

DOI: 10.7652/xjtuxb201903016

置氢改性钛合金扩散连接机理研究

成小乐^{1,2}, 周思君¹, 符寒光¹, 赵冰³, 白秉哲³, 牛勇²

(1. 西安工程大学机电工程学院, 710048, 西安; 2. 金属挤压与锻造装备技术国家重点实验室, 710032, 西安;
3. 清华大学材料科学与工程系, 100084, 北京)

摘要: 利用置氢技术改善 TC4 钛合金的扩散连接性, 优化扩散连接工艺参数。在 Gleeble1500D 热模拟机上, 采用固态置氢技术进行了不同氢含量的置氢 TC4 钛合金的真空扩散连接试验; 采用扫描电镜对界面孔洞弥合率和界面组织形貌进行了分析。结果表明: 由于氢的扩散系数大, 可显著提高置氢 TC4 钛合金的扩散系数, 降低 $\alpha+\beta\rightarrow\beta$ 相转变温度, 稳定合金中 β 相, 促进晶界扩散, 提高晶界活性, 使材料热加工变形得到改善; 当置氢钛合金中氢的质量分数为 0.25%、扩散连接温度为 840℃、压力为 15 MPa、保温时间为 60 min 时, 界面结合良好, 此时焊接区无扩散孔洞, 钛合金基体组织仍为等轴 $\alpha+\beta$ 双相组织, 且晶粒无明显长大。

关键词: 置氢 TC4 钛合金; 扩散连接; 扩散激活能; 孔洞弥合率

中图分类号: TB31 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-987X(2019)03-0111-06

The Diffusion Bonding Mechanism of Hydrogenated Titanium Alloy

CHENG Xiaole^{1,2}, ZHOU Sijun¹, FU Hanguang¹, ZHAO Bing³, BAI Bingzhe³, NIU Yong²

(1. School of Mechanical and Electrical Engineering, Xi'an Polytechnic University, Xi'an 710048, China;
2. State Key Laboratory of Metal Extrusion and Forging Equipment Technology, Xi'an 710032, China;
3. Department of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: The diffusion bonding of TC4 titanium alloy was improved by using hydrogenation technology, and the diffusion bonding process parameters were optimized. Vacuum diffusion bonding experiments of hydrogenated TC4 titanium alloy with different hydrogen content were carried out on the Gleeble1500D thermal simulator using the solid-state hydrogenation technology. Scanning electron microscopy was used to analyze the interface void-filling rate and interface morphology. The results show that the diffusion coefficient of hydrogen can significantly increase the diffusion coefficient of the hydrogenated TC4 titanium alloy, lower the $\alpha+\beta\rightarrow\beta$ transition temperature, stabilize the β phase in the alloy, and promote the diffusion of grain boundaries. The grain boundary activity was enhanced, thereby the material's hot working deformation was improved. When the hydrogen content of the hydrogenated titanium alloy was 0.25%, the diffusion bonding temperature was 840℃, the pressure was 15 MPa, and the holding time was 60 min, the interface was well bonded, where there was no diffusion holes in the weld zone, the titanium alloy matrix structure was still equiaxed $\alpha+\beta$ two-phase structure, and the crystal grains did not grow significantly.

收稿日期: 2018-09-17。 作者简介: 成小乐(1976—),男,博士后,教授,硕士生导师。 基金项目: 国家重点基础研究发展计划资助项目(2012CB724303);陕西省重点研发计划资助项目(2018GY-130);西安市科技计划资助项目(2017074CG/RC037(XAGC007));2018 年度西安工程大学研究生创新基金资助项目(CHX201855)。

网络出版时间: 2018-11-30 网络出版地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/61.1069.T.20181128.1144.002.html>

Keywords: hydrogenated TC4 titanium alloy; diffusion bonding; diffusion activation energy; void-filling rate

钛合金虽然具有优异的力学性能及化学性能^[1-2],但塑性低、极限变形率低、变形抗力大、易回弹等缺点极大地限制了钛合金热加工工艺的应用。国内外学者对影响钛合金塑性的因素进行了大量研究^[3-5],发现当钛合金中加入适量的氢,可有效改善钛合金的热加工性能^[6-9],例如为增加钛合金的延展性,降低流变应力,将少量的氢加入到 α 和 $\alpha+\beta$ 钛合金中可大幅度提高其超塑性成型的能力^[10-11]。这是由于氢可以降低 $\alpha+\beta\rightarrow\beta$ 相转变温度约100~150℃^[12-13],提高延展性较好的 β 相数量,使原来 α 相为主的钛合金变成双相,应变速率也能提高一个数量级,约为 $10^{-3}\sim 10^{-2}\text{ s}^{-1}$ ^[14]。但是,塑性成形过程中材料在高温下保持较长的时间容易发生氧化,使力学性能降低,生产效率低下^[15]。采用扩散连接技术不仅可以实现高效化、低成本,而且能制备复杂结构钛合金制品,是有效填补塑性成形工艺不足的方法之一。本文利用置氢来改善 TC4 钛合金的扩散连接性,观察了置氢量对扩散连接性能的影响,并探讨了氢促进扩散连接的作用机理。

1 试验材料及方法

1.1 置氢试验

试验所使用的置氢 TC4(Ti6-Al4V)钛合金材料均由中国北京航空制造工程研究所提供。该研究所采用固态置氢试验方法,利用置管式氢处理炉在750℃下置氢,保温,再空冷到室温,得到了氢质量分数 $w(\text{H})$ 分别为0、0.15%、0.25%、0.35%和0.5%的置氢 TC4 钛合金(晶粒尺寸为5 μm)。本文在相同扩散连接温度条件下,观察了不同置氢量的 TC4 钛合金微观组织形貌的变化规律。

1.2 置氢 TC4 钛合金扩散连接

考虑到真空扩散连接时氢的逃逸对试验的影响,首先对试样的待焊接表面进行清洗,使用丙酮进行脱脂除去试样表面的油污,接着用 HF、HNO₃ 溶液进行酸洗和碱液中和,利用超声波清洗去除表面氧化膜和残留酸洗痕迹,最后用蒸馏水洗涤后吹干。

在 Gleeble1500D 热/力模拟试验机上采用电阻加热方式对各置氢量 TC4 钛合金进行扩散连接试验,其过程为:装样→抽真空至6 mPa→以10℃/s的速率升温至连接温度→保温→以10℃/min的速度冷却至室温。

1.3 显微组织观察

对置氢 TC4 钛合金进行扫描电镜(SEM)微观组织形貌观察,分析生成相。SEM 使用加速电压为20 kV 的 JSM-6460LV,采用 Kroll 腐蚀剂 HF-HNO₃-H₂O(质量比为10:5:85)对试样进行腐蚀。

采用 Image-Pro Plus 软件对扩散连接界面 SEM 图进行分析,得到界面孔洞弥合率,检测扩散连接后的界面结合性。

500℃下氢在 α 和 β 相中的扩散系数采用下式^[16]计算

$$D_{\alpha-\text{H}} = 1.8 \times 10^{-6} \exp\left(-\frac{6320}{T}\right) \quad (1)$$

$$D_{\beta-\text{H}} = 1.95 \times 10^{-7} \exp\left(-\frac{3342}{T}\right) \quad (2)$$

式中: $T=500\text{℃}$; $D_{\alpha-\text{H}}$ 、 $D_{\beta-\text{H}}$ 分别为氢在钛合金 α 相和 β 相中的扩散系数。

2 结果及讨论

2.1 置氢量与孔洞弥合率的关系

由于 TC4 钛合金 β 相稳定化系数($K_\beta=0.27$)较低,若要使置氢 TC4 钛合金扩散连接后 β 相稳定地保留至室温,扩散连接温度需要在 $\alpha+\beta$ 两相区且尽可能接近相变点温度,这样也可避免脆性相氢化钛 TiH₂(δ 相)的析出。根据图1所示的 Ti6-Al-4V-H 的相图^[17]可知, $w(\text{H})=0.5\%$ 的 TC4 钛合金 β 相转变温度由980℃降至805℃^[18]。为了更好地研究置氢钛合金扩散连接过程中相的转变及微观结构的变化,选取棒材的连接温度为750℃和840℃。

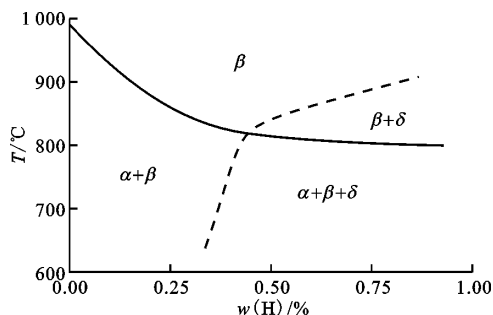
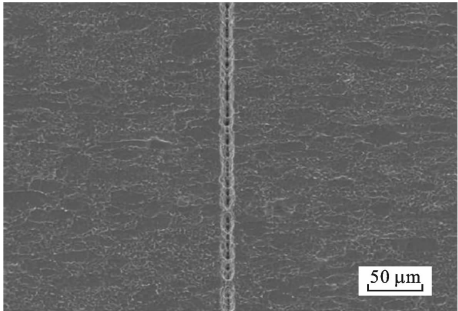


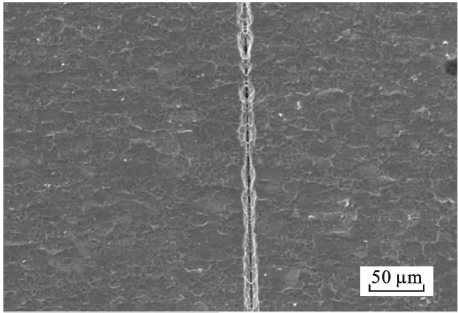
图1 Ti6-Al-4V-H 的相图

图2所示为棒材在连接温度750℃、压力5 MPa、保温时间10 min时不同置氢量的 TC4 钛合金扩散连接的界面组织形貌,观察到扩散连接的界面处以贯穿式孔洞为主,连接区域较少,其扩散连接

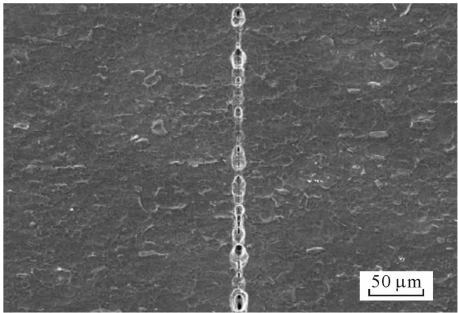
性能的好坏可以通过连接界面孔洞的数量及形状来判断。如图 2b~2d 所示,随置氢量 $w(H)$ 的增加,连接界面孔洞的数量及形状逐渐减少、变小,增加了孔洞弥合率(如图 3 所示),使扩散连接的界面结合性增强。这是由于氢的加入使扩散系数($D_{\alpha-H} = 5.7 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$, $D_{\beta-H} = 2.6 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$)与同温度下 Ti 在 α 和 β 相中的自扩散系数相比增加了 10^9 倍,扩散能力增强,有效降低了流变应力和变形温度^[19],并可细化组织,提高晶界迁移扩散率,从而发生晶粒转动与晶界滑动,有利于接触界面局部接触点的蠕、塑性变形,同时还能提供更多的晶界,故界面孔洞弥合率增加。虽然置氢对 TC4 钛合金焊接性能有很明显的改善作用,但连接效果不理想。对比图 2d 和 2e 还发现,置氢量并非越高越好,存在一个峰值。



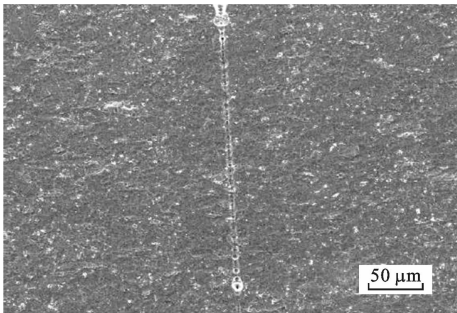
(a) $w(H) = 0$



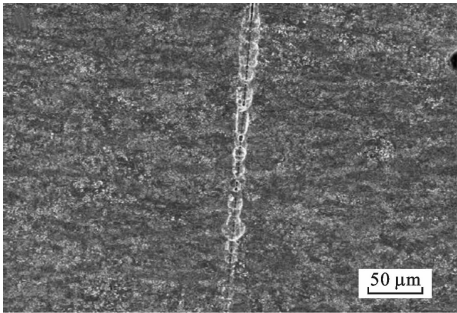
(b) $w(H) = 0.15\%$



(c) $w(H) = 0.25\%$



(d) $w(H) = 0.35\%$



(e) $w(H) = 0.5\%$

图 2 保温 10 min 时置氢 TC4 钛合金扩散连接 SEM 图

将不同扩散连接温度、压力及时间的置氢钛合金扩散连接孔洞弥合率进行对比发现(如图 3 所示),连接温度的提高和压力的增大有效地提高了界面孔洞弥合率,这是由于加热温度的微小变化会使氢扩散速度产生较大的变化。在一定的温度范围内,温度越高扩散系数越大,在界面相互扩散更加充分,所获得的结合界面强度越高。当 $w(H) = 0.25\%$ 时,在 $840\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 15 MPa 下扩散连接 60 min 的 TC4 钛合金无孔洞,效果最好,但高温、高压持续时间太长,对扩散接头质量起不到进一步的提高作用,反而会使母材的 β 晶粒长大。

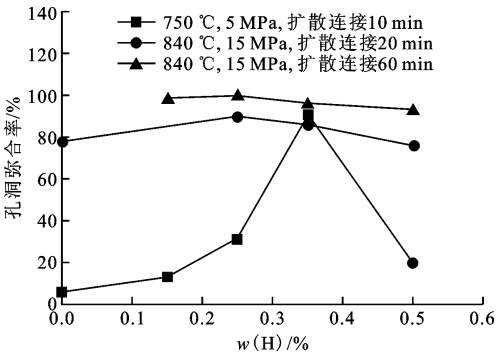
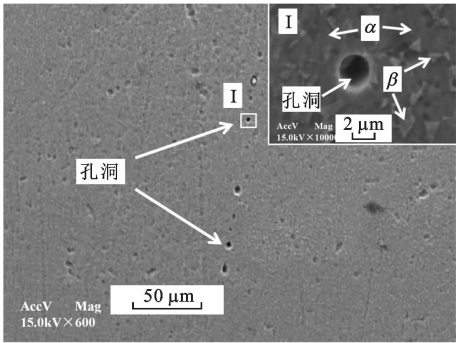


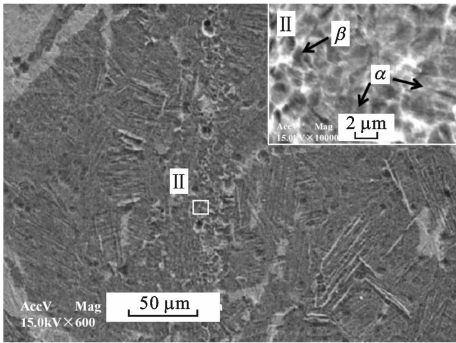
图 3 置氢量与孔洞弥合率的关系

2.2 置氢钛合金扩散连接机理

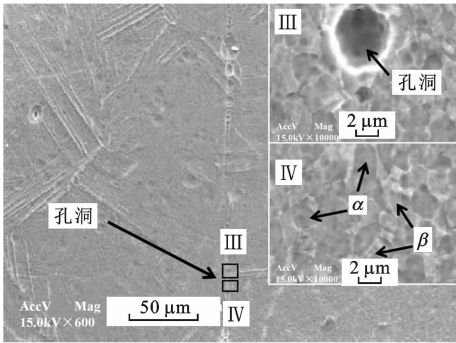
图 4 为不同置氢量的 TC4 钛合金在连接温度 $840\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、压力 15 MPa 、保温 20 min 时的扩散连接界



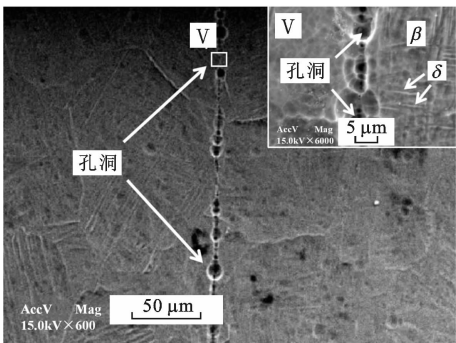
(a) $w(H)=0$



(b) $w(H)=0.25\%$



(c) $w(H)=0.35\%$



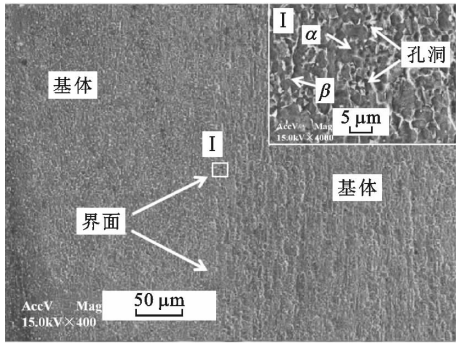
(d) $w(H)=0.5\%$

图 4 保温 2 min 时置氢 TC4 钛合金扩散连接 SEM 图

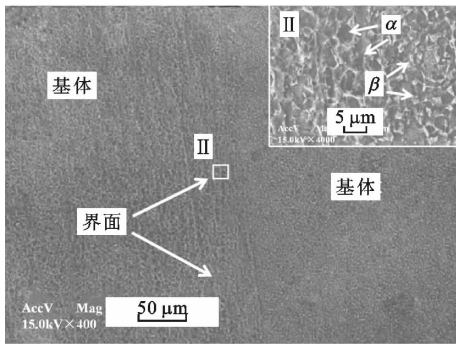
面组织形貌。在图 4a~4c 中,TC4 钛合金基本保持了原始的等轴 $\alpha+\beta$ 双相组织,且除孔洞以外焊接区的组织形貌和基体一致,很难区分焊接区和基体区。

在图 4b、4c 中观察到 β 相明显长大且数目增多,这是由于氢是 β 相稳定元素,可降低 $\alpha+\beta\rightarrow\beta$ 相转变温度,稳定 β 相。在图 4d 中, $\alpha+\beta\rightarrow\beta$ 相转变温度降低为 805 $^{\circ}\text{C}$,此时 α 相完全转变为 β 相,但是 β 相的过度生长导致晶粒粗大化,等轴性消失,造成晶粒转动、晶界滑移等超塑变形过程的困难,同时有较多的脆性相 δ 相(FCC 晶体结构)析出,削弱了连接界面的力学性能^[20]。

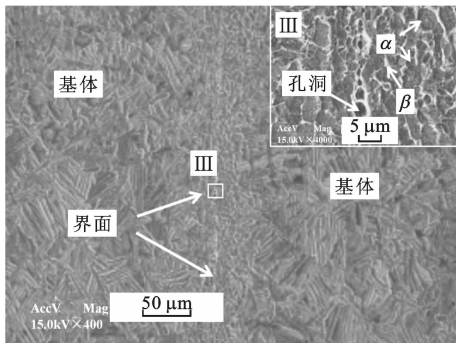
图 5 为不同置氢量的 TC4 钛合金在连接温度 840 $^{\circ}\text{C}$ 、压力 15 MPa、保温 60 min 时的扩散连接界面组织形貌。与图 3 中相同置氢量下相比,除孔洞弥合率增加和 δ 相的析出,图 5c、图 5d 中 β 相的增长更加剧烈,出现了大量片层组织($\alpha+\beta$ 双相)和板



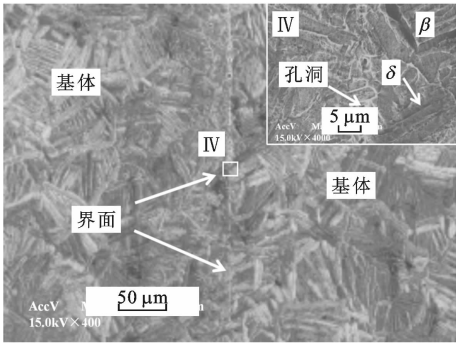
(a) $w(H)=0.15\%$



(b) $w(H)=0.25\%$



(c) $w(H)=0.35\%$

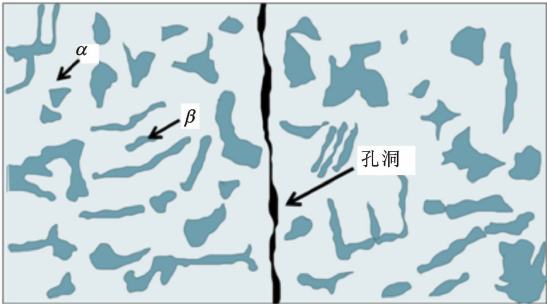


(d) $w(H)=0.5\%$

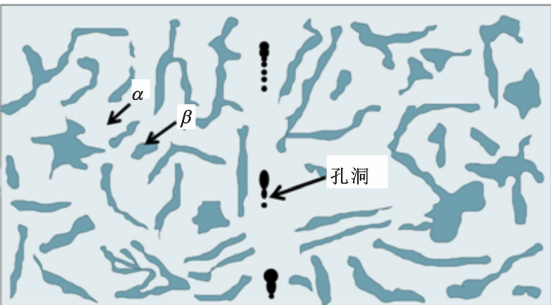
图 5 保温 60 min 时置氢 TC4 钛合金扩散连接 SEM 图

条状组织(马氏体 α'),焊缝区由细小的类似等轴晶粒和越过焊缝生长的带状晶组成。

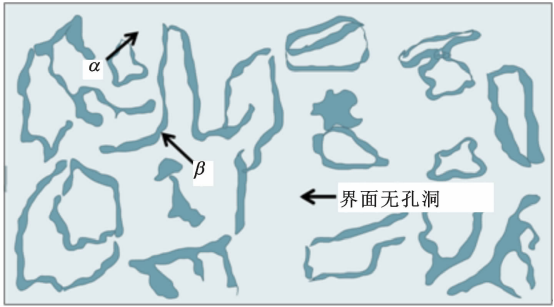
综上所述, $w(H)=0.25\%$ 的置氢 TC4 钛合金的扩散连接机理大致可分为 3 个阶段(如图 6 所示):①在室温时,置氢 TC4 钛合金为等轴 $\alpha+\beta$ 双相组织,同时连接表面处于紧密接触状态;②在扩散连接的过程中原子间的相互作用形成原子结合,由于氢是 β 相稳定元素,可降低 $\alpha+\beta\rightarrow\beta$ 相转变温度, β 相长大且数量增多,但界面孔洞未完全闭合;③置氢 TC4 钛合金仍基本保持了原始的等轴 $\alpha+\beta$ 双相组织, α 相逐渐球化, β 相的转化和稳定使其形成了网状连接,且越过焊缝区生长,连接界面的孔洞逐渐闭合直至孔洞完全消失,同时扩散连接中无脆性相 δ 新相生成,保证了材料的强度。



(a)物理接触



(b)扩散



(c)界面和孔洞消失

图 6 $w(H)=0.25\%$ 的置氢 TC4 钛合金扩散连接过程示意图

3 结 论

- (1)氢的扩散系数远大于 Ti 在 TC4 钛合金中的自扩散系数,且其在 β 相中的扩散系数比在 α 相中的扩散系数大两个数量级左右,可显著提高置氢 TC4 钛合金的扩散系数。
- (2)置氢可降低 $\alpha+\beta\rightarrow\beta$ 相转变温度,稳定合金中的 β 相,还可促进晶界扩散,提高晶界活性。
- (3)在 $w(H)=0.25\%$ 时扩散连接效果最佳,此时焊接区无扩散孔洞,钛合金组织仍为 $\alpha+\beta$ 双相组织,且晶粒无明显长大。对应的最佳工艺参数为:扩散连接温度 $840\text{ }^{\circ}\text{C}$,压力 15 MPa,保温时间 60 min。

参考文献:

[1] 曾尚武, 江海涛, 赵爱民. TC4 钛合金高温氧化行为 [J]. 稀有金属材料与工程, 2015, 44 (11): 2812-2816.
ZENG Shangwu, JIANG Haitao, ZHAO Aimin. TC4 titanium alloy high-temperature oxidation behavior [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2015, 44 (11): 2812-2816.

[2] 刘婉颖, 朱毅科, 林元华, 等. 热处理对 TC4 钛合金显微组织和力学性能的影响 [J]. 材料导报, 2013, 27 (18): 108-111.
LIU Wanying, ZHU Yike, LIN Yuanhua, et al. Effect of heat treatment on microstructure and mechanical properties of TC4 titanium alloy [J]. Materials Review, 2013, 27(18): 108-111.

[3] ZHAO Z, CHEN J, GUO S, et al. Influence of α/β interface phase on the tensile properties of laser cladding deposited Ti-6Al-4V titanium alloy [J]. Journal of Materials Science & Technology, 2017, 33 (7): 675-681.

[4] WANG Y L, HUI S X, LIU R, et al. Dynamic response and plastic deformation behavior of Ti-5Al-

- 2.5Sn ELI and Ti-8Al-1Mo-1V alloys under high-strain rate [J]. *Rare Metals*, 2014, 33(2): 127-133.
- [5] 董显娟, 鲁世强, 王克鲁, 等. β 转变组织 TA15 钛合金塑性流动失稳行为 [J]. *稀有金属材料与工程*, 2018, 47(5): 1485-1491.
- DONG Xianjuan, LU Shiqiang, WANG Kelu, et al. Plastic flow instability behavior of titanium alloy TA15 with beta-transformation structure [J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2018, 47(5): 1485-1491.
- [6] 袁宝国, 刘大海, 李春峰. 置氢钛合金的除氢研究 [J]. *稀有金属材料与工程*, 2014, 43(9): 2104-2107.
- YUAN Baoguo, LIU Dahai, LI Chunfeng. Study on dehydrogenation of hydrogenated titanium alloy [J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2014, 43(9): 2104-2107.
- [7] 韩玉杰, 王耀奇, 侯红亮, 等. 置氢 TC16 钛合金微观组织与变形行为 [J]. *稀有金属材料与工程*, 2017, 46(s1): 51-55.
- HAN Yujie, WANG Yaoqi, HOU Hongliang, et al. Microstructure and deformation behavior of hydrogenated TC16 titanium alloy [J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2017, 46(s1): 51-55.
- [8] 江训焱, 陈溢平, 王明, 等. 置氢 TC4 钛合金激光焊接接头超塑变形组织均匀性分析 [J]. *焊接学报*, 2017, 38(8): 28-32.
- JIANG Xunyan, CHEN Yiping, WANG Ming, et al. Analysis of microstructure homogeneity of laser welded joints of hydrogenated TC4 titanium alloy [J]. *Transactions of the China Welding Institution*, 2017, 38(8): 28-32.
- [9] ZONG Yingying, HUANG Shuhui, GUO Bin. In situ study of phase transformations in Ti-6Al-4V- x H alloys [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2015, 25(9): 2901-2911.
- [10] ZONG Y Y, LIANG Y C, YIN Z W, et al. Effects of hydrogen addition on the high temperature deformation behavior of TC21 titanium alloy [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, 37(18): 13631-13637.
- [11] 纪博宇, 李细锋, 李剑飞. 置氢 Ti55 钛合金变形本构方程及高温增塑机理研究 [J]. *塑性工程学报*, 2018, 25(1): 180-186.
- JI Boyu, LI Xifeng, LI Jianfei. Deformation constitutive equation and high temperature plasticization mechanism of hydrogenated Ti55 Ti alloy [J]. *Journal of Plasticity Engineering*, 2018, 25(1): 180-186.
- [12] OVCHINNIKOV A, SKVORTSOVA S, MAMOMOV A, et al. Influence of hydrogen on plastic flow of the titanium and its alloys [J]. *Acta Metallurgica Slovaca*, 2017, 23(2): 122.
- [13] 卢俊强. 原位自生钛基复合材料的热氢处理研究 [D]. 上海: 上海交通大学, 2010: 51-54.
- [14] 张伟福, 李森泉, 林莺莺. 置氢 Ti-6Al-4V 钛合金的热压缩变形行为研究 [J]. *塑性工程学报*, 2008, 15(6): 107-112.
- ZHANG Weifu, LI Miaoquan, LIN Yingying. Study on hot compression deformation behavior of hydrogenated Ti-6Al-4V titanium alloy [J]. *Transactions of the China Welding Institution*, 2008, 15(6): 107-112.
- [15] 牛勇, 李晓华, 王耀奇, 等. 置氢对 Ti-6Al-4V 合金高温塑性变形的影响 [J]. *稀有金属材料与工程*, 2008, 37(12): 2089-2093.
- NIU Yong, LI Xiaohua, WANG Yaoqi, et al. Effect of hydrogenation on high temperature plastic deformation of Ti-6Al-4V alloy [J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2008, 37(12): 2089-2093.
- [16] 袁宝国. 置氢 Ti-6Al-4V 合金室温变形行为及改性机理研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2010: 57.
- [17] LUO L, SU Y, GUO J, et al. Formation of titanium hydride in Ti-6Al-4V alloy [J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2006, 425(1): 140-144.
- [18] KIMURA H, IZUMI O. Titanium'80: science and technology [C]// *Proceedings of the 4th International Conference on Ti*. New York, USA: The Metallurgical Society of AIME, 1980: 2265.
- [19] CHENG X L, ZHANG H, BAI B Z, et al. Investigation on high temperature compression behavior of hydrogenated Ti6Al4V alloy [J]. *Materials Science & Technology*, 2011, 27(10): 1547.
- [20] 吴新强. TC4 钛合金电子束焊接数值模拟及接头组织与性能 [D]. 南京: 南京航空航天大学, 2011: 52-66.

(编辑 荆树蓉)