



铸态高Nb-TiAl合金 高温蠕变变形及断裂机制

肖树龙^{1,2}, 梁振泉^{1,2}, 赵浩³, 郭应飞^{1,2}, 郑云飞^{1,2}, 徐丽娟^{1,2},
薛祥^{1,2}, 田竞^{1,2}, 陈玉勇^{1,2}

- (1. 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;
2. 哈尔滨工业大学 材料科学与工程学院, 哈尔滨 150001;
3. 山西机电职业技术学院 机械工程系, 长治 046011)

摘要: 通过XRD、OM、SEM和TEM分析铸态合金组织, 并进行800~850 °C、250~325 MPa范围内的高温蠕变性能测试, 以探究铸态Ti-46Al-6Nb-2.5V-0.2B₄C合金的显微组织及高温蠕变变形与断裂行为。结果表明: 该铸态合金为全层片组织, 多种形态的TiB于片层团内部及晶界处弥散析出, 而C原子则固溶于基体中。根据蠕变性能数据计算, Ti-46Al-6Nb-2.5V-0.2B₄C合金在测试范围内的应力指数 n 和蠕变激活能 Q_c 分别为5.71和313.316 kJ/mol。该合金的蠕变变形主要由位错攀移与孪生变形控制, 并且蠕变诱导产生动态回复与动态再结晶, 发挥软化作用。同时, 蠕变过程中Ti₂AlC会在TiB与基体的界面处动态析出, 并与TiB保持 $[1\bar{1}\bar{1}]_{TiB} // [1\bar{2}10]_{Ti_2AlC}$ 和 $(110)_{TiB} // (10\bar{1}0)_{Ti_2AlC}$ 位向关系。此外, 该合金的蠕变断裂机制主要为孔洞的萌生和聚合以及裂纹的扩展。

关键词: 高Nb-TiAl合金; 显微组织; 蠕变; 变形机制; 断裂机制

文章编号: 1004-0609(2022)-09-2633-14

中图分类号: TG146.2

文献标志码: A

引文格式: 肖树龙, 梁振泉, 赵浩, 等. 铸态高Nb-TiAl合金高温蠕变变形及断裂机制[J]. 中国有色金属学报, 2022, 32(9): 2633-2646. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-42225

XIAO Shu-long, LIANG Zhen-quan, ZHAO Hao, et al. Elevated temperature creep deformation and rupture mechanisms of as-cast high Nb-containing TiAl alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2022, 32(9): 2633-2646. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-42225

TiAl合金具有低密度、高比强度、高比刚度以及优异的抗氧化性等优点, 成为在600~900 °C温度区间内极具应用前景的高温轻质结构材料^[1-3]。目前, TiAl合金作为结构部件已成功应用于汽车及航空航天领域^[4-5], 例如用于制造GENx™商业发动机的低压涡轮叶片等, 这便要求TiAl合金在高温恒载条件下持久服役, 从而让蠕变现象发生^[6]。而高温蠕变性能的好坏成为TiAl合金能否突破当前服役

温度极限的关键因素^[7]。一般来说, 利用铸造方法制备的TiAl合金具有比锻态合金更好的抗高温蠕变性能。同时, TiAl合金成分也会对高温蠕变性能产生重要的影响。SUN等^[8]研究表明, 添加固溶强化元素Nb和V可显著改善TiAl合金的高温蠕变性能。此外, B、C元素微合金化也是提高TiAl合金高温力学性能的重要途径之一^[9-11]。例如, LI等^[9]向铸态Ti-43Al-6Nb-1Mo-1Cr合金中添加1.0%B(摩尔分

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51371064); 国防基础科研项目(JCKYS2019603C018)

收稿日期: 2021-08-22; **修订日期:** 2021-09-22

通信作者: 肖树龙, 副教授, 博士; 电话: 18745796616; E-mail: xiaoshulong@hit.edu.cn

数)后,其800℃时的抗拉强度由535 MPa提升至656 MPa。同时,添加微量B元素会降低TiAl合金中 γ 相的体积分数,从而提高其蠕变抗力^[10]。DENQUIN等^[11]向TNM-0.7Mo合金中添加0.16%C(摩尔分数)后,该合金在750℃、195 MPa条件下的稳态蠕变速率由 $8 \times 10^{-9} \text{ s}^{-1}$ 降低至 $3 \times 10^{-9} \text{ s}^{-1}$,并且蠕变寿命由1569 h延长至3150 h。近来,LI等^[12]研究指出,以 B_4C 形式共同添加B、C元素可改善铸态Ti-48Al合金室温力学性能,使其室温抗拉强度和伸长率分别达到517 MPa和0.47%。因此,本研究以铸态高Nb-TiAl合金为基础,通过添加 B_4C 实现B、C元素微合金化并获得一种蠕变性能优良的TiAl合金。

合金的蠕变寿命决定了与其相关结构部件的服役时间,若要准确评估合金的蠕变寿命,则首先需要深入理解其蠕变变形及断裂行为^[13]。齐立春等^[14]研究发现,Ti-47.5Al-6(Cr, Nb, W, Si, B)合金在760℃、100~150 MPa范围内的蠕变变形机制为高密度界面滑移,而当应力提高至150~200 MPa时,蠕变主要由位错攀移过程控制。KIM等^[15]研究发现,具有全层片组织的Ti-46Al-3Nb-2Cr-0.2W-0.2Si-0.2C合金在低应力及高应力范围内的蠕变速率控制机制分别为扩散与位错滑移。此外,周兰章等^[16]在650℃、450~490 MPa范围内进行Ti-47Al-2W-0.5Si合金蠕变实验,发现组织中出现大量位错塞积与孪晶,同时 α_2 片层在高应力作用下发生顶端粗化并转变为 β 相。TiAl合金的抗蠕变性能不仅取决于合金成分和组织类型,还与服役温度及载荷条件有关。相应地,蠕变变形机制也会随蠕变温度和应力的不同而产生差异。目前,关于铸态TiAl合金在高温及中高应力区间内的蠕变变形机制仍有待进一步完善。因此,本文着重探究铸态高Nb-TiAl合金在中高应力区间内的蠕变变形与断裂机制。

1 实验

1.1 试样制备

本实验采用水冷铜坩埚真空感应熔炼炉制备Ti-46Al-6Nb-2.5V-0.2 B_4C (摩尔分数,%)合金铸锭(以下简称为T46合金)。实验原材料包括海绵钛、钛棒、纯铝、铝铌合金(52.29% Nb,质量分数)、铝钒合金(68.99% V,质量分数)及 B_4C 粉末。为保

证成分均匀性,对完全熔化后的合金液进行约10 min的电磁搅拌,并将其浇注至预热钢铸型中,获得直径为50 mm、高度为100 mm的圆柱形铸锭。随后利用箱式电阻炉对铸锭进行均匀化退火处理(950℃,36 h, FC)以减少铸锭内部残余应力并提高组织均匀性。之后,利用电火花线切割切取10 mm×10 mm×5 mm的组织试样以及标距段为10 mm×5 mm×2 mm的蠕变试样,蠕变试样尺寸如图1所示。在观察显微组织之前需对试样进行预处理,首先采用240#、600#、1000#、1500#、2000#砂纸依次打磨直至试样表面无明显划痕;然后进行90 s电解抛光处理,其中抛光液成分为60%甲醇+30%正丁醇+10%高氯酸(体积分数);最后,利用Kroll腐蚀液($V(\text{HF}):V(\text{HNO}_3):V(\text{H}_2\text{O})=3:5:92$,体积比)对样品进行腐蚀。同时,蠕变试样也需进行磨制处理直至其表面无明显划痕。此外,从显微组织试样及蠕变后试样的标距段上分别切取厚度为300 μm 的薄片,并将其磨至约40 μm 厚,然后使用GATAN695离子减薄仪进行减薄处理用于TEM观察。

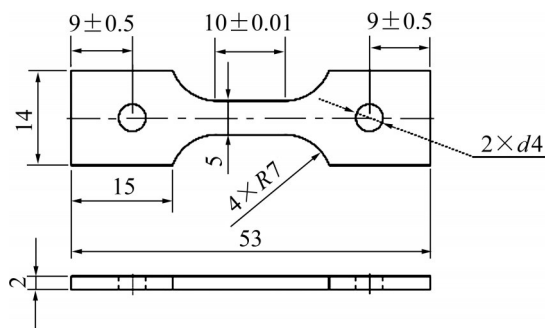


图1 蠕变试样尺寸

Fig. 1 Dimensions of creep specimens (Unit: mm)

1.2 测试方法

在蠕变实验方面,采用RDL100电子蠕变试验机进行800~850℃、250~325 MPa范围内的拉伸蠕变性能测试。其中,蠕变实验分为两类:1)实验直至试样断裂;2)蠕变时间达100 h后提前中断实验。在显微组织表征方面,通过10XB-PC金相显微镜(OM)观察合金原始组织形貌;利用X' PERT多功能X射线衍射仪(XRD)鉴定合金物相;采用Quanta 200FEG场发射环境扫描电子显微镜(SEM)观察合金原始显微组织、蠕变变形组织以及蠕变断口形貌;采用Talos F200x透射电子显微镜(TEM)观察合

金蠕变前后的组织变化。

2 实验结果

2.1 原始显微组织

对铸态 T46 合金进行 XRD 分析,结果如图 2(a) 所示。由图 2(a) 可知,该合金主要由 γ 相与 α_2 相组成,并且出现了 TiB 对应的衍射峰。图 2(b) 和 (c) 所示分别为 T46 合金显微组织的 OM 和 SEM 像。该合金为全层片组织,由 α_2 与 γ 片层交替排列形成不同取向的片层团,并且在片层团内部及晶界处弥散析出短棒状、长条状及弯曲薄片状 TiB,如图 2(b) 和 (c) 中所示的黑色条状物质。同时,结合 XRD 分析可知,该合金中不存在初始添加的 B_4C 。这表明在熔炼过程中 B_4C 与 Ti 原子发生 $B_4C+4Ti=4TiB+C$ 反应,生成 TiB 和 C 原子,而 C 原子含量仅为 0.2% (摩尔分数),不足以导致碳化物的析出。SCHEU 等^[17]通过实验证明 C 原子在 Ti-45Al-5Nb 合金中的 γ 相和 α_2 相内的最大固溶度分别为 0.25% 和 1.5%。而 T46 合金同样为高 Al、高 Nb 含量的 TiAl 合金,因此推测 C 原子以固溶形式存在于该合金中。此外,T46 合金组织中出现了程度较轻的 L 偏析与 α 偏析,如图 2(c) 所示。这是由于高 Nb 含量使 T46 合金的凝固方式由包晶凝固转变为 β 凝固,Al 原子在初生 β 相形核长大过程中被排挤至枝晶间形成 L 偏析;随后, α 相通过 $\beta \rightarrow \beta + \alpha \rightarrow \alpha$ 固态相变过程形核生长,而大量 β 稳定元素 Nb 的存在使得过饱和 α 相又会在富 Nb 区析出 β 相而形成 α 偏析^[18]。

图 3 所示为 T46 合金原始显微组织的 TEM 像。如图 3(a) 所示,硼化物呈细直长条状;根据选区电子衍射(SAED)花样可以判断其为 TiB,与图 2(a) 中的 XRD 分析结果保持一致;其花样在透射斑点与 $(101)_{TiB}$ 衍射斑点的连线方向被拉长,表明 TiB 内部存在层错结构,这与 GENÇ 等^[19]的研究结果相吻合。同时,TiB 与 γ 相保持一定的位向关系:即 $[1\bar{1}\bar{1}]_{TiB} // [1\bar{1}\bar{1}]_{\gamma}$, $(101)_{TiB} // (044)_{\gamma}$,并且 $(101)_{TiB}$ 与 $(044)_{\gamma}$ 之间存在约 2° 的偏差角,如图 3(a) 右上角插图所示。图 3(b) 所示为 TiB 与基体界面的高分辨率 TEM (HRTEM) 像。该界面保持平直整洁,对其进行反傅立叶变换(IFFT)后发现界面处存在错配位错结构,并且界面错配度约为 10.18%。由此可知,TiB 与基体之间保持半共格关系,而半共格界面处错配位错

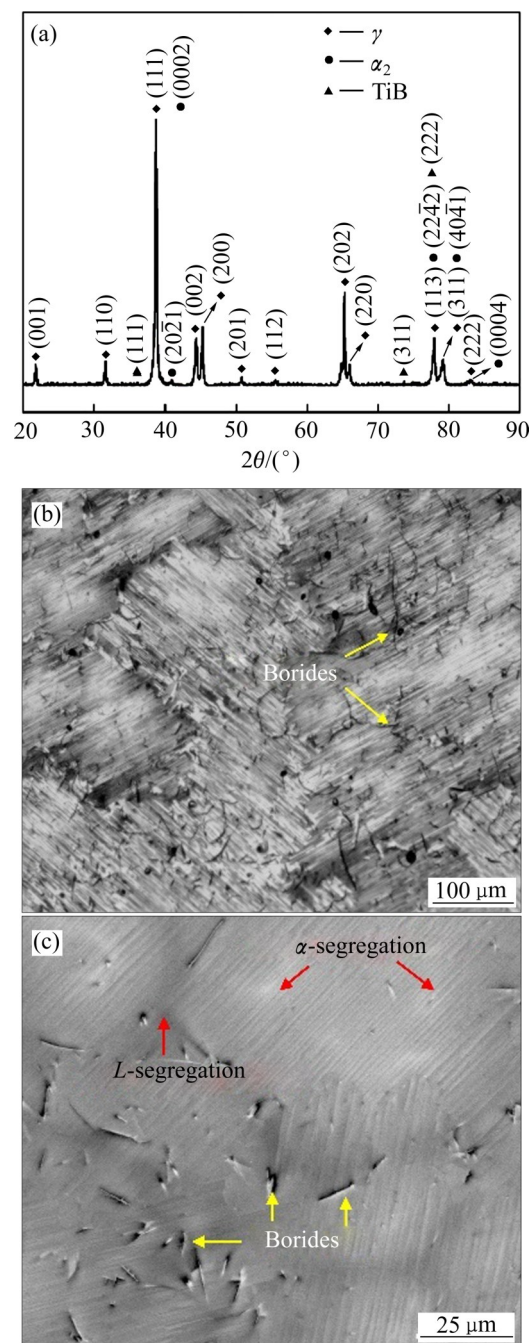


图2 铸态 T46 合金的原始显微组织

Fig. 2 Initial microstructures of as-cast T46 alloy: (a) XRD pattern; (b) OM image; (c) SEM image

附近的弹性应力场可有效阻碍位错运动。此外,图 3(c) 所示为 α_2/γ 片层形貌,其中, α_2 相较窄而 γ 相较宽,并且退火过程中残余应力的释放导致 γ 片层内出现少量位错。

2.2 T46 合金高温蠕变性能

TiAl 合金作为制作高温结构部件的材料,特别

是在制作涡轮叶片等旋转部件时,其高温蠕变性能是极其重要的衡量指标之一。因此,为探究其蠕变变形及断裂机制,对T46合金在800~850℃、250~325 MPa范围内进行蠕变实验,得到蠕变性能曲线如图4所示,并且相关的蠕变数据如表1所示。由

图4(a)和(b)可知,随着温度或应力的提高,T46合金的蠕变寿命随之减少;并且在相同应力条件下升高温度后,该合金的蠕变应变量逐渐降低。图4(c)和(d)所示为T46合金在800~850℃、250~325 MPa范围内的蠕变速率与时间的函数曲线,由图4(c)和

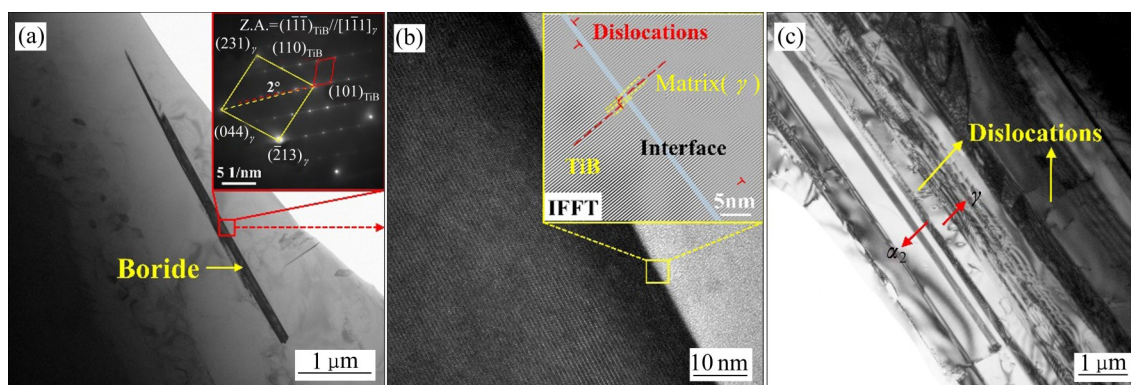


图3 T46合金原始显微组织的TEM像

Fig. 3 TEM images of initial microstructures of T46 alloy: (a) Morphology and SAED pattern of boride; (b) HRTEM images of interface between matrix and boride; (c) Morphology of α_2/γ lamellar

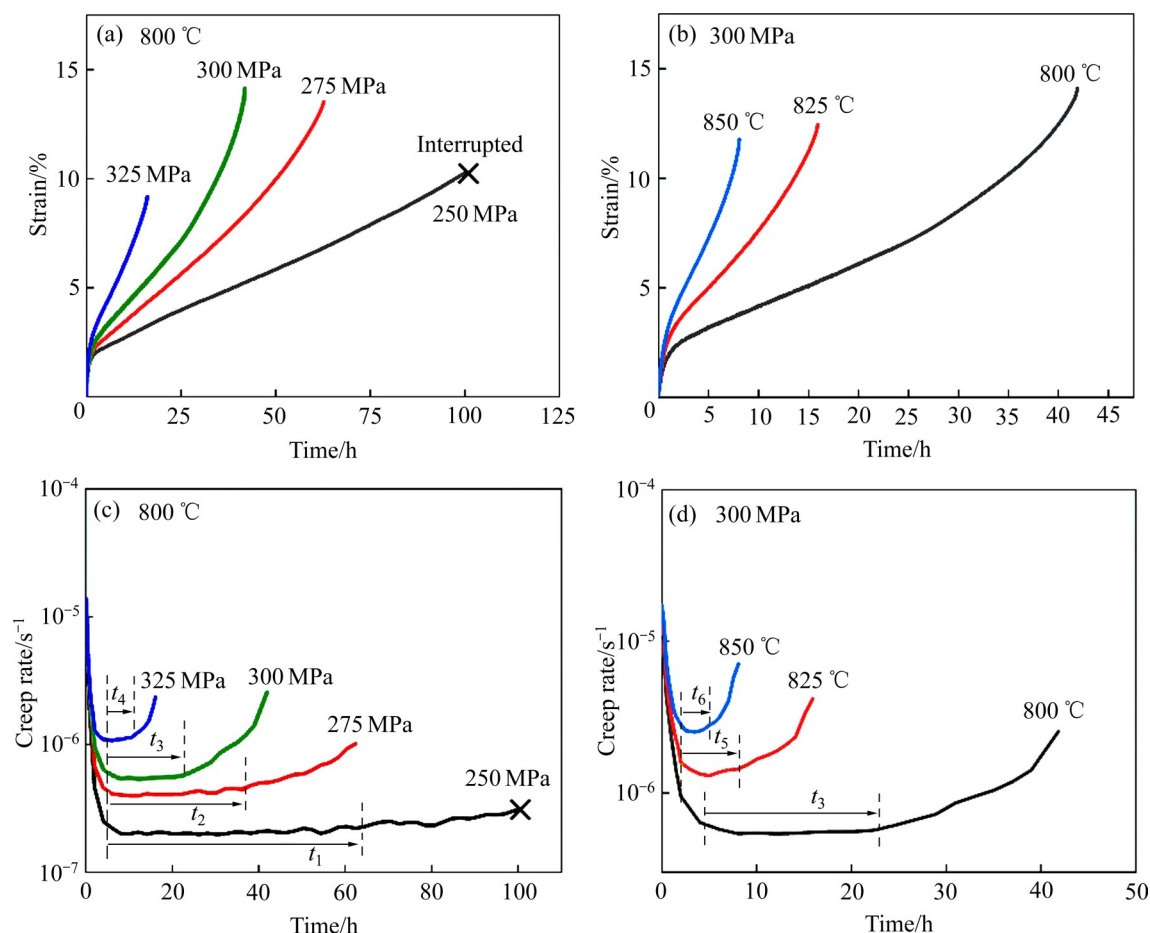


图4 T46合金在800~850℃及250~325 MPa范围内的蠕变性能

Fig. 4 Creep properties of T46 alloy measured at 800–850℃ under 250–325 MPa: (a), (b) Strain vs time; (c), (d) Corresponding creep rate vs time

表 1 T46 合金在 800~850 °C 及 250~325 MPa 范围内的蠕变数据

Table 1 Corresponding creep results for T46 alloy measured at 800~850 °C under 250~325 MPa derived from Fig. 4

Temperature/°C	Stress/MPa	Steady-state creep rate/s ⁻¹	State	Life/h	Strain/%
800	250	2.1×10^{-7}	Without fracture	—	—
800	275	4.1×10^{-7}	Fracture	62.8	13.6
800	300	5.4×10^{-7}	Fracture	41.9	14.1
800	325	9.9×10^{-7}	Fracture	16.1	9.1
825	300	1.3×10^{-6}	Fracture	15.9	12.6
850	300	2.6×10^{-6}	Fracture	8.1	11.7

(d)可知, T46 合金在该实验范围内存在明显的稳态蠕变阶段。同时结合表 1 数据可知, 当实验温度均为 800 °C 时, 随着实验应力由 250 MPa 提高至 325 MPa, T46 合金的稳态蠕变速率由 $2.1 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ 增大至 $9.9 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$, 增幅近 3.71 倍; 当实验应力均为 300 MPa 时, 随着实验温度由 800 °C 升高至 850 °C, 合金的稳态蠕变速率由 $5.4 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ 增大至 $2.6 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$, 增幅近 3.81 倍。此外, 随着温度或应力的提高, T46 合金的稳态蠕变阶段时间变短, 如图 4(c) 和(d)中 $t_1 \sim t_6$ 所示。上述现象表明, T46 合金的蠕变性能对温度和应力较为敏感。

蠕变初期, 合金产生瞬时应变, 位错不断增殖并形成加工硬化, 蠕变速率开始减小。当回复软化作用与加工硬化实现平衡时, 蠕变速率达到最小值, 即进入稳态蠕变阶段。其中, 稳态蠕变速率($\dot{\epsilon}_m$)遵循 Norton-Bailey 法则:

$$\dot{\epsilon}_m = A \sigma^n \exp\left(-\frac{Q_c}{RT}\right)$$

式中: A 为材料常数; σ 为实验应力; n 为应力指数; Q_c 为蠕变激活能; R 为摩尔气体常数; T 为热力学温度。

根据表 1 中的蠕变数据可得 T46 合金稳态蠕变速率与温度和应力之间的关系, 如图 5 所示。其中, 图 5(a)所示为 $\ln \dot{\epsilon}_m - \ln \sigma$ 函数关系, 通过线性拟合计算可得 T46 合金在 800 °C 及 250~325 MPa 范围内的应力指数 n 为 5.71。这与 LAPIN 等^[20]研究的 Ti-46Al-8Ta 合金在 750 °C 及 200~400 MPa 范围内测定的应力指数($n=5.7$)相近, 而其蠕变变形机制主要为非保守位错运动。此外, 大多数研究者认为当 $4 < n < 7$ 时, 蠕变速率主要由位错攀移控制^[21]。因此, 根据 $n=5.71$ 可推测 T46 合金的蠕变变形机制主要为位错攀移。同时, 根据图 5(b)中 $\ln \dot{\epsilon}_m - 1/T$ 函数关系可求得该合金在 300 MPa 及 800~850 °C 范围

内的蠕变激活能 Q_c 为 313.316 kJ/mol。研究^[22-23]表明, Ti 原子在 α_2 和 γ 相中的自扩散激活能分别为 297 kJ/mol 和 291 kJ/mol, 二者均接近 Q_c 但略偏小。一方面, 当 $4 < n < 7$ 时, 蠕变速率由位错攀移过程控制, 而此时的蠕变激活能 Q_c 近似等于晶格自扩散激活能 Q_{sd} , 表明 $4 < n < 7$ 时 TiAl 合金发生晶格自扩散并引起了位错攀移; 另一方面, 固溶的 C、

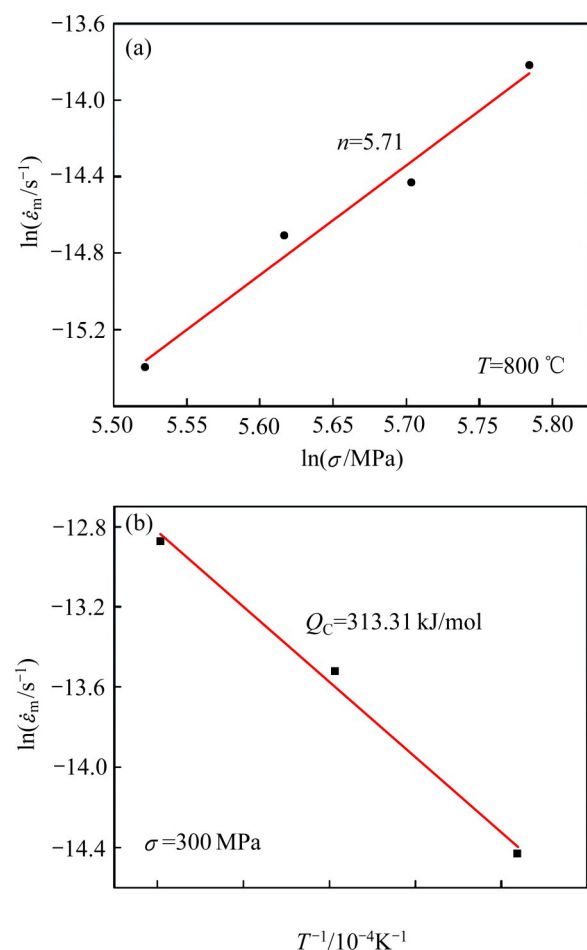


图 5 T46 合金稳态蠕变速率与温度和应力的关系

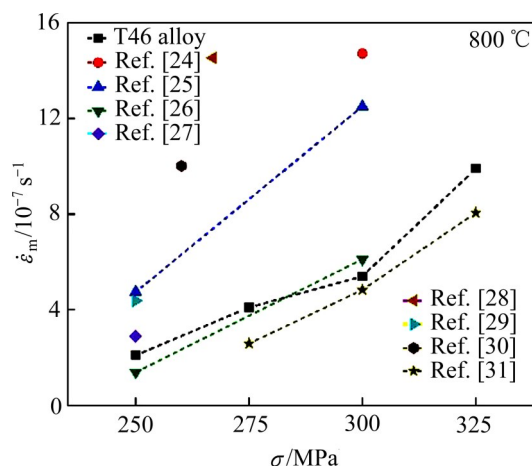
Fig. 5 Dependence of steady-state creep rate on stress and temperature for T46 alloy: (a) Steady-state creep rate and stress; (b) Steady-state creep rate and temperature

Nb 原子会降低 Ti 原子的自扩散系数, 导致 $Q_c > Q_{sd}$ 。综上分析, T46 合金在 800~850 °C、250~325 MPa 范围内的蠕变变形机制主要为位错攀移。

将 T46 合金的 800 °C 蠕变性能与其他 TiAl 合金^[24-31]进行对比, 得到 $\dot{\epsilon}_m$ - σ 关系, 如图 6 所示。在 800 °C、275~325 MPa 范围内, Ti-48Al-2Cr-2Nb 合金的抗蠕变性能略优于 T46 合金; 在 250~300 MPa 范围内, T46 合金具有与 Ti-46.88Al-1.96W-0.53Si 合金相近的蠕变抗力。此外, 在其他相同的实验条件下, T46 合金的稳态蠕变速率均低于其他合金, 表明 T46 合金具有较好的蠕变抗力。

2.3 蠕变组织损伤及断裂特征

图 7 所示为 T46 合金在 800~850 °C 及 250~325 MPa 范围内蠕变后的变形组织。其中, 图 7(a)和(b)所示分别为提前中断实验(ii)与拉断实验后(i)的蠕变试样示意图, 图 7(c)所示组织形貌的观察位置为图 7(a)中 A 框区域, 图 7(d)~(h)所示组织形貌的观察位置均为图 7(b)中 B 框区域。当温度为 800 °C、应力为 250 MPa 时, 合金在加速蠕变阶段前期提前中断实验, 此时组织较为完整, 仅在硼化物与基体的界面处出现少量微孔, 如图 7(c)所示。当应力升至 275 MPa 时, 断口附近出现较长的二次裂纹沿片层团晶界扩展, 同时裂纹与硼化物相遇时会改变其原



Ref. [24] Ti-46.5Al-3.5Nb-2Cr-0.3B
Ref. [25] Ti-44.6Al-7.9Nb-3.6Cr-0.7Mo-0.1B
Ref. [26] Ti-46.88Al-1.96W-0.53Si
Ref. [27] Ti-(40-44)Al-Nb
Ref. [28] Ti-48Al-2Cr
Ref. [29] Ti-45Al-(5-10)Nb-C
Ref. [30] Ti-46.5Al-4(Cr,Nb,Ta,B)
Ref. [31] Ti-48Al-2Cr-2Nb

图 6 T46 合金与其他 TiAl 合金的 800 °C 蠕变性能对比
Fig. 6 Comparison of creep performances of T46 alloy and other TiAl alloys at 800 °C

始扩展路径, 如图 7(d)所示; 继续增大应力至 300 MPa 时, 断口附近片层发生弯曲变形, 如图 7(e)所示, 这与二者较大的塑性变形量相对应。当应力为 325 MPa 时, 裂纹于三晶交汇区萌生, 但由于应力

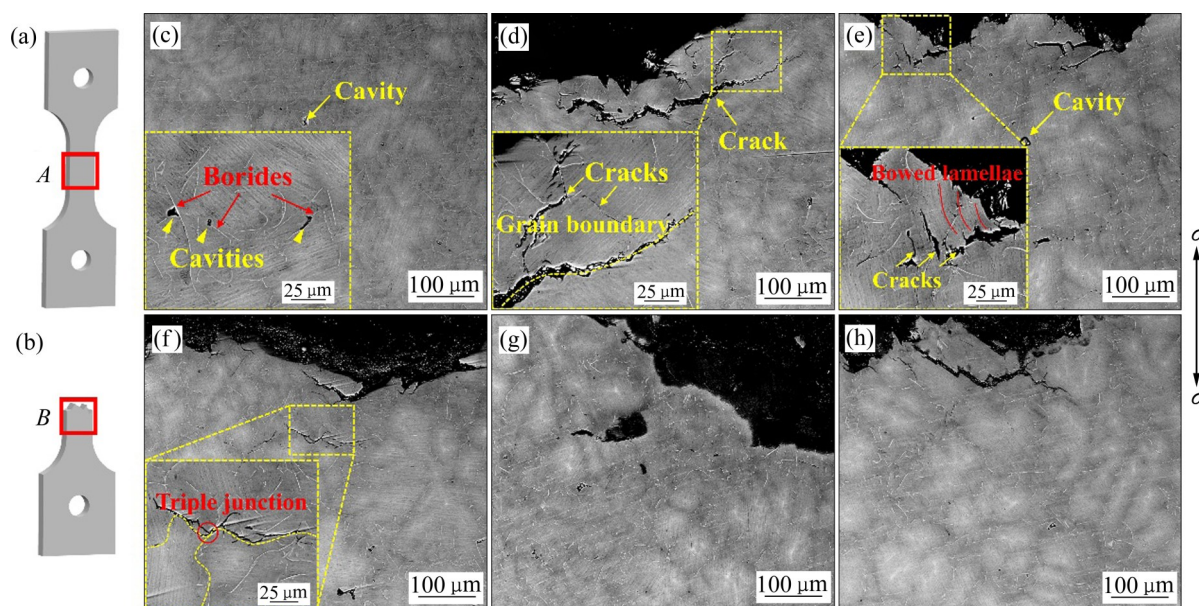


图 7 T46 合金在 800~850 °C 及 250~325 MPa 范围内的蠕变变形组织

Fig. 7 Microstructures of T46 alloys crept at 800~850 °C under 250~325 MPa: (a), (b) Schematic diagrams of specimens after creep test (ii) and (i); (c) 800 °C, 250 MPa; (d) 800 °C, 275 MPa; (e) 800 °C, 300 MPa; (f) 800 °C, 325 MPa; (g) 825 °C, 300 MPa; (h) 850 °C, 300 MPa

太大裂纹来不及充分扩展,试样便迅速断裂,导致其断口边缘较为光滑,如图7(f)所示。当应力保持300 MPa不变,随着蠕变温度由800 °C提高至850 °C,蠕变寿命逐渐缩短,而组织完整性逐渐提高,表明高温下片层自身及相界强度大幅降低,导致蠕变断裂速度加快;一旦有孔洞或裂纹形核便迅速扩展直至断裂,使得基体组织中其他区域的裂纹来不及充分长大,如图7(e)、(g)和(h)所示。

图8所示为T46合金在不同条件下蠕变后的断口形貌。由图8可知,断口组织中存在平行解理面台阶及韧窝特征,表明该合金的蠕变断裂方式为脆韧混合断裂,并且具有沿层断裂与穿层断裂的混合特征。此外,断口表面出现硼化物拔出或剥落后的痕迹(即图中十字光标所示位置)。当温度或应力升高时,断口组织中的硼化物剥落痕迹明显增多,如图8(b)~(d)所示,表明在较高温度或应力下裂纹会倾向于沿着硼化物扩展。然而,当温度升至850 °C时,组织中硼化物剥落痕迹极少,如图8(e)所示,证明在高温下裂纹沿硼化物扩展倾向性减小,扩展难度降低,导致该合金抗蠕变性能变差。

2.4 蠕变后的组织特征

为探究T46合金的蠕变变形机制,分别对在

800 °C、250 MPa与800 °C、300 MPa条件下蠕变后的试样进行TEM分析,观察该合金在高温蠕变过程中的组织演变现象。图9所示为T46合金在800 °C、250 MPa条件下蠕变100 h后的组织特征。其中,图9(a)所示为 α_2/γ 片层形貌,在 γ 层片内出现了位错墙形成的亚晶界,同时 α_2/γ 界面迁移导致 γ 层片发生粗化现象。图9(b)所示为硼化物形貌,图9(c)所示为硼化物的衍射斑点。经衍射斑点标定,发现蠕变后硼化物仍为TiB,同时发现TiB与 α_2 相保持一定的位向关系: $[1\bar{1}\bar{1}]_{\text{TiB}}//[01\bar{1}\bar{2}]_{\alpha_2}$, $(12\bar{1})_{\text{TiB}}//(\bar{4}2\bar{2}0)_{\alpha_2}$ 。此外,TiB与基体之间的半共格界面可阻碍位错运动,导致硼化物附近存在大量位错塞积,同时发现了位错攀移的典型特征——割阶。

图10所示为T46合金在800 °C、300 MPa条件下蠕变后的组织特征。图10(a)中的 γ 片层内存在高密度位错并形成位错缠结,其中,位错线沿螺旋方向存在大量“尖点”,其实质为位错片段形成的割阶。同时,图10(b)中 γ 片层内产生一系列平行孪晶,大部分孪晶终止于 γ/γ 相界,少量孪晶穿越相界继续扩展,并且伴随着界面的局部迁移。此外,图10(b)中右下角的两组孪晶之间发生交割。由图

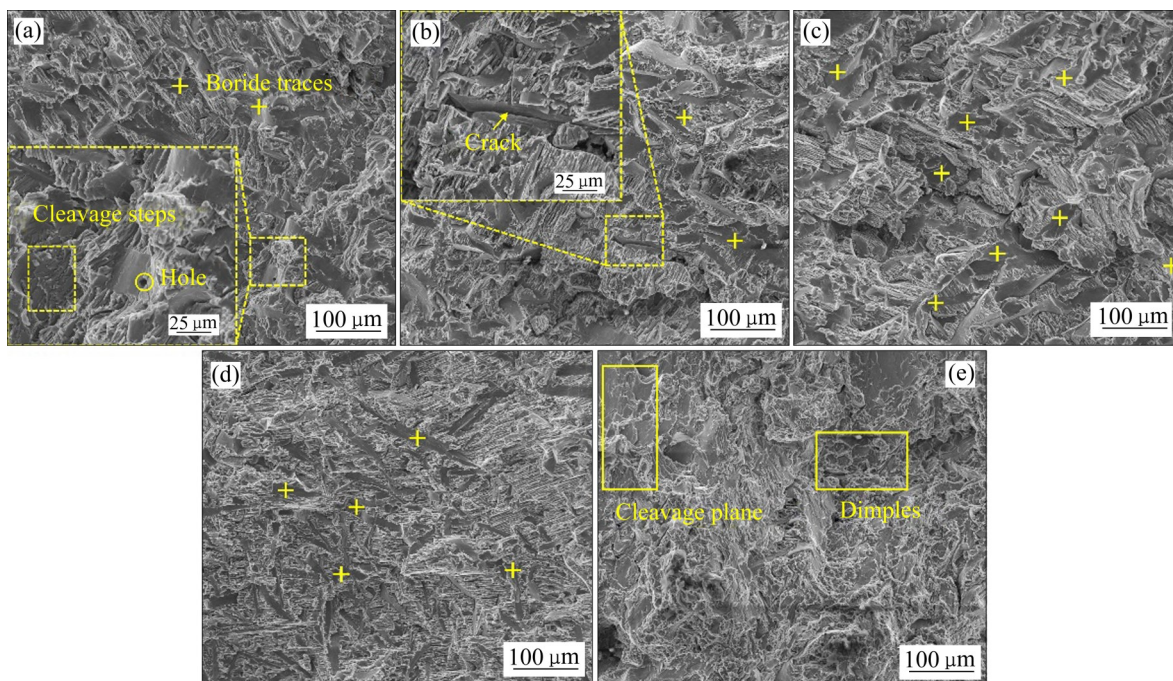


图8 T46合金在800~850 °C及275~325 MPa范围内的蠕变断口形貌

Fig. 8 Fracture morphologies of T46 alloys crept at 800~850 °C under 275~325 MPa: (a) 800 °C, 275 MPa; (b) 800 °C, 300 MPa; (c) 800 °C, 325 MPa; (d) 825 °C, 300 MPa; (e) 850 °C, 300 MPa

10(c)可知, γ 片层内位错相互反应会形成位错网, 阻碍后续位错运动, 从而形成亚晶界, 即出现动态回复。此现象在晶界处同样出现, 如图 10(d)~(f)所示。同时, 亚晶界包围的胞晶内存在大量位错, 而晶界处由于位错塞积会产生较大的应力集中而成为蠕变过程中的薄弱部位, 由此导致裂纹沿晶界的萌生与扩展, 如图 7(d)和(f)所示。此外, 晶界处还出现动态再结晶 γ 晶粒, 如图 10(f)所示, 并且其周围

存在大量位错缠结。

图 11 所示为 T46 合金在 800 °C、300 MPa 条件下蠕变后的硼化物形貌。图 11(a)所示为片层团晶界处的硼化物形貌, 根据其衍射斑点判断, 硼化物类型在蠕变前后未发生变化, 仍为 TiB。将图 11(a)中 A 框区域放大后得到图 11(b), 发现 TiB 内部存在一系列平行细线。由图 11(c)中的 HRTEM 像可鉴定其为层错(Stacking faults, SFs)结构, 并且通过反傅

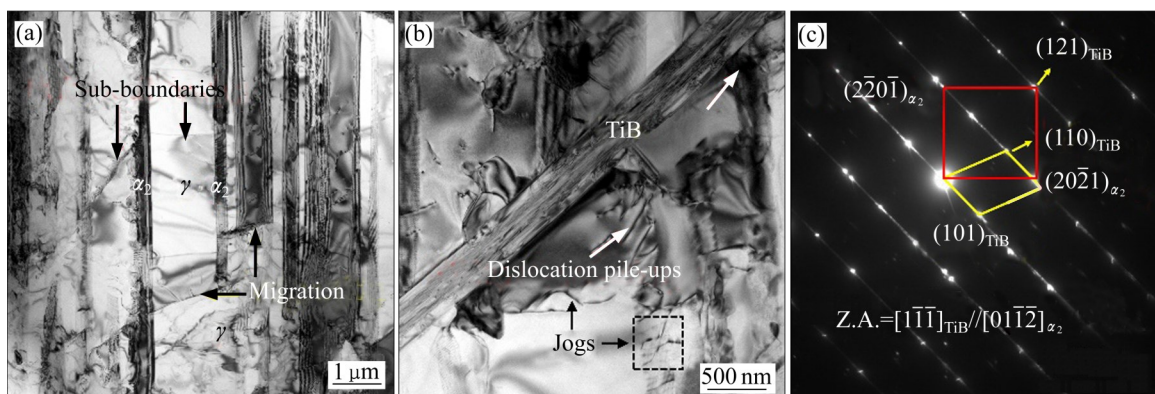


图9 T46 合金在 800 °C、250 MPa 条件下蠕变后的组织的 TEM 像

Fig. 9 TEM images of microstructures of T46 alloy crept under conditions of 800 °C and 250 MPa: (a) Lamellar morphology and structure evolution; (b) Morphology of TiB; (c) SAED pattern of TiB and α_2

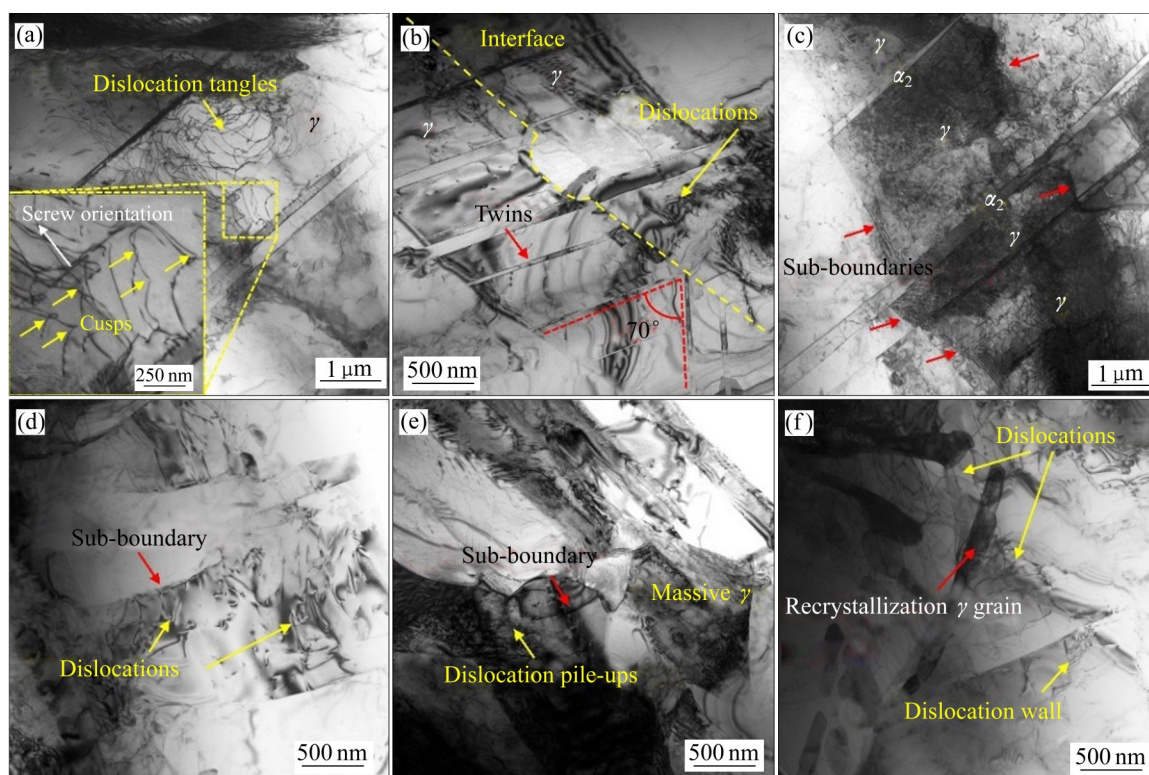


图10 T46 合金在 800 °C、300 MPa 条件下蠕变后的基体组织特征

Fig. 10 TEM images of microstructures of T46 alloy crept under conditions of 800 °C and 300 MPa: (a), (b) Dislocations and twins in lamellae; (c) Dynamic recovery in lamellae; (d), (e), (f) Morphology and structure evolution of grain boundary

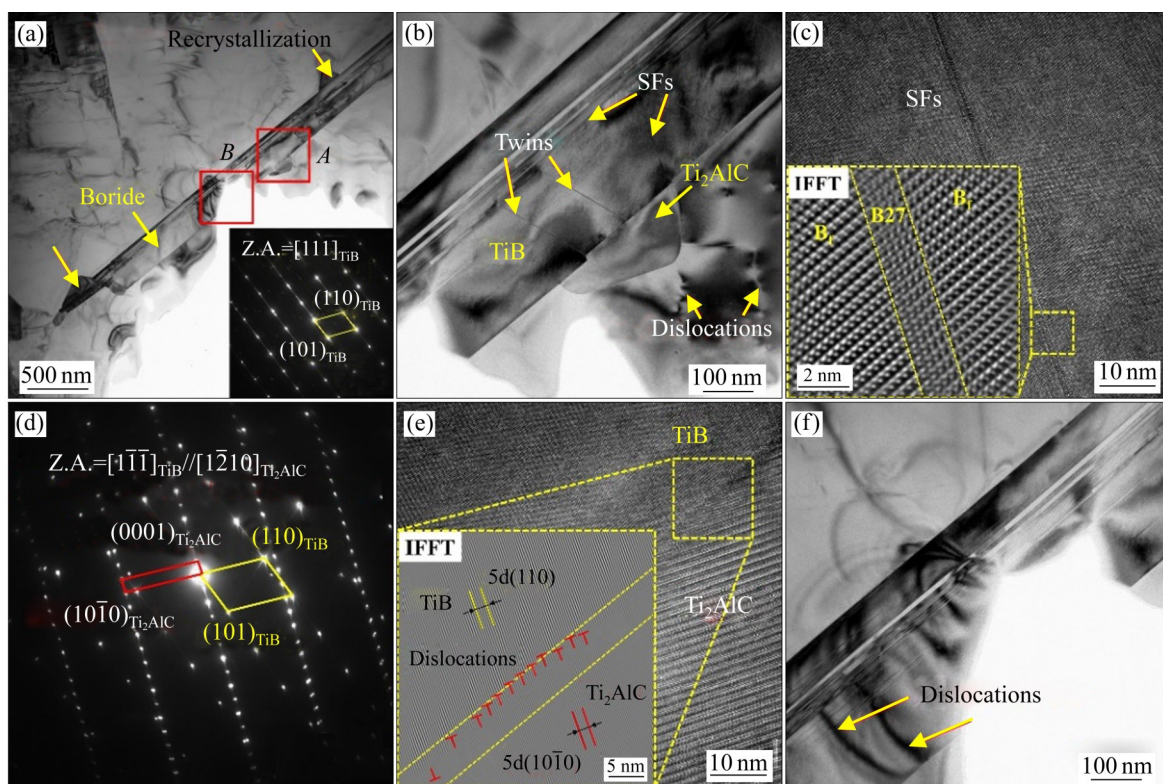


图 11 T46 合金在 800 °C、300 MPa 条件下蠕变后的硼化物形貌

Fig. 11 TEM images of boride morphologies of T46 alloy crept under conditions of 800 °C and 300 MPa: (a), (b) Boride morphologies; (c) HRTEM image of stacking faults in TiB; (d), (e) SAED pattern as well as HRTEM image of TiB and Ti_2AlC ; (f) Dislocations in TiB

立叶变换(IFT)可知 TiB 由 B27 与 B_1 结构交替排列组成, 而此本征结构会导致层错的产生。此外, 在图 11(b)中的 TiB 与基体界面处有新相附着析出, 并且 TiB 与新相周围存在位错塞积。通过 SAED 分析, 可知该新相为 Ti_2AlC , 且与 TiB 存在确定的位向关系: $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]_{\text{TiB}}//[\bar{1}\bar{2}10]_{\text{Ti}_2\text{AlC}}$, $(110)_{\text{TiB}}//(10\bar{1}0)_{\text{Ti}_2\text{AlC}}$ 。图 11(e)所示为二者界面的高分辨率 TEM(HRTEM)像, 对其进行反傅立叶变换(IFT)后, 发现界面处存在大量位错结构, 表明二者之间为半共格界面。将图 11(a)中 B 框区域放大后得到图 11(f), 在硼化物内部发现少量位错结构。

3 分析与讨论

3.1 T46 合金蠕变变形机制

如前所述, T46 合金在 800 °C、250 MPa 及 800 °C、300 MPa 条件下的蠕变过程中发生较大持久塑性变形, 这与位错运动密不可分, 而该合金在

蠕变过程中涉及的位错运动包括滑移与攀移两类动作。基于 CASTILLO-RODRÍGUEZ 等^[32]提出的 JPF 模型以及 VISWANATHAN 等^[33]对 jogged-screw 模型的改良, 本文提出一种机制以解释图 10(a)中由于位错攀移造成的位错“尖点”特征, 如图 12 所示。在高温下空位扩散速度加快, 使得在原滑移面上运动的位错线发生局部攀移并形成割阶, 而位于交滑移面上的割阶作为钉扎点会拖拽该位错线在与原滑移面平行的滑移面上继续滑移, 导致割阶之间的位错线发生弯曲现象。因此, 当观察方向垂直于交滑移面时出现图 9(b)中的割阶特征; 而当观察方向垂直于滑移面时便出现图 10(a)中的位错形态, 如图 12(d)所示。APPEL^[34]证明持续的位错攀移会促进割阶移动, 这便有助于割阶之间的位错线沿螺旋方向的滑移。因此, T46 合金在蠕变过程中的位错滑移速度由位错攀移的快慢决定, 即位错攀移为蠕变速率控制机制, 与 2.2 小节中图 5 的分析结果保持一致。此外, 位错攀移产生的割阶不仅会阻碍自身位错的滑移, 还会钉扎其他位错形成位错缠

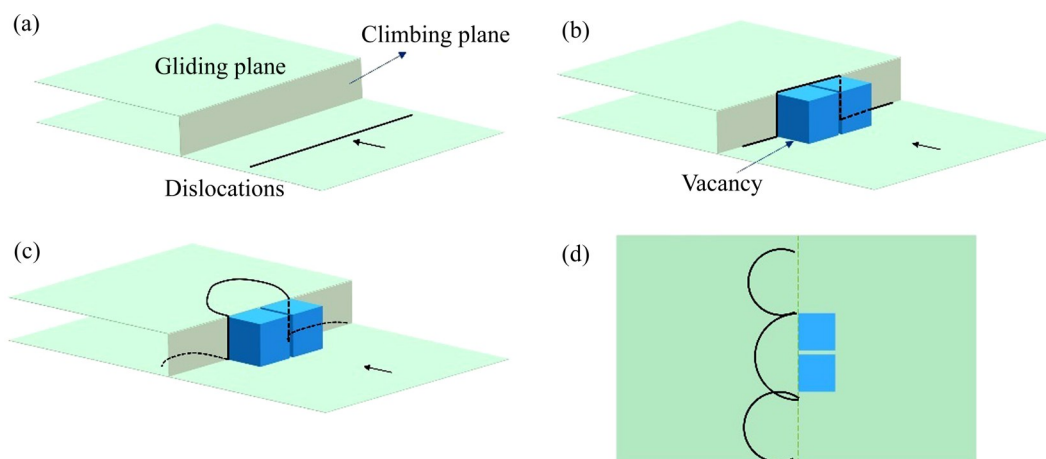


图12 T46合金在蠕变过程中位错攀移及形成位错“尖点”的示意图

Fig. 12 Schematic diagrams illustrating dislocations climbing and formation of cusps of T46 alloy during creep process: (a) Dislocations gliding; (b) Vacancies diffusing and jogs nucleating; (c) Dislocations gliding pinned by jogs; (d) Top view of (c) representing formation of cusps

结,并在片层界面产生位错塞积。当其造成的局部应力集中达到临界值时会诱发变形孪晶于片层界面处形核^[35]。从热力学角度分析,变形孪晶在 γ 片层内的形核能垒仅为在等轴 γ 相中的58.5%^[36],因此,在T46合金的蠕变组织中,孪晶仅出现在 γ 片层内。DLOUHÝ等^[37]阐明孪生变形作为一种重要的变形方式有助于TiAl合金塑性变形量的累积。此外,在蠕变过程中,T46合金中的 γ 片层内出现两种不同的孪晶体系,彼此之间以 70° 角在片层界面发生交割,如图10(b)所示。孪晶交割可降低裂纹扩展速度,但同时也促进微裂纹在交割处萌生^[38],这便解释了图7(e)中片层间平行微裂纹产生的原因。此外,合金蠕变变形与动态回复及动态再结晶等软化过程密切相关,如图9和10中的亚晶界及再结晶 γ 晶粒。其中,亚晶界的形成源于片层内部或晶界处的位错反应,其再次证明了蠕变过程中位错攀移的存在^[21]。此外,蠕变过程中高密度位错的存在会降低形核能垒与热扩散激活能^[39],从而促进再结晶 γ 相的形核与长大;而再结晶晶粒的析出会改变其周围位错组态,使位错发生合并重组,这正是图10(f)中再结晶 γ 晶粒附近存在大量位错的原因。

因此,T46合金的蠕变变形机制主要为位错攀移与孪生变形,同时,蠕变变形诱导产生动态回复与动态再结晶,通过发挥软化作用而影响蠕变速率。

3.2 B和C在TiAl合金蠕变过程中的作用

目前,微合金化已成为改善TiAl合金高温蠕变性能的重要途径之一,其中B、C元素发挥了关键作用。ZHANG等^[40]研究发现,B元素主要通过硼化物的析出强化作用提高TiAl合金的蠕变抗力。T46合金中硼化物类型为TiB,与基体之间以半共格界面形式结合,其造成的晶格畸变增大了位错运动的阻力,导致在硼化物与基体界面处产生位错塞积,而TiB具有的高强度与高弹性模量使位错无法切过,仅能通过攀移形式越过TiB,但经过长时间的相互作用,少量位错可能会通过半共格界面进入TiB内部,如图11(f)所示。此外,TiB具有B27和 B_1 两种晶体结构,二者交替排列的本征结构导致TiB内部具有高密度层错^[41]。而层错可作为形核质点诱发TiB内部产生变形孪晶以容纳位错并释放应力集中,同时对硼化物与基体起到协调变形的作用。

C原子在T46合金的原始铸态组织中以固溶形式存在,会偏聚于位错线形成Cottrell气团钉扎位错而产生强化效应。蠕变过程中高温和外应力的共同作用促使晶界强化元素C向晶界加速扩散,富集于晶界处的硼化物附近。硼化物与基体的界面处由于位错塞积导致该区域能量较高,促进C原子与Ti、Al等原子结合形成 Ti_2AlC 。而碳化物的析出以动态再结晶的形式改变硼化物附近的位错组态,同

时碳化物自身可阻碍位错运动,并通过提高硼化物与基体的界面结合强度来更好地发挥硼化物的析出强化作用,起到B、C元素的协同作用。

因此,T46合金的高温蠕变性能可通过TiB的析出强化、C原子的固溶作用以及Ti₂AlC的动态析出效应得到改善。

3.3 T46合金蠕变断裂机制

在合金蠕变初期,位错大量增殖,导致在晶界以及硼化物与基体的界面处产生严重的位错塞积,当应力集中作用大于组织结合强度时,孔洞便开始萌生。而当蠕变温度或应力提高时,位错运动速度加快,应力集中现象更快发生,由此导致孔洞快速萌生,发生组织失稳现象,造成稳态蠕变阶段持续时间明显降低,如图4所示。随后,相邻的孔洞长大并发生聚合,此时组织受到严重损伤并且由于承载面积的减小导致实际应力增大,促进裂纹的形成与扩展。同时, α_2/γ 相界作为蠕变过程中的薄弱部位易产生微裂纹。在外力的作用下,裂纹易沿片层界面扩展。当裂纹尖端与硼化物接触时,会改变其扩展路径并倾向于沿硼化物扩展从而形成穿层片断裂特征,同时硼化物通过延长裂纹扩展长度而消耗更多能量,间接提高了合金的蠕变抗力。因此,孔洞的萌生与聚合以及裂纹的扩展是T46合金主要的蠕变断裂机制。

4 结论

1) Ti-46Al-6Nb-2.5V-0.2B₄C合金(T46合金)为全层片组织,在片层团内部及晶界处析出多种形态的TiB,与基体保持半共格关系,并且TiB内部具有大量层错;而C原子以固溶形式存在于基体中。此外,合金中出现程度较轻的L偏析与 α 偏析。

2) 相比于其他TiAl合金,Ti-46Al-6Nb-2.5V-0.2B₄C合金具有较高的蠕变抗力,但对温度和应力极为敏感。经计算,该合金在800℃、250~325 MPa范围内的应力指数 n 为5.71;在300 MPa、800~850℃范围内的蠕变激活能 Q_c 为313.316 kJ/mol。

3) Ti-46Al-6Nb-2.5V-0.2B₄C合金的蠕变变形行

为主要由位错攀移与孪生变形所控制,并且动态回复与再结晶过程会发挥软化作用。同时,B、C元素在合金蠕变过程中起到一定的强化作用,TiB可阻碍位错运动并通过在其内部形成孪晶以协调基体变形;C原子除固溶强化作用外,还以扩散机制在TiB与基体的界面处动态析出Ti₂AlC,进一步促进了TiB的析出强化作用。此外,该合金的蠕变断裂机制为孔洞的萌生与聚合以及裂纹的扩展。

REFERENCES

- [1] 杨锐. 钛铝金属间化合物的进展与挑战[J]. 金属学报, 2015, 51(2): 129-147.
YANG Rui. Advances and challenges of TiAl base alloys[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2015, 51(2): 129-147.
- [2] APPEL F, CLEMENS H, FISCHER F D. Modeling concepts for intermetallic titanium aluminides[J]. Progress in Materials Science, 2016, 81: 55-124.
- [3] 韩建超, 王旭东, 张建林, 等. 间隙原子C在 γ -TiAl基金中的研究进展[J]. 中国有色金属学报, 2018, 28(9): 1765-1774.
HAN Jian-chao, WANG Xu-dong, ZHANG Jian-lin, et al. Research progress of interstitial atom C in γ -TiAl based alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2018, 28(9): 1765-1774.
- [4] CLEMENS H, MAYER S. Intermetallic titanium aluminides in aerospace applications-processing, microstructure and properties[J]. Materials at High Temperatures, 2016, 33(4/5): 560-570.
- [5] BEWLAY B P, NAG S, SUZUKI A, et al. TiAl alloys in commercial aircraft engines[J]. Materials at High Temperatures, 2016, 33(4/5): 549-559.
- [6] 余龙, 宋西平, 张敏, 等. 高Nb TiAl合金在疲劳蠕变作用下的裂纹萌生及扩展[J]. 金属学报, 2014, 50(10): 1253-1259.
YU Long, SONG Xi-ping, ZHANG Min, et al. Crack initiation and propagation of high Nb-containing TiAl alloy in fatigue-creep interaction[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2014, 50(10): 1253-1259.
- [7] BEDDOES J, WALLACE W, ZHAO L. Current understanding of creep behaviour of near γ -titanium aluminides[J]. International Materials Reviews, 1995, 40(5): 197-217.

- [8] SUN F S, CAO C X, YAN M G, et al. Alloying mechanism of beta stabilizers in a TiAl alloy[J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2001, 32: 1573–1589.
- [9] LI M G, XIAO S L, CHEN Y Y, et al. The effect of boron addition on the high-temperature properties and microstructure evolution of high Nb containing TiAl alloys[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2018, 733: 190–198.
- [10] TIAN S G, LV X X, YU H C, et al. Creep behavior and deformation feature of TiAl-Nb alloy with various states at high temperature[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2016, 651: 490–498.
- [11] DENQUIN A, HUVELIN Z, SIGNORI L, et al. Influence of Si and C additions on microstructure and mechanical properties of the Ti-43.5Al-1Mo-4Nb-0.1B alloy[J]. *Materials at High Temperatures*, 2016, 33(4/5): 542–548.
- [12] LI M G, XIAO S L, XIAO L, et al. Effects of carbon and boron addition on microstructure and mechanical properties of TiAl alloys[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 728: 206–221.
- [13] 张健, 楼琅洪. 铸造高温合金研发中的应用基础研究[J]. *金属学报*, 2018, 54(11): 1637–1652.
- ZHANG Jian, LOU Lang-hong. Basic research in development and application of cast superalloy[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2018, 54(11): 1637–1652.
- [14] 齐立春, 李臻熙, 黄旭. 温度和应力对 Ti-47.5Al-6(Cr,Nb,W,Si,B)%合金蠕变性能的影响[J]. *稀有金属*, 2006, 30(S2): 18–22.
- QI Li-chun, LI Zhen-xi, HUANG Xu. Effect of temperature and stress on creep deformation of Ti-47.5Al-6(Cr,Nb,W,Si,B)% alloy[J]. *Chinese Journal of Rare Metals*, 2006, 30(S2): 18–22.
- [15] KIM Y W, KIM S L. Effects of microstructure and C and Si additions on elevated temperature creep and fatigue of gamma TiAl alloys[J]. *Intermetallics*, 2014, 53: 92–101.
- [16] 周兰章, 郭建亭, LUPINC V, 等. Ti-47Al-2W-0.5Si 抗蠕变合金的高温力学行为和变形机制[J]. *金属学报*, 2001, 37(8): 785–790.
- ZHOU Lan-zhang, GUO Jian-ting, LUPINC V, et al. High-temperature mechanical behavior and deformation mechanism of Ti-47Al-2W-0.5Si creep-resistant alloy[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2001, 37(8): 785–790.
- [17] SCHEU C, STERGAR E, SCHÖBER M, et al. High carbon solubility in a γ -TiAl-based Ti-45Al-5Nb-0.5C alloy and its effect on hardening[J]. *Acta Materialia*, 2009, 57(5): 1504–1511.
- [18] XU X J, LIN J P, TENG Z K, et al. On the microsegregation of Ti-45Al-(8–9)Nb-(W,B,Y) alloy[J]. *Materials Letters*, 2007, 61(2): 369–373.
- [19] GENÇ A, BANERJEE R, HILL D, et al. Structure of TiB precipitates in laser deposited in situ, Ti-6Al-4V-TiB composites[J]. *Materials Letters*, 2006, 60(7): 859–863.
- [20] LAPIN J, PELACHOVÁ T, DOMÁNKOVÁ M. Creep behaviour of a new air-hardenable intermetallic Ti-46Al-8Ta alloy[J]. *Intermetallics*, 2011, 19(6): 814–819.
- [21] KASSNER M E, PÉREZ-PRADO M T. Five-power-law creep in single phase metals and alloys[J]. *Progress in Materials Science*, 2000, 45(1): 1–102.
- [22] RÜSING J, HERZIG C. Titanium self-diffusion and chemical diffusion in Ti_3Al [J]. *Scripta Metallurgica et Materialia*, 1995, 33(4): 561–566.
- [23] KROLL S, MEHRER H, STOLWIJK N, et al. Titanium self-diffusion in the intermetallic compound γ -TiAl[J]. *International Journal of Materials Research*, 1992, 83(8): 591–595.
- [24] NEELAM N S, BANUMATHY S, NAGESWARA RAO G V S, et al. Study of microstructure and mechanical properties of γ -Ti-46.5Al-2Cr-(3.5 & 5.0) Nb alloys[J]. *Materials Today: Proceedings*, 2021, 41: 1069–1072.
- [25] LAPIN J, PELACHOVÁ T, BAJANA O. High temperature deformation behaviour and microstructure of cast in-situ TiAl matrix composite reinforced with carbide particles[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 797: 754–765.
- [26] LAPIN J. Creep of a cast intermetallic TiAl-based alloy[J]. *Kovove Materialy*, 2005, 43(1): 81–92.
- [27] APPEL F, PAUL J D H, OEHRING M. Phase transformations during creep of a multiphase TiAl-based alloy with a modulated microstructure[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2009, 510/511: 342–349.
- [28] ES-SOUNI M, BARTELS A, WAGNER R. Creep behaviour of a fully transformed near γ -TiAl alloy Ti-48Al-2Cr[J]. *Acta Metallurgica et Materialia*, 1995, 43(1): 153–161.
- [29] APPEL F, PAUL J D H, OEHRING M, et al. Creep behavior of TiAl alloys with enhanced high-temperature capability[J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2003, 34(10): 2149–2164.
- [30] CHATTERJEE A, MECKING H, ARZT E, et al. Creep behavior of γ -TiAl sheet material with differently spaced fully lamellar microstructures[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2002, 329/330/331: 840–846.

- [31] GUO Y F, TIAN J, XIAO S L, et al. Enhanced creep properties of Y_2O_3 -bearing Ti-48Al-2Cr-2Nb alloys[J]. Materials Science and Engineering A, 2021, 809: 140952.
- [32] CASTILLO-RODRÍGUEZ M, NÓ M L, JIMÉNEZ J A, et al. High temperature internal friction in a Ti-46Al-1Mo-0.2Si intermetallic, comparison with creep behaviour[J]. Acta Materialia, 2016, 103: 46–56.
- [33] VISWANATHAN G B, VASUDEVAN V K, MILLS M J. Modification of the jogged-screw model for creep of γ -TiAl[J]. Acta Materialia, 1999, 47(5): 1399–1411.
- [34] APPEL F. Mechanistic understanding of creep in gamma-base titanium aluminide alloys[J]. Intermetallics, 2001, 9(10/11): 907–914.
- [35] WANG J G, HSIUNG L M, NIEH T G. Formation of deformation twins in a crept lamellar TiAl alloy[J]. Scripta Materialia, 1998, 39(7): 957–962.
- [36] LIU S Q, DING H S, ZHANG H L, et al. High-density deformation nanotwin induced significant improvement in the plasticity of polycrystalline γ -TiAl-based intermetallic alloys[J]. Nanoscale, 2018, 10: 11365–11374.
- [37] DLOUHÝ A, KUCHAROVÁ K, BŘEZINA J. Dislocation slip and deformation twinning interplay during high temperature deformation in γ -TiAl base intermetallics[J]. Materials Science and Engineering A, 2001, 319/320/321: 820–826.
- [38] WANG X Y, YANG J R, HU R, et al. Creep-induced phase instability and microstructure evolution of a nearly lamellar Ti-45Al-8.5Nb-(W, B, Y) alloy[J]. Acta Metallurgica Sinica (English Letters), 2020, 33(12): 1591–1600.
- [39] 王秀芳, 武高辉, 姜龙涛, 等. 位错对高体积分数 $SiC_p/2024Al$ 时效行为的影响[J]. 复合材料学报, 2004, 21(1): 61–67.
- WANG Xiu-fang, WU Gao-hui, JIANG Long-tao, et al. Effect of dislocations on the aging behavior of high volume fraction $SiC_p/2024Al$ composite[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2004, 21(1): 61–67.
- [40] ZHANG W J, DEEVI S C. Analysis of the minimum creep rates of TiAl alloys[J]. Materials Science and Engineering A, 2003, 362(1/2): 280–291.
- [41] FENG H B, ZHOU Y, JIA D C, et al. Stacking faults formation mechanism of in situ synthesized TiB whiskers[J]. Scripta Materialia, 2006, 55(8): 667–670.

Elevated temperature creep deformation and rupture mechanisms of as-cast high Nb-containing TiAl alloy

XIAO Shu-long^{1,2}, LIANG Zhen-quan^{1,2}, ZHAO Hao³, GUO Ying-fei^{1,2}, ZHENG Yun-fei^{1,2},
XU Li-juan^{1,2}, XUE Xiang^{1,2}, TIAN Jing^{1,2}, CHEN Yu-yong^{1,2}

(1. National Key Laboratory for Precision Hot Processing of Metals, Harbin Institute of Technology,
Harbin 150001, China;

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

3. Department of Mechanical Engineering, Shanxi Institute of Mechanical & Electrical Engineering,
Changzhi 046011, China)

Abstract: In this paper, the microstructure of as-cast Ti-46Al-6Nb-2.5V-0.2B₄C alloy was analyzed by using X-ray diffraction (XRD), optical microscope (OM), scanning electron microscope (SEM) and transmission electron microscope (TEM). And the elevated temperature creep tests at 800–850 °C under 250–325 MPa were conducted to investigate creep deformation and rupture mechanisms of as-cast high Nb-containing TiAl alloy. The results show that the as-cast alloy exhibits fully lamellar structure. Besides, TiB precipitates inside lamellar colony or at grain boundary and C atoms exist in the matrix in the form of solid solution. According to creep data, the stress exponent (n) at 800 °C and the apparent activation energy (Q_c) under 300 MPa of Ti-46Al-6Nb-2.5V-0.2B₄C alloy are measured to be 5.71 and 313.316 kJ/mol, respectively. Combining microstructure observation by TEM, it is revealed that the creep deformation is controlled by dislocation climbing and mechanical twinning. And dynamic recovery and dynamic recrystallization induced by creep play a softening role. In addition, elements B and C play an important role in improving the creep resistance of high Nb containing TiAl alloys. Particularly, Ti₂AlC precipitates dynamically at the interface between TiB and matrix during creep process. Moreover, TiB and Ti₂AlC follow the well-established orientation relationship as $[1\bar{1}\bar{1}]_{\text{TiB}} // [1\bar{2}10]_{\text{Ti}_2\text{AlC}}$, $(110)_{\text{TiB}} // (10\bar{1}0)_{\text{Ti}_2\text{AlC}}$. Furthermore, the creep rupture is dominated by the initiation and coalescence of cavities as well as the propagation of cracks.

Key words: high Nb-containing TiAl alloy; microstructure; creep; deformation mechanism; rupture mechanism

Foundation item: Project(51371064) supported by the National Natural Science Foundation of China; Project (JCKYS2019603C018) supported by the National Defense Basic Scientific Research Project of China

Received date: 2021-08-22; **Accepted date:** 2021-09-22

Corresponding author: XIAO Shu-long; Tel: +86-18745796616; E-mail: xiaoshulong@hit.edu.cn

(编辑 何学锋)