

置氢 TC17 钛合金组织演变规律及高温变形行为

周 昊^{1,2}, 王耀奇², 李 红², 任学平¹, 侯红亮²

(1. 北京科技大学 材料科学与工程学院, 北京 100083)

(2. 中国航空制造技术研究院, 北京 100024)

摘要: 为了改善 TC17 钛合金热加工性能, 对 TC17 钛合金进行了置氢处理, 通过金相观察和 X 射线衍射分析, 研究了置氢后 TC17 钛合金的微观组织及相转变规律, 在变形温度 800~860 °C、应变速率 0.001~0.1 s⁻¹ 的条件下, 对置氢 TC17 钛合金进行了高温压缩试验, 研究了置氢 TC17 钛合金的热变形行为, 并对其热变形激活能进行了计算分析。结果显示, TC17 钛合金原始组织为典型的网篮组织, 由 $\alpha+\beta$ 相组成, 随着氢含量的增加, 针状 α 相数量减少, β 相增多, 当氢含量超过 0.40% (质量分数) 时, 钛合金中依次出现了 γ 氢化物和 δ 氢化物。置氢 TC17 钛合金不仅是温度敏感型材料、速率敏感型材料, 也是氢含量敏感型材料, 在氢含量 0.2% 时, 峰值应力达到最小值, 与原始合金相比, 变形温度可降低 40 °C, 应变速率可提高 1 个数量级。同时, 氢含量 0.2% 的 TC17 钛合金变形激活能也达到最小值 162 kJ/mol, 其热变形软化机制为动态回复。

关键词: TC17 钛合金; 置氢处理; 微观组织; 变形行为; 热激活能

中图分类号: TG146.23

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2003)03-0947-06

TC17 钛合金是一种近 β 型的 $\alpha+\beta$ 两相钛合金, 具有强度高、韧性好、淬透性高以及热稳定性好等优点, 可以在大于 400 °C 的工作环境下长期保持较高的强度, 因而广泛应用于航空发动机风扇、压气机盘等部件^[1-2]。TC17 钛合金构件主要采用高温锻造工艺来制备, 主要包括 $\alpha+\beta$ 两相区常规锻造、近 β 锻造以及 β 单相区锻造, 其变形温度较高, 对于 β 单相区锻造, 成形温度要高于 900 °C, 制备成本较高^[3-5]。

钛合金置氢处理是利用氢的可逆合金化作用, 通过合理控制合金中的氢含量及其存在状态, 在不改变材料整体状态的前提下, 形成有利于改善加工性能的组织结构, 是提高钛合金加工性能的一项新技术, 近年来, 受到国内外学者的广泛关注^[6-14]。研究了近 α 型 TC2、Ti600 钛合金、 $\alpha+\beta$ 型 TC4、TC21 钛合金等材料的置氢处理及高温变形研究, 证实了置氢处理可有效降低钛合金的成形温度, 但对于近 β 型钛合金的置氢处理研究甚少。

本研究对 TC17 钛合金进行置氢处理, 通过微观分析与压缩试验对置氢后的微观组织及变形行为展开研究, 探索 TC17 钛合金的低温成形方法, 为 TC17 钛合金构件的高效、低成本制备奠定理论与技术基础。

1 实验

实验材料为 TC17 钛合金, 其化学成分见表 1, 微观组织如图 1 所示。从图中可以看出, 供应态 TC17 钛合金的微观组织是典型的网篮组织^[15], 长短不一的针状 α 相在 β 相晶内纵横交错。TC17 钛合金材料的热处理工艺为 820 °C/4 h, WQ+630 °C/8 h, AC。

利用机械加工制备出 $\Phi 8$ mm \times 12 mm 的 TC17 钛合金分析试样, 采用管式氢处理炉通过固态置氢法进行 TC17 钛合金的置氢处理, 置氢温度 700 °C、保温时间 2 h, 通过控制充入炉内的氢气量来控制钛合金的氢含量, 利用 Sartorius 高精度物理天平 (精确到 10⁻⁵ g) 通过称重法获得置氢钛合金的氢含量。

$$C = \frac{m_1 - m_0}{m_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中, C 为置氢钛合金的氢含量 (质量分数, %); m_0 为置氢前钛合金的质量 (g); m_1 为置氢后钛合金的质量 (g)。

采用 Leica DMI5000M 金相显微镜对钛合金及置氢钛合金的微观组织进行了观察, 金相试样通过机械抛光、侵蚀而成, 侵蚀剂为 HF:HNO₃:H₂O=1:2:5。采用布鲁克 D8 X 射线衍射仪对钛合金及置氢钛合金的相

收稿日期: 2022-06-11

基金项目: 国家自然科学基金 (52075509)

作者简介: 周 昊, 男, 1997 年生, 硕士, 北京科技大学材料科学与工程学院, 北京 100083, E-mail: zh906704944@163.com

表 1 TC17 钛合金的化学成分

Table 1 Chemical composition of TC17 titanium alloy ($\omega/\%$)

C	N	O	H	Al	Cr	Fe	Zr	Mo	Sn	B	Cu	Mn	Y	Ti
0.02	0.005	0.10	0.0054	4.90	4.04	0.047	1.99	4.07	2.15	<0.010	<0.010	<0.010	<0.005	Bal.

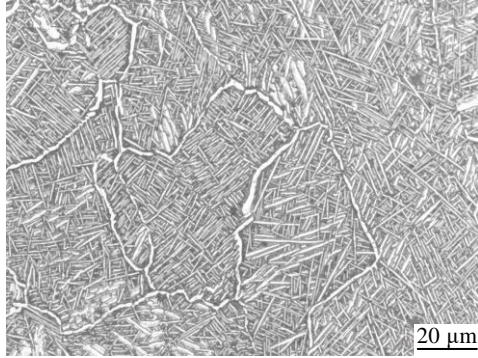


图 1 TC17 钛合金的微观组织

Fig.1 Microstructure of TC17 titanium alloy

成分进行分析。利用 Letry 20t 万能力学试验机对不同氢含量的 TC17 钛合金进行高温压缩试验，试验温度为 800、820、840 和 860 °C，初始应变速率为 0.001、0.01 和 0.1 s⁻¹。以 10 °C/s 的速度将试样加热到变形温度，保温 5 min 后进行压缩试验，压下量 60%，压缩完成后立刻水冷。获得变形过程的载荷-位移数据，按式(2)和式(3)进行换算，获得变形过程的真应力-真应变数据。

$$\sigma_t = \frac{F}{S} \left(1 - \frac{H_0 - H_1}{H_0} \right) \quad (2)$$

$$\varepsilon_t = -\ln \left(1 - \frac{H_0 - H_1}{H_0} \right) \quad (3)$$

式中， σ_t 为真应力(MPa)； ε_t 为真应变； F 为载荷(kN)； H_0 为压缩前试样的高度(mm)； H_1 为压缩后试样的高度，(mm)。

2 结果与讨论

2.1 置氢 TC17 钛合金的组织演变规律

不同氢含量 TC17 钛合金的微观组织如图 2 所示。观察发现，与图 1 原始 TC17 钛合金微观组织相比，对于氢含量为 0.2%(质量分数，下同) 的 TC17 钛合金，针状 α 相尺寸减小，数量显著降低， β 相(白色)增多，如图 2a 所示；对于氢含量为 0.4% 的 TC17 钛合金，针状 α 相变得更为短小， β 相继续增多，如图 2b 所示；氢含量为 0.6% 和 0.8% 的 TC17 钛合金，针状 α 相发生了粗化，且 α/β 相界已经很难分辨，如图 2c 和 2d 所示。

不同氢含量 TC17 钛合金的 XRD 图谱如图 3 所示。研究发现，未置氢的 TC17 钛合金微观组织由 $\alpha+\beta$ 相组成。氢含量为 0.2% 的 TC17 钛合金图谱中 β 相衍射峰强度变强，说明 α 相减少， β 相增多；氢含量为 0.4% 和 0.6% 的 TC17 钛合金图谱中 β 相衍射峰强度进一步变强， β 相增多， β 相衍射峰的位置从 39.49° 减小

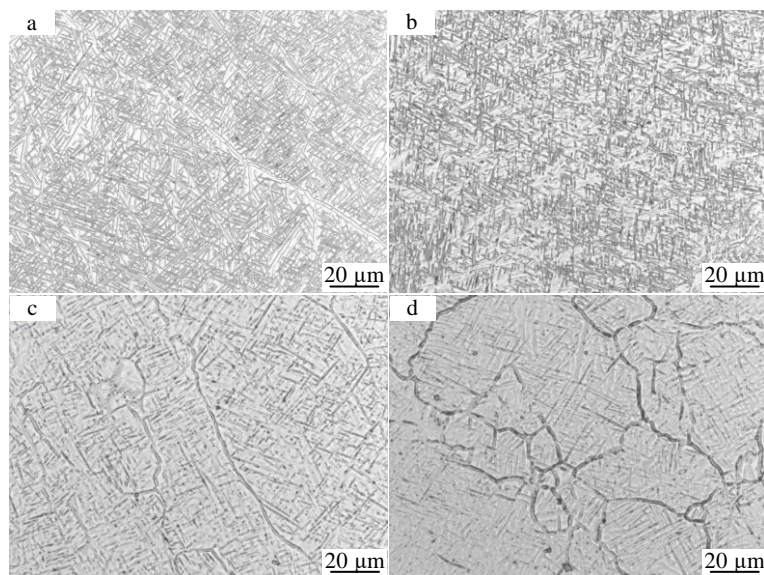


图 2 不同氢含量 TC17 钛合金的微观组织

Fig.2 Microstructures of TC17 titanium alloy with different hydrogen contents: (a) 0.2%, (b) 0.4%, (c) 0.6%, and (d) 0.8%

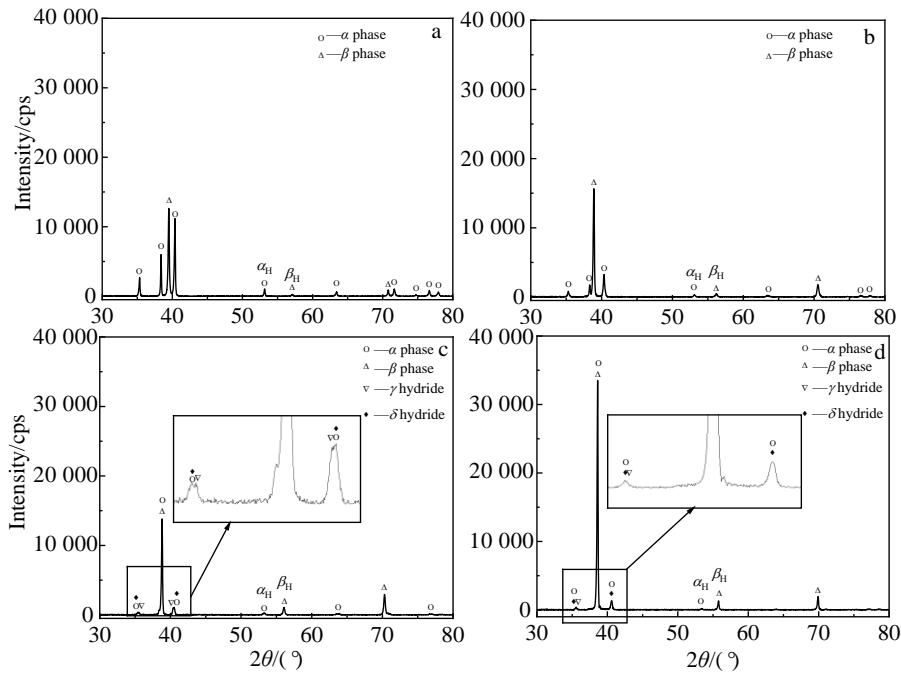


图3 不同氢含量 TC17 钛合金的 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of TC17 titanium alloy with different hydrogen contents: (a) 0.0%, (b) 0.2%, (c) 0.4%, and (d) 0.6%

到了 38.61°; 这是氢原子间隙固溶于 β 相晶体中使其晶格膨胀、晶面间距增大导致的, 此外, 还出现了 γ 氢化物和 δ 氢化物的衍射峰, 说明当氢含量高于 0.4% 时, TC17 钛合金中将析出氢化物, 且由于氢在 α 相中的固溶度小于在 β 相中的固溶度, 首选在 α 相中析出氢化物。

2.2 置氢 TC17 钛合金的高温变形行为

不同氢含量 TC17 钛合金高温压缩真应力-真应变曲线如图 4 所示, 变形温度为 840 °C, 应变速率为 0.001 s⁻¹。研究发现, TC17 钛合金热变形过程中经历了加工硬化、流变软化的现象, 随着应变的增加, 流动应力先快速上升, 在达到峰值应力后下降, 直至曲线趋于平衡。置氢 TC17 钛合金与原始合金具有相似的变化行为, 也经历了加工硬化和软化阶段, 但软化速率较慢, 真应力-真应变曲线更为平缓。

氢含量 0.2% 的 TC17 钛合金不同变形温度、应变速率下的真应力-真应变曲线如图 5、图 6 所示。从图中可以发现, 置氢 TC17 钛合金在低温、高应变速率下表现出了动态软化形态, 而在高温、低应变速率下则呈现了稳态变形形态。

不同变形条件下置氢 TC17 钛合金峰值应力-氢含量的关系曲线如图 7、图 8 所示。研究显示, 置氢钛合金不仅是温度敏感型材料、速率敏感型材料, 也是氢含量敏感型材料, 随着氢含量的增加, 峰值应力呈现出先降低再升高的变化趋势, 在氢含量 0.2% 时, 达到最小值。

在变形温度分别为 820、840 和 860 °C, 应变速率

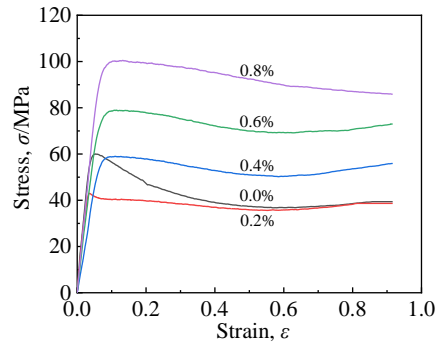


图4 不同氢含量 TC17 钛合金高温压缩真应力-真应变曲线
Fig.4 True stress-true strain curves of TC17 titanium alloy with different hydrogen contents under isothermal compression at 840 °C and 0.001 s⁻¹

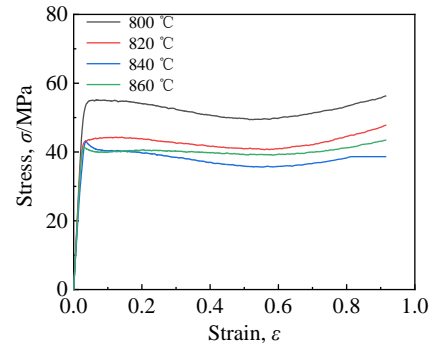


图5 置氢 0.2%TC17 钛合金不同温度高温压缩真应力-真应变曲线
Fig.5 True stress-true strain curves of hydrogenated TC17 titanium alloy with hydrogen content of 0.2% at different temperatures under isothermal compression

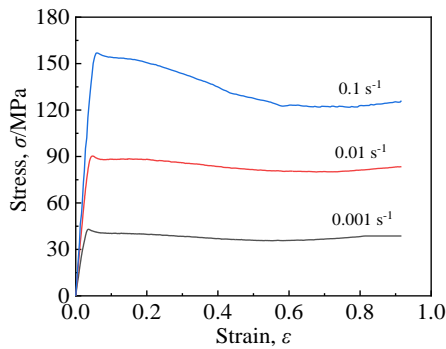


图 6 置氢 0.2% TC17 钛合金不同应变速率高温压缩真应力-真应变曲线

Fig.6 True stress-true strain curves of hydrogenated TC17 titanium alloy with hydrogen content of 0.2% at different strain rates under isothermal compression

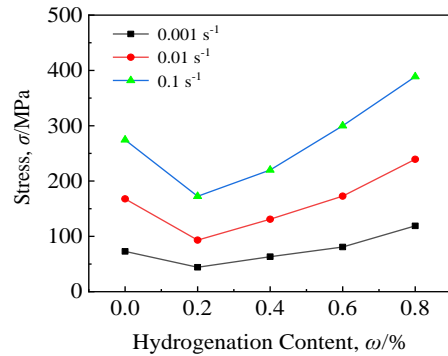


图 8 变形温度 820 °C 时 TC17 钛合金峰值应力与氢含量的关系曲线

Fig.8 Relationships between peak stress and hydrogen content of TC17 titanium alloy at deformation temperature of 820 °C

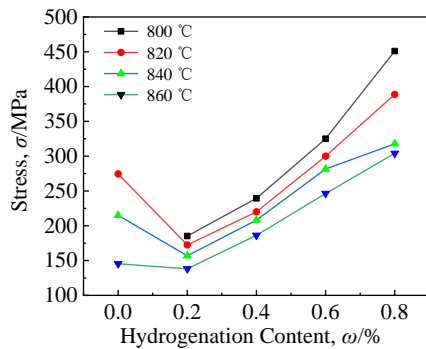


图 7 应变速率 0.1 s⁻¹ 时 TC17 钛合金峰值应力与氢含量的关系曲线

Fig.7 Relationship between peak stress and hydrogen content of TC17 titanium alloy at the strain rate of 0.1 s⁻¹

0.1 s⁻¹ 的条件下, 未置氢的 TC17 钛合金的峰值应力分别为 275、215、145 MPa; 而在变形温度 800、820、840 和 840 °C, 应变速率 0.1 s⁻¹ 的条件下, 氢含量为 0.2% 的 TC17 钛合金的峰值应力分别为 185、172、157、138 MPa, 800 °C 条件下氢含量 0.2% 的 TC17 钛合金的峰值应力低于 840 °C 条件下未置氢的 TC17 钛合金的峰值应力, 可见, 以峰值应力作为评价基准, 置氢 0.2% 后 TC17 钛合金的变形温度可降低 40 °C。

在变形温度 820 °C, 应变速率 0.001、0.01、0.1 s⁻¹ 的条件下, 未置氢的 TC17 钛合金的峰值应力分别为 73、168、275 MPa, 而氢含量为 0.2% 的钛合金的峰值应力分别为 44、93、172 MPa, 应变速率 0.1 s⁻¹ 的条件下氢含量 0.2% 的 TC17 钛合金的峰值应力与应变速率 0.01 s⁻¹ 的条件下未置氢的 TC17 钛合金的峰值应力相当, 可见, 置氢 0.2% 后 TC17 钛合金的应变速率可以提高 1 个数量级。

这与置氢后降低了 TC17 钛合金的 β 相变温度有关^[18], 置氢量增加, 相变温度降低, 硬质颗粒 α 相含量降低, 相对含量提高的 β 相易于变形, 这就使得材料在一定程度上得到了软化, 使得变形更加容易; 氢含量过多, 氢化物形成的体积变化大, 会形成很大的内应力, 进而增大了流变应力。原始 TC17 钛合金变形时所处的温度区间为 α+β 两相区, 氢含量 0.2% 的 TC17 钛合金变形时所处的温度区间为 β 单相区, 原始 TC17 钛合金在给定的变形量和应变速率条件下, 达不到 β 相的再结晶温度^[19], 缺少再结晶软化机制导致其在相同温度变形时峰值应力远大于氢含量 0.2% 的 TC17 钛合金^[20]。

2.3 置氢 TC17 钛合金的热变形激活能

金属塑性变形过程相当于一个热激活的过程, 在此过程中金属原子发生剧烈的热运动, 这需要原子跨越一个能量“门槛值”, 而需要的能量就称为热变形激活能。钛合金的热变形激活能可以利用 Arrhenius 方程中流变应力与热力学参数之间的关系计算得出。

Arrhenius 方程中流变应力 σ 和应变速率 ε̇ 之间的关系可以用指数公式(4)表示:

$$\dot{\epsilon} = A_1 \sigma^{n_1} \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (4)$$

式中, ε̇ 为应变速率, σ 为流变应力, A₁、n₁ 为不随温度变化而改变的常数, R 为气体常数, Q 为热变形激活能, T 为变形温度。将公式(4)经过数学变换可获得热变形激活能 Q 的计算公式(5):

$$Q = R \left[\frac{d \ln \dot{\epsilon}}{d \ln \sigma} \right]_T \left[\frac{d \ln \sigma}{d \left(\frac{1}{T} \right)} \right]_{\dot{\epsilon}} \quad (5)$$

根据 TC17 钛合金和置氢 TC17 钛合金的真应力-

真应变关系曲线, 利用线性拟合获得 $\ln\dot{\epsilon}-\ln\sigma$ 和 $\ln\sigma-\frac{1}{T}$

的函数关系图, 通过计算来确定不同氢含量下 $\left[\frac{d\ln\dot{\epsilon}}{d\ln\sigma}\right]_T$

和 $\left[\frac{d\ln\sigma}{d\left(\frac{1}{T}\right)}\right]_{\dot{\epsilon}}$ 的值, 然后代入公式 (5) 即可求得 TC17

钛合金和置氢 TC17 钛合金的热变形激活能, 列于表 2。观察表 2 可以发现, 氢的加入使得 TC17 钛合金的变形激活能发生了较大的改变, 随着氢含量的增加, TC17 钛合金的变形激活能呈现出先降低再升高的变化趋势, 在氢含量为 0.2% 时变形激活能达到最小值 162 kJ/mol, 与杨晓康计算的 TC17 钛合金在 β 相区的热变形激活能 161.39 kJ mol⁻¹ 相近^[15], 比未置氢 TC17 钛合金相比热变形激活能下降了 39%, 说明置氢 0.2% 的 TC17 钛合金更易于进行热加工变形。

利用图形绘制软件绘制了热变形激活能和氢含量的关系曲线, 通过数据多项式拟合, 建立了热变形激活能 Q 和氢含量 C 的关系式:

$$Q = 267 - 1433C + 6350C^2 - 10167C^3 + 5625C^4 \quad (6)$$

据报道^[16-19], 纯钛 α 相与 β 相的自扩散激活能相差不多, 分别为 169 和 153 kJ mol⁻¹, 也有报道, 纯钛 α 相的自扩散激活能为 204 kJ mol⁻¹, β 相的自扩散激活能则为 166 kJ mol⁻¹。通常认为^[20-24], 钛合金的热变形激活能与其自扩散激活能数值相差不大时, 热变形软化机制主要为动态回复, 当变形激活能远大于自扩散激活能时, 合金的热变形可能会有动态再结晶发生, 对于针状或片层状组织, 还与组织的动态球化有关。

TC17 钛合金的热变形激活能高于纯钛 α 相的自扩散激活能和 β 相的自扩散激活能, 说明其热变形软化机制与组织的动态球化有关。氢含量 0.2% 的 TC17 钛合金热变形激活能与纯钛 α 相的自扩散激活能和 β 相的自扩散激活能接近, 表明其热变形软化机制为动态回复。置氢 0.8% 的 TC17 钛合金热变形激活能高于

表 2 不同氢含量 TC17 钛合金的热变形激活能

Table 2 Thermal activation energy (Q) of TC17 titanium alloy with different hydrogen contents

Hydrogenation content, $\omega/\%$	Activation energy, $Q/\text{kJ mol}^{-1}$
0.0	267
0.2	162
0.4	203
0.6	226
0.8	283

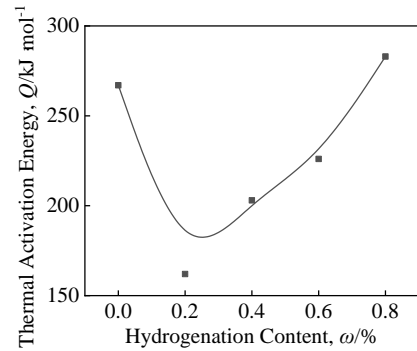


图 9 TC17 钛合金热变形激活能和氢含量的关系曲线

Fig.9 Relationship between thermal activation energy and hydrogen content of TC17 titanium alloy

纯钛 α 相的自扩散激活能和 β 相的自扩散激活能, 说明热变形过程中可能会有动态再结晶发生。

3 结 论

1) 置氢处理后 TC17 钛合金中针状 α 相减少, β 相增多, 且 α 相尺寸呈现先减小再粗化的发展趋势, 当氢含量高于 0.4% (质量分数) 时, TC17 钛合金中将析出氢化物, α/β 相界已经很难分辨。

2) 置氢 TC17 钛合金不仅是温度敏感型材料、速率敏感型材料, 也是氢含量敏感型材料, 随着氢含量的增加, 峰值应力呈现出先降低再升高的变化趋势, 在氢含量 0.2% 时, 达到最小值, 在相同载荷的条件下, 与原始合金相比, 变形温度可降低 40 °C, 应变速率可提高 1 个数量级。

3) 置氢 TC17 钛合金的热变形激活能随着氢含量的增加呈现出先降低再升高的变化趋势, 在氢含量 0.2% 时, 变形激活能达到最小值 162 kJ/mol, 与原始合金相比, 降低了 39%, 其热变形软化机制为动态回复。

参考文献 References

- [1] Boyer R R. *Materials Science and Engineering A*[J], 1996, 213: 103
- [2] Li Chonghe(李重河), Zhu Ming(朱明), Wang Ning(王宁) *et al. Chinese Journal of Rare Metals*(稀有金属)[J], 2009, 33(1): 84
- [3] Wang Guan(王冠), Zhao Xingdong(赵兴东), Wang Bowei(王波伟) *et al. Titanium Industry Progress*(钛工业进展)[J], 2017, 34(5): 22
- [4] Wang Bowei(王波伟), Tang Jun(唐军), Zeng Weidong(曾卫东) *et al. Forging & Stamping Technology*(锻压技术)[J], 2017(6): 7
- [5] Li Changyong(李昌永), Wei Xin(魏鑫), Zhao Xingdong(赵兴东) *et al. Titanium Industry Progress*(钛工业进展)[J],

- 2021, 38(3): 1
- [6] Senkov O N, Froes F H. *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 1999, 24: 565
- [7] Goltsov V A. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 1999, 293-295: 844
- [8] Hou Hongliang(侯红亮), Li Zhiqiang(李志强), Wang Yajun(王亚军) *et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2003, 13(3): 533
- [9] Zong Y Y, Shan D B, Lv Y *et al. International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2007, 32(16): 3936
- [10] Zhao Jingwei(赵敬伟), Ding Hua(丁桦), Zhao Wenjuan(赵文娟) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2008, 37(S3): 604
- [11] Jiang Bo(姜波), Wang Yaoqi(王耀奇), Hou Hongliang(侯红亮) *et al. Journal of Materials Engineering*(材料工程)[J], 2011, 5: 70
- [12] Zong Yingying(宗影影), Wen Daosheng(温道胜), Shao Bin(邵斌) *et al. Chinese Journal of Materials Research*(材料研究学报)[J], 2014, 28(4): 248
- [13] Li M, Lin Y. *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2007, 32(5): 626
- [14] Wen D S, Zong Y Y, Wang Y Q *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2016, 656: 151
- [15] Yang Xiaokang(杨晓康), Wang Kuaishe(王快社), Shi Jiamin(史佳敏) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2018, 47(9): 2895
- [16] Dymont F. *Titanium80: Science and Technology*[C]. Warrendale, PA: AIME, 1980: 519
- [17] Robertson D G, Mcshane H B. *Materials Science and Technology*[J], 1998, 14: 339
- [18] Sastry S M L, Pao P S, Sankaran K K. *Titanium 80: Science and Technology*[C]. warrendale, PA: AIME, 1980: 873
- [19] Zeng Weidong(曾卫东), Hu Xianhong(胡鲜红), Zhou Yigang(周义刚). *Journal of Materials Engineering*(材料工程)[J], 1996(9): 27
- [20] Weiss I, Semiatin S L. *Materials Science and Engineering A*[J], 1998, 243: 46
- [21] Weiss I, Semiatin S L. *Materials Science and Engineering A*[J], 1999, 263: 243
- [22] Chen Huiqin(陈慧琴), Lin Haozhuan(林好转), Guo Ling(郭灵) *et al. Journal of Materials Engineering*(材料工程)[J], 2007(1): 60
- [23] Seshacharyulu T, Medeiros S C, Frazier W G *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2002, 325: 112
- [24] Wang Hua(王华), Ji Shengli(冀胜利), Wang Kaixuan(王凯旋) *et al. Titanium Industry Progress*(钛工业进展)[J], 2010, 27(6): 16

Microstructure Evolution and Deformation Behavior of Hydrogenated TC17 Titanium Alloy

Zhou Hao^{1,2}, Wang Yaoqi², Li Hong², Ren Xueping¹, Hou Hongliang²

(1. School of Material Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

(2. AVIC Manufacturing Technology Institute, Beijing 100024, China)

Abstract: In order to improve the hot workability of TC17 titanium alloy, TC17 titanium alloy was hydrogenated. The microstructure and phase transformation law of TC17 titanium alloy were studied by OM and XRD after hydrogenated treatment. Under the conditions of deformation temperature of 800~860 °C and strain rate of 0.001~0.1 s⁻¹, the isothermal compression tests of hydrogenated TC17 titanium alloy were carried out. The deformation behavior of the hydrogenated TC17 titanium alloy was studied, and the thermal activation energy was calculated and analyzed. The results show that the microstructure of TC17 titanium alloy is a typical net basket structure, which is composed of $\alpha+\beta$ phase. With the increase of hydrogen content, the volume fraction of acicular α phase decreases, and the volume fraction of β phase. When the hydrogen content exceeds 0.40wt%, the γ and δ hydrides separate out. The hydrogenated TC17 titanium alloy is not only a temperature sensitive material, a rate sensitive material, but also a hydrogen content sensitive material. When the hydrogen content is 0.2wt%, the peak stress reaches the minimum value. Compared with the original alloy, the deformation temperature can be decreased by 40 °C and the strain rate increases by one order of magnitude. At the same time, the thermal activation energy of TC17 titanium alloy with 0.2wt% hydrogen content also reaches the minimum value of 162 kJ/mol, and its thermal deformation softening mechanism is dynamic recovery.

Key words: TC17 titanium alloy; hydrogenation; microstructure; deformation behavior; thermal activation energy