

氢对 TA15 钛合金微观组织的影响

刘 昕^{1,2}, 赵秀娟³, 巩水利², 雷永平¹

(1. 北京工业大学 材料科学与工程学院, 北京 100124;

2. 北京航空制造工程研究所 高能束流加工技术国家级重点实验室, 北京 100024;

3. 大连交通大学 材料科学与工程学院, 大连 116028)

摘 要: 采用光学显微镜、扫描电镜和透射电镜对不同氢含量 TA15 钛合金的微观组织进行观察, 研究氢元素对其微观组织的影响。结果表明: 氢是 β 相稳定元素, 随着氢含量的增加, TA15 组织中残留 β 相的含量随之增加; 氢的存在能够促进 TA15 钛合金中孪晶的生长, 随着氢含量的增加, 孪晶数量随之增大; 充氢后, TA15 钛合金组织中生成氢化物, 氢化物的形成方式有 3 种, 一是以 α 相为基体、按 $\alpha \rightarrow \alpha + \delta$ 方式析出面心立方结构的 δ 氢化物; 二是在 α 相内部析出的层片状氢化物; 三是按 $\beta \rightarrow \delta + \alpha$ 方式在 β 相内部共析转变生成的层状交替分布的 δ 氢化物。

关键词: TA15 钛合金; 微观组织; 孪晶; 氢化物

中图分类号: TG115.28

文献标志码: A

Influence of hydrogen on microstructure of TA15 titanium alloy

LIU Xin^{1,2}, ZHAO Xiu-juan³, GONG Shui-li², LEI Yong-ping¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China;

2. Science and Technology on Power Beam Processes Laboratory,

Beijing Aeronautical Manufacturing Technology Research Institute, Beijing 100024, China;

3. School of Materials Science and Engineering, Dalian Jiaotong University, Dalian 116028, China)

Abstract: The microstructures of TA15 titanium alloy with different hydrogen contents were observed by OM, SEM and TEM. And the influence of hydrogen on the microstructure of TA15 titanium alloy was investigated. The results show that hydrogen is one of the stable element to β phase. With the increase of hydrogen content, the content of residual β phase of TA15 titanium alloy increases. Hydrogen can promote the growth of twins in TA15 titanium alloy, with the increase of hydrogen content, the numbers of twins increases. The hydrides are found in TA15 titanium alloy after hydrogen addition. There are three ways to form hydrides. One is that based on α phase, the face-centered cubic δ hydrides are separated out by means of $\alpha \rightarrow \alpha + \delta$. The second is that the lamellar hydrides precipitates within α phase. The third is that the lamellar δ hydrides eutectoid generates in a manner of $\beta \rightarrow \delta + \alpha$ within β phase.

Key words: TA15 titanium alloy; microstructure; twin; hydride

钛是 20 世纪 50 年代发展起来的一种重要的金属, 钛合金因具有比强度高、耐腐蚀性好、耐热性高等特点, 已被广泛用于航空、航天、化工、石油、冶金、轻工、电力、海水淡化、舰艇和日常生活器具等工业生产中^[1-4]。而 TA15 钛合金由于具有中等的室温和高

温强度、良好的热稳定性和焊接性能, 主要用于制造 500 以下长时间工作的飞机、发动机零件和焊接承力零部件^[5-6]。

氢对钛及钛合金的影响一方面是在室温时氢引起各种氢脆。由于钛及其合金极易吸氢, 少量吸氢即可

导致钛材脆化,严重影响钛合金作为结构材料的应用发展^[7-9]。另一方面是高温形变时氢有增塑作用,即热氢处理^[10-11],该工艺不仅可以改善钛合金的加工性能,而且可以提高钛构件的使用性能,降低钛产品的制造成本,提高钛合金的加工效率^[12-14]。因此,充分认识和了解氢对钛合金微观组织的影响,对于钛合金构件的机械加工和焊接等制造生产有着非常重大的现实意义。

1 实验

1.1 试验材料

试验材料为 20 mm 厚的 TA15 钛合金板材。该钛合金的化学成分见表 1。

表 1 试验材料的化学成分

Table 1 Chemical composition of test materials (mass fraction, %)

Al	Zr	Mo	V	Ti
5.5-7.0	1.5-2.5	0.5-2.0	0.8-2.5	Bal.
Fe	Si	C	N	H
0.25	0.15	0.10	0.05	0.015

1.2 充氢试验

采用高温固态气相充氢的方法,充氢设备为 L2210 /ZM 型管式氢处理炉。充氢工艺如下:750℃下充氢,保温 2 h,空冷至室温。通过调节氢气流速和充氢时间来控制充氢量。采用高精度物理天平测定 TA15 钛合金充氢后的氢含量,可以精确到 5~10 g。

1.3 微观组织分析

金相组织观察在 OLYMPUS BX41M 光学显微镜上进行,采用的腐蚀剂为 HF、HNO₃ 和 H₂O(体积比为 1:5:44)。采用 JSM-6360LV 型扫描电镜观测微观组织,加速电压选为 20 kV。透射电镜分析在 H-800 型透射电镜上完成,选用的加速电压是 200 kV。

2 结果与讨论

2.1 氢对显微组织的影响

TA15 钛合金充氢前的组织为大量的等轴 α 相和少量的层状($\alpha+\beta$)组织,如图 1 所示。为了研究氢对 TA15 钛合金组织结构的影响,分别对氢含量为

0.026%、0.052%、0.101%、0.410%(质量分数)的 TA15 钛合金微观组织进行观察。图 2 所示为不同氢含量 TA15 钛合金的显微组织。从图 2 可以看出,当氢含量低于 0.101%时,合金的微观组织形貌变化不明显,而在光镜下观察时,发现随着氢含量的增高,两相的相界开始变得模糊。当氢含量达到 0.410%时, α 相和 β 转变组织的光学衬度发生互换,原来的等轴 α 相因容易腐蚀呈黑色, β 相为白色。而充氢后,初生 α 相变为白色, β 相为黑色。这是由于氢的加入改变了两相的化学电位, α 相由易腐蚀的相转变为不易腐蚀的相,而 β 相则恰好相反,故使钛合金中两相的颜色发生了互换。

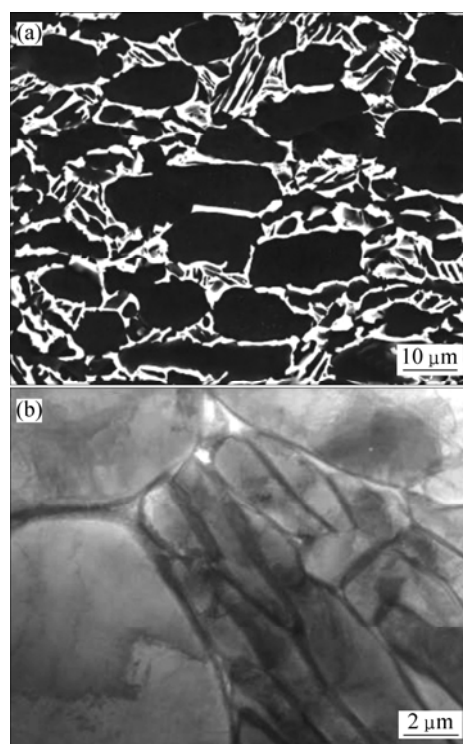


图 1 充氢前 TA15 钛合金的显微组织

Fig.1 Microstructures of TA15 titanium alloy before adding hydrogen: (a) SEM image; (b) TEM image

从图 2(d)还可以看出,当氢含量为 0.410%时,钛合金的两相比例发生了变化,等轴 α 相所占比例减小, β 相的含量增加,可见氢稳定 β 相的作用十分明显,能使钛合金中更多的 β 相保留到室温。

2.2 氢对亚结构的影响

一般地,孪晶根据其形成方式可以分为如下两种:形变孪晶和退火孪晶^[15]。在本试验中,仅对钛合金试样进行充氢处理,而充氢工艺对试样来说相当于进行了真空退火,所以充氢后出现的孪晶均为退火孪晶。对氢含量为 0.101%的 TA15 钛合金的孪晶组织进行了

选区电子衍射分析，对衍射花样进行标定，判定为 α 相孪晶，如图 3 所示。

随着氢含量的增加，层错能的降低和位错交叉滑

移困难，析出的氢化物也会出现孪晶关系，如图 4 所示。当氢含量较高时，充氢 0.410% 的 TA15 钛合金中出现呈孪晶关系的氢化物，分析认为，当 α 相中出现

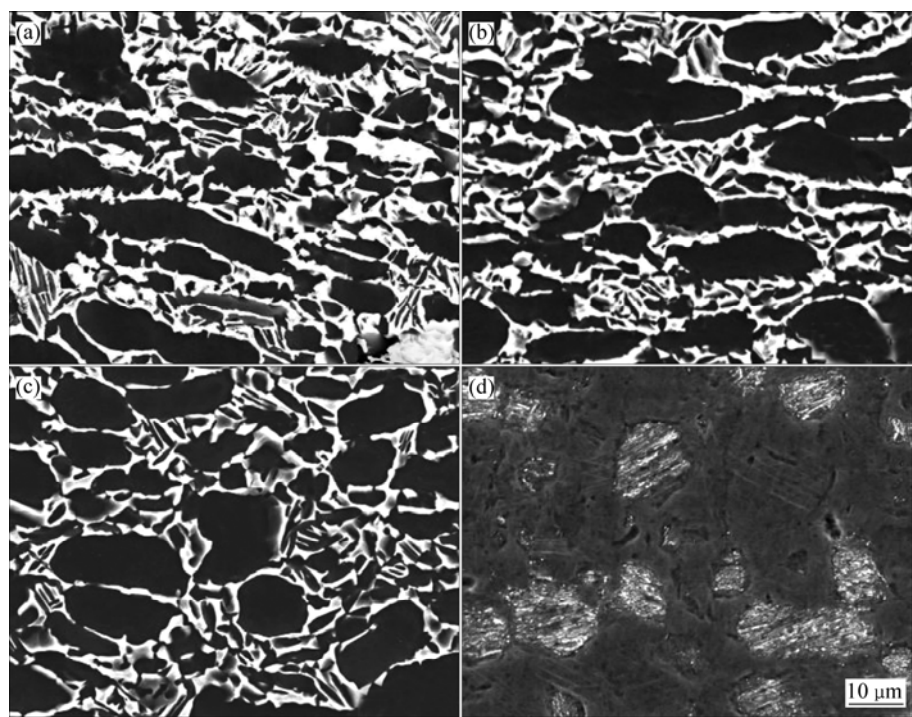


图 2 不同氢含量 TA15 钛合金的微观组织
Fig.2 Microstructures of TA15 titanium alloy with different mass fractions of hydrogen: (a) 0.026%; (b) 0.052%; (c) 0.101%; (d) 0.410%

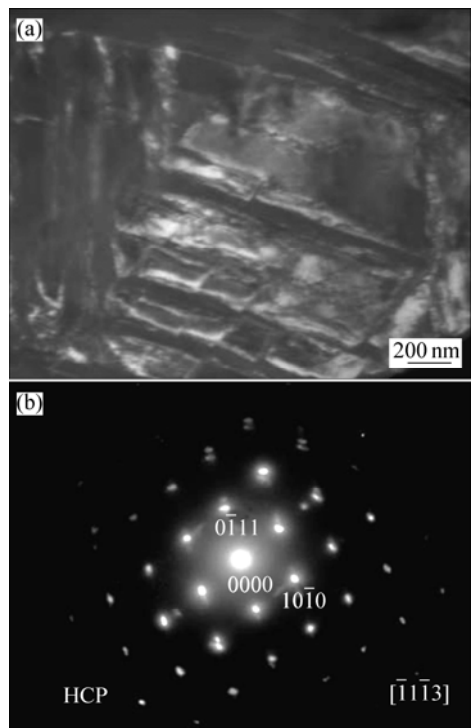


图 3 氢含量的 0.101%TA15 钛合金中的 α 相孪晶及衍射谱
Fig.3 α -phase twin and diffraction pattern of TA15 titanium alloy at hydrogen content of 0.101%: (a) Dark-field images; (b) Diffraction pattern

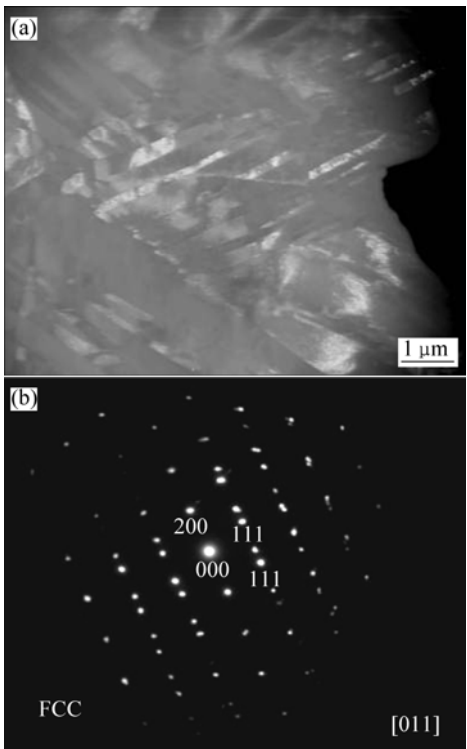


图 4 氢含量的 0.410%TA15 钛合金中的氢化物孪晶及衍射谱
Fig.4 Hydride twin and diffraction pattern of TA15 titanium alloy at hydrogen content of 0.410%: (a) Dark-field image; (b) Diffraction pattern

孪晶后, 在这个基体上析出的氢化物, 由于析出形核时通常要与 α 相保持位向关系, 故也能出现孪晶。

2.3 钛合金中生成的氢化物

氢在钛合金中间隙固溶, 在 α 相结构中, 每一个晶胞有 4 个四面体间隙位置和两个八面体间隙位置, 而 β 相结构中, 每个晶格则含有 12 个四面体间隙位置加一个置换位置和 6 个八面体间隙位置加一个置换位置。因此, 氢在 α 相中的溶解度很低, 氢在 β 相中的溶解度大大高于在 α 相中的溶解度。随着钛合金中氢含量的增加, 氢在 α 相中先达到过饱和析出形成氢化物。当氢含量为 0.165% 时, TA15 钛合金的 α 相层片内沿着垂直于层片的方向有层片组织析出(见图 5)。

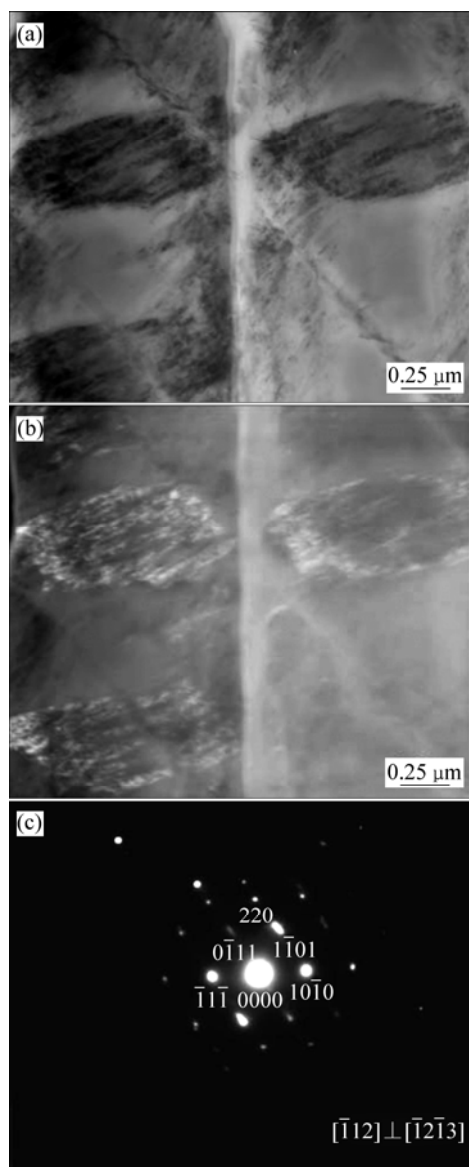


图5 氢含量为 0.165% TA15 钛合金的微观组织及衍射谱
Fig.5 Microstructures and diffraction pattern of TA15 titanium alloy at 0.165% hydrogen content: (a) Bright-field image; (b) Dark-field image; (c) Diffraction pattern

对析出相进行选取电子衍射分析, 判定该析出物是以 α 相为基体析出的具有面心立方结构的 δ 氢化物, 即按 $\alpha \rightarrow \alpha + \delta$ 方式析出。当氢含量为 0.410% 时, 从 α 相基体中析出了片状氢化物(见图 6), 另外还发现在 β 相内部按共析转变 $\beta \rightarrow \delta + \alpha$ 方式析出交替平行排列的片状 δ 氢化物。

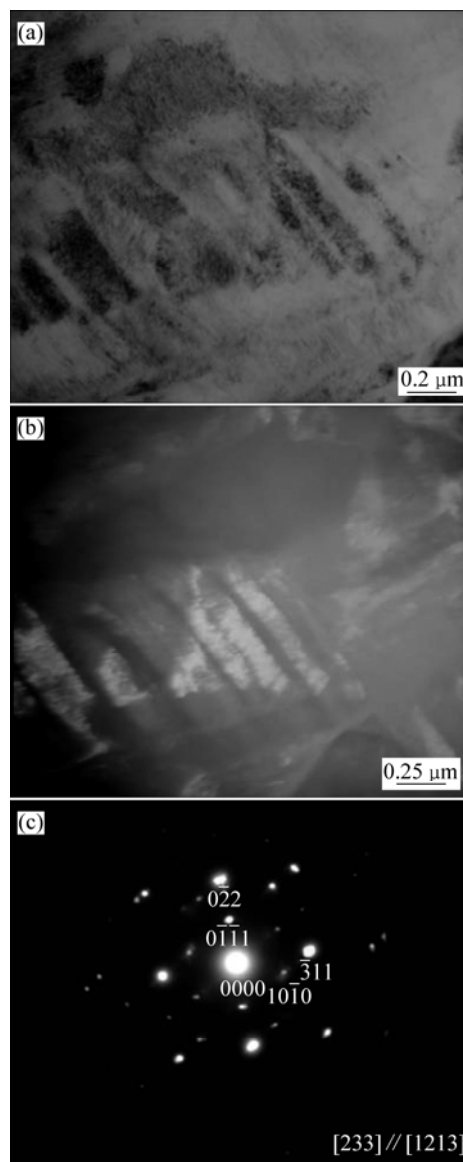


图6 氢含量为 0.41% 时 TA15 钛合金中氢化物及衍射谱
Fig.6 Hydride and diffraction pattern of TA15 titanium alloy at 0.4% hydrogen content: (a) Bright-field image; (b) Dark-field image; (c) Diffraction pattern

3 结论

- 1) 氢是 β 相稳定元素, 随着氢含量的增加, TA15 组织中残留 β 相的含量随之增加。
- 2) 氢的存在能够促进 TA15 钛合金中孪晶的生

长,随着氢含量的增加,孪晶数量也随之增加。

3) 充氢后,TA15 钛合金组织中发现生成氢化物,氢化物形成的方式有 3 种:一是以 α 相为基体,按 $\alpha \rightarrow \alpha + \delta$ 方式析出面心立方结构的 δ 氢化物;二是在 α 相内部析出的层片状氢化物;三是按 $\beta \rightarrow \delta + \alpha$ 方式在 β 相内部共析转变生成的层状交替分布的 δ 氢化物。

REFERENCES

- [1] LEYENS C, PETERS M. Titanium and titanium alloys[M]. Germany: betz-druck GmbH, Darmstadt, 2003.
- [2] KOHTAKI H. Present status and trend of titanium and its alloy welding technique[J]. Material Process, 2000, 41(10): 8-15.
- [3] 訾 群. 钛合金研究新进展及应用现状[J]. 钛工业进展, 2008, 25(2): 23-27.
- ZI Qun. New development of titanium alloy and its application actuality[J]. Titanium Industry Progress, 2008, 25(2): 23-27.
- [4] 钱九红. 航空航天用新型钛合金的研究发展及应用[J]. 稀有金属, 2000, 24(3): 218-222.
- QIAN Jiu-hong. Application and development of new titanium alloys for aerospace[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2000, 24(3): 218-222.
- [5] LI Fu-guo, YU Xiao-lu, JIAO Lei-kui. Research on low cycle fatigue properties of TA15 titanium alloy based on reliability theory[J]. Materials Science and Engineering, 2006, 430: 216-220.
- [6] 《中国航空材料手册》编辑委员会编.《中国航空材料手册》(第四卷)[M]. 第 2 版. 北京: 中国标准出版社, 2001.
- Editorial Committee of China Aeronautical Materials Handbook. China aeronautical materials handbook (Vol.4)[M]. 2nd ed. Beijing: China Standards Press, 2001.
- [7] TAL-GUTELMACHER E, ELIEZER D, EYLON D. The effects of low fugacity hydrogen in duplex and beta-annealed Ti-6Al-4V alloy[J]. Materials Science and Engineering A, 2004, 381: 230-236.
- [8] CLARKE C F, HARDIE D, IKEDA B M. Hydrogen induced cracking of commercial purity titanium[J]. Corrosion Science, 1997, 39 (9): 1545-1559.
- [9] BRIANT C L, WANG Z F, CHOLLOCOOP N. Hydrogen embrittlement of commercial purity titanium[J]. Corrosion Science, 2002, 44: 1875-1888.
- [10] 侯红亮, 李志强, 王亚军, 关 桥. 钛合金热氢处理技术及其应用前景[J]. 中国有色金属学报, 2003, 13(3): 533-549.
- HOU Hong-liang, LI Zhi-qiang, WANG Ya-jun, GUAN Qiao. Technology of hydrogen treatment for titanium alloy and its application prospect[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2003, 13(3): 533-549.
- [11] 张喜燕, 赵永庆, 白晨光. 钛合金及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- ZHANG Xi-yan, ZHAO Yong-qing, BAI Chen-guang. Titanium alloys and its application[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005.
- [12] NOSOV V K, OVCHINNIKOV A V, SHCHUGOREV Y Y. Applications of hydrogen plasticizing of titanium alloys[J]. Metal Science and Heat Treatment, 2008, 50(7/8): 378-382.
- [13] 赵永庆, 曹兴民, 奚正平. 热氢处理对两相钛合金及 β 钛合金加工态组织的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2007, 36(7): 1145-1148.
- ZHAO Yong-qing, CAO Xing-min, XI Zheng-ping. Effects of thermohydrogen treatment on the microstructures of TC21 and Ti40 alloys as-forging[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2007, 36(7): 1145-1148.
- [14] 曹兴民, 赵永庆, 奚正平. 热氢处理在铸造钛合金中的应用[J]. 铸造, 2005, 54(4): 391-393.
- CAO Xing-min, ZHAO Yong-qing, XI Zheng-ping. Application of thermohydrogen treatment for casting titanium alloys[J]. Foundry, 2005, 54(4): 391-393.
- [15] 刘宗昌. 材料组织结构转变原理[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2006.
- LIU Zong-chang. Principle of materials microstructure transformation[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2006.

(编辑 龙怀中)