abnormal fracture of the specimen. Mg, Na, Cl and other elements are introduced by the asbestos rope binding the thermocouple, and hot salt stress point corrosion occurs on the surface of the specimen under high temperature environment. With the continuous loading of the test stress at high temperature, the specimen deformation occurs, and cracks occur at the point corrosion pit and rapidly extend, leading to abnormal fracture of the specimen. There is no thermal salt stress corrosion on the surface of the specimen when the chromite wire is used to bundle the thermocouple, which has little effect on the durability of TC11 titanium alloy.

Key words: TC11 titanium alloy; high temperature endurance properties; failure analysis; hot salt stress corrosion

钛合金具有耐高温、低密度、高比强度、高比刚度、耐腐蚀等诸多优点, 在航空航天领域得到广

泛应用。随着航天飞行器的发展, 对其结构重量、静动热载荷作用下的变形以及结构承载能力与可靠性的要求日益提升, 因而耐高温、高比强度的钛合金锻件成为飞行器设计的首选材料^[1-2]。TC11 钛合金具有良好的高温性能, 并已得到广泛的工程化应

收稿日期: 2023-01-16

基金项目: 上海航天科技创新基金项目(SAST 2017-055)

通信作者: 邵博(1989—), 男, 工程师。

用,但近年来在性能检测过程中发现其锻件产品的高温持久性能存在波动,试样会出现异常断裂现象,在相同的试验温度和应力条件下,其高温持久寿命为10~120 h不等,测试结果极不稳定。为了明确TC11钛合金锻件高温持久试样异常断裂的原因并制定相应的解决措施,对异常断裂试样进行失效分析,并综合考量试验过程、试验方法和试验环境等因素,根据分析结果进行相应的验证实验,以期为解决TC11钛合金锻件高温持久异常断裂问题提供参考。

1 实验

TC11钛合金锻件高温持久试样在500℃/590 MPa条件下40 h时发生异常断裂,该批次锻件化学成分为:Al 6.65%, Zr 1.85%, Mo 3.55%, Si 0.30%,其余为Ti。锻件分别在950℃和530℃下进行双重退火,获得稳定的双态组织,如图1所示。退火态TC11钛合金锻件的室温及500℃高温力学性能见表1。

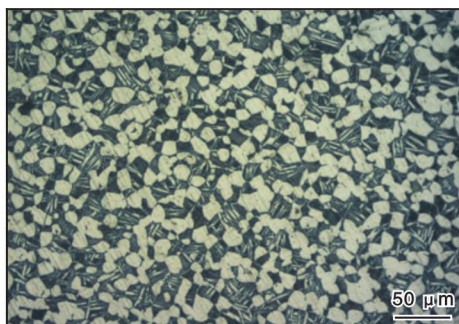


图1 TC11钛合金锻件经双重退火后的显微组织
Fig.1 Microstructure of TC11 titanium alloy forging after double annealing

表1 退火态TC11钛合金锻件的室温及高温力学性能

Table 1 Room temperature and high temperature mechanical properties of TC11 titanium alloy forgings as annealed

	R_m /MPa	$R_{p0.2}$ /MPa	A /%	Z /%	KU_2 /kJ·m ⁻²
25℃	1080	938	20.0	43.0	419
	1082	939	18.5	46.5	425
500℃	741	—	18.0	60.0	—
	746	—	19.5	54.0	—

通过目视观察高温持久试样表面及断口宏观形貌,采用OLYMPUS光学显微镜观察异常断裂试样纵剖面显微组织,使用JSM-6700扫描电子显微镜

(SEM)观察断口微观形貌,利用能谱仪进行微区成分分析,以确定断裂原因。

2 结果与讨论

2.1 宏观形貌

观察异常断裂试样表面,垂直于应力方向存在大量开放性裂纹,肉眼可见试样表面发生严重氧化,呈灰白色,见图2。



图2 高温持久异常断裂试样照片
Fig.2 Photo of high temperature endurance abnormal fracture specimen

图3为高温持久异常断裂试样断口的宏观形貌。断口心部整体呈淡黄色,由心部向边部氧化逐渐加重,边部存在多处凹坑,坑内多为深褐色。

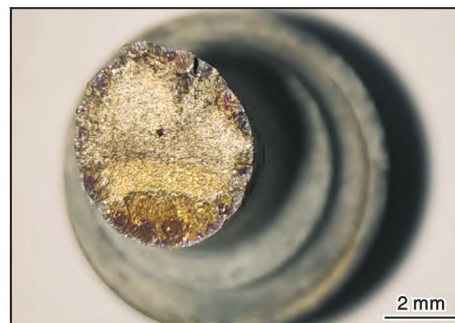


图3 高温持久异常断裂试样断口宏观形貌
Fig.3 Fracture morphology of high temperature endurance abnormal fracture specimen

2.2 微观组织

图4为扫描电子显微镜下高温持久异常断裂试样表面的微观形貌。其中,图4a、4b为试样断口附近表面微观形貌,可以看到试样断口表面存在多处裂纹,开裂方向均与应力加载方向垂直。图4c、4d为试样严重氧化区域表面微观形貌,该区域试样表面存在多处腐蚀开裂凹坑,凹坑左右两侧表面拉伸发生微观下陷,凹坑上下两侧因开裂未发生塑性变形,总体表现出微观塑性局部化,这是试样表面发生脆化的又一特征。

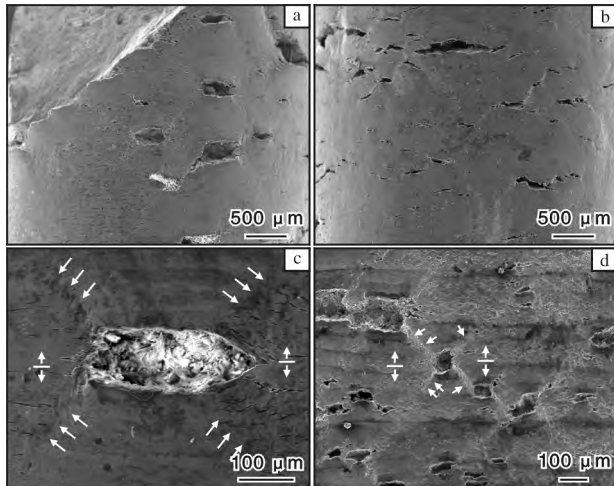


图4 高温持久异常断裂试样表面微观形貌

Fig. 4 Surface morphologies of high temperature endurance abnormal fracture specimen: (a,b) near fracture areas; (c,d) severe oxidation areas

图5为高温持久异常断裂试样的断口形貌。从图5可以看出,断口外圆周存在多处凹坑,凹坑处断口呈现出解理状脆性断裂特征,而断口心部呈现出微孔聚集长大型韧性断裂特征。解理断裂属于脆性断裂,在应力作用下裂纹迅速向试样内部扩展发生断裂。

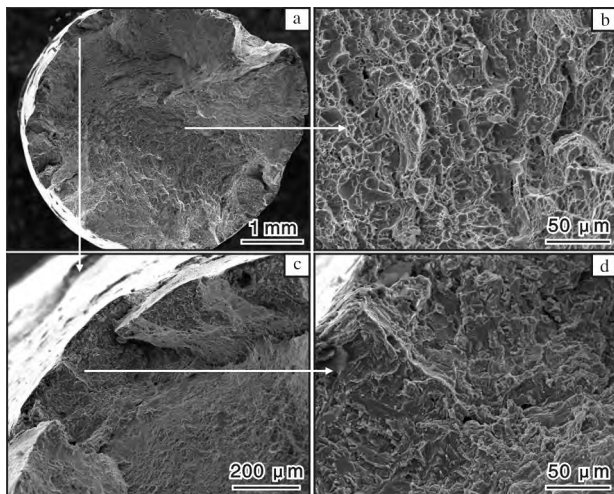


图5 高温持久异常断裂试样断口形貌

Fig. 5 Fracture morphologies of high temperature endurance abnormal fracture specimen

图6为高温持久异常断裂试样纵剖面的金相照片,其中图6a为远离断口区域,图6b为试样断口处。试样不同位置的显微组织形貌特征类似,但断口处存在明显裂纹,说明试样异常断裂是由断口处裂纹向内延伸导致的,并非典型的塑性断裂。

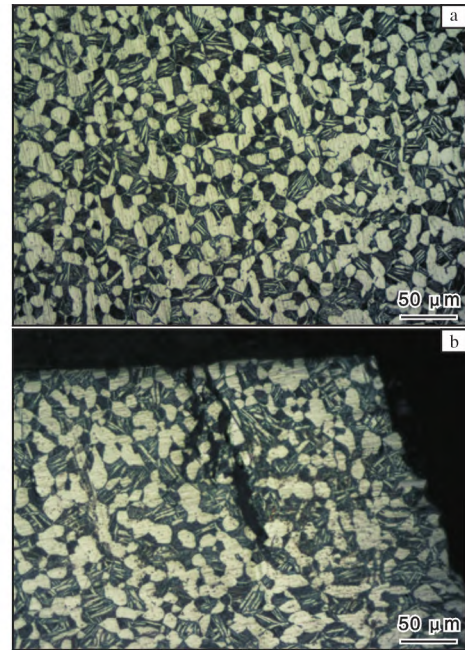


图6 高温持久异常断裂试样纵剖面金相照片

Fig. 6 Metallographs of longitudinal section of high temperature endurance abnormal fracture specimen: (a) far from fracture area; (b) fracture area

2.3 能谱分析

图7为高温持久异常断裂试样表面裂纹区域形貌。对裂纹区域进行能谱微区成分分析,结果见表2。测试点1为裂纹内部絮状残留,其化学成分主要为O、C、Mg、Si;测试点2为裂纹附近表面,其化学成分主要为O、Ti,另含有少量的C、Al、Mo、Cl、Si、Na等元素;测试点3为裂纹内部侧壁,其化学成分主要为O、Ti、C、Al,还有少量S、Si、Cl、Mg等;测试点4为裂纹内部残留白色颗粒物,其主要化学成分为Cl、Ti、Na、Mg,各元素含量分别为45.97%、26.35%、9.55%、1.57%。

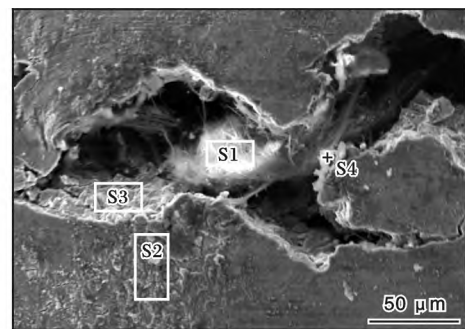


图7 高温持久异常断裂试样裂纹区域形貌

Fig. 7 Morphology of crack areas of high temperature endurance abnormal fracture specimen

表2 高温持久异常断裂试样表面能谱分析结果($w/\%$)

Table 2 Energy spectrum analysis results of high temperature endurance abnormal fracture specimen surface

Element	S1	S2	S3	S4
C	11.72	8.63	3.51	—
O	72.27	57.73	59.84	—
Na	—	0.18	—	9.55
Mg	6.33	0.15	0.14	1.57
Al	—	2.65	2.70	3.41
Si	6.18	0.25	0.22	2.86
S	0.18	—	0.39	1.94
Cl	0.62	0.56	0.20	45.97
K	—	0.14	—	4.15
Ca	0.45	—	—	4.20
Ti	1.77	28.39	33.00	26.35
Mo	—	1.32	—	—
Fe	0.49	—	—	—

高温持久钛合金试样因长时间暴露在高温环境下,其表面发生氧化,表层主要成分为 TiO_2 ^[3-4]。但在试样的4个测试点中还检测到不同含量的Si、Mg、Cl、Na等元素,说明试验过程中存在引入外来元素的情况,推测试样表面发生了比较特殊的热盐应力腐蚀^[5]。

2.4 失效分析

在高温和应力作用下的钛合金遇到卤化物时,会变脆甚至发生脆断,这是一种典型的钛合金热盐应力腐蚀现象,最早由G. W. Bauer发现^[6]。大量研究表明,高温、应力、水和卤盐等是钛合金发生热盐应力腐蚀的必要条件^[7-9]。赵永庆等^[10]研究发现,热暴露和热盐暴露的交互作用使合金的热盐应力腐蚀性能明显恶化。高温持久试验过程中,高温使试样表面发生氧化形成氧化层,而外部引入的Mg、Na、Cl等元素在高温和湿气作用下进一步与试样表面的氧化层发生化学反应,导致试样表面氧化层疏松或开裂,为更多的卤盐进入基体提供了有利条件,致使腐蚀加速。腐蚀所形成的表面点蚀化和腐蚀凹坑在高应力作用下形成裂纹,腐蚀裂纹向内部持续扩展引起脆性开裂,同时试样有效受力面积减小,应力水平提高,最终导致试样发生异常断裂^[11]。杨文涛等^[12]研究发现,大多数钛合金在高温下与盐类接触发生应力腐蚀开裂的临界温度为260℃。因此,

可以确定导致TC11钛合金锻件高温持久试样异常断裂的原因为高温持久试验过程中试样表面发生热盐应力腐蚀。

分析整个高温持久试验过程,推测捆绑热电偶所用的石棉绳是外来Mg、Na、Cl等元素的主要引入物。为了进一步验证推测,进行了以下实验。

3 热盐应力腐蚀原因分析

为进一步验证失效原因,以经过双重退火处理的TC11钛合金棒材作为试验材料,按照GB/T 2039—2012要求加工标准高温持久试样,试样平行段表面光洁度 $Ra \leq 0.8 \mu m$ 。高温持久试验分为2组,每组3支试样,组一中3支试样用石棉绳捆绑固定热电偶,组二中3支试样用镍铬丝捆绑固定热电偶,固定好的热电偶焊点均紧贴试样表面。设定试验温度为500℃,试验应力为590 MPa。试验前试样均放置在超声波清洗槽内用酒精清洗,使其表面洁净无污染。上机时试验员全程佩戴一次性棉手套进行操作。

图8为选用不同捆绑材料时高温持久试验结束后试样的照片。组一中3支使用石棉绳捆绑固定热电偶的试样表面均发生不同程度的腐蚀,表面呈灰白色,腐蚀严重处已发生开裂,与高温持久异常断

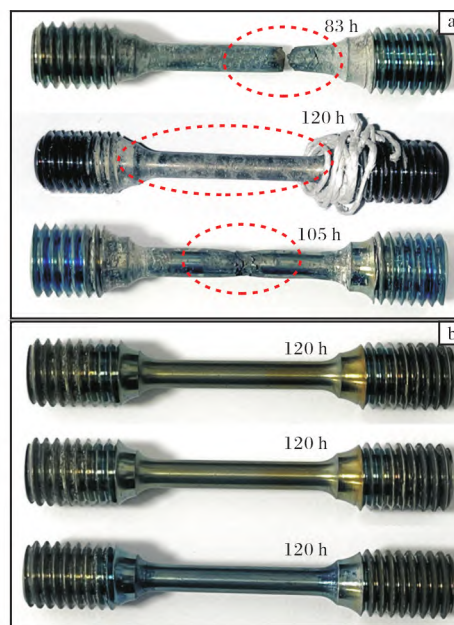


图8 不同捆绑材料的高温持久试样照片

Fig. 8 Photos of high temperature endurance specimens with different binding materials: (a) asbestos rope; (b) nichrome wire

裂试样表面状态一致。组二中 3 支使用镍铬丝捆绑热电偶的试样表面未见灰白色腐蚀产物, 仅发生了轻微氧化, 呈蓝色, 且具有光泽。组一中 2 支腐蚀较严重的试样分别在 83、105 h 断裂, 另 1 支 120 h 未断; 组二中 3 支试样经 120 h 高温持久试验均未发生断裂。试验结果表明, 高温持久试验时石棉绳会导致试样表面发生氧化和腐蚀, 导致试样高温持久性能异常。

为明确试验所使用的石棉绳化学成分, 分别取实验室常用的 2 种石棉绳(石棉绳 1 为本次实验所用石棉绳)进行能谱分析, 结果如表 4 所示。从表 4 可以看出, 石棉绳 1 与石棉绳 2 中均含有 O、C、Si、Mg、Cl 等元素, 元素种类及含量因石棉绳不同而存在差异。查阅相关石棉绳资料了解到, 石棉绳因产地、成矿条件、生产工艺的不同导致其微观结构、主要成分和含水量不同^[13], 但可以确定, 导致产生热盐应力腐蚀的 Mg、Na、Cl 等元素均是由石棉绳引入的。

表 4 不同石棉绳能谱分析结果

Table 4 Results of energy spectrum analysis of different asbestos ropes

Element	Asbestos rope 1	Asbestos rope 2
C	9.04	9.78
O	71.26	62.94
Al	2.33	—
Na	1.83	2.12
Mg	0.88	10.34
Si	13.12	11.83
Cl	1.52	0.78
Fe	—	2.20

4 结 论

(1) TC11 钛合金锻件高温持久异常断裂试样的断口外圆周围凹坑处多发生沿晶断裂, 心部为韧性断裂。在持久试验应力作用下, 裂纹由外向内扩展导致试样断裂。

(2) 高温持久试验过程中捆绑热电偶的石棉绳中含有 Mg、Na、Cl 等元素, 高温高应力导致钛合

金属材料发生热盐应力腐蚀, 影响 TC11 钛合金高温持久性能测试的稳定性。

(3) 采用镍铬丝替代石棉绳捆绑热电偶, 试样表面未发生热盐应力腐蚀, 有效解决了 TC11 钛合金高温持久试样异常断裂问题。

参考文献 References

- [1] 刘善国. 国外飞机先进制造技术发展趋势[J]. 航空科学技术, 2003(4): 26-29.
- [2] 孙聪, 王向明. 现代战斗机机体结构特征分析[M]. 北京: 航空工业出版社, 2007: 32.
- [3] 刘向宏, 李芹芹, 高慧贤, 等. TA15 钛合金高温持久腐蚀行为研究[J]. 钛工业进展, 2022, 39(2): 12-17.
- [4] 刘艳明, 赵兴兴, 汪欣, 等. BT25Y 钛合金在 600 ~ 800℃ 的高温氧化行为[J]. 稀有金属材料与工程, 2022, 51(4): 1332-1340.
- [5] 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.
- [6] 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, 1971, 23(4): 40-47.
- [7] Mahoney M W, Tetelman A S. The effect of microstructure on the hot salt stress corrosion susceptibility of titanium alloys[J]. Metallurgical Transactions A, 1976, 9(7): 1549-1558.
- [8] Wilshire B. Observations, theories, and predictions of high-temperature creep behavior[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2002, 33(2): 241-248.
- [9] 叶雪梅, 孙斐, 王燕, 等. 热氧化处理对纯钛耐腐蚀性能影响的研究[J]. 钛工业进展, 2014, 31(1): 21-24.
- [10] 赵永庆, 朱康英, 李佐臣, 等. 热暴露和热盐暴露的交互作用对 Ti811 合金热盐应力腐蚀性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 1998, 8(2): 218-222.
- [11] 李向欣, 孙立, 那桂兰. 关于金属应力腐蚀问题的分析[J]. 中国氯碱, 2004(3): 33-35.
- [12] 杨文涛, 隆小庆. 飞机上钛合金的特殊腐蚀形式[J]. 全面腐蚀控制, 2008, 22(2): 42-45+26.
- [13] 郭盼, 吴波, 房龙, 等. 角闪石矿物化学研究进展[J]. 资源环境与工程, 2022, 36(3): 305-313+320.