

模拟深水压力对低成本钛合金板管材应力腐蚀敏感性的影响

朱玉辉¹, 杨胜利^{1,2}, 党恒耀¹, 江恬恬¹, 高福洋^{1,2}, 刘千里^{1,2}, 吕逸帆^{1,2}

(1. 中国船舶集团有限公司第七二五研究所, 河南 洛阳 471023; 2. 海洋腐蚀与防护全国重点实验室, 河南 洛阳 471023)

摘 要:采用高压釜测试系统开展低成本 Ti6411 板材和 Ti52 管材及船用 TC4 ELI 和 Ti80 合金模拟深水环境压力 (7.5 MPa) 作用下的慢应变拉伸应力腐蚀试验, 腐蚀介质为 3.5% NaCl 溶液和干燥空气, 应变速率分别采用 10^{-5} 、 10^{-6} /s 和 10^{-7} /s, 获取拉伸强度、断后延伸率和应力腐蚀敏感性指数 (I_{SSRT}) 等参数, 同时结合 OM、SEM 等方式观察原始组织与断口形貌, 从而阐明低成本钛合金板管材在模拟深水压力作用下的应力腐蚀行为及其失效机制。结果表明: 四种钛合金材料的应力腐蚀最佳应变速率在 $10^{-5} \sim 10^{-6}$ /s 内, 其中 Ti6411 板材在 10^{-5} /s 和 10^{-6} /s 两种条件下, I_{SSRT} 数值分别为 10.0% 和 9.1%, 具有较为明显的应力腐蚀敏感性, 而 Ti52 管材、TC4 ELI 和 Ti80 合金的最大 I_{SSRT} 值均低于 5%, 应力腐蚀敏感性不明显。片层状 Ti6411 板材组织特征易产生应力集中效应, 导致准解离断裂, 断口表面存在黑色腐蚀产物, 氧化膜破裂、选择性阳极溶解和氢脆机制共同主导模拟深水环境应力腐蚀现象, 施加的恒定压力活化 Cl^- , 加速穿透氧化膜, 从而破坏氧化膜稳定性, 增加 H 含量聚合形成氢气, 拉应力加载和内部氢压耦合作用可降低材料耐腐蚀性。

关键词:低成本钛合金; 深水压力; 应力腐蚀敏感性

中图分类号: TF044

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2025)05-0177-07

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2025.05.019

开放科学 (资源服务) 标识码 (OSID):



听语音
聊科研
与作者互动

Effect of hydrostatic pressure on stress corrosion susceptibility of low-cost titanium alloy plates and tubes

ZHU Yuhui¹, YANG Shengli^{1,2}, DANG Hengyao¹, JIANG Tiantian¹, GAO Fuyang^{1,2},
LIU Qianli^{1,2}, LÜ Yifan^{1,2}

(1. Luoyang Ship Materials Research Institute, Luoyang 471023, Henan, China; 2. National Key Laboratory of Marine Corrosion and Protection, Luoyang 471023, Henan, China)

Abstract: This paper investigates the stress corrosion cracking (SCC) susceptibility of low-cost Ti6411 plate, Ti52 tube, marine TC4 ELI, and Ti80 alloys under simulated deep-water environment pressure using a high-pressure autoclave testing system. Slow-strain-rate tests (10^{-5} , 10^{-6} /s, and 10^{-7} /s) were exposed to 3.5% NaCl solution and dry air with a hydrostatic pressure of 7.5 MPa. The tensile parameters and stress corrosion susceptibility index (I_{SSRT}) were obtained. Furthermore, the microstructures and fracture features have been observed to elucidate the stress corrosion behavior and failure mechanisms of low-cost titanium alloy plates and tubes using OM and SEM under simulated deep-water pressure. The results indicated that the optimal strain rate is within 10^{-5} /s and 10^{-6} /s. Specifically, the I_{SSRT} values of Ti6411 plate are 10.0% and 9.1% with strain rates of 10^{-5} /s and 10^{-6} /s, respectively. A notable stress

收稿日期: 2025-03-03; 修回日期: 2025-03-31; 接受日期: 2025-04-14

基金项目: 国家重点研发计划 (2022YFB3705605); 国防基础科研计划资助 (JCKY2023206A002)。

作者简介: 朱玉辉, 男, 1993 年生, 博士, 工程师, 主要从事船用钛合金制备与应用研究, E-mail: yhzhu725@163.com.cn。

corrosion susceptibility was obtained. In contrast, all I_{SSRT} values of Ti52 tube, TC4 ELI, and Ti80 alloys were below 5%, indicating no significant stress corrosion susceptibility. Particularly, Ti6411 plate with lamellar microstructure is sensitive to stress concentration effects and exhibits quasi-cleavage fracture. Some black corrosion products can be observed on the fracture morphologies. It is believed that the corrosion mechanisms were coupled effects of selective anodic dissolution and hydrogen embrittlement. Hydrostatic pressure can promote Cl⁻ to weaken the passive film and increase hydrogen content. As a result, both of the tensile loading and internal hydrogen pressure reduce the corrosion resistance of the titanium alloys.

Key words: low-cost titanium alloys, hydrostatic pressure, stress corrosion cracking susceptibility

0 引言

钛及钛合金比强度高、耐腐蚀性能优异、合金密度仅为钢的 60% 左右,可作为轻质结构材料有效实现船海设备减重目标,因此,钛及钛合金在海洋工程领域应用比重不断增加,正在逐步替代钢成为船海设备主结构材料^[1-3]。但是,原材料制备、加工等原因导致生产成本较高以及低成本钛合金关键性能在海洋环境考核评价体系不健全等原因制约着钛及钛合金更加广泛的海洋工程化应用^[3-4]。目前,钛及钛合金在表层海水中的应力腐蚀行为与失效机理日臻完善,但在深水领域应用则面临着海水流动冲刷、高压、低温等多重因素考验,基础研究依旧薄弱^[5-6]。一般认为,海洋环境下单一或者多重因素耦合作用将会更大幅度降低钛合金氧化膜稳定性,从而增加局部应力腐蚀开裂的风险^[7-8]。因此,开展模拟深水条件下低成本钛合金应力腐蚀开裂行为及其失效机理研究,有助于构建海洋环境钛合金应力腐蚀试验技术,从而有效预防工程应用风险和保证船海设备使用安全性^[6]。

随着钛合金在海洋领域应用深度和广度的不断增加,探索钛合金材料在深水环境下的应力腐蚀规律及机制愈加紧迫。Ti-6Al-4V(牌号为 TC4)是一种可用作深潜器耐压球壳的典型 $\alpha+\beta$ 型双相钛合金,综合性能优越,行业用量占比可以达到 50% 以上^[9]。通常,部分新型钛合金成分设计会以 TC4 合金为基础并结合后处理工艺,从而同步实现组织与性能调控,如通过降低间隙 Fe、N、H 和 O 含量改进而来的高强 TC4 ELI 合金,在保持 $\alpha+\beta$ 型组织状态的基础上,牺牲有限强度而显著提高韧塑性,使其更加适合海洋工程及船舶结构^[10-11]。除此之外, Ti-6Al-3Nb-2Zr-Mo 合金(牌号为 TA31 或称为 Ti80 合金)是另一种海船用近 α 型钛合金,其微观组织稳定,冲击和断裂韧性优良,可焊性较好,但同样缺乏深水环境层面应用性能数据及理论积累^[2]。慢应变速率应力腐蚀试验(Slow-strain-rate tests)可研究材

料在极低恒应变速率 and 高温、高压及腐蚀介质等接近真实海洋环境条件下的力学性能和应力腐蚀开裂行为,从而有效揭示应力与腐蚀介质耦合作用下的充分交互机制^[12]。基于此,开展低成本 Ti6411(Ti-6Al-4V-Cr-Fe)板材和 Ti52(Ti-5.5Al-2.5V-1.5Cr-1.5Mo-Zr-0.5Fe)管材在模拟深水环境下的应力腐蚀敏感性研究,对比分析 TC4 ELI 和 Ti80 合金慢应变速率应力腐蚀特征,从而阐明深水压力、应变速率、腐蚀介质及微观组织等多因素耦合作用机制,有助于推动低成本钛合金在海洋领域的工程化应用。

1 试验条件及方法

1.1 试验条件

针对低成本 Ti6411 板材和 Ti52 管材及船用 TC4 ELI 合金和 Ti80 合金开展模拟深水压力 and 不同应变速率(10^{-5} , 10^{-6} /s 和 10^{-7} /s)条件下的应力腐蚀试验,取样位置统一为板材或者管材距表层 5~10 mm 边缘处,腐蚀介质分别为 3.5%NaCl 溶液和干燥空气,按照 GB/T15970.7-2017 标准共计进行 24 组试验,每种试验条件下至少开展 3 次平行试验以减少误差和数据波动。

1.2 试验过程

首先使用乙醇溶液对试样表面油污进行除油处理,冷风吹干,然后将试样安装在试验机上,惰性环境为干燥空气环境,当试验环境条件达到指定温度和压力等数值后,启动系统开始慢应变速率拉伸应力腐蚀试验(简称:SSRT)。试样断裂失效后,通过强塑性指标的衰减程度计算应力腐蚀敏感性因子(I_{SSRT})以评估材料的耐环境应力腐蚀性能大小,计算公式如(1)所示, I_{SSRT} 数值从 0 到 1 表示材料应力腐蚀敏感性逐渐增加。

$$I_{SSRT} = 1 - \frac{R_m(\text{腐蚀条件})(1 + A(\text{腐蚀条件}))}{R_m(\text{惰性环境})(1 + A(\text{惰性环境}))} \quad (1)$$

其中, R_m 和 A 分别为腐蚀条件和惰性环境下试样的抗拉强度(MPa)和断后延伸率(%)。

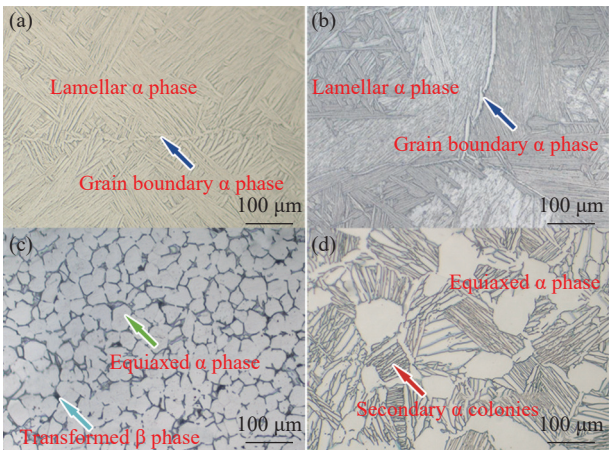
1.3 表征方法

制备金相试样并通过 ZEISS Axio Observer 7m 金相显微镜(OM)观察 Ti6411 板材和 Ti52 管材及 TC4 ELI 和 Ti80 合金不同放大倍数下的微观组织特征。拉伸试样采用精加工处理实现表面光滑无裂纹, 试验完成后使用乙醇溶液及时清理试样断口处的 NaCl 溶液残留及杂质物, 然后用烘箱烘干, 保持断口位置干燥无污染, 随即使用 Philips Quanta650 FEG 型扫描电子显微镜(SEM)进行断口形貌分析。

2 结果与讨论

2.1 微观组织

为建立组织与性能间的对应关系, 使用 OM 观察四种钛合金材料的原始金相组织特征, 如图 1 所示, 衬度较亮的区域为 α 相, 而环绕 α 相周围衬度较暗的区域为 β 相。可以发现, Ti6411 板材为片层状的近网篮组织特征, 含有少量不连续晶界 α 相, 片层 α 相细小, Ti52 管材则为魏氏组织特征, 存在明显的连续晶界 α 相, 原始 β 晶粒内部存在次生片层状 α 相。TC4 ELI 合金为典型的等轴组织, 含有较高含量初生 α 相和少量 β 相转变基体, Ti80 合金则为典型的双态组织, 包含初生 α 相和含片层 α 相的 β 转变组织, α 集束各向异性突出, 片层 α 相较为宽厚。



(a) Ti6411; (b) Ti52; (c) TC4 ELI; (d) Ti80
图 1 不同试验条件下钛合金原始微观组织

Fig. 1 Initial microstructures of titanium alloys under different conditions

2.2 拉伸性能

获取 Ti6411 板材、Ti52 管材、TC4 ELI 合金和 Ti80 合金材料共计 24 组试样在不同试验条件下的拉伸性能参数并按照公式(1)计算 I_{SSRT} 数值, 结果如表 1 所示。可以看出, Ti6411 板材在腐蚀条件下的屈服强度、抗拉强度和断后延伸率等指标比值

与惰性环境条件下试验的相应指标比值相比较均出现不同程度的衰减, 尤其较高应变速率($10^{-5}/s$)和中间应变速率($10^{-6}/s$)两种条件下, 下降程度比较显著, 且 I_{SSRT} 数值相对其余钛合金材料数值明显偏高, 分别达到 10.0% 和 9.1%, 这表明 Ti6411 板材对应力腐蚀较为敏感的应变速率区间为 $10^{-5} \sim 10^{-6}/s$, 且片层状微观组织类型、恒定压力和腐蚀介质可能在慢应变拉伸失效过程起到一定促进作用。与之相比, Ti52 管材、TC4 ELI 和 Ti80 三种钛合金材料在不同应变速率条件下最大的 I_{SSRT} 数值均未超过 5%, 表明了这三种钛合金材料并不具有明显的应力腐蚀敏感性, 但是相比较而言, 三种钛合金材料同样在 $10^{-5} \sim 10^{-6}/s$ 区间内出现了拉伸性能指标不同程度衰减的情况, 其中 Ti52 管材在高应变速率条件下应力腐蚀显著, 而 TC4 ELI 和 Ti80 合金则在中间应变速率条件下出现 R_m 和 A 的较大幅度降低。因此, 四种钛合金材料的应力腐蚀最佳应变速率均在 $10^{-5} \sim 10^{-6}/s$ 范围内, 而 Ti6411 板材的应力腐蚀敏感性最为明显, 其余三种材料则在模拟海洋环境条件下具有较好的抗应力腐蚀能力。

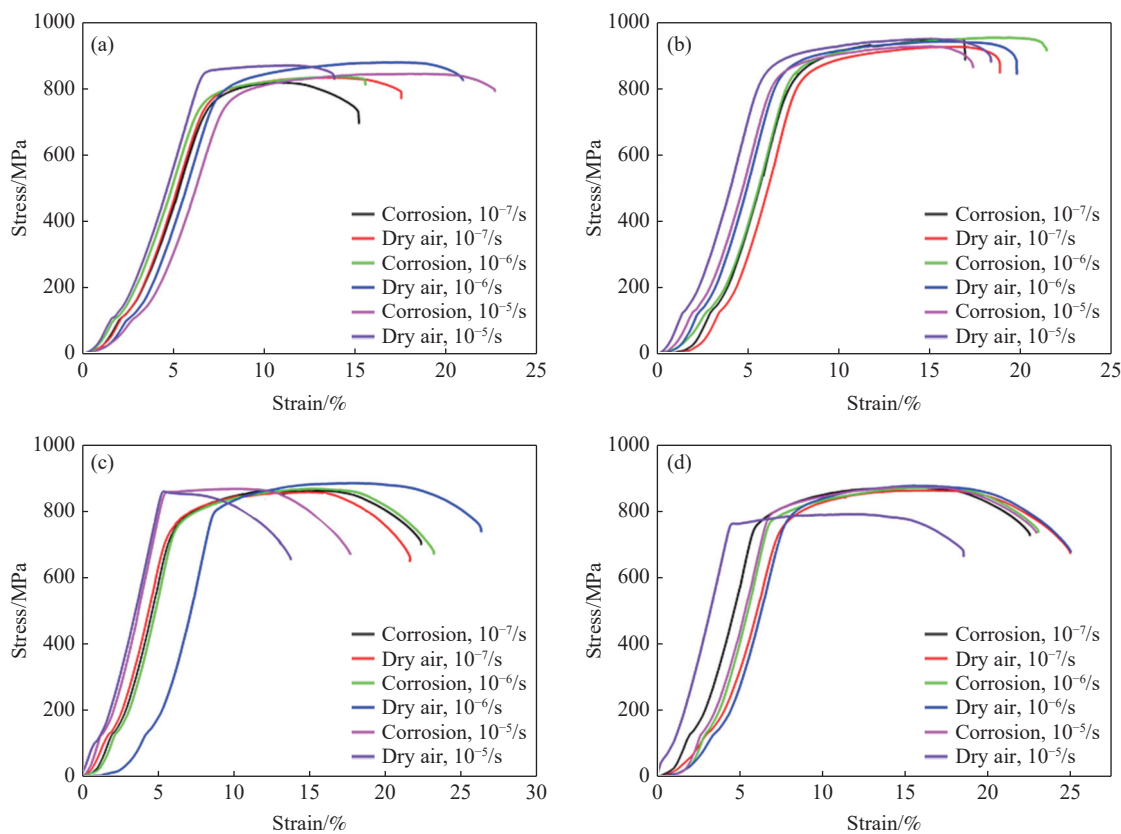
表 1 不同试验条件下钛合金拉伸性能(平均值)
Table 1 Slow-strain-rate tensile properties of titanium alloys under different test conditions (average value)

Materials	Conditions× $10^7/(s^{-1})$	$R_{m(corrosion)}/$ $R_{m(Dry\ air)}$	$A_{m(corrosion)}/$ $A_{m(Dry\ air)}$	I_{SSRT}
Ti6411	1	98.2	86.9	3.7
	10	95.3	74.2	9.1
	100	97.0	61.1	10.0
Ti52	1	103.0	89.9	-1.4
	10	101.0	108.1	-2.3
	100	97.7	94.5	3.2
TC4 ELI	1	100.6	101.8	-1.0
	10	98.0	88.2	4.4
	100	100.9	136.2	-5.1
Ti80	1	100.7	90.0	1.3
	10	98.9	92.0	2.7
	100	109.9	123.8	-14

进一步观察恒定压力作用下四种钛合金材料在不同应变速率和腐蚀条件下的拉伸应力-应变曲线特征, 如图 2 所示。可以看出, 相同应变速率条件下, Ti52 管材、TC4 ELI 合金和 Ti80 合金在腐蚀环境条件下的应力-应变曲线与干燥空气条件下的曲线重合度较好, 其中 Ti52 管材和 Ti80 TC4 ELI 合金在不同应变速率条件下曲线的重合度无明显改变, 而 TC4 ELI 合金出现了随着应变速率增加而断后延伸率逐渐降低的情况, 尽管由于试验误差的影响, 存在部分曲线偏离, 但是针对特定条件下拉伸应力-应变曲线总体变化特征而言, 这三种钛合金材料在

规定应变速率下对应力腐蚀敏感性不显著,均具有较好的抗应力腐蚀能力。相比之下,Ti6411 板材拉伸性能随着应变速率的增加,断后延伸率明显下降,

表明了其具有较高的应力腐蚀敏感性,这主要是由于恒定压力促进 3.5%NaCl 溶液中 Cl^- 破坏氧化膜稳定性,从而加速应力腐蚀开裂。



(a) Ti6411; (b) Ti52; (c) TC4 ELI; (d) Ti80

图 2 不同试验条件下的拉伸应力-应变曲线

Fig. 2 Tensile curves under different conditions

2.3 断口形貌

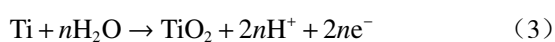
当慢应变速率为 $1 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ 时,四种钛合金材料的拉伸应变-应变曲线变化趋势相对明显,因此可以使用 SEM 观察该条件下断裂失效后的试样断口形貌特征,从而初步分析诱导应力腐蚀开裂的主要原因以及微观组织和腐蚀环境等因素对其应力腐蚀开裂行为的潜在影响机制,断口形貌结果如图 3 所示。可以发现, Ti6411 板材和 Ti52 管材试样断裂失效后无明显的颈缩现象,呈现出脆性断裂特征。而 TC4 ELI 合金和 Ti80 合金试样均出现了不同程度的颈缩现象,表明两者均具备相对较好的韧性。除此之外, Ti6411 板材和 Ti52 管材试样断口形貌相对平坦,表面除了局部存在小尺寸等轴浅韧窝外,还可以观察到二次裂纹和大量的解理小刻面特征,表明了 Ti6411 板材和 Ti52 管材试样的失效方式为解理断裂模式,同时在腐蚀环境条件下, Ti6411 板材试样断口处还产生一定数量的颗粒状黑色腐蚀

产物, Ti52 管材试样断口处的腐蚀产物数量则相对较少,这表明在慢应变拉伸应力腐蚀过程中, Ti6411 板材试样在外力作用下同时发生了相对剧烈的应力腐蚀现象,外部拉伸应力加载和腐蚀行为的耦合作用机制共同导致了试样的最终断裂失效, Ti52 管材试样在失效过程中外部应力加载则起主导作用,腐蚀行为的耦合作用程度相对较低,表明其具有相对较好的抗应力腐蚀敏感性。与之相比, TC4 ELI 和 Ti80 合金试样断后表面状态相对粗糙,断口位置出现大量等轴状深韧窝,表明其在腐蚀环境条件下的试验断裂消耗较多能量,断裂模式均以韧性断裂为主,且腐蚀产物数量较少,腐蚀行为的耦合作用程度有限,应力腐蚀敏感性不明显,该分析结果与拉伸性能数据相一致。

2.4 腐蚀机制

钛合金具有良好的耐腐蚀特性,主要原因是钛合金表面容易生成致密的氧化膜,且氧化膜在受到

破坏时可立即修复,因此能够有效地阻碍腐蚀产物对基体的侵蚀^[6]。慢应变拉伸过程相对漫长,致使试样需要长时间暴露在腐蚀介质中,应变速率选择适当可以很好地反映出材料抗应力腐蚀能力,过快或过慢的应变速率都将可能导致只有单一因素(如压力、腐蚀介质、加载应力和组织特征等)在试样断裂失效过程中占据主导地位,从而无法真实地模拟深水环境以及揭示多因素耦合作用下的应力腐蚀失效机制^[5-6,8]。一般认为,海洋表层应力腐蚀影响因素较少,深水环境条件下压力的存在可能导致 Cl^- 活性增加,从而使其更加容易渗透到氧化膜中,转化成水溶性氯化物,最终击穿破坏氧化膜,导致钛合金基体完全暴露在腐蚀介质中,裂纹尖端位置新氧化膜生成速度低于腐蚀介质侵蚀破坏氧化膜速度,从而加速了材料失效过程^[4,8,13]。除此之外,应力腐蚀过程还与微观组织类型存在一定程度相关性,其中钛合金中密排六方结构(hcp)的 α 相滑移系数数量较少,为应力腐蚀敏感相,其耐腐蚀性在很大程度上与其含量、形貌、尺寸等因素有关,而体心立方结构(bcc)的 β 相滑移系数数量较多,对应力腐蚀相对不敏感^[11,14]。因此 β 相含量越高,钛合金应力腐蚀抗力越高,而微裂纹起源通常在 α 相和 β 相界面,然后穿过 α 相后沿 α/β 界面生长^[1-2,15]。除此之外,常见的应力腐蚀形式包括选择性阳极溶解和氢脆机制,但在模拟深水环境下,多种因素影响材料应力腐蚀行为,因此潜在的腐蚀机制也相对复杂,失效可能是这两种主导腐蚀机制耦合作用的结果。慢应变速率拉伸过程将首先发生应力腐蚀形核,主要类型是选择性阳极溶解,深水环境恒定压力活化高浓度 Cl^- ,加速氧化膜的击穿破裂与基体侵蚀,在外力加载条件下,片层状组织更容易在应力集中作用下出现孔洞并逐渐聚合形成微裂纹,导致钛合金基体发生阳极溶解,析出 H,形成 TiH_2 化合物,具体的化学反应式如式(2)~(5)所示^[6,11,16]。



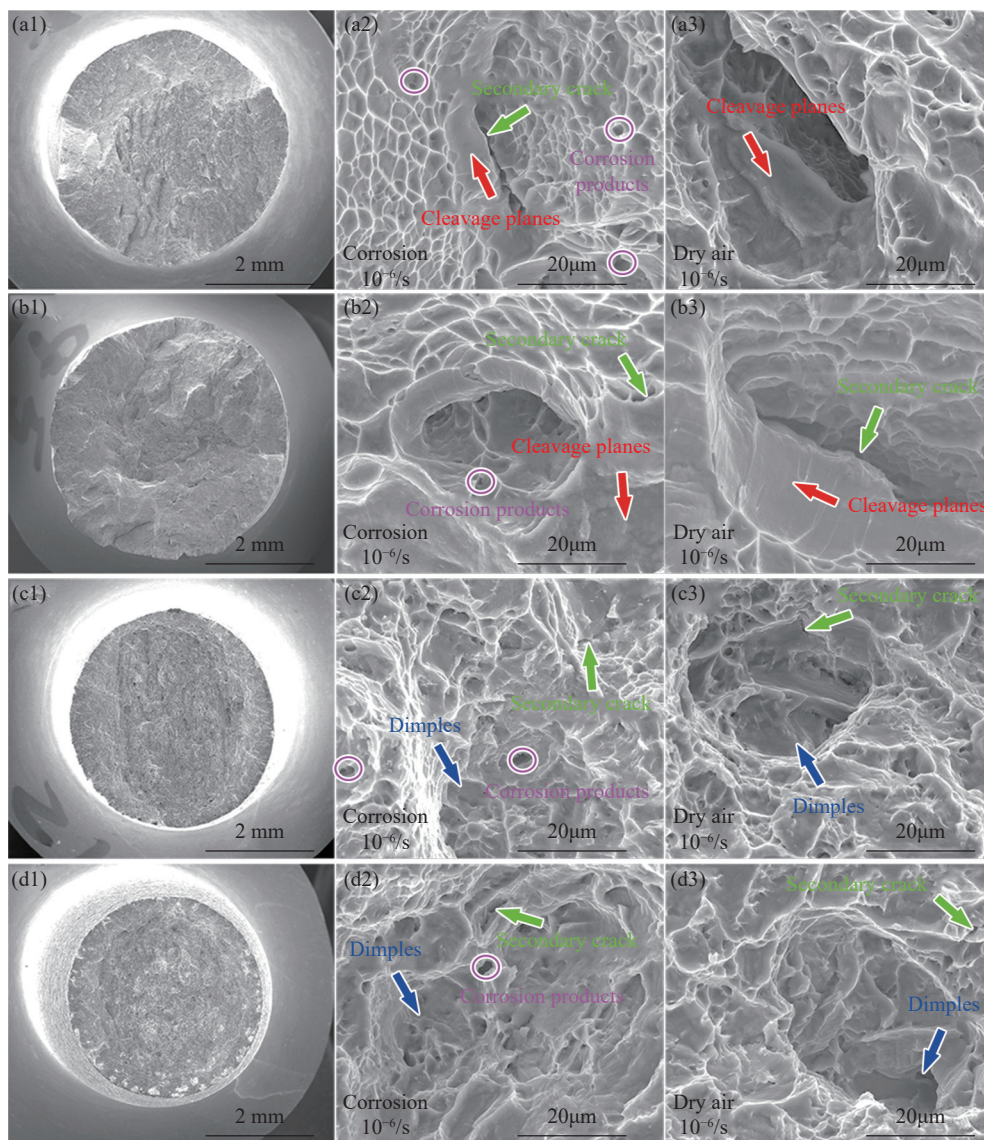
随着化学反应的不断进行, Ti^{2+} 局部水解使阳极区域的 pH 降到足够低,同时为保持溶液中性,高浓度 Cl^- 迁移至阳极区域并降低金属电位,生成更大含量 H,应力腐蚀开裂转化为氢脆机制主导,阳极进一步发生溶解和酸化,析氢反应驱动力增加,从而抑制氧化膜自愈和促进微裂纹持续扩展直至断裂失效^[4,13,16]。除此之外, H 含量增加还将弱化金属原子

间的键合力和促进局部塑性变形,并通过位错的滑移形成解理裂纹核心, H 与位错相互作用可导致位错运动并快速塞积于 α/β 界面,增加应力集中现象,而聚集形成的氢气将在裂纹内部形成巨大氢压,外部加载拉应力协同内部氢气压导致塑性变形过量空位聚集形成微孔洞,致使裂纹发生解离或沿晶延伸,增加局部剪切不稳定,从而加速应力腐蚀开裂,降低了钛合金材料的耐蚀性^[6-7,16]。

针对不同组织状态钛合金在腐蚀介质和慢应变拉伸条件下的应力腐蚀敏感性差异,重点分析 Ti6411 板材应力腐蚀敏感性的内在机理及腐蚀机制,可以评估现阶段低成本钛合金工程化应用前景并指导未来发展方向,也提供了宝贵的数据和理论积累。根据试验结果,影响应力腐蚀敏感性的主要因素包括组织因素、应变速率和腐蚀介质。图 2 展示了四种钛合金材料的组织状态,其中 TC4 ELI 和 Ti80 合金分别为典型的等轴组织和双态组织,均存在一定含量初生 α 相,尺寸较大,裂纹在萌生和扩展阶段穿过初生 α 相将引起剧烈的塑性变形,使材料保持良好的塑性变形能力,从而有效减轻 α/β 界面上的应力集中现象和减缓应变拉伸过程中裂纹的萌生,提高 TC4 ELI 和 Ti80 合金塑性和抗应力腐蚀开裂能力。与之相比, Ti6411 板材和 Ti52 管材微观组织主要呈现片层状特征,主要包含片层 α 相和晶界 α 相两种类型,尤其 Ti6411 板材的 α 相更加细小且数量多,分布状态不均匀,存在不连续晶界 α 相,取向差异性较大,塑性协调变形能力差,从而导致片层 α 相和基体 β 相之间存在较大的应力集中,致使裂纹尖端更加容易沿着片层 α 相的宽面进行扩展并发生剧烈的扭折变形,呈现出一定的脆性特征与高应变敏感性,这是诱导 Ti6411 板材应力腐蚀开裂的组织因素。除此之外,从应变速率和腐蚀介质角度分析,在较低应变速率($10^{-7}/\text{s}$)条件下,应力集中导致 Ti6411 板材形成的微裂纹扩展极其缓慢,裂纹尖端以腐蚀过程为主,钛合金基体溶解较为剧烈,应力加载无法确保与腐蚀介质的交互作用,因此材料失效过程与惰性空气中较为相似,未表现出明显的应力腐蚀敏感性,随着应变速率增加($10^{-6}/\text{s}$ 和 $10^{-5}/\text{s}$),缩短了 Cl^- 与钛合金基体的反应时间,裂纹尖端溶解速率相对减缓, H_2 生成且聚集形成内部压力,内外应力同步诱导裂纹的快速扩展,因此在应力和 Cl^- 耦合作用下,加速材料断裂失效,宏观上表现出较高的应力腐蚀敏感性,如图 2(a)(b) 所示,脆性特征如图 3(a)(b) 所示。而 TC4 ELI 和 Ti80 合金初生 α 相的协调变形能力较强,可以有效限制位错滑移运动并提高合金塑性,低应变速率($10^{-7}/\text{s}$)条件下,裂纹尖

端与腐蚀介质反应时间充足,钛合金基体溶解相对剧烈,材料失效以腐蚀过程为主,高应变速率($10^{-6}/s$ 和 $10^{-5}/s$)条件下裂纹尖端腐蚀反应不充分,阳极溶解速率也较为缓慢,生成的 H_2 得到及时释放,在腐蚀和内部氢压诱导裂纹开裂前,外部应力加载可促进裂纹快速扩展,材料失效过程将以应力加载为主,最终导致 TC4 ELI 和 Ti80 合金在不同应变速率腐蚀介质条件下与惰性空气条件下存在相似的失效行

为和较低的应力腐蚀敏感性,如图 2(c)(d) 所示,宏观断口形貌表现为韧性断裂特征,如图 3(c)(d) 所示。综上所述,片层组织可以提高强度,但是应力集中现象明显,从而增加钛合金在海洋领域的应力腐蚀敏感性,而等轴或双态组织则具备较好的耐海水腐蚀特性,因此开展钛合金组织调控不仅可以提高低成本钛合金对海洋环境适应性,还可以推动其更加广泛的工程化应用。



(a1)~(a3) Ti6411; (b1)~(b3) Ti52; (c1)~(c3) TC4 ELI; (d1)~(d3) Ti80

图 3 不同试验条件下的拉伸断口形貌特征

Fig. 3 Tensile fracture morphologies of titanium alloys under different conditions

3 结论

采用高压釜系统测试系统开展模拟深水压力(7.5 MPa, 3.5%NaCl)和不同应变速率(10^{-5} 、 $10^{-6}/s$ 及 $10^{-7}/s$)条件下的应力腐蚀敏感性研究,可以得到

如下主要结论:

1) Ti6411 板材、Ti52 管材和 TC4 ELI 合金、Ti80 合金的应力腐蚀最佳应变速率范围为 $10^{-5} \sim 10^{-6}/s$,除 Ti6411 板材以外,Ti52 管材、TC4 ELI 和

Ti80 合金的最大 I_{SSRT} 数值均低于 5%, 应力腐蚀敏感性不明显。

2) Ti6411 板材在 $10^{-5}/s$ 和 $10^{-6}/s$ 两种应变速率条件下, I_{SSRT} 数值分别为 9.1% 和 10.0%, 应力腐蚀敏感性明显。

3) 片层状组织增加应力集中容易导致过量空位聚合形成孔洞或微裂纹, Ti6411 板材和 Ti52 管材断口形貌存在准解离断裂特征并观察到较多含量腐蚀产物, 而 TC4 ELI 和 Ti80 合金韧性韧窝状特征

明显, 腐蚀产物含量较少。

4) 模拟深水环境条件下应力腐蚀机制包括氧化膜破裂、选择性阳极溶解和氢致开裂行为, 恒定压力活化 CI, 导致氧化膜不稳定性和裂纹尖端基体溶解, H 含量逐渐增加并聚合形成氢气, 外部拉应力加载和内部氢压耦合作用加速应力腐蚀开裂, 降低钛合金材料耐蚀性。

5) 调控等轴或双态组织可以降低低成本钛合金模拟深水条件下的应力腐蚀敏感性。

参考文献

- [1] ZHANG R Q, ZHAO Q Y, GUO D Z, *et al.* High impact toughness of CT20 alloy induced by multi-factor coupling[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2024, 192: 65-81.
- [2] LIU X H, WU C, HE W P, *et al.* Study on strengthening and toughening mechanisms of Ti80 alloy based on microstructure regulation[J]. *Development and application of materials*, 2024, 39(4): 28-37.
(刘向宏, 吴聪, 和卫平, 等. 基于显微组织调控的 Ti80 合金强韧化机理研究[J]. *材料开发与应用*, 2024, 39(4): 28-37.)
- [3] WU D, HAO M Y, ZHANG T L, *et al.* Heterostructures enhance simultaneously strength and ductility of a commercial titanium alloy[J]. *Acta Materialia*, 2023, 257: 119182.
- [4] YANG X W, LIN B, ZHANG H L, *et al.* Influence of stress on the corrosion behavior of Ti alloys: A review[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2024, 985: 173346.
- [5] ZHOU J L, LI X G, CHENG X Q, *et al.* Research progress on corrosion of metallic materials in deep sea environment[J]. *Corrosion Science and Protection Technology*, 2010, 22(1): 47-51.
(周建龙, 李晓刚, 程学群, 等. 深海环境下金属及合金材料腐蚀研究进展[J]. *腐蚀科学与防护技术*, 2010, 22(1): 47-51.)
- [6] LIU H C, FAN L, ZHANG H B, *et al.* Research progress of stress corrosion cracking of Ti-alloy in deep sea environments[J]. *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*, 2022, 42(2): 175-185.
(柳皓晨, 范林, 张海兵, 等. 钛合金深海应力腐蚀研究进展[J]. *中国腐蚀与防护学报*, 2022, 42(2): 175-185.)
- [7] LIU R, XIE Y S, JIN Y, *et al.* Stress corrosion cracking of the titanium alloys under hydrostatic pressure resulting from the degradation of passive films[J]. *Acta Materialia*, 2023, 252: 118946.
- [8] LIU J, LI X B, WANG J, Effect of hydrostatic pressure on the corrosion behaviors of two low alloy steels[J]. *Acta Metallurgica Sinica*. 2011, 47(6): 697-705.
(刘杰, 李相波, 王佳. 模拟深海压力对 2 种低合金钢腐蚀行为的影响[J]. *金属学报*, 2011, 47(6): 697-705.)
- [9] CHENG H X, LUO H, CHENG J, *et al.* Optimizing the corrosion resistance of additive manufacturing TC4 titanium alloy in proton exchange membrane water electrolysis anodic environment[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2024, 93: 753-769.
- [10] YIN Y C, SUN Z J, XUE D, *et al.* Effect of post heat treatment on the microstructure and properties of as-annealed TC4 ELI alloy[J]. *Iron Steel Vanadium Titanium*, 2024, 45(3): 55-64.
(尹艳超, 孙志杰, 薛达, 等. 后处理对退火态 TC4 ELI 合金显微组织与性能的影响[J]. *钢铁钒钛*, 2024, 45(3): 55-64.)
- [11] DONG Y C, HUANG S, WANG Y Y, *et al.* Stress corrosion cracking of TC4 ELI alloy with different microstructure in 3.5% NaCl solution[J]. *Materials Characterization*, 2022, 194: 112357.
- [12] DING Y, LÜ Y T, CHEN K, *et al.* Effects of microstructure on the stress corrosion cracking behavior of nickelaluminum bronze alloy in 3.5% NaCl solution[J]. *Materials Science & Engineering A*, 2018, 733: 361-373.
- [13] YAN L Y, ZHANG H Y, ZHANG S, *et al.* Influence of phase composition and stress on the corrosion behavior of metastable β titanium alloy Ti-5Mo-5V-6Cr-3Al in 15 wt% HCl solution[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2025, 1010: 177258.
- [14] WEN X M, HAO S, LIU S W, *et al.* Microstructure and corrosion behavior of Ti-10Mo-6Zr-4Sn-3Nb (Ti-B12) alloys as biomedical material in lactic acid-containing Hank's solution[J]. *International Journal of Electrochemical Science*, 2025, 20: 100974.
- [15] LIU X, ZHANG H Y, WANG S Y, *et al.* Effect of α phase on stress corrosion behavior of metastable β titanium alloy Ti-5.5Cr-5Al-4Nb-2Zr in 3.5wt% NaCl solution[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2025, 54(1): 209-217.
(刘璇, 张浩宇, 王圣元, 等. α 相对亚稳 β 钛合金 Ti-5.5Cr-5Al-4Nb-2Zr 在 3.5% NaCl 溶液中应力腐蚀行为的影响[J]. *稀有金属材料与工程*, 2025, 54(1): 209-217.)
- [16] SUN Z J, WANG Y. Research status and prospect of the stress-corrosion of titanium alloys[J]. *Development and application of materials*, 2020, 35(2): 94-100.
(孙志杰, 王洋. 钛合金应力腐蚀研究现状及展望[J]. *材料开发与应用*, 2020, 35(2): 94-100.)