



置氢烧结 Ti-6Al-4V 合金的显微组织演变规律

刘海彬, 肖平安, 陈超, 李志华, 卢瑞青, 顾景洪

(湖南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410082)

摘要: 通过在原料粉末中配置 TiH_2 粉末的方法将烧结 Ti-6Al-4V 合金的实际置氢量控制在 0~0.69%, 系统研究了置氢量对显微组织演变、相构成、形态与分布的影响规律, 并借助 OM、SEM、EDS、XRD 和 EBSD 开展探究与表征。结果表明: 1) 置入 0.12% 的氢可以使合金获得近平衡态显微组织的烧结时间从 3 h 减少为 2 h。2) 当置氢量逐步增加到 0.69% 时, α 相含量从 82.44% 急剧减少至 15.22%, 而 β 相含量从 3.59% 增加到 50.77%, 同时 α 相的形态从粗大片状转变为断续分布于 β 相周围的细片状, β 相的形态则从断续分布于 α 相间的细条状转变为板块状。3) 随着置氢量的提高, HCP α' 马氏体的含量从 8% 左右增加到约 25%, 并呈局部集中状分布在 α 相内; 置氢量为 0.54% 时, 针状 δ 氢化物开始生成, 分布在 α 和 β 相内及两相之间, 此时 α'' 的含量再次降低至 8% 左右。4) 斜方结构马氏体 α'' 的含量也随着置氢量的提高而增加, 但是当 α'' 含量达到 5% 左右后便维持不变, 呈细小等轴状分布于 α 相内。5) 置氢量对合金中显微组织构成、 $\alpha+\beta$ 片层束及晶粒形态能够产生显著影响。最后, 根据实验结果对置氢烧结 Ti-6Al-4V 合金显微组织的演变机理开展了分析与讨论。

关键词: 置氢烧结; Ti-6Al-4V; 显微组织; 相组成

文章编号: 1004-0609(2018)-02-0249-11

中图分类号: TG146.2+3

文献标志码: A

Ti-6Al-4V 合金是一种典型的 $\alpha+\beta$ 双相钛合金, 具有优良的综合性能, 广泛应用于航空航天、生物医药等领域, 使用量在所有钛合金种类中占据首位^[1~6]。使用粉末冶金技术制备的烧结钛合金有效克服了采用铸造工艺时易发生的偏析、缩孔等缺陷, 使合金元素的分布更接近均衡状态, 并且制品具有较好的尺寸稳定性和小的机加工量, 因而是一种经济的高品质产品生产工艺^[7~10]。不过, 由于烧结温度较高, 烧结时间较长, 钛合金晶粒容易发生长大, 因而难以得到综合性能十分突出的钛合金产品。

1980 年, KERR 提出在钛合金加热冷却时, 将氢作为临时过渡性合金元素引入, 以改变钛合金的微观组织和力学性能的技术思想, 由此发展出来的钛合金热氢处理技术, 可以十分有效地改善钛合金的热加工性能和细化显微组织, 提高热加工效率和力学性能。目前该技术已经成为处理 Ti-6Al-4V 合金的重要新技术^[11~16], 袁宝国等^[5~6]、李晓华^[17]、ZONG 等^[18]都对 Ti-6Al-4V 合金进行了热氢处理研究, 但是把热氢处理作为独立的处理工艺专门进行, 不仅需要专用的设备,

并且存在时间长和成本高的不足。

Ti-6Al-4V 合金的烧结通常在高真空条件下进行, 田亚强等^[19]的研究结果显示控制适当的氢气氛烧结有利于合金的致密化, 然而, 先对 TC4 钛合金棒材置氢, 再进行车削和机械研磨加工以获得置氢粉末, 过程繁琐。为此, 本文作者利用在原料粉末中配置 TiH_2 粉末的方法开展 Ti-6Al-4V 合金的置氢烧结研究, 重点探究置氢量对合金显微组织的影响规律, 并计划在后续研究工作中探索在置氢烧结 Ti-6Al-4V 的烧结保温或者后续冷却过程中进行脱氢, 从而将钛合金烧结和热氢处理结合在一起, 利用热氢处理能够有效细化 $\alpha+\beta$ 型钛合金显微组织的功能, 最终达到提高烧结 Ti-6Al-4V 合金力学性能的目的。

1 实验

在本研究中, 对烧结氢气氛的调控是通过改变原料粉末中 TiH_2 粉末的配入量来实现, 因为 TiH_2 在高

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51574119, 51074070)

收稿日期: 2016-11-29; 修订日期: 2017-04-19

通信作者: 肖平安, 教授, 博士; 电话: 13873182725; E-mail: changcluj@163.com

温和高真空条件下会自发分解，释放出 H₂。实验使用的原料粉末由西安宝德粉末冶金有限责任公司提供，分别为粒径小于 45 μm 的氢化钛粉、粒径小于 75 μm 的氢化脱氢(Hydrogenation-dehydrogenation, HDH)钛粉和粒径小于 45 μm 的 Al-V 中间合金粉，原料粉末形貌如图 1 所示。它们的化学成分分别见表 1、2 和 3。

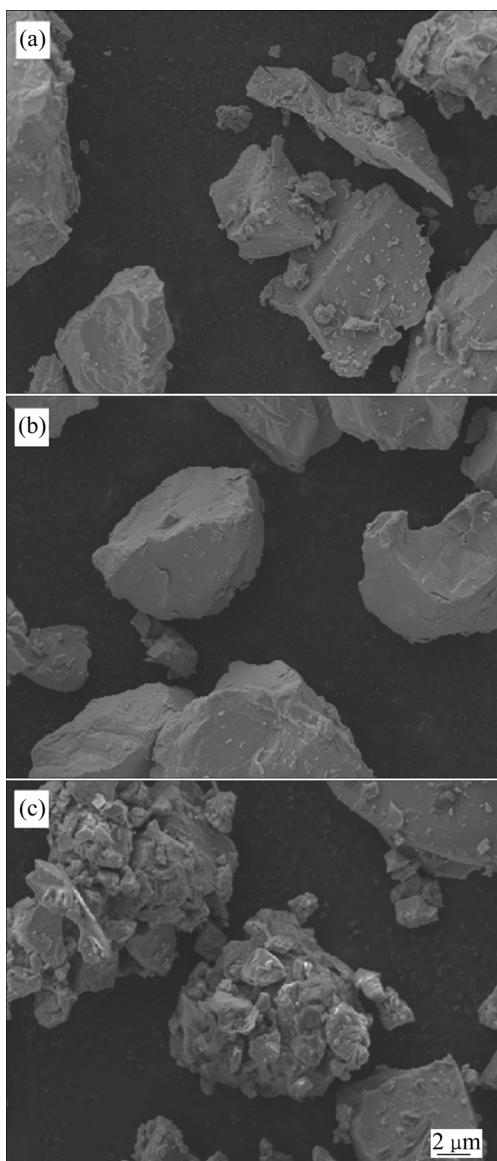


图 1 原料粉末颗粒表面形貌的 SEM 像

Fig. 1 SEM images of raw powder particle surface morphology: (a) TiH₂ powders; (b) HDH powders; (c) Al-V intermediate alloy powders

表 1 试验中所用氢化钛粉化学成分

Table 1 Chemical composition of TiH₂ powders in experiments (mass fraction, %)

Cl	N	Si	C	Mg	Fe	Mn	H	Ti
0.06	0.03	0.02	0.02	0.01	0.08	0.01	4.0	Bal.

表 2 试验中所用 HDH 钛粉化学成分

Table 2 Chemical composition of HDH powders in experiments (mass fraction, %)

C	H	O	N	Fe
0.011	0.019	0.26	0.003	0.018
Mn	Mg	Si	Cl	Ti
0.013	0.007	<0.01	0.031	Bal.

表 3 试验中所用 Al-V 中间合金粉化学成分

Table 3 Chemical composition of Al-V intermediate alloy powders in experiments (mass fraction, %)

Fe	Si	C	O	V	Al
0.35	0.25	0.15	0.20	36.0–44.0	Bal.

原料粉末的配料混合在 DL-SHL-5L 型高效双臂混料器中进行。先分别按照 9:1、9.38:1 的质量比将 HDH 钛粉与 Al-V 中间合金粉、氢化钛粉与 Al-V 中间合金粉进行混合，获得编号为 I、II 的混合粉末，然后再根据设计的理论置氢量，通过计算将 I、II 粉末按照确定的比例进行配置和混合，最终使得合金既符合 Ti-6Al-4V 的成分要求，又具有梯度的理论置氢量。

利用 GSL1600X 型真空管式炉进行坯样的置氢烧结，其配置的 GZK-103 高真空系统可保证真空间度 $\leq 10^{-3}$ Pa。选定 1250 °C 为烧结温度，烧结时间为 2~3 h。

置氢烧结 Ti-6Al-4V 的实际置氢量采用如下方法进行测量：坯样首先在设定的氢气氛下完成高温烧结，然后将其快速冷却到室温。接着，先对试样表面打磨去除氧化皮，并进行清洗与干燥，采用 0.1 mg 精度的 FA1004 型电子分析天平称量其质量。然后将试样再次装入烧结炉中进行真空升温脱氢，至 1000 °C 保温 1 h 完成脱氢。随后将试样随炉冷却至室温，取出后再次测量其质量。前后两次质量的差值即为样品的实际置氢量。烧结 Ti-6Al-4V 样品的理论置氢量和测量得到的实际置氢量见表 4。

坯样压制采用圆柱形模具和 769YP-15A 压片机，压坯的直径为 15 mm。压制前使用聚乙二醇的乙醇溶液作为脱模剂均匀涂覆在压模的内腔表面上，待其干燥后再进行坯样压制。

置氢烧结 Ti-6Al-4V 合金试样的显微组织观察样品准备过程如下：首先使用 SHARPNESS 牌 SiC 水磨砂纸进行粗磨，然后在 P-1A 金相试样抛光机上进行机械抛光，最后进行表面腐蚀处理，其中腐蚀液的组成(体积比)为： $V(\text{HF}):V(\text{HNO}_3):V(\text{H}_2\text{O})=3:5:100$ ，腐蚀时间为 25 s。利用 XQT-2 透反射显微图像仪进行样

表 4 烧结 Ti-6Al-4V 合金的理论置氢量与实际置氢量**Table 4** Theoretical hydrogenation contents(THC) and real hydrogenation contents(RHC) of sintering Ti-6Al-4V alloys

w(TiH ₂)/%	w(THC)/%	w(RHC)/%	x(RHC)/%
0	0	0	0
4.5	0.18	0.12	5.16
9	0.36	0.29	11.61
13.5	0.54	0.40	14.97
18	0.72	0.54	18.92
22.5	0.90	0.69	22.77

Note: All hydrogenation contents in the following are RHC.

品的显微组织观察，并通过 FEI QUANTA 200 环境扫描电镜进行更高倍数的显微组织观察和能谱分析。

置氢烧结样品的 X 射线衍射分析在 D8 Advance X 射线衍射仪上进行。测试条件为：开始角度，5°；结束角度，80°；步长，0.004°；步长时间，28.5 s；温度，25 °C(room)；Cu K_α射线；扫描速度，5 (°)/min；工作电压，40 kV；工作电流，40 mA。

在 Crossbeam 540 型聚焦离子束扫描电子显微镜中利用电子背散射衍射(EBSD)分析置氢烧结试样中各相的形态、分布和含量等。在制样时要求表面无应力层和氧化层，无连续腐蚀坑，表面起伏不能过大，表面清洁无污染。试样的制备过程如下：采用与光学显微镜观察试样制备相同的方法进行粗磨，然后在 Electromet4 电解抛光侵蚀仪上电解抛光。电解抛光条件为：采用铜作为阴极，30~40 V 直流电压，时间1~2 min，电解液成分(体积比)为：*V*(高氯酸):*V*(冰乙酸)=1:10。置氢烧结 Ti-6Al-4V 合金 EBSD 分析参数设置，如表 5 所示。

表 5 置氢烧结 Ti-6Al-4V 合金 EBSD 分析参数设置**Table 5** EBSD analysis parameter settings of hydrogenated sintering Ti-6Al-4V alloys

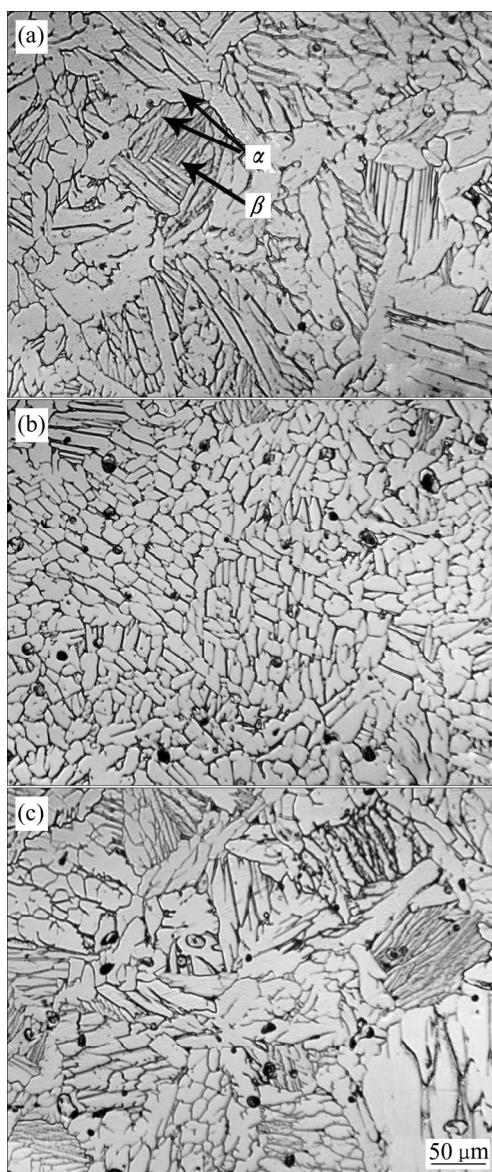
Accelerating voltage/kV	Specimen tilt/(°)	Picking rate/Hz	Step size/ μm
20.00	70.00	33.36	0.2

2 结果与分析

2.1 置氢烧结与 Ti-6Al-4V 合金的显微组织

分别研究了 Ti-6Al-4V 合金真空烧结 2 h 和 3 h 及置氢 0.12% 烧结 2 h 这 3 组试样的显微组织特征，如

图 2 所示。由图 2(a)可见，真空烧结 3 h 时 Ti-6Al-4V 合金由粗片层 α 相和 $\alpha+\beta$ 片层束组成，是典型的网篮组织。这是因为在该烧结条件下，高温 β 相晶粒有充裕的时间相互吞并粗化，并使得合金元素的分布接近平衡状态，冷却过程中高温形成的粗大 β 相晶粒转变为沿晶界分布的粗大片层 α 相和晶内的 $\alpha+\beta$ 片层束组织。但是真空烧结 2 h 时由于烧结时间较短，合金元素 Al、V 得不到充分的扩散再分布， β 相晶粒的相互吞并粗化也不能有效完成，因此比较细小的高温 β 相晶粒在冷却过程中转变为等轴 α 相加少量灰色晶间 β 相(见图 2(b))。

**图 2** 不同烧结条件下 Ti-6Al-4V 合金的显微组织**Fig. 2** Microstructures of Ti-6Al-4V alloys under different sintering conditions: (a) Sintering for 3h without hydrogen; (b) Sintering for 2 h without hydrogen; (c) Sintering for 2 h at hydrogenation content of 0.12%

而置氢量 0.12% 的合金经 2 h 烧结后的显微组织与不含氢的合金真空烧结 3 h 的基本相同, 如图 2(c) 所示。这是因为 H 在钛合金中的弱键效应增强了 Al、V 原子的扩散能力和 Ti 原子的自扩散能力^[20~23], 导致合金元素能以更快的速度重新分布, 高温 β 相晶粒快速相互吞并粗化, 使得烧结 Ti-6Al-4V 合金最终具有典型的网篮组织。

2.2 置氢量与烧结 Ti-6Al-4V 合金的显微组织演变

2.2.1 光学显微镜观察分析

图 3 所示为不同置氢量时经(1250 °C, 3 h)烧结获得的 Ti-6Al-4V 合金的光学显微组织。总体上, 随着置氢量的增加, α 相含量不断减少, β 相含量不断增加。当置氢量为 0.12% 时, 片层状 α 相由不含氢时的粗片

状转变为细片状; 置氢量增加到 0.29% 时, 出现了明显的针状马氏体组织。置氢量继续增加, α 相和 β 相的形态发生明显变化, β 相趋于板状结构, α 相变得越来越细小, 且断续分布于 β 相边界处, β 相晶粒内部的 α 相趋于消失; 置氢量达 0.54% 时, 开始有黑色针状 δ 氢化物生成。

2.2.2 SEM 和 EDS 分析

对图 3(a)所示的不含氢 Ti-6Al-4V 开展的 SEM 和 EDS 分析如图 4 所示。图 4(a)中红框标识的是图 3(a)中的 α 相, 图 4(b)所示为相应的能谱分析, 可以看到红框区域只含有 Ti 元素和 Al 元素, 证明该区域为 α 相。图 4(c)中红十字标识的是图 3(a)中的 β 相, 图 4(d)所示为相应的能谱分析, 相比于图 4(b), 除了 Ti 元素和 Al 元素之外, 还检测到 V 元素的存在, 证明该区

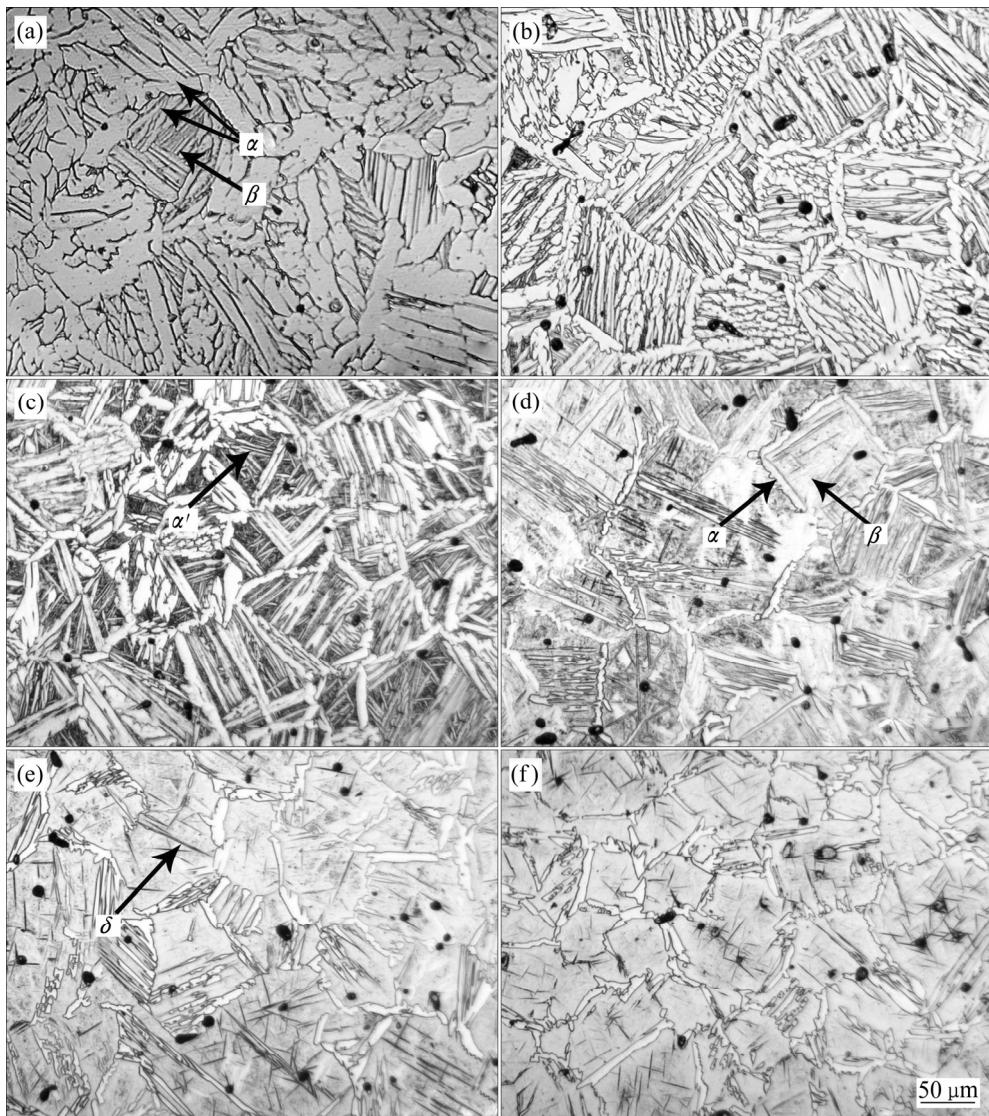


图 3 不同置氢量时烧结 Ti-6Al-4V 合金的显微组织

Fig.3 Microstructures of sintering Ti-6Al-4V alloys with varied hydrogenation contents: (a) 0H; (b) 0.12%H; (c) 0.29%H; (d) 0.40%H; (e) 0.54%H; (f) 0.69%H

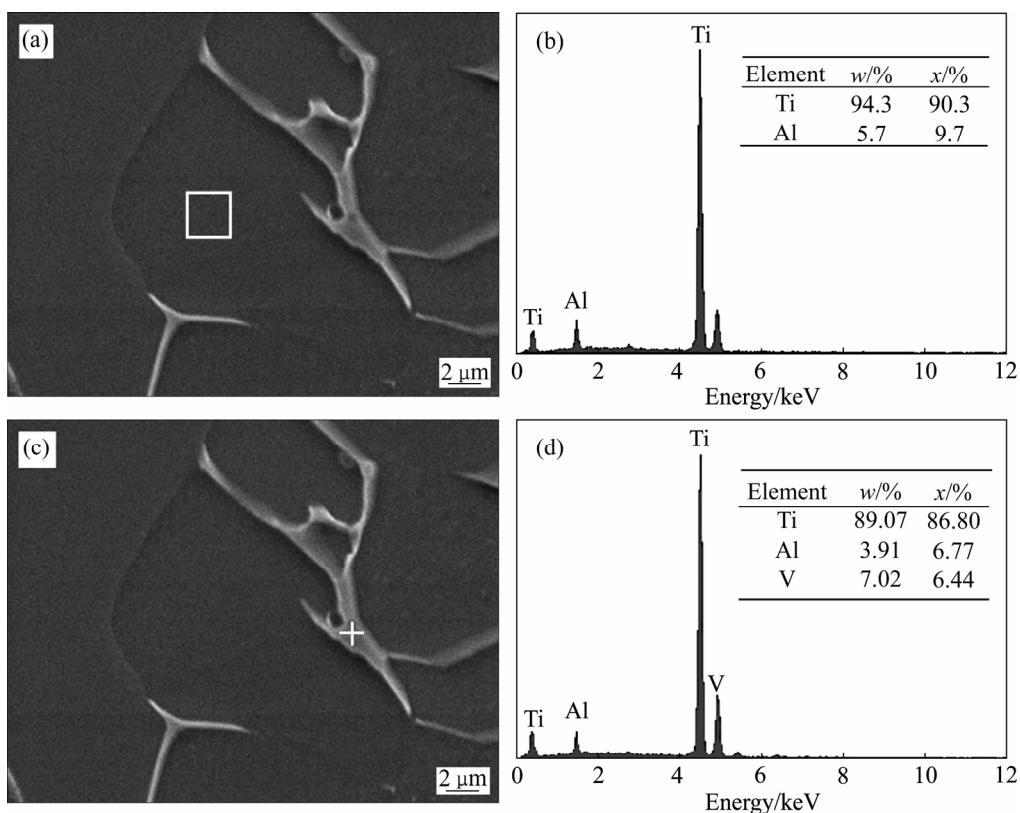


图 4 不含氢时烧结 Ti-6Al-4V 合金 SEM 图像和 EDS 分析结果

Fig.4 SEM images and EDS results of sintering Ti-6Al-4V alloy without hydrogen: (a) SEM image of α phase; (b) EDS result of α phase; (c) SEM image of β phase; (d) EDS result of β phase

域为 β 相。值得注意的是, V 元素的质量分数达到了 7.02%, 明显超过了 Ti-6Al-4V 合金中 V 元素 4% 左右的平均含量, 而 Al 元素的质量分数仅为 3.91%, 明显低于 Ti-6Al-4V 合金中 Al 元素 6% 左右的平均含量。对此现象将在 2.3 节给出解释。

2.2.3 合金物相构成的 X 射线衍射分析

对置氢量为 0.29% 和 0.54% 的烧结 Ti-6Al-4V 合金进行了 X 射线衍射分析, 结果如图 5 所示。对比图 5(a) 和(b) 可以发现: 一是随着置氢量的增加, α_H 相的衍射峰减弱, β_H 相的衍射峰增强, 这就意味着 α_H 相含量减少而 β_H 相含量增加; 二是置氢量为 0.54% 时出现了新的相即 δ 氢化物; 三是无论置氢量是 0.29% 还是 0.54%, XRD 谱中都存在密排六方结构(HCP) 马氏体 α' 和斜方结构马氏体 α'' 的衍射峰。

2.2.4 置氢烧结 Ti-6Al-4V 的 EBSD 检测分析

本文作者首先利用 EBSD 检测技术对置氢量为 0、0.12%、0.29% 和 0.69% 的 4 组烧结试样分别进行了合金相组成和分布分析, 结果如图 6 所示, 各种相的具体含量见表 6 所示。不含氢时, 在烧结 Ti-6Al-4V 合金中 β 相含量仅占 3.59%, 呈细条状断续分布于 α 相

之间; 值得注意的是此时已经有含量为 7.74% 的 HCP α' 相呈局部集中状分布在临近 β 相的 α 相区域。置氢量为 0.12% 时, α 相含量由不含氢时的 82.44% 大幅减少至 55.52%, β 相含量则增加到 14.27%, 并开始粗化, 而 α' 相含量则大幅增加到 25.87%, 且局部集中分布的特点更加明显, 分布的范围也更广。置氢量为 0.29% 时, 不仅 α 相含量继续下降, β 相含量继续增加, 而且 β 相逐渐呈现连续分布, α 相反而被分割开来呈破碎化分布。此时, α' 相含量和分布状况则基本不变, 斜方结构马氏体 α'' 相含量虽然从不含氢时的 0.68% 左右增加到此时的 5% 左右, 但相比于其他相而言, 其数量还是很少, 主要呈细小等轴状分布于临近 β 相的 α 相区域。置氢量达到 0.69% 时, β 相含量增加到 50.77%, α 相含量则急剧降低至 15.22%; 此时, 有 δ 氢化物生成, 分布在 β 相和 α 相内以及两相之间, 同时 α' 相含量重新恢复至合金没有置氢时的水平(8% 左右), 而 α'' 相含量和分布状态保持不变。

结合 OM、SEM、EDS、XRD 和 EBSD 分析结果可以发现, 置氢烧结对 Ti-6Al-4V 的显微组织演变有如下影响规律:

1) 随着置氢量的增加, α 相含量大幅下降, β 相含量急剧增加; α 相由粗片状变为细片状再变为断续分布于 β 相周围的细小片状, β 相从断续分布于 α 相间的细条状变为连续分布的粗条状再变为板块状。

2) 置氢量为 0 时, HCP α' 相含量在 8%左右, 随

着置氢量的增加, HCP α' 相含量增加到 25%左右, 而一旦开始生成 δ 氢化物, 其含量重新恢复到 8%左右, 始终呈局部集中状分布于 α 相中。

3) 置氢量增至 0.54%后会有黑色针状 δ 氢化物生成, 分布在 β 相和 α 相内以及两相之间。

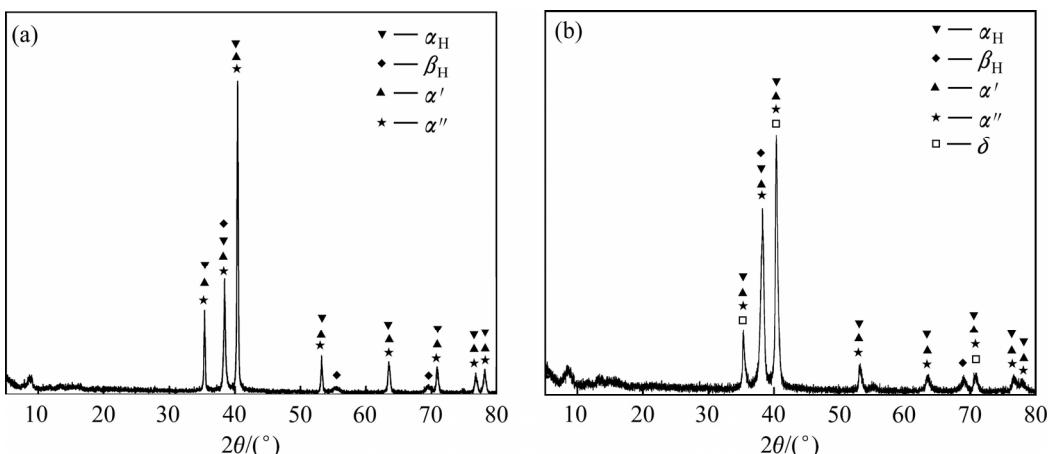


图 5 不同置氢量时 Ti-6Al-4V 合金的 XRD 谱

Fig.5 XRD patterns of Ti-6Al-4V alloy with varied hydrogenation contents: (a) 0.29%H; (b) 0.54%H

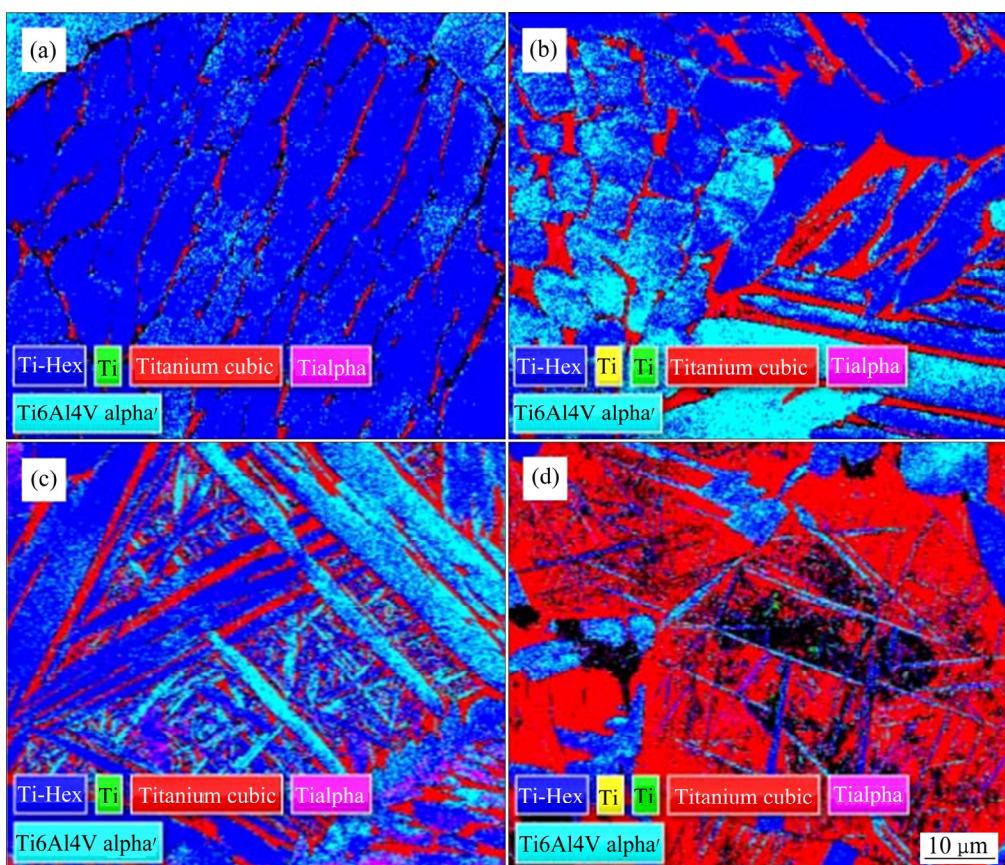


图 6 不同置氢量时烧结 Ti-6Al-4V 合金的相组成及分布

Fig. 6 Phase composition and distribution of sintering Ti-6Al-4V alloys with varied hydrogenation contents: (a) 0H; (b) 0.12%H; (c) 0.29%H; (d) 0.69%H (Note: α phase named Ti-Hex, β phase named Titanium cubic, HCP α' named Ti6Al4V alpha', Orthorhombic α'' named Tialpha)

表 6 不同置氢量时烧结 Ti-6Al-4V 合金的相组成及含量**Table 6** Phase composition and volume contents of sintering Ti-6Al-4V alloys with varied hydrogenation contents

w(H)/%	$\phi/\%$				
	α phase	β phase	Orthorhombic α'' martensite	HCP α' martensite	
0	82.44	3.59	0.68	7.74	
0.12	55.52	14.27	0.61	25.87	
0.29	49.07	17.79	5.07	23.23	
0.69	15.22	50.77	5.10	8.30	

4) 随着置氢量的提高, 斜方结构马氏体 α'' 由初始含量 0.68% 逐步提高到 5% 左右, 继续增加置氢量不再对其含量发生影响; 主要呈细小等轴状分布于 α 相中。

利用 EBSD 检测分析了具有不同置氢量的烧结 Ti-6Al-4V 合金的显微组织结构和晶粒形貌, 结果见图 7 和表 7。检测分析结果表明, 当置氢量不超过 0.29% 时, 能稳定的 β 相体积分数相对有限, 图 6(a)、(b) 和 (c) 显示的 β 相呈断续条状分布于 α 相间的组织结构没有发生显著变化, 因此, 图 7(a)、(b) 和 (c) 合金中的 $(\alpha+\beta)$ 片层束清晰可见, 并且随着 β 相体积分数的提高, $(\alpha+\beta)$ 片层束的数量也明显增多。不过由于原高温 β 晶粒边

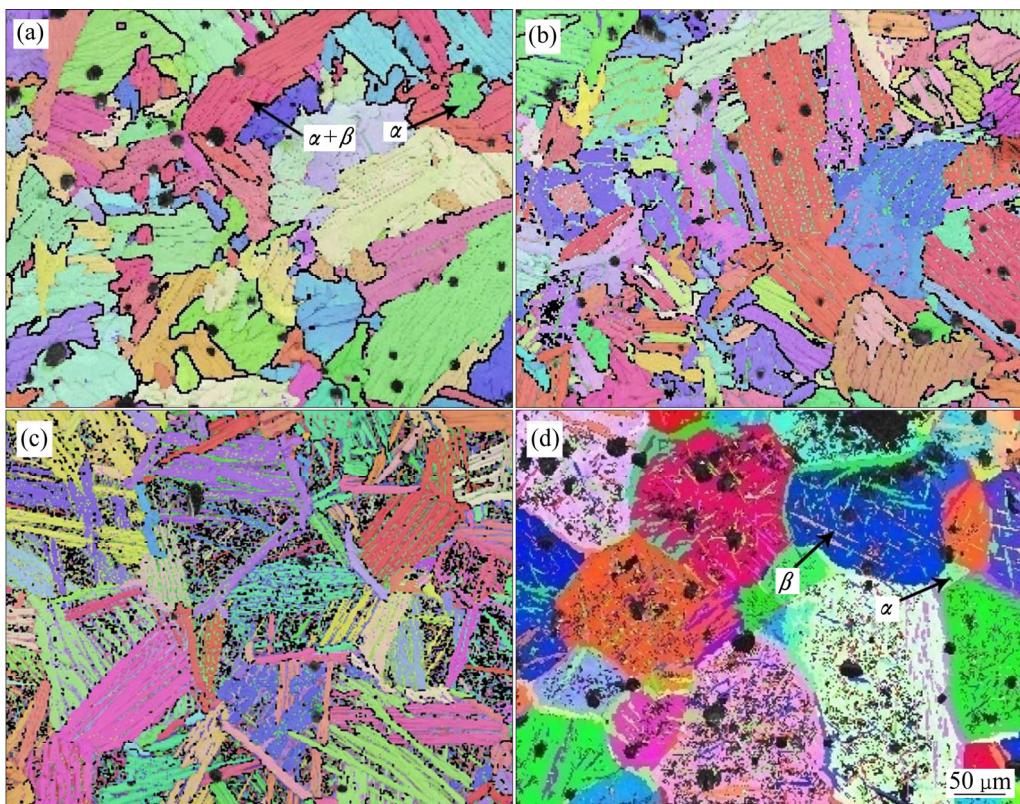
**图 7** 不同置氢量时烧结 Ti-6Al-4V 合金的组织结构**Fig.7** Microstructures of sintering Ti-6Al-4V alloys with varied hydrogenation contents: (a) 0H; (b) 0.12%H; (c) 0.29%H; (d) 0.69%H**表 7** 不同置氢量时烧结 Ti-6Al-4V 合金的组织结构特征**Table 7** Microstructure features of sintering Ti-6Al-4V alloys with varied hydrogenation contents

Figure No.	w(H)/%	Microstructure composition	$(\alpha+\beta)$ lamellar beam	Grain boundary
Fig. 7(a)	0	$(\alpha+\beta)$ lamellar beam and lamellar α	Clear	Not clear
Fig. 7(b)	0.12	$(\alpha+\beta)$ lamellar beam and lamellar α	Clear	Not clear
Fig. 7(c)	0.29	$(\alpha+\beta)$ lamellar beam and lamellar α	Clear	Not clear
Fig. 7(d)	0.69	Lamellar α and β plate	Disappear	Clear

界处 α 片层仍然较粗大，使得在图7(a)、(b)和(c)中晶界不清晰。置氢量增加到0.69%后，图6(d)显示合金中 β 相含量大大增加，高温 β 晶粒可以整体遗传下来呈板块状，因此，在图7(d)中 $(\alpha+\beta)$ 片层束消失，晶界变得清晰。

2.3 置氢烧结Ti-6Al-4V合金显微组织演变机理分析

经过KERR等^[12]、QAZI等^[24]、IIYIN等^[25]和SHEN等^[26]的努力，得到了如图8所示的(Ti-6Al-4V)-H伪相图，本文作者将以此相图为基础对置氢烧结Ti-6Al-4V合金显微组织的演变机理开展分析与解释。如图8所示，不含H时， β 相转变温度在1000℃左右；当合金在1250℃烧结3h时可以充分实现 β 相转变，并使晶粒发生相互吞并长大。在冷却过程中，由于在高温 β 相晶粒边界处存在着较多的 α 相稳定元素Al，在此处转变成粗大的片状 α 相，而在晶粒内部由于 α 相优先生长会造成 β 相稳定元素V富集在 α 片之间，使得该处 β 相稳定性提高，最终呈细条状断续分布于 α 片之间；它们反过来能够在一定程度上阻碍 α 片的横向生长，因而就形成了如图3(a)的网篮组织。根据EBSD检测结果，不含氢时还存在7.74%的HCP α' 马氏体和0.68%的斜方结构马氏体 α'' ，且它们大都分布于临近 β 相的 α 相区域。这可能是由于烧结完成后合金的冷却速度(约6.5℃/min)较快，使得临近 β 相的局部V原子固溶度较高的 α 相倾向于发生马氏体转变而生成HCP α' 马氏体^[24, 27]，而合金中极个别V原子固溶度超过了生成 α'' 相临界值的区域，在冷却过程中会转变成斜方结构的 α'' 马氏体。

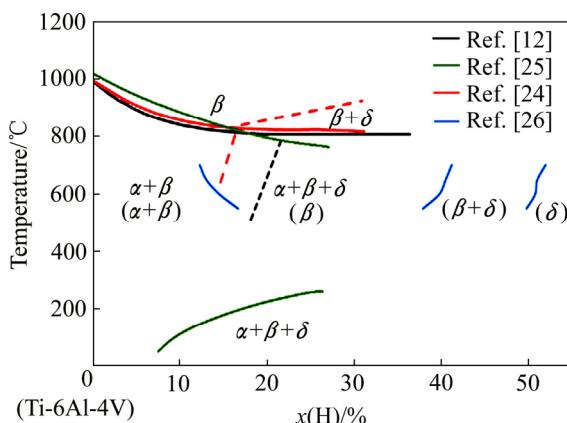


图8 (Ti-6Al-4V)-H 伪相图

Fig. 8 (Ti-6Al-4V)-H pseudo phase diagram

由图8可以看出，置氢量(质量分数)为0.12%(5.16%，摩尔分数)时， β 相转变温度明显降低，这就意味着高温 β 相晶粒在更低的温度发生转变， α 片层

难以长得粗大，于是形成细片层 α 相和 $\alpha+\beta$ 片层束组成的组织。这时HCP α' 相含量明显增加，从7.74%增加到25.87%，原因可能是置入0.12%的H将会有利于高温 β 相中V原子的扩散，降温冷却时，高温 β 相发生转变，生成的 α 相中V原子含量增多，可以发生马氏体转变生成HCP α' 马氏体的区域增多，使得HCP α' 马氏体的含量大幅增加。

当置氢量增加到0.29%(11.61%)时，光学显微镜观察结果显示， α 相和 β 相形态发生了变化，相对于置氢量为0.12%时，高温 β 相晶粒尺寸减小，晶粒内部 α 相变细，晶粒边界的片状 α 相变短。这是因为此时的置氢量让合金 β 转变温度变得更低，晶粒内部和晶粒边界的片状 α 相更难长成粗大片状，并且此时氢稳定的 β 相含量也更多。值得注意的是此时斜方结构马氏体 α'' 的含量显著增加到5%左右，原因可能是置氢量达到0.29%后，相比于置氢0.12%时，更有利于高温 β 相中V原子的扩散，降温冷却时生成的 α 相中V原子的含量也更多，可以发生马氏体转变生成HCP α' 马氏体的区域也更多，造成HCP α' 马氏体含量增多，不过由于局部HCP α' 马氏体中V原子的含量超过了生成 α'' 的临界值，使得HCP α' 马氏体含量维持在25%左右，而斜方结构 α'' 马氏体的含量则大幅增加。

置氢量更进一步增加到0.69%(22.77%)的过程中，可以看到 β 相逐渐呈板块状结构， α 相只以细片状断续分布于 β 板块边界处。这是因为氢作为 β 相稳定元素，随着置氢量的增多，稳定的 β 相含量越来越多，甚至使高温 β 相晶粒可以整体遗传下来呈板块状，而在原高温 β 相晶粒边界处 α 相稳定元素Al含量多的地方生成断续分布的细片状 α 相。

在置氢量达到0.54%(18.92%)以后，一个需要注意的现象是 δ 氢化物的出现。图6(d)显示， δ 氢化物在 α 和 β 相内以及两相之间都有分布。根据图8可知，此时的置氢量使 β 相转变温度下降到约800℃，而根据QAZI的研究结果^[24]，在高温 β 相发生转变之前就会有少量 δ 氢化物生成。由于烧结时间较长，高温 β 相发生转变之前氢在其中的分布较均匀。达到转变温度后， β_H 相转变为 α_H 和 β_H 相，由于氢在 α 相中的溶解度远小于在 β 相中的溶解度^[28]，因此在 β_H 相转变为 α_H 相和 β_H 相的过程中， α_H 相中的部分氢会扩散至 β_H 相中。随着温度的降低， β_H 相中的氢浓度能够很快达到过饱和，进而发生反应 $\beta_H \rightarrow \beta_H + \delta$ ， β 相中会沉淀出 δ 氢化物并能够保留至室温；根据Ti-H相图^[28]可知，高温时 α_H 相中不能形成 δ 氢化物，不过随着温度的降低，在 α 相中能够发生反应 $\alpha_H + H \rightarrow \delta$ ，从而在 α 相中形成 δ 氢化物；而 α 相和 β 相界面处由于存在各种缺

陷会导致大量氢的聚集, 这一方面能够为反应 $\alpha_H + H \rightarrow \delta$ 提供 H, 或者起到扩散通道的作用, 使 β 相中的氢可以轻易扩散至 α 相中促进 $\alpha_H + H \rightarrow \delta$ 的进行; 另一方面, 当相界面处的氢浓度达到一定程度时, 也会有 δ 氢化物生成。

有研究发现^[29], 氢化物生成之后在 Ti 基体中造成的局部应力会有利于马氏体相变的发生, 然而作者却发现 δ 氢化物生成之后, HCP α' 马氏体的含量从约 25% 重新恢复至 8% 左右。很明显, 两个结论是矛盾的, 背后的原因有待进一步探究。

3 结论

1) 置氢烧结可以提高 Ti 原子的自扩散能力和 Al、V 原子的扩散能力, 能够使 Ti-6Al-4V 合金更快地获得接近平衡态的网篮组织。

2) 随着置氢量的逐步增加, 烧结 Ti-6Al-4V 合金中 α 相含量快速下降, 而 β 相含量显著提高; α 相的形态从粗片状转变为断续分布于 β 相周围的细片状, β 相的形态则从分布于 α 相间的细条状转变为板块状。

3) 随着置氢量的提高, 烧结 Ti-6Al-4V 合金中 HCP α' 马氏体和斜方结构马氏体 α'' 的含量均逐步增加; 在氢化物出现之前, α' 含量会增至约 25%, 氢化物一旦生成其含量降低至 8% 左右, 而 α'' 含量增加到 5% 左右后就不再改变, 呈细小等轴状分布于 α 相内。

4) 当置氢量增加到 0.54% 时, 在烧结 Ti-6Al-4V 合金中生成黑色针状 δ 氢化物。

REFERENCES

- [1] 袁宝国. 置氢钛合金组织与性能[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2015: 1-2.
- [2] YUAN Bao-guo. Microstructure and property of hydrogenated titanium alloy[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2015: 1-2.
- [3] LEYENS C, PETERS M. Titanium and titanium alloys[M]. Weinheim: Wiley-VCH, 2003: 292-429.
- [4] BOYER R R. An overview on the use of titanium in the aerospace industry[J]. Materials Science and Engineering A, 1996, 213(1/2): 103-114.
- [5] BANERJEE D, WILLIAMS J C. Perspectives on titanium science and technology[J]. Acta Materialia, 2013, 61(3): 844-879.
- [6] YUAN Bao-guo, YU Hai-ping, LI Chun-feng. Influence of Hydrogen content on room temperature compressive properties of Ti-6Al-4V alloy at high strain rate[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2012, 22(12): 2943-2951.
- [7] 王亮, 郎泽保, 贾文军, 史金靓, 黄国基. 粉末冶金 Ti-6Al-4V 的组织及形成机理[J]. 宇航材料工艺, 2012, 42(1): 46-49.
- [8] WANG Liang, LANG Ze-bao, JIA Wen-jun, SHI Jin-liang, HUANG Guo-ji. Microstructure and forming mechanism of powder metallurgy Ti-6Al-4V[J]. Aerospace Materials & Technology, 2012, 42(1): 46-49.
- [9] EYLON D, FROES F H, PARSONS L D. Titanium PM components for advanced aerospace applications[J]. Metal Powder Report, 1983, 38(10): 567-571.
- [10] FROES F H. Prealloyed titanium powder metallurgy-barriers to use[J]. International Journal of Powder Metallurgy, 1987, 23(4): 267-269.
- [11] XU Xiao-yan, PHILIP N. Sintering mechanisms of Armstrong prealloyed Ti-6Al-4V powders[J]. Materials Science and Engineering A, 2014, 607(23): 409-416.
- [12] 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): 533-549.
- [13] 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): 533-549.
- [14] KERR W R, SMITH P R, ROSENBLUM M E, GURNEY F J, MAHAJAN Y R. Hydrogen as an alloying element in titanium(Hydrovac)[C]// Proceedings of the Fourth International Conference on Titanium. Kyoto, Japan, 1980: 2477-2486.
- [15] 黄东, 南海, 吴鹤, 赵嘉琪. 氢处理技术在钛合金加工中的应用[J]. 金属热处理, 2004, 29(6): 44-48.
- [16] HUANG Dong, NAN Hai, WU He, ZHAO Jia-qi. Application of hydrogenation technology on titanium alloy[J]. Heat Treatment of Metals, 2004, 29(6): 44-48.
- [17] FROES F H, SENKOV O N, QAZI J O. Hydrogen as a temporary alloying element in titanium alloys: Thermohydrogen processing[J]. International Materials Reviews, 2004, 49(3/4): 227-245.
- [18] SENKOV O N, FROES F H. Thermohydrogen processing of titanium alloys[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 1999, 24(6): 565-576.
- [19] SENKOV O N, JONAS J J, FROES F H. Recent advances in the thermohydrogen processing of titanium alloys[J]. Journal of the Minerals, Metals & Materials Society, 1996, 48(7): 42-47.

- [17] 李晓华, 牛 勇, 侯红亮, 李志强. 置氢 Ti-6Al-4V 合金显微组织演变与高温变形行为[J]. 中国有色金属学报, 2008, 18(8): 1414–1420.
LI Xiao-hua, NIU Yong, HOU Hong-liang, LI Zhi-qiang. Microstructure evolution and high temperature deforming behavior of hydrogenated Ti-6Al-4V alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2008, 18(8): 1414–1420.
- [18] ZONG Ying-ying, HUANG Shu-hui, GUO Bin, SHAN De-bin. In situ study of phase transformations in Ti-6Al-4V-xH alloys[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2015, 25(9): 2901–2911.
- [19] 田亚强, 侯红亮, 任学平. 置氢 TC4 钛合金粉末热等静压制件组织与性能研究[J]. 航空材料学报, 2013, 33(3): 6–11.
TIAN Ya-qiang, HOU Hong-liang, REN Xue-ping. Structure and properties of sintering body by hot isostatic pressing utilizing TC4 hydrogenated powder[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2013, 33(3): 6–11.
- [20] 张少卿. 氢在钛合金热加工中的作用[J]. 材料工程, 1992(2): 24–29, 40.
ZHANG Shao-qing. Effect of hydrogen on hot processing of titanium alloys[J]. Journal of Materials Engineering, 1992(2): 24–29, 40.
- [21] HARDIE D, OUYANG S. Effect of hydrogen and strain rate upon the ductility of mill-annealed Ti6Al4V[J]. Corrosion Science, 1999, 41: 155–177.
- [22] RUALES M, MARTELL D, VAZQUEZ F, JUST F A, SUNDARAM P A. Effect of hydrogen on the dynamic elastic modulus of gamma titanium aluminide[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2002, 339(1/2): 156–161.
- [23] SUNDARAM P A, BASU D, STEINBRECH R W, ENNIS P J, QUADAKKERS W J, SINGHEISER L. Effect of hydrogen on the elastic modulus and hardness of gamma titanium aluminide[J]. Scripta Materialia, 1999, 41(8): 839–845.
- [24] QAIZI J I, SENKOV O N, RAHIM J, GENC A, FROES F H. Phase transformations in Ti-6Al-4V-xH alloys[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2001, 32(10): 2453–2463.
- [25] IIYIN A A, KOLACHEV B A, MAMONOV A M. Phase and structure transformations in titanium alloys under thermohydrogenous treatment[J]. Titanium, 1992(1): 941–947.
- [26] SHEN C C, PERNG T P. Pressure-composition isotherms and reversible hydrogen-induced phase transformations in Ti-6Al-4V[J]. Acta Materialia, 2007, 55(3): 1053–1158.
- [27] 邓安华. 钛合金的马氏体相变[J]. 上海有色金属, 1999(4): 193–199.
DENG An-hua. Martensitic transformation of titanium alloys[J]. Shanghai Metallurgical Institute, 1999(4): 193–199.
- [28] 黄 刚, 曹小华, 龙兴贵. 钛-氢体系的物理化学性质[J]. 材料导报, 2006, 20(10): 128–131+13.
HUANG Gang, CAO Xiao-hua, LONG Xing-gui. Physical and chemical properties of titanium hydrogen system[J]. Materials Review, 2006, 20(10): 128–131+13.
- [29] SHAN D B, ZONG Y Y, LU T F, LV Y. Microstructural evolution and formation mechanism of FCC titanium hydride in Ti-6Al-4V-xH alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2007, 427(1): 229–234.

Microstructure evolution mechanism of hydrogenated sintering Ti-6Al-4V alloy

LIU Hai-bin, XIAO Ping-an, CHEN Chao, LI Zhi-hua, LU Rui-qing, GU Jing-hong

(College of Materials Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China)

Abstract: The real hydrogenation contents were controlled in the range from 0 to 0.69% (mass fraction) by adding TiH_2 powders to the raw powders, and the effects of real hydrogenation contents on microstructure evolution and phase composition, morphology and distribution of sintering Ti-6Al-4V alloys were comprehensively investigated. Means of OM, SEM, EDS, XRD and EBSD were used for the exploration and characterization. The results are as the follows: 1) The time for microstructure reaching the near-equilibrium-state reduces from 3 h to 2 h at hydrogenation content of 0.12%. 2) With hydrogenation content increases to 0.69% gradually, the volume fraction of α phase reduces from 82.44% to 15.22% and the volume fraction of β phase increases from 3.59% to 50.77%. Meanwhile, coarse lamellar α phase transforms to fine lamellar α phase distributing around β phase discontinuously, and thin strip β phase distributing between α phases discontinuously transforms to plate β phase. 3) The volume fraction of HCP α' martensite increases from about 8% to about 25% with the increase of hydrogenation content, which distributes in α phase locally and intensively; Acicular δ hydride generates at 0.54% hydrogenation content, which distributes in α and β phases and between the two phases. Meanwhile, the volume fraction of HCP α' martensite reduces to about 8% again. 4) Though the volume fraction of orthorhombic α'' martensite increases with the increase of hydrogenation content, it only reaches about 5% and distributes in α phase with small equiaxed shape. 5) The hydrogenation content can also effectively affect the microstructure composition, ($\alpha+\beta$) lamellar beam and grain morphology. Finally, the microstructure evolution mechanism of hydrogenated sintering Ti-6Al-4V alloys was analyzed and discussed on the basis of experimental results.

Key words: hydrogenated sintering; Ti-6Al-4V; microstructure; phase composition

Foundation item: Projects(51574119, 51074070) supported by the National Natural Science Foundation of China

Received date: 2016-11-29; **Accepted date:** 2017-04-19

Corresponding author: XIAO Ping-an; Tel: +86-13873182725; E-mail: changcluj@yahoo.com.cn

(编辑 何学锋)