

工业纯 α -Ti 氢处理产生的微观缺陷及其作用^①

康 强 赖祖涵 张彩培

(东北大学物理系, 沈阳 110015)

邓 文 熊良钺

(中国科学院金属研究所辽宁省材料与氢重点实验室, 沈阳 110015)

摘 要 用正电子湮没、TEM 和金相方法研究了不同程度氢处理的工业纯 α -Ti 产生的微观缺陷及其作用。实验结果表明: 渗氢后材料内缺陷数量远大于除氢后材料内的缺陷数量, 当渗氢量为 0.58% 时, 渗氢后材料内的缺陷主要是位错; 随氢含量增加, 单空位的数量也随之增加; 当氢含量达 2.11% 时, 其缺陷主要是单空位, 或者是其自由体积相当于单空位的点缺陷(如晶界、相界上存在的严重畸变区)。TEM 和金相观察表明, 渗氢后位错存在于 α -Ti 基体中。除氢后晶粒明显细化。适当的渗氢量引进的微观缺陷, 在除氢后可使晶粒细化而且等轴性高。

关键词 α -Ti 正电子湮没寿命 Doppler 增宽 TEM 渗氢 除氢

近年来, 钛中氢化物的结构及其形成机制又有新的研究成果^[1-5], 这些研究都着重于氢化物的形态、晶体结构、以及原子的排列, 但都未考虑氢化物的形成将引起材料内的结构缺陷如何变化。本文采用正电子湮没技术、TEM 和金相研究了氢处理过程中微观缺陷和显微组织的变化。并讨论了渗氢后产生的微观缺陷对除氢后显微组织的影响。

1 实验材料及步骤

实验材料为 1 mm 厚退火态工业纯 α -Ti 板。其渗氢和除氢方法与文献[6]相同, 渗氢量分别为: 0.58%, 1.53% 和 2.11%。在 650 °C 真空除氢 6 h。各种状态的样品分别被切成三部分, 一部分用作金相观察, 腐蚀液为: HF:HNO₃:H₂O=10:20:70。第二部分制成电镜样品, 双喷法减薄液为: 甲醇:正丁醇:高氯酸=10:6:1, 条件是: -40 °C ~ -45 °C, 电流 25~30 mA, 电压 45~50 V。制成的电镜样品在 JEOL-200CX 上观察。第三部

分制成正电子湮没实验的样品, 先腐蚀掉表面应力层, 所用腐蚀液同上; 再电解抛光, 抛光液及条件与双喷时使用的相同, 电流密度为: 80~100 mA/cm²。正电子湮没实验使用²²Na 源, Doppler 增宽谱测得的线性参数 S 值反映材料中存在缺陷的相对数量。寿命谱测量使用快-快符合系统, 测得的寿命谱经 POSITRON-FIT 程序处理, 扣除背底和进行源修正, 然后按三指数函数拟合, $I_3 < 1\%$ 为正电子在试样表面湮没成分, 可以忽略。第一寿命 τ_1 和第二寿命 τ_2 对应的强度经重新归一化分别为 I_1 和 I_2 。 τ_2 对应于正电子在缺陷处湮没的寿命, 它可以反映缺陷的类型, 短寿命 τ_1 与正电子在基体中湮没的寿命和缺陷的捕获率有关。正电子平均寿命为: $\tau = I_1\tau_1 + I_2\tau_2$ 。

2 实验结果

2.1 正电子湮没实验结果

图 1 为线性参数 S 随氢含量的变化, 可以看出当氢含量大于 0.5% 时, 渗氢样品的 S 值

① 收稿日期: 1994-04-12; 修回日期: 1994-07-13

都明显地高于除氢样品的 S 值。图 2 为平均寿命 τ 随氢含量的变化, 也反映出渗氢后样品的 τ 值明显地高于除氢样品的平均寿命。由上述 S 和 τ 随氢含量的变化可以看出: 渗氢和除氢过程中, 不仅有氢化物形成和分解, 还伴随着微观缺陷的显著变化。

正电子的缺陷湮没寿命 τ_2 随氢含量的变化, 如表 1 所示。由文献[7, 8]可知在 α -Ti 中正电子在位错中湮没的寿命是 168~185 ps, 0 在单空位中湮没的寿命是 222 ps。由表 1 可以看出, 渗氢量为 0.58% 和 1.53%, 渗氢后的 τ_2 值为 185~190 ps, 表明此时材料中的缺陷主

要是位错。然而, 当氢含量是 2.11% 时, 渗氢后其 τ_2 值上升到 219 ± 12 ps, 表明此时的缺陷主要是单空位, 或者是自由体积相当于单空位体积的点缺陷。与此对比, 除氢后, 其 τ_2 值介于 210~240 ps 之间, 接近于正电子在空位中的湮没寿命。这表明材料在渗氢后主要缺陷的类型是随氢含量增加而变化的, 由位错型变为空位型。除氢后遗留下来的绝大部分是空位型的点缺陷, 甚至存在少量空位聚集体。

表 1 正电子湮没寿命特征参数

样品名称	τ_1 /ps	τ_2 /ps	I_2 (%)	τ /ps	
渗氢	H-0.58 %	112 ± 13	185 ± 6	70 ± 10	163
	H-1.53 %	114 ± 14	191 ± 5	73 ± 9	170
	H-2.11 %	137 ± 7	219 ± 12	41 ± 10	171
除氢	H-0.58 %	132 ± 6	208 ± 18	28 ± 11	153
	H-1.53 %	138 ± 4	243 ± 18	20 ± 6	159
	H-2.11 %	136 ± 5	219 ± 20	22 ± 10	155

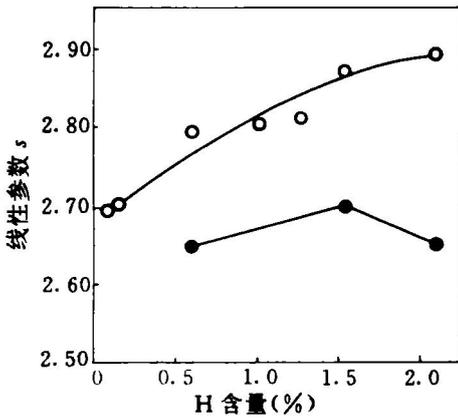


图 1 线性参数 S 随渗氢量变化
○—渗氢后; ●—除氢后

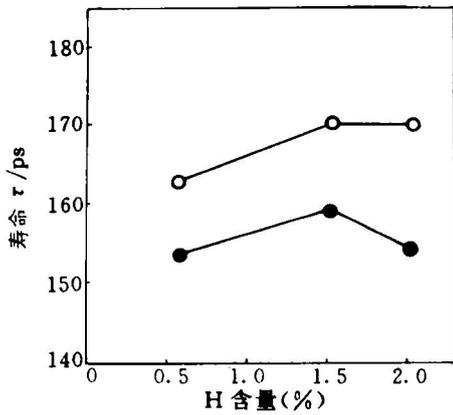


图 2 正电子平均湮没寿命 τ 随渗氢量变化
○—渗氢后; ●—除氢后

I_2 为与 τ_2 相对应的强度, I_2 随氢含量的变化如表 1 所示。可以看出: 渗氢样品的 I_2 值明显地大于除氢样品的 I_2 值。这结果与 S 值和 τ 值的变化是完全一致的, 都表明渗氢和除氢使材料内缺陷的数量发生明显的变化。

2.2 TEM 和金相观察的结果

图 3 是渗氢样品在电镜下观察到氢化物的形貌, 可见氢含量为 0.58% 时, 氢化物呈长条状, 大量的位错都存在于 α -Ti 基体中; 氢含量为 1.53% 时, 呈小块多晶组织; 当氢含量为 2.11% 时, 在多晶中存在大块的氢化物。

α -Ti 渗氢后的显微组织如图 4(a)、(b)、(c) 所示。随氢含量增加, 氢化物的数量不断增加, 氢化物的形态也有很大的变化。

除氢以后, 由图 5(a)、(b)、(c) 可见, 全部都是 α -Ti 晶粒。将它们与图 5(d) 原始晶粒组织比较, 可以看出除氢后晶粒明显细化。但随氢含量增加, 在相同除氢条件下, 晶粒的等轴性越来越差, 晶粒也变得越来越不均匀。

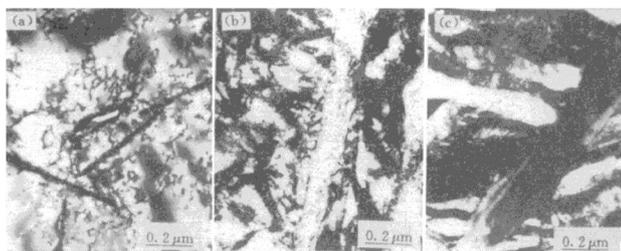


图3 渗氢后氧化物的形貌
(a)—H 0.58%; (b)—H 1.53%; (c)—H 2.11%

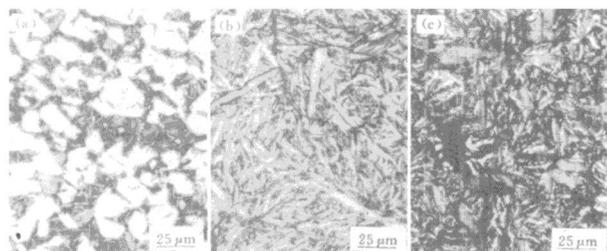


图4 α -Ti 渗氢后显微组织
(a)—0.58%; (b)—1.53%; (c)—2.11%

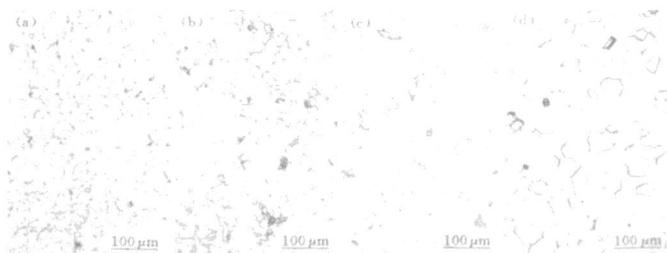


图5 除氢后显微组织和 α -Ti 原始晶粒组织
(a)—0.58%H; (b)—1.53%H;
(c)—2.11%H; (d)— α -Ti 原始晶粒组织

3 分析与讨论

综合上述实验结果, α -Ti 在 600 °C 渗氢后, 其渗氢量多少既能明显改变主要微观缺陷的类型, 又解影响在 650 °C 高温真空除氢后基体的显微组织。微观缺陷的形成和消失也是以氢作为钛的临时合金元素来改善组织的两个重要作用环节。

当氢量为 0.58% 时, 氢化物产生的体积膨胀使基体相当于冷加工状态。高温真空除氢时, 氢化物分解并消失, 其过剩的比容将大部分转变为基体中的单空位, 促使亚晶粒形成。在电镜下观察除氢后的样品, 在晶粒内确有许多亚晶界存在, 如图 6 所示。因此, 除氢以后由于再结晶作用, 晶粒组织变为等轴性很高的细化组织。

当渗氢量增加时, 氢化物增多单靠 α -Ti 基体的塑性形变不足以协调氢化物的体积膨胀, 必须在氢化物

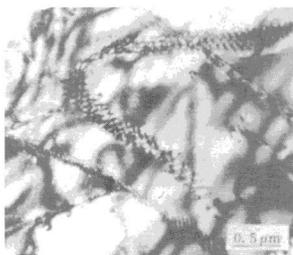


图 6 H-0.58% 样品除氢后晶粒内存在的小角晶界

之间的空间形成空位或严重畸变区。因此, 渗氢后的微观缺陷除了位错之外, 将有更多的单空位型的缺陷出现。高温除氢时, 虽然仍有局部再结晶的可能, 但是, 在基体严重畸变的条件下, 要提供自由能较低的新晶粒显然要困难

得多。因此, 大小不同的氢化物直接分解为 α -Ti 的晶粒, 造成晶粒组织非等轴性和不均匀。可以理解, 渗氢量越高, 除氢后的组织等轴性也越差(在我们所研究的除氢条件下)。

4 结论

经过正电子湮没、TEM 和金相研究, 本文得出如下结论:

(1) α -Ti 在 600 °C 渗氢和 650 °C 真空除氢后, 材料内部的微观缺陷发生巨大的变化。当渗氢量大于 0.5% 时, 渗氢后材料内缺陷的数量远大于除氢后材料内缺陷的数量。

(2) 当渗氢量由 0.5% 增加至 2.11% 时, 渗氢后材料内的缺陷由以位错为主逐渐过渡到以单空位型的缺陷为主。

(3) 渗氢量为 0.58% 的 α -Ti, 在 650 °C 真空除氢时, α -Ti 基体通过再结晶过程获得等轴性高的细化组织。而当渗氢量大于 1.53% 时, 基体高度畸变, 主要微观缺陷不利于在高温除氢时发生再结晶, 代之的是氢化物直接分解为 α -Ti 晶粒, 导致晶粒组织不均匀。

参考文献

- 1 Zhang C B, Kang Q, Lai Z H. *Acta met et Mat.* 1994, 42 (7): 2555.
- 2 Zhang C B, Bian W M, Lai Z H, Gong B. *Acta Metallurgica Sinica(English edition)Series A*, 1992, 5: 362.
- 3 Xiao H Z. *Scripta Met et Mat.* 1992, 27: 571.
- 4 Howe J M, Tsai M M. *Scripta Met et Mat.* 1993, 28: 533.
- 5 Coleman P G, Sharma S C, In: Diana L M(eds). *Positron Annihilation Proc 6th Internat Conf Positron Annihilation*. North-Holland, Amsterdam, 1982, 129.
- 6 张影碚, 樊祖涵, 计善. 于瀛大. *材料科学进展*. 1993, 7 (6): 461.
- 7 Nacheva N M, Saarinen K, Popov G S. *Phys Stato Sol (a)*. 1986, 95: 531.
- 8 Yli-Kaupilla J, Moser P, Kunzi H, Hautajarvi P. *Appl Phys A*. 1982, 27: 31.