

Study on the Effect of Hot Hydrogen Treatment on the Microstructure and Properties of Two Phase and β - Titanium Alloy Processing

Hao Liang

AVIC Shenyang Liming Aero Engine Co., Ltd. Shaft Factory, Shenyang, Liaoning, 110000, China

Abstract

Titanium alloys have excellent mechanical properties, corrosion resistance, and high temperature stability, and play an important role in aerospace, medical equipment, chemical equipment, automotive manufacturing, and other fields. Among them, duplex titanium and beta titanium alloys have attracted widespread attention due to their excellent comprehensive properties. However, titanium alloys commonly suffer from problems such as coarse grain size and uneven microstructure during the preparation process, which severely limits their performance and application scope. Hot hydrogen treatment is an emerging heat treatment technology that provides new ideas for solving the above problems. By utilizing the reversible alloying effect of hydrogen, hot hydrogen treatment can significantly refine the grain size, improve the microstructure, and enhance the processing and service performance of titanium alloys, with broad application prospects.

Keywords

Hot hydrogen treatment; Two phase titanium alloy; Beta titanium alloy

热氢处理对两相及 β 钛合金加工组织和性能影响的研究

梁昊

中国航发沈阳黎明航空发动机有限责任公司盘轴厂, 中国 · 辽宁 沈阳 110000

摘要

钛合金具有优异的机械性能、耐腐蚀性及高温稳定性, 在航空航天、医疗器械、化工装备、汽车制造等领域发挥着重要作用, 其中双相钛和 β 钛合金由于其优异的综合性能受到人们的广泛关注。然而钛合金在制备过程中普遍存在晶粒粗大和微观结构不均匀的难题, 严重限制了其性能发挥及应用范围的拓展。热氢处理是一种新兴的热处理技术, 为解决上述难题提供了新思路, 利用氢可逆合金化效应, 热氢处理可显著细化钛合金晶粒, 改善组织结构, 提高其加工性能与服役性能, 有广阔的应用前景。

关键词

热氢处理; 两相钛合金; β 钛合金

1 引言

随着科学技术的进步, 工业水平的不断提高, 对钛合金的性能提出了更高的要求。传统热处理工艺虽可对钛合金进行一定程度的改善, 但往往有其局限性, 难以满足高端应用的需要^[1]。热氢处理技术由于其独特的优点, 使其成为可能, 不仅可为钛合金性能优化提供理论基础, 还可为钛合金性能提升与成本控制提供新思路。

2 热氢处理的原理及工艺

2.1 热氢处理原理

2.1.1 氢致塑性与相变

氢在钛合金中具有很高的固溶度, 特别是 β 相, 氢可

显著降低 β 相变温度, 拓宽 α 和 β 相区的温区, 促进 α 相变。这一相变不仅改变了钛合金的微观结构, 而且显著降低了其变形抗力和热加工塑性^[2]。

2.1.2 氢化物的生成和分解

氢化物的生成和分解是影响氢处理效果的重要因素, 氢化物在晶界、位错中优先富集, 并逐步向晶内弥散, 达到细化晶粒的目的。真空脱氢时, 氢原子发生分解, 使基体中的畸变能转化成单空位, 促进再结晶。

2.2 热氢处理技术

热氢处理过程分为两个阶段: 置氢处理和脱氢处理。

2.2.1 放氢工艺

置氢处理是向钛合金中注入氢的工艺, 通常在较高的温度下进行, 该工艺的基本流程如下: 在准备工作中, 将钛合金工件置于真空炉内, 抽真空, 除去空气及其他杂质。之后将氢气填充到熔炉中, 将氢气控制在 0.1MPa (1bar),

【作者简介】梁昊 (1994-), 男, 满族, 中国辽宁抚顺人, 本科, 工程师, 从事机械加工研究。

然后慢慢加热到预定的置氢温度，置氢温度通常选为低于合金 β 转化温度 $200^{\circ}\text{C}\sim 400^{\circ}\text{C}$ 。在置氢温度下保温一段时间，以便氢在合金中充分扩散，保温时间是由工件截面的最大厚度决定的，保温结束后，炉内冷却至低于 100°C ，然后将工件从炉内取出。

2.2.2 脱氢处理

脱氢处理是一种从合金中除去氢的方法，该工艺的基本流程如下：先将经置氢处理的钛合金工件置于真空炉内进行真空处理，使其达到高真空状态^[9]。慢慢加热到预定的脱氢温度，一般选为 630°C 左右，在此温度下保温一定时间，氢就会分解，氢就会从合金中脱离出来。工件经保温处理后，可采用空冷或炉冷法进行冷却，空冷可加速冷却，降低再吸氢的可能。

3 热氢处理对两相及 β 钛合金组织和性能的影响

3.1 对两相钛合金组织和性能的影响

3.1.1 组织结构变化

热氢处理对两相钛合金的组织结构变化有很大影响，如TC21双相钛合金，其组织结构以 α 相和 β 相为主。氢作为一种强 β 稳定化元素，经氢处理后进入钛合金基体，显著改变了钛合金的物相组成。随着渗氢温度的提高、渗氢时间的延长，钛合金中氢量增加， β 相增多， α 相减少。例如在 750°C 下8h渗氢后，钛合金中的氢含量达到饱和，此时 β 相数目明显增多， α 相变得细小且不连续。而且在渗氢过程中氢化物会在晶界、位错等缺陷处易形核和生长，具有更高的能量，有利于氢的稳定存在。当氢化物在晶界、位错处富集时，会对晶界或位错起到钉扎的功效，限制晶界、位错运动，使晶粒变细。此外，氢化物在晶粒内部的扩散对晶粒细化起到了促进作用。在真空条件下，氢化物会逐渐分解，产生的畸变能加速再结晶，使微观组织更均匀。

3.1.2 力学性能

双相钛合金经热氢处理后，其力学性能有明显变化，首先双相钛合金经热氢处理后，其变形阻力明显降低，热加工塑性得到改善，这主要是由于氢促进了 α - β 相的转变，使其更易于塑变。同时氢化物的生成与分解还能促进亚晶的生成与再结晶，从而进一步提高合金的塑性。通过对渗氢温度、渗氢时间、脱氢温度等工艺参数的优化，可使其强韧性得到进一步提高。以TC21钛合金为例，通过优化热氢处理，其拉伸强度和疲劳强度分别提高20%和30%左右。热氢处理可以细化晶粒，减小组织缺陷，减少应力集中，提高强韧性能，而且氢也使合金的断裂韧性得到提高，在较大应力条件下较不易发生脆断。

3.1.3 微观机制分析

双相钛合金的热氢处理机理涉及多方面，其中氢可以降低 β 相的转变温度，拓宽 α + β 相区的温度区间，这使合

金在低温条件下可以生成更多的 β 相，改变了合金的相组成及微观结构。其次，氢化物的生成和分解对热氢处理有重要影响，氢化物的生成有利于亚晶的形成与再结晶，有利于细化晶粒，提高组织均匀性，而且脱氢过程中氢的分解产生的畸变能对再结晶起到促进作用。此外，氢还会弱化钛原子间的结合，降低原子间的结合能，使其弹性模量下降。在外力的作用下，合金更易发生塑性变形，从而改善其加工性能。当氢原子进入钛原子间隙位置时，将发生局域膨胀，引起晶格畸变，增加变形能，进而影响材料的力学性能。

3.2 对 β 钛合金组织和性能的影响

3.2.1 组织结构变化

热氢处理对 β 钛合金的组织结构变化也有很大影响，如TB8 β 钛合金，其组织结构以 β 相为主，氢作为强 β 稳定化元素，经渗氢处理后进入钛合金基体，显著改变了钛合金的物相组成及微观结构。渗氢过程中，温度和时间的增加会使钛合金中的氢含量逐渐增加，进而增强 β 相的稳定性。在渗氢过程中，氢优先在晶界、位错等缺陷处形核、生长，钉扎晶界/位错，限制晶界迁移及位错运动，达到细化晶粒的目的。同时氢的引入也促使合金元素在基体中的再分布，使合金的微观结构更为均匀。结果表明在真空条件下，氢原子在真空环境中逐渐分解，产生的畸变能加速再结晶，使微观组织更均匀。

3.2.2 力学性能变化

热氢处理显著影响 β 钛合金的力学性能，热氢处理可以显著降低 β 钛合金的变形抗力，改善其热加工塑性，这主要是由于氢的引入增加了 β 相的稳定性，使其更易于塑性变形。同时氢化物的生成与分解还能促进亚晶的生成与再结晶，从而进一步提高合金的塑性。通过对渗氢温度、渗氢时间、脱氢温度等工艺参数的优化，使其强韧性得到进一步提高。以TB8钛合金为例，采用最佳热氢处理工艺，其拉伸强度和疲劳强度分别提高15%和25%。热氢处理可以细化晶粒，减小组织缺陷，减少应力集中，提高强韧性能，而且氢也使合金的断裂韧性得到提高，在较大应力条件下较不易发生脆断。

3.2.3 微观机制分析

热氢作用下 β 钛合金组织与性能的作用机理是多方面的，氢可以提高 β 相的稳定性，使其具有更高的高温塑性变形能力。同时渗氢过程中氢的生成与分解可加速亚晶的生成与再结晶，有助于细化晶粒，提高组织均匀性。其次氢的引入促进了合金元素在基体中的再分配，使合金的微观结构更为均匀，氢的引入改变了合金的物相组成及微观结构，使其溶解度发生改变，促进合金元素再分配。而且脱氢过程中氢分解产生的畸变能进一步加速再结晶，使合金的微观结构更均匀。此外，氢还会弱化钛原子间的结合，降低原子间的结合能，使其弹性模量下降，在外力的作用下，合金更易发生塑性变形，从而改善其加工性能。当氢原子进入钛原子间隙

位置时,将发生局域膨胀,引起晶格畸变,增加变形能,进而影响材料的力学性能。

4 热氢处理技术的未来改进措施

4.1 氢含量的精确控制

氢含量的精准调控是热氢处理工艺中的核心问题之一,氢是钛合金中的过渡合金元素,其含量对钛合金的组织与性能有重要影响。过高或过低都会降低钛合金的性能,例如高氢量会使钛合金产生氢脆现象,使材料的力学性能下降;但氢含量过低时,氢致塑性作用不能充分发挥,影响钛合金加工性能,因此实现对钛合金中氢含量的精确调控是改善其性能的关键。

在具体实施过程中,可采用理论分析与实验相结合的方法,建立氢浓度与渗氢温度、渗氢时间、氢压力及钛合金种类及成分间的数学关系模型。该模型可以准确地预测不同工艺条件下钛合金中氢含量,为优化工艺参数提供理论基础。基于渗氢模型,对渗氢工艺参数进行优化,实现渗氢过程中氢含量的精确控制,具体措施包括:选择渗氢温度:根据钛合金的种类及成分,选用适当的渗氢温度。一般情况下,渗氢温度越高,氢在钛合金内的扩散越快,而过高的渗氢温度又会使钛合金晶粒长大,组织变粗。因此必须将渗氢温度控制在一定的范围内,同时保证氢的扩散速率。并采用含氢量控制模型,对不同渗氢时间下钛合金的含氢量进行预测,并对渗氢时间进行优化,一般情况下,随着渗氢时间的延长,钛合金的氢含量会增加,但是过久会出现氢脆现象。因此在保证氢含量的前提下,必须将渗氢时间控制在一定的范围之内。钛合金中氢含量是通过调整氢气压力来控制的,氢压力越大,氢在钛合金中溶解度越高,扩散速度越快,而过高的氢压则会加剧氢脆,因此需将氢压控制在某一范围内,同时保证氢的扩散速度。以 TC21 钛合金热氢处理为例,试验结果表明,当渗氢温度 750℃,氢渗透 8h,氢气压力 0.5MPa 时,TC21 钛合金中氢含量可达饱和,无氢脆现象发生。此外,还可引进在线监控技术,即在渗氢过程中引入在线监控技术,实现对钛合金内部氢含量的实时监控,采用在线监测技术,可对渗氢工艺参数进行实时调整,保证氢含量的准确控制。在具体实施过程中,可利用电化学氢气传感器、红外光谱仪等在线监测装置,实时监控钛合金的含氢量,当氢量达到预定值后,自动停止渗氢,保证氢量的准确控制。

4.2 除氢工艺的优化

脱氢过程是热氢处理工艺中的又一重要环节,渗氢完成后,为保证钛合金的安全使用浓度,必须除去氢。脱氢效率对钛合金性能及成本有很大的影响,传统的脱氢方法主要是在真空环境下进行,即在高温真空环境下使氢逃逸,然而传统脱氢技术存在效率低和耗时长等不足,需进一步优化。

提高脱氢温度可以加快脱氢过程,但是过高的脱氢温度会使钛合金晶粒长大,组织变粗,因此需要将脱氢温度控制在某一范围内,同时保证脱氢效率。

在具体实施过程中,可根据钛合金的种类及成分,选用适当的脱氢温度,以 TC21 钛合金脱氢为例,可将脱氢温度定为 800℃,试验结果表明 800℃脱氢 12 小时后,钛合金中氢含量可降至低于安全使用浓度。而且还应优化真空条件,使氢气从钛合金中逸出,真空度越高,氢气逸出速率越快,但过高的真空度会增加设备成本,因此需要将真空控制在一定的范围内,同时保证除氢效率。在具体实施过程中,可使用高真空泵组或分子泵等高效率的真空装置以提高真空度,例如对 TC21 钛合金进行脱氢处理时,真空可被控制为低于 10^{-4} 帕,试验结果表明在真空度为 10^{-4} Pa 的条件下,12 小时脱氢可使钛合金中的氢含量降至低于安全使用浓度。此外还可引进催化脱氢技术,提高钛合金内部氢气的释放速度,催化脱氢技术利用钛合金表面活性,降低氢气逃逸激活能,提高脱氢效率。具体而言,可选用适当的催化剂,在钛合金表面涂覆或放入脱氢装置,以 TC21 钛合金脱氢为例,可选用贵金属如钯 (Pd) 或铂 (Pt) 作催化剂,试验结果表明采用催化脱氢技术可使脱氢时间缩短至约 6 小时,氢气含量可降至安全使用浓度以下。为进一步提高脱氢效率,可采用多级脱氢技术,多级脱氢过程是指通过改变脱氢温度、真空度、催化剂等参数来加速脱氢过程。在具体实施过程中,可针对不同类型、不同成分的钛合金进行分步脱氢处理。以 TC21 钛合金脱氢为例,可采取两步脱氢的方法,第一个步骤是在 700℃左右的低温下进行初步脱氢,除去大部分的氢气;第二步采用高温 (800℃) 深度脱氢,使氢气浓度降至低于安全使用浓度。

5 结语

热氢处理是一种先进的热处理方法,可显著改善钛合金两相及 β 钛合金的组织与性能,具有广泛的应用前景。随着热氢处理技术的不断完善与完善,该技术有望在钛合金加工领域得到更广泛的应用,为提高钛合金性能、降低成本提供强有力的支撑。同时未来还需促进钛合金在高端领域的应用,为产业发展与科技进步做出重要贡献。

参考文献

- [1] 张宏伟,刘京程,张天刚,王依.TC4、TB6、TC17合金的储氢性能及微观组织研究[J].材料与冶金学报,1-15.
- [2] 王同,陆文林,李勍,杜春辉,陈旭阳,薛丹若.热氢处理炉真空加热温度场数值模拟与分析[J].金属热处理,2021,46(02):209-212.
- [3] 乔达,卞祥德,付经伦,丁林超,王同,陆文林.大型航空构件专用热氢处理炉流-热-固耦合仿真分析[J].金属热处理,2021,46(01):214-219.