

气相充氢温度对TA15合金氢损伤行为的影响

吴超梅^{1,2}, 王天泰³, 刘家兴^{1,2}, 赵明久¹

(1. 中国科学院金属研究所 中国科学院核用材料与安全评价重点实验室, 辽宁 沈阳 110016)

(2. 中国科学技术大学 材料科学与工程学院, 安徽 合肥 230026)

(3. 北京航天动力研究所, 北京 100076)

摘要: 以TA15合金为对象, 开展了气相充氢温度对其氢损伤行为的影响研究。结果显示: 800~900 K、10 MPa、1 h充氢条件下, 随充氢温度升高, 合金强度先增加而后降低, 但延伸率则持续降低; 当充氢温度为800 K时, 合金抗拉强度比未充氢时增加9%, 而延伸率下降12%, 而当充氢温度为900 K时, 合金抗拉强度下降85%, 并呈完全脆性断裂(塑性损减达到100%)。微观分析表明, 随充氢温度由800 K提高到900 K, 合金中的氢化物由主要沿 α/β 相界析出转变为在 α 和 β 相内析出, 且其尺寸和数量明显增加, 导致合金的氢致开裂由沿 α/β 相界开裂转变为沿 α 和 β 相内氢化物或氢化物/基体界面开裂。

关键词: 钛合金; 氢损伤; 氢化物; 析出机制

中图法分类号: TG146.23

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2026)03-0779-09

1 引言

在航天推进领域装备的设计中, 要求液体火箭发动机在较轻的质量下产生更多的推力^[1], 这对所选用结构材料的密度、强度、耐热性、导热性等方面提出了极高的要求^[2]。钛合金具有低密度、高强度和良好导热性的优点, 是可作为大推力高比冲液体火箭发动机的候选材料, 其服役应用可显著提升发动机的推重比, 进而提升运载器的发射效率。钛合金是一种对氢敏感材料, 少量的氢就可能恶合金的力学性能^[3], 降低合金服役寿命。因此, 充分认识钛合金的氢损伤行为与机制, 对于提升大推重比发动机的可靠性和安全性具有重要意义。

氢增加钛合金脆性而恶化力学性能的研究已有报道。研究发现, 当氢含量由30 $\mu\text{L/L}$ 增加到750 $\mu\text{L/L}$ 后, α 型钛合金T225NG的延伸率由41%降低到27%^[4], 而类似的现象在 $\alpha+\beta$ 双相TC4合金中也被观察到^[5-6], 亦有研究发现氢会降低TA15合金的冲击吸收功^[7]和疲劳寿命^[8]。在高温高压条件下, 钛合金中很容易形成氢化物, 如在923 K、13.8 MPa、100 h充氢条件下, Ti-48.6Al-2.4Cr合金中观察到了密排六方(hcp)结构的氢化物^[9], 而在1073 K、13.8 MPa、60 h充氢条件下, Ti-48Al-2Cr-2Nb合金中极易形成面心立方(fcc)结构的氢化物^[10]; 在373 K、100 MPa氢气中暴露500 h后, VTI-0合金亚表层中会形成氢化钛^[11]; Ti-24Al-11Nb合金进行811 K、0.1~13.8 MPa、16 h的充氢处理后, 即观察到了面心四方(fct)结构的亚

稳态 $\gamma(\text{TiH})$ 氢化物和fcc结构的稳定 $\delta(\text{TiH}_{1.5-1.99})$ 氢化物^[12]。Ti-24Al-11Nb合金在进行366 K、13.8 MPa、氢气环境下的持久性能测试时, 发现由于氢化物的形成, 合金在不足50 h时即发生断裂失效, 而当温度升高到477 K时, 合金仅需4 h即发生开裂失效, 其原因与温度提高有利于氢化物的形成有关^[13]; Ti-Al-Zr合金进行773 K、0.067 MPa、5~60 min的充氢处理后, 发现随充氢时间延长, 合金中的氢含量由69 $\mu\text{L/L}$ 提高到2291 $\mu\text{L/L}$, 且所形成的 δ 氢化物会诱发其解理开裂并导致延伸率降低^[14]。

由国内外的研究结果来看, 钛合金所处氢环境的温度和时间均会影响氢化物的形成, 进而显著影响其力学性能。应该指出的是, 已有研究结果较多关注于常温阴极电解充氢^[15-17]、高温低压气相渗氢^[4-8, 18-22], 以及高温高压长时气相氢环境下钛合金的氢损伤行为^[9-12], 而针对钛合金短时高温高压氢损伤行为的研究则较为匮乏。本实验以TA15合金为对象, 通过不同温度气相热充氢试验、拉伸测试以及多种微观表征手段的综合利用, 开展了合金的短时高压氢损伤行为与机制研究, 为钛合金在航天推进领域液体火箭发动机中的应用提供理论支撑。

2 实验

本研究采用合金为商业化制备的TA15合金热轧板材, 其厚度为10.5 mm, 化学成分如表1所示。合金根据GB/T 3621-2022标准进行退火处理, 退火处理制度: (800 \pm 10) $^{\circ}\text{C}$ /2 h, 空冷。合金试样进行表面处理(丙酮、无

收稿日期: 2025-03-02

基金项目: 国家自然科学基金委员会与中国工程物理研究院联合基金(U1730140)

作者简介: 吴超梅, 女, 2000年生, 硕士生, 中国科学技术大学材料科学与工程学院, 安徽 合肥 230026, E-mail: wuchaomei27@163.com

表 1 TA15 合金的化学成分
Table 1 Chemical composition of TA15 alloy (wt%)

O	Al	V	Zr	Mo	Si	Fe	C	H	Ti
0.116	6.44	2.14	2.16	1.67	0.014	0.057	0.013	0.0015	Bal.

水乙醇各超声清洗 5 min)后置于气相热充氢装置内进行气相热充氢(氢气纯度不低于 99.999%),充氢制度如表 2 所示。氢含量测试在 LECO ONH836 型氮氢分析仪上进行,每个数据为 5 个合金试样的平均值。

半无限板情况下,氢在钛合金中的最大渗透距离 $X_{\max}(\text{cm})$ 可按式(1)计算,其中 D 为扩散系数(cm^2/s), t 为时间。氢在 α 和 β 相中的扩散系数分别为式(2)和(3)^[23]所示,其中 T 为充氢温度。

$$X_{\max} = 4.44(Dt)^{1/2} \tag{1}$$

$$D_{\alpha} = 1.80 \times 10^{-2} \exp [(-6200 \pm 340)/T] \tag{2}$$

$$D_{\beta} = 1.95 \times 10^{-3} \exp [(-3320 \pm 250)/T] \tag{3}$$

假设合金组织全为 α 相,根据式(1)和(2)计算可知,800 K、10 MPa 充氢时,2.5 mm 厚合金试样达到饱和氢状态的时间仅为 102 s(由于 β 相扩散速率比 α 相快,实际时间更短),而本研究中进行的是 1 h 充氢处理,因而合金试样为氢饱和状态。

按图 1 加工合金拉伸试样,试样轴线与合金轧制方向一致。一部分试样直接依据 GB/T 228.1-2021 标准,在 $5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 的应变速率下进行拉伸试验;另一部分试样在气相热充氢后进行室温拉伸试验(每组数据取 3 个试样的平均值)。TA15 合金的氢损伤程度采用公式(4)所示的延伸率损减 δ_L 来表征,其中, δ_0 和 δ_H 分别为未充氢与充氢试样的延伸率。

$$\delta_L = (\delta_0 - \delta_H)/\delta_0 \times 100\% \tag{4}$$

合金相分析试样采用水磨砂纸进行打磨后用乙醇进行超声波清洗,随后在 Rigaka D/max 2500PC 型 X 射线衍射仪上进行。衍射仪采用 Cu 靶 $K\alpha$ 射线,加速电压 40 kV,扫描速度 10 mm/min,衍射角测量范围 $30^\circ \sim 90^\circ$,步长 0.02° ,采用 MDI jade 9 软件进行数据处理。

合金组织、断口和相分布观察在 FEI APREO 型扫描电子显微镜(SEM)上进行,其中微观组织分析样品观察前进行了机械研磨和抛光,并采用 3% HF+6% HNO_3 +

91% H_2O (体积比)的腐蚀液进行腐蚀处理;电子背散射衍射(EBSD)分析样品采用的电解抛光液为 6% HClO_4 +34% $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ +60% CH_3OH 溶液(体积比),电解抛光时使用液氮降温至 -25°C 以下,电压 30 V,电解时长 35~50 s。氢化物特征分析在配备了能谱仪(EDS)的 FEI Talos-F200X 型场发射透射电子显微镜(TEM)上进行,工作电压 200 kV。透射样品制备过程如下:切割厚度为 0.4 mm 的合金薄片并采用机械研磨法将其减薄至 50 μm 以下,随后冲出直径 3 mm 的小圆片,最后在液氮冷却环境($-25 \sim -30^\circ\text{C}$)和 20 V 电压下进行电解双喷减薄,采用的电解液与 EBSD 样品制备时的电解抛光液相同。

3 实验结果

3.1 氢含量

10 MPa、1 h 不同温度气相充氢后 TA15 合金的氢含量如表 2 所示。结果显示:原始未充氢 TA15 合金的氢含量为 0.0024wt%,符合国际航空航天标准中对钛合金氢含量的规定($<0.0125\text{wt}\%$);800 K 充氢后,合金的氢含量为 0.16wt%,显示氢在高温高压下极易进入合金之中;850 K 充氢后,合金的氢含量为 0.32wt%,已经达到了 800 K 充氢时的 2 倍;900 K 充氢后,合金的氢含量为 1.3wt%,已经达到了 800 K 充氢时的近 8 倍,显示在 10 MPa、1 h 条件下,随温度升高合金中的氢含量显著增加。由以上结果可见,TA15 合金应存在一个温度阈值,超过该门限值后,合金的氢含量会发生大幅增加。

3.2 微观组织特征

3.2.1 XRD 物相分析结果

图 2 是充氢前后 TA15 合金的 X 射线衍射结果,由图可见:未充氢合金试样(NH)中有大量的 α 相和少量的 β 相;与 NH 试样相比,800H 和 850H 试样的 α 相衍射峰强度下降、 β 相衍射峰增多,而 900H 试样的 α 相衍射峰较 850H 试样明显变少且强度下降,这与氢降低 β 相转变温

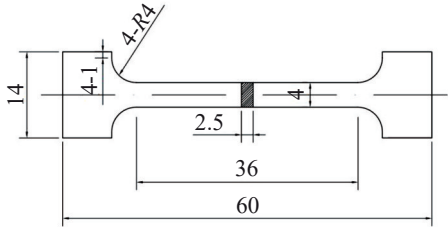


图 1 拉伸试样示意图

Fig.1 Schematic diagram of tensile specimen of TA15 alloy

表 2 不同条件下充氢 1 h 后的 TA15 合金的氢含量

Table 2 Hydrogen contents of TA15 alloy after charging for 1 h under different conditions

Environment	Sample number	Charging temperature, T/K	Pressure, P/MPa	Hydrogen content/wt%
As-received	NH	-	-	0.0024
High pressure	800H	800	10	0.16
	850H	850	10	0.32
	900H	900	10	1.3

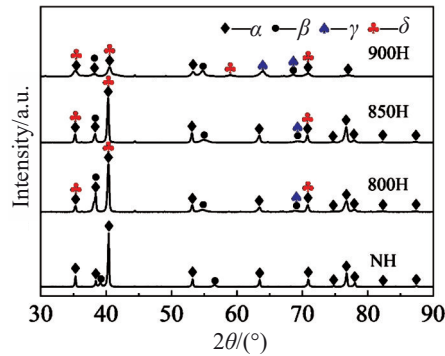


图2 充氢前后TA15合金的XRD图谱

Fig.2 XRD patterns of TA15 alloy before and after hydrogen charging

度、扩大 β 相区,促进 α 相向 β 相的转变有关^[24];与NH试样相比,充氢后合金试样中 β 相衍射峰的峰位明显向低角度偏移,这与氢原子进入 β 相晶格间隙中引起晶格畸变,造成晶面间距增大,进而导致布拉格衍射角减小有关^[25];与NH试样相比,充氢后合金试样中出现了 γ 相和 δ 相两种氢化物的衍射峰,其中主要的氢化物为 δ 相,且900H试样中的氢化物最多。

3.2.2 显微组织

图3是800~900 K、10 MPa、1 h充氢前后TA15合金的微观组织与氢化物形貌。由图3a可见,TA15合金由大量长条状初生 α 相层片组织与少量的 β 相网状组织组成,其中 β 相的形状不规则,呈连续层片结构或三角形的分离岛状结构。800 K充氢后,在 α/β 相界和 α 相内观察到了细小的短针状氢化物(图3b);当充氢温度升高到850 K后,氢化物呈长针状,其尺寸较800 K时明显增加

(图3c);当充氢温度升高到900 K时,在 α 相内出现了粗大的针状氢化物(图3d)。

图4是TA15合金的TEM分析结果。对图4中所示白色虚线圆框内区域进行了选区衍射分析,衍射斑点如图4中嵌套图所示,标定结果显示该相为 β 相;由图4可见,TA15合金中的长条状 α 相占比远大于层片状 β 相。图5为800 K、10 MPa、1 h充氢后合金的TEM分析结果。由图5a可见,800 K充氢后,合金的 β 转变组织(β_t)内存在较多交叉排列的次生 α 相,而初生 α 相内和 α/β 相界面处则观察到了层片状的氢化物,其宽度为47~70 nm、排布较为稀疏。图5a中B区域的选区衍射结果如图5b所示,标定结果显示 α/β 相界面处的氢化物为fcc结构的 δ 相。由图5c可见,此时氢化物主要在 α/β 相界析出, α 相内析出少量透镜状组织,经图5d对图5c中D区域的选区衍射分析可得,该透镜状组织为fct结构的 γ 相,其宽度为42~55 nm。图6为900 K、10 MPa、1 h充氢后合金的TEM分析结果,其中图6b为图6a中B区域的选区衍射结果。图6b的选区衍射结果表明,图6a中 α 相内的氢化物为长板条状的 δ 相,其宽度为108~140 nm。图6d为图6c中D区域的选区衍射结果,结果表明,图6c中 α 相内的氢化物为长条状的 γ 相,其宽度为93~127 nm。与800H试样相比,900H试样中氢化物的长度、宽度和数量都显著增加。对图6e框定的区域进行EDS能谱分析,结果如图6f所示,其中富Al的为 α 相、富Mo的为 β 相。图6e中 β 相内板条状组织(G区)的选区衍射结果如图6g所示,标定结果显示该相为 δ 氢化物,取向关系为 $[001]_\beta/[1\bar{1}1]_\delta$,也就是说,900 K充氢温度下, β 相中已经形成 δ 氢化物。

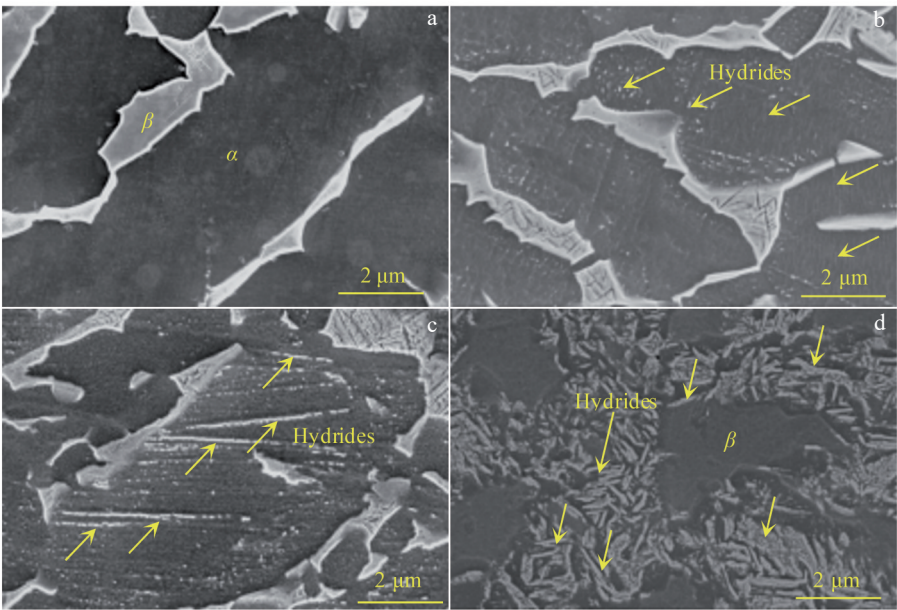


图3 10 MPa充氢前后试样的微观形貌

Fig.3 Microstructures of the specimens before and after hydrogen charging at 10 MPa: (a) NH, (b) 800H, (c) 850H, and (d) 900H

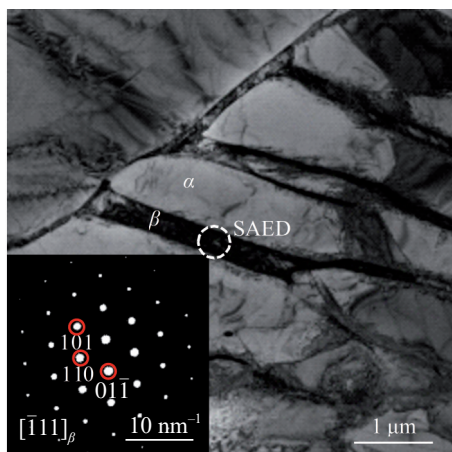


图4 未充氢TA15合金TEM组织及其SAED花样

Fig.4 TEM image and corresponding SAED pattern of uncharged TA15 alloy

3.3 拉伸性能

图7是充氢前后合金的工程应力-工程应变曲线,相应的力学性能见表3。拉伸测试结果表明,800~900 K、10 MPa、1 h充氢条件下,随温度升高,TA15合金的抗拉强度先升高后降低,延伸率则持续发生显著下降。800 K充氢后,合金抗拉强度比未充氢时增

加了约9%,而延伸率则下降了12%。充氢温度由800 K提高到850 K,合金抗拉强度和延伸率分别损减了21%和10%;充氢温度由850 K提高到900 K,合金抗拉强度则发生大幅下降,下降85%,且合金在弹性变形阶段即发生完全脆断、塑性损减达到100%,展示出显著的氢损伤。

3.4 断口形貌

图8是800~900 K、10 MPa、1 h充氢前后合金的拉伸断口形貌。由图8a可见,未充氢合金试样存在明显的颈缩,显示拉伸过程中合金在正应力作用下发生了孔洞的萌生与聚集,进而形成较大且深的韧窝(图8e)。经800 K、10 MPa、1 h充氢后,合金试样颈缩程度较未充氢时低,断口处观察到等轴韧窝和与 α 相轮廓吻合的长韧窝,且在长条形韧窝边缘出现撕裂棱(图8b和8f),显示合金除韧性断裂外还存在沿 α/β 相界的脆性断裂,应处于由韧性向脆性断裂过渡阶段。经850 K、10 MPa、1 h充氢后,合金试样断口平坦、几乎不发生颈缩且无等轴韧窝出现,除观察到沿 α/β 相界的脆性断裂特征外,局部还出现了解理小平面对,已呈现出明显的脆性断裂特征(图8c和8g)。经900 K、10 MPa、1 h充氢后,合金试样断口平坦无起伏,且无颈缩与韧窝被观察到,断口上出现具有 α 相轮廓的长

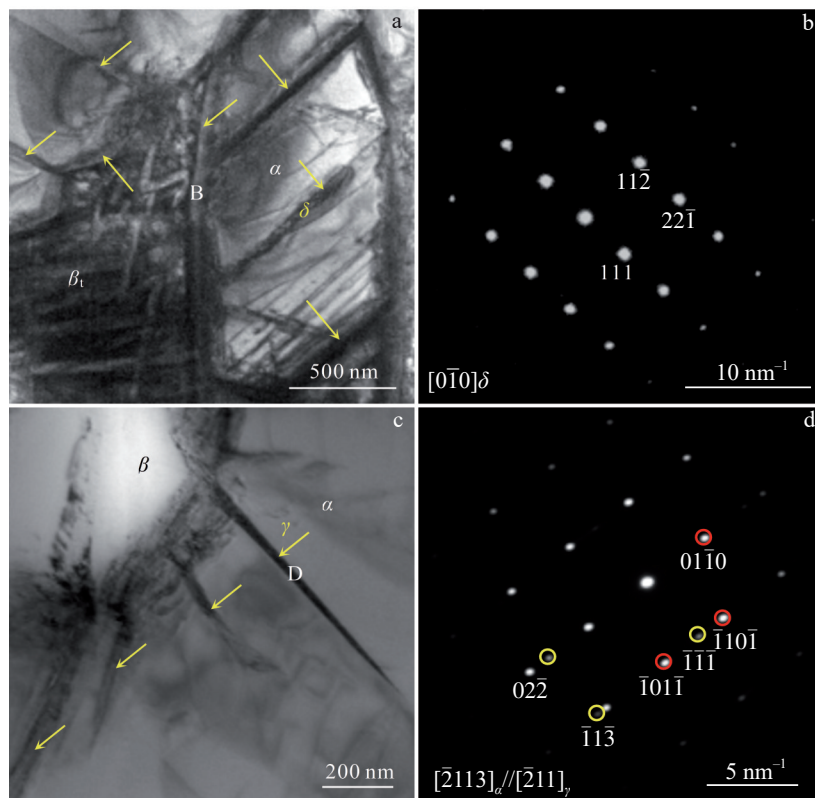


图5 800 K、10 MPa、1 h充氢后合金中的氢化物形貌和SAED花样

Fig.5 TEM images (a, c) of the specimens after charging at 800 K and 10 MPa for 1 h; SAED patterns of δ in region B marked in Fig.5a (b) and γ in region D marked in Fig.5c (d)

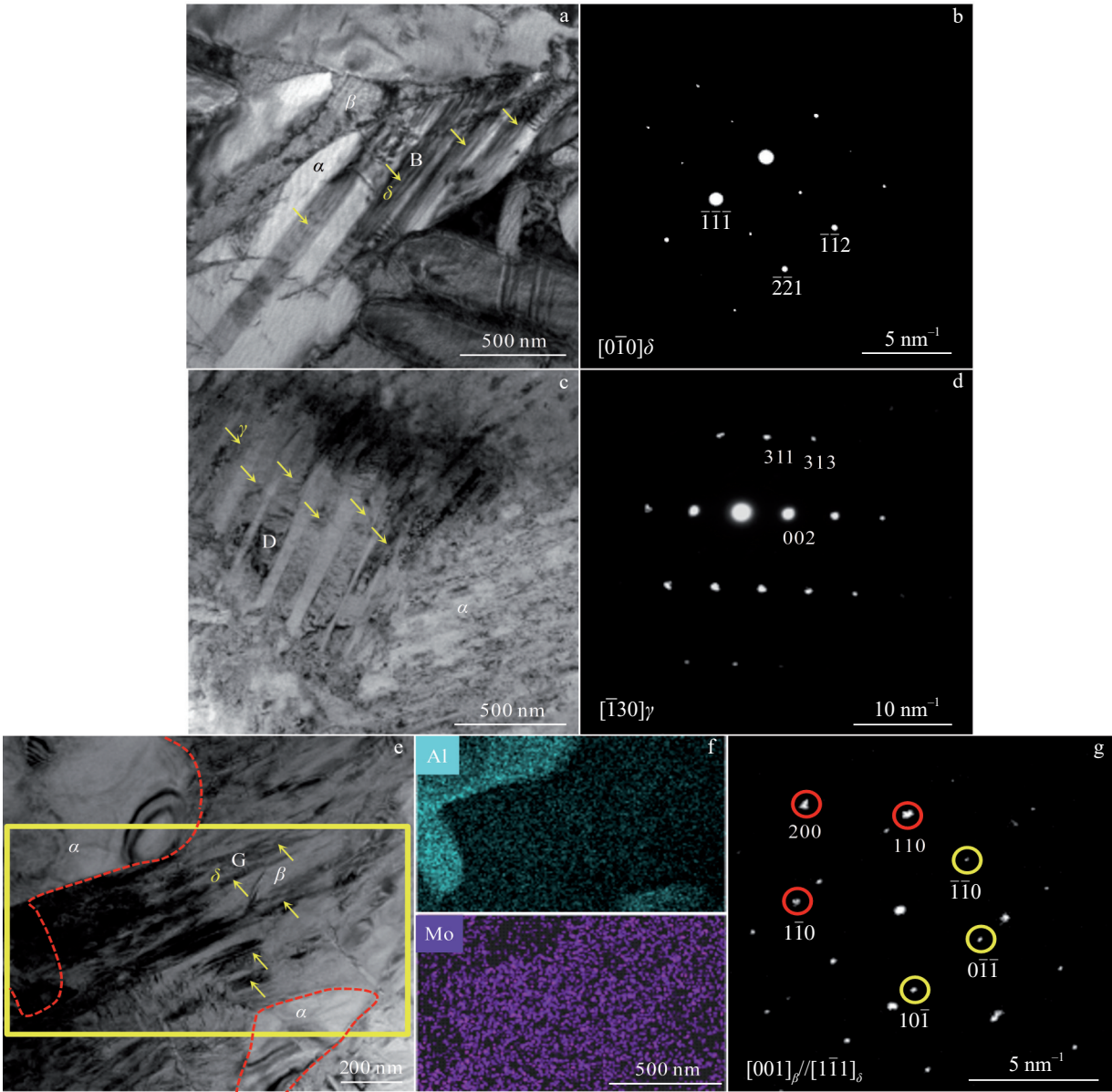


图 6 900 K、10 MPa、1 h 充氢后样品 TEM 组织照片及 SAED 花样

Fig.6 TEM images (a, c, e) and SAED patterns (b, d, g) of the 900 H specimen after charging at 900 K and 10 MPa for 1 h: (b) δ in region B of Fig.6a, (d) γ in region D of Fig.6c, and (g) δ in region G of Fig.6e; (f) corresponding EDS element mappings of the framed region in Fig.6e

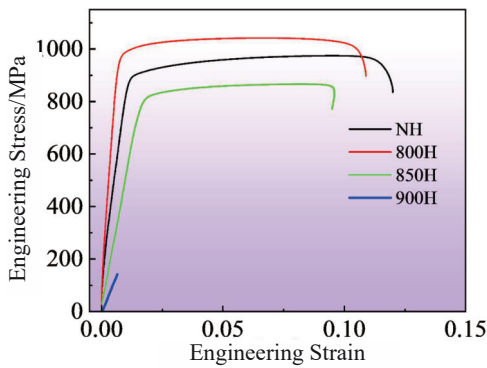


图 7 试样充氢前后的工程应力-工程应变曲线

Fig.7 Engineering stress-engineering strain curves of the specimens before and after hydrogen charging at 10 MPa for 1 h

表 3 充氢前后 TA15 合金的室温拉伸性能					
Table 3 Tensile properties of TA15 titanium alloy before and after charging at room temperature					
Environment	Specimen number	YS/MPa	UTS/MPa	δ /%	δ_L /%
As-received	NH	902	977	12.0	-
	800H	986	1060	10.6	12
High pressure	850H	796	836	9.5	21
	900H	-	157	0	100

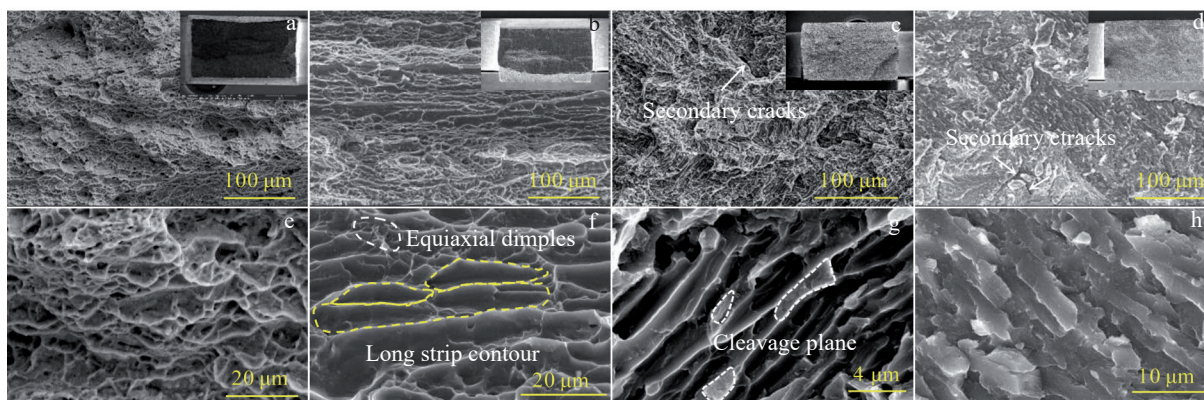


图8 10 MPa充氢前后试样的拉伸断口形貌

Fig.8 SEM images of fracture surface of the specimens before and after hydrogen charging at 10 MPa: (a, e) NH, (b, f) 800 H, (c, g) 850 H, and (d, h) 900 H

条型解理面(图8d和8h),显示合金已由沿 α/β 相界的脆性断裂过渡到解理脆性断裂。

4 讨论与分析

4.1 充氢温度对TA15合金氢化物析出行为的影响

由3.2可知,充氢温度影响TA15合金中氢化物的析出行为。总结TA15合金的氢化物析出机制示意图如图9所示:(1)未充氢合金试样组织由少量 β 相与大量 α 相

组成(图9a)。(2)如图9b所示,800 K、10 MPa、1 h充氢时, α/β 相界作为较强的氢陷阱会吸附大量氢,形成富氢区;与此同时, α 相内也会由于扩散的不均匀性或微观结构中的强氢陷阱(如晶界或缺陷)而出现局部富氢区,这些富氢区达到过饱和后会发生 $\alpha_{\text{H}} \rightarrow \alpha + \delta/\gamma$ 反应。如图3b、图5a和5c所示,部分 δ 氢化物优先沿着 α/β 相界富氢区形核,并沿 α/β 相界或向 α 相内部择优生长;另一部分 δ 或 γ 氢化物则直接在 α 相内析出并长大,这与文献[26]中

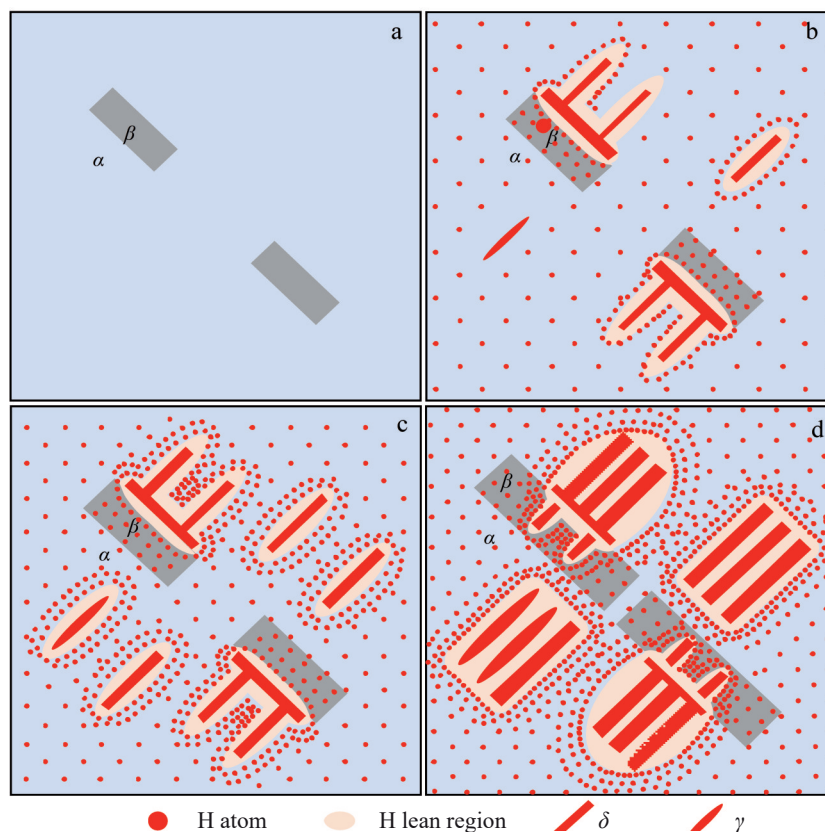


图9 TA15合金的氢化物析出机制示意图

Fig.9 Schematic diagrams for precipitation mechanisms of hydrides of TA15 alloy: (a) NH, (b) 800H, (c) 850H, and (d) 900H

氢化物的析出行为类似。此外,降温过程中,由于氢溶解度的降低,合金中也发生了 $\alpha_{\text{H}} \rightarrow \alpha + \delta/\gamma$ 反应;当温度降至585 K附近时,合金会发生 $\beta_{\text{H}} \rightarrow (\alpha + \delta)_{\text{共析}}$ 的共析反应^[21],即亚稳态的含氢 β 相分解成 $(\alpha + \delta)$ 共析组织。保温和降温时氢化物的析出位置均是以 α/β 相界为主、 α 相内为辅(图5)。(3)如图9c所示,当充氢温度升至850 K时,氢化物的析出途径与800 K相似,但此时氢原子的扩散速率较800 K时增加,为保温时氢化物的长大提供了更有利条件;氢在钛合金中的溶解度较800 K时升高,导致贫氢区有更多的氢原子供给,因而氢化物尺寸较800 K时明显增加(图3c)。(4)如图9d所示,随充氢温度升高到900 K,由于热激活效应,氢原子会突破 α/β 相界面能量势垒束缚,不再大量偏聚于 α/β 相界面,转而渗透进入到 α 和 β 相内部,引发晶格畸变^[27]并为 α 和 β 相内的氢化物形成提供了较佳的动力学条件,促使氢化物的主要析出位置由 α/β 相界向 α 和 β 相内转变(图3d和图6a、6c和6e)。值得注意的是,在900 K、10 MPa、1 h充氢时,合金进入 $(\beta + \delta)$ 相区后会发生 $\beta_{\text{H}} \rightarrow \beta + \delta$ 的反应^[28],形成的氢化物得以保留至室温^[29];同为反应产物的 β 相一部分保留至室温(图6e),一部分在降温时转变为 α 相,因此图6a中 α 相内的大量氢化物也可能是高温时 β 相的产物。900 K充氢后合金试样的氢化物尺寸和数量相比800 K充氢后都发生显著提高,其原因在于:(1)如图9b和9d所示,随充氢温度升高,氢在钛合金中的溶解度升高,合金内氢化物生长能获得更为充分的氢原子供给,促进氢化物形成。(2)由于900 K时氢原子在合金内部迁移速率比800 K时更快,

导致900 K时氢在合金中更容易达到饱和状态^[24,30],氢化物析出更具动力学优势。(3)900 K充氢过程中,材料内部析出的氢化物在后续冷却过程中有更充足的时间长大,导致氢化物不断增长变宽,且分布更加密集(图9d)。(4)如图10所示, β 相在未充氢TA15合金中的占比为9%;随充氢温度由800 K升高到850 K,合金中 β 相的比例由11%提高到15%;充氢温度升高到900 K后,合金中 β 相的比例达到未充氢试样的3倍以上(28%),这与高温和氢均会促进钛合金发生由 α 相到 β 相的转变有关。由于体心立方(bcc)结构的 β 相比密排六方(hcp)结构 α 相的晶格间隙更大且对称性更高,因而氢在其中的氢溶解度更大、氢扩散速率更快,导致 β 相含量更高的900H样品中的氢化物的尺寸和数量都有显著提高^[31](图3d和图6)。

4.2 氢化物析出对TA15合金氢损伤行为的影响

关于氢脆的机理,目前存在以下几种理论:氢增强脱粘理论(hydrogen enhanced decohesion, HEDE)^[32]、氢压理论^[33]、氢增强局部塑性变形理论(hydrogen enhanced local plasticity, HELP)^[34-36]和氢化物致脆理论^[37]等。氢化物致脆理论常被用于解释钛合金的氢损伤现象,主要观点包括:(1)氢化物本身作为一种硬脆相,其强度、韧性低于钛合金,恶合金的力学性能^[38-39]。(2)氢化物的晶格类型与 α 相的密排六方晶格类型不同,而晶格点阵不共格会导致应力场的产生,使合金发生晶格畸变,造成沿氢化物/ α 相界面开裂^[40];(3)氢化物可阻碍位错运动,使合金塑性降低^[4],而其中的针状或长板条形氢化物处更

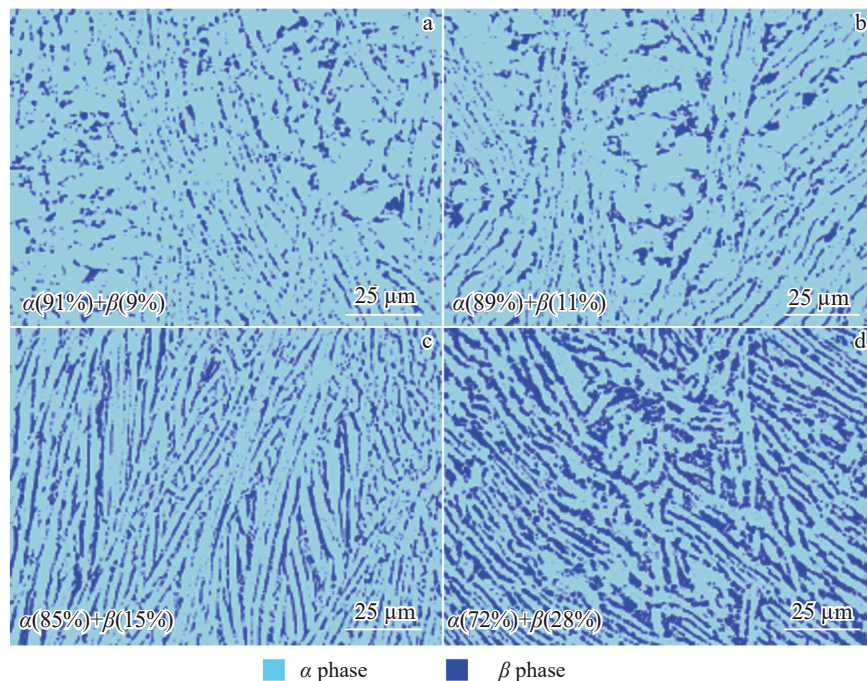


图10 充氢前后试样的相分布图

Fig.10 Phase distribution diagrams of specimens before and after hydrogen charging: (a) NH, (b) 800H, (c) 850H, and (c) 900H

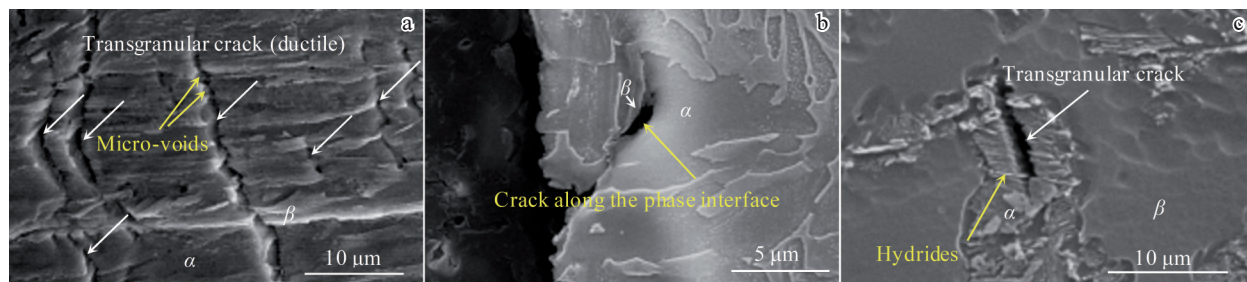


图 11 充氢前后试样的拉伸断口纵剖图

Fig.11 Tensile-fracture longitudinal section of the specimens before and after hydrogen charging: (a) NH, (b) 800H, and (c) 900H

易产生应力集中,导致氢脆^[41]。

由表 3 可见,800 K 充氢后合金的抗拉强度较未充氢时有所增加,这一方面与进入晶格间隙内氢原子的固溶强化作用有关,另一方面则与氢化物对位错的钉扎作用有关(氢化物主要在 α/β 相界处析出,少量在 α 相内部析出,如图 3b 和图 5 所示)。800 K 充氢后,合金的延伸率降低了 12%,其原因主要与 α/β 相界处析出的氢化物有关,即在拉伸过程中,随变形量增加,位错在 α/β 相界区的氢化物处塞积并产生应力集中,导致在该处萌生裂纹(图 11b),这与未充氢合金试样断口附近观察到的微孔聚集导致的穿晶开裂明显不同(裂纹扩展路径曲折,如图 11a 所示)。还应提到的是,800 K 充氢后, α 相内部析出的少量氢化物呈细小弥散分布(图 3b 和图 5a),对合金塑性的劣化作用较小。900 K 充氢后,氢化物的析出行为与 800 K 充氢时明显不同,粗大的氢化物主要在 α 和 β 相内部析出(图 3d 和图 6)。拉伸变形过程中, α 和 β 相中密集的粗大硬脆氢化物对位错产生钉扎作用,阻碍位错滑移,形成应力集中,使得合金易在氢化物处或氢化物/基体界面发生开裂失效(图 11c),从而展示出平直的裂纹扩展路径和平坦的穿晶解理断裂特征(图 8d 和 8h)。

5 结论

1) 800 K、10 MPa、1 h 充氢处理后,TA15 合金中主要在 α/β 相界析出 δ 氢化物,仅有少量的细小 δ 或 γ 氢化物于 α 相内析出;随充氢温度升高到 900 K,合金析出大量的粗大氢化物,且其析出位置主要在 α 和 β 相内。

2) 800 K、10 MPa、1 h 充氢处理后,TA15 合金的抗拉强度比未充氢时增加 9%,而延伸率下降 12%;900 K、10 MPa、1 h 充氢处理显著恶化合金力学性能,导致其抗拉强度下降 85% 并完全丧失塑性(塑性损减达到 100%)。

3) 800 K、10 MPa、1 h 充氢处理后,由于氢化物主要在 α/β 相界处析出,导致 TA15 合金拉伸裂纹主要沿 α/β 相界形成;当充氢温度提高到 900 K 后,受 α 和 β 相内析出的粗大氢化物影响,合金拉伸过程中发生显著的穿晶解理断裂,且裂纹主要沿 α 和 β 相内氢化物或氢化物/基

体界面形成。

参考文献 References

- [1] Tian Yongwu(田永武), Zhu Lele(朱乐乐), Li Weidong(李伟东) *et al.* *Hot Working Technology*(热加工工艺)[J], 2020, 49(8): 17
- [2] Xu Xiaoyong(许晓勇), Zhao Shihong(赵世红), Wang Zhao(王召). *Journal of Rocket Propulsion* (火箭推进)[J], 2016, 42(4): 1, 34
- [3] Chu Wuyang(褚武扬). *Hydrogen Damage And Delayed Fracture* (氢损伤和滞后断裂)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1988
- [4] Xu Jijin(徐济进), Yan Keng(严铿), Zhu Zhengqiang(朱政强) *et al.* *China Mechanical Engineering*(中国机械工程)[J], 2005, 16(11): 1018, 1025
- [5] He Xiao(何晓), Shen Baoluo(沈保罗), Cao Jianlin(曹建玲) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2003, 32(5): 390
- [6] Bao Chao(鲍超). *The Modification Mechanism of Hydrogenated Ti6Al4V Alloy at Room Temperature*(置氢 Ti6Al4V 合金室温改性机理研究)[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2008
- [7] Hao Guojian(郝国建), Yang Gang(杨刚), Liang Peixin(梁培新) *et al.* *Heat Treatment of Metals*(金属热处理)[J], 2021, 46(1): 38
- [8] Ji Longbo(籍龙波), Hu Shubing(胡树兵), Chen Jiyang(陈冀彦) *et al.* *Chinese Journal of Materials Research* (材料研究学报)[J], 2010, 24(5): 493
- [9] Matejczyk D E, Rhodes C G. *Scripta Metallurgica et Materialia*[J], 1990, 24(7): 1369
- [10] Li K, Pollock T M, Thompson A W *et al.* *Scripta Metallurgica et Materialia*[J], 1995, 32(7): 1009
- [11] Aleferenko T D, Archakov Y I. *Metal Science and Heat Treatment*[J], 1991, 33(1-2): 141
- [12] Chan K S. *Metallurgical Transactions A-Physical Metallurgy and Materials Science*[J], 1993, 24(5): 1095
- [13] Sullivan S. *Proc 2nd Workshop on Hydrogen-Materials Interactions*[M]. California: NASA-Ames Research Center, 1988
- [14] Kim T K, Baek J H, Choi B S *et al.* *Annals of Nuclear Energy*[J], 2002, 29(17): 2041
- [15] Liu Xiaozhen(刘晓镇), Han Enhou(韩恩厚), Song Yingwei(宋影伟). *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2023, 33(2): 307
- [16] Liu Song(刘松), Wang Yingang(王寅岗), Sun Sheng(孙胜). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J],

- 2017, 46(8): 22403
- [17] Pan Z M, Wei Y, Fu Y *et al. Corrosion Science*[J], 2022, 200: 16
- [18] Liang Peixin(梁培新), Zhu Weidong(朱卫东), Yang Gang(杨刚) *et al. Forging & Stamping Technology*(锻压技术)[J], 2020, 45(8): 190
- [19] Ji Longbo(籍龙波), Hu Shubing(胡树兵), Chen Jiyan(陈冀彦) *et al. Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(2): 304
- [20] Wang Qing(王清), Xu Ran(徐然), Sun Dongli(孙东立). *Transactions of the China Welding Institution*(焊接学报)[J], 2008(10): 17, 113
- [21] Shan D B, Zong Y Y, Lu T F *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2007, 427(1–2): 229
- [22] He Xiao(何晓). *Fatigue Behavior Investigation on New Types of Titanium Alloys Bearing Hydrogen*(新型钛合金在承受氢气作用下的疲劳性能研究)[D]. Chengdu: Sichuan University, 2003
- [23] Kehl G L, Wasilewski R J. *Journal of Japan Institute of Light Metals*[J], 1954, 50(6): 267
- [24] Ren Xueping, Zhang Fangfang, Guo Qingmiao *et al. International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*[J], 2011, 18(2): 210
- [25] Guo Long(郭隆), Bai Bingzhe(白秉哲), Hou Hongliang(侯红亮). *Chinese Journal of Rare Metals*(稀有金属)[J], 2009, 33(4): 467
- [26] Liu Q M, Zhang Z H, Liu S F *et al. Advanced Engineering Materials*[J], 2018, 20(5): 9
- [27] Zhou L, Liu H J. *Int J Hydrog Energy*[J], 2010, 35(16): 8733
- [28] Predel B. *H-Ti (Hydrogen-Titanium): Datasheet from Landolt-Börnstein-Group IV Physical Chemistry Volume 5F: “Ga-Gd-Hf-Zr” in Springer Materials*[C]. Berlin: Springer-Verlag, 1996
- [29] Liu H J, Zhou L, Liu P *et al. Int J Hydrog Energy*[J], 2009, 34(23): 9596
- [30] Sukhotin A M, Antonovskaya E I, Sgibnev E *et al. Soviet Materials Science*[J], 1979, 15(3): 219
- [31] 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
- [32] Kholobina A S, Ecker W, Pippan R *et al. Comput Mater Sci*[J], 2021, 188: 10
- [33] 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
- [34] Chu Wuyang(褚武扬). *Corrosion Science and Protection Technology*(腐蚀科学与防护技术)[J], 1993(3): 151
- [35] Wasim M, Djukic M B, Ngo T D. *Engineering Failure Analysis* [J], 2021, 124: 1
- [36] Nagao A, Smith C D, Dadfarnia M *et al. Acta Materialia*[J], 2012, 60(13–14): 5182
- [37] Wang Zhongyuan(王钟苑). *Research on Properties of Hydrogenated TC4 Alloy at Room Temperature*(置氢TC4钛合金室温改性研究)[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2007
- [38] Kim J S, Kim S D, Yoon J. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2016, 482: 88
- [39] 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(3): 22
- [40] Luo Qiang(罗强), Wang Li(王理), Liu Siwei(刘思维). *Ordnance Material Science and Engineering*(兵器材料科学与工程)[J], 2011, 34(2): 51
- [41] Shi Jinmei(施金美). *Study on Environmental Hydrogen Embrittlement of Titanium Alloy*(钛合金环境氢脆性研究)[D]. Shanghai: Shanghai University, 2003

Effect of Charging Temperature on Hydrogen Damage Behavior of TA15 Alloy

Wu Chaomei^{1,2}, Wang Tiantai³, Liu Jiaxing^{1,2}, Zhao Mingjiu¹

(1. CAS Key Laboratory of Nuclear Materials and Safety Assessment, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

(2. School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

(3. Beijing Aerospace Propulsion Institute, Beijing 100076, China)

Abstract: In this research, the effect of charging temperature on the hydrogen damage behavior of TA15 alloy was studied. The results show that the strength of the alloy increases first and then decreases with the increase in charging temperature under the condition of 800–900 K, 10 MPa, and hydrogen charging for 1 h, but the elongation decreases continuously. When the charging temperature is 800 K, the tensile strength of the alloy increases by 9% compared with the as-received samples, while the elongation decreases by 12%. When the charging temperature is 900 K, the tensile strength of the alloy decreases by 85%, and the alloy is completely brittle fracture (the embrittlement index reaches 100%). The microanalysis demonstrates that as the hydrogen charging temperature increases from 800 K to 900 K, the hydrides in the alloy undergo a transformation, shifting from precipitating predominantly along the α/β phase boundary to precipitating within the α and β phases. The sizes and quantities of these hydrides increase significantly, resulting in a change in the way of the hydrogen cracking of the alloy. Rather than occurring along the α/β phase boundary, as previously observed, the cracking now propagates along the hydrides within the α and β phases or along the hydride/matrix interfaces.

Key words: titanium alloy; hydrogen attack; hydride; precipitation mechanism

Corresponding author: Zhao Mingjiu, Ph. D., Professor, CAS Key Laboratory of Nuclear Materials and Safety Assessment, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, P. R. China, Tel: 0086-24-23975662, E-mail: mjzhao@imr.ac.cn