# 氢处理对钛合金组织性能的影响及其机理

### **孙东立 韩 潇 王 清 吴 涛 李中华** <sup>哈尔滨工业大学材料科学与工程学院,哈尔滨 150001)</sup>

**文** 摘 总结了钛合金的氢处理工艺方法,综述了氢在钛合金中的基本效应,以及氢对钛合金的组织结构和力学性能的影响规律及其机理。

关键词 氢处理, 钛合金, 氢致热塑性, 显微组织, 力学性能

## Effect of Hydrogen Treatment on Microstructures and Properties of Titanium Alloys

Sun DongliHan XiaoW ang QingW u TaoL i Zhonghua(School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001)

Abstract Some hydrogenated procedures for titanium alloys and the fundamental effect of hydrogen in titanium alloys are reviewed Moreover, the influence of hydrogen on microstructures and mechanical properties of titanium alloys and its mechanism are summarized

Key words Hydrogenation, Titanium alloys, Hydrogen-Induced thermal plasticity, Microstructure, Mechanical property

#### 1 引言

钛合金的屈强比高、弹性模量低、变形抗力大, 加工成形比较困难<sup>[1]</sup>。近年来开发出一种利用氢 塑化钛合金的新技术 ——钛合金的氢处理技术。 在钛合金中适当的渗氢,可以产生氢致热塑性,使钛 合金的热变形抗力降低,从而改善钛合金的热加工 性能。

氢是非常敏感的化学元素,很容易与金属发生 强烈反应<sup>[2]</sup>。以往的研究结果表明,微量的氢就会 使材料产生氢脆和氢致延迟开裂等破坏<sup>[3~4]</sup>。所 以,氢一直被认为是钛合金中的有害元素,对性能极 为不利,必须严格控制合金中的氢含量。20世纪 50 年代,原西德学者 Zwiecker和 Schleicher发现,经过 适当渗氢的 Ti - 8A1 Ti - 10A1 Ti - 13A1和 Ti - 8A1 - 3h等合金铸锭在进行热压力加工时,其热塑性 没有降低反而提高了,热加工性能明显改善<sup>[5]</sup>。70 年代,前苏联学者开始研究氢对钛合金加工性能的 影响,依据氢致塑性效应制定了难变形钛合金压力 加工的新工艺。研究结果表明,氢处理有助于改善 后续热处理最终真空退火后的显微组织,从而改善 钛合金的加工性能和力学性能。氢处理技术拓展了 钛合金的应用范围<sup>[6~8]</sup>。

#### 2 氢在钛及钛合金中的基本效应及氢处理工艺

氢与钛有较高的亲和性,而且在钛合金内有很强的扩散能力。在一定温度下氢气分子首先分解成 氢原子并撞击合金表面,然后氢原子在晶界或相界 处进行短程扩散使这两处的氢浓度在短时间内达到 饱和,最后氢原子通过晶格扩散进入晶粒内部<sup>[9]</sup>。 氢浓度在试样表面达到最大值,由表及里逐渐递 减<sup>[10]</sup>。氢在钛及钛合金中具有较高的溶解度,溶解

作者简介:孙东立,1958年出生,博士生导师,主要从事金属及其复合材料的微观结构、力学性能及变形与断裂的研究工作

宇航材料工艺 2005年 第 3期

收稿日期:2004-08-30

基金项目:国家自然科学基金委员会资助 (50371021)

规律遵循 Sieverts法则<sup>[11~12]</sup>。氢在 - Ti中的溶解 度是其在 - Ti中的 200倍以上,氢在 - Ti中的 溶解度随温度的降低而急剧减小。氢的加入增加了

相的稳定性,降低(+)/转变温度,相应地增加了退火和淬火钛合金中相的数量;同时降低临 界冷却速率和马氏体转变温度,提高了合金的淬透 性<sup>[13]</sup>。氢在相和相中的不均匀分布,可改变钛 合金中ALV等合金元素在相和相中的扩散系 数,而使合金的主要元素重新分布<sup>[6~7]</sup>。因此,氢的 加入使相的分解条件(相强度、析出相—基体错 配应力、相变体积效应等)发生变化,相应的析出相

的形态和尺寸也发生变化。氢可以使钛合金发生 共析转变,从饱和 "相 (含氢的 固溶体)中析出 氢化物 相和 相。氢在钛合金中的溶解是可逆 的。当外界氢压力低于一定值时,固溶于钛合金中 的氢会逸出,所以钛合金中的氢可通过真空退火去 除<sup>[4,7,14]</sup>。

文献中已报道和采用过的钛合金氢处理工艺大 致有以下几种:

(1) HVC(Hydrovac)工艺:渗氢 固溶 水
 淬 时效 真空除氢<sup>[14~15]</sup>;

(2) CST(Constitutional solution treatment)工艺:渗氢 冷却至共析点以下真空除氢<sup>[6]</sup>;

(3) Q - HDH ( quench-hydride-dehydride)工
 艺: 固溶 水淬 渗氢 冷却至共析点以下真空
 除氢<sup>[6]</sup>;

(4) HTH (High temperature hydrogenation)工
 艺:转变点以上渗氢处理 冷却至室温 加热至
 共析点以下真空除氢<sup>[4,16~18]</sup>;

(5) 转变点以下渗氢 冷却至室温 加热至( + )两相区真空除氢<sup>[15,18]</sup>;

(6) 转变点以上渗氢 缓慢冷至共析点以下 加热至共析点以上进行冷却使 相发生再分解 真空除氢<sup>[16]</sup>;

(7) 转变点以上渗氢处理 淬火至室温形成 马氏体 加热冷却重复 马氏体的分解过 程 真空除氧<sup>[6]</sup>:

(8) 渗氢 (+)两相区热变形 热变形温 度以下真空除氢<sup>[6,14]</sup>;

(9) 渗氢 略高于 转变点热变形 转变点 以下除氢<sup>[6]</sup>。

上述工艺多数是先将合金 固溶处理,再渗 - 12 ---

氢,然后在 转变点以下时效或者热加工,最后在 较低的温度真空退火除氢。对于不同的钛合金,其 氢处理工艺应有所不同。需根据合金成分,合理选 择氢处理工艺,以达到细化组织改善性能的目的。

#### 3 氢处理对钛合金组织结构的影响及机制

氢作为钛合金中的临时合金元素,降低了 转 变温度,扩大了( + )两相区的温度范围。在( + )型钛合金中,氢的加入使体心立方结构的 相成为稳定相,而密排六方结构的 相成为不稳定 相,从而在共析点以上,部分 相会向 相转变<sup>[6]</sup>。 氢以间隙原子的形式存在于钛合金中,氢的加入改 变了 相的晶格常数和 相的 c/a值。表 1列出了 Ti-6A1-4V合金板材渗氢前后组织中的各种相及 其晶格常数。由表中数据可知氢的加入增大了 相的晶格常数和 相的 c/a值<sup>[15,18~19]</sup>。

表 1 Ti- 6Al- 4V合金渗氢前后的相组成及其晶格常数 Tab. 1 Phase constituents and lattice parameters of

Ti- 6Al - 4V alloy	before and after	er hydrogenation
--------------------	------------------	------------------

合金 状态	渗氢温度 /K	相组成	晶格常数 /mm
未处理			<i>a</i> = 0. 294 2, <i>c</i> = 0. 469 0, <i>c/a</i> = 1. 594
			a = 0.3236
渗氢后			a = 0.295 0, c = 0.470 8, c/a = 1.596
	923	Н	<i>a</i> = 0. 333 1
			<i>a</i> = 0. 441 4
	1 023		<i>a</i> = 0. 295 0, <i>c</i> = 0. 470 8, <i>c/a</i> = 1. 596
		н	<i>a</i> = 0. 333 1
		н	a = 0.2964, b = 0.5040, c = 0.4744
	1 122	н	<i>a</i> = 0. 333 1
	1 125	н	a = 0.2964, b = 0.5040, c = 0.4744

研究结果表明,氢处理可以细化钛合金的显微 组织<sup>[5]</sup>。除氢后 相的细化通常发生在原始晶粒 内部,而在 固溶处理时,晶界处出现 相,降低了 ( + )合金的室温塑性<sup>[15]</sup>。宫波等人<sup>[17]</sup>的工作 表明,Ti-6A1-4V合金板材经氢处理后,其粗大的 魏氏组织明显细化,但无法消除原始 晶界,组织 细化仅发生在 晶粒内部。而 Ti-5A1-2 5Fe锻 造合金经氢处理后,其内部粗大的变形组织被细化, 由于在氢处理过程中发生再结晶,因此原始 晶界 被消除。氢处理还可促进 Ti<sub>b</sub>A l基合金中 \_2相的动 态再结晶和球化,从而细化了 \_2相<sup>[20~22]</sup>。

渗氢后钛合金组织的变化与渗氢温度和氢含量 有关。合金晶粒尺寸随渗氢温度的升高而增加<sup>[15]</sup>。 宇航材料工艺 2005年 第 3期 Ti-6 3A1-3.5Mo-1.7Zr合金经渗氢处理后,在 一定范围内随着氢含量的增加,初始 晶粒尺寸减 小,相体积分数增加,相层片间距增加,相板 条厚度减小<sup>[23]</sup>。渗氢后合金组织的细化程度还与 后续热处理温度有关。比较经 HVC工艺处理的 Ti -6A1-4V合金的显微组织,发现当合金在 单相 区固溶处理时,在晶界处保留下来的 相中,只有 部分区域出现超细晶;而当合金在(+)两相区固 溶处理时,超细晶组织相对均匀,而且晶界处没有 相<sup>[14]</sup>。在同一氢含量范围内,渗氢后的组织还与冷 却速度有关。Ti-6A1-4V合金板材经过 900 渗 氢后,空冷易产生针状马氏体 ;炉冷得到的是细 小弥散的组织,并形成氢化物<sup>[4,24]</sup>。

钛合金渗氢后,可以进行热变形处理,以获得更 细小的晶粒组织。在热变形过程中可以形成晶粒度 约为 1 µm 的等轴超细晶,甚至可以获得纳米晶 粒<sup>[12,23,25~26]</sup>。这种通过塑性变形获得纳米晶 (d <0.1 µm)和亚微晶 (d <1 µm)的方法适用于高强度 钛合金。变形后晶粒尺寸取决于变形条件和材料本 身的性能,可以通过降低变形温度或提高变形速率 来限制变形过程中动态再结晶程度,从而控制晶粒 大小。合金氢含量亦影响变形后晶粒的大小。渗氢 的 VT9 (Ti - 6 3A1 - 3 5Mo - 1. 7Zr)合金经热变形 后原始薄片组织变成了等轴状,氢含量越高,晶粒越 细小<sup>[23]</sup>。

Yoshimura等人对氢处理细化钛合金显微组织 的机理进行了研究[14.25~27],认为氢化物的形成可以 促进再结晶形核。氢化物内部或周围形成的高密度 位错,为再结晶提供了大量非均匀形核位置。对 Ti - 6A1- 4V合金进行氢化形变复合处理,即渗氢 热变形 真空除氢,可使含氢的过饱和固溶体(") 冷却时发生马氏体 ( \_\_\_)转变,随后马氏体 ( \_\_\_)分 解时,在局部高密度位错区沉淀氢化物,并成为再结 晶晶粒形核位置。而氢化物的析出又导致位错密度 的增加。随后的热变形促进了合金内部变形带的形 成,进而生成位错网,并减小了位错胞尺寸。位错胞 数量的增加和尺寸的减小,使变形 相转变成的马 氏体 (<sub>M</sub>)发生细化,从而增加了氢化物沉淀析出的 位置。因此,热变形导致位错胞尺寸的减小是最终 真空除氢过程中再结晶晶粒形核位置增加的一个重 要因素。氢化形变复合处理钛合金显微组织细化过 程如图 1所示<sup>[25]</sup>。另外,氢在晶界处的偏析阻止了

变形过程中动态再结晶晶粒的长大<sup>[28]</sup>。



(a) 晶粒细化并发生马氏体 (<sub>M</sub>)转变







渗氢合金在时效和真空除氢的加热过程中会形成氢化物<sup>[14,24]</sup>。氢化物的形成导致体积膨胀。当一些 - Ti转变为 Ti的氢化物时,由于其比容比基体大,会产生 17.2%的体积膨胀,使合金中产生很大的应力,甚至导致开裂。而且,氢化物越粗大,引起的开裂倾向越大,使塑性大幅下降<sup>[4,6,8]</sup>。例如氢与 Ti<sub>k</sub>AI基合金的相互作用会形成 TiH<sub>2</sub>、(Ti<sub>k</sub>AI) H<sub>4</sub>、(Ti,Nb)H和 Ti<sub>k</sub>AIH等氢化物<sup>[9]</sup>。氢化物在细化合金显微组织过程中起着很重要的作用。氢化物的结构与温度和氢含量有关<sup>[29]</sup>。氢化物的特征为:针状浮突,具有惯习面和中脊以及一定的取向关系,

#### 宇航材料工艺 2005年 第 3期

属于正方晶系。所有这些特征都与马氏体相近,但 氢化物是否是马氏体还有待进一步研究证实<sup>[25]</sup>。

#### 4 氢处理对钛合金力学性能的影响及机制

纯钛经氢处理后,由于晶格膨胀和相变引起内 部错配,产生的内应力导致高温塑性提高<sup>[30]</sup>。氢处 理可以提高钛合金的高温拉伸强度和疲劳强度,改 善热加工性能<sup>[6,31]</sup>。氢处理降低了、近、(+) 以及 TigA1基钛合金热加工时的流变应力,提高了 这些合金的热塑性变形能力,使合金能够在较低的 温度下获得大的应变量<sup>[6,8,20~21,32]</sup>,甚至可以获得超 塑性<sup>[25]</sup>。在一定温度下随着合金中氢含量的增加, 流变应力首先减小,达到最小值后逐渐增加[见图 2 (a)<sup>[6]</sup>和(b)<sup>[13]</sup>]。当热加工温度增加时,与屈服强 度最小值对应的氢含量将减小。如果温度高于 800 时,合金屈服强度只会随着氢含量的增加而增 加<sup>[6,13]</sup>。但氢处理不能改善型钛合金的热加工性 能,加氢反而使 钛合金高温变形的流变应力增加 了<sup>[6,14~15,20,32~34]</sup>。Senkov等人<sup>[6,8]</sup>在研究氢对 VT20 (Ti-6A1-2Zr-1.5V-1Mo)合金高温变形行为的 影响时发现,在(+)两相区变形时的流变应力值 减小幅度最大,合金塑性的增加幅度最大。氢处理 可以明显降低 Ti<sub>b</sub>A1基合金的高温压缩应力峰值, 在变形温度 900~1 000 范围内,0.2% (质量分 数)H可使合金变形温度降低 50 ,而且应变速率 可以提高一个数量级<sup>[35]</sup>。





氢处理可提高( + )型钛合金室温屈服强度、 拉伸强度和疲劳强度,但降低塑性<sup>[6,14]</sup>。 型合金 (Ti-4A1-7Mo-10V-2Fe-1Zr)经渗氢处理后, 随着氢含量的增加拉伸屈服应力先增加后减小,塑 性先缓慢降低,当氢含量达到 0.25% (质量分数) 时,塑性迅速降低,并且合金硬度也随氢含量的增加 而增加<sup>[34]</sup>。通过对氢处理后的钛合金试样与未经 处理的合金试样的拉伸断口观察发现,未经氢处理 试样的断口上滑移痕迹少,在断口表面一些区域出 现大的孔洞,而氢处理试样断口上出现较多滑移痕 迹,在断口表面有细小的孔洞,并且断口呈"乙" 形<sup>[25,36]</sup>。文献 [8 总结了近 型和某些(+)型 钛合金氢处理的研究结果。这些合金中的氢含量为 0.1%~0.2%时,合金的塑性提高,强度增加。氢处 — 14 —

理对钛合金断裂韧性的影响规律目前的试验结果尚 不尽相同。Niinom i等人发现,氢处理后 Ti - 6A1-4V合金室温下的断裂韧性降低,而 Ti - 5A1-2 5Fe 合金氢处理后的断裂韧性则提高<sup>[15]</sup>。

关于氢处理对钛合金性能的影响机制材料科学 家们进行了探讨。Kerr等人<sup>[6.8,13]</sup>认为渗氢 Ti-6A1 -4V合金高温屈服强度的降低是由于塑性好的 相的体积分数增加,而合金屈服强度随氢含量的增 加而提高是因为合金中形成了氢化物。但这种观点 并不能解释屈服应力最小值对应的温度与合金氢含 量有关。Senkov等人认为<sup>[6]</sup>在某一氢含量下合金 中 相与 相所占体积分数大致相等,此时合金的 屈服应力最低,偏离这一氢含量值,相与 相所占 比例失调,则合金的屈服应力升高。近期研究表 <sup>宇航材料工艺</sup> 2005年 第 3期 明<sup>[6,8,13,37]</sup>,氢的加入使钛合金中的热激活位错密度 减小,位错运动的障碍物增多,导致 相的剪切模 量和弹性模量增加,因而提高了 相的强度。另 外,当氢含量高时,合金中会发生短程有序化,虽然 位错运动会破坏这种有序化,但由于氢在钛合金中 很强的扩散能力,有序化可在变形过程中保留下来, 从而强化了材料。所以,当合金中的氢含量超过一 定值后,屈服应力便随着氢含量的增加而增加。

在两相区的某一温度, 与 所占比例随着氢 含量的增加而改变,但氢在两相中的浓度保持平衡。 (1)式<sup>[13]</sup>理论上可以解释两相钛合金氢化后在两相 区温度变形应力的减小是由于 体积分数的增加 引起的。

 $_{\rm m} = V + V$ (1)式中, "为流变应力, 与 分别是 相与 相流 变应力, v 与 v 分别是 相与 相体积分数。但这 种理论不能解释氢对 型钛合金的高温塑化作用。 O. N. Senkov和 J. J. Jonas等人<sup>[13]</sup>则认为氢对 - Ti 的软化作用类似于碳对 - Fe的软化作用 (碳以间 隙原子的形式存在于 - Fe中, 增大了晶格常数, 减小了密度,并且增加了铁原子扩散速率,有利于动 态回复,降低了变形应力)。另外,氢激活了钛合金 的附加滑移系。滑移系的数量增多,位错迁移率增 大。而且,氢占据了杂质元素的位置,减小了杂质元 素对位错运动的阻碍作用,降低了变形应力。

近年的研究表明<sup>[6.8,38]</sup>,氢对单相 型钛合金 的软化作用是由于氢减弱了动态应变时效的程度。 动态应变时效现象是由位错与溶质原子的相互作用 而引起的,在某一温度范围内变形出现了应力峰值。 由于 - Ti中的氢减弱了位错与障碍物(杂质原 子)的交互作用,因此减弱了动态应变时效程度,合 金变形应力降低。另外,由于氢在固溶体中扩散能 力很强,能够占据位错附近的空位,阻止了其他溶质 元素对位错的钉扎,软化了合金。

氢处理提高了近 钛合金和某些(+)型钛 合金的塑性。一种观点认为这是由于合金中 相 体积分数的增加而导致的 相中合金元素的浓度 减少、位错迁移率的提高以及附加滑移系统和孪生 系统的激活。但这种观点不能解释氢致合金强度的 增加。另一种观点认为,氢化 型钛合金低温塑性 的增加可能是由于相变诱发塑性(应变诱发残余 相转变成马氏体),类似于钢的相变塑性(TRIP— 宇航材料工艺 2005年 第 3期 transformation-induced plasticity)<sup>[6,8]</sup>

5 结束语

氢处理技术可以细化钛合金显微组织,改善合 金的热加工性能,提高综合力学性能。将氢处理与 形变热处理结合起来,甚至可以得到纳米级细晶组 织。目前人们对钛合金氢处理所引起的组织结构、 力学性能和加工性能的变化规律及相关机制的认识 尚不充分,有待于进一步深入研究。氢处理技术还 需要完善,以利于实际应用。氢处理技术不仅在钛 合金的加工领域和挖掘性能潜力方面有着广泛的应 用前景,还可以推广至其他与钛合金性质相近的合 金系中。因此,开展氢在钛合金中作用机理及氢处 理技术的研究有着重要的理论意义和实际意义。

#### 参考文献

 1 彭艳萍,曾凡昌等.国外航空钛合金的发展应用及其 特点分析.材料工程,1997; (5):3~7

2 Elias R J, Corso H L, Gervasoni J L. Fundamental aspects of the Ti - H system: theoretical and experimental behaviour International Journal of Hydrogen Energy, 2002;  $27:91 \sim 97$ 

3 曹建玲,沈保罗,高升吉等. Ti - A1 - Zr合金的氢致 延迟断裂行为.中国有色金属学报,2002;12(S1):74~77

4 Briant C L, W ang Z F, Chollocoop N. Hydrogen embrittlement of commercial purity titanium. Corrosion Science, 2002;
44: 1 875 ~ 1 888

5 侯红亮,李志强,王亚军,关桥.钛合金热氢处理技术 及其应用前景.中国有色金属学报,2003;13(3):533~549

6 Senkov O N, Froes F H. Thermohydrogen processing of titanium alloys International Journal of Hydrogen Energy, 1999; 24 (6): 565 ~ 576

7 韩明臣. 钛合金的氢处理. 宇航材料工艺, 1999; 21 (1): 23~27

8 Senkov O N, Jonas J J, Froes F H. Recent advances in the thermohydrogen processing of titanium alloys JOM, 1996;  $48(7): 42 \sim 47$ 

9 Chen Yexin, Wan Xiaojing The kinetics of hydrogen diffusion in Ti<sub>3</sub> Al-based alloy Journal of Shanghai University, 1997; 1 (3): 249 ~ 251

10 Chen Yexin , Wan Xiaojing Hydrogen effects on the mechanical properties of Ti - 24A1 - 11Nb - 3V - 1Mo alloy. J. Mater Sci Technol , 1998; 14: 176 ~ 178

11 Wang W E Thermodynamic evaluation of the titanium-hydrogen system. Journal of Alloys and Compounds, 1996;  $(238): 6 \sim 12$ 

12 Zhang Y, Zhang S Q. Hydrogenation characteristics of Ti - 6A1 - 4V cast alloy and its microsoftructural modification by

hydrogen treatment International Journal of Hydrogen Energy, 1997; 22 (2/3): 161 ~ 168

13 Senkov O N, Jonas J J. Effect of phase composition and hydrogen level on the deformation behavior of titanium-hydrogen alloys Metallurgical and Materials Transactions A, 1995; 27A: 1 869 ~ 1 876

14 Hirofume Yoshimura, Kin 'ichi Kimura et al Ultrafine equiaxed grain refinement and improvement of mechanical properties of (+) type titanium alloys by hydrogenation, hot working, heat treatment Materials Transactions, JM, 1994; 35 (4): 266 ~ 272

15 N iinom i M, Gong B et al Fracture characteristics of Ti - 6A1-4V and Ti - 5A1-2 5Fe with refined microstructure using hydrogen Metallurgical and Materials Transactions A, 1995;  $26(A): 1\ 141 \sim 1\ 151$ 

16 Kohn D H, Ducheyne P. Microstructural refinement of sintered and Ti - 6A1 - 4V porous-coated by temporary alloying with hydrogen Journal of Materials Science, 1991;  $26(2): 534 \sim 544$ 

17 宫波,赖祖涵.用化学处理改善(+)形态合金的 组织和力学性能.中国有色金属学报,1994;4(3):87~89

18 宮波,新家光雄,小林俊郎等.水素を用いた化學 處理による + 型 チタン合金のミクロ組織御と+ 韌性. 輕金属,1992;42(11):638~643

19 Senkov O N, Chakoumakos B C, Jonas J J, Froes F H. Effect of temperature and hydrogen concentration on the lattice parameter of beta titanium. Materials Research Bulletin, 2001;  $36(7/8): 1431 \sim 1440$ 

20 王天生,廖波,杨柯等.氢对亚临界固溶 Ti,A1基合 金时效组织的影响.兵器材料科学与工程,1995;18(2):58~ 62

21 丁桦,路贵民,张彩碚等.氢处理对 Ti<sub>3</sub>A1金属间化 合物组织和性能的影响.材料科学与工艺,1998;6(4):55~ 58

22 张勇,张少卿,陶春虎.氢化 Ti - 25A1 - 10Nb - 3V - 1Mo铸态合金的热压缩行为及其显微组织的影响.金属学报,1996;6(1):235~240

23 Murzinova M A, Salishchev G A, Afonichev D D. Formation of nanocrystalline structure in two-phase titanium alloy by combination of the mohydrogen processing with hot working Intemational Journal of Hydrogen Energy, 2002; 27 (7/8): 775 ~ 782

24 吉村博文,木村 一,林正之等.水素吸 效 脫水 素處理による + 型 チタン合金 の等軸超細粒化.日本金 属学会志,1991;55(12):1 375~1 381

25 Hirofumi Yoshimura Mezzoscopic grain refinement and improved mechanical properties of titanium materials by hydrogen treatments Int J. Hydrogen Energy, 1997; 22 (2/3): -16 -- 145 ~ 150

26 Hitofum i Yoshimura, Jun Nakahigashi Ultra-finegrain refinement and superplasticity of titanium alloys obtained through protium treatment International Journal of Hydrogen Energy, 2002; 27 (7/8): 769 ~ 774

27 Hitofumi Yoshimura, Jun Nakahigashi Tensile and impact properties of mesoscopic-grained (+) type titanium alloys obtained through hydrogen treatments Journal of Alloys and Compounds, 1999; 293 ~ 295: 858 ~ 861

28 Murzinova M A, Mazurski M I, Salishchev G A, Afonichev D D. Application of reversible hydrogen alloying for formation of submicrocrystalline structure in (+) titanium alloys International Journal of Hydrogen Energy , 1997; 22 (2/3): 201 ~ 204

29 Trefilov V I, Tinofeevan I I, Klochkov L I et al Effects of temperature change and hydrogen content on titanium hydride crystal lattice volume International Journal of Hydrogen Energy, 1996; 21 (11/12) : 1 101 ~ 1 103

30 Peter Zwigl, Dunand D C. Internal-stress plasticity in titanium by cyclic albying/dealbying with hydrogen Journal of Materials Processing Technology, 2001; 117: 409 ~ 417

31 EvansW J,Bache M R. Hydrogen and fatigue behaviour in a near alpha titanium alloy. ScriptaMetallurgica etMaterialia, 1995; 32 (7): 1 019 ~ 1 024

32 张勇,张少卿,陶春虎.氢对锻态 Ti-25A1-10Nb-3V-IMo合金热压缩行为的影响.中国有色金属学报,1996; 6(1):84~87

33 Kohn D H, Ducheyne P. Tensile and fatigue strength of hydrogen-treated Ti - 6A1 - 4V alloy. Journal of Materials Science, 1991; 26 (2): 328 ~ 334

34 Hao Zhang, Tin Fai Lam, Jia Long Xu, Shi Hong Wang The effect of hydrogen on the strength and superplastic deformation of beta-titanium alloys Journal of Materials Science, 1996;  $31(22): 6\ 105 \sim 6\ 111$ 

35 Zhang Yong, Zhang Shaoqing Hydrogen effects on high temperature deformation characteristics of a cast Ti - 14A1 - 19Nb
- 3V - 2Mo alloy. Scripta Materialia, 1997; 37 (9): 1 315 ~ 1 321

36 Teter D F, Robertson IM, B imbaum H K The effects of hydrogen on the deformation and fracture of -titanium. Acta Mater, 2001; 49 (20): 4 313 ~ 4 323

37 Senkov O N, Dubois M, Jonas J J. Elastic moduli of titanium-hydrogen alloys in the temperature range 20 to 1 100 . Metallurgical and Materials Transactions, 1996; 27A: 3 963  $\sim$  3 970

38 Senkov O N, Jonas J J. Dynamic strain aging and hydrogen-induced softening in alpha titanium. Metallurgical and Materials Transactions, 1996; 27A: 1 877 ~ 1 887

> (**编辑** 李洪泉) 宇航材料工艺 2005年 第 3期