

氢对 TC21 合金高温变形行为的影响

Effects of Hydrogen on Hot Deformation

Behavior of TC21 Alloys

姜 波¹, 王耀奇¹, 侯红亮¹, 牛 勇², 李森泉²

(1 北京航空制造工程研究所, 北京 100024;

2 西北工业大学 材料科学与工程学院, 西安 710072)

JIANG Bo¹, WANG Yao-qi¹, HOU Hong-liang¹, NIU Yong², LI Miao-quan²

(1 Beijing Aeronautical Manufacturing Technology Research Institute,

Beijing 100024, China; 2 School of Materials Science and Engineering,

Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

摘要: 采用连续升温金相法研究了氢对 TC21 合金相变温度的影响, 通过热模拟压缩实验, 研究了氢对 TC21 合金高温变形行为的影响。结果表明: 置氢可以显著降低 TC21 合金的相变温度, 置氢 0.7% (质量分数, 下同) 的 TC21 合金相变温度为 810℃, 与未置氢合金相比, 降幅达 145℃; 同时, 置氢还可以有效降低 TC21 合金的流变应力, 并且温度越低, 应变速率越高, 氢对流动应力的影响就越显著, 变形温度为 800℃, 应变速率 $1s^{-1}$ 时, 置氢 0.28% 后, 稳态应力为 202MPa, 与未置氢合金相比降低了 28%, 相同应力水平条件下, 置氢能够实现变形温度降低 40℃, 应变速率提高一个数量级。

关键词: TC21 合金; 置氢; 高温变形行为

中图分类号: TG146.2 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2011)05-0070-06

Abstract: The effects of hydrogen on the transformation temperature and hot deformation behavior of TC21 alloys were investigated through microscopic analysis and isothermal compression tests respectively. The results indicate that the transformation temperature of TC21 alloys decreases significantly after hydrogenating, so that the transformation temperature of TC21 alloys containing 0.7% (mass fraction) H is 810℃, which decreases by 145℃ compared with natural hydrogen. Meanwhile, the flow stress of TC21 alloys decreases effectively too after hydrogenating and the effects of hydrogen on flow stress become obvious with deformation temperature decreasing and strain rate increasing. The steady state stress of TC21 alloys containing 0.28% H reaches 202MPa, which decreases by 28% compared with natural hydrogen. Under the same stress level, deformation temperature decreases by 40℃ and strain rate increases one order of magnitude after hydrogenating.

Key words: TC21 alloy; hydrogenation; hot deformation behavior

钛及其合金具有比强度高, 热强性、耐蚀性好等优异的综合性能, 在航空航天领域获得了广泛的应用^[1]。随着航空工业的发展, 为了满足飞机结构件损伤容限设计要求, 近年来损伤容限型钛合金研究备受关注, 如 Ti-6Al-4V (ELI), Ti-6-22-22S 等, TC21 合金是我国自行研制的一种新型两相高强高韧高损伤容限型钛合金, 该合金具有优良的强度、塑性、韧性和低的裂纹扩展速率匹配性能^[2-4], 可作为重要的结构材料应用于航空航天领域。

钛合金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^[5-10]。本工作将 TC21 合金进行置氢处理, 通过热模拟压缩实验, 研究其高温变形行为, 为降低 TC21 合金的加工难度, 拓展其应用领域奠定理论基础。

1 实验材料与方法

实验材料为西北有色金属研究院制备的退火态的 TC21 合金棒材, 其直径为 $\phi 14mm$, 材料的显微组织为等轴组织, 如图 1 所示。试样经表面处理, 置入自制的管式氢处理炉内, 在 750℃ 条件下采用固态充氢法进

行置氢实验, 到达实验温度后, 充入一定量的氢气, 通过控制充氢时间控制试样中的氢含量, 保温 2h 后空冷至室温。利用 Sartorius ME235S 分析天平通过称重法测量试样的氢含量, 分析天平的感量为 1×10^{-5} g。采用连续升温金相法^[11] 研究氢对 TC21 合金相变温度的影响, 试样的尺寸为 10mm × 10mm × 2mm, 淬火温度为 800~ 980 ℃, 温度间隔为 10 ℃; 在 Gleeble-1500D 热模拟机上对不同置氢量的 TC21 合金试样进行等温恒应变速率热模拟压缩实验, 研究氢对 TC21 合金高温变形行为的影响规律, 实验温度分别为 800, 840, 880 ℃和 920 ℃, 应变速率分别为 0. 001, 0. 01, 0. 1s⁻¹和 1s⁻¹, 试样的变形量为 50%。压缩试样的尺

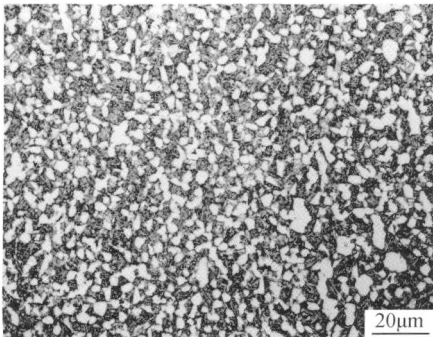


图1 TC21 合金棒材显微组织
Fig. 1 Microstructure of TC21 alloy bar

寸为 $\phi 8\text{mm} \times 12\text{mm}$ 。

2 结果与讨论

2.1 氢对相变温度的影响

TC21 合金在相变点温度附近高温淬火后的显微组织如图 2 所示。从图 2 可明显看出, 氢含量为 0. 004%(质量分数, 下同) 的合金, 即 TC21 原始合金, 相变温度在 950~ 960 ℃之间, 取 955 ℃作为其相变温度, 而氢含量为 0. 50% 的合金, 相变温度在 810~ 820 ℃之间, 取 815 ℃作为其相变温度。当淬火温度在相变温度以下时, TC21 合金组织大部分为针状马氏体组织, 组织中含有少量的初生 α 相, 且初生 α 相尺寸较小。当温度上升到相变温度以上时, 组织中为完全马氏体组织, 并且可以看到 β 晶界的产生, 说明在该温度时组织已经形成了大的 β 晶粒。另外, 值得注意的是当淬火温度在相变温度以下时, 虽然只有少量的初生 α 相存在, 却很有效地限制 β 大晶粒的生成, 也就是说少量的初生 α 相能够阻止 β 相的长大, 当淬火温度上升到相变温度以上时, β 相失去了初生 α 相的抑制而迅速长大, 造成了组织的粗大, 这说明初生 α 对于改善两相钛合金的组织性能是有利的, 因此两相钛合金的锻造温度一般选取在相变温度以下进行。

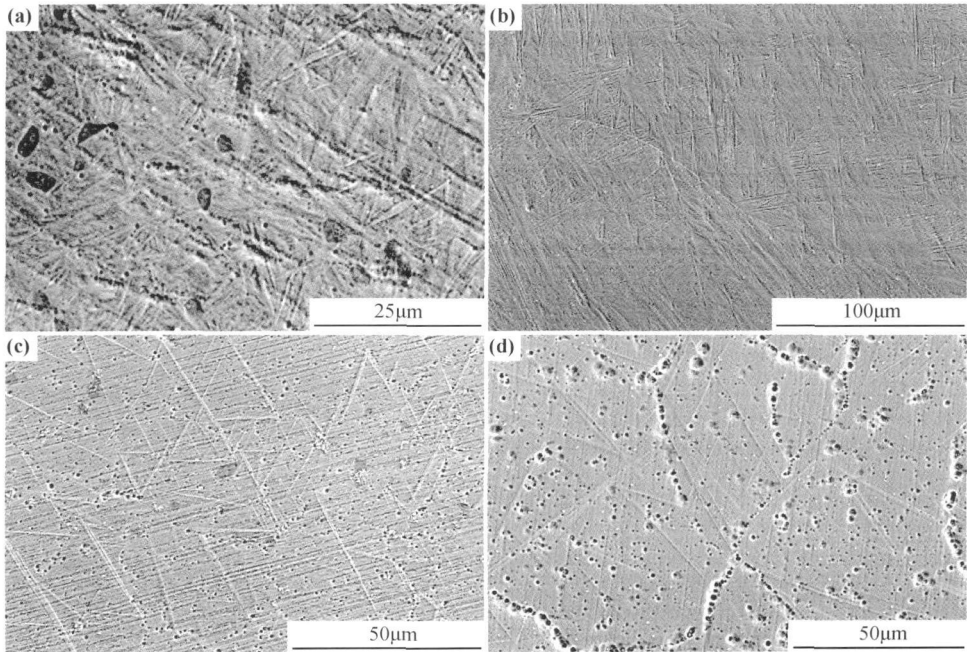


图2 置氢 TC21 合金淬火显微组织
(a) 0. 004%, 950 ℃; (b) 0. 004%, 960 ℃; (c) 0. 50%, 810 ℃; (d) 0. 50%, 820 ℃
Fig. 2 Microstructure of hydrogenated TC21 alloy after quenching
(a) 0. 004%, 950 ℃; (b) 0. 004%, 960 ℃; (c) 0. 50%, 810 ℃; (d) 0. 50%, 820 ℃

氢含量对 TC21 合金相变温度影响如图 3 所示,可见,相变温度随氢含量的增加呈下降趋势,低氢阶段,降幅较大,随着氢含量的增加,相变点逐渐趋于稳定。TC21 合金的相变温度为 955℃,置氢 0.10% 后,相变温度降低至 875℃,降幅达 80℃,氢含量大于 0.50% 后,相变温度基本保持不变,置氢 0.70% 后,相变温度为 810℃。

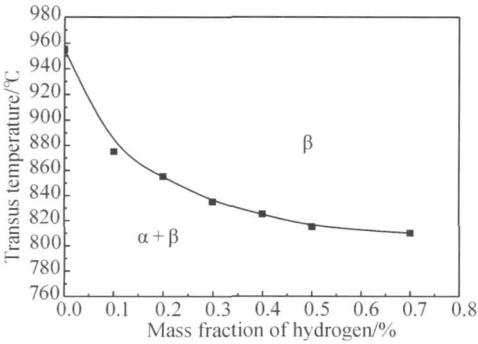


图 3 氢含量对 TC21 合金相变温度的影响
Fig. 3 The effect of hydrogen content on TC21 alloy transus temperature

2.2 氢对变形行为的影响

2.2.1 应力-应变曲线

置氢 TC21 合金不同变形温度条件下的应力-应变曲线如图 4 所示,变形温度分别为 800, 840, 880℃ 和 920℃。结果显示,温度较低时,动态软化占主导地位,随着应变的增加,流动应力不断降低;置氢后,动态软化效果降低,并且置氢合金的流动应力均低于未置氢合金的,随着温度的升高,当流动应力越过峰值后,快速降低至稳态,加工硬化与动态软化达到平衡,流动应力不受应变的影响,并且置氢合金与未置氢合金的流动应力均呈现降低的趋势,因此它们同属于热敏感型材料;同时可以看出,氢含量不同,流动应力下降的幅度不同,温度较高时,置氢合金的流动应力下降的幅度较小,导致置氢合金的流动应力均高于未置氢合金的,大体表现为随着氢含量的增加,流动应力增加。需要指出的是在 840℃ 与 880℃ 时,未置氢合金仍表现出明显的动态软化特征,而置氢合金加工硬化与动态软化已达到平衡,说明其软化机制不同,而 920℃ 时未置氢合金应力应变关系与置氢合金 840℃ 时的应力应

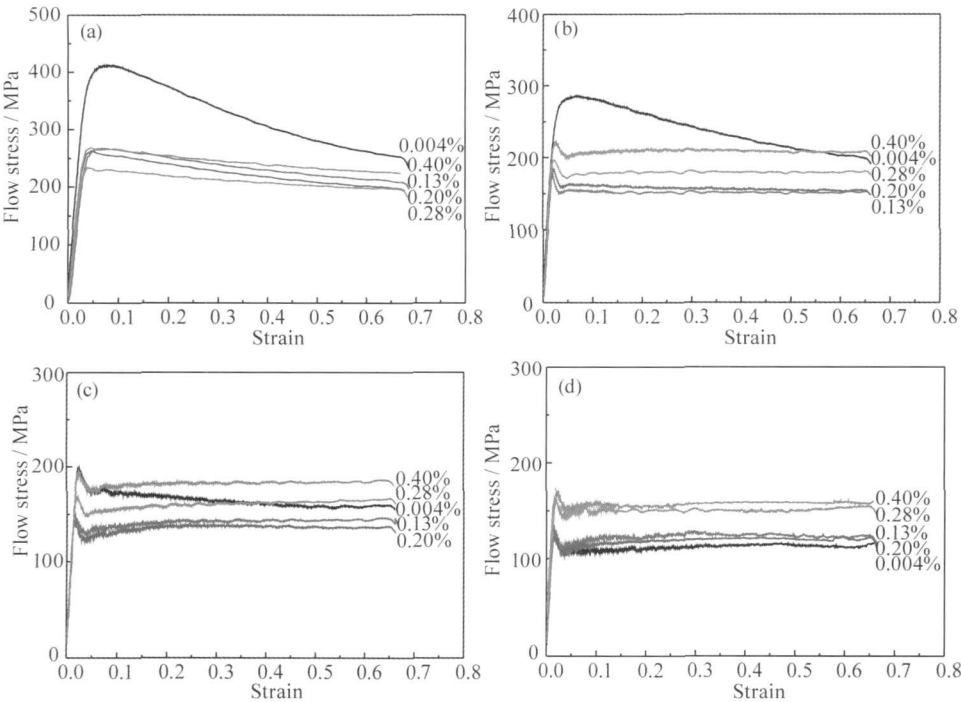


图 4 不同温度条件下置氢 TC21 合金的应力-应变曲线($\dot{\epsilon}=1s^{-1}$)
(a) 800℃; (b) 840℃; (c) 880℃; (d) 920℃

Fig. 4 The flow stress-strain curves of hydrogenated TC21 alloy at different temperatures($\dot{\epsilon}=1s^{-1}$)
(a) 800℃; (b) 840℃; (c) 880℃; (d) 920℃

变关系相一致,表明置氢与升温可以使合金达到同样效果的变形行为。

置氢 TC21 合金不同变形速率条件下的应力-应变曲线如图 5 所示,应变速率分别为 0.001, 0.01,

0.1 s^{-1} 和 1 s^{-1} 。结果显示, 实验条件下动态软化占主导地位, 随着应变的增加, 流动应力降低, 置氢后软化效果降低。随着应变速率的增加, 置氢合金与

未置氢合金流动应力均呈现升高的变化趋势, 说明置氢 TC21 合金是正应变速率敏感型材料, 并且在各种应变速率条件下, 置氢合金流动应力均低于未置

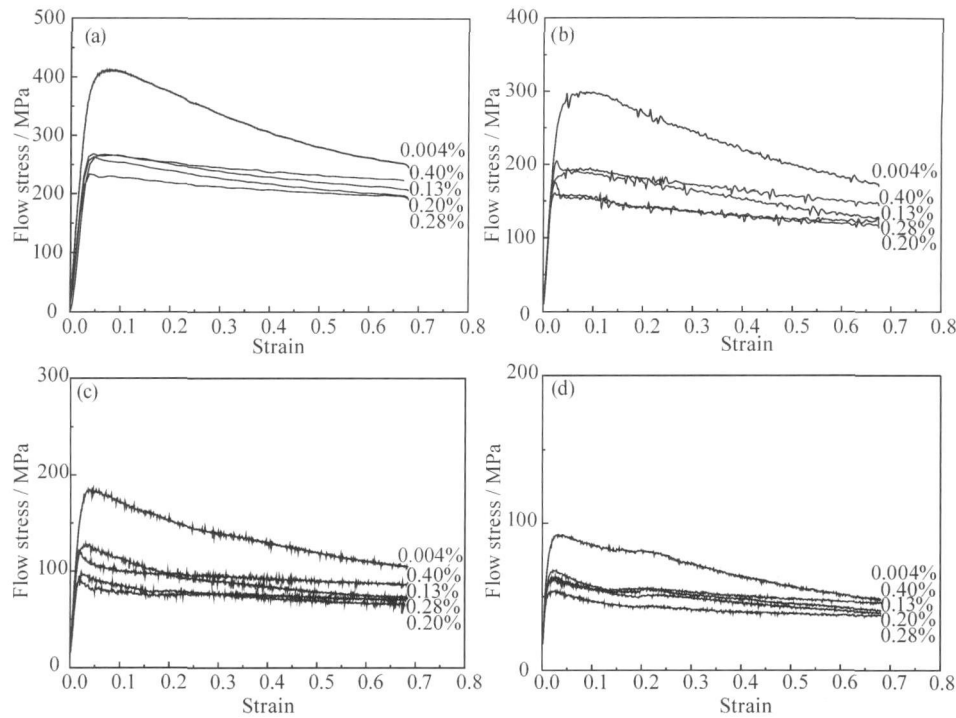


图 5 不同应变速率条件下置氢 TC21 合金的应力-应变曲线($T = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$)

(a) 1 s^{-1} ; (b) 0.1 s^{-1} ; (c) 0.01 s^{-1} ; (d) 0.001 s^{-1}

Fig. 5 The flow stress-strain curves of hydrogenated TC21 alloy at different strain rates($T = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$)

(a) 1 s^{-1} ; (b) 0.1 s^{-1} ; (c) 0.01 s^{-1} ; (d) 0.001 s^{-1}

氢合金的。

未置氢合金在 $920\text{ }^{\circ}\text{C}$, 1 s^{-1} 变形时, 流动应力越过应力峰后, 突然下降, 这是因为在变形过程中, 位错运动速率快, 容易被溶质原子钉扎, 随着变形量的增加, 位错塞积越来越严重, 导致应力集中, 到一定程度时合金便会在有利的方向上继续变形, 导致应力急剧下降, 在其他种类钛合金的热变形中也观察过类似的现象^[12]; 同时, 置氢合金在 $840\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时就表现出相同的现象, 这是因为氢在钛合金中有较好的扩散性, 占据大量的空位, 降低溶质元素对位错的钉扎, 促进了位错的运动^[13], 使合金在较低的温度下, 较早地实现动态硬化与动态软化的平衡。

2.2.2 稳态应力与氢含量关系

应变速率为 1 s^{-1} , 不同变形温度条件下氢含量对稳态流动应力的影响如图 6 所示($\varepsilon = 50\%$), 结果显示, 温度较低时, 随着氢含量的增加, 稳态流动应力呈上抛物线变化规律; 氢含量为 0.27% 时, 稳态应力达到极小值为 202 MPa ($800\text{ }^{\circ}\text{C}$), 与未置氢合金相比降低了 28% ; 随着温度的升高, 氢含量对稳态流动应力的

影响减弱, 其关系曲线趋于平缓, 并且稳态流动应力的极小值向低氢方向移动, $880\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时稳态应力极小值所对应的氢含量左移至 0.15% , 当温度进一步升高, 达到 $920\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 随着氢含量的增加, 稳态流动应力几乎呈线性增加, 稳态应力极小值所对应的氢含量为 0.004% , 如图 6(a) 所示。取稳态流动应力极小值所对应的氢含量为最佳氢含量, 最佳氢含量与温度的关系如图 6(b) 所示, 利用线性拟合, 获得最佳氢含量与温度的关系式:

$$C = 1.956 - 0.0021T \tag{1}$$

式中: C 为最佳氢含量, %; T 为温度, $^{\circ}\text{C}$ 。

随着温度的升高, 最佳氢含量线性降低, 这一规律与文献[14]中关于 TC4 钛合金的最佳氢含量随温度变化趋势的报道相一致。

通过不同温度条件下稳态流动应力与氢含量关系曲线的对比, 可以发现, $840\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时未置氢合金的稳态流动应力为 216 MPa , 高于 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时氢含量为 0.28% 合金的稳态流动应力; 而 $880\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时未置氢合金的稳态流动应力为 158 MPa , 与 $840\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时氢含量为 0.20% 合金

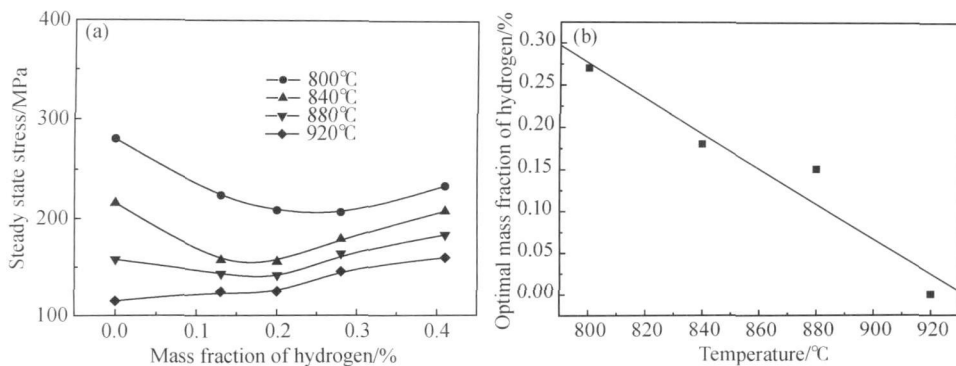


图 6 不同温度条件下氢含量对 TC21 合金稳态应力的影响($\dot{\epsilon} = 1 \text{ s}^{-1}$)

(a) 稳态应力-氢含量; (b) 最佳氢含量-温度

Fig. 6 The effect of hydrogen content on steady state stress of TC21 alloy at different temperatures($\dot{\epsilon} = 1 \text{ s}^{-1}$)

(a) steady state stress-mass fraction of hydrogen; (b) optimal mass fraction of hydrogen-temperature

的稳态流动应力相当, 这意味着从流动应力的角度出发, 在一定温度范围内, 置氢可以使 TC21 合金的热变形温度降低 40°C 以上。

变形温度为 800°C , 不同应变速率条件下稳态流动应力与氢含量的关系如图 7 所示($\epsilon = 50\%$)。研究表明, 随着氢含量的增加, 稳态流动应力呈上抛物线变化趋势, 氢含量为 0.24% 时, 稳态流动应力达到极小值为 120 MPa (0.1 s^{-1}), 随着应变速率的降低, 氢含量对稳态流动应力的影响降低, 稳态流动应力的极小值

所对应的氢含量向低氢方向移动, 与温度的影响相同, 建立最佳氢含量与应变速率的关系, 如图 7(b) 所示, 通过线性拟合, 获得最佳氢含量与应变速率的关系式:

$$C = 0.276 + 0.034 \lg \dot{\epsilon} \quad (2)$$

式中: C 为最佳氢含量, %; $\dot{\epsilon}$ 为应变速率, s^{-1} 。

最佳氢含量与应变速率对数呈线性关系, 随应变速率对数的增加而增加。对比不同应变速率条件下的稳态流动应力与氢含量的关系, 从流动应力的角度出发, 可以看出置氢可以提高应变速率一个数量级。

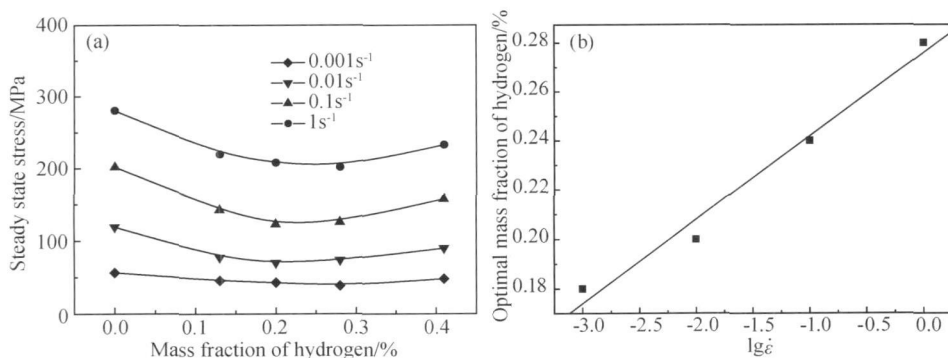


图 7 不同应变速率条件下氢含量对 TC21 合金稳态应力的影响($T = 800^\circ\text{C}$)

(a) 稳态应力-氢含量; (b) 最佳氢含量-应变速率

Fig. 7 The effect of hydrogen content on steady state stress of TC21 alloy at different strain rates($T = 800^\circ\text{C}$)

(a) steady state stress-mass fraction of hydrogen; (b) optimal mass fraction of hydrogen-strain rate

综上可见, 氢含量对稳态应力的影响与变形温度和应变速率有关, 变形温度越低、应变速率越高, 氢含量对稳态应力的影响越显著。

不同变形条件下氢含量对 TC21 合金稳态流动应力的影响呈规律性变化, 这是由置氢后 TC21 合金组织结构的变化引起的。相关的研究表明, 对于两相钛合金, 置氢后, 同时存在对 α 相软化作用和对 β 相的强

化作用^[15-17]。TC21 合金置氢后, 相变温度显著降低, 如图 3 所示。高温变形过程中 β 相比比例增加, 并且由于氢促进了位错运动, 软化了 α 相, 因此随着氢含量的增加流动应力大幅度降低; 同时, 氢在 β 相中的固溶度较高, 固溶强化效果明显, 并且高氢含量区, 氢元素短程有序, 使 β 相强化, 随着 β 相比比例的增加, 这种强化作用逐渐起到主导作用, 流动应力随着氢含量的增加

呈上升趋势。

3 结论

(1) 置氢后 TC21 合金的相变温度显著降低, 置氢 0.7% 的 TC21 合金相变温度为 810 °C, 与原始合金相比, 降幅达 145 °C, 这将对 TC21 合金的热变形行为产生重要影响。

(2) 置氢不仅影响 TC21 合金流动应力的, 而且影响其变形过程中的软化机制。

(3) 低温、高应变速率条件下氢对 TC21 合金的流动应力影响显著, 适量的氢可以有效降低 TC21 合金的流动应力, 并且相同应力水平条件下, 置氢能够实现变形温度降低 40 °C, 应变速率提高一个数量级, 改善钛合金的热加工性能。

参考文献

- [1] 李梁, 孙键科, 孟祥军. 钛合金的应用现状及发展前景[J]. 钛工业进展, 2004, 21(5): 19–24.
- [2] 付艳艳, 宋月清, 惠松骁, 等. 航空用钛合金的研究与应用进展[J]. 稀有金属, 2006, 30(6): 850–856.
- [3] 赵永庆, 奚正平, 曲恒磊. 我国航空用钛合金材料研究现状[J]. 航空材料学报, 2003, 23(增刊 1): 215–219.
- [4] 赵永庆, 曲恒磊, 冯亮. 高强高韧损伤容限型钛合金 TC21 研制[J]. 钛工业进展, 2004, (2): 22–24.
- [5] SENKOV O N, FROES F H. Thermohydrogen processing of titanium alloys[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 1999, 24: 565–576.
- [6] GOLTSOV V A. Hydrogen treatment (processing) of materials: current status and prospects[J]. Journal of Alloys and Compounds, 1999, 293–295: 844–857.
- [7] 侯红亮, 李志强, 王亚军, 等. 钛合金热氢处理技术及其应用前景[J]. 中国有色金属学报, 2003, 13(3): 533–549.
- [8] ZONG Y Y, SHAN D B, LV Y, et al. Effect of 0.3wt% H addition on the high temperature deformation behaviors of Ti-6Al-4V alloy[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2007, 32

(16): 3936–3940.

- [9] 孙中刚, 侯红亮, 李红, 等. 氢处理对 TC4 钛合金组织及室温变形性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2008, 18(5): 789–793.
- [10] FENG J C, LIU H, HE P, et al. Effects of hydrogen on diffusion bonding of hydrogenated Ti6Al4V alloy containing 0.3 wt% hydrogen at fast heating rate[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2007, 32(14): 3054–3058.
- [11] 李玉涛, 耿林, 徐斌, 等. TC11 钛合金相变点的测定与分析[J]. 稀有金属, 2006, 30(2): 231–234.
- [12] 洪权, 张振棋. Ti-6Al-2Zr-1Mo-1V 合金的热变形行为[J]. 航空材料学报, 2001, 21(1): 10–12.
- [13] MURZINOVA M A, SALISHCHEV G A, AFONICHEV D D. Formation of nanocrystalline structure in two-phase titanium alloy by combination of thermohydrogen processing with hot working[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2002, 27(7): 775–782.
- [14] SHAN D B, ZONG Y Y, LV Y, et al. The effect of hydrogen on the strengthening and softening of Ti-6Al-4V alloy[J]. Scripta Mater, 2008, 58(6): 449–452.
- [15] SENKOV O N, JONAS J J. Dynamic strain aging and hydrogen-induced softening in alpha titanium[J]. Metallurgical Transactions, 1996, 27A(7): 1877–1888.
- [16] SENKOV O N, JONAS J J. Effect of phase composition and hydrogen level on the deformation behavior of titanium-hydrogen alloys[J]. Metallurgical Transactions, 1996, 27A(7): 1869–1876.
- [17] SENKOV O N, JONAS J J. Effect of strain rate and temperature on the flow stress of beta-phase titanium-hydrogen alloys[J]. Metallurgical Transactions, 1996, 27A(5): 1303–1312.

收稿日期: 2009-12-28; 修订日期: 2010-11-15

作者简介: 姜波(1977—), 男, 工程师, 硕士, 从事钛合金热加工方面的研究工作, 联系地址: 北京 340 信箱 106 分箱(100024), E-mail: jiangxi-aohang526@126.com

通讯作者: 王耀奇(1978—), 男, 工程师, 硕士, 从事钛合金加工改性方面的研究工作, 联系地址: 北京 340 信箱 106 分箱(100024), E-mail: laiflying1123@163.com

(上接第 69 页)

- [10] 巴林. 纯物质热化学数据手册[M]. 北京: 科学出版社, 2003.
- [11] AARSTAD K. Protective films on molten magnesium[D]. Norway: Norwegian University of Science and Technology, 2004.
- [12] 李华伦. 镁及其合金在含 SF₆ 气氛中的高温氧化特性[J]. 西北工业大学学报, 1984, 2(1): 77–89.

收稿日期: 2010-04-12; 修订日期: 2011-03-21

作者简介: 王先飞(1986—), 男, 博士研究生, 从事镁合金熔炼保护研究, 联系地址: 清华大学机械系焊接馆(100084), E-mail: wang-xf08@mails.tsinghua.edu.cn

通讯作者: 熊守美(1966—), 男, 教授, 博士生导师, 从事镁合金压铸工艺与模拟研究, 联系地址: 清华大学机械系焊接馆(100084), E-mail: smxiang@tsinghua.edu.cn

基金项目: 高等学校博士学科点专项科研基金资助课题(20090002110029); 国家高技术研究发展计划项目(863 计划)(2009AA03Z114)