

Ti-6Al-4V 钛合金组织对其室温吸氢行为的影响

刘 松^{1,2}, 王寅岗¹, 孙 胜²

(1. 南京航空航天大学, 江苏 南京 210016)

(2. 中航工业金城南京机电液压工程研究中心, 江苏 南京 211106)

摘 要: 采用电解充氢的方法研究了具有不同组织形貌的 Ti-6Al-4V 钛合金的室温吸氢能力的差异及其形成原因。研究表明, Ti-6Al-4V 钛合金组织形貌不同, 其室温吸氢能力也有明显的不同。双态组织的室温吸氢能力最弱, 而魏氏组织的室温吸氢能力最强。 β 相的形貌、数量、连续性等组织特征对其吸氢能力影响很大, 而 α 相的组织特征对其吸氢能力影响相对较小。双态组织的 Ti-6Al-4V 钛合金具有更好的抗氢脆效果。

关键词: Ti-6Al-4V; 吸氢; 组织

中图分类号: TG113.12

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)08-2240-04

钛及钛合金是一类具有高比热、耐高温、耐腐蚀等优异性能的金属材料, 具有广阔的应用前景^[1]。但钛及钛合金极易从酸洗液、腐蚀液、热加工(热变形和热处理)的高温气氛, 甚至从常温环境空气中吸收氢, 而发生氢脆失效^[2]。因此, 自从钛工业发展以来, 人们就致力于钛合金氢脆问题的研究^[3,4], 至今仍在继续深入探索其机制和预防方法^[5,6]。

由于氢脆是氢渗入金属内部, 使金属零件在低于材料屈服极限的静应力作用下延迟开裂失效, 因而零件材料中氢含量一直被认为是研究氢脆的重要指标。通常规定在使用状态的钛及钛合金的成品零件的氢质量分数应小于 0.015%^[7], 有研究^[8]表明 Ti-6Al-4V 钛合金氢含量达到 8 $\mu\text{g/g}$ 就有发生氢脆断裂的可能, 因此如果研究钛合金的氢脆, 势必要研究影响其吸氢行为的因素。只有认识到影响钛合金吸氢行为的因素, 才能有的放矢地对钛合金零件氢脆原因进行分析, 予以预防。温度、成分等因素会对氢在钛合金中的扩散产生影响^[9], 自然也使其成为了影响钛合金吸氢行为的因素。对这些方面的研究也有报道, 如 Gao 等^[10]计算了氢在纯 Ti、Ti-5Cr 和 Ti-5Ni 钛合金中的激活能, 并对氢的吸附和溢出过程进行了探讨; Sun 等^[11]用实验研究了 Ti-6Al-4V 钛合金不同温度下的吸氢行为和组织变化, 并绘制了相应的相图。以往的研究较多地关注氢含量对钛合金组织和性能的影响^[12-14], 虽然同一条件下 β 相吸氢能力比 α 相强的现象早已得到证实^[15], 但对室温下相同成分但组织形貌不同的钛合金的吸氢能力的对比研究还鲜有报道。

$\alpha+\beta$ 钛合金组织复杂、多样, 不同的组织形貌其室温吸氢能力应该会有所差距。这种差距可能成为预防双相钛合金可逆性氢脆^[16]失效的关键点。Ti-6Al-4V 钛合金是应用最普遍的一种钛合金材料, 其制成的零件氢脆失效也时有发生^[17,18]。本实验研究了在相同条件下, 不同组织形貌的 Ti-6Al-4V 钛合金试样的室温吸氢能力, 旨在为该钛合金的氢脆研究和预防提供参考依据。

1 实 验

试验用材料为同批次 Ti-6Al-4V 钛合金螺栓(型号 M8 mm \times 30 mm), 其材料的化学成分见表 1。按照 HB6623.2-1992《钛合金 β 相转变温度测定方法 金相法》测定该批材料 ($\alpha+\beta$)/ β 相点温度约为 995 $^{\circ}\text{C}$ 。应用不同的热加工工艺(热处理或锻造)制备出 6 组具有不同金相组织的试样, 制备工艺见表 2。金相组织形貌见图 1, 1[#]样品组织中的针状马氏体 α' 相形貌见图 2。每组试样都加工成 $\Phi 3\text{ mm}\times 4\text{ mm}$ 和 $\Phi 3\text{ mm}\times 25\text{ mm}$ 两种, $\Phi 3\text{ mm}\times 4\text{ mm}$ 作为吸氢处理前的参考对比试样, $\Phi 3\text{ mm}\times 25\text{ mm}$ 试样经吹砂处理后进行吸氢试验。氢含量测定在氮氢氧联测仪上进行, 被测样品尺寸应满足 $\Phi 3\text{ mm}\times 4\text{ mm}$ 的要求。

根据电解氢氧化钠水溶液, 阳极释放氧气, 阴极释放氢气的原理, 采用电解的方法进行吸氢试验。电解液为 500 g NaOH + 3 L H₂O, 钛合金试样悬挂在阴极, 电解电流为 3 A, 电流密度约 0.2 A/cm²。6 组试样 ($\Phi 3\text{ mm}\times 25\text{ mm}$) 同时悬挂在阴极, 充氢 24 h 后,

收稿日期: 2016-08-20

作者简介: 刘 松, 男, 1979 年生, 硕士, 高级工程师, 南京航空航天大学材料科学与技术学院, 江苏 南京 210016, 电话: 025-51819254, E-mail: superlattice@163.com

直接用精密机械切割机制成约 $\Phi 3\text{ mm} \times 4\text{ mm}$ 试样 (每组加工成 6 个) 进行氢含量测试。

氢含量测试设备为 Leco-TCH600 型氮氢氧联测仪; 材料成分测试设备为 Spectro-Maxx 型光电直读光谱仪; 金相组织形貌观察设备为 Zeiss-200MAT 型光学显微镜及 FEI-quanta 650 型扫描电子显微镜。

2 结果与分析

分别对 6 组吸氢前后的试样进行氢含量测试, 测

试结果见表 3。在相同试验条件下, 6 种不同组织试样吸氢前后的氢含量变化情况见图 3。

从试验结果可知, 试样经不同热加工工艺处理后, 氢含量均略有增加, 并且增加的氢含量相差不多 (由 $24\text{ }\mu\text{g/g}$ 增加到 $80\sim 90\text{ }\mu\text{g/g}$), 分析其原因可能与热加工时高温吸氢有关。热加工过程均是在电炉中进行的, 无保护措施。在高温条件下, 空气中的氢气吸附、分解, 渗入到试样。热加工的温度 (β 相变点温度附近) 和保温时间均较为相近, 这应该是各试样

表 1 Ti-6Al-4V 钛合金试样的化学成分

Table 1 Composition of Ti-6Al-4V titanium alloy specimen ($\omega/\%$)

Al	V	Fe	C	N	O	H	Ti
6.0	3.7	0.10	0.04	0.01	0.14	0.0024	Bal.

表 2 试样的制备工艺

Table 2 Sample preparation processes

No.	Preparation processes	Microstructure
1 [#]	The original state of material	Equiaxed α grains and acicular martensite α'
2 [#]	Annealing at $950\text{ }^\circ\text{C}$ for 0.5 h, furnace cooling to $600\text{ }^\circ\text{C}$, and air cooling	Equiaxed α grains and transformed β (duplex microstructure)
3 [#]	Annealing at $950\text{ }^\circ\text{C}$ for 0.5 h, furnace cooling to room temperature	Equiaxed α grains and intergranular β (equiaxed microstructure)
4 [#]	Solution treatment at $1010\text{ }^\circ\text{C}$ for 0.5 h, water cooling	Acicular martensite α' and prior- β grain boundaries
5 [#]	Annealing at $1010\text{ }^\circ\text{C}$ for 0.5 h, furnace cooling to room temperature	Lamellar α grains and prior- β grain boundaries (widmanstatten microstructure)
6 [#]	Forging with a starting temperature of $1010\text{ }^\circ\text{C}$, air cooling	Platelike α grains and transformed β (basketweave microstructure)



图 1 Ti-6Al-4V 钛合金试样组织形貌

Fig.1 Microstructures of Ti-6Al-4V titanium alloys: (a) 1[#], (b) 2[#], (c) 3[#], (d) 4[#], (e) 5[#], and (f) 6[#]

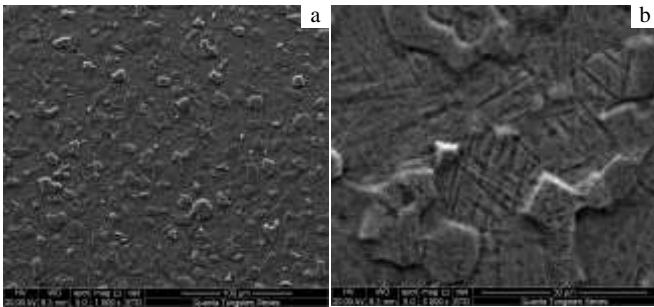


图 2 1#样品组织中的针状马氏体 α' 相形貌

Fig.2 Acicular martensite α' phase morphologies in 1# sample

热加工处理后，氢增加量相近的原因。分析 6 组不同组织形貌的试样吸氢前后的氢含量变化情况可知，在相同条件下，魏氏组织吸氢量最多，双态组织吸氢量最少。这可能与 Ti-6Al-4V 钛合金组织中 β 相的分布形态和数量有关。Ti-6Al-4V 钛合金为双相钛合金，室温下通常是以 α 相和 β 相两相组织共同存在。 α 相为密排六方晶体结构 (hcp)， β 相为体心立方晶体结构 (bcc)。从晶体学角度可知，无论是 α 相还是 β 相均具有四面体间隙和八面体间隙 2 种形式，氢作为间隙原子将固溶到这些间隙位置。Song 等^[19]和李森泉等^[20]研究表明 H 原子在 α -Ti 中倾向占据八面体间隙，在 β -Ti 中倾向占据四面体间隙（置氢量（质量分数）低于 0.2597%）。在晶格结构中，每个 α -Ti 原子平均有 1 个八面体间隙，而每个 β -Ti 原子平均有 6 个四面体间隙，因此在相同的条件下 β -Ti 固溶氢原子能力要比 α -Ti 强得多。另一方面，氢原子在钛合金内部扩散是以体扩散和晶界扩散 2 种形式进行的。一般来说，对于原子半径较大元素（迁移能力较弱），晶界的通道效应显著，以晶界扩散为主。但是，对于扩散能力极强的氢原子，由于其原子半径最小，可以轻易穿过点阵间隙完成体扩散，因而晶界的通道效应就不明显。体扩散是氢原子向钛合金内部扩散的主要形式。氢原子以体扩散形式向钛合金内部扩散时，其在 β 相晶格中的扩散激活能要小于在 α 相晶格中的扩散激活能^[21]，在 β -Ti 中的扩散速率强于在 α -Ti 中的扩散速率。因此具有更为连续的 β 相的 5# 试样（魏氏组织）吸氢量多，而具有不连续的 β 相的 2# 试样（双态组织）吸氢量少。3# 试样（等轴组织）中 β 相分布虽不如魏氏组织中原始 β 相晶界连续、贯通，但其晶界 β 相比较多、较连续，有利于氢原子迁移、扩散。而 6# 试样（网篮组织）由于 α 相与 β 相已呈片状交错相隔构成网篮形貌，且原始 β 相晶界被破碎，因而氢原子迁移、扩散阻力相对较大，吸氢能力也就有所下降。针状马氏体

α' 相是 β 相以非扩散转变形成的产物，是一种过饱和相，因此 α' 相具有较差的吸氢能力。然而，4#试样（组织为针状 α' 马氏体+原始 β 相晶界）的吸氢能力却比 2#试样（双态组织）和 6#试样（网篮组织）强。分析认为 4#试样经淬火处理（水冷），仍保留下大部分 β 基体至室温，其虽然已固溶大量 α 稳定元素，但仍保留体心立方结构，仍具有较强的吸氢能力。1#试样（组织为等轴初生 α 相+含有针状 α' 马氏体的 β 基体）的吸氢量也比 2#试样（双态组织）和 6#试样（网篮组织）多，可能与组织中转变 β 相较多有关。

从试验结果还可以看出，虽然针状 α' 马氏体为过饱和相，吸氢能力弱，但是 α 相本身吸氢能力不强（与晶体结构有关）。因此 α 相各种形态对 Ti-6Al-4V 钛合金的吸氢能力影响的权重并不大。在 $\alpha+\beta$ 双相钛合金中， β 相应是氢原子迁移、扩散的主要通道，并会沿着 α/β 界面与 α 相发生反应，在应力作用下诱发氢脆。 β 相的形貌、数量、连续性等组织特征决定着 Ti-6Al-4V 双相钛合金的室温吸氢能力。如从钛合金发生氢脆的敏感性，随氢含量的增加而增大^[22]的角度分析，在其它条件均相同的情况下，双态组织的 Ti-6Al-4V 钛合金应该具有相对较好的抗氢脆效果。

表 3 吸氢试验前后 Ti-6Al-4V 钛合金试样的氢含量

Table 3 Hydrogen content of Ti-6Al-4V titanium alloy samples before and after hydrogen absorption experiment ($\mu\text{g/g}$)

Sample No.	1#	2#	3#	4#	5#	6#
Before experiment	24	87	89	78	92	82
After experiment	1034	450	1231	953	1341	854

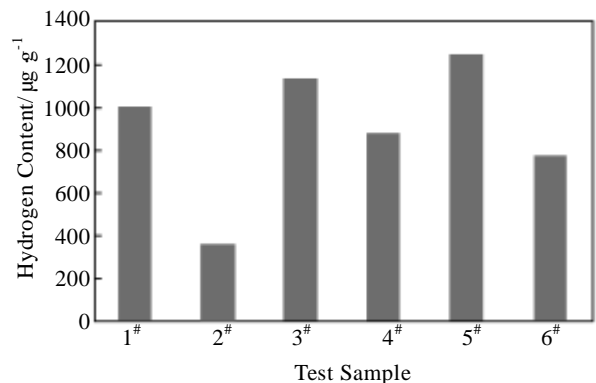


图 3 Ti-6Al-4V 钛合金试样氢含量变化情况

Fig.3 Hydrogen content variation of Ti-6Al-4V titanium alloy samples

3 结 论

1) 在相同的条件下, 具有双态组织的 Ti-6Al-4V 钛合金室温吸氢能力最弱; 具有魏氏组织的 Ti-6Al-4V 钛合金室温吸氢能力最强。

2) Ti-6Al-4V 钛合金室温吸氢能力主要受 β 相的形貌、数量、连续性等组织特征影响大, α 相组织特征对其吸氢能力影响相对较小。

3) 在相同条件下, 双态组织的 Ti-6Al-4V 钛合金具有更好的抗氢脆效果。

参考文献 References

- [1] Tal-Gutelmacher E, Eliezer D. *Glass Phys Chem*[J], 2005, 31(1): 96
- [2] Madina V, Azkarate I. *Int J Hydrogen Energ*[J], 2009, 34(14): 5976
- [3] Teter D F, Robertson I M, Birnbaum H K. *Acta Mater*[J], 2001, 49(20): 4313
- [4] Zhou L, Liu H J. *Advanced Materials Research*[J], 2013, 750: 596
- [5] Yuan B G, Li C F, Yu H P *et al. Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2009, 19(S2): 423
- [6] Yan L, Noël J J, Shoesmith D W. *Electrochim Acta*[J], 2011, 56(4): 1810
- [7] China Aeronautical Materials Handbook Editorial Committee (《中国航空材料手册》编辑委员会). *China Aeronautical Materials Handbook*(中国航空材料手册第4卷)[M]. Beijing: Chinese Standard Press, 2002: 13
- [8] Shen Baoluo(沈保罗), Feng Keqin(冯可芹), Gao Shengji(高升吉). *Total Corrosion Control*(全面腐蚀控制)[J], 2000, 14(3): 22
- [9] Waisman J L, Sines G, Robinson L B. *Metallurgical and Materials Transactions B*[J], 1973, 4(1): 291
- [10] Gao S J, Huang L J. *J Alloy Compd*[J], 1999, 293-295: 412
- [11] Sun P, Fang Z Z, Koopman M *et al. Acta Mater*[J], 2015, 84: 29
- [12] Zhao J W, Ding H, Zhao W J *et al. Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2008, 18(3): 506
- [13] Singh G, Bajargan G, Datta R *et al. Mater Sci Eng A*[J], 2013, 576: 326
- [14] Gaddam R, Hörnqvist M, Antti M L *et al. Mater Sci Eng A*[J], 2014, 612: 354
- [15] Christ H J, Decker M, Zeitler S. *Metall Mater Trans A*[J], 2000, 31(6): 1507
- [16] Tao Chunhu(陶春虎), Liu Qingquan(刘庆臻), Cao Chunxiao(曹春晓). *Failure and Prevention of Aeronautical Titanium Alloy*(航空用钛合金的失效及其预防)[M]. Beijing: National Defence Industry Press, 2002: 96
- [17] Eliezer D, Tal-Gutelmacher E, Cross C E *et al. Mater Sci Eng A*[J], 2006, 433: 298
- [18] Zhu Mingde(朱铭德), Shen Yinuo(沈一诺). *Physical Testing and Chemical Analysis (Part A: Physical Testing)* (理化检验: 物理分册)[J], 2008, 44(8): 446
- [19] Song Y, Guo Z X, Yang R. *Philos Mag A*[J], 2002, 82(7): 1345
- [20] Li Miaoquan(李淼泉), Yao Xiaoyan(姚晓燕). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(3): 530
- [21] Liu Song(刘松), Wang Yingang(王寅岗). *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2015, 25(11): 3100
- [22] Paton N, Zheng Yueqiu(郑月秋). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 1986(4): 73

Effect of Microstructure on Room-temperature Hydrogen Absorption Behavior of Ti-6Al-4V Alloy

Liu Song^{1,2}, Wang Yingang¹, Sun Sheng²

(1. Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China)

(2. AVIC Jincheng Nanjing Electrical and Hydraulic Engineering Research Center, Nanjing 211106, China)

Abstract: The effect of microstructure on the room-temperature hydrogen absorption behavior of Ti-6Al-4V alloy was studied through an electrolytic hydrogen charging method. Results indicate that Ti-6Al-4V alloys with different microstructures show obviously different room-temperature hydrogen absorbing ability. The hydrogen absorbing ability of the alloy with duplex microstructure is the weakest and that of the alloy with widmanstatten microstructure is the strongest at room temperature. The influence of the microstructure characteristics of β phase is greater than that of α phase on the capability for room-temperature hydrogen absorption. The Ti-6Al-4V titanium alloy with duplex microstructure should be the one with a perfect resistance to the hydrogen embrittlement.

Key words: Ti-6Al-4V; hydrogen absorption; microstructure

Corresponding author: Liu Song, Master, Senior Engineer, College of Materials Science and Technology, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, P. R. China, Tel: 0086-25-51819254, E-mail: superlattice@163.com