2013 年 12 月 Dec. 2013

# W 对高铌 TiAl 合金组织和力学性能的影响

韩建超<sup>1,2</sup>,徐丽娟<sup>1</sup>,肖树龙<sup>1,2</sup>,陈玉勇<sup>1,2</sup>,王致彬<sup>3</sup>

(1. 哈尔滨工业大学 材料科学与工程学院,哈尔滨 150001;
2. 哈尔滨工业大学 金属精密热加工国家级重点实验室,哈尔滨 150001;
3. 重庆长安汽车股份有限公司,重庆 404100)

摘 要:研究分别添加 0.3%、0.7%、1.0%W(摩尔分数)对高铌 TiAl 合金组织和力学性能的影响。结果表明:W 的添加不改变合金的凝固路径,不影响合金的室温相组成;随W 添加量的增加,合金中 Nb 和 Al 的元素偏析程度提高,添加 1.0%W 时,Al 元素偏析明显;W 的添加提高 TiAl 合金的显微硬度,W 含量的变化对显微硬度的影响较小;适量的添加 W 可提高合金的室温压缩强度,添加 0.7%W 合金的强度达到最大,为 1821 MPa,压缩率为 24.47%,过量的 W(1.0%)将导致合金组织偏析严重,恶化合金的性能。

关键词: TiAl 合金; 钨; 显微组织; 力学性能

中图分类号: TG146.2+3 文献标志码: A

# Effect of W addition on microstructure and mechanical properties of high-Nb TiAl alloy

HAN Jian-chao<sup>1,2</sup>, XU Li-juan<sup>1</sup>, XIAO Shu-long<sup>1,2</sup>, CHEN Yu-yong<sup>1,2</sup>, WANG Zhi-bin<sup>3</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China;

National Key Laboratory for Precision Hot Processing of Metals, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China;
 Chongqing Changan Automobile Co., Ltd., Chongqing 404100, China)

**Abstract:** The effects of the addition of 0.3%, 0.7%, 1.0%W (mole fraction) on the microstructure and mechanical properties of high-Nb TiAl alloy were studied. The results show that the W alloying doesn't change the alloy solidification path, has no effect on the room temperature phase composition of high-Nb TiAl alloy. With the increase of W content, the segregation degree of Nb and Al element is enhanced, and the macrosegregation of Al turns striking with 1.0% W addition. Tungsten alloying boosts the microhardness of TiAl alloy, while this boost does not rely on the W content variation. Appropriate W addition can facilitate the room temperature compression strength, the strength achieves maximum value as 1821MPa and the compressibility reaches 24.47% with 0.7% W addition. Nevertheless, excessive W addition (1.0%) will deteriorate the mechanical property owing to severe segregation of Nb, W and Al.

Key words: TiAl alloy; W; microstructure; mechanical property

高铌 TiAl 合金作为重要的新型高温结构材料 之一,由于其低密度、优异的高温强度以及良好的 高温抗氧化性等优点,极具应用前景与发展潜力<sup>[1-3]</sup>。 然而,高铌 TiAl 合金具有铸态组织粗大、室温塑性 及加工性差、室温与高温性能之间匹配性不良等缺 点,制约了其应用。研究表明<sup>[4-6]</sup>,W对TiAl 基合金 具有很强的固溶强化作用以及钉扎 1/6(112)孪生位 错、提高合金强度;同时 W 是 β 相稳定元素<sup>[7-10]</sup>,可 以抑制 α<sub>2</sub>相长大,细化晶粒进而提高其综合性能。在 此,本文作者对 4 种不同 W 含量的高铌 TiAl 合金 铸态显微组织及其力学性能之间的关系进行了讨 论。

收稿日期: 2013-07-28; 修订日期: 2013-10-10

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51001040,51371064);国家重点基础研究发展计划资助项目(2011CB605502)

通信作者: 徐丽娟, 工程师, 博士; 电话: 0451-86402451; E-mail: xljuan@hit.edu.cn

# 1 实验

实验用原材料为海绵钛(99.9%,质量分数)、高纯铝(99.9%)、铝铌中间合金(铌含量 52.59%)和高纯钨(99.9%)。合金名义成分 Ti-45Al-7Nb-xW (x=0、0.3%、0.7%、1.0%,摩尔分数),采用 DHL-400 型真空非自耗电弧炉熔炼成合金锭,合金锭经 LZ-5 离心铸钛机浇铸为 d10 mm×40 mm 的铸锭。压缩试样为 d3 mm×5 mm 柱状,试样由铸锭心部线切割而成。压缩试验在 Instron-5500 万能材料试验机上进行,测试温度为室温,压缩应变速率为 1 mm/min。采用 CLEMEX 全自动显微硬度计测试试样的显微硬度值,加载载荷 0.98 N,加载时间 15 s。

采用 OLYMPUS-TH3 光学显微镜、S-4700 型扫 描电镜观察试样金相组织和压缩试样的断口形貌。利 用 D/max-B 型旋转阳极 X 射线衍射仪进行 X 射线衍 射(XRD)分析试样的相组成,衍射范围 20°~100°,步 长 0.02°,每步 0.5 s。

# 2 实验结果

#### 2.1 合金的相组成

图1所示为不同W含量TiAl合金的XRD谱。从

图 1 可知, Ti-45Al-7Nb-xW 合金组织均由 y 相和 a<sub>2</sub> 相组成,未发现 B2 相,这可能是由于 B2 相的含量较少,未能检测出。



图 1 Ti-45Al-7Nb-xW 合金 XRD 谱 Fig.1 XRD patterns of Ti-45Al-7Nb-xW alloys

#### 2.2 合金的显微组织

图 2 所示为不同 W 含量 TiAl 合金的背散射 SEM 像。从图 2 可以发现,除了 W、Nb 等重元素偏析外, 未见其他化合物,因此可以判定,W 和 Nb 在合金中 固溶于 *a*<sub>2</sub>基体,在非平衡铸态组织中偏聚于枝晶间。 图 2(a)所示合金中不含 W,但其背散射图像中依然有





白色的网状组织,说明其是金属 Nb 的枝晶间偏析。随 W 含量的增加,4 种合金中的偏析情况越来越严重,在图 2(d)中有条状物交叉,可能是合金在凝固过程中由于 W 含量较高,枝晶偏析程度大,枝晶发达,相互 交叉的结果。

#### 2.3 合金的力学性能

合金的室温压缩试验结果如图 3 所示。由图 3 可知,合金在屈服到断裂的过程中,抗压强度和应变量均显著增加。Ti-45Al-7Nb的抗压强度为 1460 MPa,当添加 W 后,抗压强度逐渐增加,Ti-45Al-7Nb-0.7W的抗压强度最大,达到 1821 MPa。Ti-45Al-7Nb 压缩率为 21.82%,添加 W 后合金压缩率并无规律性变化,当合金成分为 Ti-45Al-7Nb-0.7W 时,压缩率增加到最大,达到 24.47%。

图 4 所示为 Ti-45Al-7Nb-xW 合金的压缩断口形 貌。从图 4 可以看出, 4 种合金的试样断裂面均未出 现塑性变形痕迹, 失效形式既有穿层片断裂, 又有沿 层片断裂, 断裂类型为脆性断裂, W 的添加对合金断 口形貌和断裂方式影响不大。

图 5 所示为 Ti-45Al-7Nb-xW 合金的显微硬度随



图 3 Ti-45Al-7Nb-xW 合金的室温压缩应力—应变曲线 Fig.3 Room temperature compression stress—strain curves of Ti-45Al-7Nb-xW alloys

W 含量的变化。在本试验中,测试了每种合金 6 个不同位置的显微硬度,最后取其平均值。从图 5 中可以看出,Ti-45Al-7Nb 合金的显微硬度最小,为 332HV; 当添加 W 后,显微硬度值上升;随着 W 含量的继续 增多,显微硬度值逐渐增加,Ti-45Al-7Nb-1.0W 的显 微硬度为 392HV,达到最大值。



图 4 Ti-45Al-7Nb-xW 合金的断口形貌

Fig.4 Fracture morphologies of Ti-45Al-7Nb-xW alloys: (a) x=0; (b) x=0.3%; (c) x=0.7%; (d) x=1.0%



**Fig.5** Microhardness of Ti-45Al-7Nb-*x*W alloys

# 3 分析与讨论

#### 3.1 W 对组织的影响

由图 1 可知, W 元素的添加对 Ti-45Al-7Nb 合金 的室温相组成无影响,图 2 所示的 4 种合金的 BSE 像, 表明 W 的添加提高了合金中的元素偏析程度。据能谱 分析可知,图中亮白色网络状区域 Nb 和 W 含量较多, 暗黑色区域为富 Al 区。众所周知,  $\beta$  相稳定元素 Nb 和 W 的加入,扩大了  $\beta$  相区的范围<sup>[11-13]</sup>。据实验结果 分 析, W 的添 加 不 影 响 合 金 的 凝 固 过 程, Ti-45Al-7Nb-xW 合金沿着  $\beta$  相凝固路线:  $L \rightarrow L + \beta$ 。在 析出的  $\beta$  相枝晶中 Al 元素贫乏而  $\beta$  相稳定元素(如 Nb 和 W)富集,因此, $\beta$  相的析出势必将多余的 Al 原子 通过固液界面向液相中排出,同时液相中的 Nb 原子 和 W 原子也通过固液界面向  $\beta$  相扩散并析出新的  $\beta$ 相。随着  $\beta$  相的不断析出,液相中 Al 元素越来越富集, Nb 元素和 W 元素越来越贫乏,最后,在  $\beta$  枝晶间区 域残留的液相中 Al 元素富集、Nb 元素贫乏。

随着温度的继续降低,合金在凝固过程中通过  $\beta+\alpha$ 双相区,凝固后的 $\beta$ 枝晶通过 $L+\beta\rightarrow\alpha$ 包晶反应转 变为 $\alpha$ 相。包晶反应会首先发生在 $\beta$ 枝晶与液相接触 的区域。这部分区域Al元素富集,随后转变成 $\gamma$ 相, 在 BSE 像中表现为黑色的组织。在 $L+\beta\rightarrow\alpha$ 转变过程 中,Al向 $\alpha$ 相扩散, $\beta$ 相稳定元素 Nb和W沿着相反 方向扩散,这个趋势导致了 $\beta$ 和 $\alpha$ 晶粒的界面处 Nb 和W富集而Al贫乏。随着包晶反应的进行,反应界 面不断从枝晶间区域向枝晶臂推进,最后在 $\beta$ 相枝晶 臂中Al贫乏而 Nb和W富集,随后转变为B2相, 在 BSE 像中表现为白色的网状组织。 $\alpha$ 晶粒在随后的 冷却过程中,转变成 α<sub>2</sub>/γ 层片组织,在 BSE 图像中表 现为灰色的层片组织。结合图 2 可以看出,随着 W 含 量的增加,BSE 像中白色组织的亮度在不断增加。这 是因为 W 的存在促进了 Nb 的偏析,同时 Nb 和 W 都 是 β 相稳定元素, Nb 和 W 很容易在 β 相中富集。

#### 3.2 W对力学性能的影响

晶粒粗大的 TiAl 合金中,由于位错运动困难,变 形过程中易形成位错缠结及位错塞积,导致合金过早 解理断裂而失效。TiAl 合金的屈服强度和晶粒尺寸间 符合 Hall-Petch 公式,因此,细化晶粒能达到改善延 展性和提高强度的目的。有研究表明<sup>[9,14-16]</sup>,适量添 加可提高 Ti-Al-Nb 合金的室温和高温强度,但 W 的 添加将导致显微组织偏析,使塑性恶化,同时枝晶组 织的存在可诱发裂纹萌生,导致合金的过早失效。

由图 3 压缩曲线可知,适量添加 W 可提高合金的 强度,在 W 含量为 0.7%时,强度达到最大值,这是 由于 W 的固溶强化提高晶内和片层内位错运动的阻 力。固溶强化效果正比于溶质与溶剂原子半径差,而 W 原子和 Ti、Al 的原子半径差约为 5.7%,因此,W 原子可与 1/6(112)孪生位错及 1/2(110)普通位错发生 强烈的交互作用而使其可动性大幅度降低,从而提高 合金的强度。随 W 含量增加,合金性能反而下降,这 与文献[14,16]中的报道结果一致。

### 4 结论

1) W 元素的添加不影响合金的室温相组成,不改 变高铌 TiAl 合金的凝固路径,W 含量的增加促进了 合金中 Nb、Al 元素的偏析。

2) 随 W 含量的增加,合金的室温强度呈上升趋势,0.7%时达到最值,为1821 MPa,压缩率亦为最大,达到 24.47%; W 的添加提高了合金的显微硬度,W 含量的变化对显微硬度的影响较小。

3)适量的W含量可以提高合金的强度,过量的W将会恶化合金性能,W含量为1.0%时,合金的偏析程度最大,枝晶粗大,影响了合金的强度。

#### REFERENCES

 ZGHAL S, THOMAS M, NAKA S, FINEL A, COURET A. Phase transformations in TiAl based alloys[J]. Acta Materialia, 2005, 53(9): 2653–2664.

[2] 王 刚,徐 磊,崔玉友,杨 锐. Ti-47Al-2Cr-2Nb-0.2W-

0.15B 合金板材的制备及其拉伸性能[J]. 中国有色金属学报, 2010, 20(S1): s274-s279.

WANG Gang, XU Lei, CUI Yu-You, YANG Rui. Fabrication and tensile property of Ti-47Al-2Cr-2Nb-0.2W-0.15B alloy sheets[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2010, 20(S1): s274–s279.

- [3] 肖树龙,于宏宝,韩杰才,徐丽娟,陈玉勇. 机械合金化与放 电等离子烧结制备 Ti-45Al-5.5 (Cr, Nb, B, Ta)合金[J]. 中国有 色金属学报, 2010, 20(S1): s309-s314.
  XIAO Shu-Long, YU Hong-Bao, HAN Jie-Cai, XU Li-Juan, CHEN Yu-Yong. Preparation of Ti-45Al-5.5(Cr, Nb, B, Ta) alloy by mechanical milling and spark plasma sintering [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2010, 20(S1): s309-s314.
- [4] 彭超群,黄伯云,贺跃辉.双温循环热处理对铸造 TiAl 基合 金显微组织的影响[J].中国有色金属学报,1999,9(1):15-18.
   PENG Chao-Qun, HUNAG Bai-Yun, HE Yue-Hui. Effects of double temperature cyclic heat treatment on microstructures of TiAl-based alloys[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 1999,9(1):15-18.
- [5] 郑瑞廷,张永刚,陈昌麒.循环热处理工艺对于双态复相 TiAl 基合金室温拉伸性能的影响[J].稀有金属材料与工程, 2002,31(6):472-475.

ZHENG Rui-ting, ZHANG Yong-gang, CHEN Chang-qi. The effect of circle heat treatment on room temperature mechanical properties of  $\gamma$ -TiAl alloys with duplex microstructure[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2002, 31(6): 472–475.

- [6] BEDDOES J, ZHAO L, WALLANCE W. High temperature compression behaviour of near γ-titanium aluminides containing additions of chromium or tungsten[J]. Materials Science and Engineering A, 1994, 184: L11.
- [7] MAZISAZ P J, RAMANUJAN R V, LIU C T. Effects of B and W alloying additions on the formation and stability of lamellar structures in two-phase γ-TiAl[J]. Intermetallics, 1997, 5(2): 83–95.
- [8] LARSON D J, MILLER M K. Precipitation and segregation in  $\alpha_2+\gamma$  titanium aluminides[J]. Materials Science and Engineering

A, 1998, 250: 65-71.

- [9] 刘自成,林均品,陈国良. 添加 W 对高铌 TiAl 合金组织和 力学性能的影响[J].材料热处理学报,2001,22(1):7-13. LIU Zi-Cheng, LIN Jun-Pin, CHEN Guo-Liang. Effect of the addition W on the micro structure and mechanical proper ties for high-Nb TiAl alloy [J]. Transaction of Materials and heat Treatment, 2001, 22(1): 7-13.
- [10] MIZUHARA Y, HASHIMOTO K, MASAHASHI N. Microstructure and phase stability of TiAl-W ternary alloy[J]. Intermetallics, 2003, 11(8): 807–816.
- [11] ARREL D, FLOWER H M, WEST D R F. Effect of Si on microstructure of Ti<sub>3</sub>Al alloys containing niobium[J]. Journal of Materials Science & Technology, 1996, 12(8): 617–622.
- [12] TERNER M, BIAMINO S. UGUES D, SABBADINI S, FINO P, PAVESE M, BADINI C. Phase transitions assessment on gamma-TiAl by thermo mechanical analysis[J]. Intermetallics, 2013, 37: 7–10.
- [13] YANG F, ZHANG L Q, LIN J P, LIANG Y F, HE Y H, SHANG S L, LIU Z K. Pore structure and gas permeability of high Nb-containing TiAl porous alloys by elemental powder metallurgy for microfiltration application[J]. Intermetallics, 2013, 33: 2–7.
- [14] LARSON D J, LIU C T, MILLER M K. Tungsten segregation in  $\alpha_2+\gamma$  titanium aluminides[J]. Intermetallics, 1997, 5(7): 497–500.
- [15] GABRISCH H, STARK A, SCHIMANSKY F P, WANG L, SCHELL N, LORENZ U, PYCZAK F. Investigation of carbides in Ti-45Al-5Nb-xC alloys (0≤x≤1) by transmission electron microscopy and high energy-XRD[J]. Intermetallics, 2013, 33: 44-53.
- [16] SUN H F, LI X W, FENG J, FANG W B. Characterization of TiAl-based alloy with high-content Nb by powder metallurgy[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2012, 22(S2): s491-s495.

(编辑 龙怀中)