

置氢 0.55% 对电弧增材制造 TC4 钛合金组织的影响

陈小龙^{1,2}, 戴国庆¹, 孙中刚¹, 郭艳华¹, 常辉¹, 周廉¹

(1. 南京工业大学 材料科学工程学院, 江苏 南京 210009)

(2. 南京尚吉增材制造研究院有限公司, 江苏 南京 210038)

摘要: 研究了置氢 0.55% (质量分数) 的电弧增材制造 TC4 钛合金经过 Hydrovac (HVC) 氢化处理后组织的演变规律。结果表明, 电弧增材制造技术制备的 TC4 钛合金, 组织形貌为粗大的柱状 β 晶, 且晶粒内部为片层 α 集束。经过置氢处理后, 由于氢的扩散和对晶界腐蚀的作用, 使 β 晶内部片层 α 集束变得更加细小, 且有氢化物产生。随后在温度 810 °C 下对置氢钛合金进行淬火, 组织中生成了 α' 、 α'' 和亚稳相 β_M 。并在后续的时效除氢过程中, 随着马氏体、亚稳相和氢化物的分解, 使钛合金组织中柱状 β 晶内的片层 α 晶粒得到显著细化, 形成交错分布的细针状组织。

关键词: TC4 钛合金; 电弧增材制造; 置氢处理; 组织演变

中图分类号: TG146.23

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2022)06-2323-06

TC4 钛合金因具有比强度高、耐腐蚀性好等优异的性能, 在航空航天、兵器装备、海洋装备等领域中得到广泛的应用^[1,2]。但是, 由于钛合金热导率低、加工硬化严重以及回弹性较大, 造成钛合金复杂零部件在加工过程中, 周期长、难度大、成本高和成材率低等特点, 严重限制了钛合金更广泛的应用^[3-6]。增材制造是一种先进数字化制造技术, 具有低成本、短周期、高性能、数字化制造等特点, 被誉为“变革性”的新技术^[7-9], 而电弧增材 (WAAM) 以电弧为热源, 将同步送给的焊丝熔化沉积, 其制造速度相比于选择性激光熔化 (SLM) 要快很多, 因此在大型钛合金结构件制备过程中优势比较明显^[10,11]。

但是, 在热源 (电子束、激光及电弧等) 的作用下, 金属微区被快速加热, 急冷快速凝固, 随后逐层打印过程中历经循环周期性的剧烈加热和冷却, 沉积层晶粒则被不断地进行循环退火处理^[12,13]。钛合金在电弧增材过程中, 晶粒垂直于基板界面生长成粗大的柱状 β 晶粒, 仅在底部和顶部出现少量等轴或细小晶粒, 形成极不均匀的组织特征, 造成冶金质量差、组织粗大等问题^[14-16]。改善和提高增材制造技术的冶金质量, 实现组织等轴化、晶粒细化已成为使其工程化应用亟需解决的瓶颈问题。

氢在钛中有较高的固溶度, 在一个大气压情况下, 600 °C 时纯钛中溶解的氢含量可以达 60at%^[17]。氢一

直被视为对钛合金有害的杂质元素, 由于扩散到钛合金中的氢原子以固溶态或氢化物的形式存在, 极易引起氢脆, 对钛合金的力学性能造成严重的损伤^[18], 但氢在钛合金中的溶解和反应是具有可逆变化的, 通过氢的加入、热处理和除氢, 通过合金组织中的相变以及马氏体、亚稳相和氢化物等的分解作用, 从而改善钛合金的组织^[19,20]。1981 年 Kerr^[21]等首次提出采用 Hydrovac (HVC) 氢化处理达到细化锻造钛合金组织的目的, 从而提高了钛合金的力学性能, HVC 氢化处理主要包括置氢、淬火、时效和除氢等过程。本研究中, 利用氢元素对钛合金组织的作用, 对电弧增材制造的 TC4 钛合金进行 HVC 氢化处理, 从而达到改善钛合金组织的目的, 为细化增材制造组织提供一种新思路。

1 实验

实验使用福尼斯 CMT Advanced 4000 焊机及 KUKA C2 机器人相结合的电弧增材制造系统, 如图 1 所示。试样的制备在氩气保护的密封箱体内进行, 控制氧含量低于 50 $\mu\text{L/L}$, 送丝速度 8.0 m/min, 焊接速度 0.005 m/s, 干伸长 10 mm, 多道搭接率 50%, 每层抬升高度 1.2 mm。本试验选用直径为 $\Phi 1.2$ mm 的 TC4 钛合金焊丝, 其化学成分如表 1 所示。所选用的基板为 TC4 钛合金板材, 打印前用角磨机打磨表面去除氧

收稿日期: 2021-10-24

基金项目: 国家自然科学基金 (51875274); 山东省重大科技创新工程项目 (2019JZZY010418); 济南市“高校 20 条”创新团队项目 (2020GXRC004)

作者简介: 陈小龙, 男, 1987 年生, 博士生, 南京工业大学材料科学与工程学院, 江苏 南京 210009, 电话: 025-58780487, E-mail: chenxl@nj-sam.com

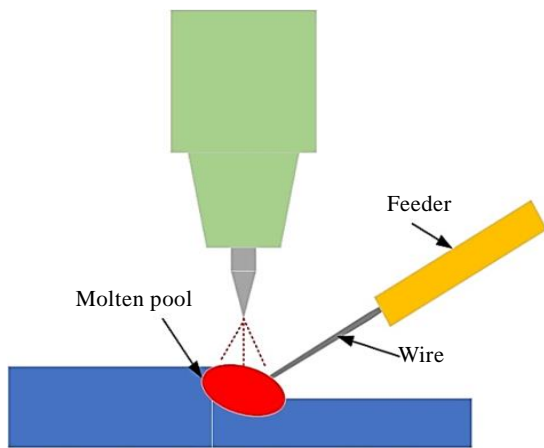


图 1 电弧增材制造示意图

Fig.1 Schematic diagram of wire arc additive manufacturing (WAAM)

表 1 TC4 丝材的化学成分

Table 1 Chemical composition of Ti-6Al-4V wire (wt%)

Al	V	Fe	C	O	N	H	Ti
6.24	4.24	0.05	0.0043	0.12	0.004	0.0048	Bal.

化皮，并用无水乙醇擦拭并吹干以减少油污和氧化膜的影响。

本试验电弧增材制造 TC4 钛合金采用 HVC 氢化处理技术，具体氢化处理工艺路线见图 2。钛合金在管式氢处理炉内进行 700 °C 真空氢气环境下置氢 2 h，得到氢含量为 0.55%（质量分数）的 TC4 钛合金。氢含量则通过称量置氢前后的试样质量获得，即称重法。称重使用高精度物理天平，该精密分析天平的感量为 1×10^{-5} g。置氢后的钛合金分别在马弗炉中加热到 810 °C 保温 30 min 后水淬处理，然后加热到 600 °C 保温 2 h 进行时效处理，最后在真空炉中加热到 750 °C

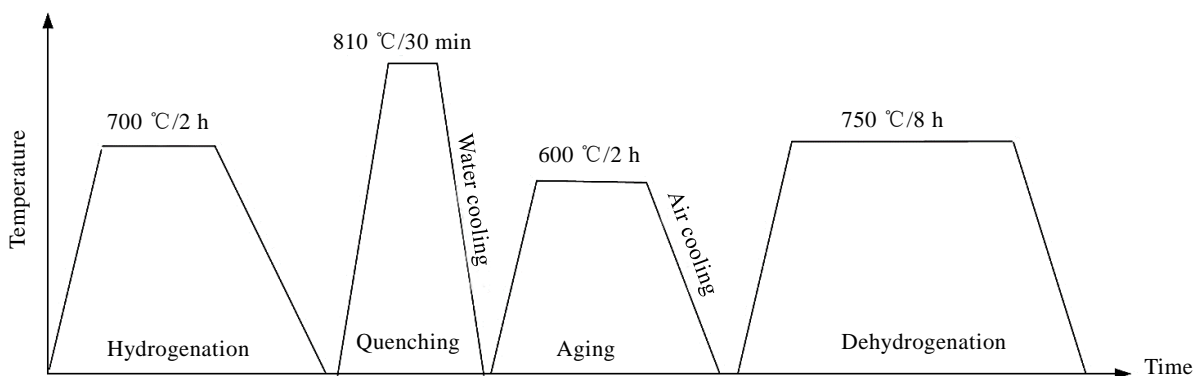


图 2 电弧增材制造 TC4 钛合金 HVC 氢化处理工艺路线图

Fig.2 HVC hydrogen treatment process diagram of WAAM TC4 titanium alloy

时保温 8 h 进行除氢。为防止置氢试样在淬火和时效过程中氢的逸出，采用石英管封装氩气的方法对置氢试样进行热处理。

本试验利用电火花线切割机将电弧熔丝增材制造的 TC4 钛合金试样切取成金相试样，使用金相抛光机进行抛光，采用 Kroll 腐蚀剂（HF:HNO₃:H₂O 体积比为 1:2:7）腐蚀样品 10~15 s，用无水乙醇冲洗并吹干，使用 ZEISS 蔡司光学显微镜 (Axio Observer. Alm) 观察组织形貌。通过 SmartLabTM 3 kW 型 X 射线衍射 (XRD) 仪对置氢 TC4 钛合金中的相进行测试并用 Jade 软件对测试结果进行分析。使用带能谱 (EDS, XMS60) 的 JSM-6360LV 型扫描电镜对试样断口形貌进行观察分析。并使用 H-800 和 C-100X 型透射电子显微镜对试样淬火和时效除氢过程中产生的 α'' 、 α' 、 α 和 β 等微观组织进行分析。

2 结果与分析

2.1 置氢 TC4 钛合金显微组织和相成分分析

图 3a 为电弧增材制造技术沉积出的 TC4 试样组织生长方向的宏观截面和对应的显微组织。截面宏观图显示，初始 β 晶主要以柱状晶的方式生长，在底部形成细小的晶粒组织。这是由再结晶引起的，当在基板附近沉积第 1 层时，存在大的残余应力、应变和较高的加热速率，这可以引起已沉积层的再结晶。然而，在沉积过程中逐渐形成沿生长方向的优选晶体取向，形成形貌粗大的柱状 β 晶。此外，由于在熔池中出现柱状到等轴晶粒 (CET) 转变，在壁的顶部表面也存在一些等轴 β 晶粒^[22,23]。在 β 晶粒内部为片层状 α 集束，呈现细小的网篮组织，组织较为均匀，且具有很强的方向性，如图 3b 所示。置氢后的 TC4 钛合金，由于氢的扩散和腐蚀作用，组织变得模糊，晶界无法

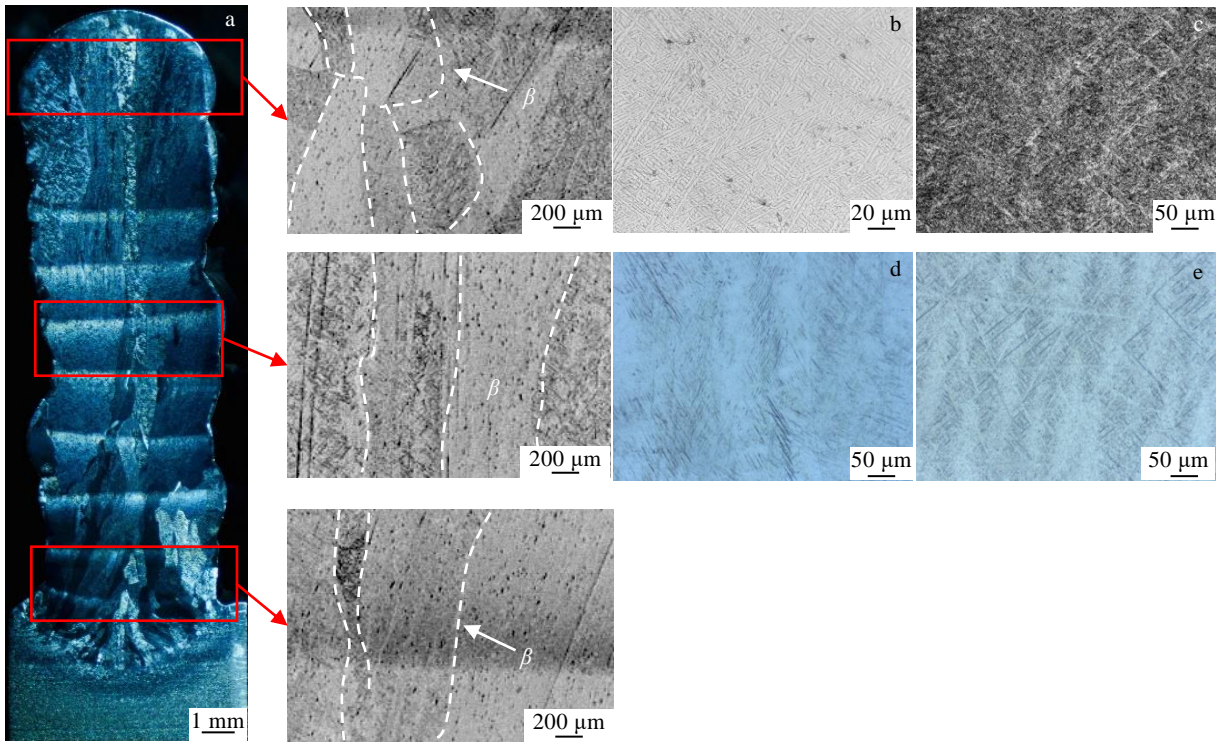


图3 电弧增材制造及经过 HVC 氢化处理后的 TC4 钛合金金相组织

Fig.3 OM microstructures of TC4 titanium alloy after WAAM and HVC hydrogen treatment: (a, b) original sample; (c) after 0.55% hydrogenation; (d) after quenching; (e) after aging and dehydrogenation

辨别, 组织由原有的网篮组织转变为细小的针状组织, 如图 3c 所示。置氢经过淬火后, 组织中出现了 α' 和 α'' 2 种马氏体共存的现象, 粗大的 α'' 马氏体的晶体结构为斜方结构, 合金经过时效除氢处理后, 因 α' 、 α'' 、亚稳相 β_M 和氢化物的分解作用, 粗大 α'' 马氏体消失, 内部 α 晶粒与原始片层 α 相比明显得到细化, 如图 3d 和 3e 所示。

图 4 为置氢 0.55% 钛合金经过 HVC 氢化处理后的 XRD 图谱。合金通过置氢后组织中有氢化物产生, 经过淬火后, 出现了 α' 和 α'' 马氏体, 并有明显的 β 峰。在时效过程中, 组织会发生 $\alpha'(H) \rightarrow \alpha(H) + \beta(H) + \delta$, $\alpha''(H) \rightarrow \alpha(H) + \beta(H) + \delta$, $\beta_M(H) \rightarrow \alpha(H) + \beta(H) + \delta$ 等转化过程。在随后的除氢过程中, 组织会发生 $\alpha(H) \rightarrow \alpha + H_2$, $\beta(H) \rightarrow \alpha + H_2$, $\delta \rightarrow \alpha + H_2$ 等相的转变过程^[24,25], 因亚稳相的分解, 合金中的相主要由 α 和 β 相组成。

2.2 置氢 TC4 钛合金 TEM 分析

图 5 为置氢 TC4 钛合金经过 HVC 氢化处理的 TEM 照片。从图中可以看出, 原始电弧打印的钛合金组织为比较规整的 α 片层集束, 并且 α 片层之前出现位错塞积, 如图 5a 和 5b 所示。置氢 0.55% 钛合金经过淬火后, 组织中出现含有孪晶的 α'' 马氏体, 且合金组织中存在着氢化物 (δ 相), 如图 5c 和 5d 所示。

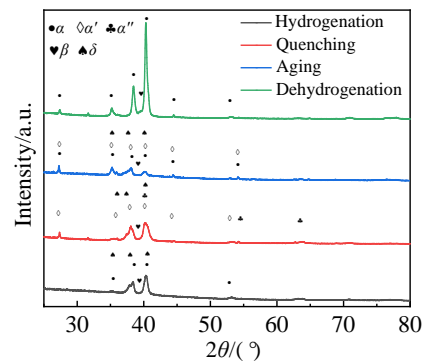


图4 置氢 0.55% TC4 钛合金经过 HVC 氢化处理后的 XRD 图谱
Fig.4 XRD patterns of TC4 titanium alloy with 0.55% hydrogenation after HVC hydrogen treatment

这是由于氢的作用, 含有大量 β 稳定化元素的 TC4 钛合金, 通过淬火很容易形成 α'' 马氏体。当置氢含量较高的钛合金发生马氏体转变时, 马氏体首先转变生成 α' , 由于氢的扩散速率比较快, 在 α' 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'' ^[26,27]。正因为二者间的交替生长, 使得合金淬火后, 原始柱状 β 晶粒内 α 相形貌发生较大的变化。置氢 TC4 钛合金经过时效除氢后, 合金中出现大量不规则的交叉分布 α 相, 形成细针状组织, 原始 α 片层组织得到明显

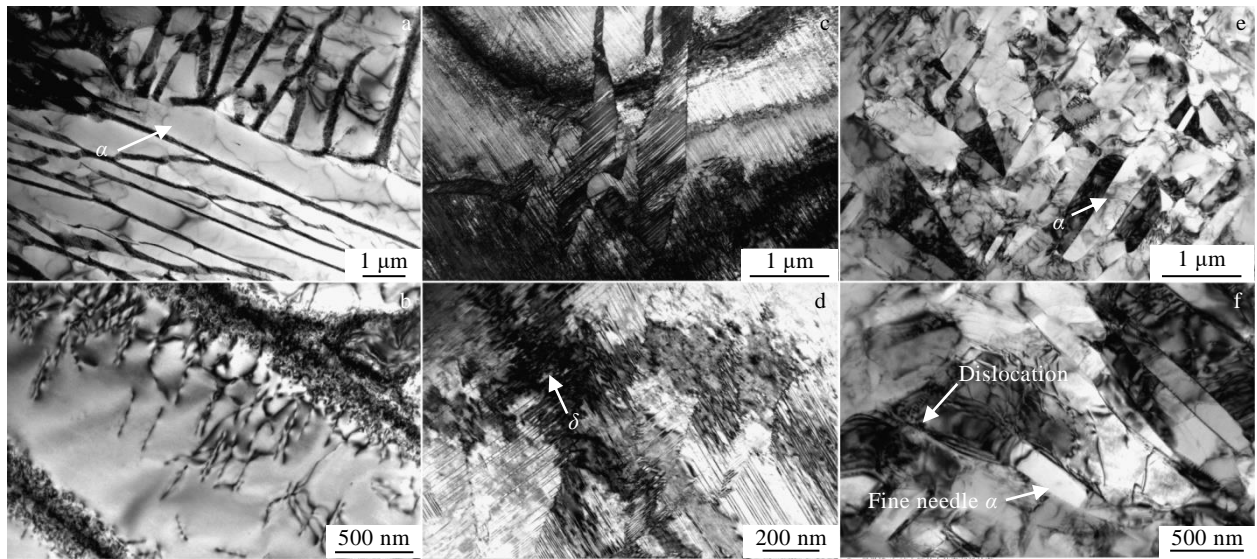


图 5 电弧增材制造 TC4 钛合金及经过 HVC 氢化处理后的 TEM 显微组织

Fig.5 TEM microstructures of WAAM TC4 titanium alloy after HVC hydrogen treatment: (a, b) original sample; (c, d) after quenching; (e, f) after aging and dehydrogenation

的细化，且经过 HVC 氢化处理后的钛合金中存在大量的位错结构，如图 5e 和 5f 所示。

2.3 置氢 TC4 钛合金拉伸性能及断口形貌分析

图 6 为电弧增材制造、置氢和 HVC 氢化处理后的 TC4 钛合金拉伸曲线。从图 6 中可以看出，直接置氢处理后钛合金组织中因有氢化物的存在，合金塑性大幅度下降。通过 HVC 氢处理后，合金塑性提高，但是与未置氢钛合金相比，强度有所下降，塑性略有上升，主要原因在于增材制造组织为粗大的 β 柱状晶，氢处理后主要细化了组织中 α 相，0.55% 氢处理过程中产生的 β 相比较少，钛合金组织还是以粗大的 β 柱状晶为主，导致塑性提高不明显。

图 7 为未置氢和置氢 0.55% 的合金经过 HVC 氢化

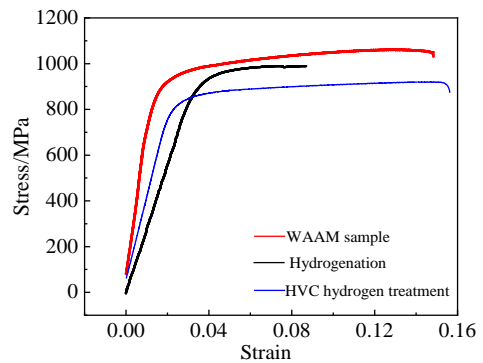


图 6 电弧增材制造 TC4 钛合金、置氢及经过 HVC 氢化处理后的拉伸曲线

Fig.6 Tensile curves of TC4 titanium alloy after arc additive manufacturing, hydrogenation and HVC hydrogen treatment

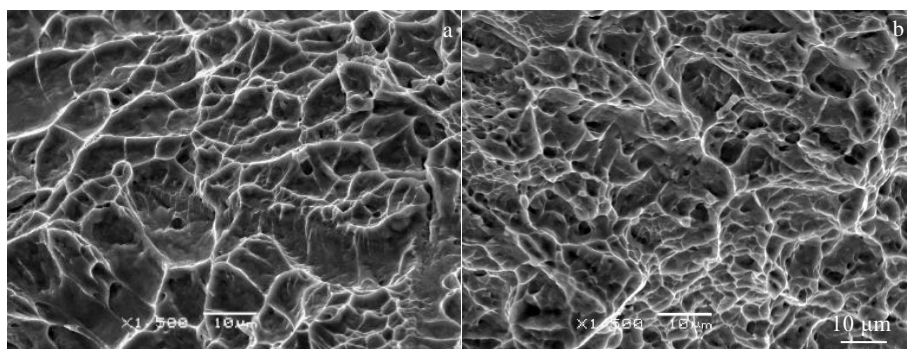


图 7 电弧增材制造 TC4 钛合金及经过 HVC 氢化处理后的拉伸断口形貌

Fig.7 Tensile fracture morphologies of TC4 titanium alloy after WAAM and HVC hydrogen treatment: (a) original sample and (b) sample after HVC hydrogen treatment

处理后的断口形貌。氢处理对电弧打印 TC4 合金的断口形貌影响较大。图 7a 为未置氢的电弧打印的 TC4 合金的断口形貌, 此断口形貌的韧窝较大, 比较深, 呈现出韧性断裂特征, 为塑性断裂。合金内存在缩颈现象, 韧窝分布较为均匀。置氢 TC4 钛合金经过 HVC 氢化处理后, 其断口形貌与未置氢的合金相比较, 更加的细小致密, 说明除氢后合金的断裂模式为韧性断裂, 且塑性优于未置氢合金, 如图 7b 所示。

3 结 论

1) 电弧增材制造技术制备的 TC4 钛合金组织形貌为粗大的柱状 β 晶, 且晶粒内部为片层 α 集束。置氢处理后, 合金的组织得到了细化, 片层 α 集束在氢的作用下, 形成大量的针状组织。

2) TC4 钛合金在 HVC 氢化处理过程中组织发生了较大的变化。首先, 置氢含量为 0.55% (质量分数) 的 TC4 合金在 810 °C 温度下淬火后, 组织中出现了形貌粗大且分布着孪晶的 α'' 马氏体。其次, 在随后的时效除氢过程中, 组织发生 $\alpha'(H) \rightarrow \alpha(H) + \beta(H) + \delta$, $\alpha''(H) \rightarrow \alpha(H) + \beta(H) + \delta$, $\beta_M(H) \rightarrow \alpha(H) + \beta(H) + \delta$, $\beta(H) \rightarrow \alpha$, $\delta \rightarrow \alpha$ 的相转变过程, 合金中粗大的柱状 β 晶并没有得到改善, 但是 β 晶内片层状 α 相集束得到了明显的细化, 除氢后形成大量交错分布的细针状组织。

3) 未置氢的 TC4 合金断口形貌的韧窝较大, 呈现出韧性断裂特征, 且韧窝分布较为均匀; 而经过 HVC 氢化处理后, 其断口形貌与未置氢的合金相比, 组织更加的致密细小。

参考文献 References

- [1] Cui C X, Hu B M, Zhao L C *et al. Materials and Design*[J], 2011, 32: 1684
- [2] Guo Li(郭 鲤), He Weixia(何伟霞), Zhou Peng(周 鹏) *et al. Hot Working Technology*(热加工工艺)[J], 2020, 49(22): 22
- [3] Cheng Juqiang(程巨强), Shi Chao(史 超). *Hot Working Technology*(热加工工艺)[J], 2016, 45(2): 5
- [4] Pramanik A, Littlefair G. *Machining Science and Technology*[J], 2015, 19: 1
- [5] Maciel D T, Filho S L M R, Lauro C H *et al. Int J Adv Manuf Technol*[J], 2015, 79: 779
- [6] Han Shibo(韩世波), Xu Bing(徐 冰), Liao Shanlian(廖善联) *et al. Titanium Industry Progress*(钛工业进展)[J], 2015, 32(3): 35
- [7] Uhlmann E, Kersting R, Klein T B *et al. 15 th Machining Innovations Conference for Aerospace Industry*[C]. Hanover: University of Hanover, 2015: 35
- [8] Huang Weidong(黄卫东), Lin Xin(林 鑫). *Materials China*(中国材料进展)[J], 2010, 29(6): 12
- [9] Li Dichen(李涤尘), He Jiankang(贺健康), Tian Xiaoyong(田小永) *et al. Journal of Mechanical Engineering*(机械工程学报)[J], 2013, 49(6): 129
- [10] Wang J, Xin L N, Li J Q *et al Materials Science & Engineering A*[J], 2019, 754: 735
- [11] Nagamatsu H, Sasahara H, Mitsutake Y *et al. Additive Manufacturing*[J], 2020, 31: 100 896
- [12] Hooper P A. *Additive Manufacturing*[J], 2018, 22: 548
- [13] Qian L, Mei J, Liang J *et al. Materials Science and Technology*[J], 2005, 21(5): 597
- [14] Sallica-Leva E, Jardini A L, Fogagnolo J B. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*[J], 2013, 26: 98
- [15] Cepeda-Jiménez C M, Potenza F, Magalini E *et al. Materials Characterization*[J], 2020, 163: 110 238
- [16] Zhang P L, Jia Z Y, Yan H *et al. Journal of Central South University*[J], 2021, 28: 1100
- [17] Senkov O N, Froes F H. *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 1999, 24: 565
- [18] 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
- [19] Li X F, Chen X, Li B Y *et al. Materials Characterization*[J], 2019, 157: 109 919
- [20] Sun Zhonggang(孙中刚), Wang Yaoqi(王耀奇), Li Xiaohua(李晓华) *et al. Chinese Journal of Rare Metals*(稀有金属)[J], 2009, 33 (5): 657
- [21] Kerr W R. *Metallurgical Transactions A*[J], 1981, 16A: 1077
- [22] Antonysamy A A, Meyer J, Prangnell P B *et al. Materials Characterization*[J], 2013, 84: 153
- [23] Wang J, Lin X, Li J Q *et al. Materials Science & Engineering A*[J], 2020, 722: 138 703
- [24] Sun Z G, Zhou W L, Hou H L. *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2009, 34: 1971
- [25] Zong Y X, Wu K Y. *Materials Science & Engineering A*[J], 2017, 703: 430
- [26] Qazi J I, Senkov O N, Rahim J *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2003, 359: 137
- [27] Ivasishin O M, Ustinov A I, Skorodzievskii V S *et al. Scripta Materialia*[J], 1997, 37(6): 883

Influence of 0.55wt% Hydrogenation on the Microstructure of TC4 Titanium Alloy by Wire Arc Additive Manufacturing

Chen Xiaolong^{1,2}, Dai Guoqing¹, Sun Zhonggang¹, Guo Yanhua¹, Chang Hui¹, Zhou Lian¹

(1. College of Materials Science and Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 210009, China)

(2. SHANGI Institute for Advanced Materials (Nanjing) Co., Ltd, Nanjing 210038, China)

Abstract: The evolution of the microstructure of the wire arc additive manufactured TC4 titanium alloy with a hydrogen content of 0.55wt% after HVC hydrogen treatment was studied. The results show that the microstructure of TC4 titanium alloy produced by wire arc additive manufacturing technology is coarse columnar β crystals, and the inside of the crystal grains is lamellar α clusters. After the hydrogenation treatment, due to the diffusion of hydrogen and the effect of the grain boundary corrosion, the inner layer of the β crystal becomes smaller and the hydride is produced. Subsequently, the hydrogenated titanium alloy was quenched at 810 °C, and α' , α'' and metastable phase β_M are formed in the structure. In the process of aging and hydrogen removal, with the decomposition of martensite, metastable phase and hydride, the lamellar α grains in the columnar β crystals are significantly refined, forming a staggered fine needle-like microstructure.

Key words: TC4 titanium alloy; wire arc additive manufacturing; hydrogenation treatment; microstructure evolution

Corresponding author: Sun Zhonggang, Ph. D., Professor, College of Materials Science and Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 210009, P. R. China, Tel: 0086-25-58780487, E-mail: sunzgg@njtech.edu.cn