

稀土 Y 在 γ -TiAl 基合金及其精密热成形中应用的研究进展

陈玉勇^{1,2}, 韩建超^{1,2}, 肖树龙^{1,2}, 徐丽娟¹, 田 竞¹

(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)

摘 要: TiAl 合金作为新型轻质高温结构材料, 其熔炼及制备技术难度大、铸态组织较粗大、室温塑性较低和高温抗氧化能力的不足成为限制其应用的关键。从材料制备成形和合金成分两个角度综述稀土元素 Y 在 TiAl 基合金中应用的研究进展, 总结国内外对 Y_2O_3 陶瓷坩埚和型壳面层在 TiAl 合金熔炼和精密铸造及制备成形过程中的研究进展; 阐述稀土元素 Y 在合金中的形态与分布及其对合金铸态组织的细化及作用机理, 并分析 Y 对合金室温力学性能和抗氧化性能的影响, 对 Y 在 TiAl 基合金中的进一步研究应用提出建议。

关键词: TiAl 基合金; 稀土元素 Y; 组织细化; 力学性能; 抗氧化性能

中图分类号: TG146.2⁺3

文献标志码: A

Research progress of rare earth yttrium application in γ -TiAl based alloy and precision thermal forming

CHEN Yu-yong^{1,2}, HAN Jian-chao^{1,2}, XIAO Shu-long^{1,2}, XU Li-juan¹, TIAN Jing¹

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

2. National Key Laboratory for Precision Hot Processing of Metals, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

Abstract: As a highly promising material for high-temperature structural applications, the weakness of TiAl alloy such as vulnerability for instance, smelting process controlling, coarse casting microstructure, low room temperature ductility and poor high temperature anti-oxidation properties becomes the key factors to limit its application. From the perspectives of refractory application and alloying elements, the status of the research on rare earth yttrium (Y) in TiAl based alloy was summarized. The domestic and foreign researches of Y_2O_3 worked as ceramic crucibles and shell surface in TiAl based alloy on smelting process and investment casting were stated, and the mechanism of contamination and interaction between alloy and refractory was discussed. The morphology and distribution of element Y in alloy matrix and its refining effect on the as-cast grain and lamellar spacing as well as the refinement mechanisms were expounded emphatically. The complex influence of rare earth element Y on room temperature tensile strength and ductility as good as enhanced temperature oxidation resistance were analyzed systematcially. Some suggestions for the research on rare earth element Y in γ -TiAl based alloys were proposed.

Key words: TiAl based alloy; rare earth element yttrium; microstructure refinement; mechanical property; oxidation resistance

随着航空航天飞行器对发动机性能要求的不断提高, 轻质高温结构材料成为提高先进发动机性能、延长寿命、降低能耗和成本的关键。然而新型飞行器及

其发动机的服役温度已经达到了高温钛合金的使用温度极限, 且镍基高温合金密度较高(8.3 g/cm^3), 迫切需要开发新型的轻质高温结构材料。 γ -TiAl 基合金具有

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)

收稿日期: 2013-08-15; 修订日期: 2013-11-20

通信作者: 陈玉勇, 教授, 博士; 电话: 0451-86418734; E-mail: yychen@hit.edu.cn

密度低(3.98 g/cm^3)、比强度和比刚度高、高温抗氧化性和抗蠕变性能优异、结构稳定性和阻燃能力较好等特点^[1-4],成为极具竞争力的航空航天发动机耐热结构材料,因此,TiAl合金的发展一直是世界各国研究和关注的重点^[5-8]。

TiAl合金的制备主要有铸锭冶金法、粉末冶金法和熔模精密铸造法,熔模精密铸造可得到无余量或近无余量的精密复杂构件,大量应用于制备形状复杂的TiAl合金构件,然而合金的熔炼和型壳的制备成为制约熔模铸造发展的瓶颈,坩埚和型壳耐火材料的选择是影响铸件质量的关键。铸锭冶金法成本低,能近终成形制造复杂构件,是此类难加工合金的重要生产途径。然而,铸造 γ -TiAl粗大的柱状晶和层片组织导致其室温塑性差及性能各向异性,加之TiAl合金的力学性能对显微组织状态十分敏感,因此,晶粒和层片的细化对铸态组织及后续热机械处理极为重要。大量研究表明,稀土元素Y能显著细化铸态 γ -TiAl合金晶粒和层片间距,与B元素共同作用下细化效果尤为明显^[9],然而,含Y化合物的微观形态和分布严重影响材料的性能。当合金中Y含量较高时,Y以片状或岛屿状 Al_2Y 富集在晶界处,闭合成网络结构,阻碍合金的塑性变形,导致合金脆性断裂,降低合金的强度和延展性。本文作者从耐火材料应用和合金化元素添加两个角度阐述稀土元素Y在TiAl合金中的研究进展,含Y陶瓷坩埚的应用及污染源分析;含Y型壳面层应用及界面反应机理;TiAl合金中富Y相的形态及分布;Y对TiAl合金组织结构的影响及其机制;Y对TiAl合金力学性能和高温抗氧化性能的影响。

1 含Y陶瓷坩埚的应用及污染分析

作为反应活性高、对组织和合金成分极为敏感的金属间化合物,TiAl合金的冶金质量控制将是当前及今后一段时间内工程化应用基础研究的重要方向之一。目前,TiAl合金的熔炼技术主要有真空感应熔炼、真空电弧重熔、电子束熔炼、等离子束熔炼和感应凝壳熔炼^[10-11]。坩埚的选择对铸锭的组织、性能乃至后续的热机械处理影响较大。水冷铜坩埚制备的铸锭成分均匀、偏析程度低,但是熔炼量小,不适合大尺寸铸锭和铸件,且难以达到较高的过热温度,浇注温度低;而陶瓷坩埚能耗低、可达到较高的熔炼温度,但是铸锭中存在氧化物夹杂和污染,无法满足航空发动机高质量的要求。目前,研究者致力于研究化学稳定性更高的耐火材料,以解决合金熔体与耐火材料间反

应严重的问题。

研究者通过大量实验^[12-16]和热力学计算^[17-19]表明:与常规氧化物耐火材料 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 CaO 、 MgO 、 SiO_2 和其他稀土元素氧化物 CeO_2 、 Gd_2O_3 、 Sm_2O_3 、 Nd_2O_3 等相比, Y_2O_3 具有优异的高温稳定性,作为坩埚材料和型壳面层材料都被赋予了极大的期望。

目前,含钇坩埚的制备有两种发展趋势:全氧化钇坩埚^[20-22]和氧化钇作为内层的坩埚^[19,23]。全氧化钇坩埚就是以不同尺寸的氧化钇颗粒为原料,通过压制和烧结而成。TETSUI等^[21,24]采用5种不同尺寸 Y_2O_3 粉末以不同配比制备新型多孔陶瓷坩埚,并且采用氩弧焊法对不同形状、尺寸和颗粒尺寸配比的坩埚进行反应活性测试,优化出性能最好的坩埚。对Ti-46Al合金的重复熔炼测试表明,新型多孔坩埚可重复使用8次;同时,与其他氧化物坩埚相比,新型 Y_2O_3 坩埚熔炼的铸锭中氧含量最低,为0.12%(质量分数),是 CaO 坩埚的1/6、 ZrO_2 坩埚的1/8和 Al_2O_3 坩埚的1/13。鉴于稀土钇高昂的价格,研究者开发出了成本较低的第二类坩埚,即在氧化钙、氧化锆等坩埚内表面通过压制、烧结或者等离子喷涂^[19]等方法制备 Y_2O_3 内层的复合坩埚。此类坩埚成本较低,适用于工业化生产,然而内层制备工艺对铸锭质量影响甚大,相比于冷压成型,高温烧结和等离子喷涂 Y_2O_3 内层制备的铸锭与纯氧化钇坩埚相当。

不可否认的是,虽然理论上 Y_2O_3 坩埚与TiAl合金熔体不发生反应,但是铸锭中都存在氧化物夹杂和氧含量增加的缺陷。目前,针对铸锭中Y和O污染物的来源和反应机制研究者进行了大量理论和实验研究,对铸锭中的污染物来源主要有物理侵蚀和溶解^[25]两种观点。

BARBOSA^[23]和CUI等^[20,26]的研究结果表明,当合金熔体流动性达到一定程度时,熔体渗透至 Y_2O_3 颗粒间隙内,在熔体和电磁搅拌的双重作用下内层结合较差的 Y_2O_3 颗粒发生脱落,脱落的氧化物颗粒在熔体流动和电磁搅拌的作用下分散在熔体内部;脱落的 Y_2O_3 颗粒一部分被熔体溶解,形成Y和O的污染,另一部分在熔体中扩散,因其较大的密度(Y的密度约为 5 g/cm^3 ,TiAl的密度约为 4 g/cm^3)和电磁搅拌中离心力的综合作用下残留在试样表面。当加热停止时,熔体开始冷却, Y_2O_3 在熔体中的扩散停止,并且部分颗粒残留在试样表面。在熔炼过程中Al、Y和O可能生成一种中间化合物 $\text{Al}_2\text{Y}_4\text{O}_9$,TRIVEDI等^[27]证实了这种中间化合物存在的可能性。 Y_2O_3 在合金熔体中分解的反应式可能为 $\text{Y}_2\text{O}_3(\text{s})=2\text{Y}(\text{in TiAl})+3\text{O}(\text{in TiAl})$ 。LAPIN等^[28]给出了基体中熔解的Y和O的后续反应

式, 他们认为 Ti-46Al-8Nb 定向凝固铸锭中污染机制为原子长程扩散控制的 Y_2O_3 坩埚在熔体中分解, 导致 $\gamma+\alpha_2$ 基体中 Y 和 O 的含量升高, 并且在枝晶间形成非金属夹杂物沉淀, 如图 1 所示, 此沉淀过程遵循如下共晶反应: $L \rightarrow \gamma + Y_2O_3$, 且 Y_2O_3 的尺寸和形貌取决于加热温度、反应时间和生长速率。

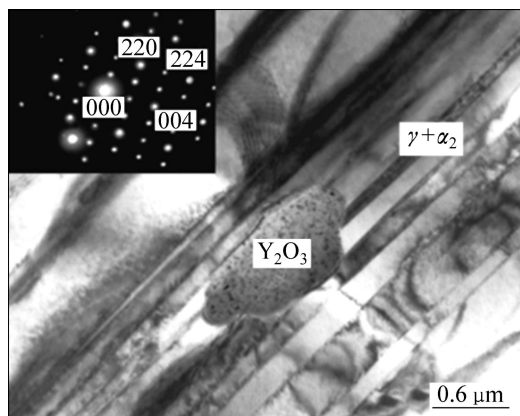


图1 定向凝固生成的 Y_2O_3 颗粒形貌及选区衍射^[28]

Fig. 1 TEM image showing Y_2O_3 particle formed during directional solidification with selected area diffraction pattern^[28]

GOMES 等^[29]研究认为, 膛压对控制铸锭中 Y 和 O 的污染和扩散具有一定的作用。在较低膛压下(1 Pa 以下)铸锭中 Y 和 O 的含量极少(质量分数约为 0.02%); 当膛压小于 50 Pa 时, 铸锭中未发现 Y_2O_3 颗粒; 当膛压为 50~100 Pa 时, 铸锭表面存在 0.5 μm 白色 Y_2O_3 颗粒, Y 和 O 的质量分数约为 0.8%~1.1%。他们^[29]认为出现这种现象的原因是合金熔体的流动性与膛压有关, 而熔体流动性直接影响坩埚和合金的反应。

以上研究结果表明, 作为化学惰性最好的氧化物耐火材料, Y_2O_3 仍与 TiAl 合金熔体发生了反应, 氧化夹杂和 O 含量提高的主要原因是物理侵蚀和化学分解, 坩埚的制备工艺和熔炼工艺对铸锭质量的影响也不容忽视。

2 含 Y 的型壳面层应用及界面反应机理

面层耐火材料直接与熔融 TiAl 合金接触, 其自身性质对界面反应的程度有较大影响。氧化物类耐火材料目前在 TiAl 合金熔模铸造型壳制备中的应用广泛。综上所述可知, Y_2O_3 相比于常规氧化物耐火材料和稀土氧化物具有优异的高温稳定性, 适用于制备钛铝合

金熔模铸造型壳, 然而鉴于 Y_2O_3 昂贵的价格, 部分研究者将其作为其他耐火材料的添加剂, 期望得到与之相当的效果。

LIU 等^[30]研究了 Ti-48Al-2Cr-2Nb 与 Y_2O_3 、 ZrO_2 (Y_2O_3 稳定)、 ZrO_2 (MgO 稳定)和锆英砂 4 种氧化物面层的界面反应, 结果表明, 合金与锆英砂反应后的组织粗大呈菊花状, 而与 Y_2O_3 反应产物细小均匀, 且 DTA 分析表明, Y_2O_3 与合金的初始反应温度最高, 为 1500 $^{\circ}C$; BARBOSA 等^[23]的研究表明, 不同面层材料制备的 TiAl 合金铸件中都引入了氧和面层材料的污染, 铸件表面形成了硬度略高的表面反应层, 氧的扩散深度和表面反应层厚度基本相当, 且与 ZrO_2 、 SiO_2 面层相比, Y_2O_3 稳定的 ZrO_2 面层型壳制备的铸件反应层厚度最小(25 μm), 表面粗糙度最小($Ra=1.6 \mu m$); 张花蕊等^[31]在对 Ti-47Al-2Cr-2Nb 合金定向凝固过程中发现, 与铸棒接触的陶瓷管 Y_2O_3 表层晶粒明显长大, 气孔减少, 致密化程度提高, 这表明在 TiAl 合金熔体接触的过程中, Y_2O_3 表层发生了“溶解-沉淀”的再烧结过程, 形成了致密的 Y_2O_3 表层, 阻止了 TiAl 合金液进一步向陶瓷管内部的渗透和扩散。GOMES 等^[32]的研究表明, 氧化钇面层在合金熔体作用下发生了一定程度的侵蚀和分解, 不同形状氧化钇铸模制备的铸件表面反应层厚度不同, 合金的受污染程度与不同铸模的凝固模数有一定的关系。以上研究表明, 含 Y 型壳面层较其他氧化物面层制备的铸件具有更好的表面质量和精度, 但是仍不可避免地钛铝合金发生了反应。

尽管国内外学者对钛铝合金熔体与面层型壳间的界面反应做了大量的研究, 但由于界面反应极为复杂, 包括传热、传质、流动和化学反应等, 目前对界面反应的机理还未达成统一的认识, 除了与钛铝合金熔炼过程中熔体对耐火层的物理侵蚀相似的作用^[33]外, 主流的观点有置换反应和溶解反应两种^[34]。BARBOSA 等^[35]认为虽然加热温度未达到分解温度, 但是在合金熔体的作用下 Y_2O_3 仍将分解为 Y 和 O, 进入合金熔体。丁宏升等^[36]通过分析钛与氧化物类铸型的界面反应过程, 认为反应过程由铸型材料的分解和扩散两个阶段组成, 并建立了铸型材料分解和扩散的动力学综合模型(见图 2), 计算了钛及钛合金铸件表面反应层厚度的变化, 并对影响反应层的因素进行了分析。结果表明, 表面反应层的形成除了与铸型的化学稳定性有关, 还受到铸型与合金热交换的影响。刘爱辉^[37]从合金熔体与铸型间润湿性的角度研究界面反应, 结合界面反应和界面润湿, 提出了“物理润湿, 化学润湿和化学反应”的新型“三阶段”反应模型。原赛男等^[38]在研究

Ti-47Al-2Cr-2Nb 与 Y_2O_3 型壳的界面反应时认为, 合金熔体对型壳内壁的作用除了侵蚀渗透、热冲击等机械物理作用外, Y_2O_3 与合金液还发生了化学反应, 生成物经能谱分析确认为 $Al_2Y_4O_9$ 。由以上结果可知, 目前研究者关于界面反应机制的认识仍未达成统一, 这也就不利于实际生产中对金属与铸型之间界面反应的控制, 因此关于界面反应机制的研究还有待进一步深入。

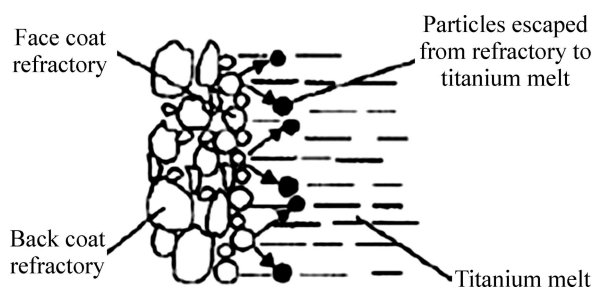


图 2 氧化物型壳分解与钛反应模型^[36]

Fig. 2 Schematic diagram of decomposition and reaction model between titanium alloys and oxide shell^[36]

3 TiAl 合金中富 Y 相的形态及分布

据热力学计算、相图分析及实验证明, Y 无法以单质形式存在于 TiAl 合金中, 常见的化合物如下: Y_2O_3 、 Al_2Y 、(Al, Y)氧化物如 $Al_2Y_4O_9$ 、 $Al_5Y_3O_{12}$ 。常规熔炼凝固的铸态组织中, Y 元素主要以 Y_2O_3 和 Al_2Y 的形式存在于 TiAl 合金中, 其化合物形态及分布随 Y 含量的增加呈现一定的规律: 据朱燕敏^[39]报道, 真空电弧熔炼 (VAR) Ti-47Al-2Nb-xY ($x=0.1\%$ 、 0.3% 、 0.5% 、 0.8% 和 1.6%), 当 Y 含量为 0.1% ~ 0.3% (摩尔分数) 时, 富 Y 相以粒状和棒状 Y_2O_3 分布于枝晶晶干和枝晶间 (见图 3(b) 和 (c)); 当 Y 含量继续增加时 (约为 0.3%), 富 Y 相在晶界处以片状或岛屿状大量富集, 呈聚合趋势 (见图 3(d) 和 (e)), EDS 分析表明, 此白色稀土相为 Y_2O_3 和 Al_2Y ; 当 Y 含量增加至 1.6% 时, 白色的稀土相呈闭合的网络结构 (见图 3(f))。李宝辉^[40]的研究结果也证实, 富 Y 相的形态及分布与 Y 含量有直接关系。

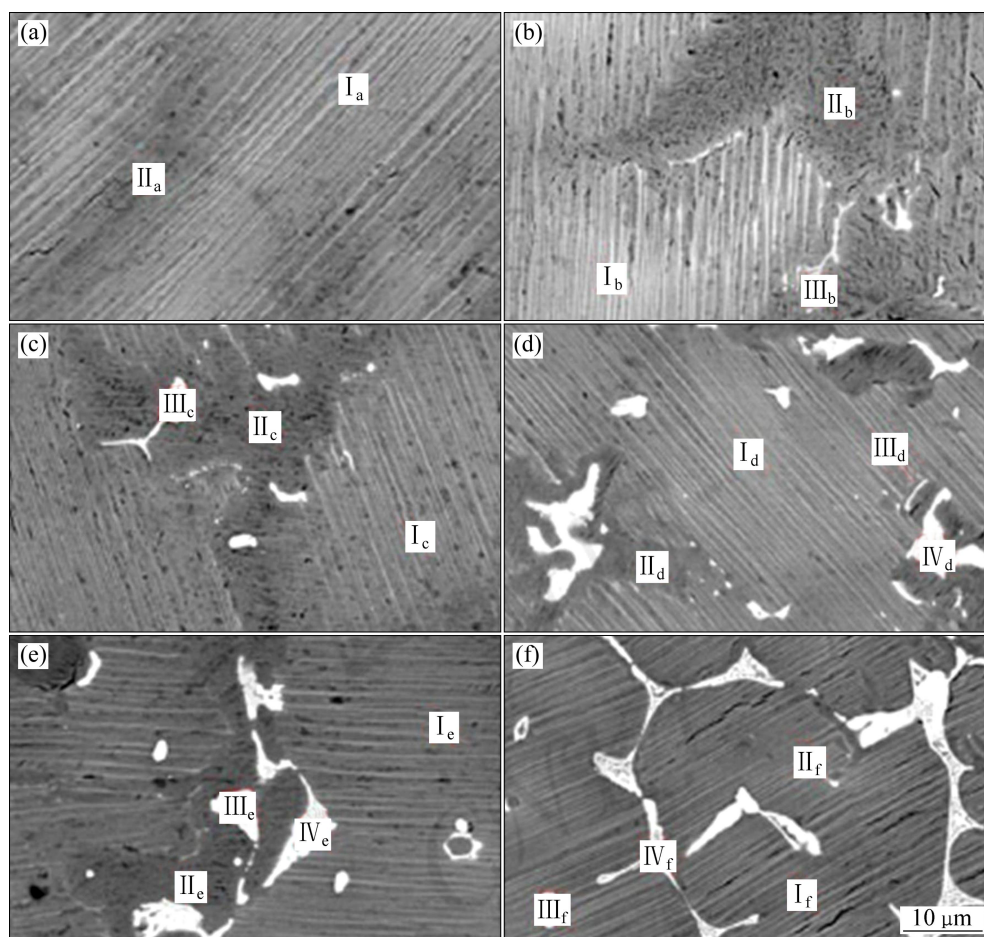


图 3 Ti-47Al-2Nb-xY 合金的 SEM 像^[39]

Fig. 3 SEM images of Ti-47Al-2Nb-xY alloys^[39]: (a) $x=0$; (b) $x=0.1\%$; (c) $x=0.3\%$; (d) $x=0.5\%$; (e) $x=0.8\%$; (f) $x=1.6\%$

这主要是因为Y与O之间存在很强的亲和力,在热力学上 Y_2O_3 比 Al_2O_3 、 TiO_2 等氧化物更容易形成,因此,Y首先与合金中的间隙O原子反应生成 Y_2O_3 ,沉淀在晶粒内部。而合金在熔炼过程中炉内真空或惰性气体气氛控制TiAl合金中氧的来源,且氧在钛铝合金中的固溶度有限,因而当合金添加Y较多时(摩尔分数大于0.3%),Y元素除了与O原子结合外,还会和Al发生反应生成Y-Al化合物(Al_2Y)呈片状分布于晶界处。

然而当合金中氧含量较高或处于氧充足的环境时,如机械合金化或高温氧化测试等,Y除与O和Al反应生成 Y_2O_3 和 Al_2Y 外,还将形成更为复杂的(Al,Y)氧化物。TRIVEDI等^[27]将TiAl合金粉末和10% Y_2O_3 (质量分数)颗粒混合,机械合金化8h,然后在1150℃进行DTA测试,其XRD谱显示 $Al_2Y_4O_9$ 的存在;WU等^[41]对含Y的TiAl合金800℃和900℃等温氧化和循环氧化测试均发现合金表面生成了富Y的氧化层,经EDS分析为 $Al_3Y_3O_{12}$ 。

另外,冷却速率对富Y相的形态及分布也有一定的影响,LIU等^[42]的研究表明,提高凝固速度可以显著增加Y在TiAl合金中的固溶度,并改善富Y相的分布形式,当Y摩尔分数高达1.0%时,稀土Y化合物呈颗粒状弥散分布在基体中。综合以上研究结果发现,TiAl合金中富Y相的形态及分布与合金中O和Y含量有直接关系,冷却速率对其也有一定的影响。然而,因不同合金对Y和O含量的敏感程度不同,对于Y的反应阈值学者们尚未有统一的认识,为了进一步量化控制TiAl合金成分与组织结构的关系,对此还需进行系统的研究。

4 Y对TiAl合金组织结构的影响及其机制

受启发于稀土元素在钢冶炼中脱氧、除硫并改善钢材脆性或低塑性方面的作用,稀土元素Y作为合金化元素加入TiAl合金中,引发国内外学者的研究热潮^[43]。大量研究结果表明,Y的添加可以明显降低钛铝合金中的O含量、细化合金组织和层片间距。

朱燕敏^[39]利用化学测试法对VAR熔炼的Ti-47Al-5Nb-(0~0.3)Y合金中的氧含量进行了测试,结果发现添加0.3%Y的Ti-47Al-5Nb合金中氧含量为 2.1×10^{-4} ,而无Y添加的合金中氧含量为 4.9×10^{-4} ,其他研究者也有类似的结果,表明Y具有很强的除氧能力,可有效净化合金。

WU等^[44-45]研究发现,添加0.33%Y和0.6%Y的

TiAl-1.4Mn-2Mo-0.3C合金的晶粒平均尺寸分别为45和30 μm ,而无Y的合金晶粒尺寸则为100 μm ;同时Y的细化作用对 γ 和 α_2 层片厚度同样有效,添加0.33%Y使合金 γ 层片厚度从未添加Y的64nm降低至50nm, α_2 层片厚度由28nm降低至22nm。由于O在 γ 相中较低的固溶度(2.5×10^{-4}),因此, Y_2O_3 更多地沉淀在 γ 相中,同时沿 $[\bar{1}10]_\gamma$ 方向不规则拉长。李宝辉^[40]在对Ti-47Al合金添加Y的研究中发现,添加0.3%Y使合金的铸态晶粒尺寸从1200 μm 降低到200 μm ,层片间距从1.3 μm 降低至0.9 μm ,晶粒尺寸和层片间距与Y含量的关系如图4^[46]所示。杨广宇等^[9]和王建吉等^[47]研究了B和Y对TiAl合金组织结构的影响,结果表明B和Y的添加并未影响合金的凝固路径,二者的复合作用可以在B元素细化效果基础上进一步细化晶团的尺寸,同时显著细化层片间距,添加0.3%Y可使合金层片厚度从560nm降低至200nm。柴丽华等^[48]在Y对TiAl快速凝固组织影响的研究中发现,Y的添加不仅细化了合金晶粒尺寸和片层间距,还促进了 γ 相的生成。

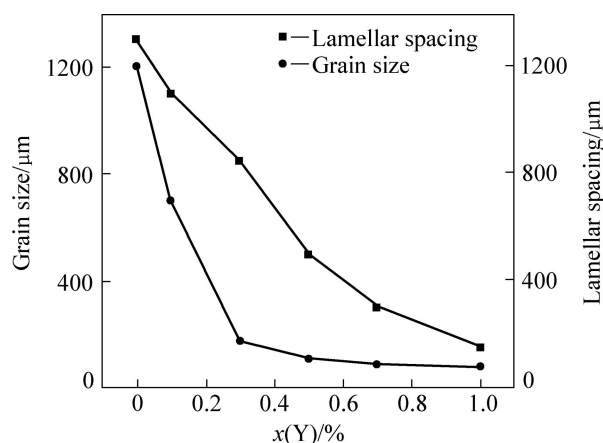


图4 Y含量对TiAl合金晶粒尺寸和层片间距的影响^[46]

Fig. 4 Effect of Y content on grain size and lamellar spacing of TiAl alloys^[46]

Y元素细化钛铝合金的作用机制可以通过合金的凝固过程来分析,细化作用可以分为晶粒细化和层片细化。李宝辉^[40]认为,Y对Ti-45Al-5Nb合金晶粒尺寸的细化作用在于凝固界面前沿Y大量富集造成结晶前沿的成分过冷,使领先相产生分枝,促进 β 相游离,增加晶核数量,且Y在熔体中偏析系数较大,其吸附作用阻碍元素扩散,抑制 β 相晶核长大,细化晶粒。而且随Y含量的增加,Y在固液界面富集程度提高,导致了晶粒的进一步细化。而WU等^[44-45]在Y对

EPM(元素粉末冶金)钛铝合金组织的影响中表明, Y 对晶粒的细化作用归功于在挤压前形成的 Y_2O_3 , 在随后的挤压和热处理中 Y_2O_3 为 $\alpha \rightarrow \alpha_2 + \gamma$ 的异质形核提供形核质点, 并抑制晶核的生长速率, 从而细化合金的晶粒尺寸。柴丽华^[48]认为 Y 为 β 稳定元素, 高含量 Y 的添加改变了 Ti-46Al-2Cr-2Nb 的凝固路径, 影响了 $\alpha \rightarrow \gamma$ 固态相变的动力学, 促进了 γ 相的生成, 较快的冷却速度及晶界处分布的富 Y 相限制了 γ 相和 α 相的快速长大, 细化晶粒。

关于 Y 对 TiAl 合金层片间距的细化机理, 目前仍存在争议。李宝辉^[40]在 Y 细化 Ti-45Al-5Nb 合金层片间距的研究中认为, Y 与 O 结合生成 Y_2O_3 的反应降低了 α 母相中的层错能^[49], 提高 α 相界层错的形成率, 导致 α 晶界处 γ 相的形核位置的增加, 同时大量富 Y 相在母相 α 晶界处钉扎, 致使富 Y 相和 α 基体间形成高能相界, 有利于 γ 相的形核, 从而提高了 α 母相晶界 γ_{PPT} 即有序 γ 相的形核率; 此外, 固溶的 Y 原子在 α_2/γ 层片界面周围引起弹性畸变, Y 原子通过溶质锁定效应阻碍界面处位错和台阶的运动, 降低 γ 层片侧向增厚的速度, Y 的综合作用促成了对层片间距的细化作用。而 WU 等^[44-45]认为 EPM 钛铝合金中 Y 对层片的细化机理同晶粒细化机理类似, Y 内氧化形成 Y_2O_3 颗粒为 γ 相的提供充足的形核质点, 抑制了层片的生长速率, 从而细化了层片厚度和间距, 但层片厚度受 Y 含量的影响并不如晶粒尺寸那样强烈。

以上研究结果表明, 稀土元素 Y 对 TiAl 合金晶粒和层片间距的细化机理类似, 宏观上可以归因于促进晶粒(层片)形核和抑制晶粒(层片)长大, 但是关于其如何促进晶粒(层片)形核以及抑制晶粒(层片)长大的具体机制方面仍未达成共识, 有待于进一步深入研究。

5 Y 对 TiAl 合金力学性能和高温抗氧化性能的影响

TiAl 合金组织粗大, 容易产生疏松和成分偏析且室温塑性较差, 添加稀土元素 Y 以获得较好的力学性能和高温抗氧化性能的研究已受到广泛关注^[50-51], 并取得了一系列显著的成果。WU 等^[44]在粉末冶金的钛铝合金中添加 0.6%Y 的研究结果表明, 合金的室温抗拉强度达到 704 MPa, 相比于未添加 Y 的合金提高 20%; 室温伸长率为 3.3%, 为未添加 Y 合金的 200%。Y 对 TiAl 合金的强化机制主要有细晶强化和沉淀硬化两方面, 一方面 Y 的添加细化了合金的晶粒和层片尺寸, 由 Hall-Petch 关系可知, TiAl 合金的强度随层片晶团尺寸和层片厚度的降低而提高^[52-53]; 另一方面,

位错在交滑移过程中受 Y_2O_3 颗粒阻碍而发生位错缠结, 形成位错环, 提高合金的抗拉强度, 由图 5^[45]可见, 氧化物颗粒周围缠结着大量位错(见图中 5)。而室温塑性的提高则主要归因于 Y 的除氧作用和对 $1/2 < 110 \rangle$ 普通位错的激活作用^[44]。

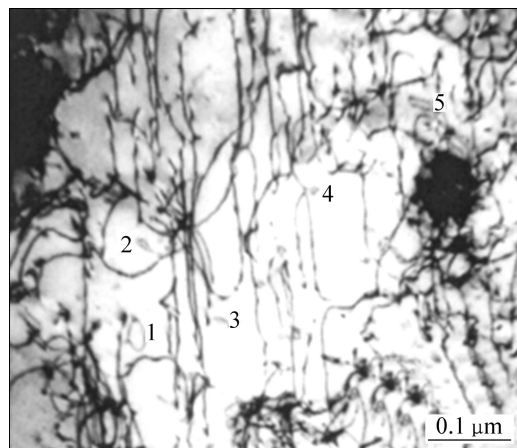


图 5 EMP Ti-46.6Al-1.4Mn-2Mo-0.3C-0.33Y 合金拉伸测试时氧化物颗粒附近缠结大量位错的 TEM 像^[45]

Fig. 5 TEM micrograph showing high density of dislocations agglomeration surrounding Y_2O_3 particle in tensile test specimen of EPM Ti-46.6Al-1.4Mn-2Mo-0.3C-0.33Y alloy^[45]

李宝辉^[46]的研究表明, Y 的添加可以明显提高 TiAl 合金的室温拉伸强度和伸长率, 但是合金的室温拉伸强度和伸长率并非随 Y 含量的增加而一直提高, 而是呈抛物线趋势变化: 当 Y 含量较高时其强度和塑性反而降低, 如图 6 所示。他认为由于当合金中 Y 含量较高时($>0.5\%$), 大量 Al_2Y 颗粒分布在晶界处形成网络结构, 大量位错塞积在 Al_2Y 颗粒周围, 导致局部严重的应力集中, 但是位错无法像低 Y 时那样绕过 Al_2Y 颗粒, 并且 Al_2Y 的本征脆性导致材料在较低应力时就可能发生解理断裂致使材料破坏, 因此合金表现出较低的室温拉伸强度和伸长率。

TiAl 合金 700 °C 以上抗氧化能力的不足严重限制了其在航空发动机上的应用, 研究者们采用表面处理和合金化两种途径来改善合金的抗氧化性能。SHIDA 等^[54]一直将 Y 归为对 TiAl 合金抗氧化有害或中性的元素, GIL 等^[55]采用在 TiAl 合金表面通过离子注入方式形成富 Y 层的方法研究 Y 对合金高温抗氧化的影响, 结果表明 Y 可以促进合金表层 Al 的选择性氧化, 形成连续的 Al_2O_3 保护层, 但是当 Y 的局部富集程度较低时, 将降低合金的抗氧化性, 他们认为若 Y 以合金元素的形式添加, 将会因 Y 与 O 的内氧化沉淀而导致额外的摄氧量, 加速合金的氧化质量增加。

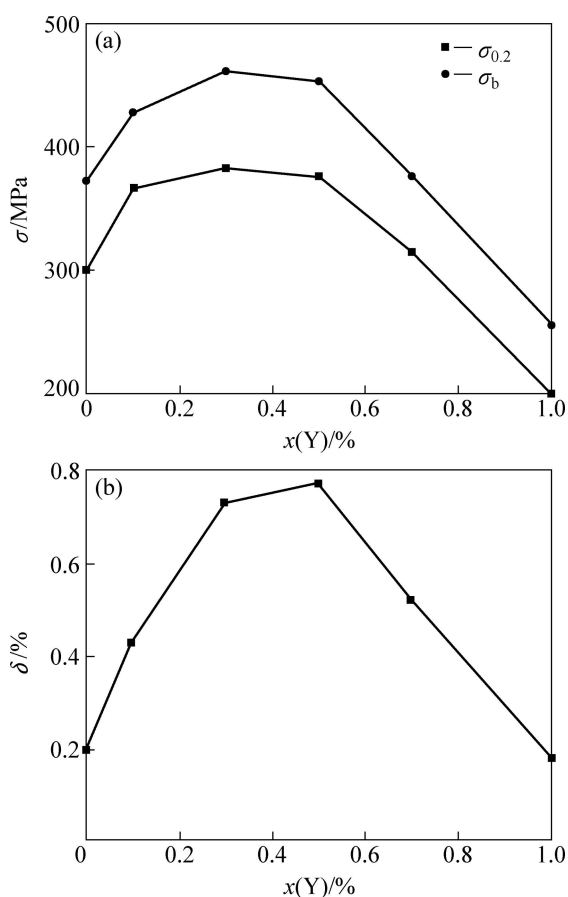


图6 TiAl合金室温力学性能随Y含量的变化^[46]

Fig. 6 Effect of Y addition on room temperature strength (a) and plasticity (b) of TiAl alloys^[46]

WU等^[41, 51, 56-57]系统研究了稀土元素Y添加对TiAl合金800和900℃等温氧化和循环氧化性能的影响,其结果表明适量的Y可以改善TiAl合金的抗氧化性,但是过量Y添加将会促进 TiO_2 的生长,降低合金的氧化抗性。他们认为Y的添加降低了氧化层的厚度,促进Al的选择性氧化,形成了含富Y层和连续 Al_2O_3 保护层的多层氧化物结构,晶粒细小的富Y氧化层和 Al_2O_3 氧化物晶界和界面处的Y有效阻碍了环境中O原子的向内扩散,提高了合金的高温抗氧化性,图7所示为含Y合金多层氧化物结构示意图。XIANG等^[58]研究了Y和Nb在TiAl合金高温抗氧化测试中的协同作用,结果表明合金的氧化抗性随Nb含量增加而提高,但是单一的Nb添加并不能满足合金的高温抗氧化需求;适量的Y添加可以有效降低 Al_2O_3 保护层的剥落程度,Y添加的最佳比例与Nb的含量有关:随Nb含量从6%增加至9%,Y的最佳添加量从0.4%降低至0.2%。

以上实验结果表明,无论是表面离子注入还是合

金化,适量的Y添加均可以明显改善合金的高温抗氧化性,Y的主要作用机制是促进Al的选择性氧化,但Y的最佳添加量与具体的合金成分的关系以及Y提高合金抗氧化性的机理尚有待系统研究。

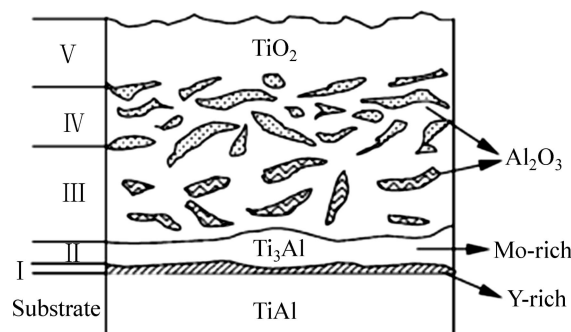


图7 Ti-46.6Al-1.4Mn-2Mo-0.3C-0.6Y合金中氧化层截面组织示意图^[57]

Fig. 7 Schematic diagram of cross-sectional microstructure of oxide formed in Ti-46.6Al-1.4Mn-2Mo-0.3C-0.6Y alloy^[57]

6 结语

稀土元素Y在TiAl合金精密热成形及组织、性能控制方面的作用经过近二十年的研究,取得了一定的成果,但是仍有许多内容有待进一步的研究。

1) 氧化钇作为热力学计算化学惰性最优的耐火材料,在合金实际熔炼和浇注过程中无法如预期那样完全与熔体不发生反应,合金熔体与坩埚及型壳面层的界面反应机理尚未有统一的认识,如何减缓界面反应、明确界面反应的动力学及减少合金和铸件的污染仍需深入研究。

2) 钇作为细化铸造钛铝基合金层片晶团和层片间距卓有成效的合金化元素,对合金的力学性能和高温抗氧化性能具有双刃剑的作用。针对钇在钛铝基合金中的应用现状,可以进一步采用实验和模拟手段研究钇含量、凝固工艺参数、钇化物形态和分布等对TiAl合金层片晶团及层片间距的影响,明确不同钇含量下的细晶机制和富钇相的析出、长大动力学机制,进一步提高钛铝基合金力学性能和高温抗氧化性能,为铸造钛铝基合金的制备技术与应用奠定重要的理论基础,推动钛铝基合金在航空中的应用。

REFERENCES

- [1] NADAKUDURU V N, ZHANG D L, CAO P, CHIU Y L, GABBITAS B. The mechanical behaviour of an ultrafine grained

- Ti-47Al-2Cr (at%) alloy in tension and compression and at different temperatures[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2011, 528(13): 4592–4599.
- [2] ZHANG W, LIU Y, WANG H, WEI Q Q. Preparation and properties of porous Ti-Al alloys by reactive infiltration[J]. *Powder Metallurgy*, 2011, 54(3): 253–256.
- [3] XU Li-juan, XIAO Shu-long, CHEN Yu-yong, WANG Juan. Microstructure and mechanical properties of Ti-43Al-9V alloy fabricated by spark plasma sintering[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2012, 22(4): 768–772.
- [4] QIU Cong-zhang, LIU Yong, HUANG Lan, ZHANG Wei, LIU Bin, LU Bin. Effect of Fe and Mo additions on microstructure and mechanical properties of TiAl intermetallics[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2012, 22(3): 521–527.
- [5] KIM J M, KIM J, YOON S H, HYUN S K, KIM M S. Fabrication and compressive properties of porous TiAl-Mn intermetallics by powder metallurgical route[J]. *Metals and Materials International*, 2013, 19(2): 159–162.
- [6] YANG C, HU D, HUANG A, DIXON M. Solidification and grain refinement in Ti45Al2Mn2Nb1B subjected to fast cooling[J]. *Intermetallics*, 2013, 32: 64–71.
- [7] SHULESHOVA O, LOSER W, HOLLAND D, HERLACH D M, ECKERT J. Solidification and melting of high temperature materials: In situ observations by synchrotron radiation[J]. *Journal of Materials Science*, 2012, 47(11): 4497–4513.
- [8] XIAO Shu-long, XU Li-juan, CHEN Yu-yong, YU Hong-bao. Microstructure and mechanical properties of TiAl-based alloy prepared by double mechanical milling and spark plasma sintering[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2012, 22(5): 1086–1091.
- [9] 杨广宇, 刘咏, 王岩, 李建波, 唐蓓, 李慧中. 微量 B 和 Y 对铸造 Ti-Al-Nb-W 合金显微组织的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2011, 21(4): 777–783.
- YANG Guang-yu, LIU Yong, WANG Yan, LI Jian-bo, TANG Bei, LI Hui-zhong. Effects of trace B and Y elements on microstructures of cast Ti-Al-Nb-W alloy[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2011, 21(4): 777–783.
- [10] BOYER H E, GALL T L. *Metals handbook desk edition*[M]. America: American Society for Metals, Metals Park, OH, 1985: 1150–1155.
- [11] SAKAMOTO K, YOSHIKAWA K, KUSAMICHI T, ONOYE T. Changes in oxygen contents of titanium aluminides by vacuum induction, cold crucible induction and electron beam melting[J]. *Isij International*, 1992, 32(5): 616–624.
- [12] SAHA R L, NANDY T K, MISRA R D K, JACOB K T. Evaluation of the reactivity of titanium with mould materials during casting[J]. *Bulletin of Materials Science*, 1989, 12(5): 481–493.
- [13] CUI Yong-shuang, TANG Xiao-xia, GAO Ming, WU Liang-ce, ZHANG Hu. Interaction between TiAl alloy and diacetatozirconic acid-bonded yttria mould under high-temperature and long-term[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2012, 41(7): 1171–1175.
- [14] KARTAVYKH A V, CHERDYNTSEV V V. Chemical compatibility of a TiAl-Nb melt with oxygen-free crucible ceramics made of aluminum nitride[J]. *Russian Metallurgy (Metally)*, 2008, 2008(6): 491–499.
- [15] CHEN Yan-fei, ZHENG Shun-qi, TU Jiang-ping, XIAO Shu-long, TIAN Jing, XU Li-juan, CHEN Yu-yong. Fracture characteristics of notched investment cast TiAl alloy through in situ SEM observation[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2012, 22(10): 2389–2394.
- [16] CHEN Yan-fei, XIAO Shu-long, TIAN Jiang, XU Li-juan, CHEN Yu-yong. Effect of particle size distribution on properties of zirconia ceramic mould for TiAl investment casting[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2011, 21(S2): s342–s347.
- [17] SAHA R L, NANDY T K, MISRA R D K, JACOB K T. On the evaluation of stability of rare earth oxides as face coats for investment casting of titanium[J]. *Materials Science and Engineering B*, 1990, 21(3): 559–566.
- [18] KOSTOV A, FRIEDRICH B. Predicting thermodynamic stability of crucible oxides in molten titanium and titanium alloys[J]. *Computational Materials Science*, 2006, 38(2): 374–385.
- [19] KUANG J P, HARDING R A, CAMPBELL J. Investigation into refractories as crucible and mould materials for melting and casting γ -TiAl alloys[J]. *Materials Science and Technology*, 2000, 16(9): 1007–1016.
- [20] CUI Ren-jie, GAO Ming, ZHANG Hu, GONG Sheng-kai. Interactions between TiAl alloys and yttria refractory material in casting process[J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2010, 210(9): 1190–1196.
- [21] TETSUI T, KOBAYASHI T, MORI T, KISHIMOTO T, HARADA H. Evaluation of yttria applicability as a crucible for induction melting of TiAl alloy[J]. *Materials Transactions*, 2010, 51(9): 1656–1662.
- [22] HOLCOMBE C E, SERANDOS T R. Consideration of yttria for vacuum induction melting of titanium[J]. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 1983, 14(3): 497–499.
- [23] BARBOSA J, PUGA H, RIBEIRO C S, TEODORO O, MONTEIRO C. Characterisation of metal/mould interface on investment casting of γ -TiAl[J]. *International Journal of Cast Metals Research*, 2006, 13(6): 1–8.
- [24] TETSUI T, KOBAYASHI T, KISHIMOTO A, HARADA H. Structural optimization of an yttria crucible for melting TiAl alloy[J]. *Intermetallics*, 2012, 20(1): 16–23.
- [25] BARBOSA J, RIBEIRO C S, TEODORO O M N D, MONTEIRO C. Evaluation of Y_2O_3 as front layer of ceramic crucibles for vacuum induction melting of TiAl based

- alloys[C]//SCHLESINGER M E. Proceedings of the TMS Annual Meeting, San Francisco, CA, 2005: 573–584.
- [26] CUI R J, TANG X X, GAO M, ZHANG H, GONG S K. Microstructure and composition of cast Ti-47Al-2Cr-2Nb alloys produced by yttria crucibles[J]. Materials Science and Engineering A, 2012, 541: 14–21.
- [27] TRIVEDI P B, PATANKAR S N, FROES F H, BABURAJ E G. Formation of Al-Y oxide during processing of γ -TiAl[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2002, 340(1): 231–235.
- [28] LAPIN J, GABALCOVA Z, PELACHOVA T. Effect of Y_2O_3 crucible on contamination of directionally solidified intermetallic Ti-46Al-8Nb alloy[J]. Intermetallics, 2011, 19(3): 396–403.
- [29] GOMES F, PUGA H, BARBOSA J, RIBEIRO C S. Effect of melting pressure and superheating on chemical composition and contamination of yttria-coated ceramic crucible induction melted titanium alloys[J]. Journal of Materials Science, 2011, 46(14): 4922–4936.
- [30] LIU Ai-hui, LI Bang-sheng, NAN Hai, SUI Yan-wei, GUO Jiang-jie, FU Heng-zhi. Study of interfacial reaction between TiAl alloys and four ceramic molds[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2008, 37(6): 956–959.
- [31] 张花蕊, 高明, 唐晓霞, 张虎. 定向凝固过程中 Ti-47Al-2Cr-2Nb 合金与 Y_2O_3 陶瓷的相互作用[J]. 金属学报, 2010, 46(7): 890–896.
- ZHANG Hua-rui, GAO Ming, TANG Xiao-xia, ZHANG Hu. Interactions between Ti-47Al-2Cr-2Nb alloy and Y_2O_3 ceramic during directional solidification[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2010, 46(7): 890–896.
- [32] GOMES F, BARBOSA J, RIBEIRO S. Influence of the solidification modulus on the “alpha-case” development in TiAl investment castings[C]//GOMES F. AES-ATEMA International Conference Series. Hamburg, Germany, 2009: 107–112.
- [33] CUI R J, ZHANG H R, TANG X X, MA L M, ZHANG H, GONG S K. Interactions between TiAl melt and Y_2O_3 ceramic material during directional solidification process[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2011, 21(11): 2415–2420.
- [34] 刘爱辉, 李邦盛, 隋艳伟, 严丁根, 郭景杰. 钛合金与铸型界面反应的研究进展[J]. 稀有金属材料与工程, 2012, 41(3): 554–558.
- LIU Ai-hui, Li Bang-sheng, SUI Yan-wei, YAN Ding-gen, GUO Jing-jie. Research progress of interfacial reaction between titanium alloys and molds[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2012, 41(3): 554–558.
- [35] BARBOSA J, RIBEIRO C S, MONTEIRO A C. Influence of superheating on casting of γ -TiAl[J]. Intermetallics, 2007, 15(7): 945–955.
- [36] 丁宏升. 钛及钛合金与铸型的界面反应研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 1999: 74–80.
- DING Hong-sheng. The interfacial reaction between titanium alloys and cast mould[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 1999: 74–80.
- [37] 刘爱辉. 钛合金熔体与陶瓷铸型界面反应规律及微观机理研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2007: 55–58.
- LIU Ai-hui. The interfacial reaction law and micromechanism between titanium alloy melts and ceramic mould[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2007: 55–58.
- [38] 原赛男, 唐晓霞, 张虎. Ti-47Al-2Cr-2Nb 合金熔体与 Y_2O_3 型壳的界面作用[J]. 特种铸造及有色合金, 2010, 30(7): 593–596.
- YUAN Sai-nan, TANG Xiao-xia, ZHANG Hu. Interactions between Ti-47Al-2Cr-2Nb alloy and Y_2O_3 shell[J]. Special Casting and Nonferrous Alloys, 2010, 30(7): 593–596.
- [39] 朱燕敏. Y, Gd, Er 影响的 Ti-47Al-(2, 5)Nb 组织和力学性能[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2011: 38–40.
- ZHU Yan-min. The microstructure and mechanical properties of Ti-47Al-(2, 5)Nb influenced by Y, Gd and Er[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2011, 38–40.
- [40] 李宝辉. 含钇的 TiAl 基合金显微组织及性能的研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2007: 44–49.
- LI Bao-hui. Study on microstructure and properties of TiAl based alloys containing yttrium[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2007: 44–49.
- [41] WU Y, HAGIHARA K, UMAKOSHI Y. Influence of Y-addition on the oxidation behavior of Al-rich gamma-TiAl alloys[J]. Intermetallics, 2004, 12(5): 519–532.
- [42] LIU Z G, CHAI L H, CHEN Y Y, KONG F T, DAVIES H A, FIGUEROA I A. Microstructure evolution in rapidly solidified Y added TiAl ribbons[J]. Intermetallics, 2011, 19(2): 160–164.
- [43] 杨志尚, 任立斌, 章复中, 周荣章, 余宗森. Ti-Al-Y 三元系相图 1000 °C 部分等温截面重新确定[J]. 北京科技大学学报, 1995, 17(6): 512–516.
- YANG Zhi-shang, REN Li-bin, ZHANG Fu-zhong, ZHOU Rong-zhang, YU Zong-sen. Re-determination of 1000 °C partial isothermal section of the Ti-Al-Y ternary system[J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 1995, 17(6): 512–516.
- [44] WU Y, HWANG S K, MORRIS J W. Development and elemental powder metallurgy of a Y-containing two-phase TiAl alloy[J]. Metallurgical and Materials Transactions A—Physical Metallurgy and Materials Science, 2003, 34A(10): 2077–2087.
- [45] WU Y, HWANG S K. The effect of yttrium on microstructure and dislocation behavior of elemental powder metallurgy processed TiAl-based intermetallics[J]. Materials Letters, 2004, 58(15): 2067–2072.
- [46] LI B H, KONG F T, CHEN Y Y. Effect of yttrium addition on microstructures and room temperature tensile properties of Ti-47Al alloy[J]. Journal of Rare Earths, 2006, 24(3): 352–356.
- [47] 王建吉, 杨莉莉, 郑立静, 闫洁, 肖志霞, 李国强, 张虎. B、Y 及冷却速度对 Ti-47Al-2Cr-2Nb 合金组织的细化作用[J].

- 特种铸造及有色合金, 2011, 31(3): 260–263.
- WANG Jian-ji, YANG Li-li, ZHENG Li-jing, YAN Jie, XIAO Zhi-xia, LI Guo-qiang, ZHANG Hu. Effects of trace B and Y elements on microstructures of cast Ti-Al-Nb-W alloy[J]. *Special Casting and Nonferrous Alloys*, 2011, 31(3): 260–263.
- [48] 柴丽华, 陈玉勇, 刘志光. Y, Nb 对快速凝固 TiAl 合金组织和性能的影响[J]. *稀有金属材料与工程*, 2011, 40(11): 1976–1981.
- CHAI Li-hua, CHEN Yu-yong, LIU Zhi-guang. Effects of Y and Nb on the microstructure and mechanical properties of rapidly solidified TiAl alloys[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2011, 40(11): 1976–1981.
- [49] 孔凡涛. 稀土对 TiAl 合金凝固组织及性能影响的研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2003: 55–59.
- KONG Fan-tao. Effect of rare earth on solidification microstructure and properties of TiAl alloys[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2003: 55–59.
- [50] ZHAO L L, LI G Y, ZHANG L Q, LIN J P, SONG X P, YE F, CHEN G L. Influence of Y addition on the long time oxidation behaviors of high Nb containing TiAl alloys at 900 °C[J]. *Intermetallics*, 2010, 18(8): 1586–1596.
- [51] WU Y, UMAKOSHI Y, LI X W, NARITA T. Isothermal oxidation behavior of Ti-50Al alloy with Y additions at 800 and 900 °C[J]. *Oxidation of Metals*, 2006, 66(5/6): 321–348.
- [52] KIM Y W. Strength and ductility in TiAl alloys[J]. *Intermetallics*, 1998, 6(7): 623–628.
- [53] MARUYAMA K, YAMADA N, SATO H. Effects of lamellar spacing on mechanical properties of fully lamellar Ti-39.4 mol% Al alloy[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2001, 319: 360–363.
- [54] SHIDA Y, ANADA H. The effect of various ternary additives on the oxidation behavior of TiAl in high-temperature air[J]. *Oxidation of Metals*, 1996, 45(2): 197–219.
- [55] GIL A, RAJCHEL B, ZHENG N, QUADAKKERS W J, NICKEL H. The Influence of implanted chromium and yttrium on the oxidation behavior of TiAl-based intermetallics[J]. *Journal of Materials Science*, 1995, 30(22): 5793–5798.
- [56] WU Y, HWANG S K. Microstructural refinement and improvement of mechanical properties and oxidation resistance in EPM TiAl-based intermetallics with yttrium addition[J]. *Acta Materialia*, 2002, 50(6): 1479–1493.
- [57] WU Y, HWANG S K, NAM S W, KIM N J. The effect of yttrium addition on the oxidation resistance of EPM TiAl-based intermetallics[J]. *Scripta Materialia*, 2003, 48(12): 1655–1660.
- [58] XIANG L L, ZHAO L L, WANG Y L, ZHANG L Q, LIN J P. Synergistic effect of Y and Nb on the high temperature oxidation resistance of high Nb containing TiAl alloys[J]. *Intermetallics*, 2012, 27: 6–13.

(编辑 龙怀中)