

高 Nb-TiAl 合金高温固态置氢组织与高温变形行为

马腾飞, 陈瑞润, 郭景杰, 丁宏升, 苏彦庆, 傅恒志

(哈尔滨工业大学, 黑龙江 哈尔滨 150001)

摘要: 研究了 Ti-44Al-8Nb 合金高温固态置氢过程中微观组织演化规律, 并考察了氢对 TiAl 合金高温变形行为的影响。结果表明, Ti-44Al-8Nb 合金吸氢过程是一个吸热过程, 合金的吸氢量随着置氢温度、置氢时间、氢流量的提高而逐渐提高; 置氢合金中的残余 B2 相含量较高, 这归因于氢为 beta 稳定元素, 在高温固态置氢过程中稳定 B2 相; 在 T_a 温度以上进行固态置氢和等温热处理后, 合金微观组织由枝晶向等轴晶转变, 且置氢后合金的晶界光滑平直, 主要是由氢降低界面能引起的; 氢能够大幅降低高 Nb-TiAl 合金的高温变形抗力, 在变形温度为 1200 °C 和应变速率为 0.01 s⁻¹ 条件下, 添加 0.043% H (质量分数, 下同) 后, 合金峰值应力降低 40%。

关键词: TiAl 合金; 固态置氢; 组织演化; 高温变形

中图分类号: TG146.2

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)S1-020-05

TiAl 合金作为最具应用前景的高温轻质结构材料之一受到广泛的关注。其具有密度低, 弹性模量高, 高温力学性能优异等特点, 成为可部分替代镍基高温合金的新一代轻质高温结构材料^[1-3]。高 Nb-TiAl 合金的研发, 极大地提高了 TiAl 合金的高温性能, 尤其是高温抗氧化性能, 如 Ti-45Al-10Nb 合金在 870 °C 下的抗氧化性能达到 Inconel 713C 水平^[4,5]。同时其高温力学性能也较传统 TiAl 合金大幅提高。高含量铌的添加一方面导致 TiAl 合金的熔炼困难, 一方面也为 TiAl 合金的热加工提出了更高的要求。TiAl 合金具有本征脆性, 其室温塑性不足 1%, 其高温变形过程中, 高的变形抗力造成其在热加工过程中易开裂, 很难获得良好的锻坯和板材^[6-9]。改善高 Nb-TiAl 合金的热加工性能, 对拓宽高 Nb-TiAl 合金的应用具有重要意义。

热氢处理技术自从被提出来后, 在钛合金的热加工过程中逐渐显现出其巨大优势, 在 TC4 合金中添加 0.3% H, 可以降低合金变形抗力 11.2%, 塑性提高 20%^[10, 11]; 通过反复充氢、放氢过程也可以将 TC4 合金组织细化至纳米级, 为钛及钛合金的加工及组织优化提供了新途径^[12]。固态置氢在 TiAl 合金中的研究才刚刚开始, 主要围绕着第一性原理计算以及氢对 TiAl 合金性能的影响展开, 研究了氢的固溶及氢在 TiAl 合金中的作用情况^[13, 14]; 宗影影等最近报道了氢对 TiAl 合金高温变形行为的影响, 并对氢在 TiAl 合金高温变形过程中的作用机理进行了阐述: 氢能够降低 TiAl 合金

高温变形过程中的流变应力, 通过氢致位错运动, 氢致动态再结晶, 氢致相变等降低变形抗力^[15-18]。采用的固态置氢工艺为 700 °C/2 h, 吸氢量为 0.037%, 与钛合金的吸氢量 (0.3%) 相比, 较低, 氢的作用效果将受到限制。第一性原理计算和实际的实验结果均表明^[14], TiAl 合金的吸氢量较小, 且 TiAl 合金的吸氢过程是吸热反应, 高温将会提高 TiAl 合金的吸氢量。

本工作研究 Ti-44Al-8Nb 合金高温固态置氢过程中的吸氢行为和组织演化, 以及氢对其高温变形行为的影响。

1 实验

实验所用材料是采用水冷铜坩埚真空感应熔炼制备的 Ti-44Al-8Nb 合金铸锭。水冷铜坩埚真空感应熔炼过程中, 由于电磁搅拌作用, 熔炼的铸锭较为均匀, 同时能有效地避免熔炼过程中由坩埚造成的污染。本实验采用固态置氢对试样进行氢处理。利用线切割从铸锭心部切取尺寸为 $\Phi 8 \text{ mm} \times 12 \text{ mm}$ 试样, 并用砂纸将表面打磨, 然后利用超声波清洗干净。高温固态置氢在真空气氛炉内进行, 最高温度可达 1600 °C, 极限真空度为 1 Pa。首先考察置氢温度对 TiAl 合金吸氢量的影响。固态置氢过程为: 将试样置于炉内, 抽真空, 达到极限真空后, 通入氩气, 然后再次抽真空, 此过程反复 3 次, 将炉内空气排尽。然后通入氢气, 加热到实验温度 (1100、1200、1280、1350、1420 °C),

收稿日期: 2016-12-18

基金项目: 国家自然科学基金 (51274076)

作者简介: 马腾飞, 男, 1987 年生, 博士生, 哈尔滨工业大学材料科学与工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150001, 电话: 0451-86412394, E-mail: matengfei@163.com

保温 1 h; 同时对试样进行氩气等温热处理, 以便与置氢后的试样进行对比分析, 消除热处理的影响。研究置氢时间 (10、20、30、60 min) 和氢流量 (20、40、60、100、200 mL/min) 对吸氢量的影响。其置氢过程为, 将试样置于炉内, 抽真空至极限真空后, 通入氩气, 反复 3 次, 排尽炉内空气。将试样在氩气气氛下加热到实验温度, 然后通入氢气, 通过流量计控制氢气流量, 保温不同时间, 最终获得合金吸氢量与置氢时间和氢流量之间的关系。吸氢量采用称重法确定, 通过精密电子天平称量置氢前后试样重量, 获得吸氢量。

高温压缩用 Gleeble-1500D 热模拟试验机进行, 测试温度为 1100、1150、1200、1250 °C, 采用 Pt-Rh 热电偶进行测温。压缩应变 60%, 应变速率为 0.01 s⁻¹。

采用金相显微镜和扫描电子显微镜对合金铸态、置氢后和等温热处理后的组织进行分析。利用砂纸将样品打磨至 2000#, 然后利用 Cr₂O₃ 水溶液进行机械抛光处理, 最后利用 Kroll 试剂 (体积分数 5%HF+5%HNO₃+90%H₂O) 进行腐蚀。利用 Olympus-GX-71 金相显微镜和 Quanta 200FEG 场发射扫描电子显微镜进行微观组织观察。采用 D/max-rB 阳极 X 射线衍射仪对铸态合金的相组成进行分析。试验中使用 Cu 靶, $\lambda=0.154157$ nm, 2θ 范围 20°~90°, 加速电压 40 kV, 电流 40 mA, 扫描速度 5°/min。

2 结果与讨论

2.1 Ti-44Al-8Nb 合金的吸氢行为

置氢前对铸态合金进行了微观组织分析和物相分析, 结果如图 1 所示。结合 XRD 分析结果可知, 初始铸态组织为枝晶组织, 主要由 α_2 相、 γ 相和 B2 相构成, 条状 B2 相分布在枝晶内和枝晶间界面处。

Ti-44Al-8Nb 合金的吸氢量随温度的变化关系如图 2 所示。吸氢量随温度的升高而增加, 当置氢温度为 1420 °C 时, 其最大吸氢量达到 0.12%, 约是 Ti-45Al-5Nb-0.8Mo-0.3Y 合金(置氢条件 700 °C/2 h, 吸氢量 0.037%)的 3 倍, 由此可见, 高温能够有效地提高合金的吸氢量^[18]。同时也可以发现, TiAl 合金的吸氢过程是一个吸热过程。Akito Takasaki^[19]计算了在 723~843 K 温度范围内, 氢在 Ti-45Al 中溶解热为 58.3 kJ/mol, 与本实验结果一致。不同的置氢温度下, 合金处于不同的相图位置, 在置氢中还发生相变过程, 不同相的吸氢能力也不相同, 也影响了合金的吸氢量, 使得整个固态置氢变得复杂。例如, 1350 °C 下置氢, 合金处于单相 α 相区, 而 1100 °C 处于 $\alpha_2+\gamma$ 相区, 与 γ 相相比, 氢更易固溶于 α 相。S. Chen^[14]通过第一性原

理计算了氢在 α_2 和 γ 相中的占位情况, 结果表明, 氢优先占据 α_2 的八面体位置, 氢的占位是体系能量变化和晶格体积膨胀的综合作用结果。

置氢时间对 Ti-44Al-8Nb 合金吸氢量的影响如图 3 所示。在氢流量为 200 mL/min 条件下, 合金吸氢量随着置氢时间的增加而增加。在初始阶段, 吸氢量快速增加, 当置氢时间达到 30 min 时, 吸氢量随时间的变化开始趋于平缓, 直至达到稳态。P. A. Sundaram 等^[20-22]通过电解质置氢法研究了氢在 TiAl 合金中的扩散行为。结果表明, 氢在试样中的扩散为体扩散, 并且计算出氢在 TiAl 合金中的扩散系数, 在室温下, 氢在 TiAl 合金中的扩散系数为 1.14×10^{-8} cm²/s。本实验

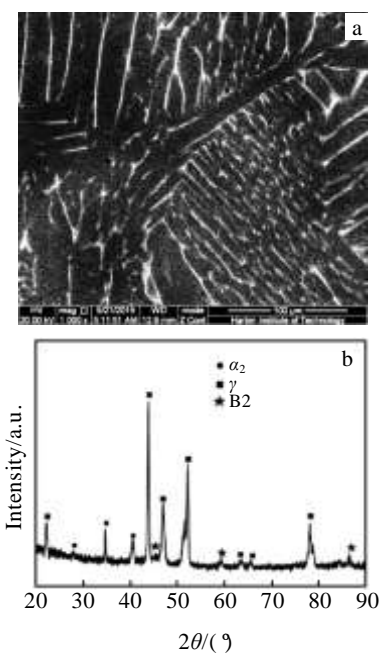


图 1 铸态 Ti-44Al-8Nb 合金的显微组织和物相分析
Fig.1 Microstructure (a) and phase analysis (b) of as-cast Ti-44Al-8Nb alloy

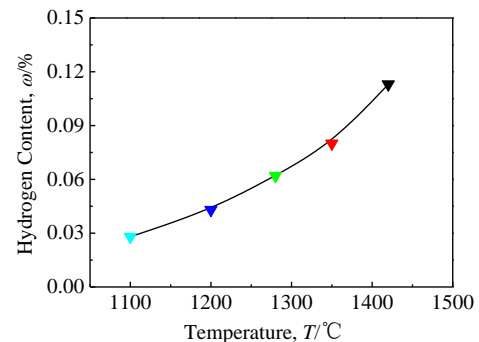


图 2 Ti-44Al-8Nb 合金吸氢量随温度的变化曲线
Fig.2 Effect of hydrogenation temperature on hydrogen content of Ti-44Al-8Nb alloy

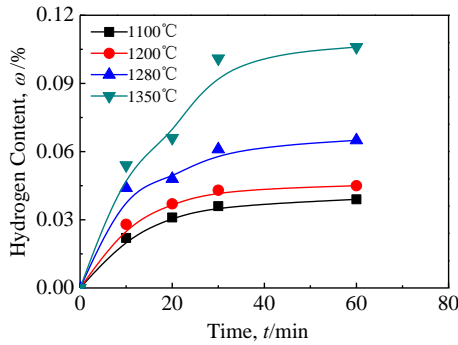


图 3 Ti-44Al-8Nb 合金吸氢量随置氢时间的变化关系

Fig.3 Effect of hydrogenation time on hydrogen content of Ti-44Al-8Nb alloy at a flow rate of 200 mL/min

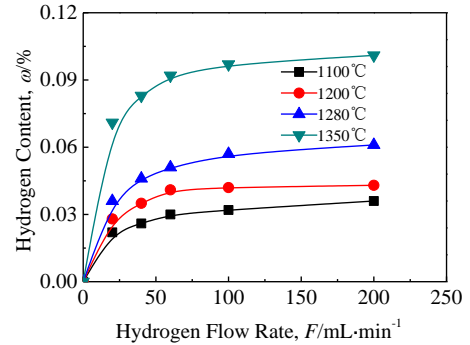


图 4 Ti-44Al-8Nb 合金吸氢量随氢流量的变化关系

Fig.4 Effect of hydrogen flow rate on hydrogen content of Ti-44Al-8Nb alloy at different temperatures for 30 min

中，置氢试样尺寸为 $\Phi 8 \text{ mm} \times 12 \text{ mm}$ ，通过氢的扩散系数，计算室温下氢在 TiAl 合金中的扩散时间，大约为 720 h。刘鑫旺^[23]在研究 TiAl 合金液态置氢过程中获得了氢在 Ti-45Al 熔体中的扩散系数为 $5.5 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ ，则氢在 TiAl 合金中完成整个扩散过程只需 87.8 s。氢的扩散系数随温度的升高而提高，可以确定在 1100~1420 °C 范围，TiAl 合金在 30 min 内基本完成了整个吸氢过程。

氢流量对合金吸氢量的影响如图 4 所示。可以看出，合金的吸氢量随着氢流量的增加呈现先增加后趋于稳定的变化趋势。在初始阶段，合金迅速吸氢，当氢流量达到 100 mL/min 后，合金吸氢开始变得平缓，直至达到平衡。

2.2 氢对 Ti-44Al-8Nb 合金显微组织的影响

不同置氢温度和等温热处理后合金的微观组织如图 5 所示。在低于 1280 °C 下，无论是氢处理还是等温热处理，其显微组织与铸态组织基本保持一致，为枝晶形貌。当处理温度高于 1280 °C 后，微观组织均为等

轴晶组织。说明此温度处于 T_a 温度以上，合金组织由枝晶转化为等轴晶，在炉冷过程中最终形成了全片层组织。通过对比图 5c~5e 与图 5h~5j 可以发现，氢处理后晶界光滑平直，表明氢促进晶界光滑平直。在加热保温过程中，层片组织向单相 α 转变，在冷却过程中发生平衡转变 $\alpha \rightarrow \alpha + \gamma$ 转变， γ 相首先在晶界处形核，且择优生长。 γ 板条向晶粒内部的生长速率相当快， γ 板条向其他晶粒生长，则需要穿过 α 晶界，其生长速率取决于晶粒内部提供给该反应的能量。长时间保温，降低 α 晶粒的晶界能，以致 γ 板条无法向其他晶粒内生长，从而形成光滑平直的晶界；而短时保温则可以提供足够的能量，使 γ 板条能够顺利向其他晶粒内生长，形成锯齿状晶界。氢降低合金的界面能，从而抑制 γ 板条向其他晶粒内部生长，使晶界光滑平直。

通过 SEM 进一步分析了氢处理和等温热处理后的微观组织，如图 6 所示。可以发现，在 1200 °C 进行氢处理和等温热处理，对于合金的组织形态均未产生明显的影响，依然为枝晶状组织。在枝晶间和枝晶界

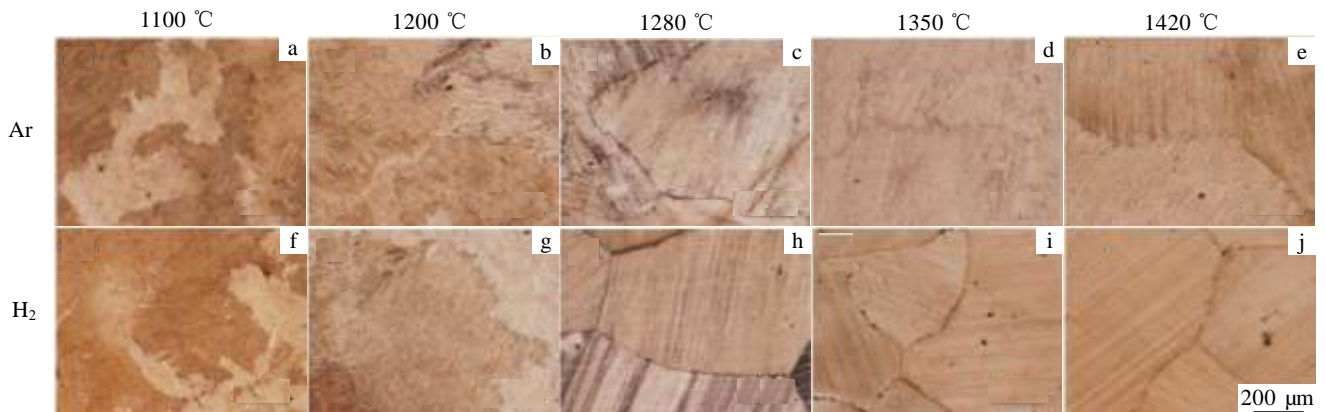


图 5 Ti-44Al-8Nb 合金不同温度下等温热处理和置氢后的显微组织

Fig.5 Morphologies of Ti-44Al-8Nb alloy after hydrogenation and isothermal heat treatment at different temperatures

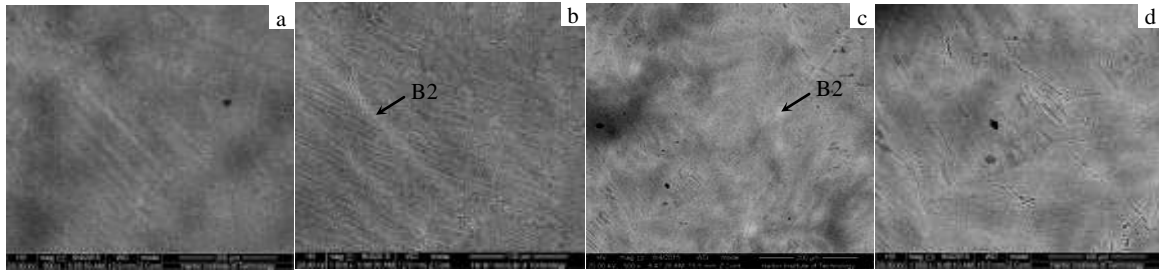


图 6 Ti-44Al-8Nb 合金在 1200 °C 处理的微观组织

Fig.6 Microstructures of Ti-44Al-8Nb alloy after hydrogenation and isothermal heat treatment at 1200 °C: (a, b) unhydrogenated alloy, (c, d) hydrogenated alloy

处有白亮色的 B2 相。与铸态相比, 氢处理和等温热处理后 B2 相明显减少。其他文献也对于 TiAl 合金通过热处理消除 B2 相方面进行了相关的报道^[24, 25]。通过控制加热温度和保温时间以及冷却速率, 能够较好地控制合金的组织, 在消除或者减少 B2 相的同时不改变合金的组织结构, 确保合金的力学性能。氢为 β 稳定元素, 在高温置氢过程中稳定 B2 相, 导致合金中残余 B2 相含量较高。等温热处理过程, B2 相通过扩散发生回溶, 在冷却过程中 β 稳定元素将固溶于基体中。

2.3 氢对 Ti-44Al-8Nb 合金真应力-应变曲线的影响

图 7 为 Ti-44Al-8Nb 合金在应变速率为 0.01 s^{-1} 下的高温压缩真应力-应变曲线。可以看出, 在初始变形阶段, 存在明显的加工硬化, 表现为应力急剧增加。达到峰值后, 出现流变软化。真应力随着变形温度的提高而降低。高温条件下, 动态回复和动态再结晶等软化和加工硬化很快达到平衡, 热塑性变形趋于稳态。现有的研究表明, TiAl 合金的加工硬化主要是由位错增殖、位错交互作用引起的; 软化是由动态回复、动态再结晶和层片协调变形等引起的, 同时还伴随复

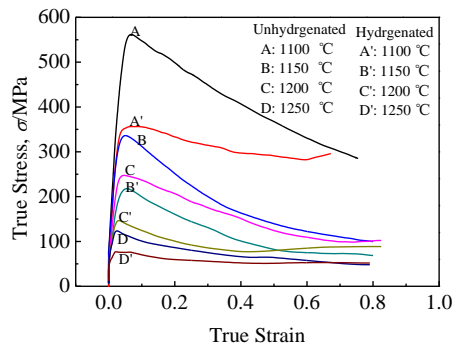


图 7 Ti-44Al-8Nb 合金高温压缩曲线

Fig.7 True stress-strain curves of unhydrogenated and hydrogenated Ti-44Al-8Nb alloys deformed at different temperatures

表 1 Ti-44Al-8Nb 合金高温压缩中不同温度下的峰值应力

Table 1 Peak stress of Ti-44Al-8Nb alloy deformation at different temperatures

Ti-44Al-8Nb alloy state	Temperature/°C			
	1100	1150	1200	1250
Unhydrogenated	561	336	247	125
Hydrogenated	359	217	149	78

杂的相变过程, B2 相与 γ 相和 α 相之间的相互转化^[26,27]。在高温条件下, 如在 1250 °C 下变形, 加工硬化和加工软化处于动态平衡, 流变应力基本处于稳态, 峰值应力也由 1100 °C 的 561 MPa 降低到 125 MPa。置氢后的 Ti-44Al-8Nb 合金应力-应变曲线变化趋势与等温处理相比基本一致, 氢降低了 Ti-44Al-8Nb 合金变形过程中的峰值应力, 如表 1 所示。在 1200 °C, 添加 0.043% H 使 Ti-44Al-8Nb 合金峰值应力降低 40%。

3 结 论

1) Ti-44Al-8Nb 合金的吸氢量随置氢温度、置氢时间、氢流量增加而增加, Ti-44Al-8Nb 合金最大吸氢量为 0.12%。

2) 氢降低了合金的界面能, 使得 Ti-44Al-8Nb 合金的晶界光滑平直; 氢是 β 稳定元素, 置氢后合金中保留了更多的 B2 相。

3) 氢显著降低 Ti-44Al-8Nb 合金高温变形过程中的峰值应力, 在 1200 °C, 添加 0.043% H 使 Ti-44Al-8Nb 合金峰值应力降低 40%。

参考文献 References

- [1] Tang B, Cheng L, Kou H *et al. Intermetallics*[J], 2015, 58: 7
- [2] Djanarthany S, Viala J C, Bouix J. *Mater Chem Phys*[J], 2001, 72(3): 301
- [3] Clemen Mayer S. *Adv Eng Mater*[J], 2013, 15(4): 191

- [4] Lin Junpin(林均品), Chen Guoliang(陈国良). *Materials China* (中国材料进展) [J], 2009, 28(1): 31
- [5] Lin Junpin(林均品), Zhang Laiqi(张来启), Song Xiping(宋西平) *et al. Materials China* (中国材料进展)[J], 2010, 29(2): 1
- [6] Wenbin S, Li D, Yang R *et al. J Mater Sci Technol*[J], 2001, 17: 97
- [7] Liu J, Luan Q D, Wang X G *et al. Mat Sci Eng A*[J], 2010, 527(29-30): 7658
- [8] Chen Yuyong(陈玉勇), Yang Fei(杨非), Kong Fantao(孔凡涛) *et al. Materials China*(中国材料进展)[J], 2010, 29(3): 12
- [9] Kong Fantao(孔凡涛), Chen Ziyong(陈子勇), Tian Jing(田竞) *et al. Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程) [J], 2003, 32(2): 81
- [10] Senkov O N, Froes F H. *Int J Hydrogen Energ*[J], 1999, 24(6): 565
- [11] Zong Y, Shan D, Lu Y *et al. Int J Hydrogen Energ*[J], 2007, 32(16): 3936
- [12] Shen C, Yu C, Perng T. *Acta Mater*[J], 2009, 57(3): 868
- [13] Liang C P, Gong H R. *Int J Hydrogen Energ*[J], 2010, 35(20): 11378
- [14] Chen S, Liang C P, Gong H R. *Int J Hydrogen Energ*[J], 2012, 37(3): 2676
- [15] Zong Y, Wen D, Xu W *et al. Procedia Eng*[J], 2014, 81: 1420
- [16] Zong Y Y, Wen D S, Liu Z Y *et al. Mater Lett*[J], 2015, 142: 23
- [17] Liu X, Su Y, Luo L *et al. Int J Hydrogen Energ*[J], 2010, 35(24): 13322
- [18] Wen Daosheng(温道胜), Zong Yingying(宗影影), Xu Wenchen(徐文臣) *et al. Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2013, 49(11): 1128
- [19] Takasaki A, Furuya Y, Ojima K *et al. Scripta Mater*[J], 1995, 32(11): 1759
- [20] Sundaram P A, Wessel E, Clemens H *et al. Acta Mater*[J], 2000, 48(5): 1005
- [21] Sundaram P A, Wessel E, Ennis P J *et al. Scripta Mater*[J], 1999, 41(8): 75
- [22] Hamzah E, Suardi K, Ourdjini A. *Mat Sci Eng A*[J], 2005, 397(1-2): 41
- [23] Liu Xinwang(刘鑫旺). *Thesis for Doctor*(博士论文) [D]. Harbin: Harbin Institute of Technolony, 2011: 49
- [24] Schwaighofer E, Clemens H, Mayer S *et al. Intermetallics*[J], 2014, 44: 128
- [25] Wang W, Zeng W, Xue C *et al. Intermetallics*[J], 2015, 56: 79
- [26] Kong F, Cui N, Chen Y *et al. Intermetallics*[J], 2014, 55: 66
- [27] Xu X J, Lin J P, Wang Y L *et al. Mat Sci Eng A*[J], 2006, 416(1-2): 98

Microstructure Evolution and Hot Deformation Behavior of High Nb Contained TiAl Alloys Hydrogenated at High Temperature

Ma Tengfei, Chen Ruirun, Guo Jingjie, Ding Hongsheng, Su Yanqing, Fu Hengzhi
(Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

Abstract: This study focused on the hydrogen absorption behavior of Ti-44Al-8Nb alloy at high temperature. The effect of hydrogen on its microstructural evolution and hot deformation behavior were studied. The results show that hydrogen absorption in TiAl alloy is an endothermic reaction; hydrogen content increases with the increasing of hydrogenation temperature, hydrogenation time and hydrogen flow rate, which is sensitive to hydrogenation temperature. The residual B2 phase in the hydrogenated alloy is more than that in unhydrogenated alloy because hydrogen is beta stabilizing element. The grain boundary is smooth when hydrogenated above 1280 °C due to the hydrogen-reduced interface energy. Hydrogen can decrease the flow stress of TiAl alloys significantly, which is decreased by 40% after hydrogenated with 0.043wt% H under strain rate of 0.01 s⁻¹ at 1200 °C.

Key words: TiAl alloys; thermohydrogen processing; microstructure evolution; hot deformation

Corresponding author: Chen Ruirun, Ph. D., Professor, School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, P. R. China, Tel: 0086-451-86412394, Email: ruirunchen@hit.edu.cn