

氢处理对 TC4 钛合金组织及室温变形性能的影响

孙中刚¹, 侯红亮², 李 红², 王耀奇², 李晓华², 李志强², 周文龙¹

(1. 大连理工大学 材料科学与工程学院, 大连 116085;

2. 北京航空制造工程研究所, 北京 100024)

摘 要: 应用压缩实验研究置氢 TC4 钛合金在不同热处理条件下的显微组织及室温变形性能。利用金相显微镜、X 射线衍射仪和扫描电镜等手段分析置氢的微观组织、相组成和断口特征。结果表明: 氢作为 β 稳定元素, 降低了合金的相变点, 促进斜方马氏体 α''_H 的生成; 合金在马氏体和氢的共同作用下, 经过相变点以上及两相区淬火后, 屈服强度 $\sigma_{0.2}$ 大幅下降, 抗压强度升高, 极限变形率提高; 相变点以上淬火降低幅度高于两相区, 在氢含量为 0.44% 时, $\sigma_{0.2}$ 降低了 30%, 极限变形提高了 20%。

关键词: TC4 钛合金; 氢处理; 力学性能

中图分类号: TG 146.2⁺3

文献标识码: A

Effect of hydrogen treatment on microstructure and room temperature deforming properties of TC4 Ti alloy

SUN Zhong-gang¹, HOU Hong-liang², LI Hong², WANG Yao-qi², LI Xiao-hua², LI Zhi-qiang², ZHOU Wen-long¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116085, China;

2. Beijing Aeronautical Manufacturing Technology Research Institute, Beijing 100024, China)

Abstract: The microstructures and room temperature mechanical properties of hydrogenated TC4 Ti alloy under different heat treatments were studied. The microstructures, composition of phase and the character of the fracture surface were investigated by optical microscope, X-ray diffraction and scanning electron microscope (SEM). The results show that hydrogen as stable element decreases the phase transformation temperature(T_β) and promote the generation of orthorhombic martensite α''_H . When the alloys are quenched above T_β and in two phase temperature region, the yield strength($\sigma_{0.2}$) decreases dramatically and both the compressive strength and the limited deformation rate(ϵ_{lim}) increases due to the combination effect of martensite and hydrogen. The changes for specimens quenched over T_β exhibit more obviously than in two phase temperature region. The deformation limit of specimen containing 0.44%H increases by 20% while $\sigma_{0.2}$ decreases by 30%.

Key words: TC4 titanium alloys; hydrogen treatment; mechanical properties

钛合金具有较高的比强度和耐蚀性, 作为轻质结构材料广泛应用于制造飞机和火箭等航空航天器的重要部件。但钛合金屈强比高, 室温塑性低, 变形抗力大及冷成形容易开裂等缺陷使其冷态成型受到限制, 因此提高钛合金室温性能具有较大的应用价值。氢处理技术是近年来改善钛合金性能的一种新方法, 它是利用氢作为临时合金元素, 通过不同的处理工艺来改

变合金的相成分和组织结构, 从而改善合金各种加工性能^[1-5]。文献[5-7]报道, 置氢处理后通过高温快速冷却或者经过置氢及除氢两种处理工艺的合理搭配均能够提高钛合金的室温塑性, 前者是通过高温快速冷却将 β 相稳定到室温(主要使用于近 β 型及 β 型钛合金)来改善塑性的, 后者是通过控制共析反应 $\alpha_H \rightarrow \alpha + \text{TiH}_2$ 以及 $\beta_H \rightarrow \alpha_H + \delta$ 和分解反应 $\text{TiH}_2 \rightarrow \alpha$

细化晶粒来实现塑性提高的。本文作者试图从置氢及其后处理研究双相钛合金 TC4 室温增塑的氢处理工艺,探索如何通过抑制氢化物,达到改善组织和提高塑性变形能力的目的。

1 实验

实验材料为轧制 TC4 钛合金棒材,化学成分如表 1 所列。试样尺寸为 $d8\text{ mm}\times 12\text{ mm}$,经表面处理后置入自制的管式氢处理炉,保持炉内真空 5 mPa 以上,加热至 750 °C 后,充入高纯氢气,保温 2 h 后空冷。氢含量是利用高精度物理天平通过称量法测定,精密天平感量为 0.01 mg。置氢试样装入石英管中抽高真空并封装,置入箱式电阻炉加热至预定温度,保温 30 min 后淬火,淬火时入水瞬间将石英管挤碎,淬火延迟时间小于 4 s。淬火后,再次采用称量法测定试样氢含量,并结合真空退火除氢后称取质量进行测定。结果表明,氢无逸出。

置氢后用金相法测定氢对 TC4 钛合金相变点的影响;室温压缩在 CMT 4305 万能试验机上进行,压缩速率为 1 mm/min;用 OLYMPUS BX41M 金相显微镜观察氢处理合金的微观组织;利用 X 射线分析氢对合金相成分的影响;用 STEREOSCAN 360 扫描电镜观察了压缩断口形貌。

表 1 TC4 原材料化学成分

Al	V	O	C	H	Ti
6.100	4.010	0.120	0.010	0.004	Bal

2 结果与分析

2.1 置氢 TC4 钛合金的相变点

氢作为强 β 稳定化元素,可以降低钛合金的相变点^[1-4]。因此,为了确定置氢后的氢处理工艺,首先对利用金相法测定了氢对 TC4 钛合金 α/β 相变点的影响。图 1 所示为氢对 TC4 钛合金 α/β 相转变的影响。结果表明:随着氢含量的增加,相变点大幅度下降,0.55%(质量分数)时已经降低到最低点 805 °C,继续增加氢含量,合金的相变点变化甚微。这主要是由于 0.55% 时已经达到了氢在 β 相中的固溶极限,继续增加氢量就会析出氢化物,不再起到稳定 β 相的作用。

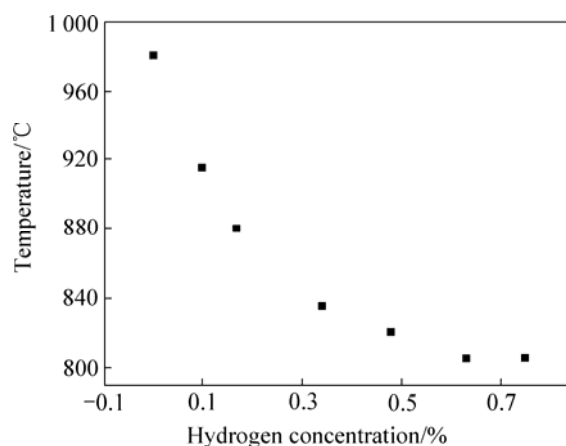


图 1 氢对 TC4 钛合金相变点温度的影响

Fig.1 Effect of hydrogen on phase transformation temperature of TC4 Ti alloy

2.2 置氢 TC4 钛合金组织演变

从氢影响相变点的实验结果,选取置氢 0.21% 和 0.44%(质量分数)试样,分别在相变点以上 20 °C 和两相区进行淬火^[8-9]。同时,为使高温下氢能在合金中均匀化,防止氢的偏聚形成氢化物,淬火前进行固溶处理。

TC4 钛合金置氢后的光学显微组织如图 2 所示。分析表明,试样原始组织为 $\alpha+\beta$ 双态组织(见图 2(a));置氢 0.21% 的试样经相变点以上固溶淬火后,原始 β 晶粒保留了下来,出现了连续晶界 α 相,晶粒内部出现了大量的针状 α'_H 马氏体(见图 2(b)和(c)),在 $\alpha+\beta$ 两相区淬火,合金为 $\alpha+\alpha'_H$ 两相组织。图 2(d)所示为置氢 0.44% 的试样经 850 °C 淬火后的组织。由图 2(d)可看出,原始 β 晶粒保留,晶界变得模糊。在 850 °C 淬火的组织中,除细小的针状马氏体外,还出现了一些较宽针状马氏体 α''_H (图 2(e))。

置氢前后 TC4 钛合金的 XRD 谱如图 3 所示。由图 3 可看出,原始 TC4 钛合金由 α 相和少量 β 相组成,且随着氢含量的增加,峰值变宽。分析认为,氢的加入使合金的晶格常数增大,淬火后生成了密排六方马氏体 α'_H ,其衍射峰和 α 相的重合而致。当氢含量增加至 0.44% 时,有些衍射峰出现分离,如(102)晶面分解为(112)和(022)两个晶面等^[3],据此推断,合金此时淬火得到了斜方马氏体 α''_H 。这一结果与前面金相分析结果相符合。

2.3 置氢 TC4 钛合金室温力学性能

置氢 TC4 钛合金的室温力学性能如表 2 所列。在两种氢处理工艺下,两种氢含量试样的极限变形率均

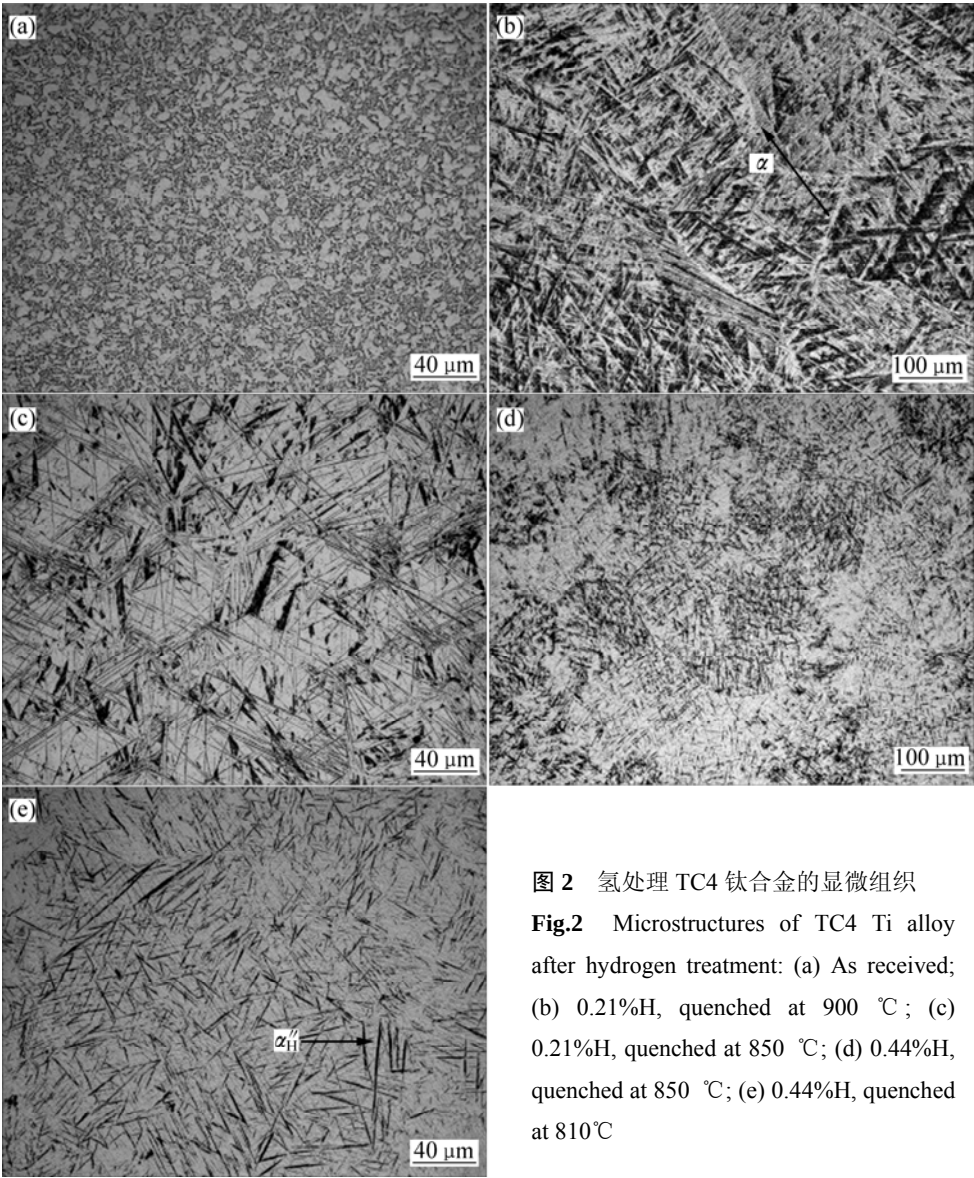


图 2 氢处理 TC4 钛合金的显微组织

Fig.2 Microstructures of TC4 Ti alloy after hydrogen treatment: (a) As received; (b) 0.21%H, quenched at 900 °C; (c) 0.21%H, quenched at 850 °C; (d) 0.44%H, quenched at 850 °C; (e) 0.44%H, quenched at 810 °C

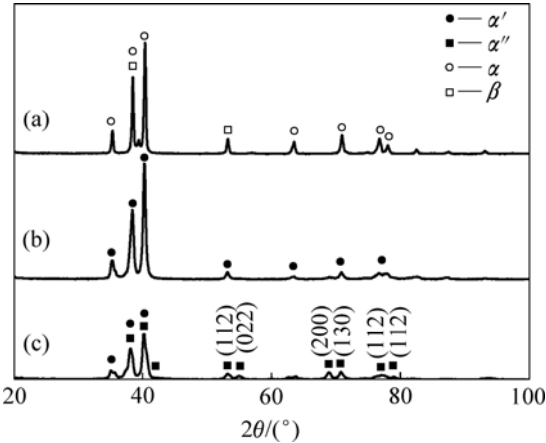


图 3 置氢 TC4 钛合金的 X 射线衍射谱

Fig.3 XRD patterns of hydrogenated TC4 Ti alloy: (a) As received; (b) 0.21%H, quenched at 900 °C; (c) 0.44%H, quenched at 850 °C

表 2 氢处理对 TC4 钛合金室温力学性能的影响

Table 2 Effect of hydrogen treatment on mechanical properties of TC4 Ti alloy at room temperature

Hydrogen concentration/%	Hydrogen treatment	Compressive strength/MPa	$\sigma_{0.2}$ /MPa	Limited deformation rate/%
0		1 790	995	28
0.21	850 °C, 30 min Solved+Quenched	1 980	795	30
0.21	900 °C, 30 min Solved+Quenched	1 990	750	31
0.44	810 °C, 30 min Solved+Quenched	2 147	641	35
0.44	850 °C, 30 min Solved+Quenched	2 184	599	37

较原始的有所提高,当氢含量为 0.44%时,增加幅度较大,达到 20%,而屈服强度却随着氢含量的增加而降低,降低了 30%;当氢含量达到相变点以上时,淬火屈服强度低于两相区淬火的,且抗压强度随氢含量的增加而增加。力学性能实验结果表明,在一定的氢含量范围内,氢含量越高,抗压强度越高,而屈服强度越低。尽管合金的变形量没有得到大幅度提高,但氢有效地降低了屈服极限,在 0~0.45%氢范围内,仍对室温变形产生有益的影响。

2.4 氢对断口形貌的影响

对于单向压缩实验,试样内部受力状况可分为两个应力区:拉应力和剪应力。原始材料和置氢试样的宏观断裂方向均沿着 45°角方向,断口呈锋利的楔型或刀尖型,呈延性断裂,滑移分离,且室温极限变形率相当。说明这种氢处理制度下,氢的加入并没有明显降低合金的塑性。

利用扫描电镜观察了两种氢含量下,不同应力区域的近断口形貌。图 4 和 5 分别为原始和 0.44%H 经 850 °C 淬火时试样的断口形貌。断口分析表明,其断裂方式均为韧性断裂,两种试样的剪应力区均为拉长韧窝(见图 4(a)和图 5(a)),拉应力区为等轴韧窝(见图 4(b)和图 5(b))。随着置氢量的增加,拉应力区的形貌变化不大,而剪应力区的拉伸韧窝拉长区更明显。

3 讨论

3.1 氢对组织演变的影响

置氢试样淬火后,合金的室温组织转变为密排六方马氏体和 α'_H 斜方马氏体 α''_H 相;随着氢含量的增加, α 相减少,斜方马氏体 α''_H 增多, β 相并没有增加。证实置氢后钛合金相变点降低,马氏体转变起始温度也随之降低^[8]。由 XRD 结果(见图 3(c))可看出,氢的加入首先促进了 α'_H 的生成,当置氢量为 0.44%时,组织中基本为斜方马氏体 α''_H 相。这与近置氢后 β 型及 β 型钛合金中随着氢含量的增加 α''_H 数量减少相反。由此可见,继续增加氢含量时,氢对 β 相稳定化作用更加明显, α''_H 将会减少,室温 β 相的含量随之增加。

α''_H 作为 $\alpha+\beta$ 两相钛合金的一种独特组织,其形成取决于 β 相稳定元素(如 V 和 Mo 等)。氢是强 β 相稳定元素,促进形成 α''_H 相。 α'_H 和 α''_H 的共存主要原因是: 1) 氢在 α'_H 内的溶解度低于 α''_H 的; 2) α''_H 的形成存在一个临界氢浓度; 3) 氢在马氏体转变及结束温度之间具有高的扩散速率^[8]。因此,钛合金发生马氏体转变时,马氏体首先转变生成 α'_H 。由于氢的扩散

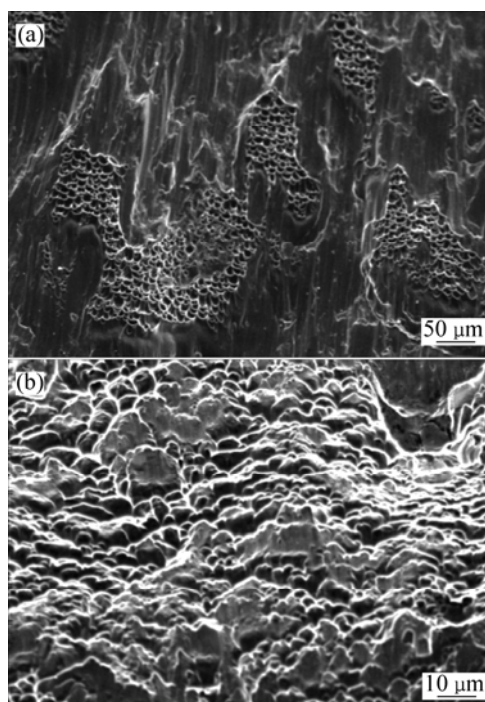


图 4 原始合金的断口形貌

Fig.4 Fracture surfaces of as-received alloys: (a) Shear zone; (b) Tension zone

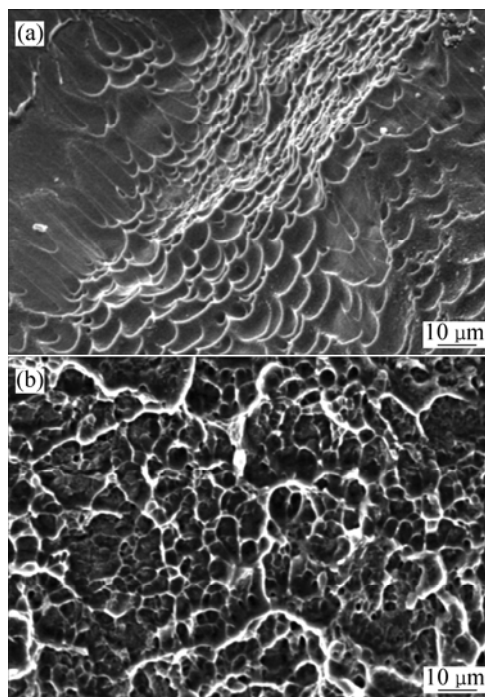


图 5 0.44%H TC4 钛合金经 850 °C 淬火后的断口形貌

Fig.5 Morphologies of fracture surfaces of 0.44%H TC4 alloy after quenched at 850 °C: (a) Shear zone; (b) Tension zone

速率较快,在 α'_H 前方氢浓度增加,当达到临界值时,前方的转变发生改变而生成 α''_H 。

3.2 氢对室温力学性能的影响

氢对钛合金室温增塑的机理主要为: 氢是 β 相稳定元素, 可以降低 β 相转变温度和增加塑性 β 相数量, 导致 β 相内合金元素的减少和 β 相依靠合金固溶强化的效果下降^[9-12]。实验结果表明: 两种氢处理工艺均使合金的屈服强度下降, 并随氢含量的增加及淬火温度的降低而降低。组织与相分析表明: 淬火后合金主要相成分为 α'_H 和 α''_H 。但 α'_H 作为一种强化相, 不应导致材料强度的降低。同时, 在两种实验氢含量试样的淬火组织中, 没有获得大量 β 相。显然在本研究中的氢含量下, 氢的主要作用不是稳定 β 相。初步认为, 强度下降的原因: 一方面是由于氢促进位错运动和增殖^[1], 对于低氢合金, 氢使位错滑移阻力降低, 位错迁移率增加, 位错数量增加, 并能引发更多的滑移系和双晶系使合金强度降低; 另一方面是由于斜方马氏体 α''_H 的形成。当氢含量为 0.44% 时, 在相变点以上淬火后, 合金中以 α''_H 马氏体为主, 强度最低。在两相区淬火时, α''_H 数量减少, 合金的强度也随之升高。由此可见, α''_H 马氏体对室温变形也起到有益的作用。这与 BOPHCOPA 等^[3]的 α''_H 马氏体比六方马氏体相强度低及塑性高的研究结果相一致, 且随着氢含量的增加, 氢引起的固溶强化作用将变得强烈^[13-15], 当氢增加一定程度后, 氢的强化作用占据主导, 且有氢化物析出, 合金强度将迅速增加, 并产生氢脆。

4 结论

1) 氢降低了合金的相变点, 并随着氢的增加, 氢在钛合金中的高速扩散促进合金在淬火时生成斜方马氏体 α''_H 合金的 $\sigma_{0.2}$ 降低。

2) 在氢和 α''_H 相的共同作用下, 可以使 TC4 钛合金屈服强度降低了 30%, 而变形极限没有较大变化, 有助于冷态下加工成形。

3) 置氢 TC4 钛合金压缩呈延性断裂方式, 在断口的拉应力区有等轴型韧窝, 而在剪应力区的韧窝明显被拉长。

REFERENCES

- [1] 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.
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.
- [2] BOLISOWA E A. 钛合金金相学[M]. 陈石卿, 译. 北京: 工业出版社, 1986: 80-98.
BOLISOWA E A. Metallography of titanium alloys[M]. CHEN Shi-qing, transl. Beijing: Defense Industrial Press, 1986: 80-98.
- [3] GOLTISOV V A. Hydrogen treatment (processing) of materials: current status and prospects[J]. Journal of Alloys and Compounds, 1999, 293/295: 844-857.
- [4] ILYIN A A, KOLLEROV Y M, GOLOVIN I S. Hydrogen influence on plastic deformation mechanism of β -titanium alloys of Ti-Nb system[J]. Journal of Alloys and compounds, 1997, 253/254: 1144-1147.
- [5] KERR W R. The effect of hydrogen as a temporary alloying element on microstructure and tensile properties of Ti-6Al-4V[J]. Metall Trans, 1985, 16(2): 1077-1087.
- [6] SENKOV O N, FROES F H. Thermohydrogen processing of titanium alloys[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 1999, 24(16): 565-576.
- [7] GONG B, LAI Z H, MITSUO N, TOSHIRO K. Improvement in tensile properties of $\alpha+\beta$ type Ti alloys by hydrogen treatment[J]. Acta Metal, 1993, 6(2): 121-124.
- [8] QAZI J I, SENKOV O N, RAHIM J, FROES F H. Kinetics of martensite decomposition in Ti-6Al-4V-xH alloys[J]. Mater Sci Eng A, 2003, 359(1/2): 137-149.
- [9] HIDEKI F. Strengthening of $\alpha+\beta$ titanium alloys by thermomechanical processing[J]. Mater Sci Eng A, 1998, 243(1/2): 3103-108.
- [10] ALVAREZ A M, ROBERTSON M, BIRNBAUM H K. Hydrogen embrittlement of a metastable β -titanium alloy[J]. Acta Materialia, 2004, 52(14): 4161-4175.
- [11] LIU Yan-zhang, QIU Shao-yu. Effect of hydrogen on mechanical properties of Ti-Al-Zr alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2004, 384(1/2): 145-151.
- [12] KOLACHEV B A, MITIN B B, TALAAEV V D. Hydrogen technology of titanium alloys[J]. Aviation Manufacturing, 1991, 12(1): 58-59.
- [13] SENKOV J J. Effect of phase composition and hydrogen level on the deformation behavior of titanium hydrogen alloys[J]. Metall Mater Trans, 1996, 27(1/2): 1869-1877.
- [14] MORASCH K R, BAHR D F. The effects of hydrogen on deformation and cross slip in BCC titanium alloy[J]. Script Materialia, 2001, 45(2): 839-845.
- [15] SHA W, MCKINVEN C J. Experimental study of the effects of hydrogen penetration on gamma titanium aluminide and Beta 21S titanium alloys[J]. Journal of Alloy and Compounds, 2002, 335(1/2): L16-L20.

(编辑 李艳红)