

# 热氢处理对 Ti-60 合金组织和性能的影响

李 芳, 何 佳

(上海工程技术大学, 上海 201620)

**摘 要:** 研究氢在 Ti-60 合金中的溶解度和氢对 Ti-60 合金的显微组织、 $(\alpha+\beta)/\beta$  相变点和高温力学性能的影响。结果表明: 氢在合金中的溶解热为  $-41.9 \text{ kJ/mol}$ ; 随着氢浓度的增加, Ti-60 合金中初生  $\alpha$  相的体积分数和  $(\alpha+\beta)/\beta$  的相变点相应降低; 同时, Ti-60 合金高温屈服强度随氢浓度的增加先降低后升高, 并且最低屈服点的氢浓度正好对应于  $(\alpha+\beta)/\beta$  相变点的氢浓度。

**关键词:** 氢; Ti-60 合金; 溶解度; 相变点; 屈服强度

**中图分类号:** TG 146.2<sup>+</sup>3

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2009)07-1230-04

近  $\alpha$  型高温 Ti-60 钛合金, 在航空工业可用于制造飞机发动机。然而由于相变温度高, 形变抗力大, 所以热加工困难。热氢处理技术可以明显降低钛合金的相变温度和高温塑性变形的流变应力, 改善合金的热加工性能。

目前的研究工作主要在氢对  $\alpha+\beta$  两相钛合金<sup>[1-4]</sup>及  $\text{Ti}_3\text{Al}$  基合金<sup>[5]</sup>的作用方面。近  $\alpha$  型钛合金, 较  $\alpha+\beta$  两相钛合金的热加工难度更大, 因此有必要研究氢对近  $\alpha$  型钛合金组织和性能的作用机制。本实验研究氢在 Ti-60 合金中溶解度的规律, 并研究氢对合金显微组织、相变点及高温力学性能的影响。

## 1 实 验

高温 Ti-60 合金的名义化学成分为(质量分数, %)Ti-6Al-5Sn-2Zr-1Mo-1Nd。合金经  $980 \text{ }^\circ\text{C}$ , 2 h 和  $700 \text{ }^\circ\text{C}$ , 2 h 热处理后采用气相充氢。充氢在装有石英管的管式炉中进行, 充氢温度为  $850$  和  $900 \text{ }^\circ\text{C}$ , 充入的氢气纯度为 99.999%。实验时把试样放在石英管内, 然后将管式炉加热到预定温度, 当真空达到  $6.0 \times 10^{-2} \text{ Pa}$  时, 打开贮氢瓶开始充入一定压力的纯氢气, 充氢后当系统压力降至预定值后, 关闭阀门, 把石英管推出管式炉外, 迅速冷却。通过控制充氢系统中的氢气压力差来控制合金中的氢浓度, 即利用下式:

$$\Delta P \cdot V = \Delta n \cdot RT \text{ 或 } \Delta n = \frac{\Delta P \cdot V}{RT} \quad (1)$$

式中:  $\Delta n$  为充入试样中氢量;  $\Delta P$  为充氢前后充氢系统中的压力变化;  $V$  为充氢系统的总体积;  $R$  为气体常数;  $T$  为充氢时的环境温度。

合金中的最终氢浓度采用称重法, 电子天平 (BP211D) 感量为  $10^{-5} \text{ g}$ 。实验所用试样的质量均大于  $7 \text{ g}$ , 通过称重所得合金中的氢浓度的误差小于  $1.4 \times 10^{-3} \%$ 。充氢后通过称重法与用式(1)计算得到的氢浓度进行比较, 可以发现: 两者相差极微, 说明所用方法对控制充氢量的准确性。

高温拉伸试样的直径为  $5 \text{ mm}$ , 长度为  $50 \text{ mm}$ , 实验温度为  $800$ ,  $850$  和  $900 \text{ }^\circ\text{C}$ 。拉伸时先将管式炉升至所需温度, 然后装入试样, 待试样到温后, 保温  $15 \text{ min}$  使试样达到相平衡后进行拉伸。充氢试样在空气中保温和拉伸不会使试样中的氢逸出<sup>[6]</sup>, 这是由于在高温时, 钛合金和空气中的氧气迅速反应生成致密的氧化层从而抑止氢从合金中逸出。因此, 拉伸数据可以反映合金中的屈服强度与氢含量的关系。拉伸速率均为  $\dot{\epsilon} = 0.62 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  (屈服前) 和  $\dot{\epsilon} = 3.2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  (屈服后)。

充氢后试样的相分析是在 D/max-rC 型 X 射线衍射仪上进行, 采用 Cu 靶。金相分析在 Axiovert 200 金相显微镜上完成。

## 2 结果和讨论

### 2.1 氢在 Ti-60 钛合金中的溶解度

在不同温度和不同压力条件下, 测得氢在 Ti-60 合金中的溶解度。由 Sieverts 定律  $C_{\text{H}} = S \sqrt{P_{\text{H}_2}}$  可知, 氢含量和压力的平方根呈线性关系,  $S$  为溶解度常数。图 1 为恒定温度时 Ti-60 合金中氢含量与氢气压力的平方根的关系。从中可以看出, 在恒定的温度下, 氢含量与压力的平方根呈线性关系, 氢在 Ti-60 合金中

收到初稿日期: 2008-06-24; 收到修改稿日期: 2008-08-10

基金项目: 上海高校培养优秀青年教师科研专项基金(06XPYQ19); 上海市教委重点学科(J51402)和校重点学科(XK0705)项目

作者简介: 李 芳, 女, 1980 年生, 硕士, 工程师, 上海工程技术大学材料学院, 上海 201620, 电话: 021-67791207, E-mail: lfhbgd@sohu.com

的溶解度随氢气压力的增加而增加; Sieverts 定律中的  $S$  为溶解度常数, 只与温度有关。因此, 溶解度方程

$$C_H = S \sqrt{P_H} e^{\frac{AH}{RT}}$$

又可以写作  $C_H = S \sqrt{P_H} e^{\frac{AH}{RT}}$ ,  $A$ 、 $R$  分别为常数, 对方程两端求对数, 得  $\ln C_H = \ln A \cdot \sqrt{P} - \left(\frac{-\Delta H}{R}\right) \cdot \frac{1}{T}$ , 可以看出

$\ln C_H$  和  $1/T$  之间也呈线性关系。图 2 为 Ti-60 合金在恒定压力时,  $\ln C_H$  和  $1/T$  的关系图。从中可以看出恒定的压力下,  $\ln C_H$  和  $1/T$  也呈线性关系, 氢在 Ti-60 合金中的溶解度随充氢温度的升高而降低。对图 1 和图 2 中的数据点进行拟合和计算, 得出氢在 Ti-60 合金中的溶解度方程为:  $C_H = 2.3 \times 10^{-5} \sqrt{P_H} \cdot e^{41.9(\text{kJ/mol})/RT}$ , 即氢在 Ti-60 合金中的溶解热为  $-41.9 \text{ kJ/mol}$ 。

氢在  $\alpha$ -Ti 中的溶解度明显小于氢在  $\beta$ -Ti 中的溶解度, Vitt<sup>[7]</sup>等测出氢在  $P=0.101 \ 35 \times 10^6 \text{ Pa}$  下  $\alpha$ -Ti 中的溶解度方程  $C_H = 8.6 \times e^{21(\text{kJ/mol})/RT}$ , 可以发现, Ti-60 合金中氢的溶解热是氢在  $\alpha$ -Ti 中的溶解热的 2 倍, 这说明在现有的充氢条件下, 充入钛合金中的氢基本上完全溶解于  $\beta$  相中。

### 2.2 氢含量对 Ti-60 合金相变点的影响

图 3 为 Ti-60 合金经 900 °C 充氢空冷后不同氢含量的显微组织照片。从中可见, 随着合金中氢含量的增加, 初生  $\alpha$  相的体积分数逐渐降低,  $\beta$  相的体积分数相应增加。初生  $\alpha$  相的体积分数在原始未充氢时为 60%(图 3a), 氢含量为 0.2%(质量分数, 下同)时则降低到 20%(图 3c), 而当氢含量进一步增加到 0.3%时, 初生  $\alpha$  相完全消失(图 3d), 合金组织完全由针状的斜方马氏体  $\alpha''$  相组成(这是高温的  $\beta$  相在空冷过程中发生马氏体相变所形成的产物)。即在 900 °C 下, 含氢 0.3%的 Ti-60 合金由单一的  $\beta$  相组成, 也就是说,  $\alpha+\beta \rightarrow \beta$  的相变温度在氢含量为 0.3%时为 900 °C。进一步研究得到, 氢含量为 0.15%和 0.6%时的 Ti-60 合金相变温度分别在 950 和 850 °C。

图 4 是用金相法测得的  $\alpha+\beta \rightarrow \beta$  相变点随合金中氢浓度的变化曲线。可见, 随着氢浓度的增加, Ti-60 合金的  $\alpha+\beta/\beta$  相变点呈指数形式下降。如: 当合金中的氢浓度由 0 增至 0.6%时, 合金的相变点由 1025 °C 降至 850 °C,  $\alpha+\beta/\beta$  的相变点降幅可达 175 °C。对图 4 中的数据点进行拟合, 得到相变点与充氢浓度的关系式:

$$T_{\alpha+\beta/\beta} (\text{°C}) = 815 + 210 \exp(-3C_H) \quad (2)$$

式中  $T_{\alpha+\beta/\beta}$  为钛合金的  $\alpha+\beta \rightarrow \beta$  相变温度(°C),  $C_H$  为合金中的氢浓度(%)。

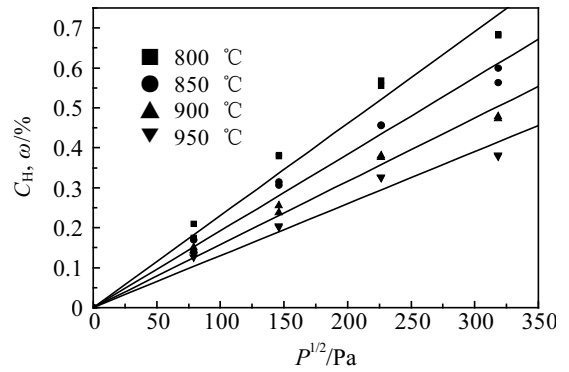


图 1 Ti-60 合金恒定温度时氢含量与压力平方根的关系  
Fig.1 Hydrogen solubility in Ti-60 alloy as a function of hydrogen pressure

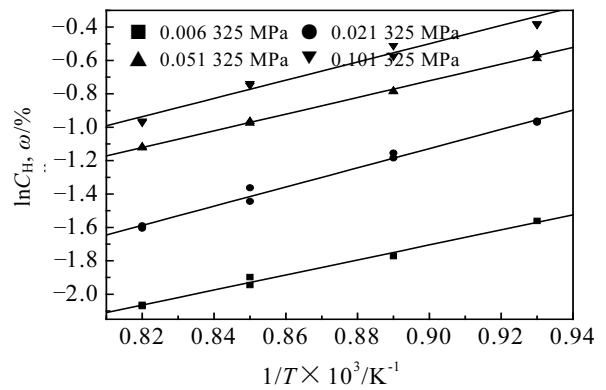


图 2 Ti-60 合金恒定压力时  $\ln C_H$  和  $1/T$  的关系  
Fig.2 Hydrogen solubility in Ti-60 alloy as a function of reciprocal absolute temperature

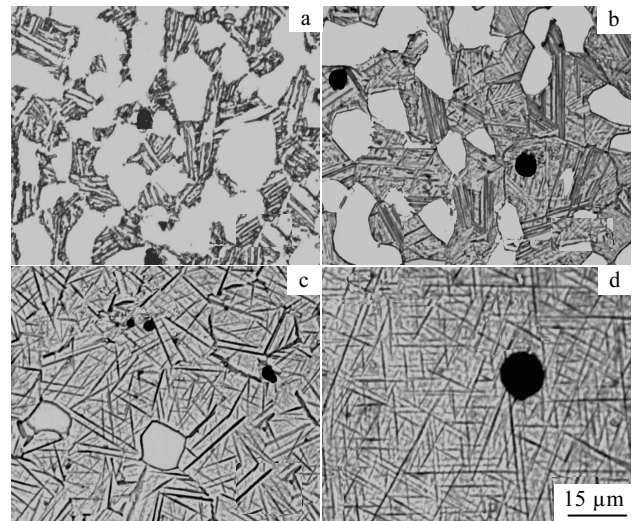


图 3 900 °C 充氢后 Ti-60 合金的显微组织  
Fig.3 Optical microstructures of Ti-60 alloy hydrogenated at 900 °C: (a) as received; (b)  $C_H = 0.1\%$ ; (c)  $C_H=0.20\%$ ; and (d)  $C_H = 0.3\%$

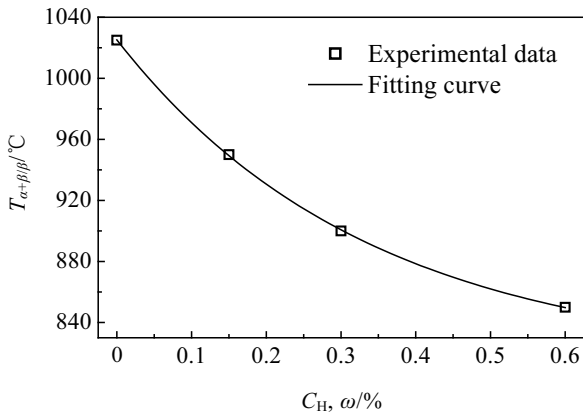


图 4 Ti-60 合金的相变点( $T_{\alpha+\beta/\beta}$ )与合金中氢浓度的关系曲线  
Fig.4 Effect of hydrogen concentration on the phase transformation temperature of Ti-60 alloy

显然，热氢处理可以使 Ti-60 合金的相变点降低，热加工时可以选择较低的加工温度，这有利于合金热加工时的模具选材，更有利于模具使用寿命的提高，简化加工工艺，降低加工成本。

图 5 是在 850 °C 充氢时，不同氢浓度 Ti-60 合金的 X 射线衍射图谱。由图 5 中 a 看出，原始组织态由  $\alpha$  相和少量的  $\beta$  相组成，由于  $\beta$  相在原始组织中含量较少，故没有单独的特征峰。图 5 中 b 为氢浓度为 0.2% 试样的图谱。发现合金中的  $\alpha$  相逐渐减少，图谱中首先出现了新相  $\alpha'$  相，这是由于在冷却速度较快时发生了  $\beta \rightarrow \alpha'$  的马氏体相变。由图 5 中 c 和 5 中 d 可知，当氢浓度增加到 0.65% 或 0.95% 时， $\alpha$  相完全消失， $\beta$  相和  $\alpha'$  相的特征峰明显增强，即当试样空冷至室温后，合金由  $\beta$  相和少量的  $\alpha'$  相组成，这与金相观察的结果基本一致。从图 5 中还可以发现：即使在 850 °C 充氢，合金中的氢浓度达到 0.95% 时，冷却到室温后的 Ti-60 合金中也没有形成氢化物，这说明氢完全溶解在  $\beta$  相中。

表 1 列出了利用 X 射线衍射图谱计算的不同氢含量下 Ti-60 合金中体心立方  $\beta$  相的晶格常数。从中可以看出，充入氢气后的晶格常数比未充氢的晶格常数大，并且随着氢含量的增加，晶格常数逐渐增大，进一步证明氢进入 Ti-60 合金后溶解在  $\beta$  相中。

### 2.3 氢含量对 Ti-60 合金高温力学性能的影响

图 6 为不同氢含量的试样在 800, 850, 900 °C 温度下拉伸时，合金的屈服强度与氢浓度的关系。从中可见：充氢后，合金的屈服强度均低于未充氢合金，而且在 850 和 900 °C 拉伸时，合金的屈服强度随合金中氢含量的增加呈现先降低后又升高的趋势。对照图

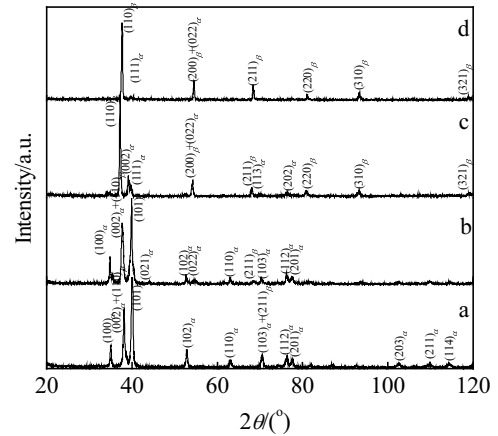


图 5 850 °C 充氢时不同氢浓度 Ti-60 合金的 X 射线衍射图谱  
Fig.5 XRD patterns of Ti-60 alloy with different concentrations of hydrogen at 850 °C: (a) as received; (b)  $C_H=0.2\%$ ; (c)  $C_H=0.65\%$ ; and (d)  $C_H=0.95\%$

表 1 不同氢含量下 Ti-60 合金中  $\beta$  相的晶格常数

Table 1 Lattice parameter of the  $\beta$ -phase as a function of hydrogen concentration of Ti-60 alloy

H, $\omega/\%$	As received	0.65	0.95
$a/\text{nm}$	0.3283	0.3354	0.3429

6 和图 4 可以发现：高温拉伸时合金的屈服强度最小值所对应的氢浓度与拉伸温度下合金的  $\alpha+\beta \rightarrow \beta$  相变点所对应的氢浓度完全一致。由于氢是强  $\beta$  稳定元素，随着合金中氢浓度的增加，合金中  $\beta$  相含量随之大量增加，从而导致合金的屈服强度急剧下降，当合金中  $\alpha$  相完全转变成  $\beta$  相后，此时合金具有最低的屈

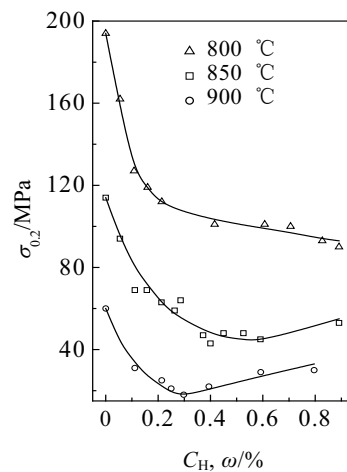


图 6 Ti-60 合金的屈服强度与合金中氢浓度的关系曲线  
Fig.6 Effect of hydrogen concentration on the yield strength of Ti-60 alloy

屈服强度。当进一步增加氢浓度, 合金的屈服强度又上升, 这是由于氢既是强  $\beta$  稳定元素, 又是固溶强化元素, 在  $\beta$  相中继续增加氢含量, 由于氢的固溶强化, 又使合金屈服强度升高。在 800 °C 拉伸时, 由于合金中的氢浓度未达到使合金的显微组织成为单一  $\beta$  相的浓度, 故合金的屈服强度没有出现最低谷值。图 6 的结果充分表明: 在 Ti-60 合金中充氢可以大大降低合金的流变应力。如在 900 °C 下形变, 未充氢的钛合金需要的流变应力为 60 MPa, 而当充入 0.3% 氢后, 合金所需的流变应力只要 18 MPa, 流变应力降幅达 70%。

### 3 结 论

1) Ti-60 合金中氢的溶解度符合 Sievert 定律。氢原子主要固溶于 Ti-60 合金的  $\beta$  相中, 其溶解热为 -41.9 kJ/mol。

2) Ti-60 合金的相变点随着氢浓度的增加而降低, 其相变点降幅最大可达 175 °C。金相法测得 Ti-60 合金的  $\alpha+\beta\rightarrow\beta$  相变点温度与合金中氢浓度之间呈指数关系。

3) 高温拉伸时, Ti-60 合金的屈服强度随合金中

氢浓度的增加先降低后升高。屈服强度最小值对应的氢浓度与合金的  $\alpha+\beta/\beta$  相变点所对应的氢浓度一致, 而屈服强度随氢浓度的升高则是由于氢对  $\beta$  相固溶强化的结果。

### 参考文献 References

- [1] Zhao Yongqing(赵永庆), Cao Xingmin(曹兴民), Xi Zhengping(奚正平). *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程) [J], 2007, 36(7): 1145
- [2] Kerr W R. *Metall Trans*[J], 1985, 16A: 1077
- [3] Ervin Tal-Gutelmacher, Dan Eliezer. *Materials Transactions*[J], 2004, 45(5): 1594
- [4] Froes F H, Senkov O N, Qazi J I. *International Materials Review*[J], 2004, 49(3-4): 227
- [5] Akito Takaski, Yoshio Furuya, Kozo Ojinma *et al. Scripta Metallurgica et Materialia*[J], 1995, 32(11): 1759
- [6] Senkov O N, Jonas J J. *Metallurgical and Materials Transactions*[J], 1996, A27(7): 1869
- [7] Vitt R S, Ono K. *Metallurgical Transactions*[J], 1971, 2(2): 608

## Effects of Thermohydrogen Treatment on the Structure and Mechanical Properties of Ti-60 Alloy

Li Fang, He Jia

(Shanghai University of Engineering Science, Shanghai 201620, China)

**Abstract:** The solubility of hydrogen in Ti-60 alloy and the effect of hydrogen on the microstructure,  $(\alpha+\beta)/\beta$  transformation and the mechanical properties of Ti-60 alloy at high temperature have been investigated. The results show that the solution heat of hydrogen in Ti-60 titanium alloy  $\Delta H$  is found to be -41.9 kJ/mol. And the volume fraction of primary  $\alpha$  and the  $(\alpha+\beta)/\beta$  transformation temperature is continuously decreased with increasing the hydrogen contents. The results also indicate that the yield strength at high temperature is also continuously decreased with hydrogen concentration, and the minimum yield strength occurs at a concentration corresponding to the  $(\alpha+\beta)/\beta$  transition.

**Key words:** hydrogen; Ti-60 alloy; solubility; transformation temperature; yield strength

Biography: Li Fang, Master, Engineer, School of Material Science and Engineering, Shanghai University of Engineering Science, Shanghai 201620, P. R. China, Tel: 0086-21-67791207, E-mail: lfhbgd@sohu.com