

文章编号:1000-6893(2009)10-1993-05

BT16 钛合金渗氢后的针状物生成及演化过程

王玉玲, 吴国清, 张振刚, 黄正

(北京航空航天大学 材料科学与工程学院, 北京 100191)

Formation and Evolution Process of Needle Hydride of BT16 Alloy After Hydrogenation

Wang Yuling, Wu Guoqing, Zhang Zhen'gang, Huang Zheng

(School of Materials Science and Engineering, Beijing University of Aeronautics and Astronautics,
Beijing 100191, China)

摘要: 为了深入了解渗氢对 BT16 钛合金组织的影响,以获得具有优良冷镦性能的组织,采用光学显微(OM)分析和 X 射线衍射(XRD)分析等方法,研究了 BT16 钛合金渗氢后的微观组织和相组成。结果表明:BT16 钛合金在 780 °C 渗氢的过程中发生了 $\alpha+\beta$ 相到 β 相的转变,冷却后生成了魏氏体组织, α 相在不同通氢时间的试样中均存在,且含量随通氢时间的增加而降低,渗氢过程中出现了氢化物相。说明渗氢导致 BT16 钛合金 $\alpha+\beta$ 相到 β 相的临界转变温度降到 800 °C 以下,氢含量影响了氢化物的存在形式,随着氢含量的增加,TiH 相最先出现,随后出现 $TiH_{1.5}$ 和 TiH_2 相,这些钛氢化合物均为针状。

关键词: BT16 合金; 渗氢; 微观组织; 相组成; 氢化物

中图分类号: V252; TG146 **文献标识码:** A

Abstract: To understand deeply the influence of hydrogenation on the BT16 alloy microstructure and obtain a microstructure with good properties of cold heading, optical microscopy (OM), and X-ray diffractometry (XRD) are used to analyze the microstructure and phase composition of BT16 alloy after hydrogenation. The results show that the BT16 alloy phase transforms froms $\alpha+\beta$ to β at 780 °C in the process of hydrogenation, and Widmanstatten structure is generated after cooling. The α phase can be found in all samples with different hydrogenation time, and its content decreases as the hydrogenation time increases; hydrides appear in the process of hydrogenation. This suggests that because of hydrogenation, the transition temperature at which the BT16 alloy phase transforms from $\alpha+\beta$ to β drops below 800 °C, and the hydrogen content influences the existing form of hydrides. As the hydrogen content increases, the TiH phase appears earlier, the $TiH_{1.5}$ phase and TiH_2 phase appear later, all of which are needle hydrides.

Key words: BT16 alloy; hydrogenation; microstructure; phase composition; hydrides

BT16 钛合金属于 Ti-Al-Mo-V 系 $\alpha+\beta$ 型高强度合金,在冷轧状态下具有良好的成型性^[1],特别适合于制作紧固件,采用其制作的螺钉、螺栓、铆钉等紧固件强度高,对缺口、扭转等应力集中敏感性小,并具有良好的弹性、耐蚀性和无磁性等优点,广泛应用于航空航天领域^[2]。早在 1959 年,原西德学者就提出并验证了氢增加钛合金热塑性的观点^[3]。俄罗斯研究人员在 BT16 钛合金中加入氢,成功实现了大尺寸紧固件的冷镦成型^[3],但中国尚未掌握这一关键技术。目前对于钛合金氢增塑的研究主要分为两个方面,一方面研究渗氢后的微观组织及相组成^[4-6],另一方面研究渗氢后的微观组织与力学性能的关系^[7-10],但针对加氢

后生成的针状物的研究未见报道。本文研究了多种渗氢量下 BT16 钛合金的相组成和针状物,尤其对针状物的生成和演变过程进行了分析,为寻找适合 BT16(TC16)冷镦成型的渗氢组织提供了依据。

1 试验材料与试验方法

试验材料选用俄产热轧态 BT16 钛合金线材,规格 $\varnothing 8$ mm,化学成分见表 1。

表 1 BT16 钛合金的化学成分

Table 1 Chemical compositions of BT16 alloy wt%

元素	Ti	Al	Mo	V	C	Fe
含量	基体	3.0	4.6	4.9	0.01	0.17
元素	Si	Zr	O	N	H	其他
含量	0.04	0.30	0.14	0.011	0.01	≤ 0.30

收稿日期: 2008-08-02; 修订日期: 2008-10-20

基金项目: 国家级项目

通讯作者: 吴国清 E-mail: guoqingwu@buaa.edu.cn

将 BT16 钛合金试样埋入钛屑后放入氢处理炉中,炉内抽真空到 6.7×10^{-3} Pa,然后加热到 780°C ,保温 15 min 后以恒定 0.04 MPa 的压力向炉内通入氢气,通氢 0.50,1.00,1.50,1.75 h,随后停止通入氢气,继续保温直至总保温时间达到 2.00 h,最后随炉冷却至室温。

采用 RH-404 型脉冲热导定氢仪测试试样的氢含量。

金相试样经磨制抛光后采用氢氟酸、硝酸、水(体积比为 1:1:8)混合液进行腐蚀处理。采用 Axio Imager 型视频光学显微镜观察 BT16 渗氢后的显微组织,并用材料显微图像分析系统(MIAPS)进行分析。

采用 D/max2200PC 型自动 X 射线衍射仪进行相组成分析,分析中采用波长为 1.54056 \AA 的 $\text{CuK}\alpha$ 射线,电压为 40 kV,电流 40 mA。

对 BT16 钛合金不同氢含量的针状物显微参数的统计方法如下:沿不同氢含量的 BT16 钛合金棒材轴线方向采集 8 张高倍金相显微组织照片,在每张照片中任取圆心画一个直径为 $200 \mu\text{m}$ 的圆,统计所有与圆周相交的针状物的显微组织参数(长度、宽度)如图 1 所示,每种氢含量下统计的针状物的数量不少于 800 个。利用 MIAPS,对通氢 1.00,1.50,1.75 h 的试样在 200 倍下的针状物面积进行分析。

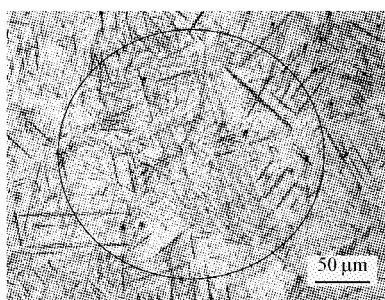


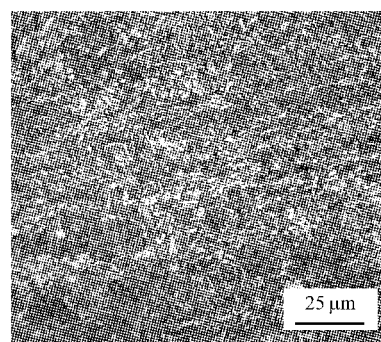
图 1 针状物的选取方法示意图

Fig. 1 Sketch map of method for choosing needle hydride

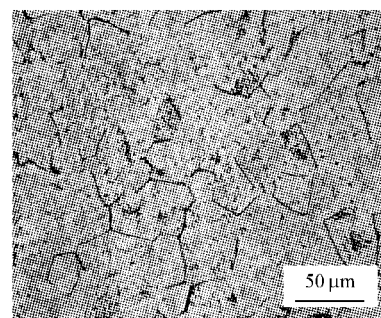
2 试验结果与讨论

BT16 钛合金供货态及不同氢含量的金相组织如图 2 所示,相应的 X 射线衍射(XRD)图谱见图 3。

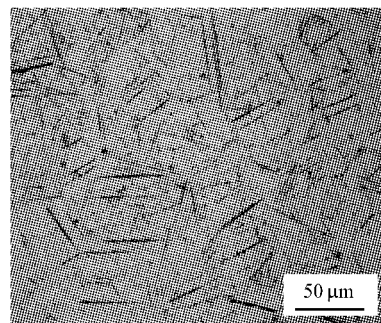
图 2(a)为供货态组织,基本特征为在白色的 α 相四周包围着一层薄的黑色 β 相。结合图 3 来看,BT16 钛合金的原始组织仅有 α 和 β 两相。



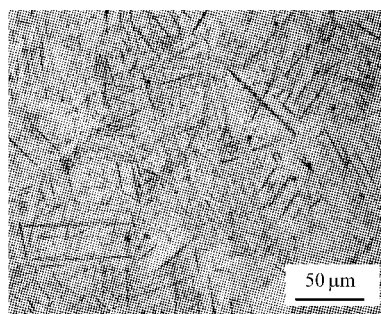
(a) 供货态组织



(b) 通氢0.50 h试样显微组织



(c) 通氢1.00 h试样显微组织



(d) 通氢1.75 h试样显微组织

图 2 不同氢含量试样显微组织

Fig. 2 Microstructure of specimens with different hydrogen content

BT16 钛合金通氢 0.50 h 后的金相组织见图 2(b),由图 2(b)可见,金相试样上出现了类似晶界的线条,推测这些线条应该是原始 β 晶界,晶界较粗,应该是在原始 β 晶界上析出的一种新相。在原始 β 晶粒内有一些黑色的点状物,另外还隐约出现了一些较短的针状物。结合图 3,此时

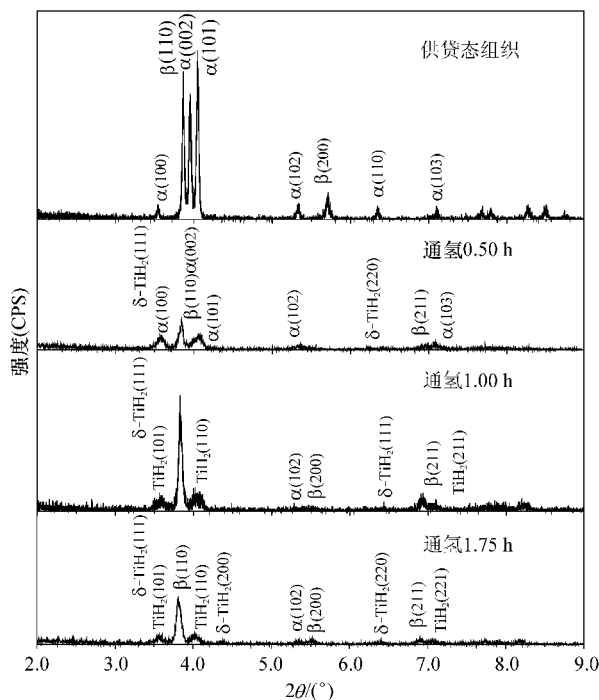


图 3 不同通氢时间试样的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD pattern of specimens with different hydrogenation time

出现了面心立方的 δ -TiH 相。李晓华等^[6]在研究 Ti6Al4V 合金渗氢后的微观组织演变时曾提出,在 Ti6Al4V 合金渗氢后,氢含量的增加会降低 α 相与 β 相之间的电势差, β 相比例增大且更不易腐蚀而显亮色, α 相相对易腐蚀而显暗色。由此可见,暗色晶界上的相及晶粒中间的黑色点状物应该是 α 相。按照 GB/T 6394—2002《金属平均晶粒度测定方法》评定晶粒度为 4 级,平均晶粒直径为 90 μm 。

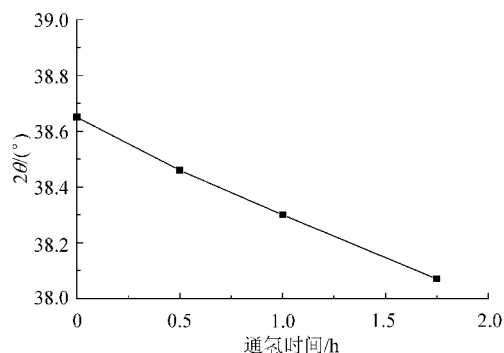
BT16 钛合金通氢 1.00 h 后的金相组织见图 2(c)。由图 2(c)可见,金相试样上没有 β 晶界,出现了大量的针状物,从图 3 中也发现有 $\text{TiH}_{1.5}$ 和 TiH_2 相。这些针状物可分为两类:一类与基体组织具有明显的黑色边界,中间为白色,另一类整体为白色,没有黑色边界。在放大 500 倍或 1 000 倍观察,试样的全白色针状物数量远远多于有黑色边界的针状物。在部分针状物内部可以看见许多贯穿整个宽度的黑色线条,这些黑色线条与针状物纵轴成 45° 且相互之间平行,这种现象在两类针状物中都存在。每一根针状物附近总能发现一条或多条与之平行的针状物。针状物可以相交,也可以多条针状物紧密相邻,平行生长。

BT16 钛合金通氢 1.75 h 的金相组织见图 2(d)。这种试样的显微组织与通氢 1.00 h 试样的金相组织总体上相似,但又略有区别,主要表现在

针状物数量随通氢时间的增加而增加。

从图 3 还可以看出,对于不同的通氢时间, α 相和 β 相一直存在,随通氢时间的增加, α 相衍射峰值越来越低,而 β 相的衍射峰值一直最高。对于 α 相,在原始组织中,相组成比较单一, α 相含量也较多,因此很容易鉴别。渗氢后随着氢化物的出现, α 相含量减少,其峰值变得很弱,鉴别起来很难,但是通过比较发现, α 相(102)晶面的 2θ 角为 53.005° , β 相及其他钛氢化合物在 53° 附近都没有衍射峰,因此可以判断:所有通氢时间下的试样均存在 α 相,只是随通氢时间的增加, α 相峰值越来越低,即含量越来越少。对于 β 相,渗氢后不同通氢时间下 β 相(110)晶面的衍射峰值总是最强的。

图 4 为不同通氢时间的 β 相(110)晶面衍射峰的 2θ 角,随通氢时间的增加, β 相(110)晶面衍射峰的 2θ 角呈线性降低,这是由于 β 相中溶解的氢随通氢时间的增加而增加,导致该晶面间距增加,衍射角减小。

图 4 不同通氢时间的 β 相(110)晶面 2θ 角Fig. 4 2θ of $\beta(110)$ crystal face of specimens with different hydrogenation time

由于氢化物的种类较多,BT16 钛合金渗氢后的相组成变得比较复杂。这些化合物的许多衍射峰位置非常接近,再加上渗氢后 α 相、 β 相的衍射峰位置还会发生一定程度的偏移,因此精确确定 BT16 钛合金渗氢后的所有物相实际上很困难。但总的看来,随通氢时间增加,渗入 BT16 基体中的氢越来越多,逐渐生成 TiH , $\text{TiH}_{1.5}$ 和 TiH_2 等相。根据已知的钛氢化物的种类可以推测:当钛合金基体中的氢超过了氢的溶解度以后,如果超出的氢量较少,此时会形成 TiH 相;如果超出氢量较多,此时由于氢在钛合金基体中的分布不均,氢浓度低的地方会形成 TiH 相,氢浓度高的地方则会形成 $\text{TiH}_{1.5}$ 和 TiH_2 相,一些区域还可能会形成 $\text{TiH}_{0.71}$ 和 $\text{TiH}_{1.971}$ 等相,只是这些

氢化物种类较多,衍射峰位置相近,而且还会发生偏移,因而不能被识别出来。

BT16 钛合金在不同通氢时间下的试样氢含量、组织中针状物长度、宽度和面积百分比测试结果见表 2。由表 2 可知,试样的氢含量并不随通氢时间的增加而线性增加,而是在通氢 1.00 h 后逐渐增加,在通氢 1.50 h 后开始显著增加。在通氢 1.50 h 以前,随通氢时间的增加,针状物长度基本上没有变化,在通氢 1.50 h 以后,针状物长度略有增加。针状物宽度较小,难以准确测量,但总的看来,针状物宽度是随通氢时间的增加而增加的。由于针状物数量及尺寸均随通氢时间的增加而增加,针状物面积百分比也在随之增加。

表 2 试样的氢含量及针状物参数

Table 2 Hydrogen content of specimens and parameters of needle hydride

参 数	A01	A02	A03	A04
通氢时间/h	0.50	1.00	1.50	1.75
氢含量/wt%	0.18	0.16	0.26	0.55
针状物长度/ μm	—	35.12	33.98	45.88
针状物宽度/ μm	—	2.17	2.19	2.60
针状物面积百分比/%	—	25	31	36

结合 BT16 钛合金不同通氢时间下的显微组织和相组成分析结果,通氢 0.50 h 形成的原始 β 晶粒内短的针状物可能是 TiH 相。由于氢是 β 相稳定元素,可以有效地降低 $\alpha+\beta$ 相到 β 相的转变温度,如渗氢后纯钛的 β 相转变温度由 860 $^{\circ}\text{C}$ 降至 330 $^{\circ}\text{C}$;对 TC4 合金,0.5% H 可使 β 相转变温度由 980 $^{\circ}\text{C}$ 降至 805 $^{\circ}\text{C}$ ^[3]。根据宋昊^[1]的结论,BT16 钛合金的临界转变温度为 800 $^{\circ}\text{C}$,在 800 $^{\circ}\text{C}$ 退火时显微组织有转变为魏氏组织的趋势。根据通氢 0.50 h 试样的显微组织来看,BT16 钛合金在通氢 0.50 h 后,在 780 $^{\circ}\text{C}$ 渗氢 2.00 h 的过程中发生了 $\alpha+\beta$ 相到 β 相的转变,即 $\alpha+\beta$ 相到 β 相的转变温度已经低于 800 $^{\circ}\text{C}$,因而冷却后生成的是魏氏体组织,晶界析出的应该是 α 相,但是这些晶界并不完整,而且当通氢时间为 1.00 h 时,这些晶界消失了,这是因为在基体含氢量增加后,能够析出的 α 相更少了,魏氏体晶界不能被显示出来。当通氢时间超过 0.50 h 后,BT16 钛合金中还出现了 $\text{TiH}_{1.5}$ 相和 TiH_2 相,即显微组织中出现的针状物。

3 结 论

(1) 渗氢导致 BT16 钛合金 $\alpha+\beta$ 相到 β 相的

转变温度下降,在 780 $^{\circ}\text{C}$ 渗氢 2.00 h 的过程中发生了 $\alpha+\beta$ 相到 β 相的转变,冷却后生成了魏氏体组织,临界转变温度低于 800 $^{\circ}\text{C}$ 。

(2) 渗氢过程中先出现 TiH 相,随后还出现了 $\text{TiH}_{1.5}$ 相和 TiH_2 相,这些钛氢化合物均为针状。针状氢化物可分为有黑色边界的和没有黑色边界的两类。在部分针状物内部可以看见许多贯穿整个宽度的与针状物纵轴成 45 $^{\circ}$ 且相互之间平行的黑色线条。

参 考 文 献

- [1] 有色金属及热处理编写组. 有色金属及热处理[M]. 北京:国防工业出版社,1981:152-180.
The Drafting Group of Nonferrous Metals and Heat Treatment. Nonferrous metals and heat treatment[M]. Beijing: National Defence Industry Press, 1981: 152-180. (in Chinese)
- [2] 王金友,葛志明,周彦邦. 航空用钛合金[M]. 上海:上海科学出版社,1985:103-106.
Wang Jinyou, Ge Zhiming, Zhou Yanbang. Titanium alloys for aviation[M]. Shanghai: Shanghai Science Press, 1985: 103-106. (in Chinese)
- [3] 侯红亮,李志强,王亚军,等. 钛合金热氢处理技术及其应用前景[J]. 中国有色金属学报,2003,3(6):533-549.
Hou Hongliang, Li Zhiqiang, Wang Yajun, et al. Technology of hydrogen treatment for titanium alloy and its application prospect[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2003, 3(6): 533-549. (in Chinese)
- [4] 龚沛,孙东立,李中华,等. TC4 钛合金渗氢后显微组织特征[J]. 内蒙古工业大学学报,2006,25(3):190-195.
Gong Pei, Sun Dongli, Li Zhonghua, et al. Microstructural features of TC4 alloy after hydrogenation[J]. Journal of Inner Mongolia University of Technology, 2006, 25(3): 190-195. (in Chinese)
- [5] 曹兴民,奚正平,赵永庆. TC21 合金高温渗氢组织变化研究[J]. 热加工工艺,2005(1):29-33.
Cao Xingmin, Xi Zhengping, Zhao Yongqing. Chang of microstructure for casting TC21 alloys after thermohydrogen treatment[J]. Hot Working Technology, 2005(1): 29-33. (in Chinese)
- [6] 李晓华,侯红亮,李志强. 氢对 Ti6Al4V 合金微观组织演变规律的影响[C]//第三届国际塑性加工先进技术研讨会论文集. 2007:54-57.
Li Xiaohua, Hou Hongliang, Li Zhiqiang. The microstructure transition of hydrogenated Ti6Al4V alloy[C]// The Papers of Third International Symposium on Advanced Technology of Plastic Working. 2007: 54-57. (in Chinese)
- [7] 孙东立,韩潇,王清,等. 氢处理对钛合金组织性能的影响及其机理[J]. 宇航材料工艺,2005,35(3):11-16.
Sun Dongli, Han Xiao, Wang Qing, et al. Effect of hy-

- drogen treatment on microstructures and properties of titanium alloys [J]. *Aerospace Materials & Technology*, 2005, 35(3): 11-16. (in Chinese)
- [8] 张浩, 许嘉龙, 王世洪, 等. 氢对 Ti-6Al-4V 显微组织及超塑性变形的影响[J]. 上海钢研, 1991(1): 12-19.
Zhang Hao, Xu Jialong, Wang Shihong, et al. Influence of hydrogen on microstructure and superplastic deformation of the titanium alloy Ti-6Al-4V[J]. *Journal Shanghai Iron and Steel Research*, 1991(1): 12-19. (in Chinese)
- [9] 李远睿, 黄本多, 何庆兵. 氢对 Ti-Al-V 钛合金的冲击韧性及组织的影响[J]. 重庆大学学报, 2003, 26(2): 127-131.
Li Yuanrui, Huang Benduo, He Qingbing. Influence of hydrogen on impact strength and microstructure of the titanium alloy Ti-Al-V[J]. *Journal of Chongqing University*, 2003, 26(2): 127-131. (in Chinese)
- [10] Kim T K, Baek J H, Choi B S, et al. Characteristics of hydriding and hydrogen embrittlement of the Ti-Al-Zr alloy [J]. *Annals of Nuclear Energy*, 2002, 29(17): 2041-2053.
- [11] 宋昊. BT16 钛合金显微组织与动态压缩变形行为间的关系研究[D]. 北京: 北京航空航天大学材料科学与工程学院, 2006.
Song Hao. Effects of microstructure variation on dynamic compressive deformation behavior of BT16 titanium alloy [D]. Beijing: School of Materials Science and Engineering, Beijing University of Aeronautics and Astronautics, 2006. (in Chinese)

作者简介:

王玉玲(1976—) 女, 硕士研究生。主要研究方向: BT16 氢处理工艺对 BT16 钛合金冷锻性能的影响规律。

Tel: 010-88534037

E-mail: wjwylwr@sina.com

吴国清(1974—) 男, 博士, 副教授, 博士生导师。主要研究方向: 钛合金。

Tel: 010-82313240

E-mail: guoqingwu@buaa.edu.cn

(编辑: 蔡斐, 杨冬)