

氢对 TC4 钛合金扩散焊影响的机理初探

Primary Discussion About Action Mechanism of Hydrogen for TC4 Titanium Diffusion Bonding

中航工业北京航空制造工程研究所 张 蕾 侯金保
西北工业大学材料学院 张赋升 李京龙

[摘要] 通过开展不同置氢量的 TC4 钛合金扩散焊试验,探讨了氢对 TC4 钛合金扩散焊加工影响的机理。结果表明:氢元素主要通过加速原子扩散、增大再结晶驱动力、促进塑性变形以及蠕变这三方面来改善 TC4 钛合金扩散焊加工性。

关键词: 置氢 TC4 钛合金 扩散焊 机理 原子扩散 再结晶驱动力

[ABSTRACT] The action mechanism of hydrogen for TC4 titanium diffusion bonding is studied by vacuum diffusion bonding experiments of TC4 titanium alloy with different hydrogen content. The results show that hydrogen improves the processability of TC4 titanium diffusion bonding by accelerating diffusion of atoms, enlarging driving force of recrystallization and promoting plastic deformation/creep deformation.

Keywords: Hydrogenated TC4 titanium alloy Diffusion bonding Mechanism Atom diffusion Driving force of recrystallization

钛及钛合金具有比强度高、耐腐蚀性好、高温力学性能、抗疲劳和蠕变性能优良等特点,在航空航天以及民用工业领域均获得广泛的应用^[1-3]。近年来,为解决钛合金扩散加工存在的焊接温度较高、加工压力大、时间长、效率低等问题,利用氢元素可明显改善钛合金扩散焊加工性能这一特点,将钛合金热氢处理技术与扩散焊技术相结合,由此衍生出钛合金置氢扩散焊技术,可实现钛合金扩散焊加工的高效化和低成本化,拓展钛合金的应用范围。将钛合金热氢处理技术^[4]与扩散焊技术复合为一体的钛合金置氢扩散焊技术利用氢元素可明显改善钛合金扩散焊加工性能这一特点,实现钛合金扩散焊加工的高效化和低成本化,拓展钛合金的应用范围。

目前,国内外主要对置氢与除氢基础理论、氢改善塑性加工性及热氢处理细化晶粒等方面进行了大量的研究^[5-6],但对置氢钛合金焊接方面研究较少^[7]。本文在系统开展置氢 TC4 及常规 TC4 真空扩散焊试验的基础上,分析总结氢对 TC4 钛合金扩散焊加工的影响规律;首次采用“三明治”式叠放结构研究氢元素对原子扩散

的影响,重点从加速原子扩散、增大再结晶驱动力角度探讨了氢对 TC4 钛合金扩散焊加工的影响。上述研究对置氢 TC4 扩散焊这一方法的实际应用具有理论及实践指导意义。

1 试验材料及方法

试验材料为氢的质量分数分别为 0.1%、0.4% 和 1.0% 的置氢 TC4 钛合金(简称 HTA)以及常规 TC4 钛合金(成分列于表 1),其中氢含量通过置氢前后的重量差测得。试样采用机械及化学方法去除待焊面氧化膜,经砂纸打磨及超声清洗后,采用真空炉进行焊接。试验过程分两步:首先以界面焊合率为评判标准,对比开展置氢 TC4 与常规 TC4 钛合金扩散焊试验,研究氢对 TC4 钛合金扩散焊加工行为的影响;其次,重点从氢促进元素扩散及再结晶方面探讨氢对 TC4 扩散焊加工行为的积极影响;至于氢通过改变钛合金流变应力进而改善钛合金扩散焊加工性的机理本文不再详述。

表1 TC4钛合金材料的化学组成 %

类别	合金元素			杂质不大于					
	Al	V	Ti	Fe	C	N	H	O	其他
TC4 钛合金	5.5~6.8	3.5~4.5	余量	0.30	0.10	0.05	0.015	0.20	0.1

2 结果与讨论

2.1 氢对 TC4 钛合金扩散焊加工行为的影响

图 1 为置氢量对焊接温度的影响曲线。可以看出:

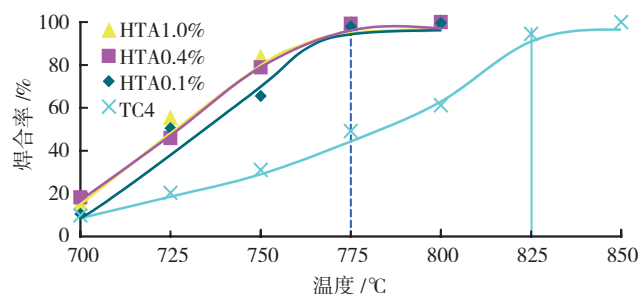


图1 置氢量对TC4钛合金扩散焊焊接温度的影响(4MPa,60min)
Fig.1 Influence of hydrogen content on diffusion bonding temperature of TC4 titanium alloy (4 MPa, 60 min)

在每个焊接温度下,氢能够明显提高 TC4 扩散焊接头的焊合率。换言之,氢能够降低 TC4 钛合金实现良好扩散连接(焊合率 >95%)所需的焊接温度。在本试验条件(4MPa,60min)下,置氢 TC4 在 775℃时已实现良好焊合,见图 2 (a),而常规 TC4 要在 850℃才能实现良好连接,即置氢使 TC4 的扩散焊温度降低了 75℃,见图 2 (b)。

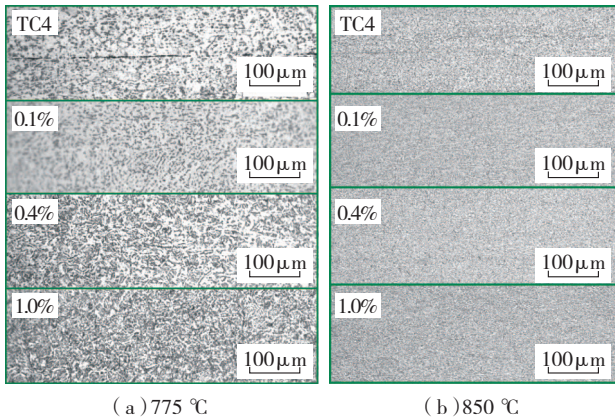


图2 不同焊接温度下的TC4及置氢TC4接头形貌 (60min, 4MPa)
Fig.2 Joint pattern of normal and hydrogenated TC4 titanium alloy under different diffusion bonding temperatures (60min, 4MPa)

图 3 给出了在 750℃、60min 焊接条件下,氢含量对焊接压力的影响曲线。对比置氢 TC4 与常规 TC4 的曲线,可以看出:氢可降低置氢 TC4 钛合金扩散焊的焊接压力。在 750℃条件下,常规 TC4 达到 50% 焊合的压力是 8MPa,而置氢的质量分数为 0.4% 的钛合金仅需要 2MPa,这主要是由于氢元素的加入降低了 TC4 的变形抗力,从而不需要施加太大的压力即可使界面产生塑性变形达到紧密接触。

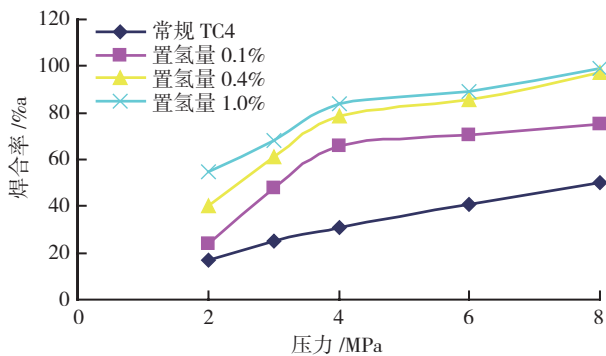


图3 氢含量对TC4钛合金置氢扩散焊焊接压力的影响
Fig.3 Influence of hydrogen content on diffusion bonding pressure of TC4 titanium alloy

保温时间的确定原则是为了保证足够时间实现界面紧密接触和充分扩散。置氢对保温时间的影响如图 4 所示,可以看出:置氢对保温时间的影响与温度和压

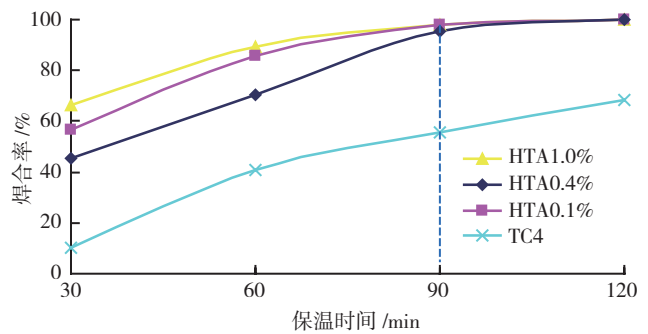


图4 氢含量对TC4钛合金置氢扩散焊保温时间的影响 (750℃, 6MPa)

Fig.4 Influence of hydrogen content on diffusion bonding time of TC4 titanium alloy (750℃, 6MPa)

力的类似,即在保证相同界面焊合的情况下,置氢 TC4 所需的时间比常规 TC4 的所需时间短,这主要是因为氢加速了原子的扩散从而缩短了界面孔洞弥合的时间。

上述研究表明:氢能够改善置氢 TC4 钛合金扩散焊加工性,降低加工时的能量输入,即在保证获得良好焊合的条件下,置氢能够降低焊接温度,或减小焊接压力或缩短保温时间。

2.2 氢对钛原子的平均扩散激活能的影响

为了考察氢对钛合金元素扩散能力的促进作用,采用自行设计的“三明治”式叠放结构研究氢元素对原子扩散行为的影响,即一层常规 TC4+ 一层 TA1 (工业纯钛)+ 一层置氢 TC4 的夹层结构。焊后采用线切割方法切取接头试样,采用扫描电镜分别观察 TA1 与置氢 TC4 界面(定义为界面 1)以及 TA1 与常规 TC4 界面(定义为界面 2)的微观组织并进行点成分分析,根据公式^[6] $D = D_0 \exp[-Q / (RT)]$,计算元素的扩散激活能,其中 D 为扩散系数, R 为气体常数, T 为温度, Q 为平均扩散激活能。

图 5 为 850℃、5MPa 时,分别保温 0.5h、1h、1.5h、2h 条件下获得的扩散层生长曲线,可以看出,无论是置氢

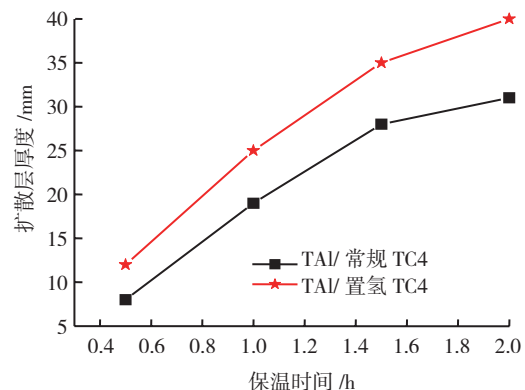


图5 扩散层厚度与时间的关系曲线
Fig.5 Relation curve between diffusion layer thickness and diffusion time

还是常规 TC4 钛合金,其扩散层的生长曲线类似:当保温时间较短时,扩散层厚度随时间增长的趋势较快;随着时间的延长,扩散层生长速度放慢。扩散层厚度与时间基本符合抛物线关系。在相同条件下,置氢 TC4/TA1 界面扩散层的厚度较常规 TC4/TA1 界面扩散层的厚,这说明氢元素的加入的确能加速 TC4 中原子的扩散速率。

图 6 为保温 1h 后不同界面形貌。可以看到:在相同条件下,TA1/置氢 TC4 界面的扩散层明显比 TA1/常规 TC4 界面的扩散层厚;且置氢与常规 TC4 微观结构类似,都是质点弥散及细长板条 α 相分布在原来的 β 晶界内。

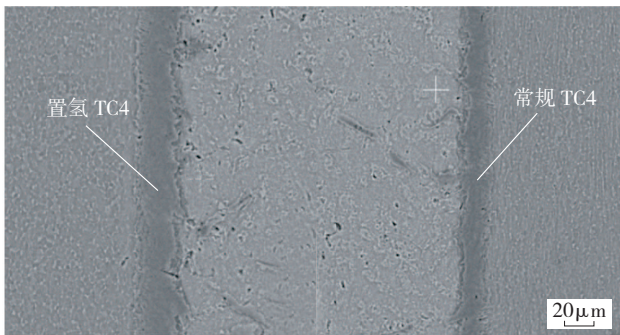


图6 保温1h界面
Fig.6 Interface after holding time of 1 hour

由于钛合金中以钛原子为主,故在试验条件下,扩散层的生长主要是依靠钛原子的扩散来完成的。根据 Fick 扩散第二定律^[8],扩散层厚度 d 与时间 t 及扩散系数 D 的关系满足公式:

$$d_2 = K_0 D t$$

由于在同一种扩散偶中, K_0 值不变,则钛在 2 个界面的扩散系数之比可表示为:

$$D_1/D_2 = d_1^2/d_2^2 = \exp[-Q_1/(RT)]/\exp[-Q_2/(RT)]$$

整理得:

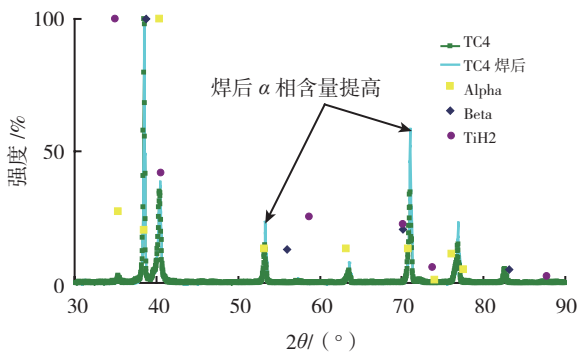
$$Q_2 - Q_1 = RT \ln D_1/D_2$$

式中: Q_1 和 Q_2 分别为置氢 TC4 和常规 TC4 中钛原子的平均扩散激活能, D_1 和 D_2 分别为置氢 TC4 和常规 TC4 中钛原子的扩散系数。

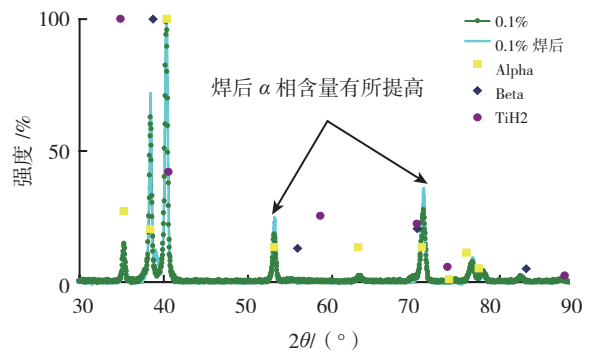
根据界面定点成分分析的测试结果,将保温 1h 后的扩散层厚度数据代入上述公式可得, $D_1/D_2=1.45$, $Q_2-Q_1=3158.71\text{J/mol}$ 。

由此可见,在本试验条件下,氢的加入能使钛原子的扩散系数增大到原来的 1.45 倍,而钛原子的平均扩散激活能降低了 3158.71J/mol。

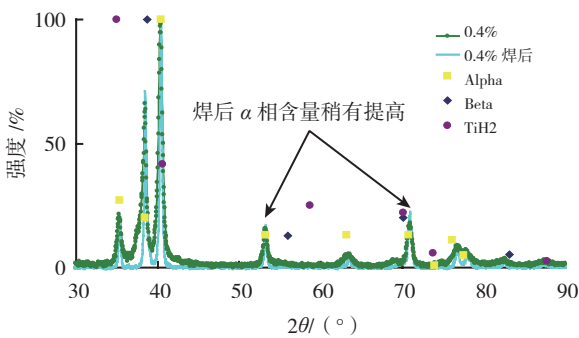
扩散焊是在一定的压力和温度条件下,将待焊工件的表面相互接触,并通过微观塑性变形使之紧密结合,界面处的金属原子经一定时间的相互扩散,形成整体接



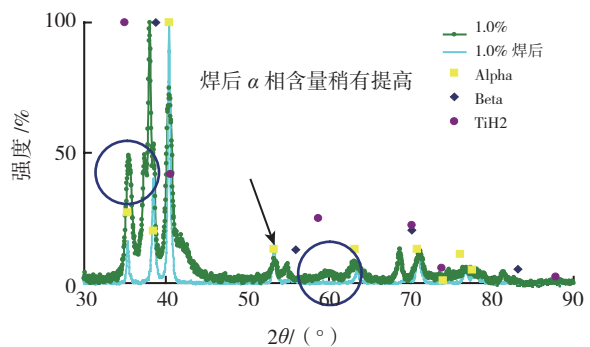
(a) 常规 TC4 钛合金焊前及焊后 XRD 衍射图谱



(b) 0.1% 置氢 TC4 钛合金焊前及焊后 XRD 衍射图谱



(c) 0.4% 置氢 TC4 钛合金焊前及焊后 XRD 衍射图谱



(d) 1.0% 置氢 TC4 钛合金焊前及焊后 XRD 衍射图谱

图7 TC4及不同置氢钛合金焊前及焊后XRD衍射图谱

Fig.7 XRD results of normal and hydrogenated TC4 titanium alloy before and after welding

头。扩散焊过程分为：物理接触阶段；晶界迁移形成接头；体积扩散、孔隙和界面完全消失。原子扩散是界面焊合的主要因素^[8]。氢原子的加入，削弱了金属原子间的键合作用，降低了原子结合能，由此降低了原子扩散所必须克服的能垒，减小原子扩散激活能，促进了原子的扩散，这就是在同等条件下，置氢 TC4 扩散焊界面焊合率高于常规钛合金的主要原因。

2.3 氢对再结晶驱动力的影响

对置氢及常规 TC4 进行了焊前与焊后的 XRD 测试，图 7 给出了 XRD 测试结果。从图中可以看出：

(1) 同一成分的试样焊前与焊后的衍射谱重合，但焊前试样衍射峰比焊后试样衍射峰宽，这是由于 H 原子固溶于晶粒中造成晶格畸变所致。因常规 TC4 钛合金没有经过置氢热循环过程，焊后母材中残留 α 相较多。这可以从以下 2 个峰的变化上看出来： $2\theta=53.212^\circ$ 和 70.785° ，对应 (102) 晶面和 (103) 晶面。

(2) 3 种置氢量的置氢 TC4 的 X 射线衍射谱类似，但在 1.0% 焊前母材中检测出明显的 TiH₂ (δ 相)，但焊后未检测到，如图 7 中的圆圈所示。这一结果说明，在置氢 0.1% 及 0.4% 的置氢 TC4 母材中，TiH₂ 的含量极少，H 是以过饱和的形式存在于 a 和 b 相中，从而造成晶格的畸变，储存畸变能。畸变能的存在，增大了置氢 TC4 扩散焊过程中再结晶的形核驱动力，也为更多的晶界的产生（即晶界能的增大）提供了能量上的保证。

除以上 2 个因素外，氢致流动应力的下降使扩散焊加工时表面易于产生塑性变形^[9]，从而增加物理接触面积；更重要的是，流动应力的下降有利于接触表面产生粘塑性变形，从而促使界面孔洞自端部的弥合。另外，塑变过程中，造成了过剩的能够加速扩散运动的空穴的集聚，从而促进界面扩散的进行，有利于钛合金的扩散焊加工。这方面的研究也有报道，在此不再赘述。

3 结论

(1) 氢能够改善 TC4 钛合金置氢扩散焊加工性，降低加工时的能量输入，即在保证获得良好焊合的条件下，置氢能够降低焊接温度，或减小焊接压力或缩短保温时间。

(2) 氢是通过加速原子扩散、促进塑性变形及蠕变、增大再结晶驱动力这三方面来改善 TC4 钛合金扩散连接加工性。

参考文献

[1] 陶春虎, 曹春晓, 张卫方, 等. 航空用钛合金的失效及其预防. 北京: 国防工业出版社 2002:2-4.
[2] 曹春晓. 钛合金在大型运输机上的应用. 稀有金属快报,

2006,25(1):17-21.

[3] 邵绢. 钛合金及其应用研究进展. 稀有金属与硬质合金, 2007,35(4):61-65.
[4] 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. 中国稀有金属学报, 2003, 13(3):533-549.
[5] Eliaz N, Eliezer D, Olson D L. Hydrogen-assisted processing of materials. Materials Science and Engineering(A), 2000, 289(1/2): 41-53.
[6] Eliezer D, Eliaz N, Senkov O N, et al. Positive effects of hydrogen in metals[J]. Materials Science and Engineering(A), 2000, 280(1): 220-224.
[7] 刘宏, 冯吉才, 何鹏. 置氢质量分数 0.15%Ti6Al4V 合金扩散连接. 焊接学报, 2007, 28(3): 97-100.
[8] 卡扎柯夫著. 材料的扩散连接. 北京: 国防工业出版社, 1984:5-6.
[9] 韩文波, 张凯锋, 王国峰. Ti-6Al-4V 合金多层板结构的超塑成形 / 扩散连接工艺研究. 航空材料学报, 2005, 06:29-32.

(责编 小斌)

(上接第 80 页)

Materials Letters, 2003, 57(13/14): 1970-1976.

[11] Tian Y S, Cheng C Z, Chen L X, et al. Crack-free wear resistance coatings produced on pure titanium and Ti-6Al-4V by laser nitriding. Surface review and letters, 2005, 12(5/6): 741-744.
[12] Li J N, Chen C Z, Cui B B, et al. Surface modification of titanium alloy with the Ti₃Al+TiB₂/TiN composite coatings. Surface and Interface Analysis, 2011, 43(12): 1543-1548.
[13] Li J N, Gong S L, Liu H, et al. Physical properties and microstructures of Fe3Al matrix laser amorphous-nanocrystals reinforced coating. Materials Letters, 2013, 92(1): 235-238.
[14] 赵高敏, 王昆林, 李传刚. 稀土对 Fe 基金属激光熔覆层抗磨性能的影响. 摩擦学学报, 2004, 24(4): 318-321.
[15] Li M X, He Y Z, Yuan X M. Effect of nano-Y₂O₃ on microstructure of laser cladding cobalt-based alloy coatings. Applied Surface Science, 2006, 252(8): 2882-2887.
[16] 尚丽娟, 贺春林, 才庆魁, 等. 应用稀土及激光熔覆工艺制备钴基金属梯度涂层. 中国有色金属学报, 2002, 12(4): 653-657.
[17] Liu G H, Li J T, He B. Melt-casting of Si-Al-Y-O glasses and glass-ceramics by combustion synthesis under high gravity. Journal of Non-Crystalline Solids, 2011, 357(1): 1764-1767.
[18] Li J N, Chen C Z, Wang D G. Surface modification of titanium alloy with Laser cladding RE oxides reinforced Ti₃Al-matrix composites. Composites Part B: Engineering, 2012, 43(3): 1207-1212.
[19] Choudhury A R, Ezz T, Chatterjee S, et al. Microstructure and tribological behaviour of nano-structured metal matrix composite boride coatings synthesized by combined laser and sol-gel technology. Surface and Coatings Technology. 2008, 202(13): 2817-2829.
[20] 黄拿灿, 胡社军. 稀土表面改性及其应用. 北京: 国防工业出版社, 2007.
[21] 张邦维. 纳米材料物理基础. 北京: 化学工业出版社, 2009.
[22] Li J N, Yu H J, Chen C Z, et al. Gong. Physical properties and formation mechanism of copper/glass modified laser nanocrystals-amorphous reinforced coatings. The Journal of Physical Chemistry C, 2013, 117(9): 4568-4573.

(责编 亦非)