

# 置氢钛合金超塑成形/扩散连接 技术研究进展\*

李细锋<sup>1</sup>, 朱富慧<sup>1</sup>, 陈长江<sup>2</sup>, 杨嘉晨<sup>1</sup>, 陈军<sup>1</sup>

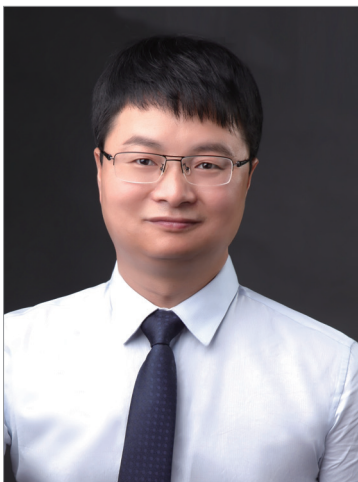
(1. 上海交通大学材料科学与工程学院塑性成形技术与装备研究院, 上海 200030;

2. 上海航天设备制造总厂有限公司, 上海 200245)

**[摘要]** 钛合金作为航空工业中广泛应用的轻量化高强结构材料,其成形与加工技术历来备受关注。实践证明热氢处理技术应用于钛合金有助于改善其热加工性能和优化组织性能。综述了置氢钛合金超塑成形/扩散连接技术的研究进展,介绍了热氢处理对不同种类钛合金组织、超塑性及扩散连接行为的影响规律,总结其影响机理,为置氢钛合金超塑成形/扩散连接技术的工业化应用提供参考。

**关键词:** 热氢处理;钛合金;超塑成形;扩散连接;氢致增塑

**DOI:**10.16080/j.issn1671-833x.2019.16.038



李细锋

副研究员,主要从事电致塑性成形、超塑成形/扩散连接工艺及机理研究,承担了自然科学基金(3项)、装发领域基金、航空科学基金(重点项目),SAST基金(重点项目)和CALT基金等多项课题,发表SCI论文40余篇,获得上海市科技进步三等奖1项。

早在1959年,原西德学者Zwiecker和Scheleicher发现,在Ti-8Al、Ti-10Al、Ti-13Al和Ti-8Al-3In钛合金铸锭中加入适量的氢,可以明显改善合金的热加工性能,从而提出了氢可增加钛合金热塑性的观点,并通过试验验证了这一观点。这一氢致钛合金增塑现象随后得到了大量的研究,并发展出了钛合金热氢处理技术。与众所周知的金属氢脆<sup>[1-2]</sup>相比,金属置氢处理技术是一个全新的概念。钛合金热氢处理技术是利用氢在钛合金中的临时合金化作用,改变钛合金的相组成和微观组织,降低相变温度、流动应力和变形温度,改善其变形性能,并能细化晶粒的新技术<sup>[3]</sup>。钛合金是一类易于通过细晶处理获得超塑性的材料,将热氢处理技术应用于钛

合金可显著改善钛合金的超塑成形性,使得超塑性成形所需温度得到显著降低<sup>[4]</sup>。置氢钛合金的这一特性也有望改善钛合金的扩散连接过程。一方面,扩散连接中界面孔洞的闭合接近超塑成形状态,氢致增塑加速界面孔洞的愈合;另一方面,置氢使得金属元素在合金中的扩散性能得到显著提升,有利于加速界面元素的互扩散,促进良好扩散连接接头的形成。

本文总结了置氢钛合金超塑成形/扩散连接技术的研究进展,介绍了热氢处理对不同种类钛合金组织、超塑性及扩散连接行为的影响规律,分析其影响机理,展望了置氢钛合金超塑成形/扩散连接技术的工业化应用前景和限制,并提出了相应的解决途径。

\* 基金项目: 国家自然科学基金(51875350); 航空科学基金(2016ZE57008); 上海航天技术研究院-上海交通大学航天先进技术联合研究中心技术创新项目(USCAST2016-20); 上海航天科技创新基金和一院高校联合创新基金。

## 钛合金热氢处理技术概述

### 1 热氢处理技术

热氢处理技术就是把氢作为临时合金元素,从改善材料性能的本质角度出发,通过改善钛合金的内部组织状态,优化钛合金热成形性能<sup>[5]</sup>。如图1所示,热氢处理技术通常包括了置氢-热氢加工-真空除氢3个过程。有时也省略热氢加工这一步骤,仅通过置氢-真空除氢过程来改善钛合金材料的微观组织状态,一般而言,这一过程能够显著细化钛合金的晶粒。

其中在置氢阶段,氢首先以固溶形式存于钛合金的间隙位置,由于密排六方结构的 $\alpha$ 相具有4个四面体间隙和2个八面体间隙,相对于体心立方结构的 $\beta$ 相具有12个四面体间隙和6个八面体间隙而言间隙位置较少,这使得氢在 $\alpha$ 相中的溶解度远低于在 $\beta$ 相中的溶解度,溶解度差异使氢在钛合金中的分布不均匀<sup>[6-7]</sup>。另外由于氢的原子半径仅 $0.46 \times 10^{-10} \text{m}$ ,进入金属后具有较强的扩散迁移能力,氢在钛合金中的扩散比位错运动快,能降低位错运动的开动力,促进晶界的滑动。当钛合金中的氢含量超过固容量后则有氢化物析出,即氢将以氢化物的形式存在于钛合金中。热氢加工阶段主要利用氢作为 $\beta$ 相的稳定元素,促进 $\alpha$ 相到 $\beta$ 相的转变,并且由于 $\beta$ 相在高温下的塑性要明显好于 $\alpha$ 相,具有置氢增塑的效果,由此可以利用合金

中塑性较好的 $\beta$ 相含量增加来提高合金的热加工性能;另一方面,置氢使得( $\alpha + \beta \rightarrow \beta$ )的转变温度出现了下降趋势,进而降低了热加工温度<sup>[7]</sup>,同时氢诱导动态再结晶的发生,能够提高塑性、降低流变应力<sup>[8]</sup>。除氢阶段则是利用了氢在钛合金中的可逆性,通过高温、真空条件下不稳定的氢化物发生分解和以固溶形式存在的氢逸出来控制合金中的氢含量,以保证钛合金中的氢含量达到安全使用标准中所规定的数值,避免发生氢脆现象<sup>[2]</sup>。

### 2 钛合金热氢处理组织演化

完整的热氢处理过程能够显著细化钛合金的晶粒。Sozańska<sup>[9]</sup>通过对Ti-6Al-4V合金进行置氢-循环热处理-除氢过程,发现可以将原始组织中板条状的相破碎成非常细小的颗粒状,得到热氢处理对微观组织有明显细化作用的结论。Li等<sup>[10]</sup>研究了热氢处理对Ti60合金的细化作用,发现置氢-除氢处理后原始合金中平均晶粒尺寸约为 $5 \mu\text{m}$ 的等轴晶部分转变为 $3.3 \mu\text{m} \times 0.3 \mu\text{m}$ 的片状组织,从而形成双态组织。氢细化Ti60组织的机理在于氢化物 $\text{TiH}_2$ 在置氢过程中形成,随后又在除氢过程中分解。对于钛基金属间化合物, Liu等<sup>[11]</sup>的研究结果表明向Ti-47Al合金加入适量的氢可以将原铸态的粗大柱状晶组织细化为细小的等轴晶粒,具体地,置氢量1%的Ti-47Al合金的平均晶粒尺寸从初始的 $1000 \mu\text{m}$ 细化至 $100 \mu\text{m}$ 。常规

钛合金细化组织的主要途径是通过大变形累计足够的位错密度,进而诱发再结晶获得细小的等轴晶,而热氢处理与之相结合有望进一步改善细化效果。对于钛合金终成形件,热氢处理则可用于改善构件的最终组织,提高组织均匀性。利用置氢对钛合金组织结构的影响特点,中国航空制造技术研究院王耀奇等<sup>[12]</sup>提出一种新的钛合金梯度结构制备方法,该方法对钛合金坯料依次经过改锻、表面处理、置氢、等温热处理和真空除氢,获得了具有大梯度、渐变组织形态的钛合金梯度结构。

## 钛合金置氢超塑性

### 1 钛合金氢致超塑性

钛合金的室温塑性差、屈强比高、变形极限低、变形抗力大,加工后易产生各向异性及回弹问题,难以成形复杂形状的零件,超塑成形技术打破了钛合金的成形局限。目前钛合金实现超塑性的有效手段是通过细化等轴晶粒来获得组织超塑性。通过适当的置氢处理来改变钛合金的组织状态, $\alpha$ 单相钛合金、 $\alpha + \beta$ 双相钛合金的超塑性能可以得到显著改善。由于Ti-6Al-4V是应用最为广泛、特征最为典型的钛合金,大量的钛合金氢致超塑性研究多围绕这一合金展开。Li等<sup>[13]</sup>对氢含量在0~0.5%范围内的Ti-6Al-4V合金进行了单向拉伸试验,在 $840^\circ\text{C}$ 、 $1 \times \text{s}^{-1}$ 条件下,与未置氢合金相比,氢含量0.1%的Ti-6Al-4V合金峰值应力降低53%;通过对变形后的微观组织进行观察发现位错密度随氢含量增加而降低,分析认为是氢促进位错运动,减少位错密度并使变形易于发生。韩坤等<sup>[14]</sup>的研究结果表明适量的氢可以降低Ti-6Al-4V合金的峰值应力和超塑性变形温度,与原始合金相比,氢含量为0.32%合金的峰值应力降低了55%,氢含量为0.11%合金的延伸率提高75%。Shan等<sup>[4]</sup>通过置氢钛

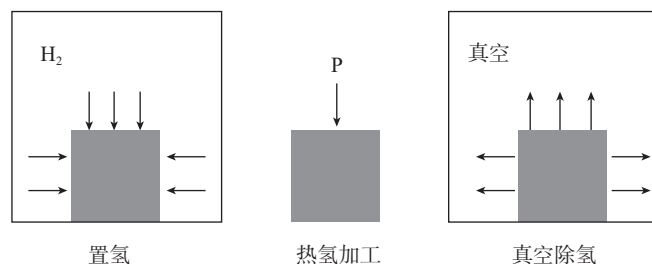


图1 热氢处理的3个阶段

Fig.1 Three stages of thermo-hydrogen treatment

合金的恒应变速率压缩试验系统研究了不同置氢量 Ti-6Al-4V 合金在不同温度下的变形行为,试验结果如图 2<sup>[4]</sup> 所示。结果表明, Ti-6Al-4V 合金的高温稳态应力随氢含量的增加先减小后增大。通常,每一温度下最小流动应力出现在  $\alpha + \beta / \beta$  转变

点附近,同时该转变温度也随氢含量的增加而减小。除 Ti-6Al-4V 合金外,氢致增塑在诸多新开发的钛合金上得到体现,例如 TC21<sup>[15-16]</sup>、Ti600<sup>[17-18]</sup>、Ti-55<sup>[19]</sup> 及钛基复合材料 (TiB+TiC)/Ti-6Al-4V<sup>[20]</sup> 等,如表 1 所示。Li 等<sup>[23]</sup> 采用气胀试验验证了置氢对降低超塑成形温度的效果, Ti-55 钛合金的置氢体积量达到 0.3%,其超塑气胀成形温度降低约 100℃,如图 3 所示。以上研究结果表明,热氢处理技术应用于常规钛合金是一种临时提高材料高温塑性的有效手段,利用其特性易于实现大变形和复杂构件的超塑成形。

热氢处理技术也被应用于改善钛基金属间化合物的高温塑性。TiAl 合金的置氢高温变形研究表明,在 1150℃ 下以  $1 \times 10^{-2} \text{s}^{-1}$  的应变速率变形,氢含量 1% 的 Ti-47Al 合金峰值流动应力相比未置氢材料降低了 33.3%<sup>[21]</sup>。微观分析表明氢的引入加速了 TiAl 合金变形过程中位错的运动,同时促进了动态再结晶和孪生<sup>[21,24]</sup>。Wen 等<sup>[24]</sup> 还建立并对比了置氢和非置氢 TiAl 的热加工图,后者相比前者具有更大的稳定加工区,表明热氢处理改善了 TiAl 合金的热成形性。氢致增塑对另一类具有广泛应用前景的  $\text{Ti}_2\text{AlNb}$  基钛合金也具有正面作用,宗影影等<sup>[22]</sup> 研究了置氢 Ti-22Al-25Nb 合金的高温拉伸变形性能。在 930℃ 变形时,置氢合金的峰值应力比未置氢合金下降了约 36%,延伸率比未置氢合金提高了约 53%。氢致合金软化和增塑的主要机制是氢促进了  $\alpha_2$  相的动态再结晶,促进了  $\beta/\text{B2}$  相的位错运动和

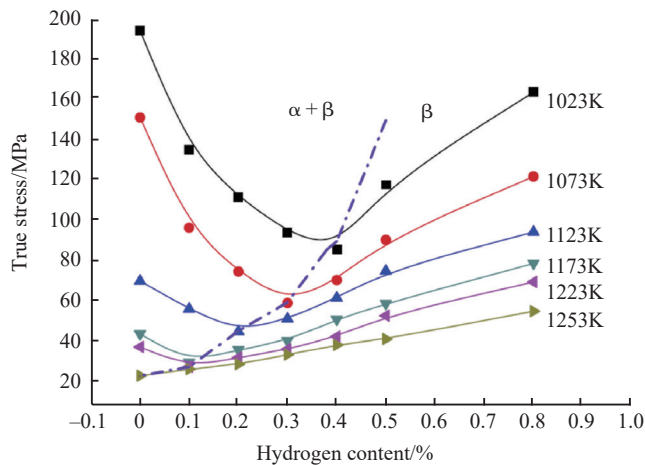


图2 不同温度下Ti-6Al-4V合金稳态流动应力随氢含量变化规律

Fig.2 Dependence of steady-state flow stress of Ti-6Al-4V alloy on hydrogen content at different temperatures

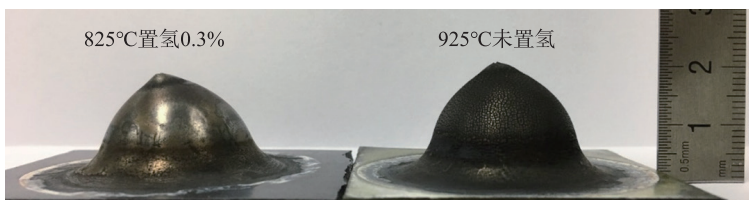


图3 不同条件下的Ti-55钛合金气胀成形试样

Fig.3 Gas-bulged parts of Ti-55 titanium alloy under different conditions

表1 不同置氢钛合金高温变形行为

Table 1 High temperature deformation behaviors of different hydrogenated titanium alloys

材料	变形方式	变形工艺参数	氢含量 /%	峰值应力降低量 /%	延伸率提升量 /%	参考文献
Ti-6Al-4V	高温拉伸	840℃ / $10^{-3} \text{s}^{-1}$	0.1	53	—	[13]
Ti-6Al-4V	高温拉伸	840℃ / $10^{-3} \text{s}^{-1}$	0.32	55	—	[14]
Ti-6Al-4V	高温拉伸	840℃ / $10^{-3} \text{s}^{-1}$	0.11	—	75	[14]
TC21	高温拉伸	600℃ / $2 \text{s}^{-1}$	0.51	55	—	[15]
Ti600	高温压缩	880℃ / $10^{-1} \text{s}^{-1}$	0.3	65	—	[18]
Ti55	高温拉伸	825℃ / $10^{-3} \text{s}^{-1}$	0.1	—	95	[19]
(TiB+TiC)/Ti-6Al-4V	高温拉伸	840℃ / $10^{-3} \text{s}^{-1}$	0.2	50	—	[20]
TiAl	高温拉伸	1150℃ / $10^{-2} \text{s}^{-1}$	余量	33	—	[21]
$\text{Ti}_2\text{AlNb}$	高温拉伸	930℃ / $2.5 \times 10^{-2} \text{s}^{-1}$	0.2	36	53	[22]

动态回复,提高了 $\beta$ /B2相的含量。新发展的钛基金属间化合物类合金由于强度高、塑性差,引入热氢处理技术则有望降低成形力和改善成形极限。

## 2 钛合金氢致超塑性机理

对于常规钛合金而言,氢是一种高效的 $\beta$ 相稳定元素,其引入钛合金能够使得高温成形条件下 $\beta$ 相的体积分数显著增加<sup>[25-26]</sup>。对于Ti-6Al-4V合金而言,添加0.1%含量的氢元素便可使材料的 $\beta$ 转变温度从975℃降至917℃<sup>[25]</sup>。体心立方结构的 $\beta$ 相理论上存在3组原子最密排的滑移面,每个滑移面上有两个滑移方向,故而存在12个滑移系,而密排六方结构的 $\alpha$ 相一般而言只存在3个滑移系。滑移系越多,金属发生滑移的可能性越大,塑性就越好。因而,氢的引入使得 $\beta$ 相的体积分数显著增加,意味着材料的塑性将得到显著改善。

氢的引入能够引起 $\alpha$ 相的软化和 $\beta$ 相的硬化<sup>[5]</sup>。一方面,氢固溶于 $\alpha$ 相能够降低其堆垛层错能,从而加速动态再结晶过程,而动态再结晶会消耗大量的位错,使得材料进一步变形成为可能<sup>[27]</sup>。置氢钛合金超塑变形后的微观组织分析也表明 $\alpha$ 相中平均位错密度在一定氢含量范

围内随氢含量的增加而减小<sup>[28]</sup>。宏观力学性能的测量也证实了置氢处理使得 $\alpha$ 相在室温和高温条件下的剪切模量均降低,但却会使 $\beta$ 相的剪切模量升高<sup>[29]</sup>。另一方面,对于 $\beta$ 相而言,氢的引入同样会带来与 $\alpha$ 相类似的软化机制,但与此同时,由于氢在 $\beta$ 相中的溶解度远高于 $\alpha$ 相,大量的氢元素的间隙固溶导致 $\beta$ 相的晶体晶格产生严重的畸变,进而使得 $\beta$ 相存在显著的固溶强化效应<sup>[30-31]</sup>。此外,氢带来的短程有序化也是使 $\beta$ 相强化的重要因素<sup>[4,32]</sup>。

通过置氢-除氢或置氢+热加工+除氢的热氢处理能够显著细化钛合金的晶粒,从而改善其超塑性。国内学者1994年便报道了通过置氢-除氢过程将Ti-6Al-4V合金中粗大的魏氏组织转变为微米级的细晶组织,从而使得在相同温度和应变速率条件下该合金的流动应力显著降低,同时延伸率成倍增加<sup>[33]</sup>。随后,俄罗斯学者采用置氢+热压缩+除氢的热氢处理流程,将VT9钛合金(Ti-6.3Al-3.5Mo-1.7Zr)的平均晶粒尺寸细化至40nm,超塑性温度降低到550℃<sup>[34-35]</sup>。日本学者通过置氢+热轧+除氢获得了晶粒尺寸位于0.3~0.5 $\mu\text{m}$ 的超细晶Ti-6Al-4V合

金,其在850℃下进行超塑拉伸,延伸率甚至能达到9000%<sup>[36]</sup>。对于近 $\alpha$ 合金,近期研究亦表明,置氢-除氢过程同样能够细化Ti-55合金的晶粒和改善其超塑性<sup>[37]</sup>。

由此,对于常规钛合金而言,其在高温条件下的流动应力大小是相组成、 $\alpha$ 相的软化、 $\beta$ 相的硬化和晶粒大小综合作用的结果,而氢的引入能够同时影响4种机制。

## 钛合金置氢扩散连接

### 1 钛合金置氢处理对扩散连接的影响

置氢扩散连接作为一种改进的扩散连接手段最先被应用于常规钛合金,例如Ti-6Al-4V合金<sup>[38-39]</sup>和TC21合金<sup>[40]</sup>,表2列出报道的不同钛合金置氢扩散连接效果。上述研究表明, $\alpha$ + $\beta$ 双相钛合金中氢的适当引入能够显著加快扩散连接过程中连接界面处孔洞的闭合。利用置氢Ti-6Al-4V合金中间层,He等<sup>[41]</sup>扩散连接了TiAl基合金,通过向中间层添加0.5%氢元素,能够使得TiAl基合金的扩散连接所需温度降低350℃。随后,他们还利用置氢Ti-6Al-4V合金中间层扩散连接了TiAl基合金和镍基合金,同样能够实现低温扩散连接<sup>[42]</sup>。Wu等<sup>[43]</sup>验证了置

表2 不同钛合金置氢扩散连接行为

Table 2 Hydrogenated diffusion bonding behaviors of different titanium alloys

待焊材料	氢含量 /%	扩散连接参数	置氢效果	参考文献
置氢 Ti-6Al-4V、纯钛	0.1、0.2、0.3、0.4、0.5	800℃ /3MPa/1h	焊合率随氢含量的增大而提高,0.5% H 时焊合率接近 100%	[38]
置氢 Ti-6Al-4V	0.11、0.32、0.48	800℃ /1.5MPa/1h	0.11% H 时焊合率达到 98%	[39]
置氢 TC21	0.1、0.3、0.5	860℃ /1.5MPa/70min	0.3% H 时焊合率接近 100%	[40]
TiAl、置氢 Ti-6Al-4V 中间层	0.5	850℃ /15MPa/15min	相较 TiAl 直接扩散连接,所需连接温度降低 350℃	[41], [42]
置氢 Ti-55	0.3、0.5	700℃ /3MPa/20min	0.3% H 时焊合率 93%,剪切强度达到 694MPa	[43]
置氢 Ti-6Al-4V、置氢 Ti <sub>2</sub> AlNb 基合金	0.2	850℃ /15MPa/15min	0.2% H 时剪切强度达到 711MPa	[44]

氢对 Ti-55 扩散连接行为的影响,表明残留的氢含量对扩散连接性能的提高起决定性作用。基于同样的理论, Zhu 等<sup>[44]</sup>利用焊前置氢处理结合快速加热方式实现了 Ti-6Al-4V 合金与 Ti<sub>2</sub>AlNb 基合金的异种低温扩散焊,接头剪切强度由未置氢的 187MPa 提高到置氢的 711MPa,如图 4<sup>[42]</sup>所示。由此可见,热氢处理技术应用于扩散连接是可行的,但存在关键的问题是高温真空条件下氢的逸出。将扩散连接和超塑成形相结合,常用于空心结构件的成形。而氢在真空扩散连接过程中的大量逸出使其难以在后续超塑成形中发挥作用。目前常规的解决方法是采用快速加热手段,但诸如电加热会带来升

温不均等问题。可将置氢材料进行氧化形成保护层或者在表面涂覆涂层防止扩散连接过程中氢的逸出,以便置氢在后续超塑成形中仍可以利用。另一种可能的手段是在氢气氛环境中进行扩散连接,但还未见有此类报道。

## 2 钛合金置氢扩散焊连接机理

扩散连接过程中,两待焊表面难以达到完全光滑,在外部压力的作用下相互压合,其表面上凸起相接触的部分材料发生显著的微区塑性变形,继而形成一系列界面微孔洞<sup>[45]</sup>。这些微孔洞在压力的作用下继续产生塑性变形,另一方面,界面附近元素通过体扩散、面扩散和晶界扩散等方式向孔洞处迁移,这也有助于界面孔

洞的闭合<sup>[46]</sup>。对于异种材料扩散连接而言,还会通过扩散形成接头过渡区,过渡区内的元素重分布则引起过渡区组织的变化<sup>[41-44]</sup>。因而,无论是同种或异种扩散连接,微区塑性变形与元素的扩散是形成良好接头的主要机制。而氢的引入正是通过影响这两种机制来影响扩散连接过程。

一方面,前文总结了置氢处理对钛合金超塑性的影响规律,表明只有选择合适的氢含量,才能显著提升钛合金的超塑性。扩散连接过程中孔洞闭合阶段材料局部变形速率小,耗时长,属于超塑性变形的范畴。因而,适当的置氢处理能够通过提高钛合金的超塑性来改善其扩散连接性能。另一方面,一系列研究表明,含氢钛

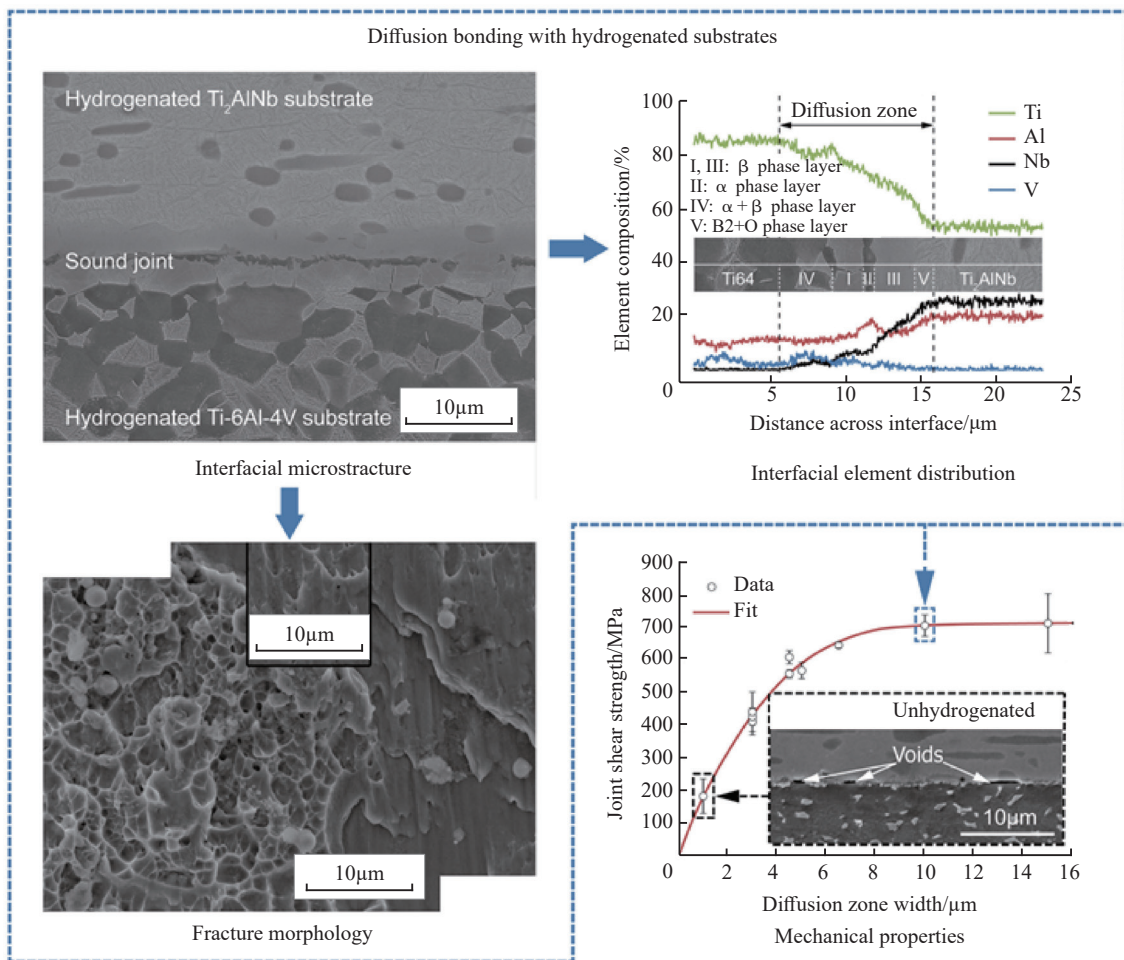


图4 置氢对Ti<sub>2</sub>AlNb/Ti-6Al-4V接头组织和剪切强度的影响

Fig.4 Effect of hydrogen addition on microstructure and shear strength of Ti<sub>2</sub>AlNb/Ti-6Al-4V joints

合金中 Al、V、Nb 等元素在  $\alpha$ -Ti 和  $\beta$ -Ti 中的扩散系数能够提高一个数量级<sup>[39, 44, 47]</sup>。通过第一性原理计算, Han 等<sup>[48]</sup>发现 Ti 元素在含氢 Ti 晶体中的扩散系数也显著高于不含氢的 Ti 晶体,这是由于氢的引入降低了 Ti 元素自扩散的势垒。氢元素在钛合金中属于间隙固溶,这一固溶方式导致空位形成能降低,使得空位的大量形成变为可能<sup>[49]</sup>。对于金属而言,空位扩散机制是金属内原子扩散的主要形式,得益于空位浓度的提高,氢的引入有效提高了原子的扩散效率。由此,置氢处理通过提高元素的扩散性能来辅助加快扩散连接速率。此外,置氢也会改变基体材料的组织性能,从而影响界面的扩散连接行为。实际上,钛合金置氢扩散连接机理比较复杂,置氢的影响机制互相耦合作用,还需继续深入研究。

## 结论

本文综述了置氢钛合金超塑性成形/扩散连接技术的研究进展,介绍了热氢处理对不同种类钛合金组织、超塑性及扩散连接行为的影响规律,解释了其影响机理。氢的引入使得钛合金中  $\beta$  相含量增加,同时软化  $\alpha$  相,但由于  $\beta$  相中氢的高温溶解度高,使其产生严重的晶格畸变,导致其塑性变差。置氢钛合金的高温超塑性是前述三者竞争的结果,因而对于某一特定温度而言,存在最佳氢含量使得钛合金获得最佳的超塑性。同时,置氢钛合金中金属元素的高温扩散性能得到提升,使得钛合金置氢扩散连接成为可能,而在扩散连接过程中保证氢的残留量是决定其影响效果的关键因素。

热氢处理技术在钛合金热加工中有着广泛的应用前景。主要包括:(1)常见钛合金(TC4、TA15 和 Ti55 等)的低温超塑性成形/扩散连接工艺,低温超塑性成形是超塑性领域不断追求的目标,通过置氢-除氢或者置氢-

轧制-除氢等工艺制备超细晶钛合金板,从而实现低温超塑性成形,实际上超细晶板材也有利于实现低温扩散连接。另外,置氢于初始板材,后续进行超塑性成形和扩散连接,也能实现其温度的大幅降低和热加工效果的显著提高,有利于常见钛合金构件的降温热制造,缩短加工周期,并能减少制造过程中高温对钛合金力学性能的损害。(2)新型钛基材料的超塑性成形/扩散连接,例如  $Ti_2AlNb$ 、 $TiAl$ 、 $Ti_3Al$  和钛基复材等,其超塑性能和扩散连接性能普遍较差,热加工温度高,置氢对改善这些新型钛基材料的热加工性能更有意义,更能体现优势,推动新型钛基材料在航空航天领域的应用,降低其构件的加工难度和成本。(3)改善钛合金热加工的组织性能。利用局部置氢工艺调控钛合金的组织性能,进行构件的组织性能梯度设计,用于航空发动机钛合金双性能涡轮盘的制造。钛合金 3D 打印的组织存在不同程度的缺陷,由于是分层制造,各向异性严重,通过 3D 打印粉末的置氢,改善 3D 打印构件的组织性能;对 3D 打印后的构件进行置氢-除氢以细晶化,有利于组织性能优化,消除构件的各向异性。钛合金激光焊接的接头通常是非理想的针状组织,置氢可以调节钛合金激光焊接接头中相组成,提高接头组织的均匀性,对改善钛合金的激光焊接接头性能有着积极的作用。

尽管钛合金热氢处理技术的工业应用前景广阔,仍存在诸多制约。一方面,由于氢气的易燃易爆性,现在专业的置氢设备尺寸都较小,无法满足工业大型构件的制造需求,开发大型的置氢设备是热氢处理技术工业应用的紧迫任务。另一方面,为了改善钛合金的热加工性能,增加置氢、除氢工序必然会带来制造周期和成本的上升,如何降低置氢与除氢整个过程的成本,开发置氢、热加工与除氢的全流程工艺,才能使热氢处理

技术在工业应用上具有综合竞争力。最后,要不断宣传和推广热氢处理技术的优势,打破钛合金氢脆的传统观念,实际上除氢不单是为了防止氢脆,而是在除氢过程中优化钛合金的组织性能。

实际上,目前对于热氢处理技术的研究主要集中于高校和研究所,需要将钛材的生产单位、产品的设计单位和产品制造单位等多个机构联合在一起,形成全流程的研发团队,不断推进大型置氢设备的开发与使用、置氢与除氢工艺规范的订立、基于热氢处理效果新的产品设计、置氢热加工工艺规范的制定和开发低成本的置氢热加工全流程工艺等相关工作的系统研究,该技术才能在工业中得到广泛的应用。

## 参考文献

- [1] CARTERA T J, CORNISH B L A. Hydrogen in metals [J]. *Engineering Failure Analysis*, 2001, 8(2): 113-121.
- [2] TAL-GUTELMACHER E, ELIEZER D. The hydrogen embrittlement of titanium-based alloys [J]. *JOM*, 2005, 57(9): 46-49.
- [3] SENKOV O N, JONAS J J, FROES F H. Recent advances in the thermohydrogen processing of titanium alloys [J]. *JOM*, 1996, 48(7): 42-47.
- [4] 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 Materialia*, 2008, 58(6): 449-452.
- [5] SENKOV O N, FROES F H. Thermohydrogen processing of titanium alloys [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 1999, 24(6): 565-576.
- [6] WANG W E. Thermodynamic evaluation of the titanium-hydrogen system [J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 1996, 238(1): 6-12.
- [7] SAN-MARTIN A, MANCHESTER F D. The H-Ti (Hydrogen-Titanium) system [J]. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 1987, 8(1): 30-42.
- [8] LU J, QIN J, LU W, et al. Superplastic

deformation of hydrogenated Ti-6Al-4V alloys [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2010, 527(18-19): 4875-4880.

[9] SOZAŃSKA M. Effect of high-temperature hydrogen treatment on the microstructure and properties of titanium alloy Ti-6Al-4V[C]. *Proceedings of the IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. IOP Publishing, 2011.

[10] LI M, LIN Y. Grain refinement in near alpha Ti60 titanium alloy by the thermohydrogenation treatment [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2007, 32(5): 626-629.

[11] LIU X, SU Y, LUO L, et al. Effect of hydrogen treatment on solidification structures and mechanical properties of TiAl alloys [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011, 36(4): 3260-3267.

[12] 王耀奇, 韩玉杰, 李红, 等. 一种钛合金梯度结构的制备方法: 201811516057.1[P]. 2018-12-12.

WANG Yaoqi, HAN Yujie, LI Hong, et al. A preparation method of functionally graded structure of titanium alloy: 201811516057.1[P]. 2018-12-12.

[13] LI Z Q, HOU H L, WANG Y. Low temperature superplasticity of titanium alloy processed by thermohydrogen treatment[J]. *Materials Science Forum*, 2007, 551-552: 591-596.

[14] 韩坤, 侯红亮, 王耀奇. 氢对 Ti-6Al-4V 合金组织及超塑变形行为的影响 [J]. *塑性工程学报*, 2010, 17(3): 32-37.

HAN Kun, HOU Hongliang, WANG Yaoqi. Effect of hydrogen on the microstructure and superplastic behavior of Ti-6Al-4V [J]. *Journal of Plasticity Engineering*, 2010, 17(3): 32-37.

[15] ZHANG X, ZHAO Y, ZENG W. Effect of hydrogen on microstructure evolution and tensile properties of TC21 alloy [J]. *Materials Science and Technology*, 2011, 27(1): 214-218.

[16] ZHU T, LI M. Effect of hydrogen addition on the microstructure of TC21 alloy [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2010, 527(26): 7080-7085.

[17] NIU Y, LI M. Effect of 0.16 wt% hydrogen addition on high temperature

deformation behavior of the Ti600 titanium alloy [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2009, 513-514: 228-232.

[18] ZHAO J, DING H, HOU H, et al. Influence of hydrogen content on hot deformation behavior and microstructural evolution of Ti600 alloy [J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2010, 491(1-2): 673-678.

[19] LI X, JIANG J, WANG S, et al. Effect of hydrogen on the microstructure and superplasticity of Ti-55 alloy [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42(9): 6338-6349.

[20] LU J, QIN J, LU W, et al. Effect of hydrogen on superplastic deformation of (TiB+TiC)/Ti-6Al-4V composite [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009, 34(19): 8308-8314.

[21] LIU X, SU Y, LUO L, et al. Effect of hydrogen on hot deformation behaviors of TiAl alloys [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, 35(24): 13322-13328.

[22] ZONG Y, WEN D, SHAO B, et al. Effect of 0.2% H on high temperature tensile deformation behavior of Ti<sub>2</sub>AlNb based alloy plate [J]. *Chinese Journal of Materials Research*, 2014, 28(4): 248-254.

[23] LI X, CHEN N, WU H, et al. Low-temperature superplastic gas bulging of Ti-55 alloy by hydrogen addition [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, 43(27): 12455-12459.

[24] WEN D S, ZONG Y Y, WANG Y Q, et al. Positive influence of hydrogen on the hot workability and dynamic recrystallization of a  $\gamma$ -TiAl based alloy [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2016, 656: 151-164.

[25] 宗影影. 钛合金置氢增塑机理及其高温变形规律研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2007.

ZONG Yingying. Study on the hydrogen enhanced plasticity mechanism and deformation behaviors of titanium alloys at high temperature [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2007.

[26] SHAN D B, ZONG Y Y, LU T F, et al. Microstructural evolution and formation mechanism of FCC titanium hydride in Ti-6Al-4V-xH alloys [J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2007, 427(1-2): 229-234.

[27] ZONG Y Y, SHAN D B, LÜ 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.

[28] ZHANG S, ZHAO L. Effect of hydrogen on the superplasticity and microstructure of Ti-6Al-4V alloy [J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 1995, 218(2): 233-236.

[29] SENKOV O N, DUBOIS M, JONAS J J. Elastic moduli of titanium-hydrogen alloys in the temperature range 20 °C to 1100 °C [J]. *Metallurgical & Materials Transactions A*, 1996, 27(12): 3963-3970.

[30] HE W J, ZHANG S H, SONG H W, et al. Hydrogen-induced hardening and softening of a  $\beta$ -titanium alloy [J]. *Scripta Materialia*, 2009, 61(1): 16-19.

[31] ZHAO J, DING H, JIANG Z, et al. Hydrogen-induced hardening of Ti-6Al-4V alloy in  $\beta$  phase field [J]. *Materials & Design*, 2014, 54: 967-972.

[32] ZONG Y Y, HUANG S, WANG Y, et al. Strengthening versus softening mechanisms by hydrogen addition in  $\beta$ -Ti40 alloy [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, 39(7): 3498-3504.

[33] GONG B, ZHANG C B, LAI Z H. Improvement of superplastic properties of Ti-6Al-4V alloy by temporary alloying with hydrogen [J]. *Journal of Materials Science Letters*, 1994, 13(21): 1561-1563.

[34] SALISHCHEV G A, MURZINOVA M A, ZHEREBTSOV S V, et al. Influence of reversible hydrogen alloying on formation of SMC structure and superplasticity of titanium alloys[J]. *Materials Science Forum*, 2001, 357-359: 315-320.

[35] 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(7-8): 775-782.

[36] YOSHIMURA H, NAKAHIGASHI J. Ultra-fine-grain refinement and superplasticity of titanium alloys obtained through protium treatment [J]. *International Journal of Hydrogen*

Energy, 2002, 27(7): 769–774.

[37] LI X, JIA G, QU F, et al. Ultrafine grain refinement and superplasticity of Ti–55 alloy obtained by hydrogen absorption and desorption [J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2018, 27(7): 3472–3477.

[38] LIU H, CAO J, HE P, et al. Effect of hydrogen on diffusion bonding of commercially pure titanium and hydrogenated Ti6Al4V alloys [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2009, 34(2): 1108–1113.

[39] LI Z, HAN K, HOU H, et al. Effect of hydrogen on diffusion bonding behavior and mechanism of Ti–6Al–4V alloy [J]. Rare Metal Materials & Engineering, 2014, 43(2): 306–310.

[40] WANG X, ZHAO Y, HOU H, et al. Effect of hydrogen content on superplastic forming/diffusion bonding of TC21 alloys [J]. Journal of Alloys & Compounds, 2010, 503(1): 151–154.

[41] HE P, FAN L, LIU H, et al. Effects of hydrogen on diffusion bonding of TiAl–based

intermetallics using hydrogenated Ti6Al4V interlayer [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2010, 35(24): 13317–13321.

[42] HE P, WANG J, LIN T, et al. Effect of hydrogen on diffusion bonding of TiAl–based intermetallics and Ni–based superalloy using hydrogenated Ti6Al4V interlayer [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2014, 39(4): 1882–1887.

[43] WU H, PENG H, LI X, et al. Effect of hydrogen addition on diffusion bonding behavior of Ti–55 alloy [J]. Materials Science and Engineering: A, 2019, 739: 244–253.

[44] ZHU F, PENG H, LI X, et al. Dissimilar diffusion bonding behavior of hydrogenated Ti<sub>2</sub>AlNb–based and Ti–6Al–4V alloys [J]. Materials & Design, 2018, 159: 68–78.

[45] ISLAM M F, RIDLEY N. Characterisation of diffusion bonds formed between Ti–6Al–4V and titanium aluminide Super Alpha–2 [J]. Materials Science and Technology, 1996, 12(8): 623–627.

[46] LI H, LI M Q, KANG P J. Void shrinking process and mechanisms of the diffusion bonded Ti–6Al–4V alloy with different surface roughness [J]. Applied Physics A: Materials Science and Processing, 2016, 122(1): 1–8.

[47] ZHANG S. Effect of hydrogen on hot processing of titanium alloys [J]. Journal of Materials Engineering, 1992, 2: 24–29.

[48] HAN X L, WANG Q, SUN D L, et al. First–principles study of the effect of hydrogen on the Ti self–diffusion characteristics in the alpha Ti–H system [J]. Scripta Materialia, 2007, 56(1): 77–80.

[49] HAYASHI E, KUROKAWA Y, FUKAI Y. Hydrogen–induced enhancement of interdiffusion in Cu–Ni diffusion couples [J]. Physical Review Letters, 1998, 80(25): 5588–5590.

通讯作者: 陈长江, 高级工程师, 主要从事金属材料塑性成形及数字化装配技术研究, E-mail: chenyangtse85@qq.com。

## Research Progress on Superplastic Forming/ Diffusion Bonding of Hydrogenated Titanium Alloy

LI Xifeng<sup>1</sup>, ZHU Fuhui<sup>1</sup>, CHEN Changjiang<sup>2</sup>, YANG Jiachen<sup>1</sup>, CHEN Jun<sup>1</sup>

(1. Institute of Forming Technology & Equipment, School of Materials and Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200030, China;

2. Shanghai Aerospace Equipments Manufacturer Co., Ltd., Shanghai 200245, China)

**[ABSTRACT]** Titanium alloys have been widely used as lightweight and high–strength structural materials in the aeronautical industry. Their forming and processing have always attracted much attention. It has been proven that the application of thermal hydrogen treatment technology to titanium alloys helps to improve their hot workability and optimize microstructural properties. In this paper, the research progress of superplastic forming/diffusion bonding technology of hydrogenated titanium alloy is reviewed. The influence of thermal hydrogen treatment on the microstructure, superplasticity and diffusion bonding of different kinds of titanium alloys is introduced. The influence mechanism is summarized. It provides a reference for industrial applications of superplastic forming/diffusion bonding technology of hydrogenated titanium alloy.

**Keywords:** Thermo–hydrogen treatment; Titanium alloy; Superplastic forming; Diffusion bonding; Hydrogen-enhanced plasticity

(责编 大漠)