

特约专栏

海洋环境下钛合金主要服役性能研究

董月成^{1,2}, 方志刚², 常 辉¹, 淡振华¹, 孙洋洋¹, 李兆峰³

(1. 南京工业大学材料科学与工程学院, 江苏 南京 211816)

(2. 中国人民解放军 92228 部队, 北京 100072)

(3. 中国船舶重工集团第七二五研究所, 河南 洛阳 471000)

摘 要: 随着我国海洋装备对高性能材料的需求越来越紧迫, 具有高比强度和优异耐腐蚀性能的钛合金受到越来越多的重视。然而, 由于缺乏海洋环境下钛合金的相关服役性能数据, 导致装备设计单位和应用单位选材困难, 极大限制了钛合金在我国海洋工程装备上的应用。针对钛合金在海洋环境下服役面临的主要失效形式: 压缩蠕变、低周疲劳和应力腐蚀, 研究了不同组织形貌对 TC4 ELI 钛合金相关服役性能的影响, 研究结果表明: TC4 ELI 钛合金网篮组织的压缩蠕变性能优于双态组织; 双态组织的低周疲劳性能优于魏氏组织; 魏氏组织的抗应力腐蚀性能优于双态组织。可见, 组织形貌对钛合金的服役性能具有重要影响, 应根据具体的服役工况进行选取。

关键词: 海洋装备; 钛合金; 组织; 压缩蠕变; 低周疲劳; 应力腐蚀

中图分类号: TG146. 23 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2020)03-0185-05

Service Performance of Titanium Alloy in Marine Environment

DONG Yuecheng^{1,2}, FANG Zhigang², CHANG Hui¹, DAN Zhenhua¹,
SUN Yangyang¹, LI Zhao Feng³

(1. College of Materials Science and Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 211816, China)

(2. Unit 92228 of the Chinese People's Liberation Army, Beijing 100072, China)

(3. Luoyang Ship Material Research Institute, Luoyang 471000, China)

Abstract: Titanium alloys, which possess high specific strength and excellent corrosion resistance, have received more and more attention, due to urgent demands of marine equipments for high-performance materials. However, application of titanium alloys is limited in our marine equipments due to absence of service performance data, our equipment design and application units are hesitated to choose materials type. In the present study, compressure creep, low cycle fatigue and stress corrosion property of TC4 ELI alloy with different microstructures were investigated. Results indicated that the basketweave microstructure possesses better compression creep behavior in comparison with duplex microstructure, the duplex microstructure possesses better low cycle fatigue property in comparison with Widmanstatten microstructure, and the Widmanstatten microstructure possesses better stress corrosion property in comparison with duplex microstructure. It can be seen that the microstructure has important effects on the service performance of titanium alloys, it should be selected according to the specific service conditions.

Key words: marine equipment; titanium alloy; microstructure; compression creep; low cycle fatigue; stress corrosion

收稿日期: 2019-09-17 修回日期: 2019-11-19

基金项目: 海洋装备用金属材料及其应用国家重点实验室开放
基金项目 (SKLMEA-K201807); 国家自然科学基金
重点项目 (51931008); 中国博士后科学基金项目资
助 (2017M623392)

第一作者: 董月成, 男, 1985 年生, 讲师, Email:

dongyuecheng@njtech.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.201909015

1 前 言

钛合金具有高比强度、优异耐腐蚀性能、耐高温和生物相容性好等优点, 在化工、航空、航天、生物医疗等领域应用广泛^[1-3]。相比而言, 钛合金在海洋工程领域用量偏少。据统计, 2018 年中国各应用领域钛加工材使用量所占比例中, 海洋工程仅占 4%, 船舶占 3%^[4],

远远低于美国、俄罗斯等海洋强国的钛应用水平。随着我国海洋装备朝着下潜深度更深、大吨位舰船、走向更远海域、高航速、高机动性、高负载、高隐身性、高防护能力、高在航率、低成本的方向发展^[5],对钛合金的需求也将越来越突出。然而,目前对海洋环境下钛合金压缩蠕变、低周疲劳和应力腐蚀等服役性能研究较少,导致装备设计单位和应用单位选材困难,极大限制了钛合金在我国海洋工程装备上的应用。Miller 等^[6]详细研究了组织、温度和应力水平对 Ti-6Al-2Nb-1Ta-0.8Mo 钛合金蠕变行为的影响,结果发现,当应力低于拉伸屈服强度,环境温度下的蠕变曲线会出现饱和现象,原始魏氏组织结构的蠕变应变最高。Tan 等^[7]研究了 TC21 合金等轴组织和片层组织的低周疲劳性能,并对疲劳机理进行了分析,结果表明:等轴组织比片层组织具有更高的强度、韧性和更长的疲劳寿命。Pilchak 等^[8]研究了 Ti-8Al-1Mo-1V 合金在 NaCl 溶液中的应力腐蚀开裂行为,发现该合金在开裂过程中会形成晶体学取向的刻面,并且在刻面上还存在与氢化物有关的局部塑性流动现象。我国对海洋环境下钛合金的服役失效研究,主要侧重于计算机模拟和装备结构设计等方面^[9-14],对于材料本身组织结构对服役性能影响的研究缺乏。TC4 ELI 合金具有优异的综合力学性能,被广泛地应用在石油化工、航空航天和船舶领域。本文针对 TC4 ELI 钛合金在海洋环境下服役面临的压缩蠕变、低周疲劳和应力腐蚀问题,研究了 TC4 ELI 钛合金不同组织状态对相关服役性能的影响,为该合金的应用提供相应的数据支撑。

2 实验

2.1 实验材料

本实验采用的钛合金为轧制态 TC4 ELI 合金板材,具体成分为(质量分数,%): Al 6.20, V 4.28, Fe 0.072, C 0.010, H 0.003, O 0.076, N 0.007, Ti 余量。经过差示扫描量热法测定该合金的 β 转变温度(T_β)为 953 °C。

2.2 实验方法

2.2.1 压缩蠕变

国内目前还缺乏压缩蠕变实验相关的试验设备和标准,本实验在南京工业大学自主设计的钛合金压缩蠕变实验平台上进行。加载应力分别为 695, 794, 843, 893 和 1092 MPa,实验时间为 1500 h。

2.2.2 低周疲劳

低周疲劳实验按照国标 GB/T 3075—2008《金属材料疲劳试验 轴向力控制方法》要求,在 MTS 370 电液伺服低周疲劳试验机上进行。实验采用对称循环载荷作用下的

应力控制,应力水平分别为 600, 650, 700 和 750 MPa,应力比 $r=-1$,实验采用的循环波形为梯形波,加载频率为 0.1 Hz,保载 2 s。以疲劳断裂为材料失效的判定依据。

2.2.3 应力腐蚀

按照 GB/T 21143—2014《金属材料 准静态断裂韧度的统一试验方法》要求,在 INSTRON1343 疲劳试验机上进行不同组织状态试样的延性断裂韧度 J_{IC} 测试,进而根据 J_{IC} 与平面应变断裂韧度 K_{IC} 的转化关系求得各试样的 K_{IC} 值。应力腐蚀实验参照 GB/T 15970.6—2007《金属和合金的腐蚀 应力腐蚀试验 第六部分:恒载荷或恒位移下预裂纹试样的制备和应用》要求进行,实验时间 1800 h。

3 结果与讨论

3.1 组织形貌

图 1 是 TC4 ELI 合金试样经过不同热处理工艺处理后的组织照片,图 1a 中组织由初生等轴 α 相+次生片状 α 相+晶间 β 相组成,呈现双态组织特征;图 1b 中组织由均匀交织的长条状 α 相组成,呈现网篮组织特征;图 1c 中组织为片状 α 相+晶界 α 相+晶间 β 相组成,原始 β 晶界完整,存在粗大集束,长而平直,呈现典型魏氏组织特征。

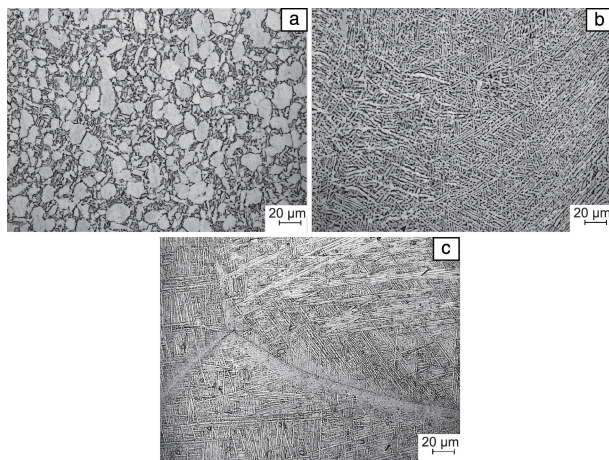


图 1 TC4 ELI 合金双态(a)、网篮(b)和魏氏(c)组织金相照片
Fig. 1 Metallographs of TC4 ELI alloys: (a) duplex, (b) basketweave, (c) Widmanstätten

3.2 压缩蠕变性能

图 2 是双态组织和网篮组织 TC4 ELI 合金在不同外加应力条件下的蠕变曲线,从图中可以看出:所有试样经过 1500 h 的压缩后,蠕变曲线表现为初始阶段和稳态阶段^[9],蠕变总变形量随着外加应力的增大而增大。在相同外加应力条件下,网篮组织的 TC4 ELI 的蠕变变形量要小于双态组织,且初始蠕变时间更长。从图 2 还可以

看到,合金的瞬时应变量在外加应力从 893 增至 1092 MPa 时发生了突增,初始蠕变量也急剧增大。

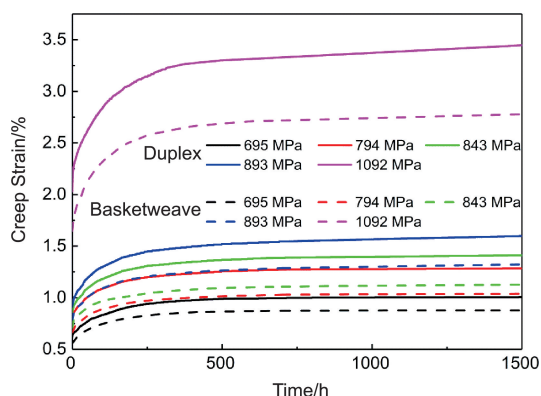


图2 双态组织和网篮组织 TC4 ELI 合金在不同外加应力下的蠕变曲线

Fig. 2 Creep curves of TC4 ELI alloys with duplex and basketweave microstructures under different stress level

图3是两种组织 TC4 ELI 合金的稳态蠕变速率随外加应力变化的关系曲线,可以看出在相同的外加应力状态下,双态组织的稳态压缩蠕变速率大于网篮组织的,说明TC4 ELI 双态组织稳态蠕变速率对外加应力的敏感性更强。双态组织和网篮组织的 TC4 ELI 合金在 794 MPa 外加应力条件下的稳态蠕变速率分别为 3.11×10^{-9} 和 $2.09 \times 10^{-9} \text{ s}^{-1}$; 当外加应力提高至 1092 MPa, 稳态蠕变速率也随之分别增大为 4.07×10^{-8} 和 $2.12 \times 10^{-8} \text{ s}^{-1}$, 此时双态组织的稳态蠕变速率为网篮组织的两倍,反映出网篮组织具有更好的室温抗压缩蠕变性能。

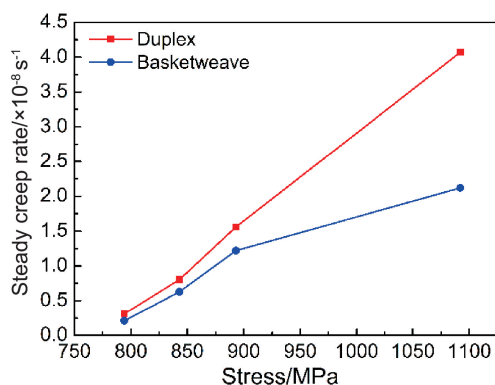


图3 双态组织和网篮组织 TC4 ELI 合金稳态蠕变速率和应力关系

Fig. 3 The steady creep rate-stress curves of TC4 ELI alloys

3.3 低周疲劳性能

双态组织和魏氏组织 TC4 ELI 合金的低周疲劳实验结果如表 1 所示。可以看到,在同等应力水平下,双态组织试样具有比魏氏组织试样更长的疲劳寿命。以 600 MPa 应力幅下的低周疲劳实验结果为例,魏氏组织

试样的平均疲劳寿命为 6742 次,而双态组织试样的平均疲劳寿命达到了 15 106 次,是魏氏组织的 2 倍多。随着应力幅值的提高,双态组织和魏氏组织试样的低周疲劳寿命均发生明显下降,每提高 50 MPa 应力,疲劳寿命降低到原来的 50% 及以上。

表1 TC4 ELI 合金的低周疲劳实验结果

Table 1 Low cycle fatigue experiment results of TC4 ELI alloy

Microstructure	Stress level /MPa	Cycles to failure, N_f	Fatigue life, $2N_f$	Average fatigue life, $2N_f$
Duplex	600	13 960	27920	30212
		16 252	32504	
	650	7088	14176	15819
		8731	17462	
	700	3765	7530	7622
		3808	7616	
Widmanstatten	750	850	1700	1700
	600	6840	13680	13484
		6644	13288	
	650	3053	6106	5422
		2449	4898	
	700	2631	5262	2319
		1125	2250	
	750	557	1114	1044
		1194	2388	
		479	958	

根据所获得的低周疲劳实验数据,绘制了应变幅随着循环次数变化的变化曲线(如图4),双态组织和魏氏组织试样在较低的应力水平(600 MPa)下,低周疲劳过程中的应变幅值随着循环次数的增加基本保持稳定,呈现出循环稳定的特征;而在较高的应力水平(750 MPa)下,材料的应变幅值会随着低周疲劳循环次数的增加而增加,材料呈现一种循环软化特性。

图5是双态组织和魏氏组织 TC4 ELI 合金试样的低周疲劳应力幅-寿命曲线,可以看出,在相同应力下,双态组织试样的疲劳寿命都优于魏氏组织,换言之,在达到相同疲劳寿命的情况下,相比于魏氏组织,双态组织试样能够承受更高的外载荷,疲劳性能明显优于魏氏组织。另一方面,随着应力幅值的增加,TC4 ELI 合金双态组织和魏氏组织的疲劳寿命变化趋势相似,表现为拟合直线的斜率没有明显区别。

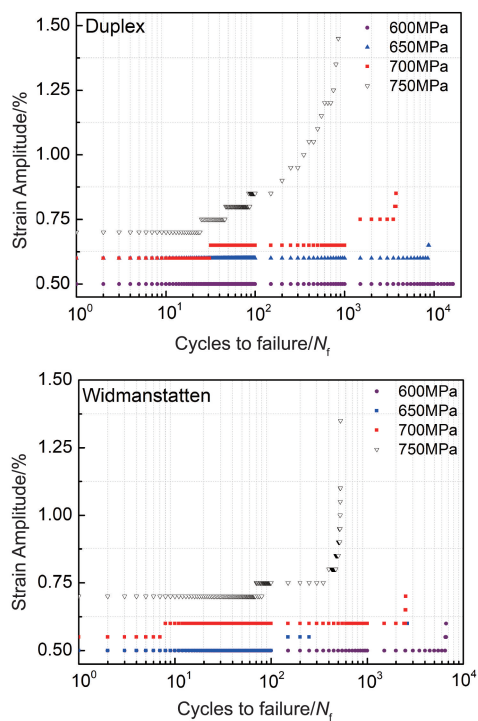


图 4 双态组织和魏氏组织 TC4 ELI 合金的应变幅-循环次数曲线
Fig. 4 Strain amplitude vs. cycles to failure curves of TC4 ELI alloy

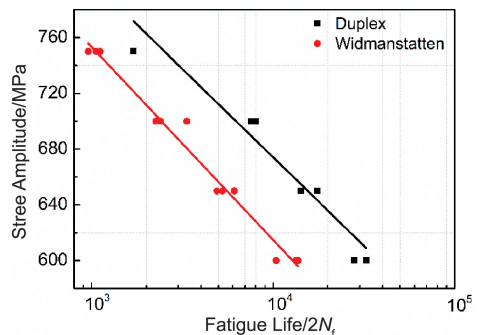


图 5 双态组织和魏氏组织 TC4 ELI 合金的应力幅-寿命曲线
Fig. 5 Stress amplitude vs. fatigue life curves of TC4 ELI alloys

3.4 应力腐蚀性能

经实验测试和计算, TC4 ELI 合金双态组织的断裂韧性为 $65.59 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, 魏氏组织的断裂韧性为 $70.38 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, 说明魏氏组织阻碍疲劳裂纹扩展的能力较强。

TC4 ELI 合金双态组织应力腐蚀门槛值 K_{ISCC} 实验结果如表 2 所示。当应力强度因子 K_I 值为 $56.01 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 及以下时, 未发生应力腐蚀裂纹扩展; K_I 值进一步增大, 当达到 $58.19 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 时, 发生应力腐蚀裂纹扩展, 说明 TC4 ELI 双态组织的应力腐蚀门槛值 $K_{\text{ISCC}} = 56.01 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 。TC4 ELI 合金魏氏组织应力腐蚀门槛值 K_{ISCC} 实验结果如表 3 所示。当 K_I 值达到 $67.48 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 时, 未观察到应力腐蚀

裂纹扩展现象, 说明魏氏组织的应力腐蚀门槛值 $K_{\text{ISCC}} > 67.48 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, 接近断裂韧性值。显然, 相比于双态组织, 魏氏组织的抗应力腐蚀性能更好。

表 2 TC4 ELI 合金双态组织应力腐蚀门槛值 K_{ISCC}

Table 2 K_{ISCC} of TC4 ELI alloy with duplex microstructure

No.	Width of sample, W/mm	Crack length, a/mm	Displacement of notch end face, V_{LL} /mm	Stress intensity factor, K_I / ($\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$)	Crack propagation
1	51.13	25.14	0.19	14.51	No
2	51.09	25.23	0.26	20.02	No
3	51.10	25.29	0.33	24.71	No
4	51.12	25.37	0.45	34.12	No
5	51.12	25.04	0.53	40.59	No
6	51.13	25.29	0.64	48.65	No
7	51.24	26.38	0.76	56.01	No
8	51.16	26.83	0.80	58.19	Yes
9	51.20	25.83	0.84	62.88	Yes

表 3 TC4 ELI 合金魏氏组织应力腐蚀门槛值 K_{ISCC}

Table 3 K_{ISCC} of TC4 ELI alloy with Widmanstatten microstructure

No.	Width of sample, W/mm	Crack length, a/mm	Displacement of notch end face, V_{LL} /mm	Stress intensity factor, K_I / ($\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$)	Crack propagation
1	51.08	25.23	0.28	21.77	No
2	50.02	25.34	0.35	27.04	No
3	51.12	25.44	0.43	33.35	No
4	51.05	25.18	0.58	45.15	No
5	51.02	25.38	0.64	49.36	No
6	51.09	25.19	0.69	53.52	No
7	51.21	26.39	0.80	59.97	No
8	51.19	26.38	0.90	67.48	No

4 结 论

本文研究了不同组织的 TC4 ELI 合金在海洋环境下主要的服役性能, 主要结论如下: 网篮组织 TC4 ELI 合金压缩蠕变性能优于双态组织; 双态组织 TC4 ELI 合金低周疲劳性能优于魏氏组织; 魏氏组织 TC4 ELI 合金抗应力腐蚀性能优于双态组织。

通过本文的研究可以发现, TC4 ELI 钛合金不同组织对服役性能影响很大, 而对于不同的服役性能, 组织的影响程度也存在差异。此外, 除了组织形貌, 其组成相的尺寸、比例和分布等都对性能会产生影响。因此,

需要在研究钛合金失效机理的基础上,优化组织结构和相关性能,并根据海洋环境下装备的服役工况进行钛合金选材,全面提高装备性能。

参考文献 References

- [1] 常辉. 海洋工程钛金属材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2017: 8.
CHANG H. Titanium Alloys for Marine Applications[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2017: 8.
- [2] QIAN Y, GUO H. Materials & Design[J], 2015, 83: 295-300.
- [3] LAYLA S, GILBERT H, MANDANA A, *et al.* Materials Science and Engineering: A[J], 2017, 707: 253-258.
- [4] 贾翊, 逯福生, 郝斌. 钛工业进展[J], 2019, 36(3): 42-48.
JIA H, LU F S, HAO B. Titanium Industry Progress[J], 2019, 36(3): 42-48.
- [5] 方志刚, 刘斌, 李国明, 等. 中国材料进展[J], 2014, 33(7): 385-393.
FANG Z G, LIU B, LI G M, *et al.* Materials China[J], 2014, 33(7): 385-393.
- [6] MILLER W H, CHEN R T, STARKE E A. Metallurgical and Materials Transaction A[J], 1987, 18(8): 1451-1468.
- [7] ANOUSHE A S, ZAREI-HANZAKI A, ABEDI H R, *et al.* International Journal of Fatigue[J], 2018, 116: 592-601.
- [8] PILCHAK A L, YOUNG A H, WILLIAMS J C. Corrosion Science[J], 2010, 52: 3287-3296.
- [9] 陆嘉飞, 谈振华, 陈博文, 等. 中国材料进展[J], 2019, 38(11): 1074-1081.
LU J F, DAN Z H, CHEN B W, *et al.* Materials China[J], 2019, 38(11): 1074-1081.
- [10] 屈平. 深海钛合金耐压结构蠕变特性探索研究[D]. 无锡: 中国船舶科学研究中心, 2015.
QU P. Exploratory Study of the Creep Characteristic for Titanium Deep-Sea Pressure Shell[D]. Wuxi: China Ship Science Research Center, 2015.
- [11] 王雷, 王琨, 李艳青, 等. 钛工业进展[J], 2018, 35(2): 17.
WANG L, WANG K, LI Y Q, *et al.* Titanium Industry Progress[J], 2018, 35(2): 17.
- [12] 张志仁. 稀有金属材料与工程[J], 1994, 23(4): 56-60.
ZHANG Z R. Rare Metal Materials and Engineering[J], 1994, 23(4): 56-60.
- [13] 王海杰, 王佳, 彭欣, 等. 中国腐蚀与防护学报[J], 2015, 35(1): 75-80.
WANG H J, WANG J, PENG X, *et al.* Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection[J], 2015, 35(1): 75-80.
- [14] 褚洪. 北京科技大学学报[J], 2002, 24(1): 47-48.
CHU H. Journal of University of Science and Technology Beijing[J], 2002, 24(1): 47-48.

(编辑 惠 琼)



专栏特约编辑方志刚

方志刚:男,1966年生,海军研究院某研究所研究员,中国腐蚀与防护学会副理事长,军队先进材料技术专家组成员,海洋腐蚀与防护、海洋涂料、核防护与材料等国家重点实验室学术委员会委员,享受国务院政府特殊津贴。长期从事舰船腐蚀与防护、舰船材料工程应用、装备腐蚀控制战略等研究。



特约撰稿人曹京宜

在装备腐蚀防护技术体系建设和装备腐蚀控制能力提升方面取得系列成果,作为第一完成人获军队科技进步一等奖1项、二等奖6项,发表论文60余篇,获授权专利20余项,出版著作11部,其中《舰船防腐防漏工程》被评为国家出版基金2018年优秀项目,《Corrosion Control Technologies for Alloy Vessel》



特约撰稿人董月成

获相关出版基金资助由Springer出版,《潜艇结构腐蚀防护》等获国防科技图书出版基金资助。

曹京宜:女,1972年生,海军研究院研究员、某研究室主任,哈尔滨工程大学、北京化工大学、海军工程大学兼职教授。长期从事舰船涂料的研制、检测及评价研究。主持舰船装备涂料、腐蚀防护方面的研究

任务60余项,获军队科技进步一等奖2项、二等奖6项、三等奖5项,发表论文150余篇,出版《涂装表面预处理技术与应用》、《实用涂装基础及技巧》等专著7部,获授权国家专利近10项。

董月成:男,1985年生,南京工业大学材料科学与工程学院/新材料研究院周廉院士团队骨干成员,中国海洋工程材料产业技术创新战略联盟钛分盟秘书长,2009年国家建设高水平大学公派研究生项目全奖获得者,博士毕业于俄罗斯乌法国立航空技术大学,海军研究院博士后。长期从事低成本高性能钛合金的研制及工程化应用、纳米金属材料制备

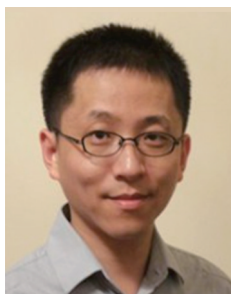
和表征。主持/参与主持国家自然科学基金重点项目、中国博士后科学基金面上项目、海装十三五预研等多项科研项目。参与科技部面向2035年的中长期科技规划战略研究和第六次全国技术预测、2030年前舰船用钛合金材料发展规划论证报告的编制。在 *Materials and Corrosion*, *Reviews on Advanced Materials Science*, *Physics of the Solid State* 等期刊发表学术论文20余篇,SCI收录10余篇,获授权国家发明专利5项。承担/参与承担国际会议2次、国内会议和论坛10余次,参加国际会议9次,作口头报告7次,其中获奖3次。

青年园地



特约撰稿人张晓琨

张晓琨:男,1988年生,电子科技大学材料与能源学院副研究员,2006年和2018年于电子



特约撰稿人顾佳俊

科技大学分别获微电子学学士和材料科学与工程博士学位。主要研究领域为高通量组合材料

实验、高能量密度锂电池及智能化电源管理技术,发表学术论文30余篇,申请发明专利30余项,6项已获授权,先后主持/参与国家自然科学基金、工信部工业强基专项、“863”计划前沿探索课题、预研重点基金、前沿创新项目等10余项国家级、省部级、地市级项目。代表性成果包括超声喷涂组合电化学芯片制备系统、高

通量白光XRD物相鉴定技术和基于连续垂直异质界面的高性能固态电解质材料等。获IF-AM2019新材料国际发展趋势高层论坛优秀青年科学家奖。

顾佳俊:男,1975年生,上海交通大学材料科学与工程学院教授、博士生导师,2012年入选教育部“新世纪优秀人才计划”。目前主要从事具有自然精细结构的新

材料的设计制备、复合化与功能化研究。近年来在 *Advanced Materials*, *Angewandte Chemie International Edition* 等期刊发表SCI收录论文100余篇,SCI他引2000余次。先后主持国家自然科学基金面上项目、国家重大研发计划课题、上海市科委国际合作项目等。2014年获上海市自然科学一等奖,2014、2016年两度获宝钢优秀教师奖。