

含缺口 TC21 钛合金腐蚀疲劳性能分析

回 丽^{1,2}, 赵永生¹, 周 松¹, 安金岚², 王 磊²

(1. 沈阳航空航天大学 机电工程学院, 辽宁 沈阳 110136)

(2. 沈阳航空航天大学 航空制造工艺数字化国防重点学科实验室, 辽宁 沈阳 110136)

摘 要: 研究了 TC21 钛合金缺口试样在 2 种腐蚀环境(油箱积水、3.5%NaCl 水溶液)与室温空气环境下的疲劳性能与断裂机理。并与光滑试样在室温空气环境下疲劳性能进行对比。结果表明, 室温空气环境下, 当 2 种试样疲劳寿命均达到 5×10^5 次循环时, 缺口试样的循环应力值较光滑试样下降了 52.7%; 相同环境下随着应力水平降低, 试样疲劳寿命增加; 相同应力条件下, 3.5%NaCl 水溶液环境下试样疲劳寿命最低, 油箱积水环境下次之, 室温空气中 TC21 钛合金试样疲劳寿命最高; 当应力较低时, 差异更为显著。在腐蚀环境下, 溶液中离子与金属原子发生电化学反应, 加速了裂纹的萌生与扩展, 3.5%NaCl 水溶液中离子浓度较大, 电化学反应更为剧烈。

关键词: TC21 钛合金; 腐蚀环境; 疲劳; 缺口; 电化学

中图法分类号: TG146.23; TG115

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2020)08-2706-06

在航空航天和机械工程领域, 具有低密度、比强度高、耐腐蚀等优异性能的钛合金得到了广泛的应用^[1,2]。TC21 钛合金作为中国自主研制的高性能钛合金, 因为具有高强度($R_m \geq 1100$ MPa)、高韧性($K_{IC} \geq 70$ MPa·m^{1/2})等性能被广泛应用在航空发动机、舰载机起落架等关键部位^[3,4]。由于结构设计需要, 有很大部分飞机零件存在一定的缺口, 这就对材料的疲劳性能有着更高的要求^[5-9]。舰载机等军用飞机需要经常停放在海边及航空母舰上, 飞机零件长期处于盐雾等腐蚀环境中。腐蚀疲劳将是军用飞机失效的主要形式^[10,11]。

近年来, 学者们针对钛合金腐蚀疲劳做了大量研究, 包俊成、Han 等人^[12,13]发现钛合金 BT20 焊接接头、钛合金 TC18 电子束焊接接头在 SO₂ 酸性盐雾环境和盐雾环境下的循环寿命均有一定程度的下降, 其中 SO₂ 酸性盐雾环境对疲劳寿命的影响更为显著。Azevedo^[14]研究了热轧 Ti35Nb2.5Sn 合金的腐蚀疲劳性能, 得知循环应力较高时, 疲劳损伤主要是由应力的腐蚀开裂机制引起的。Zhou 等人^[15]在研究 Ti-6Al-4V 合金腐蚀疲劳时得出结论, 在较低应力水平下, 腐蚀疲劳受到强烈的电化学反应影响。Ali 研究发现在工业纯钛中注入氮离子可有效提高钛的腐蚀疲劳性能^[16]。虞忠良等人^[17]通过研究缺口对 TC21 钛合金高周和低周疲劳的影响, 发现在循环应力较低时, 缺口使疲劳寿命显著降低。

然而在缺口对钛合金的腐蚀疲劳性能影响方面鲜有

报道。为此, 本工作通过对 TC21 钛合金的研究, 分析了缺口试样(缺口系数, $K_t=3$)在油箱积水、3.5%NaCl 水溶液以及室温空气环境下的疲劳性能, 为航空发动机以及飞机部件设计提供参考数据。

1 实 验

本研究采用 TC21 钛合金棒材, 表 1 为 TC21 钛合金化学成分。表 2 为 TC21 钛合金的力学拉伸性能。图 1 显示了试样的表面微观结构组织, 原始组织为典型的网篮组织, 组织主要由粗大的 α 晶粒组成, 沿 α 形成晶间 β 相, α 相所占体积分数约为 70%。

按照 GB/T 228.1-2010 在 INSTRON 万能试验机上进行室温静态拉伸的实验, 试样直径为 5.0 mm, 拉伸试验用恒速率加载控制, 加载速率 2 mm/min。疲劳实验按照

表 1 TC21 钛合金的化学成分

Table 1 Chemical composition of TC21 titanium alloy (wt%)

Al	Sn	Zr	Mo	Cr	Nb	C	H	O	N	Ti
6.01	1.96	2.41	2.51	1.60	1.83	<0.005	0.001	0.075	0.010	Bal.

表 2 TC21 钛合金室温力学性能

Table 2 Mechanical properties of TC21 titanium alloy

Tensile strength/MPa	Yield strength/MPa	Elongation/%	Reduction of area/%
1225	1094	11	21

收稿日期: 2019-08-05

基金项目: 国家自然科学基金(51405309); 辽宁省自然科学基金(20180550880)

作者简介: 回 丽, 女, 1965 年生, 博士, 教授, 沈阳航空航天大学机电工程学院, 辽宁 沈阳 110136, 电话: 024-89728640, E-mail: syhuili@126.com

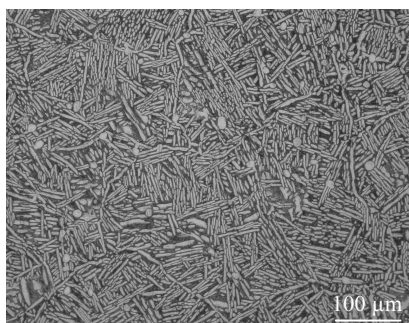


图1 TC21 钛合金的原始组织

Fig.1 Microstructure of TC21 titanium alloy

GJB1997-1994 在 MTS810 疲劳试验机上进行, 疲劳试样尺寸如图 2 所示, 疲劳加载频率为 10 Hz, 采用轴向拉-拉加载方式, 应力比 0.1, 正弦波加载。疲劳试验分别在室温空气环境 (温度: 25 ± 3 °C, 湿度: 40%~50%)、油箱积水环境 (腐蚀装置内溶液为连续循环) 和 3.5%NaCl 水溶液环境 (腐蚀装置内的溶液为连续循环) 下完成。使用线切割、磨抛机制备金相试样, 利用 OLYMPUS QX51 光学显微镜和 Zeiss ULTRA 55 型扫描电子显微镜 (scanning electronic microscope, SEM) 对 TC21 钛合金微观组织和断口形貌进行表征分析, 并用扫描电子显微镜配备的能谱仪 (EDS) 分析断口腐蚀产物成分。选取 6 个 90 mm×10 mm×4 mm 长方形钛合金 TC21 试样切片进行电化学腐蚀试验, 试验在 Versa STAT 3 电化学工作站进行, 以 TC21 钛合金试样作为工作电极, 铂电极作为辅助电极, 饱和甘汞电极作为参比电极构成三电极体系, 电解质溶液为 3.5% NaCl 水溶液和油箱积水, 溶液温度为 35 °C, 扫描速率为 0.01 V/s, 扫描

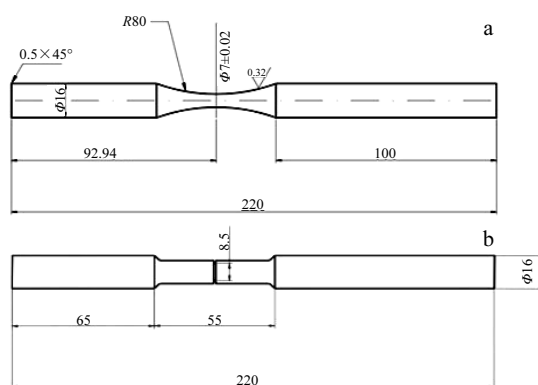


图2 疲劳试样的尺寸

Fig.2 Size of fatigue specimens: (a) smooth specimen (gap coefficient, $K_t=1$) and (b) notched specimen (gap coefficient, $K_t=3$)

范围为 -1.0~+1.0 V。所有电化学参数均选取 3 个试样平均值。

2 结果与分析

2.1 腐蚀疲劳寿命

室温空气环境下对光滑试样 (缺口系数, $K_t=1$) 和缺口试样 (缺口系数, $K_t=3$) 进行的疲劳试验结果如图 3a 所示, 随着循环应力下降, 疲劳寿命逐渐升高, 当疲劳寿命达到 5×10^5 次循环时, 光滑试样的循环应力可达到 740 MPa, 而缺口试样循环应力仅为 350 MPa。由此看出, 缺口对试验件同等寿命下的循环应力值影响很大, 导致循环应力下降了 52.7%。

在油箱积水和 3.5%NaCl 水溶液 2 种腐蚀环境对缺口试样进行了疲劳试验, 试验结果如图 3b 所示, 在同等应力下, 试样在 2 种腐蚀环境下疲劳寿命均低于室温空气环境下, 在 3.5%NaCl 水溶液环境下寿命最低。循环应力越低, 差异越显著。腐蚀环境对特定疲劳寿命下的循环应力影响可用循环应力降低比 $(\sigma_{\text{空气}} - \sigma_{\text{腐蚀环境}}) / \sigma_{\text{空气}}$ 来评价。当疲劳寿命为 5×10^5 次循环时, 缺口试样在油箱积水和 3.5%NaCl 溶液中循环应力分别为 320 和 310

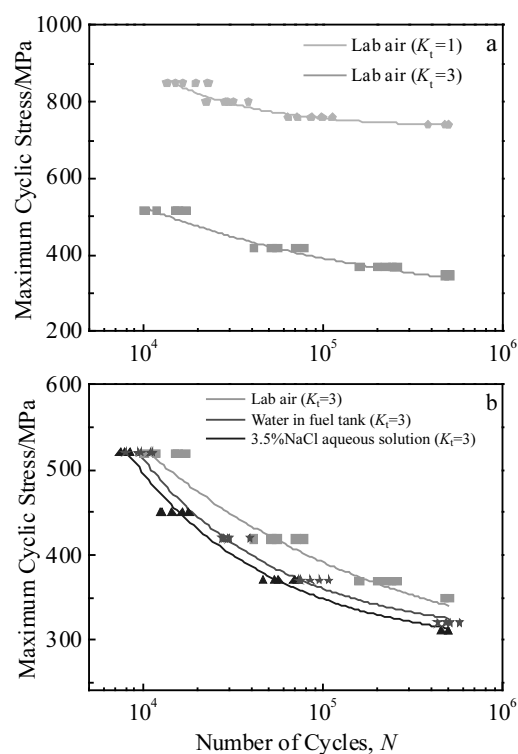


图3 室温空气环境下光滑试样与缺口试样 S-N 曲线以及缺口试样在不同环境下的 S-N 曲线

Fig.3 S-N curves of smooth sample and notched sample under lab air environment (a) and S-N curves of notched sample in different environments (b)

MPa, 因此, 在 2 种腐蚀环境中的循环应力降低比 (RRCS) 值分别为 8.5%和 11.4%。

试验件在空气环境下受到高应力疲劳载荷的作用时, 组织内部发生较大的滑移变形形成挤出带, 随着交变载荷的不断施加, 位错数的累积导致应力集中的部分积累了高的边界能量, 引起局部晶格的失配导致了裂纹的萌生和扩展, 而在腐蚀环境下, 滑移变形使化学活性较为活泼且未被氧化的钛暴露出来与腐蚀介质发生电化学反应, 发生疲劳点蚀加剧局部应力集中, 致使裂纹萌生更快^[18]。在较低应力下, 腐蚀介质作用时间较长, 阴离子穿过钝化膜与钛发生电化学反应, 新形成的腐蚀产物会再一次破坏钝化膜, 与此同时交变应力也会破坏钝化膜的完整性。随着腐蚀的不断进行, 最终会引起裂纹萌生。与仅受到交变应力作用的试件 (室温空气环境下) 相比, 裂纹萌生和扩展更快。

2.2 电化学性能分析

由于在油箱积水和盐水中发生的腐蚀大部分是由电化学反应产生的, 因此对钛合金 TC21 试样进行了电化学腐蚀分析, 分析了在 2 种腐蚀环境下钛合金 TC21 的腐蚀速率。图 4 显示了在 3.5%NaCl 水溶液和油箱积水中测得的钛合金 TC21 试样的腐蚀电位 E 与对数腐蚀电流密度 I 的动电位极化曲线, 自腐蚀电位 E_{corr} 附近的极化曲线存在 Tafel 区, 通过 Tafel 直线外推法计算出自腐蚀电流密度 i_{corr} , 根据法拉第定律可通过自腐蚀电流密度 i_{corr} 计算腐蚀速率^[16]:

$$v_{\text{corr}} = \frac{i_{\text{corr}} KAW}{ndA} \quad (1)$$

式中: v_{corr} 为腐蚀速率; i_{corr} 为自腐蚀电流密度; K 为定义腐蚀速率单位的常数, $K=3272$; AW 为物质的原子的量, $AW=47.9$; n 为每个原子转移的电子数, $n=4$; d 为金属密度(g/cm^3), $d=4.594 \text{ g}/\text{cm}^3$; A 为样品试验区域面积(cm^2), $A=0.679 \text{ cm}^2$, 计算结果如表 3 所示。自腐蚀电

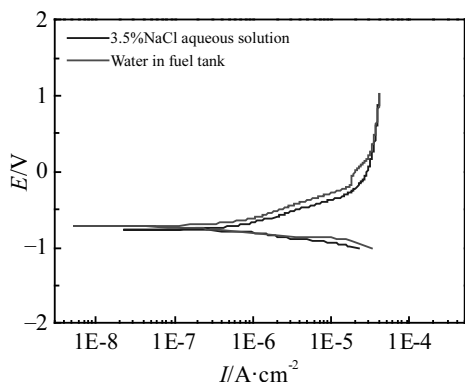


图 4 不同腐蚀环境下的电化学曲线

Fig.4 Electrochemical curves in different corrosive environments

表 3 动电位极化曲线电化学数据

Table 3 Electrochemical data of dynamic potential polarization curves

Corrosive environment	E_{corr}/V	$i_{\text{corr}}/\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$	$v_{\text{corr}}/\text{mm}\cdot\text{a}^{-1}$
3.5%NaCl aqueous solution	-0.760	0.530	0.006657
Water in fuel tank	-0.729	0.310	0.003894

位和腐蚀电流密度被认为是评价材料耐蚀性的重要参数。自腐蚀电位越低, 说明材料在这种环境下越容易被腐蚀, 腐蚀电流密度越大同样说明材料更易被腐蚀。由计算结果可以看出, 在 3.5%NaCl 溶液中 TC21 钛合金自腐蚀电位低于在油箱积水环境下, 而腐蚀电流密度高于油箱积水环境下, 说明 TC21 钛合金在 3.5%NaCl 溶液中更易被腐蚀。腐蚀速率的计算结果更充分地证明了这一结论。

2.3 腐蚀环境下裂纹萌生机理分析

图 5a~5c 为缺口试样在室温空气中、油箱积水中以及 3.5% NaCl 水溶液下的宏观疲劳断口形貌。由于缺口试样在表面存在应力集中, 导致局部应力较高, 循环滑移发生在缺口位置促使裂纹萌生。而在 2 种腐蚀环境中, 裂纹在腐蚀严重的区域萌生。图 5d~5f 为 3 种环境下疲劳源区断口形貌, 可观测到每种环境下疲劳源区沿滑移面的解理破坏和 α 和 β 相片层的撕裂形貌, 因为 α 与 β 两相强度有所差异, 且 α 相钛为密排六方结构(hcp), β 相钛为体心立方结构(bcc), 两者的生长方向有所不同, α 相中 $\{0001\}_{\alpha}$ 面上的 $[2\bar{1}\bar{1}0]_{\alpha}$ 与 β 相中 $\{101\}_{\beta}$ 面上 $[1\bar{1}\bar{1}]_{\beta}$ 之间不完全平行, 夹角的存在导致滑移方向上有着一定差异, 滑移表面呈现 α 相沿滑移面的解理断裂与 β 相撕裂形貌。观测油箱积水环境下疲劳断口发现, 断口表面有一定数量的腐蚀产物, 因为溶液中含有少量的硫酸根离子, 在疲劳加载过程中与钛合金表面较为活泼的钛发生电化学反应, 局部腐蚀加速了裂纹的萌生。图 6a 为油箱积水环境下腐蚀产物的元素种类和含量的分析 (图 5e 中 A 区域的能谱分析), 能谱分析发现疲劳源区腐蚀产物中含有较高含量硫元素和氧元素, 而 TC21 钛合金中不含有的硫元素且氧元素含量较低, 这就证明了钛合金与溶液中离子发生了电化学反应。观测 3.5%NaCl 水溶液环境下疲劳断口发现, 断口表面腐蚀产物较油箱积水环境含量高, 因为溶液中含有大量氯离子, 氯离子会透过钝化膜与钛发生电化学反应, 新生成的腐蚀产物再次破坏钝化膜, 与此同时交变应力也会破坏钝化膜的完整性。随着腐蚀疲劳的不断进行, 最终会引起裂纹萌生。图 6b 为 3.5%NaCl 水溶液环境下腐蚀产物的元素种类和含量的分析 (图 5f 中 B 区域的能谱分析), 从能谱分析中发现疲劳源区腐蚀产物中含有大量氯元素, 却不含有钠元素, 证明并不是 NaCl 颗粒附着在断口表面, 而 TC21 钛合金中不含有的氯元素, 证明了钛与氯离子发生了电化学反应。2 种腐蚀环境下腐蚀产物的

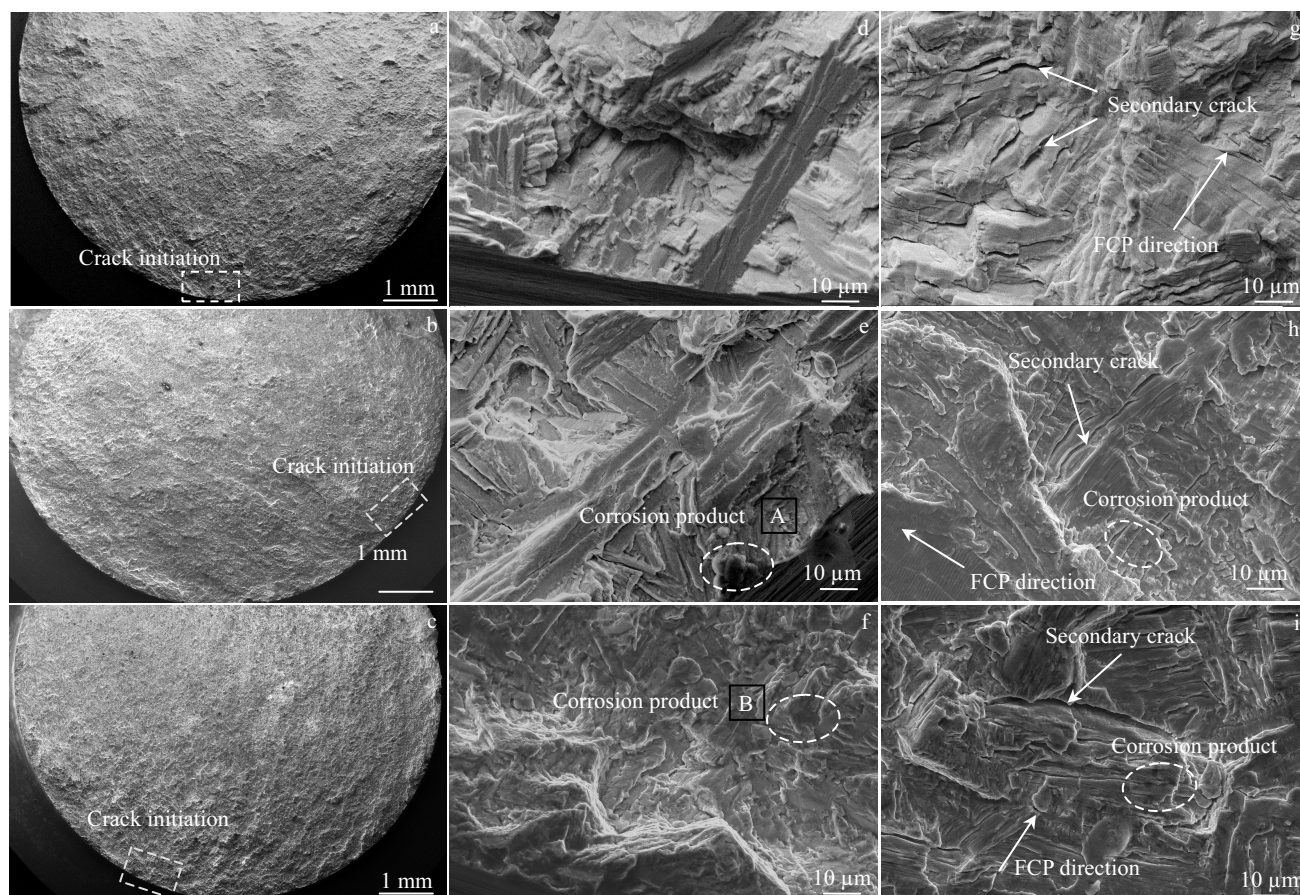


图 5 不同环境下缺口试样的断口形貌

Fig.5 Fracture morphologies of notched sample in lab air (a, d, g), water in fuel tank (b, e, h) and 3.5%NaCl aqueous (c, f, i): (a~c) macroscopic fracture morphologies, (d~f) fatigue source area, and (g~i) fatigue extension area

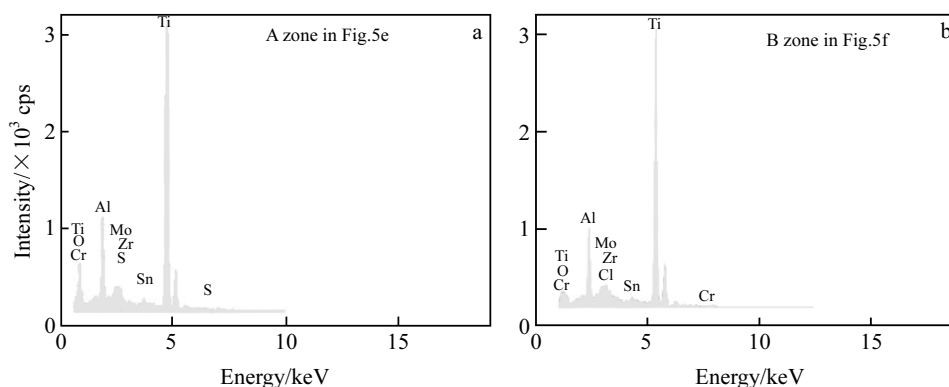


图 6 油箱积水环境和 3.5%NaCl 水溶液环境下腐蚀产物能谱分析

Fig.6 EDS spectra of corrosion product in water in fuel tank environment (a) and 3.5%NaCl aqueous solution environment (b)

生成加速了裂纹的萌生, 从而导致腐蚀环境下疲劳裂纹萌生寿命较空气环境下更低, 而 3.5%NaCl 水溶液环境下, 电化学腐蚀速率更快, 腐蚀产物更多, 所以裂纹萌生寿命最低。

2.4 腐蚀环境下裂纹扩展机理分析

裂纹萌生一段时间后, 在拉应力作用下, 裂纹每张开闭合一次, 裂纹尖端重新锐化, 导致裂纹发生亚稳临界扩展, 留下一条疲劳辉纹, 一条辉纹代表一次循环扩

展。图 5g 为室温空气环境下的裂纹扩展 (FCP) 区, 观察发现大量的疲劳辉纹, 沿着疲劳辉纹方向分布着少量二次裂纹, 这类裂纹具有区域性, 扩展范围较短且深度较小, 主要是由晶体界面受到与裂纹扩展方向垂直的剪切撕裂应力形成的; 垂直于疲劳辉纹方向分布着较多的二次裂纹, 这类裂纹是在主裂纹扩展受到大的阻力产生分支扩展造成的, 在与主裂纹垂直方向上向下扩展很深, 释放了主裂纹尖端应力, 消耗应变能, 降低裂纹扩展速率, 一定程度上提高了疲劳寿命。图 5h 为油箱积水环境下的裂纹扩展区, 由图可见二次裂纹少于室温空气环境且沿主裂纹方向分布着少量腐蚀产物, 因腐蚀加速裂纹的扩展, 所以裂纹扩展寿命低于室温空气环境, 且可以看出油箱积水环境中 2 条疲劳辉纹间距大于室温空气环境疲劳辉纹间距, 可反推出室温空气环境下裂纹扩展速率低于油箱积水环境。图 5i 为 3.5%NaCl 水溶液环境下的裂纹扩展区, 可观察到有较多的腐蚀产物, 推断出在此区间发生了较为强烈的电化学反应, 这是导致裂纹扩展速度加快的主要原因, 由 2 条疲劳辉纹之间的距离可以看出 3.5%NaCl 水溶液环境下裂纹扩展区寿命低于另 2 种环境。

3 结 论

1) 当疲劳寿命为 5×10^5 次循环时, 光滑试样的循环应力可达到 740 MPa, 而缺口试样循环应力仅为 350 MPa。由此可见, 相同疲劳寿命下缺口对试验件的循环应力影响很大, 使循环应力下降了 52.7%。

2) 相同环境下, 随着应力降低, 合金疲劳寿命逐渐增加。同等应力下, 不同环境下含缺口试验件的疲劳寿命由高到低依次是: 室温空气, 油箱积水, 3.5%NaCl 水溶液。

3) 当疲劳寿命为 5×10^5 次循环时, 缺口试样在油箱积水环境下的循环应力为 320 MPa, 在 3.5%NaCl 水溶液环境下的循环应力为 310 MPa, 2 种腐蚀环境下的循环应力降低比 (RRCS) 值分别为 8.5% 和 11.4%。

4) 在腐蚀环境下, 油箱积水中硫离子与 3.5%NaCl 水溶液中氯离子均与钛原子发生电化学反应, 产生腐蚀产物, 加速了裂纹的萌生与扩展。电化学反应是腐蚀环境下疲劳寿命变低的主要因素。3.5%NaCl 水溶液环境中氯离子浓度较高, 所以寿命最低。

参考文献 References

[1] Peters M, Kumpfert J, Ward C H *et al. Advanced Engineering*

Materials[J], 2003, 5(6): 419

[2] Cui Chunxiang, Hu Baomin, Zhao Lichen *et al. Materials and Design*[J], 2011, 32(3): 1684

[3] Song Jingwen(宋静雯), Tan Changsheng(谭长生), Sun Qiaoyan(孙巧艳) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2019, 48(4): 1260

[4] Hou Zhimin, Zhao Yongqing, Zeng Weidong *et al. Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2017, 46(8): 2087

[5] Kumar J, Punnose S, Mukhopadhyay C K *et al. Research in Nondestructive Evaluation*[J], 2012, 23(1): 17

[6] Tian Wei(田 伟), Fu Yu(伏 宇), Zhong Yan(钟 燕) *et al. Transactions of Materials and Heat Treatment*(材料热处理学报)[J], 2016, 37(11): 68

[7] Wang Yang(王 洋), Zhang Shuquan(张述泉), Liu Changmeng(刘长猛) *et al. Heat Treatment of Metals*(金属热处理)[J], 2013, 38(5): 10

[8] Cao Rui(曹 睿), Lei Mingxia(雷明霞), Chen Jianhong(陈剑虹) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2008, 37(7): 1257

[9] Wang Xin, Zhang Tao, Huang Zhaozhui *et al. Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2018, 47(6): 1668

[10] Yang Wentao(杨文涛), Long Xiaoqing(隆小庆). *General Corrosion Control*(全面腐蚀控制)[J], 2008(2): 42

[11] Abolikhina E V, Molyar A G. *Materials Science*[J], 2003, 39(6): 889

[12] Bao Juncheng(包俊成), Zhao Jie(赵 捷), Wang Zhiqi(王志奇) *et al. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*(中国腐蚀与防护学报)[J], 2010, 30(4): 313

[13] Han Peng, Mao Zhiyong, Yu Wei *et al. Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2013, 42(S2): 213

[14] Azevedo T F, De Andrade C E C, Dos Santos S V *et al. Materials & Design*[J], 2015, 85: 607

[15] Zhou Libo, Yuan Tiechui, Tang Jianzhong *et al. Optics and Laser Technology*[J], 2019, 119: 105 625

[16] Ali N, Fulazzaky M A, Mustapa M S *et al. International Journal of Fatigue*[J], 2014, 61: 184

[17] Yu Zhongliang(虞忠良), Zhao Yongqing(赵永庆), Zhou Lian(周 廉) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2007, 36(9): 1523

[18] Srivatsan S, Sudarshan T S. *Journal of Materials Science*[J], 1988, 23(5): 1521

Analysis of Corrosion Fatigue Properties of Notched TC21 Titanium Alloy

Hui Li^{1,2}, Zhao Yongsheng¹, Zhou Song¹, An Jinlan², Wang Lei²

(1. School of Mechanical and Electrical Engineering, Shenyang Aerospace University, Shenyang 110136, China)

(2. Key Laboratory of Fundamental Science for National Defense of Aeronautical Digital Manufacturing Process, Shenyang Aerospace University, Shenyang 110136, China)

Abstract: The fatigue properties and fracture mechanism of TC21 titanium alloy notched specimens in two kinds of corrosive environments (water in fuel tank, 3.5% NaCl aqueous solution) and room temperature air environment were studied. Their fatigue properties were compared with those of smooth samples in the room temperature air environment. The results show that when the fatigue life of both samples reaches 5×10^5 cycles, the cyclic stress value of the notched sample is 52.7% lower than that of the smooth sample. As the stress decreases in the same environment, the fatigue life of the alloy increases. Under the same stress conditions, the alloy has the lowest fatigue life in salt water environment, and that in the water in fuel tank environment follows. The fatigue life of TC21 alloy is the highest in room temperature air. When the stress is low, the difference is more significant. In the corrosive environment, the ions in the solution react with the metal atoms electrochemically, which accelerates the initiation and expansion of the crack. The concentration of ions in the 3.5% NaCl aqueous solution is larger and the electrochemical reaction is more intense.

Key words: TC21 titanium alloy; corrosive environment; fatigue; notch; electrochemical

Corresponding author: Zhou Song, Ph. D., Lecturer, School of Mechanical and Electrical Engineering, Shenyang Aerospace University, Shenyang 110136, P. R. China, Tel: 0086-24-89728640, E-mail: zhousong23@163.com