

氢处理对 TC21 合金显微组织的影响

张学敏^{1,2}, 赵永庆², 曾卫东¹

(1. 西北工业大学, 陕西 西安 710072)

(2. 西北有色金属研究院, 陕西 西安 710016)

摘要: 利用 XRD、OM 和 TEM 研究两相钛合金 TC21 置氢前后以及除氢后的显微组织变化。研究发现: 随着氢含量的增加, TC21 合金中的 β 相逐渐增加, 当氢含量达到 0.319% (质量分数, 下同) 以上时, 试样中出现面心立方的氢化物 δ 。氢化物主要是在高温置氢后冷却过程中通过扩散方式发生共析反应形成的。由于共析反应所造成的晶格畸变, 除氢后发生了再结晶, 晶粒组织更加细化。

关键词: 钛合金; 氢处理; 氢化物; 共析转变

中图分类号: TG146.2⁺³

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)12-2179-04

近年来, 钛合金的氢处理技术作为一个比较新颖的研究方向, 得到了国内外的广泛重视^[1-3]。它颠覆了“氢在钛合金中只会产生不利影响”的传统观念, 通过高温下人为地对钛合金基体引入、排出适量的氢气, 来改变钛合金的微观组织和力学性能。大量研究表明^[4-6], 置氢处理可显著降低钛合金热变形的流动应力和变形温度, 改善热加工性能; 可细化晶粒组织, 并在特定工艺下可获得超细晶粒($d < 0.5 \mu\text{m}$); 同时可以改善钛合金的机加工性能。因此, 钛合金氢处理技术具有很大的工程意义和广泛的应用前景。

本实验以我国自主研发的一种新型高强高韧高损伤容限型 TC21 合金^[7]为对象, 研究置氢对 TC21 合金显微组织的影响, 探索不同氢含量下的组织演变规律, 为后续深入研究置氢对 TC21 合金力学性能的影响机制提供参考。

1 实验

实验原材料是由西北有色金属研究院提供的 TC21 合金热轧退火态板材。其名义成分为 Ti-6Al-2Zr-2Sn-3Mo-1Cr-2Nb。

置氢试样尺寸为 $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$, 氢处理在 L2210 II/ZM 型管式氢处理炉中进行, 具体工艺为 $750 \text{ }^\circ\text{C}$ 置氢, 保温 1 h, 随炉冷却至室温。试样中的氢含量通过充氢时间来控制。试样的实际氢含量采用电子天平称重法测定, 测量感量为 10^{-5} g 。本实验所采用

的氢含量分别为: 0% (未置氢), 0.081%, 0.161%, 0.319%, 0.393%, 0.507%。真空除氢是在真空炉中于 $700 \text{ }^\circ\text{C}$ 退火 6 h 实现的, 真空度为 $1.5 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 。

利用 Rigaku-D/max-2400 型 X 射线衍射仪(Cu K α 辐射, 工作电压 40 kV, 工作电流 100 mA)分析样品相组成。金相试样经磨制抛光后, 采用 HF:HNO₃:H₂O=1:2:5 混合液进行腐蚀处理。在 Leica DFC320 型光学显微镜下观察试样的金相组织。透射电镜样品制备过程为: 将试样切薄并机械磨制到 $70 \mu\text{m}$, 用双喷电解抛光减薄, 电解液为: 高氯酸:甲醇=5:95, 温度为 $-25 \sim -35 \text{ }^\circ\text{C}$, 电压 30 V。样品在 FEM CM20 型透射电子显微镜上进行观察。

2 结果与讨论

2.1 XRD 相分析

利用 XRD 对置氢处理不同氢含量的试样进行物相分析, 结果如图 1 所示。可以看出, 未置氢的 TC21 合金由 α 相以及少量 β 相组成。随着氢含量的增加, β 相的衍射峰不断增强, β 相逐渐增多。当氢含量达到 0.319% 时, 出现了面心立方氢化物 δ 的衍射峰。从图 1 还可以看出, β 相的衍射峰随氢含量的增加向低角度偏移。这主要是因为氢的加入使得 β 相的晶格常数增大, 布拉格衍射角减小造成的。此外, 由于氢在 β 相中的溶解度远远高于其在 α 相中的溶解度, 因此氢对 α 相的晶格常数影响较小, α 相衍射峰的偏移程度不大。

收到初稿日期: 2009-05-11; 收到修改稿日期: 2009-09-15

基金项目: 国家“973”计划(2007CB613807)

作者简介: 张学敏, 女, 1982 年生, 博士生, 西北工业大学材料科学与工程学院, 陕西 西安 710072, 电话: 029-88494298, E-mail: xueminzh82@gmail.com, trc@c-nin.com

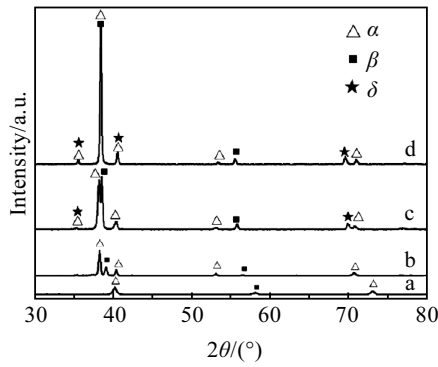


图 1 不同氢含量 TC21 合金的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of TC21 alloy with different hydrogen contents: (a) as-received, (b) 0.161%, (c) 0.319% and (d) 0.507%

2.2 光学显微组织分析

图 2 为不同氢含量的 TC21 合金的光学显微组织。从图中可以看出，原始组织是由均匀的等轴 $\alpha+\beta$ 组成 (图 2a)。氢含量为 0.081% 时，TC21 合金的显微组织基本没有变化，仍保持等轴状 (图 2b)。当氢含量达到 0.161% 和 0.319% 时，一些细小的 α 晶粒变暗，相界变得平直 (图 2c, 2d)，这是由于此时氢含量已接近 TC21 合金的临界固溶度所致。置氢量超过 0.393% 后，此前的平直相界被等轴 α 晶粒所取代；同时，氢的加入降低了 α 和 β 两相间的电势差，从而使得 α 和 β 两相的显微对比度减小。而且，由图 2e 和 2f 可以看出，随

着氢含量的增加，白色区域 (α 相) 的体积分数增加，相界宽化。结合图 1 的 XRD 分析，认为，当置氢量超过 0.319% 时，在冷却过程中发生了共析转变： $\beta_H \rightarrow \alpha + \delta$ 。

除氢 TC21 合金组织如图 3 所示。除氢组织表现为等轴 $\alpha+\beta$ ，但比置氢的组织 (图 2) 更加细小均匀，且随着氢含量的增加，组织细化更加明显。

2.3 TEM 分析

图 4 为 TC21 合金未置氢试样以及置氢 0.393% 的 TEM 照片。可以看到，未置氢试样内部存在有大量的位错及亚结构 (图 4a)。当置氢 0.393% 时， α 内部没有观察到明显的位错，但是出现了氢化物 δ ，并且这些氢化物与 α 交替呈片状分布，氢化物片大致平行 (图 4b)。图 4c 是 δ 的选区电子衍射花样，表明 δ 氢化物为 fcc 结构，化学成分为 $TiH_x (1.5 < x < 1.99)$ ，晶格常数 $a=0.444$ nm。部分氢化物存在孪晶结构，如图 4d 所示。这种氢化物结构在 Ti-6Al-4V 中曾多次被发现^[8,9]，它被认为是在氢化物相变过程中产生的巨大畸变造成的。

2.4 氢对 TC21 合金微观组织的影响机制探讨

氢在钛中有很强的扩散能力，室温下的扩散率为 $4.96 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$ ^[10]，而且室温下氢在 β -Ti 中的溶解度可达 0.4% (质量分数)，约为其在 α -Ti 中的 200 倍以上。因此，在高温下置氢时，氢迅速占据间隙位置并大部分溶入 β 相中。对于本研究中的两相 TC21 合金，室温下 β 相的体积分数约为 50%，具有溶解相当一部分氢的能力。所以当氢含量较低时，在 TC21 合金中

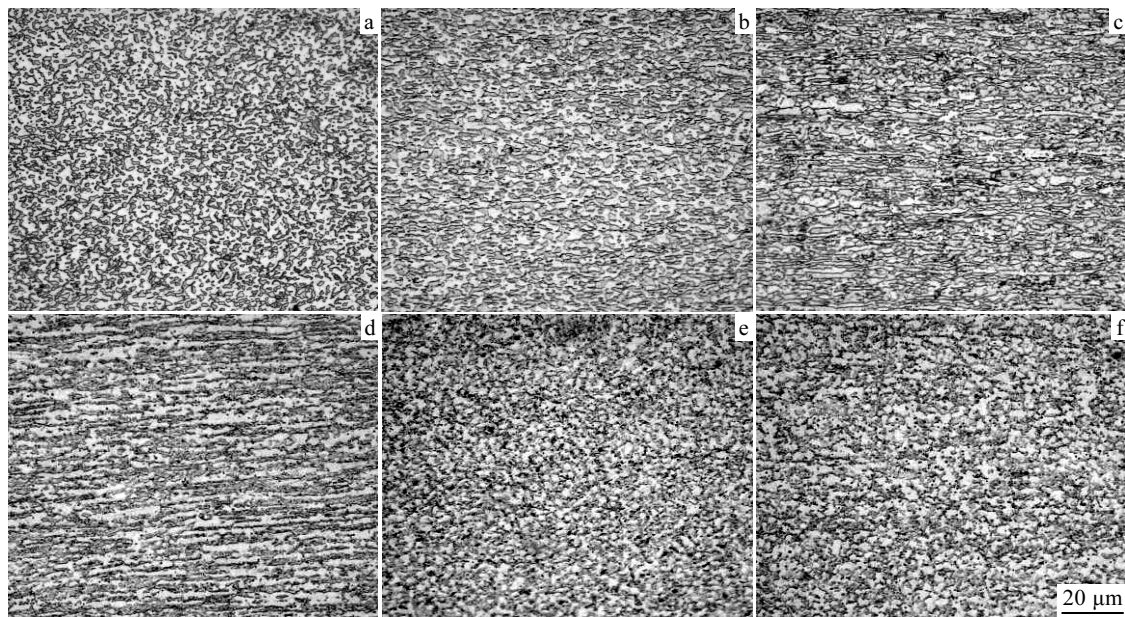


图 2 不同氢含量的 TC21 合金的光学显微组织

Fig.2 OM microstructures of TC21 alloy with different hydrogen contents: (a) as-received, (b) 0.081%, (c) 0.161%, (d) 0.319%, (e) 0.393%, and (f) 0.507%

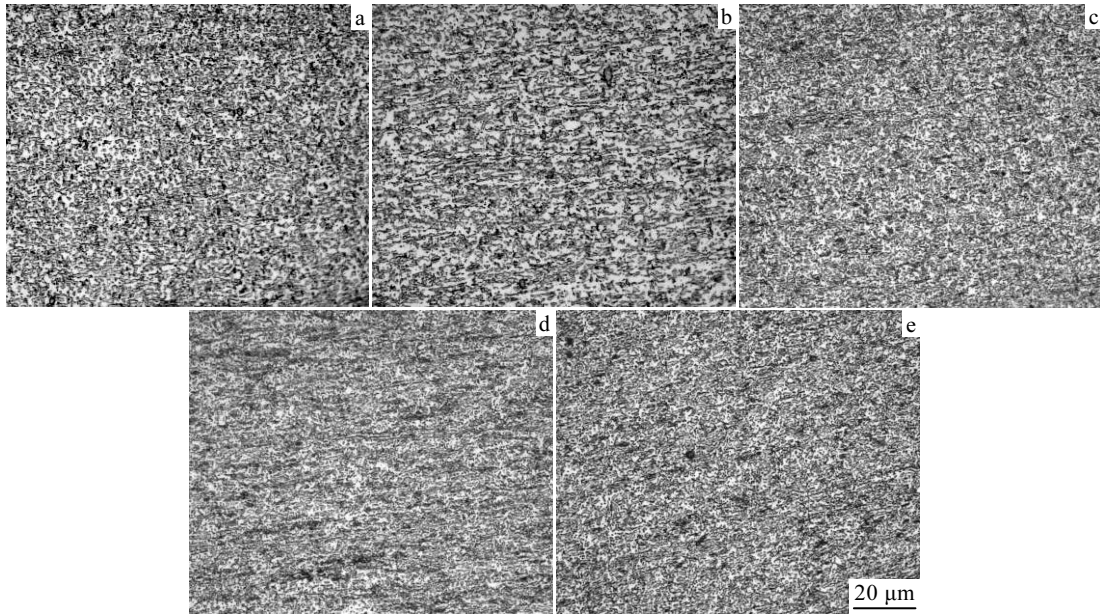


图 3 不同氢含量的 TC21 合金除氢的光学显微组织

Fig.3 OM microstructures of TC21 alloy with different hydrogen contents dehydrogenated at 700 °C: (a) 0.081%, (b) 0.161%, (c) 0.319%, (d) 0.393%, and (e) 0.507%

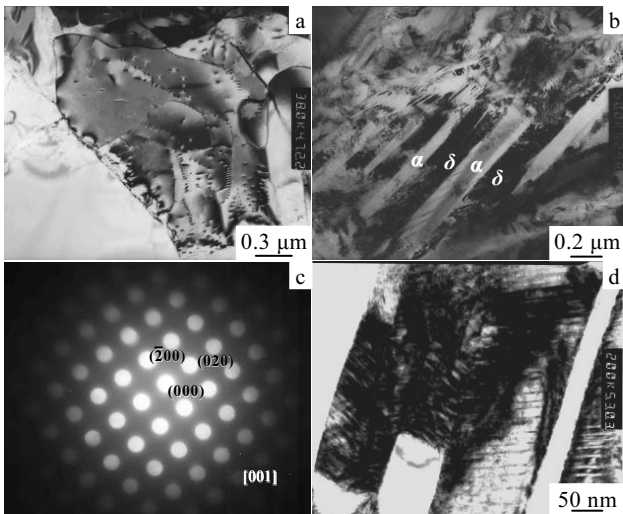


图 4 原始组织以及含氢 0.393% 试样的 TEM 照片

Fig.4 TEM images of TC21 alloy: (a) dislocations and subgrains in as-received specimen, (b) hydrides in the specimen with 0.393% H, (c) corresponding selected-area electron diffraction (SAED) pattern of hydrides in Fig.2b, and (d) twins in hydrides

并不会形成氢化物，而是以间隙原子的形式存在。同时由于氢为 β 稳定元素，它的加入降低了(α+β)/β 转变温度，从而表现为钛合金中 β 相数量的增加(图 1, 2)。

当氢含量达到其在 TC21 合金中的极限溶解度后，则形成面心立方氢化物 δ。对于 δ 氢化物的形成机制，

一直处于探索阶段，还没有公认的结论。Xiao^[11]认为，钛合金中氢化物在 α-Ti 中的形成机制可以用马氏体相变来解释，但是该机制主要应用于室温下，忽略了钛及其他合金元素扩散的影响（室温下这些元素扩散系数很低）。而在本研究中，氢化物是在高温置氢冷却过程中，过饱和 β_H 发生 β_H→α+δ 共析反应形成的。在此过程中，不可避免地存在各元素的扩散。苏彦庆等人^[12]认为，存在一个临界冷却速度 v_d，当冷却速度大于 v_d 时，共析反应主要通过切变方式进行；当冷却速度小于 v_d 时，则主要通过扩散方式进行。根据本研究随炉冷却的试验条件，共析转变主要通过扩散方式进行。在共析反应式中，包含着两个不同的过程：一个是点阵的重构，即由体心立方的 β 相转变为密排六方的 α 相和面心立方的 δ 相；另一个则是通过氢的扩散使成分发生改变，即由含氢的 β 相转变为低氢的 α 相和高氢的氢化物 δ 相。在点阵重构过程中会产生较大的体积效应，这是因为 β 转变为 α 时 c 轴要膨胀 40%。另外，若 β 直接转变为 δ，体积错配度为 8%~11%，而 α 转变为 δ 时的体积错配度只有 0%~5%^[13]。因此，晶体结构很难从 bcc 直接转变为 fcc，氢化物首先在初生 α 晶界处形核。在此期间，氢的扩散使得合金的主要元素重新分布并形成了富氢区和贫氢区，从而促进 α 和 δ 相互交替形核。

共析反应致使晶格畸变，造成氢化物周围出现应力场，基体的畸变能大大增加，促使亚晶和镶块结构

的形成, 为新相和新相再结晶提供高密度的形核地点和能够长大的有利条件。因此, 在除氢过程中, 随着共析产物 δ 氢化物中氢的不断流失, α 和 δ 的相界面越来越模糊, 破坏了先前 β_{H} 晶界上形成的共析分解产物的连续性, 新的 α 或 β 相成核, 材料发生再结晶, 使得组织细化和等轴化。

3 结 论

1) 随着氢含量的增加, TC21 合金的 β 相不断增加, 并在含氢量大于 0.319% 时, 发现 fcc 结构的氢化物 δ 。

2) 除氢时, 组织发生再结晶, 晶粒细化, 比原始组织更加等轴、细小。

3) 低氢含量下, 氢在 TC21 合金中主要以间隙原子形式存在; 高氢含量时, 在冷却过程中发生共析反应形成氢化物。

参考文献 References

- [1] Froes F H, Senkov O N, Qazi J I. *International Materials Reviews*[J], 2004, 49(3~4): 227
- [2] Senkov O N, Froes F H. *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 1999, 24: 565
- [3] Hou Hongliang(侯红亮), Li Zhiqiang(李志强), Wang Yajun(王亚军) *et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2003, 13(3): 533
- [4] Sun Dongli(孙东立), Han Xiao(韩 潇), Wang Qing(王 清) *et al. Aerospace Materials & Technology*(宇航材料工艺)[J], 2005(3): 11
- [5] Hirofumi Yoshimura, Jun Nakahigashi. *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2002, 27: 769
- [6] Murzinova M A, Salishchev G A, Afonichev D D. *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2002, 27: 775
- [7] Qu Henglei(曲恒磊), Zhao Yongqing(赵永庆), Li Hui(李 辉) *et al. China Patent*: 03105965[P]. 2003
- [8] Zhang Caibei(张彩碚), Bian Weimin(边为民), Lai Zuhan(赖祖涵) *et al. Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 1992, 28(4): 152
- [9] Shan D B, Zong Y Y, Lu T F *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2007, 427: 229
- [10] Eliezer D, Eliaz N, Senkov O N *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2000, 280(1): 220
- [11] Xiao H Z. *Scripta Metallurgica et Materialia*[J], 1992, 27: 571
- [12] Su Yanqing(苏彦庆), Luo Liangshun(骆良顺), Bi Weisheng(毕维升) *et al. Materials Science & Technology*(材料科学与工程)[J], 2005, 13(1): 103
- [13] Wipf H, Kappesser B, Werner R. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2000, 310(1~2): 190

Effect of Hydrogenation on Microstructure of TC21 Alloy

Zhang Xuemin¹, Zhao Yongqing², Zeng Weidong¹

(1. Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

(2. Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, China)

Abstract: Microstructure evolution of biphas TC21 alloy before and after hydrogenation as well as dehydrogenation was investigated by XRD, OM and TEM. The results show that the amount of β phase increases gradually as the hydrogen content increases; fcc δ hydrides appear when the hydrogen content reaches above 0.319%. Hydrides mainly precipitate by eutectoid transformation through diffusion during the cooling process after high-temperature hydrogenation. Because of the lattice distortion caused by eutectoid transformation, recrystallization occurs after the dehydrogenation, so the grains are refined and become much more homogenous.

Key words: titanium alloys; hydrogenation; hydride; eutectoid transformation

Biography: Zhang Xuemin, Candidate for Ph. D., School of Materials Science and Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, P. R. China, Tel: 0086-29-88494298, E-mail: xueminzh82@gmail.com, tre@c-nin.com