

Al 和 B 含量对高温 TiAl 合金室温力学性能的影响

张志勇, 马睿, 徐向俊, 张来启, 林均品

(北京科技大学 新金属材料国家重点实验室, 北京 100083)

摘要: 采用磁感应悬浮熔炼法制备 3 个含有高含量合金元素(7Nb-2.5V-1.0Cr)的 TiAl 合金铸锭, Al 和 B 的含量分别为 46Al-0B、48Al-0B、46Al-0.7B。采用光学显微镜(OM)和扫描电子显微镜(SEM)观察了 3 种合金的铸态显微组织, 采用电子拉伸材料试验机测试了合金室温力学性能并观察了断口形貌。结果表明: 高含量合金元素的添加使发生包晶转变的临界 Al 含量增加到 47%(摩尔分数)左右, 发生包晶转变的 48Al-0B 合金组织较为粗大(大于 1 000 μm), Al 含量的降低使铸态组织细化; 3 种合金中 46Al-0B 合金具有最优异的室温力学性能, 抗拉强度 640 MPa、屈服强度 590 MPa、塑性伸长率 0.42%; 46Al-0.7B 合金由于 B 的添加恶化了室温力学性能, 抗拉强度 375 MPa, 且几乎为零塑性断裂, 硼化物主要以弯曲带状大量分布在片层团界面和内部。

关键词: 高温 TiAl 合金; 显微组织; 室温力学性能; 断口形貌; 硼化物

中图分类号: TG148

文献标志码: A

Effects of Al and B contents on RT-mechanical properties of cast high temperature TiAl alloys

ZHANG Zhi-yong, MA Rui, XU Xiang-jun, ZHANG Lai-qi, LIN Jun-pin

(State Key Laboratory of Advanced Metals and Materials,
University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: TiAl Ingots containing high contents of alloy elements(7Nb-2.5V-1.0Cr) were prepared by magnetic levitation melting method, the Al and B contents were 46Al-0B, 48Al-0B, 46A-0.7B respectively (mole fraction, hereafter). The as-cast microstructures were examined by optical microscopy(OM) and scanning electron microscopy (SEM). Room-temperature mechanical properties were tested by electronic tensile testing machine, and fracture morphologies were studied by SEM. The results show that the critical aluminum content in which peritectic reaction happened increases to approximately 47% (mole fraction). Coarse grain size above 1 000 μm is obtained in petitetic alloy 48Al-0B, refined microstructure can be obtained by decreasing Al content. Room temperature tensile tests prove that alloy 46Al-0B has the best mechanical property. Tensile strength, yield strength, ductile elongation are 640 MPa, 590 MPa, 0.42%, respectively; Alloy 46Al-0.7B is refined dramatically by boron addition, but mechanical properties deteriorate, the tensile strength is 374 MPa, and nearly crack without ductile deformation. Borides distribute in or along the lamellar colonies with curved ribbon morphology.

Key words: high-temperature TiAl alloys; microstructure; RT mechanical properties; fracture morphologies; boride

TiAl 基金属间化合物合金由于轻质, 优异的高温强度和抗氧化性, 使其在航空航天发动机等领域有着广阔的应用前景, 有望在 700~900 °C 之间部分替代镍基高温合金, 提高发动机推重比。但是由于 TiAl 基合

金较低的室温塑性和断裂韧性, 限制了其进一步应用^[1-3]。近些年来在传统 TiAl 合金的基础上, 通过添加高含量第三组元 Nb、W、Mn、Mo、V、Cr 等元素显著地提高了高温强度而且提高了其高温抗氧化性,

基金项目: 国家重点基础研究发展规划(“973”计划)项目(2011CB605501); 国家自然科学基金资助项目(51171015)

收稿日期: 2013-07-28; 修订日期: 2013-10-10

通信作者: 林均品, 教授, 博士; 电话: 010-82375390; E-mail: linjunpin@ustb.edu.cn

尤其是高含量 Nb 的添加。研究表明 Nb 的添加扩大了 TiAl 二元相图的高温 β 相区并向高 Al 含量延伸。因此大量第三组元元素也势必会影响合金的凝固路径, 根据 TiAl 二元相图^[4], Al 含量在 40%~50%(摩尔分数)范围内高温时会产生两种凝固路径, 低于 44.9% 合金凝固时完全经过 β 单相区, 而高于 44.9% 发生 $L+\beta \rightarrow \alpha$ 的包晶转变, β 相凝固合金不仅减轻了因包晶转变产生的枝晶偏析, 而且易于形成多种符合 Burges 取向关系 α 变体细化晶粒^[5], 本文作者通过 Al 含量的变化研究了 Al 含量对高温 TiAl 合金铸态组织及室温力学性能的影响, 推测了高含量第三组元添加下, 合金凝固中发生包晶转变的临界 Al 含量。并且添加了有利于细化晶粒的 B 元素研究了硼化物的析出对室温塑性的影响, 本文合金铸锭的制备均采用高洁净度的磁悬浮熔炼方法, 经前期工作表明铸锭组织均匀, 未发现氧化物夹杂和未熔物料, 氧的质量分数低于 7×10^{-4} 。

1 实验

使用 ZG-2XF 磁感应悬浮熔炼炉熔炼了名义成分(摩尔分数)为 Ti-48Al-7Nb-2.5V-1.0Cr(48Al-0B)、Ti-46Al-7Nb-2.5V-1.0Cr(46Al-0B)、Ti-46Al-7Nb-2.5V-1.0Cr-0.7B(46Al-0.7B)3 种成分的合金铸锭, 原料采用零级海绵钛、高纯铝块(99.99%)、AlNb74 中间合金、电解 V(99.92%)、AlCr20、AlTiB 合金, 配料质量 2 kg。合金经过翻转后熔炼两次浇注于高纯石墨模中, 分别从铸锭轴心上中下部取 10 mm × 10 mm × 10 mm 样品进行 EDS 成分检测和组织观察, 腐蚀液(体积分数)使用 5%HF+10%HNO₃+85%H₂O 的 Kroll 试剂。铸锭下部切取板状拉伸试样, 试样尺寸如图 1 所示, 室温拉伸应变速率为 $5.0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 。微观组织观察使用 ZEISS Axioimager 光学显微镜, SUPRA55 场发射扫描电子显微镜。TTRIII 多功能 X 射线衍射仪分析了合金的相组成, 2θ 角测量范围 20°~100°。Instron 电子拉伸材料试验机测试了室温力学性能, 并且观察了室温拉伸的断口形貌。

表 1 合金的实际成分

Table 1 Actual composition of alloys

Alloy No.	Nominal composition	Actual composition
1	Ti-48Al-7Nb-2.5V-1.0Cr	Ti-48.1Al-7.2Nb-2.58V-0.69Cr
2	Ti-46Al-7Nb-2.5V-1.0Cr	Ti-47.2Al-7.2Nb-2.57V-0.7Cr
3	Ti-46Al-7Nb-2.5V-1.0Cr-0.7B	Ti-47.2Al-7.29Nb-2.57V-0.78Cr-xB

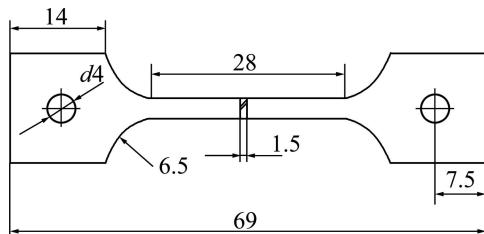


图 1 室温拉伸试样尺寸

Fig.1 Dimensions of RT-tensile test specimen (unit: mm)

2 实验结果及讨论

2.1 Al 含量与铸态组织

经 EDS 分析的铸锭平均成分如表 1 所列, 三种成分的 TiAl 合金光镜下呈均匀的等轴晶组织(图 2), 晶粒尺寸随着 Al 含量的降低明显减小。SEM 背散射模式下 48Al 和 46Al 合金组织为 $\gamma+\alpha_2$ 片层团和分布在片层界面的 B2 相, 界面处的 B2 相呈不规则形状(图 2(d)), 片层团内部 B2 相呈带状分布, 无论界面处还是内部的 B2 相附近均存在等轴状的 γ 相, 组织均为近片层组织, 随着 Al 含量的降低平均片层团尺寸由 312 μm 降为 169 μm 。添加 0.7%(摩尔分数)的 B 后平均片层团尺寸为 48 μm , 呈白色衬度的 B2 相主要分布在片层团界面, 与未添加 B 的合金相比片层团内部带状的 B2 相偏析明显减少。B2 相附近的线成分分布显示其富含 Ti、Nb、V、Cr 而贫 Al, V 和 Cr 的成分起伏相比 Nb 更大。X 射线衍射证明了铸态组织均为 $\gamma+\alpha_2+B2$ 三相组成, 48Al-0B, 46Al-0B, 46Al-0.7B 的 B2 相体积分数分别为 5.65%, 7.40% 和 6.44%。

48Al-0B 合金虽然在锭身为等轴晶组织, 但在冒口处却生长出了发达的柱状晶, 说明该合金在凝固过程中发生了 $L+\beta \rightarrow \alpha$ 相的包晶转变, 由于冒口处较低的冷却速率且在铸锭中最后凝固, 因此包晶 α 相生长速率大于形核速率从而形成柱状晶, 而锭身部位受模具激冷的作用, 包晶 α 相形核速率增大而生长速率减小, 从而形成了等轴晶组织。相比之下 46Al-0B 合金无论是冒口还是锭身均为等轴晶组织, 而且晶粒尺寸明显变小, 因此推测发生了完全的 β 相凝固, 由于 β

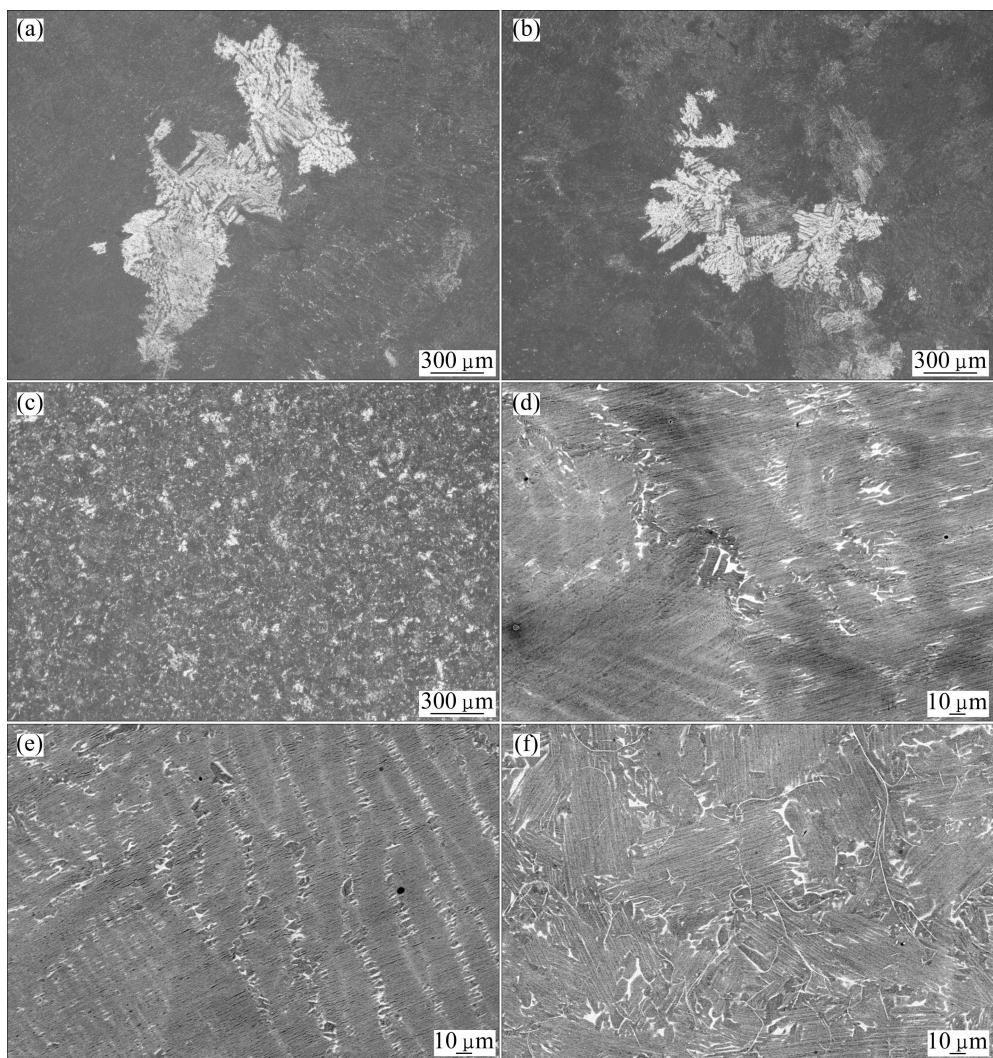


图 2 TiAl 合金的铸态组织

Fig.2 Microstructures of as-cast TiAl alloys: (a), (d) 48Al-0B; (b), (e) 46Al-0B; (c), (f) 46Al-0.7B

相的易生长方向为 $\langle 100 \rangle$ 方向, 其3个等同的生长方向使得晶粒尺寸相比包晶凝固更细小。同时, 随着合金Al含量的降低, 枝晶间的S偏析也有所减轻(图2(d),(e)), 因此可以推断本文中7Nb-2.5V-1.0Cr的合金组合使凝固中发生包晶转变的临界Al含量在47%左右, 根据 β 相稳定性作用的不同, 将各元素均以Nb当量(Nb_{eq})表示, $Nb=Cr/3=V/2$, 因此本文7Nb-2.5V-1.0Cr合金组合的 β 相稳定性作用相当于15Nb的添加, 根据含Nb的TiAl准二元相图, 8Nb的添加扩大了高温 β 相区, 使发生包晶转变的临界Al含量由44.9%扩展至46.5%, 通过本实验中大铸锭凝固组织的分析, 也得出了相同的结论。

2.2 硼化物的形貌和分布

0.7%B合金化后硼化物以白色衬度的弯曲带状析

出, 厚度约0.3 μm, 观察到最长尺寸约70 μm, 内部存在多层亚结构(图3(b)), 同时存在少量的针状硼化物, 片层团尺寸均匀细小。其分布没有明显的规律性, 片层团界面及内部均有存在。HYMAN等^[6-7]的研究表明硼化物的析出类型与Al含量相关, 在Al含量大于44%时硼化物以C32结构的TiB₂相析出。而析出形貌与B含量有关, 随着B含量的增加TiB₂相的析出形貌依次为弯曲带状, 板状和针状, 在B含量大于1%后TiB₂相以等轴颗粒状析出^[6-7], 本实验中弯曲带状及少量针状的硼化物析出与其研究规律一致。一般认为弯曲带状为次生硼化物, 在液相中形成初生基体相后, 通过 $L \rightarrow M + TiB_2$ 的共晶反应生成并与M耦合生长, M代表 β 、 α 或 γ 相。在基体界面形核的情况下由于受基体生长的限制从而呈现弯曲带状, 在基体内部形核并与基体耦合生长硼化物呈针状。因此, 在凝固

过程以及随后的固态相变中, TiB_2 相既可以为新相提供形核的异质核心, 也可以阻止新相的过分长大, 从而使铸态组织得以显著细化。

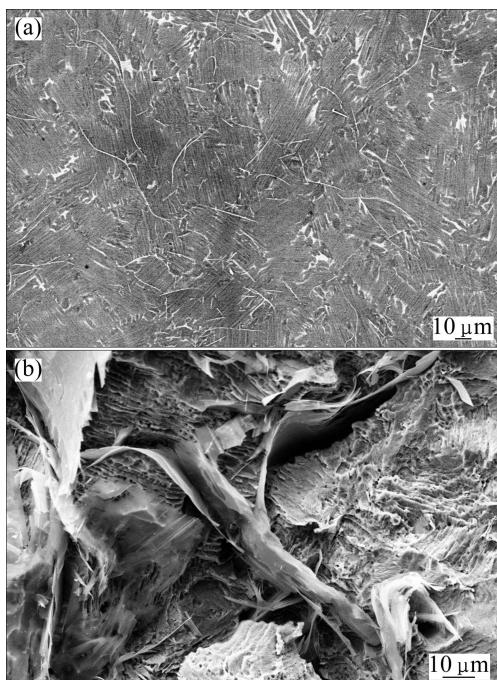


图3 硼化物的形貌及分布

Fig.3 Morphology and distribution of borides: (a) As-cast; (b) Deep-etched

2.3 室温力学性能及断口

室温拉伸的应力—应变曲线如图 4 所示。由图 4 可见: 48Al-0B 合金的塑性伸长率与 46Al-0B 合金的相当, 分别为 0.4% 和 0.42%。但 46Al 断裂强度和屈服强度都高于 48Al, 分别为 640 MPa 和 590 MPa。B 合金化后性能明显恶化, 断裂强度 375 MPa, 塑性接

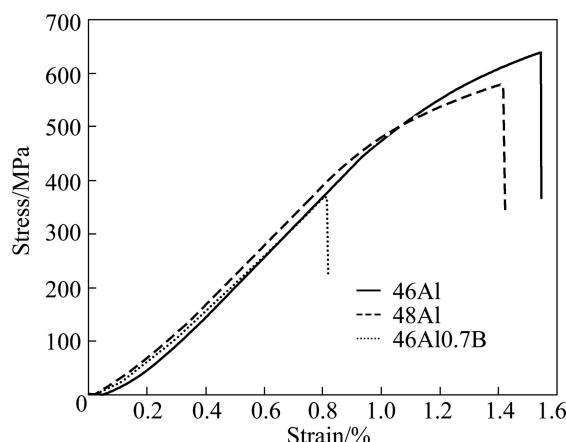


图4 室温拉伸应力—应变曲线

Fig.4 Tensile strain—stress curves at room temperature

近于 0。通过断口可以观察到, 不含 B 合金的断裂模式均为穿片层团解理断裂, 而含 B 合金断口为穿片层团与沿片层团的混合断口形貌, 并且在硼化物附近观察到了二次裂纹(图 5(c))。因此可以推断含 B 合金较差的室温力学性能一是由于室温下脆性的 B_2 相主要分布在片层团界面处, 二是由于过度长大的硼化物与基体变形产生不协调。而 46Al-0B 合金较高的室温力学性能主要是由于避免了包晶凝固产生的粗大组织, 而且在随后的固态相变中产生了符合 Burges 取向关系的较多 α 相变体细化了组织, 片层团取向呈现多样化^[8-13]。因此, 无论断裂强度还是塑性都比其他两种合金的高。

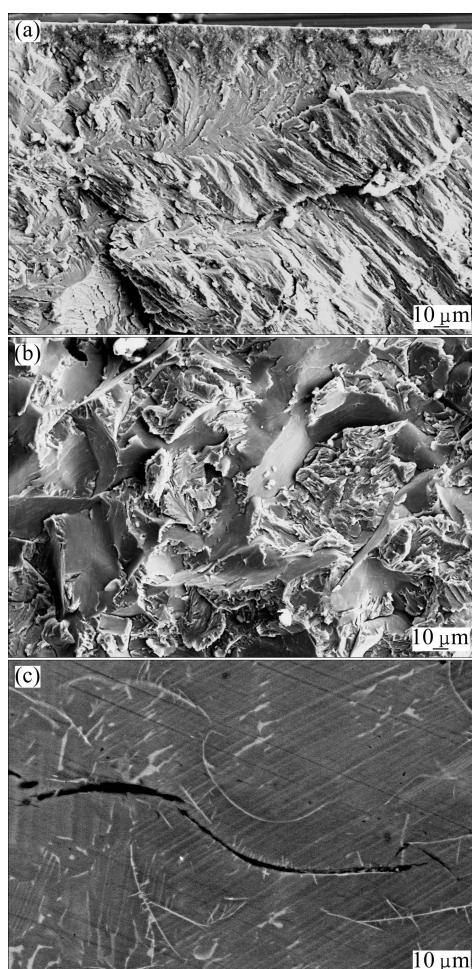


图5 合金室温断口形貌

Fig.5 Fracture morphologies of alloys at room temperature: (a) 46Al-0B; (b), (c) 46Al -0.7B

3 结论

1) 7Nb-2.5V-1.0Cr 的合金组合使 TiAl 合金发生

包晶转变的临界Al含量提高到了约47%。

2) 46Al-0B合金获得较高的室温力学性能主要是因为凝固过程中避免了包晶反应, 由相对细小的铸态组织引起的细晶强化。

3) B的添加虽然可以显著细化TiAl合金铸态组织, 但过度长大的带状硼化物与基体变形不协调, 恶化了室温的力学性能。

REFERENCES

- [1] KIM Y W. Ordered intermetallic alloys. Part 3: Gamma titanium aluminides[J]. JOM, 1994, 46(7): 30–39.
- [2] CHEN G L, ZHANG W J, LIU Z C, LI S J, KIM Y W. Microstructure and properties of high-Nb containing TiAl-based alloys [C]// Gamma Titanium Aluminides. Warrendale PA: TMS, 1999: 371–380.
- [3] LIU Z C, LIN J P, LI S J, CHEN G L. Effects of Nb and Al on the microstructures and mechanical properties of high Nb containing TiAl base alloys[J]. Intermetallics, 2002, 10(7): 653–659.
- [4] MCCULLOUGH C, VALENCIA J J, LEVI C G, MEHRABIAN R. Phase equilibria and solidification in Ti-Al alloys[J]. Acta Metallurgica, 1989, 37: 1321–1336.
- [5] NAKA S, THOMAS M, SANCHEZ C, KHAN K. Development of third generation castable gamma titanium aluminides: Role of solidification paths [C]// Structural Intermetallics. Warrendale, PA: TMS, 1997: 313–322.
- [6] HYMAN M E, MCCULLOUGH C, LEVI C G, MEHRABIAN R. Evolution of boride morphologies in TiAl-B alloys[J]. Metallurgical Transactions A, 1991, 22: 1647–1651.
- [7] HYMAN M E, MCCULLOUGH C, LEVI C G, MEHRABIAN R. Microstructure evolution in TiAl alloys with B addition: Conventional solidification[J]. Metallurgical Transactions A, 1989, 20: 1847–1859.
- [8] 尹权, 黄泽文. 热暴露对Ti-44Al-4Nb-4Hf-1B合金显微结构和力学性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2011, 21(12): 3050–3056.
- [9] YIN Quan, HUANG Ze-wen. Effect of long-term thermal exposure on microstructure and mechanical properties of Ti-44Al-4Nb-4Hf-1B alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2011, 21(12): 3050–3056.
- [10] HU D. Effect of composition on grain refinement in TiAl-based alloys[J]. Intermetallics, 2001, 9: 1037–1043.
- [11] 卢山, 李子然, 詹祥. 晶界对近片层TiAl高温动态力学行为影响的数值模拟[J]. 中国有色金属学报, 2012, 22(2): 379–386.
- [12] LU Shan, LI Zi-ran, ZHAN Xiang. Numerical simulation of dynamic mechanical behavior of near lamellar TiAl at elevated temperature with influence of grain boundary[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2012, 22(2): 379–387.
- [13] 王凯旋, 曾卫东, 赵永庆, 周义刚. 钛合金显微组织与性能定量关系的模型[J]. 稀有金属材料与工程, 2011, 40(5): 784–787.
- [14] WANG Kai-xuan, ZENG Wei-dong, ZHAO Yong-qing, ZHOU Yi-gang. Modelling the quantitative correlation between the microstructure and mechanical properties in titanium alloys[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2011, 40(5): 784–787.
- [15] 黄伯云, 贺跃辉, 曲选辉, 陈小群. 快速变形法细化TiAl晶粒[J]. 中国有色金属学报, 1996, 6(2): 52–56.
- [16] HUANG Bai-yun, HE Yue-hui, QU Xuan-hui, CHEN Xiao-qun. Grain refining of TiAl by rapid deformation[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 1996, 6(2): 52–55.

(编辑 杨幼平)