

## 热氢处理对 TC21 钛合金铸态组织的影响

张鹏省<sup>1</sup>, 赵永庆<sup>1</sup>, 曾卫东<sup>2</sup>

(1. 西北有色金属研究院, 西安 710016; 2. 西北工业大学 材料科学与工程学院, 西安 710072)

**摘要:** 针对  $\alpha+\beta$  型 TC21 高强韧钛合金热加工抗力大等问题, 采用热氢处理技术, 对铸态试样进行 0.1%~0.5% (质量分数) 5 种不同氢含量的置氢处理和真空退火除氢处理。研究热氢处理过程中 TC21 钛合金组织结构和晶粒度变化特征, 揭示热氢处理对钛合金组织演变的影响规律, 探讨钛合金热氢处理组织细化机制。结果表明, 热氢处理可以显著细化晶粒, 降低 TC21 铸态组织的变形抗力。

**关键词:** TC21 钛合金; 热氢处理; 组织细化; 晶粒度; 变形抗力

中图分类号: TB383; TF125 文献标志码: A

## Effect of thermo-hydrogenation treatment on microstructure of cast TC21 alloy

ZHANG Peng-sheng<sup>1</sup>, ZHAO Yong-qing<sup>1</sup>, ZENG Wei-dong<sup>2</sup>

(1. Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

**Abstract:** Aiming at the problems such as large deformation resistance during hot working of high strength and high toughness ( $\alpha+\beta$ )-type titanium alloy TC21, all specimens were handled by thermo-hydrogenation treatment technology, such as being hydrogenated respectively in five different hydrogen contents from 0.1%~0.5% (mass fraction), and dehydrogenated by vacuum annealing. The microstructure evolution of TC21 alloys with hydrogenation and dehydrogenation was studied. The effects of thermo-hydrogenation treatment on the microstructure, grain size, and variation regularity of TC21 were investigated. The mechanism of microstructure refinement during thermo-hydrogenation treatment was also discussed. The results show that thermo-hydrogenation treatment can refine the microstructure and reduce the deformation resistance largely.

**Key words:** TC21 alloy; thermo-hydrogenation treatment; microstructure refinement; grain size; deformation resistance

热氢处理技术是通过氢元素在钛及钛合金中的可逆化作用对钛合金的微观组织、力学性能和热加工工艺特性进行调整的一种新兴的热加工技术, 是钛及钛合金的一种特有的热处理方式<sup>[1~2]</sup>。西北有色金属研究院自主开发研制的 TC21 钛合金是一种新型高强高韧高损伤容限型两相钛合金, 具有高强度(1~100 MPa)、高断裂韧性( $70 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ )和较低的  $\text{da}/\text{dN}$ (裂纹扩展速率)等特点, 是一种非常有应用前景的新型结构钛合金。但其力学性能对于材料的微观组织和组织

构非常敏感, 而材料的微观组织和组织往往取决于热加工及热处理工艺<sup>[3]</sup>。所以, 对于 TC21 钛合金, 合理的热加工和热处理工艺对于制备性能优异的 TC21 钛合金材料非常关键。本文作者研究  $\alpha+\beta$  型 TC21 钛合金铸态在不同氢含量下的组织演化规律, 对比组织随氢含量增加的变化特征, 旨在通过热氢处理技术对钛合金组织结构, 尤其是对粗大的铸态组织进行调整, 改善铸锭热开坯锻造条件, 减小变形抗力和降低加工应力。

## 1 实验

### 1.1 实验材料

实验采用的 TC21 钛合金置氢和除氢试样均来自西北有色金属研究院提供的钛合金铸锭冒口。按照名义化学成分: Ti-6Al-2Zr-2Sn-3Mo-1Cr-2Nb 配料, 采用真空自耗 3 次熔炼制备的 200 kg 工业规模铸锭, 铸锭规格为  $d220\text{ mm} \times 1200\text{ mm}$ 。TC21 钛合金相变点温度为 953 °C。TC21 钛合金铸态原始组织见图 1。TC21 钛合金是一种两相钛合金, 通常由  $\alpha$  和  $\beta$  两相组成, 铸态组织具有粗大的  $\beta$  晶粒(晶粒度为 300~400  $\mu\text{m}$ )和完整的晶界  $\alpha$  特征, 是典型的魏氏组织, 在  $\beta$  晶粒内部存在位相不同的集束, 同一集束内有很多大致平行的条状  $\alpha$  和  $\beta$  构成的网篮状的结构。

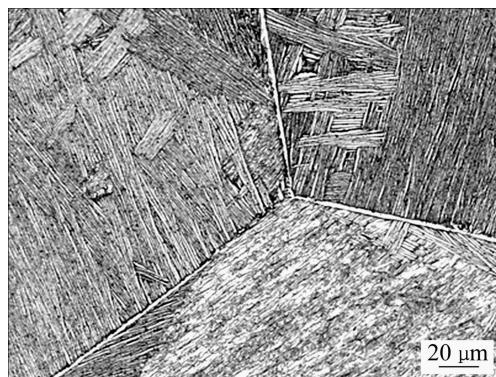


图 1 TC21 钛合金铸态原始组织

Fig. 1 Microstructure of cast TC21 alloy

### 1.2 实验方法

固态置氢是指采用气相充氢方法, 在置氢材料保持固体状态时, 将氢通过物理吸附、化学吸附和晶内扩散的方式置入金属内部的一种充氢方法。所用固态热氢处理样品为 TC21 钛合金材料, 对其铸态试样在管式氢处理炉中进行 0.1%、0.2%、0.3%、0.4% 和 0.5% (质量分数) 5 个置氢点固态置氢处理。除氢则采用 550 °C 低温、长时间保温的办法。

组织观察和分析采用光学显微镜(OM)、扫描电镜(SEM)、透射电镜(TEM)和 X 射线衍射(XRD)。金相和扫描电镜试样经机械研磨并抛光后, 用  $V(\text{HF}):V(\text{HNO}_3):V(\text{H}_2\text{O})=1:3:8$  的溶液腐蚀, 腐蚀时间为 10~20 s, 金相观察是在 Olimpus BHM-2uM 型光学显微镜下进行。TEM 透射电镜分析在 Philips CM-12 型透射电镜上完成, 加速电压为 120 V。透射电镜试样的制备过程如下: 样品用线切割机切取 0.3 mm 的薄片,

用砂纸机械研磨至 0.05 mm, 再经标准双喷电解抛光减薄制成电镜样品。电解条件:  $-40\text{~}45\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 25~30 mA, 电压 40~50 V; 电解液成分:  $V(\text{甲醇}):V(\text{正丁醇}):V(\text{高氯酸})=10:6:1$ 。在高分辨率透射电镜下观察微观组织, 高分辨率电镜的最佳点分辨率为 0.21 nm。相分析采用 X 射线衍射法, 所用设备为日本理学院生产的 Retaflax D/max- $\gamma$ C X 射线衍射仪。采用 Cu 靶, 工作电流为 40 mA, 工作电压为 40 kV, 扫描速度为 2 ( $^{\circ}$ )/min。

## 2 热氢处理对 TC21 钛合金铸态组织的影响

通过金相观察和扫描电镜观察分析  $w(\text{H})=0$ 、0.1%、0.3% 和 0.5% 时 TC21 钛合金的组织变化情况。图 2 和 3 所示分别为不同置氢量 TC21 钛合金的铸态

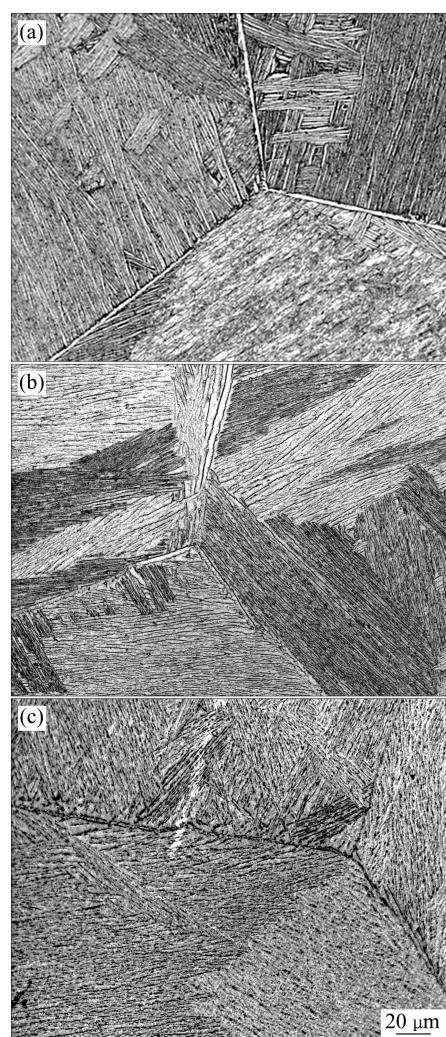


图 2 不同置氢量 TC21 铸态钛合金的显微相组织

Fig. 2 Microstructures of cast TC21 alloy at different hydrogen contents: (a)  $w(\text{H})=0$ ; (b)  $w(\text{H})=0.1\%$ ; (c)  $w(\text{H})=0.3\%$

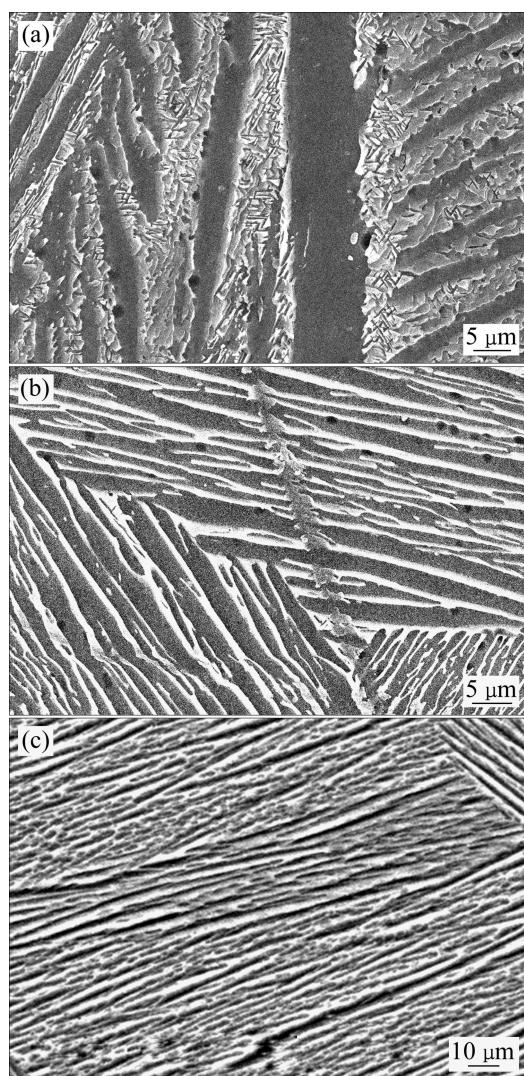


图3 不同置氢量 TC21 铸态钛合金的 SEM 像

Fig. 3 SEM images of cast TC21 alloy at different hydrogen contents: (a)  $w(H)=0$ ; (b)  $w(H)=0.1\%$ ; (c)  $w(H)=0.3\%$

显微组织和扫描电镜照片。

图2(a)所示为  $\alpha+\beta$  型 TC21 合金铸态原始组织。从图2(a)可以看出, TC21 钛合金铸态原始组织为粗大的魏氏组织, 具有粗大的原始  $\beta$  晶粒, 其晶粒度为 100~200  $\mu\text{m}$ , 在晶界处发现完整、清晰的晶界  $\alpha$ ,  $\beta$  晶界内分布平直状片状  $\alpha$  束域, 在  $\alpha$  相片层之间为片状  $\beta$  相。

如图2(b)和(c)所示, 置氢后, TC21 钛合金的组织有了明显变化: 随着氢含量的增加, 白色条状  $\alpha$  相的数量逐渐减少, 片层变薄,  $\beta$  相吞食  $\alpha$  相越来越明显,  $\alpha/\beta$  条状组织逐渐变得越来越细密, 而且板条分布不规则。这是由于氢元素是一种强  $\beta$  稳定元素, 随着氢含量的增加, 原始组织中  $\beta$  相的数量逐渐增加,  $\alpha$  相的数量逐渐减少。当氢含量增加到一定程度时, 氢

化物相大量形成, 并沿晶界分布, 使得晶界逐渐变得模糊, 甚至消失。不同置氢量 TC21 钛合金铸态扫描电镜照片表明, 随着氢含量的增加, 条状组织明显细化(见图3)。

图4所示为 TC21 合金铸态原始组织的 XRD 谱。图4表明, TC21 钛合金是典型的两相钛合金, 同时存在  $\alpha$  和  $\beta$  相。 $\alpha$  相的衍射峰强度大于  $\beta$  相衍射峰强度, 说明  $\alpha$  相含量高于  $\beta$  相含量。

图5所示为 TC21 铸态不同含氢量下的 XRD 谱。

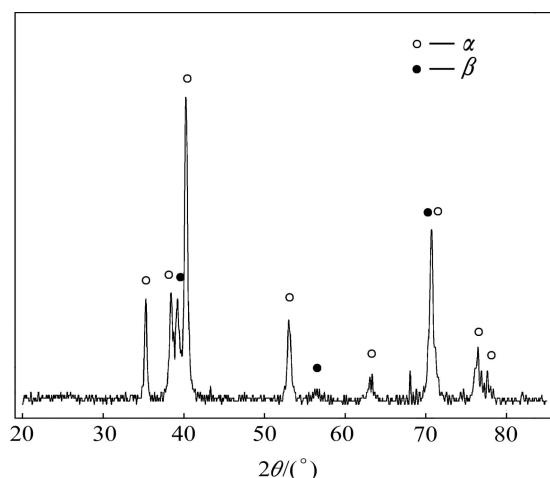


图4 铸态 TC21 合金的 XRD 谱

Fig. 4 XRD pattern of cast TC21 alloy

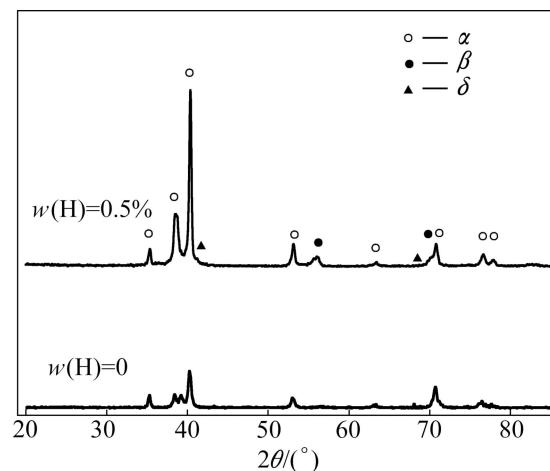


图5 不同含氢量 TC21 铸态的 XRD 谱

Fig. 5 XRD patterns of cast TC21 alloy at different hydrogen contents

从衍射峰的变化规律可以看出, 随着氢含量的增加,  $\beta$  相晶格参数增大, 所以衍射峰向左偏移, 且  $\beta$  相的衍射峰强度逐渐增加。这说明氢元素在  $\beta$  相中的大量固溶不仅改变了  $\beta$  相的晶格常数, 而且极大地稳

定了钛合金组织中的  $\beta$  相。

图 6 所示为 TC21 钛合金铸态置氢样品除氢后的金相组织。从图 6 可以看出, 除氢后原始组织中长条状的  $\alpha/\beta$  集束得到破碎,  $\alpha$  片层组织变细, 且不连续,  $\alpha$  相和  $\beta$  相在晶内的分布更均匀, 晶界  $\alpha$  细化, 被阻断, 变得越来越模糊(见图 6(c))。

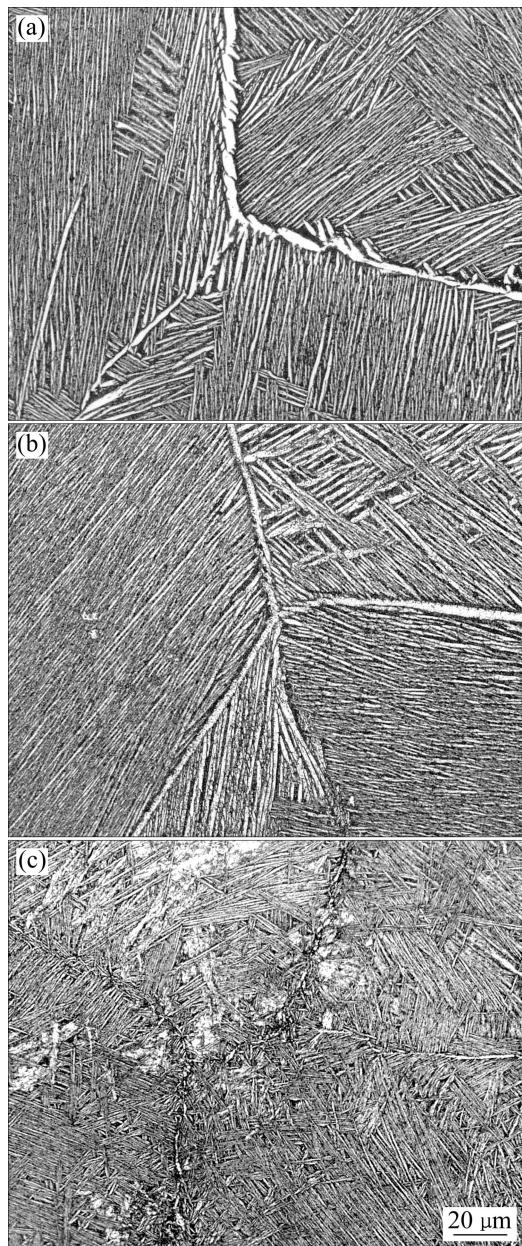


图 6 不同置氢量 TC21 钛合金除氢后的铸态金相组织

Fig. 6 Microstructures of cast TC21 alloy after dehydrogenation at different hydrogen contents: (a)  $w(H)=0.1\%$ ; (b)  $w(H)=0.3\%$ ; (c)  $w(H)=0.5\%$

这说明氢处理细化组织的程度不只局限在晶内长条状的  $\alpha/\beta$  集束范围内, 晶界也得到彻底细化<sup>[4]</sup>。

研究表明, 在高温真空中除氢, 氢化物分解, 且

基体中大部分过剩的畸变能转变成单空位。位错和空位之间的相互作用有利于亚晶的形成, 可成为再结晶的核心。除氢时由于基体中发生了位错和空位的结合, 使材料组织得到调整和细化。经氢处理后, 铸态组织和晶粒的进一步细化更加有利于改善金属的组织结构, 提高 TC21 钛合金的加工特性<sup>[5-6]</sup>。

从图 7 所示 TEM 像可以看出, 当氢含量增加到  $w(H)=0.3\%$  时, 出现了氢化物。尤其是当  $w(H)=0.5\%$  时, 产生了大量的氢化物, 几乎在整个金属内部遍布氢化物(见图 7(b))。图 6 中针状浮突符合氢化物的典型特征, 具有惯习面和中脊以及一定的取向关系, 是典型的针状钛合金氢化物<sup>[7]</sup>。

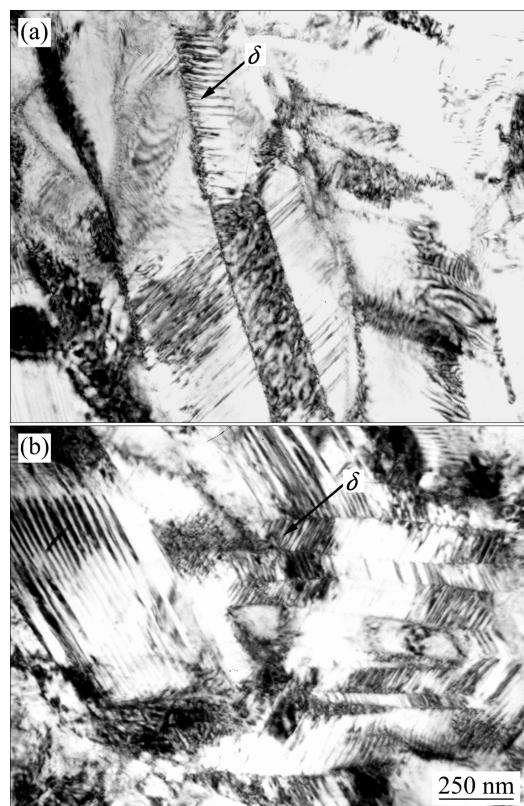


图 7 TC21 钛合金置氢后形成的氢化物的 TEM 像

Fig. 7 TEM images of hydride of TC21 alloy appearing with hydrogenation: (a)  $w(H)=0.3\%$ ; (b)  $w(H)=0.5\%$

### 3 TC21 钛合金热氢处理中氢化物的形成及组织细化机理

在钛合金等金属材料中, 氢元素的溶解、富集和氢化物的形成主要是通过原子扩散的方式进行。但钛合金固溶氢的能力是有限的, 尤其是在  $\alpha$  或近  $\alpha$  钛合金中固溶度更为有限。当合金冷却至共析温度 319 °C 左右时, 局部区域氢含量富集, 达到最大固溶度, 从

而导致 $\delta$ 氢化物从过饱和的 $\alpha$ 相和 $\beta$ 相中析出<sup>[6-8]</sup>。但是,由于氢在 $\alpha$ 相中的固溶度远远小于氢在 $\beta$ 相中的固溶度(氢在 $\alpha$ 相中的固溶度为0.002%~0.01%,氢在 $\beta$ 相中的固溶度为0.9%),因此,氢的过饱和现象首先发生在片状 $\alpha$ 相中。另外,从体心立方 $\beta$ 相转变成 $\delta$ 氢化物的晶格体积变化(8%~11%)远远大于从密排六方 $\alpha$ 相转变成 $\delta$ 氢化物的晶格体积变化(0%~5%),这也导致 $\beta\rightarrow\delta$ 转变相对也较为迟缓, $\delta$ 氢化物首先在 $\alpha$ 片中析出,即 $\alpha\rightarrow\alpha_{\text{H}}\rightarrow\alpha_{\text{H}}+\delta$ ,如图8所示。氢固溶在 $\alpha$ 相中引起的晶格畸变是促使 $\delta$ 氢化物相生成的动力。氢在 $\alpha$ 片中的扩散并聚集会导致 $\alpha$ 片中的富氢区转变成 $\delta$ 相,而贫氢区则保持 $\alpha$ 相,从而在 $\alpha$ 相中形成片层状组织,如图9所示。

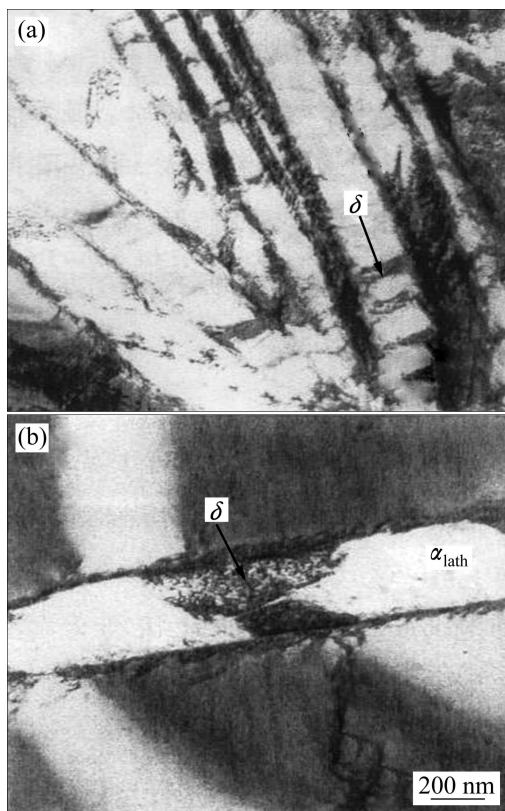


图8 置氢量为0.2%时TC21合金的TEM像

Fig. 8 TEM images of TC21 alloy with hydrogen content of 0.2%: (a)  $\alpha_{\text{lath}}$ ; (b)  $\delta$  phase

残留在 $\alpha$ 板条之间的 $\beta$ 相中氢的固溶度较高(在共析温度时可达到45%,摩尔分数)。置氢后,在随后的冷却过程中, $\beta$ 相对 $\delta$ 相和 $\alpha$ 相同时呈饱和状态,即会发生 $\beta_{\text{H}}\rightarrow\alpha+\delta$ 共析转变。 $\delta$ 相和 $\alpha$ 相的形成是通过形核和长大过程进行的,整个过程受原子扩散控制。氢化物形成时,首先在晶界或相界面位置形核,这主要是因为间隙氢原子周围存在一个应变场,而在晶界

和相界面周围也存在应变场,与此相应地就存在一个内应力场,它能与氢应变场相互作用,将氢吸引在其周围,从而在晶界和相界面位置氢浓度极高,满足氢化物形成的成分起伏条件;另外,由于晶界和相界面位置缺陷较多,能量较高,原子容易扩散,容易满足形核所需要的结构起伏和能量起伏条件。在共析反应过程中, $\delta$ 相和 $\alpha$ 相在晶界或相界面形核后,向 $\beta$ 相片内长大。在 $\beta$ 相中形成片层状交替分布的组织,如图10所示<sup>[9]</sup>。

由于晶界或相界可以富集氢,因此共析反应时氢

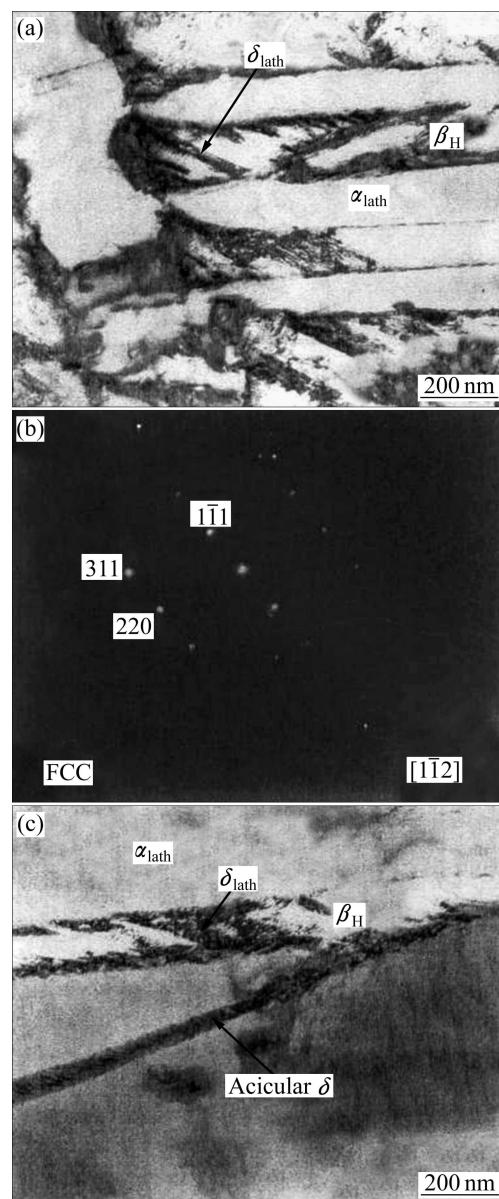


图9 置氢量为0.3%时TC21合金的TEM像

Fig. 9 TEM images of TC21 alloy with hydrogen content of 0.3% with hydrogenation: (a) Lath hydride precipitated from  $\beta$  phase; (b) Electron diffraction patterns of hydrides; (c) Two morphology of hydrides

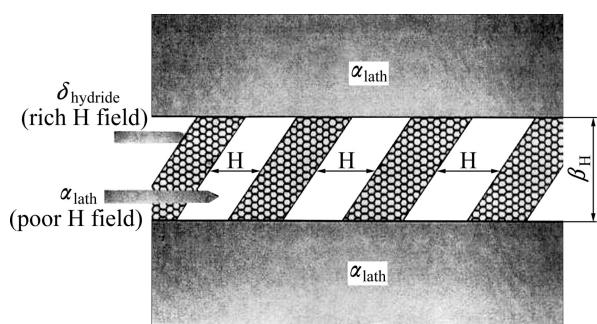


图 10  $\beta$  相中层片状  $\delta$  氢化物形成机制示意图

Fig. 10 Schematic diagram of lamellar-type  $\delta$  hydride in  $\beta$  formation mechanism

化物首先形核。对于  $\alpha+\beta$  型两相合金, 氢的加入使体心立方结构的  $\beta$  相成为稳定相, 而密排六方结构的  $\alpha$  相成为不稳定相, 因此会发生部分  $\alpha$  相向  $\beta$  相转变。当一个  $\delta$  晶核形成后, 其周围  $\beta$  相的含氢量相应降低, 从而增加了  $\alpha$  相形成的驱动力, 促使  $\alpha$  相晶核在  $\delta$  相两侧形成。而  $\alpha$  相的形核又使界面附近氢富集, 这就给  $\delta$  氢化物的形核在成分上创造了条件。于是两相就交替地形核和长大, 构成了层片状组织。因为氢化物晶体的比容与基体的不同, 故氢化物析出时周围基体产生很大的晶格畸变。两相钛合金置氢后, 在冷却过

程中所产生的相转变次序为  $\beta \rightarrow \alpha_{\text{lath}}$ ,  $\beta \rightarrow \alpha$ ,  $\alpha_{\text{H}} \rightarrow \alpha+\delta$ ,  $\beta_{\text{H}} \rightarrow \alpha+\delta$ , 相应的组织演化和相转变过程, 如图 11 所示。对于近  $\alpha$  合金, 由于氢在  $\alpha$  相中的固溶度小, 氢化物更易形成, 且主要集中出现在  $\alpha$  片层, 氢化及相变过程为  $\alpha \rightarrow \alpha_{\text{H}} \rightarrow \alpha_{\text{H}}+\beta_{\text{H}} \rightarrow \alpha_{\text{H}}+\beta_{\text{H}} \rightarrow \alpha+\delta$ ; 对于  $\beta$  型合金, 由于氢在  $\beta$  相中的固溶度大, 当  $w(\text{H}) \leq 0.5\%$  时, 氢只引起晶格畸变, 未形成氢化物, 氢化过程相变为  $\beta \rightarrow \beta_{\text{H}}$ <sup>[10]</sup>。

热氢处理技术是一种行之有效的方法, 对钛合金进行氢处理后, 再利用真空退火降低氢含量至标准值以下, 以此来细化合金组织和晶粒度, 改善合金的组织和性能。这是由于钛合金吸氢之后氢原子首先以固溶态进入晶格间隙; 当氢含量增加时, 材料内部氢原子数量超过最大溶解度时, 继续吸氢就会产生氢化物。一般扩散到钛合金中的氢原子以固溶状态或氢化物形式存在。由于氢原子的介入, 形成氢化物分布在晶界以及晶内, 使晶界增多, 晶粒细化。也就是说当钛合金置氢时, 随着温度的升高和氢的置入, 由于氢元素可以降低  $\beta$  转变温度, 扩大  $\alpha+\beta$  两相区的温度范围, 合金迅速由  $\alpha+\beta$  型转入  $\beta$  相区, 同时氢化物沿晶界和晶内形成: 真空退火时, 随温度的降低, 发生  $\beta \rightarrow \alpha+\text{TiH}_2$  的转变, 氢化物分解, 基体中大部分过剩的畸变能转变成单空位。位错和空位之

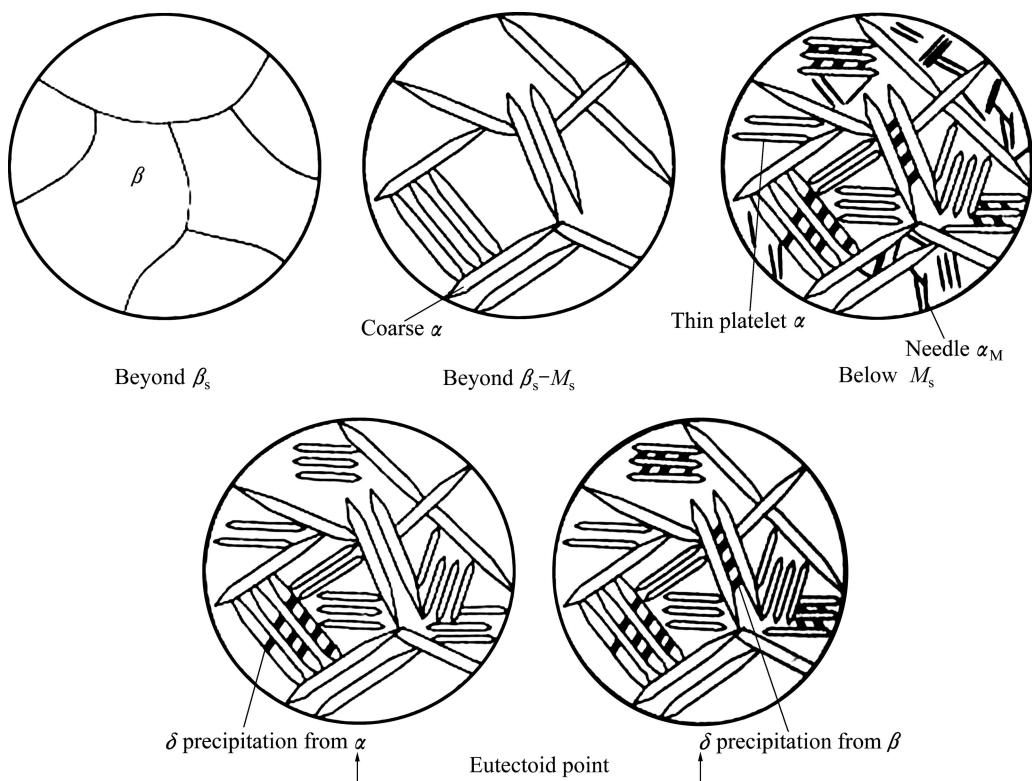


图 11 两相钛合金置氢冷却过程相转变和组织演化示意图

Fig. 11 Schematic diagrams of two-phase Ti alloy with hydrogenation in cooling process

间的相互作用有利于亚晶形成,可成为再结晶的核心。在除氢过程中使合金显微组织得到进一步的调整和细化,从而得到组织结构细化的钛合金<sup>[11-12]</sup>。

## 4 结论

1) 当氢含量超过其在钛基体中的溶解度时,便会产生一定数量的氢化物。这些氢化物出现在晶界及晶内,使材料微观组织变得模糊,  $\alpha$  相和  $\beta$  相的片层组织结构界面变得不清楚;除氢后原始组织中长条状的  $\alpha/\beta$  集束得到破碎,  $\alpha$  片层组织变细,且不连续,  $\alpha$  相和  $\beta$  相在晶内的分布更均匀,晶界  $\alpha$  细化,被阻断。这说明氢处理细化组织的程度不只局限于晶内长条状的  $\alpha/\beta$  集束范围内,晶界也得到彻底的细化。

2) 对于  $\alpha+\beta$  型的 TC21 钛合金,热氢处理细化铸态组织机理如下:氢在钛合金中的可逆化作用使氢化物在晶界及晶内形成后,阻断并细化  $\alpha/\beta$  集束及晶界;在随后的除氢过程中,氢化物分解所形成的大量位错和空位之间的相互作用有利于亚晶形成,进一步调整和细化了组织结构,有利于降低铸态组织变性抗力。

## REFERENCES

- [1] 张少卿. 氢在钛合金热加工中的作用[J]. 材料工程, 1992, 2: 24-29.  
ZHANG Shao-qing. The role of hydrogen in titanium alloy hot working [J]. Materials Engineering, 1992, 2: 24-29.
- [2] 韩明臣. 钛合金的热氢处理[J]. 宇航材料工艺, 1999, 29(1): 23-27.  
HAN Ming-chen. Thermohydrogen treatment of titanium alloys [J]. Aerospace Materials and Technology, 1999, 29 (1): 23-27.
- [3] 赵永庆, 曲恒磊, 冯亮. 高强高韧损伤容限型钛合金 TC21 研制[J]. 钛工业进展, 2004, 21(1): 22-24.  
ZHAO Yong-qing, QU Heng-lei, FENG liang. Research on high strength, high toughness and high damage-tolerant titanium alloy-TC21 [J]. Titanium Industry Progress, 2004, 21(1): 22-24.
- [4] 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: 29-31.  
CAO Xing-min, XI Zheng-ping, ZHAO Yong-qing. Change of microstructure for casting TC21 alloys after thermohydrogen treatment [J]. Hot Working Technology, 2005, 1: 29-31.
- [5] 金秋亚, 黄继华, 侯金保. 细晶钛合金的制备方法[J]. 航天制造技术, 2006, 10(5): 44-46.  
JIN Qiu-ya, HUANG Ji-hua, HOU Jin-bao. Processing methods of refined grain Ti alloys [J]. Aerospace Manufacturing Technology, 2006, 10(5): 44-46.
- [6] 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): 543-544.  
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): 543-544.
- [7] 龚沛, 孙东立, 李中华, 韩秀丽. 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 Dong-li, LI Zhong-hua, HAN Xiu-li. Microstructural features of TC4 alloy after hydrogenation [J]. Journal of Inner Mongolia University of Technology, 2006, 25(3): 190-195.
- [8] 张彩培, 赖祖涵, 计容.  $\alpha$ -Ti 氢处理后的组织结构和性能[J]. 材料科学进展, 1993, 7(6): 461-466.  
ZHANG Cai-bei, LAI Zu-han, JI Rong. Constitute and property of  $\alpha$ -Ti after hydrogenation treatment [J]. Materials Science Progress, 1993, 7(6): 461-466.
- [9] LEVI N. Method for refining microstructures of titanium alloy castings. USA Patent: 4612066[P]. 1986-09-16.
- [10] ZHANG Y, ZHANG S Q. Hydrogenation characteristics of Ti-6Al-4V cast alloy and its microstructure modification by hydrogen treatment. [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 1997, 22(2/3): 161-168.
- [11] 苏彦庆, 骆良顺, 郭景杰. Ti6Al4V 合金渗氢氢化组织及氢脆机制的研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2005, 34(4): 526-530.  
SU Yan-qing, LUO Liang-shun, GUO Jing-jie. Investigation on the microstructures and hydrogen embrittlement mechanism of hydrogenated Ti6Al4V [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2005, 34(4): 526-530
- [12] 万晓景. 含氢热加工对钛合金铸件组织和性能的影响[J]. 稀有金属快报, 2004, 23(11): 39-40.  
WAN Xiao-jing. Effects of Thermal processing with hydrogen on the microstructure and mechanical properties of titanium alloy castings [J]. Rare Metals Letters, 2004, 23(11): 39-40.

(编辑 陈卫萍)