

钛合金置氢过程的氢分布规律

姜 波, 侯红亮, 王耀奇, 李 红

(北京航空制造工程研究所, 北京 100024)

摘要:采用定性的金相法和定量的除氢法两种手段研究置氢温度和保温时间对 TA15 钛合金中氢分布的影响规律, 并应用 ANSYS 瞬态热分析模块对置氢过程的氢分布规律进行模拟。结果表明: 钛合金置氢过程是一个扩散过程, 开始阶段合金中氢含量沿截面呈梯度分布, 边缘氢含量明显高于心部, 内部组织存在明显差异, 具有明显的组织分界线; 随着保温时间增加和置氢温度升高, 分界线向心部移动, 组织趋于一致, 组织分界线逐渐消失, 氢分布达到均匀。模拟结果表明, 研究结果与实验结果吻合, 说明采用瞬态热分析模块模拟氢在钛合金中的扩散问题是可行合理的, 关键在于确定模拟过程各个参数的对应关系。

关键词:钛合金; 置氢; 氢分布

中图分类号: TG111.6 文献标志码: A

Hydrogen distribution of hydrogen treatment process for titanium alloy

JIANG Bo, HOU Hong-liang, WANG Yao-qi, LI Hong

(Beijing Aeronautical Manufacturing Technology Research Institute, Beijing 100024, China)

Abstract: The effects of hydrogenated temperature and holding time on hydrogen distribution were studied by use of metallography and dehydrogenated method. The hydrogen distribution for hydrogenated process was simulated by means of instantaneous module for heat analysis in ANSYS software. The results show that the hydrogenated process on titanium alloy is a diffusion process, the hydrogen content along the section possesses a gradient distribution in the starting stage, the hydrogen content in edge is higher than that in center, and the microstructures in edge and center have remarkable difference. With the temperature and holding time increasing, the microstructures in edge and center are getting consistent, and the hydrogen distribution is getting uniformity. Meanwhile, the simulation results show that the simulation conclusion is consistent with the experiment results; it is reasonable that the application of instantaneous module for heat analysis in ANSYS is used to simulate hydrogen the diffusion, and the key is to determine the corresponding relationships among every parameters.

Key words: titanium alloy; hydrogen treatment; hydrogen distribution

钛合金置氢加工技术是利用氢致相变、氢致塑性和氢的可逆合金化作用, 重构微观组织结构, 以改善钛合金加工性能的新方法^[1-4]。国内外学者在置氢组织演变、置氢塑性加工、置氢切削加工等方面进行了深入的研究, 并且取得了重要的成果^[5-15], 但上述研究均是假定试样中氢分布均匀的条件下进行的, 而置氢过程实质上是扩散过程, 因此, 氢在钛合金中分布均

匀与否应满足一定的条件。同时, 氢分布均匀性直接影响内部的组织均匀性, 并对其置氢加工性能及置氢加工后的服役性能都具有重要的影响。特别是对于切削加工而言, 由于只需在一定切削层范围内改善其组织, 以达到改善切削加工性能的目的, 因此, 通过控制置氢过程以获得改善加工性能的梯度组织则更具实际意义。目前, 关于置氢过程氢分布规律的研究尚属

空白，深入研究钛合金置氢过程中氢分布规律及控制技术具有重要的学术价值和实用价值。

本文作者通过 TA15 合金的置氢试验，采用定性的金相法和定量的除氢法研究置氢温度和保温时间对钛合金中氢分布的影响规律，并应用 ANSYS 对置氢过程的氢分布规律进行模拟，以期为钛合金置氢加工过程组织性能预报与控制提供理论基础。

1 实验

1.1 材料与设备

实验材料为近 α 型的 TA15 钛合金，其名义成分为 Ti-6.5Al-2Zr-1Mo-1V。试样尺寸为 $d23.2\text{ mm} \times 55\text{ mm}$ 。实验所用设备为管式氢处理炉，管式氢处理炉的结构示意图如图 1 所示。

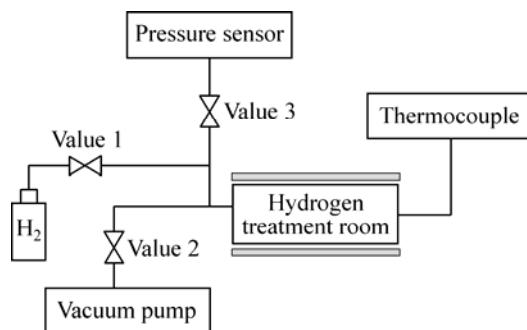


图 1 管式氢处理炉示意图

Fig.1 Sketch map of tube hydrogen treatment stove

1.2 方法

试样加工后用丙酮清洗除去试样表面的油污，放入管式氢处理炉中，抽真空至 10^{-3} Pa ，然后以 10 /min 的升温速度加热至设定温度，充入高纯氢气，炉内氢分压达到设定压力时停止充气，并保温一定时间，关闭加热电源，试样随炉冷却至室温。

采用定性的金相法和定量的除氢法研究钛合金中的氢分布。定性的金相法是利用光学显微镜和显微成像系统观察试样截面方向的金相组织，并测绘不同金相形貌的分界线，定性分析氢含量的变化；定量的除氢法是在试样中沿径向切 5 个取微小试样，并用装有丙酮的超声波设备进行清洗，然后放入管式氢处理炉中进行真空除氢。采用高精度物理天平通过称重法测量除氢前后的质量变化，天平的灵敏度为 0.01 mg ，定量确定每个微小试样中的氢含量，即采用除氢法定量测定氢在合金中的分布规律。

2 有限元模型的建立

2.1 分析方法

ANSYS 软件中具有较强的瞬态热分析功能。热量传输遵循著名的 Fourier 定律，即热量的传输与温度的梯度成正比：

$$q = -K \frac{dT}{dx} \quad (1)$$

式中： q 为热流通量， W/m^2 ； K 为导热系数， $\text{W/(K}\cdot\text{m)}$ ； dT/dx 为温度梯度， K/m 。

扩散过程(即质量传输)遵循著名的 Fick 第一定律，即质量的传输与质量浓度的梯度成正比：

$$J = -D \frac{d\rho}{dx} \quad (2)$$

式中： J 为扩散通量， $\text{kg}/(\text{m}^2\cdot\text{s})$ ； D 为扩散系数， m^2/s ； $d\rho/dx$ 为质量浓度梯度， $\text{kg}/(\text{m}^3\cdot\text{m})$ 。

分析表明，Fick 第一定律和 Fourier 定律在形式上是完全相同的物理定义，其中热流通量 q 与扩散通量 J 相对应，导热系数 K 与扩散系数 D 相对应，温度 T 与浓度 ρ 相对应，温度梯度与浓度梯度相对应，因此，可以采用瞬态热分析模块模拟氢在钛合金中的扩散问题，其关键在于确定模拟过程各个参数的对应关系。

2.2 基本假设

根据氢在钛合金中扩散的动力学特点和相变特点，假设氢气在合金表面分解成了单原子 H，单原子 H 仅由于浓度梯度的原因向内部扩散；假设置氢开始后，扩散过程中没有相变，相变只在冷却过程发生。

2.3 材料参数

密度在解决热量传输和质量传输时，表示的意义是相同的，直接输入钛合金密度即可，即 $\rho=4500\text{ kg/m}^3$ ；质量传输的扩散系数 D 与热量传输的导热系数 K 对应，并根据文献[16]的研究结果可知，氢在钛合金中扩散系数满足如下关系：

$$D = 4.66 \times 10^{-3} \exp(-\frac{8625}{RT}) \quad (3)$$

根据式(3)可以推出，在扩散中与传热过程中的比热相对应的物理量(用 C_m 表示)是使单位质量溶质扩散的物质度(或密度)上升一个单位所需该物质的质量。根据该定义计算钛合金中氢的扩散时(用密度来表示浓度)，该物理量可以表示为

$$C_m = \frac{1}{\rho} = 2.22 \times 10^{-4} \quad (4)$$

2.4 边界条件

温度 T 与浓度 ρ 相对应, 则对应该项的是浓度的初始条件和边界条件。

初始条件: 置氢之前合金中的氢的质量分数为 0。

边界条件: 根据实验测得的实际数据施加。

2.5 单元与网格

定义单元类型时, 根据所研究试样的几何模型的特征以及热分析单元的使用范围, 取试样纵向横截面的 $1/4(11.6 \text{ mm} \times 27.5 \text{ mm})$ 建立模型, 平面单元选择 PLANE77 单元, 轴对称。划分网格, 根据具体需要在满足精度范围内尽量使用较粗的网格, 这样可以减少计算机运算量, 提高效率。

3 结果与分析

3.1 保温时间对氢分布的影响

氢作为 β 稳定元素对钛合金组织有着强烈影响,

因此, 合金内部氢的质量分数不同组织亦不同, 这是金相定性分析氢分布的基础。图 2 所示为 750 置氢保温不同时间的金相组织, 并根据其内部的组织确定组织分界线, 合金中组织分界线如图 3 所示, 图中坐标原点表示原始试样的中心。结果表明, 置氢保温 15 min 后, 中心区域组织和原始母材接近, 为片状 $\alpha+\beta$, 从中心到边缘组织变化显著, 试样的边缘组织由白色 α 相与黑色 β 相构成, β 相比例明显增多; 此时, 由于保温时间短, 氢的扩散距离较小, 分界线 1 和分界线 2 距试样表面较近, 且两条分界线的间距很小。

由图 3 可看出, AB 段和 EF 段呈水平线段, 表明从试样侧面扩散过来的氢对其组织没有产生影响或者影响非常小, 可以忽略不计。从试样侧面扩散进入的渗氢层厚度为

$$d = r - |AB| \quad (5)$$

式中: d 为渗氢层厚度, mm; r 为试样半径, mm。 BC 段与 FG 段曲线的出现表明试样侧面和两端扩散的氢对钛合金的组织都产生了影响, 而 CD 段和 GH 段是竖直线段, 表明从两端扩散的氢对其组织影响较小, 并根据式(5)由这两段直线确定从试样两端扩散的渗氢层厚度。

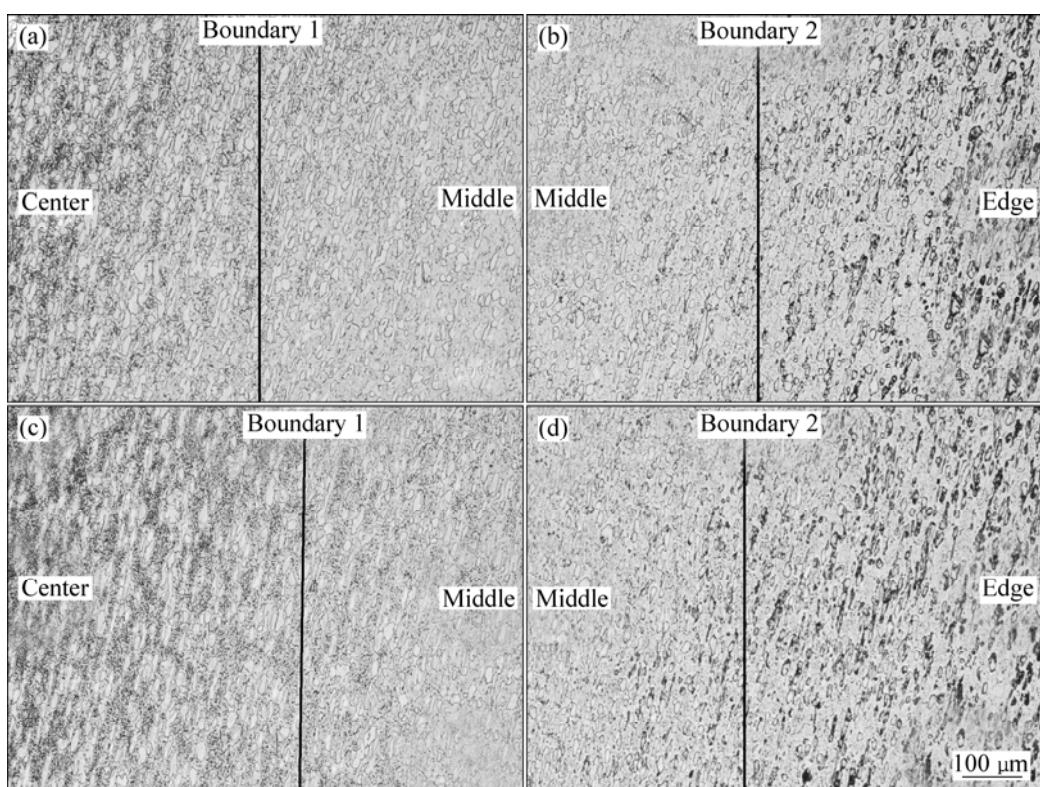


图 2 置氢 TA15 钛合金组织及其分界线

Fig.2 Microstructures of hydrogenated TA15 titanium alloy and its boundary line: (a) 750 , 15 min, boundary 1; (b) 750 , 15 min, boundary 2; (c) 750 , 30 min, boundary 1; (d) 750 , 30 min, boundary 2

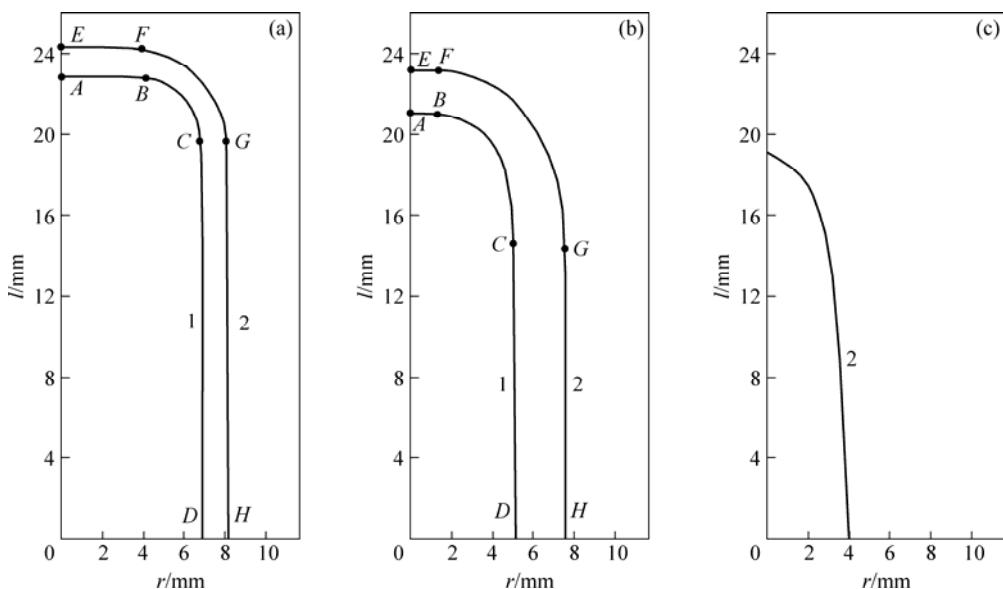


图 3 保温时间对 TA15 内部组织分界线的影响

Fig.3 Effects of holding time on inner microstructure boundary line: (a) 15 min; (b) 30 min; (c) 60 min

置氢保温 30 min 后 , 中心区域与边缘的组织差异性依然存在 , 中心区域的组织与保温 15 min 时靠近中心区域的组织相似 ; 此时 , 分界线 1 和 2 都向试样心部移动 , 并且两条分界线的间距增大 , 线段 AB 、 CD 、 EF 和 GH 的长度缩短。保温时间进一步延长到 60 min 时 , 分界线 2 消失 , 分界线 1 继续向试样心部移动 , 水平线段和竖直线段均消失。进一步研究表明 , 保温时间达到 90 和 120 min 时 , 试样组织基本均匀 , 分界线消失。由此可见 , 随着保温时间的延长 , 氢从 TA15 钛合金试样的表面逐渐扩散到心部 , 并且氢分布逐渐趋于均匀。

图 4 所示为采用除氢法确定的保温时间对 TA15 钛合金氢的质量分数分布规律。分析表明 , 保温 15 min , 钛合金边部的氢的质量分数为 0.697% , 心部氢

的质量分数急剧下降 , 几乎接近 0 , 主要是由于保温时间短 , 氢元素没有足够时间扩散 ; 保温 30 min 时 , 随着时间的延长 , 边缘的氢的质量分数略有下降 , 部分氢元素扩散到了合金心部 , 合金内部的氢的质量分数升高。随着保温时间的继续延长 , 合金边缘的氢的质量分数渐渐降低 , 内部的氢的质量分数渐渐升高 , 到 120 min 时 , 合金氢的质量分数基本趋于一致 , 达到平衡。

应用 ANSYS 瞬态热分析模块研究了保温时间对合金中氢分布规律的影响 , 氢的质量分数分布云图如图 5 所示。结果表明 , 保温 15 min 时 , 边缘氢的质量分数较高 , 心部的氢的质量分数接近 0 , 保温时间达 30 min 时 , 试样边缘氢的质量分数略有下降 , 小部分氢扩散到了合金心部 , 合金内部的氢的质量分数上升。随着保温时间的继续延长 , 合金边部的氢的质量分数逐渐降低 , 内部的氢的质量分数逐渐升高 , 保温时间达到 120 min 时 , 合金中的氢的质量分数基本一致 , 达到平衡 , 其结果与实验相吻合。图 6 所示为通过模拟和试验研究获得的氢的质量分数变化曲线 , 其变化趋势一致。

3.2 置氢温度对氢分布的影响

图 7 所示为 750 和 700 置氢保温 60 min 合金的金相组织 , 并根据其内部的组织确定组织分界线 , 合金中组织分界线如图 8 所示。图 9 所示为应用除氢法确定的合金内部氢的质量分数的变化曲线。

结果表明 , 无论是 700 还是 750 置氢 , 保温 60 min , 其边缘和心部组织均存在明显差异 , 但 750

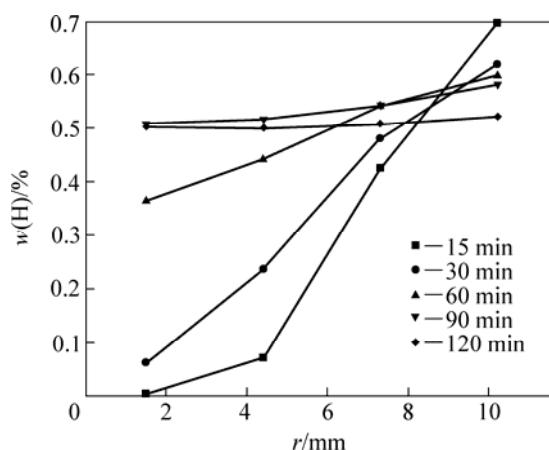


图 4 保温时间对 TA15 氢的质量分数分布的影响

Fig.4 Effects of holding time on TA15 hydrogen distribution

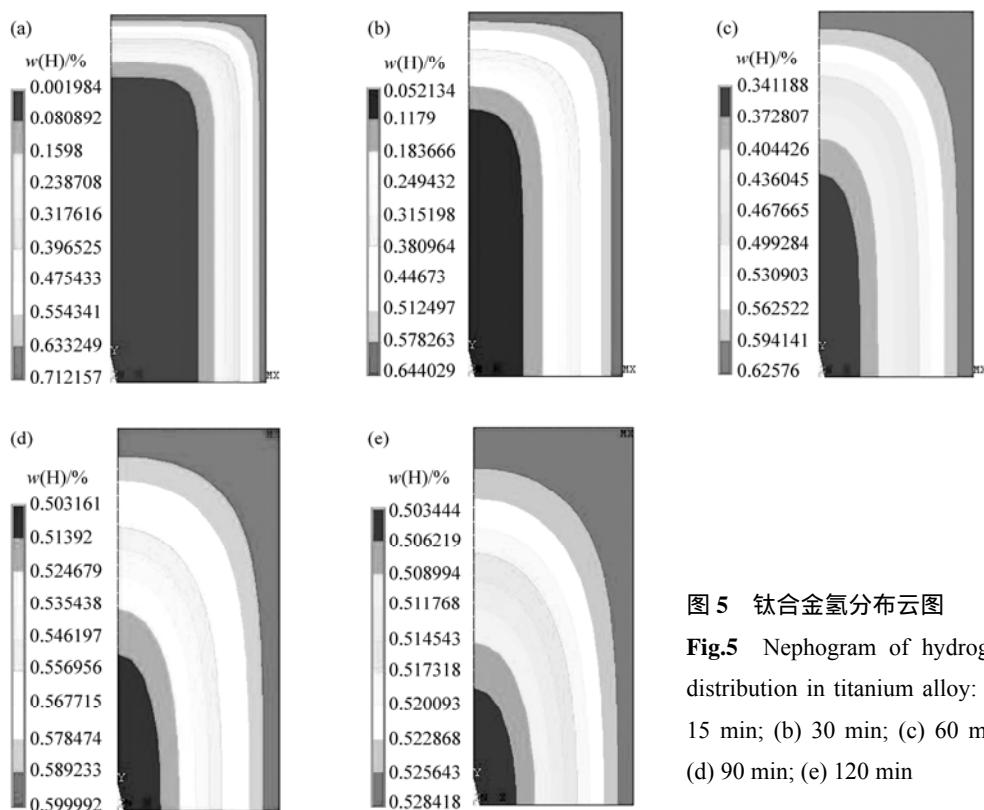


图5 钛合金氢分布云图

Fig.5 Nephogram of hydrogen distribution in titanium alloy: (a) 15 min; (b) 30 min; (c) 60 min; (d) 90 min; (e) 120 min

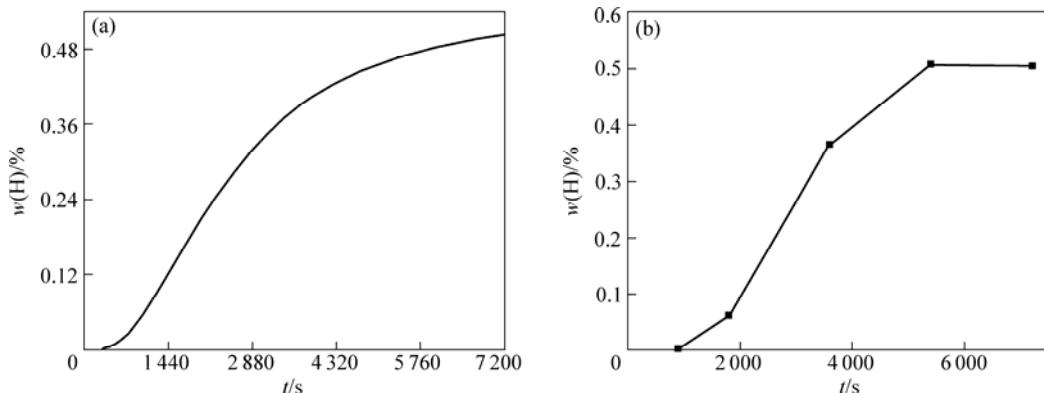


图6 氢的质量分数随时间的变化曲线

Fig.6 Curves of hydrogen concentration with time: (a) ANSYS simulation; (b) Experimental results

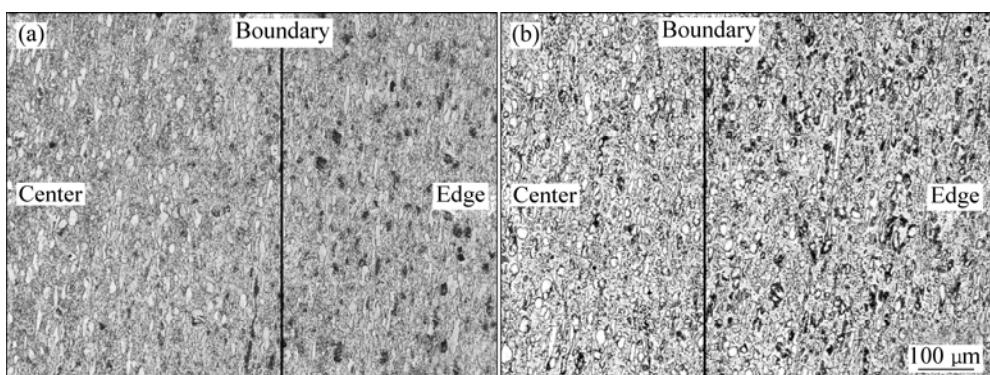


图7 置氢TA15钛合金的组织分界线

Fig.7 Microstructure boundary lines of hydrogenated TA15 titanium alloy: (a) 700 °C, 60 min; (b) 750 °C, 60 min

置氢后其组织分界线向心部移动。置氢温度为 700 时, 合金边缘氢的质量分数较高, 心部氢的质量分数较低, 存在浓度梯度。随着置氢温度的升高, 钛合金边缘氢的质量分数逐渐降低, 心部氢的质量分数逐渐升高, 金相组织的分界线逐渐向试样心部移动, 坚直线段消失, 温度达 800 以上时, 组织分界线消失, 趋于平衡。这是由于随着温度的升高, 氢在 TA15 钛合金中的扩散系数增大, 扩散速度加快, 使组织达到均匀的时间缩短。因此, 在相同的时间下, 置氢温度高的钛合金中的氢的质量分数先达到平衡。

应用 ANSYS 瞬态热分析模块研究了置氢温度对合金内部氢分布的影响, 其氢分布云图如图 10 所示, 合金内部氢的质量分数随时间的变化曲线如图 11 所示。结果表明, 置氢温度为 700 时, 钛合金边缘的氢的质量分数较高, 心部的氢的质量分数较低。随着置氢温度的升高, 钛合金边缘的氢的质量分数降低,

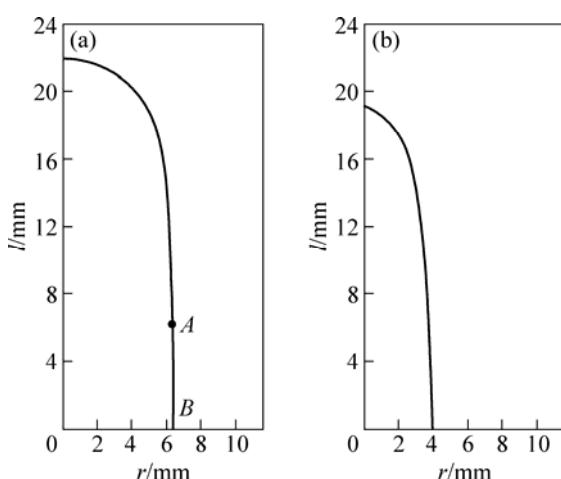


图 8 置氢温度对 TA15 内部组织分界线的影响
Fig.8 Effect of hydrogenating temperature on microstructure boundary line for TA15: (a) 700 ; (b) 750

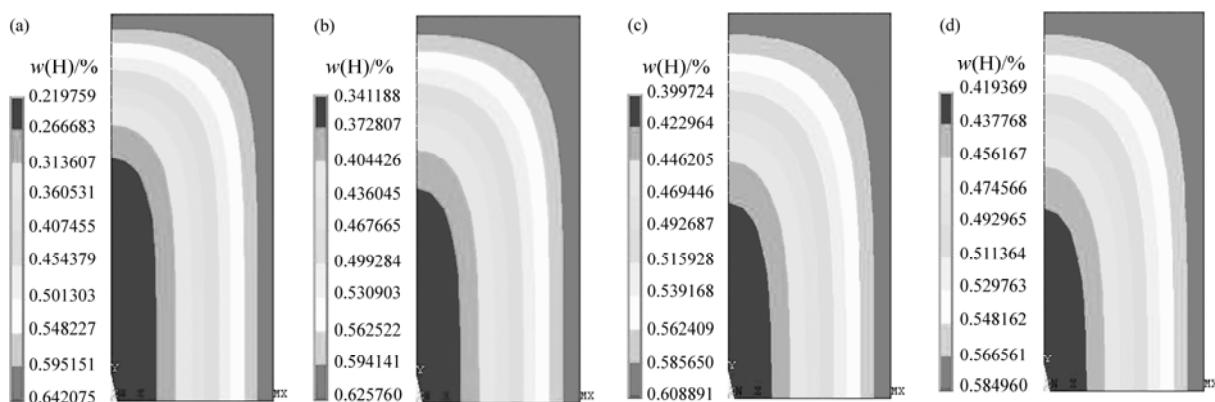


图 10 置氢温度对氢分布云图的影响

Fig.10 Effect of hydrogenating temperature on nephogram of hydrogen distribution: (a) 700 ; (b) 750 ; (c) 800 ; (d) 850

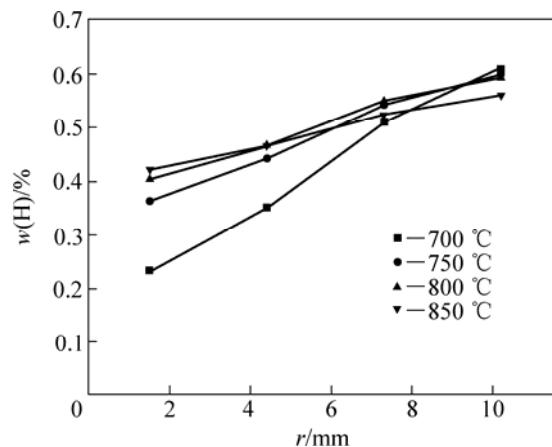


图 9 置氢温度对 TA15 钛合金氢的质量分数分布的影响

Fig.9 Effect of hydrogenating temperature on hydrogen distribution for TA15

心部的浓度升高, 钛合金中的氢的质量分数趋于平衡。同时, 置氢开始阶段氢没有扩散到试样中心, 但温度升高, 氢扩散到中心的时间缩短。此外, 在相同保温时间条件下, 随着置氢温度的升高, 曲线斜率增大, 保温后氢的质量分数升高。这表明氢扩散速度随温度的升高而增大, 与实验结果吻合。

4 结论

1) 钛合金置氢过程氢分布均匀与否主要取决于置氢温度和保温时间。置氢温度越高, 保温时间越长, 合金内部的氢的质量分数越接近平衡。TA15 合金 750

置氢保温 90 min, 组织分界线消失, 内部氢含量均匀分布。同时也可以通过控制温度和时间使合金内部的氢呈梯度分布。

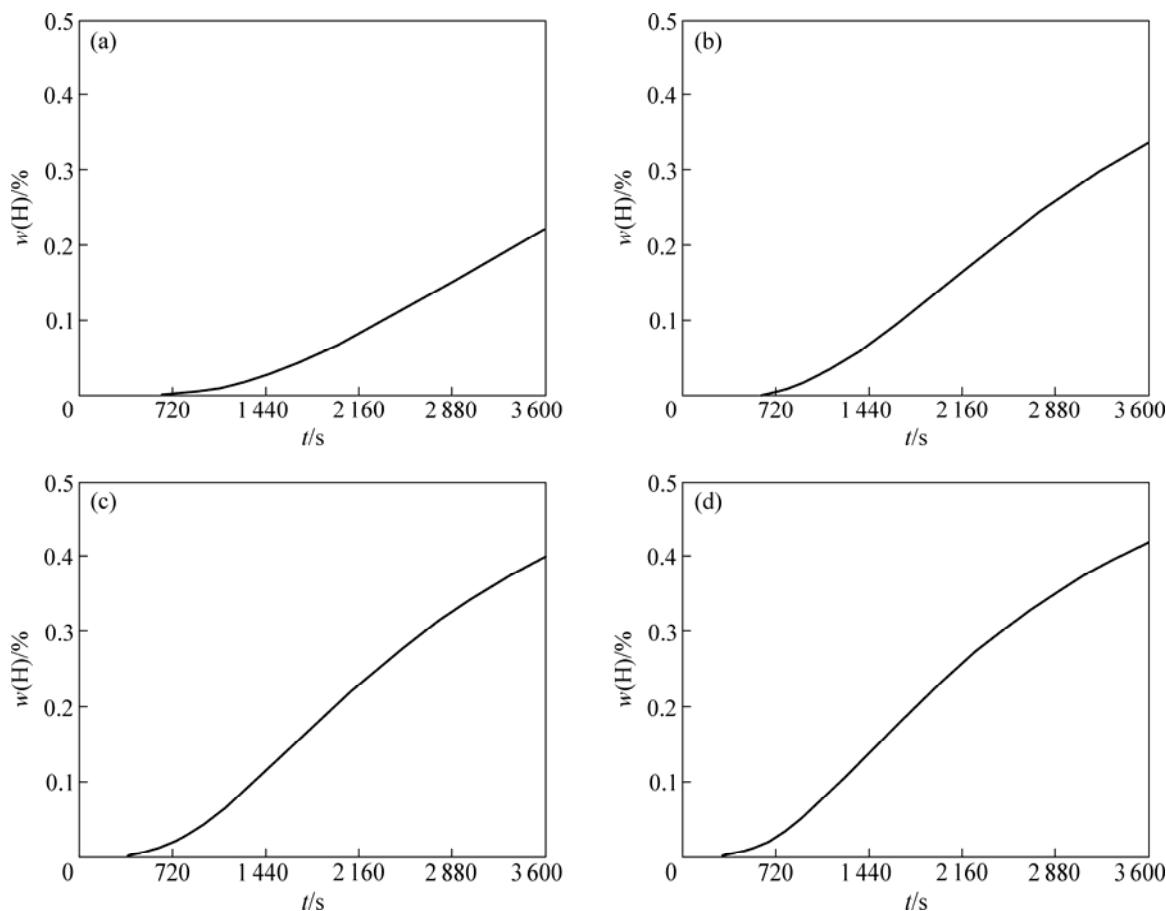


图 11 氢的质量分数随时间的变化曲线

Fig.11 Curves of hydrogen concentration with time: (a) 700 ; (b) 750 ; (c) 800 ; (d) 850

2) 应用 ANSYS 的瞬态热分析模块建立氢在钛合金中扩散行为的模型, 其模拟结果与实验结果较为吻合, 表明有限元模型和方法是可行合理的。

REFERENCES

- [1] SENKOV O N, FROES F H. Thermohydrogen processing of titanium alloys[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 1999, 24: 565–576.
- [2] EGOROVA Y B, ILIN A A, LEVOCHKIN A A. Hydrogen machining as an element in hydrogen technology for fabrication of Parts from titanium alloys[J]. Russian Journal of Non-ferrous Metals, 2002, 43(5): 26–32.
- [3] 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.
- [4] ZHANG Y, ZHANG S Q. Hydrogenation characteristics of Ti-6Al-4V cast alloy and its microstructural modification in hydrogen treatment[J]. Hydrogen Energy, 1997, 22(2/3): 161–168.
- [5] ZONG Y Y, SHAN D B, LV Y, GUO B. Effect of 0.3wt.% H addition on the high temperature deformation behaviors of Ti-6Al-4V alloy[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2007, 32(16): 3936–3940.
- [6] FENG J C, LIU H, HE P, CAO J. Effects of hydrogen on diffusion bonding of hydrogenated Ti6Al4V alloy containing 0.3 wt% hydrogen at fast heating rate[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2007, 32(14): 3054–3058.
- [7] 林莺莺, 潘洪泗, 李森泉. 钛合金的氢处理技术及其对超塑性的影响[J]. 材料工程, 2005(5): 60–64.
LIN Yin-ying, PAN Hong-si, LI Miao-quan. Hydrogen treatment technology for titanium alloy and its effect on superplastics[J]. Materials Engineering, 2005(5): 60–64.
- [8] 苏彦庆, 骆良顺, 毕维升, 郭景杰. 置氢对 Ti6Al4V 合金室温组织的影响[J]. 材料科学与工艺, 2005, 13(1): 103–107.
SUN Yan-qing, LUO Liang-shun, BI Wei-sheng, GUO Jing-jie. Effect of hydrogen on room microstructure for Ti6Al4V[J]. Materials Science and Technology, 2005, 13(1): 103–107.
- [9] 孙中刚, 侯红亮, 李红, 王耀奇, 李晓华, 李志强, 周文龙.

- 氢处理对 TC4 钛合金组织及室温变形性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2008, 18(5): 789–793.
- SUN Zhong-gang, HOU Hong-liang, LI Hong, WANG Yao-qi, LI Xiao-hua, LI Zhi-qiang, ZHOU Wen-long. Effect of hydrogen treatment on microstructure and deform performance in the room for TC4 alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2008, 18(5): 789–793.
- [10] 李晓华, 侯红亮, 李志强. 置氢 Ti6Al4V 合金的微观组织演变规律[J]. 材料科学与工艺, 2009, 17(3): 385–388.
LI Xiao-hua, HOU Hong-liang, LI Zhi-qiang. Microstructure transition of hydrogenated Ti6Al4V alloy[J]. Materials Science and Technology, 2009, 17(3): 385–388.
- [11] 李晓华, 牛 勇, 侯红亮, 王耀奇. 置氢 Ti-6Al-4V 合金显微组织演变与高温变形行为[J]. 中国有色金属学报, 2008, 18(8): 1414–1420.
LI Xiao-hua, NIU Yong, HOU Hong-liang, WANG Yao-qi. Microstructure transition of hydrogenated Ti6Al4V alloy and its high temperature deform behavior[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2008, 18(8): 1414–1420.
- [12] 李晓华, 孙中刚, 侯红亮, 王耀奇. 置氢 Ti-6Al-4V 合金组织与室温变形行为的相关性[J]. 北京科技大学学报, 2008, 30(8): 888–892.
- LI Xiao-hua, SUN Zhong-gang, HOU Hong-liang, WANG Yao-qi. The relativity between hydrogenated microstructure and room deform behavior for Ti6Al4V alloy[J]. Journal of University of Science and Technology, 2008, 30(8): 888–892.
- [13] 王 清, 徐 然, 孙东立. 氢处理对 TA15 钛合金焊缝组织和性能的影响[J]. 焊接学报, 2008, 29(10): 17–20.
WANG Qing, XU Ran, SUN Dong-li. Effect of hydrogen treatment on microstructure and performance of welding line[J]. Journal of Welding, 2008, 29(10): 17–20.
- [14] 李 红, 侯红亮, 孙中刚. 氢对 TC4 合金物理性能的影响及其对切削性能的相关性[J]. 航空制造技术, 2008(20): 80–83, 88.
LI Hong, HOU Hong-liang, SUN Zhong-gang. Effect of hydrogen on physical performance of Ti6Al4V alloy and its relativity with cutting properties[J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2008(20): 80–85, 88.
- [15] 章芳芳. 氢对 TC4 合金超塑性影响的研究[D]. 北京: 北京科技大学, 2009.
ZHANG Fang-fang. Research on superplastic of hydrogenated Ti6Al4V alloy[D]. Beijing: University of Science and Technology, 2009.

(编辑 李向群)