

文章编号: 1004 - 0609(2005)06 - 0836 - 06

添加微量硼对 TiAl 合金持久性能的影响^①

李臻熙, 曹春晓

(北京航空材料研究院, 北京 100095)

摘要: 研究了 Ti-47.5Al-2Cr-2Nb 合金中添加微量硼对合金 760 °C, 275 MPa 持久性能的影响。结果表明: 在同样的热处理制度下, 添加 0.2% (摩尔分数) 硼能显著提高合金的持久寿命; 尤其对于全片组织, 其持久寿命由 150.0 h 提高到 460.5 h, 这主要归因于, 添加微量元素硼抑制了连续冷却转变过程中魏氏片层束和羽毛状片层束在片层晶粒内的形成, 从而提高了全片层组织的热稳定性。

关键词: TiAl 合金; 硼; 持久性能; 组织稳定性

中图分类号: TG 146

文献标识码: A

Effect of minor boron addition on creep rupture property of TiAl alloy

LI Zhen-xi, CAO Chun-xiao

(Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China)

Abstract: The effect of minor boron addition on creep rupture property of Ti-47.5Al-2Cr-2Nb alloy under 760 °C, 275 MPa condition was investigated. The addition of 0.2% B into the alloy can effectively improve the creep rupture property, especially for the fully lamellar microstructure, the creep rupture life is prolonged from 150 h to 460.5 h. The main reason is that minor boron addition suppresses the formation of Widmāfstatten lamellar colonies and feathery lamellar colonies in lamellar grains during continuous cooling transformation, and then improves the thermal stability of the fully lamellar microstructure.

Key words: TiAl alloy; boron; creep rupture life; microstructure stability

TiAl 合金因其高的比强度和比模量、优良的抗蠕变和抗氧化性能、阻燃等特性而成为当前最具有发展前途的轻质高温结构材料^[1]。TiAl 合金中添加硼(摩尔分数约为 0.8%)能够非常有效地细化铸造片层组织^[2, 3]。铸造片层晶粒的细化能够显著改善锻造、挤压等热加工工艺性能, 扩大热加工工艺窗口、改善变形均匀性、提高锻件表面质量。 α 相区热处理时, 硼化物能够钉扎 α 晶界, 阻碍 α 晶粒长大。此外, 微量硼还能够改变合金的延-脆转变温度^[4]。当前对 TiAl 合金中硼的作用的研究多集中在硼的细晶化及其对拉伸性能的影响。本文作

者的前期研究表明^[5], 添加微量硼能够抑制片层组织的晶界不连续粗化, 提高片层组织的热稳定性。据此推测, 微量硼应能够改善合金的蠕变和持久性能。因此, 本文作者研究了添加 0.2% (摩尔分数) 硼对 Ti-47.5Al-2Cr-2Nb 合金持久性能的影响。

1 实验

实验用 TiAl 合金采用冷壁坩埚真空感应熔炼法制备, 合金名义成分(摩尔分数, %)为: Ti-47.5Al-2Cr-2Nb (合金 A), Ti-47.5Al-2Cr-2Nb-0.2B

① 基金项目: 国防预研基金资助项目(51412010304HK5110)

收稿日期: 2004-12-29; 修订日期: 2005-03-28

作者简介: 李臻熙(1973-)男, 高级工程师, 博士。

通讯作者: 李臻熙, 博士; 电话: 010-62496623; 传真: 010-62458116; E-mail: zhenxi.li@biam.ac.cn

(合金 B)。合金的化学成分见表 1。合金锭经 1 200 °C, 153 MPa, 4 h 热等静压处理后, 进行了 1 150 °C, 72 h, 空冷(AC)的均匀化处理。持久性能测试采用圆形拉伸试样, 工作部分尺寸为 $d5 \text{ mm} \times 25 \text{ mm}$, 试样经过不同的固溶和时效处理制度的处理。金相试样采用 Kroll 试剂腐蚀。TEM 试样采用电解双喷法制备, 电解液为 6% 高氯酸 + 35% 正丁醇 + 59% 甲醇, 在 H-800 型透射电子显微镜上观察微观组织。

2 实验结果

金相法测定的两种合金的 α 转变温度为 $(1\ 365 \pm 5) \text{ }^\circ\text{C}$ 。两种合金经 1 150 °C, 72 h, AC 均匀化处理后的组织为均匀的近 γ 组织(见图 1)。因合金 B 中添加了 0.2% 的硼, 生成的 TiB_2 颗粒阻碍了 γ 晶粒生长, 因此合金 B 的 γ 晶粒比合金 A 的细小, A, B 两种合金的 γ 晶粒平均直径分别为 70 和 31 μm 。

均匀化处理后的合金 A 和 B 按以下 4 种制度进行固溶处理: (a) 1 370 °C, 5 min, AC; (b) 1 330 °C, 0.5 h, AC; (c) 1 300 °C, 1 h, AC; (d) 1 250 °C, 2 h, AC。两种合金经不同固溶制度处理后的组织如图 2 所示。

由于制度(a)是在 α 单相区固溶处理, 因此得到的是全片层组织, 合金 A 的片层晶粒平均直径为

250 μm , 而合金 B 的仅为 105 μm 。显然合金中加入 0.2% B 对全片层组织的细化有明显效果, 这些硼化物大多位于片层晶界处(见图 2(b)中的箭头所指), 其形态为细长的带状^[6], 能有效阻碍 α 晶粒的生长。除了晶粒大小不同之外, 另一明显区别是, 合金 A 的片层晶粒内有大量魏氏片层束(L_w)和羽毛状组织(箭头 F 所指)出现, 而在合金 B 中则未观察到。

均匀化处理后的近 γ 组织在 $\alpha + \gamma$ 两相区按制度(b)~(d)固溶处理时, 将从 γ 基体中析出 α 相。在随后的冷却过程中, 析出 α 相转变成 $\alpha_2 + \gamma$ 两相片层, 因而得到了由 γ 基体上交叉排列的 $\alpha_2 + \gamma$ 片层束构成的网篮状组织, 如图 2(c)~2(h)所示。根据杠杆定理, $\alpha + \gamma$ 两相区固溶温度越高, α 相体积分数越高, 因此网篮组织中的 $\alpha + \gamma$ 片层束体积分数越高。与合金 A 相比, 合金 B 网篮组织中的片层束较短, 对应于热处理制度(b)~(d), 合金 A 网篮组织的片层束平均分别长度为 65, 50 和 41 μm , 而合金 B 3 种网篮组织的片层束平均分别长度均 30 μm 。在同样的固溶处理制度下, 合金 B 的网篮组织中的片层束体积分数比合金 A 的低, 而且随固溶温度升高, 这种差距逐渐增大, 如, 1 250 °C, 2 h, AC 固溶处理后, 合金 A 和 B 网篮组织中的片层束体积分数分别约为 47% 和 44%, 而当进行了 1 330 °C, 0.5 h, AC 固溶后, 合金 A 和 B 网篮组织

表 1 合金的化学成分

Table 1 Chemical compositions of alloys(mole fraction, %)

Alloy	Al	Cr	Nb	B	O	N	H	C	Fe
A	47.6	2.1	2.0	-	0.054 0	0.009 6	0.002 0	0.014 0	< 0.150 0
B	47.6	2.0	2.0	0.18	0.051 0	0.009 4	0.001 9	0.012 0	< 0.150 0

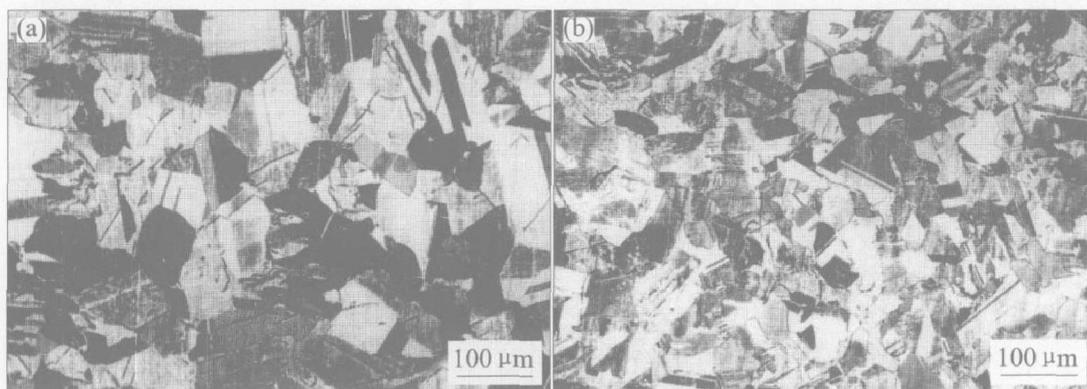


图 1 合金经 1 150 °C, 72 h, AC 均匀化处理后的组织

Fig. 1 Microstructures of alloys homogenized at 1 150 °C for 72 h

(a) — Alloy A; (b) — Alloy B

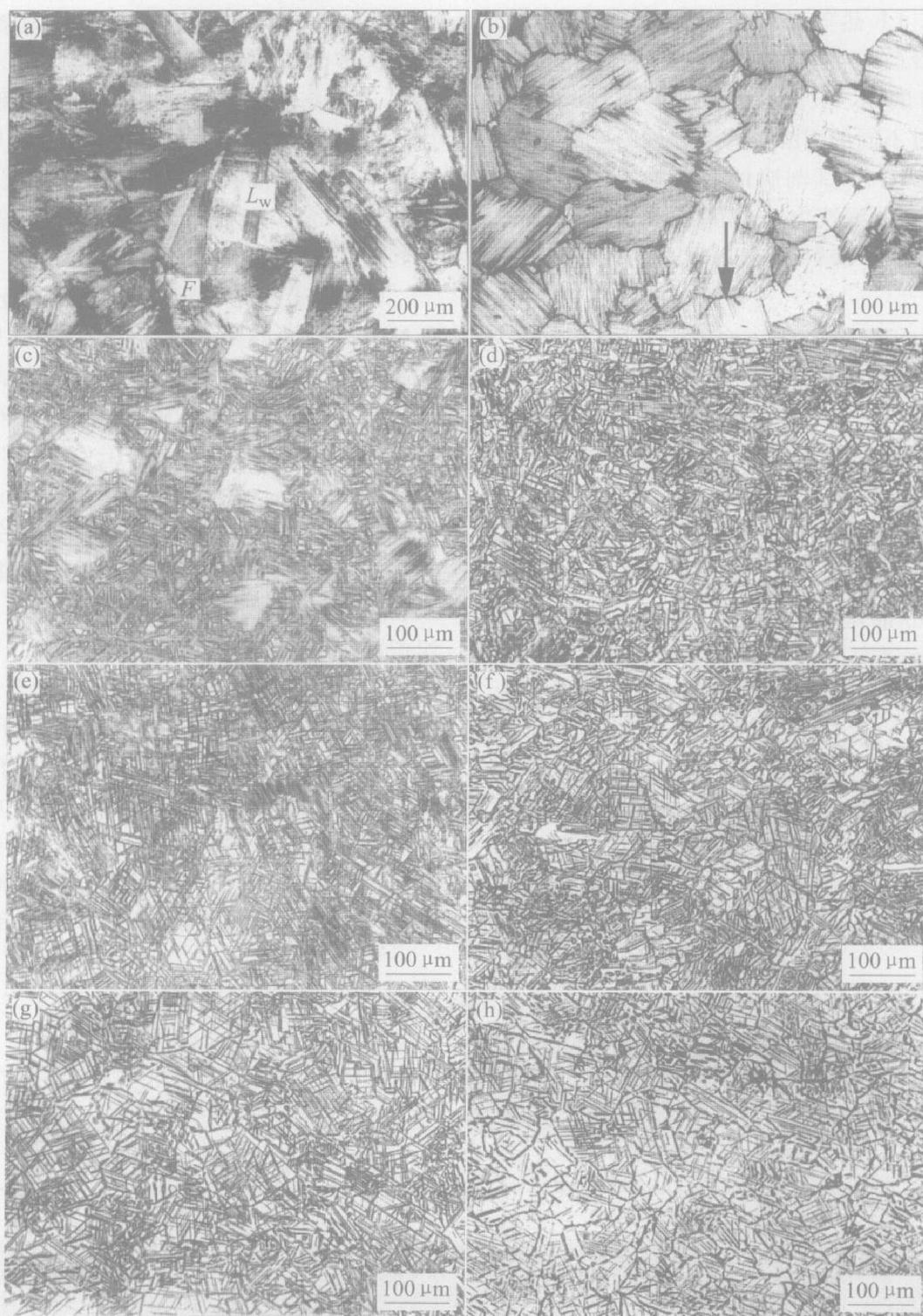


图 2 合金 A 和 B 的近 γ 组织经不同温度固溶处理后的组织

Fig. 2 Microstructures of alloys after near gamma microstructures solution treated at different temperatures

- (a) —Alloy A, 1 370 °C, 5 min, AC; (b) —Alloy B, 1 370 °C, 5 min, AC; (c) —Alloy A, 1 330 °C, 0.5 h, AC;
- (d) —Alloy B, 1 300 °C, 0.5 h, AC; (e) —Alloy A, 1 300 °C, 1 h, AC; (f) —Alloy B, 1 300 °C, 1 h, AC;
- (g) —Alloy A, 1 250 °C, 2 h, AC; (h) —Alloy B, 1 250 °C, 2 h, AC

中的片层束体积分数分别约增加到 84% 和 68%。

所有固溶处理后的试样随后均进行了 900 °C, 6 h, 炉冷(FC)的时效处理。

对经 4 种热处理制度处理后的合金 A 和 B 试样进行了 760 °C, 275 MPa 条件下的持久性能测试, 结果见图 3。两种合金持久性能随组织变化的

规律相同: 全片层组织的持久寿命最高, 随着固溶处理温度的降低, 3 种网篮组织随片层束体积分数降低, 其持久寿命也降低。A, B 两种合金经同样热处理制度处理后的持久寿命比较结果表明, 含微量元素硼的合金 B 的持久性能显著优于不含硼的合金 A, 尤其是对于全片层组织, 合金 B 全片层组织的持久寿命达 460.5 h, 而合金 A 全片层组织的持久寿命仅为 150.0 h。此外合金 B 的 3 种网篮组织的持久寿命也约为合金 A 同类组织持久寿命的两倍。

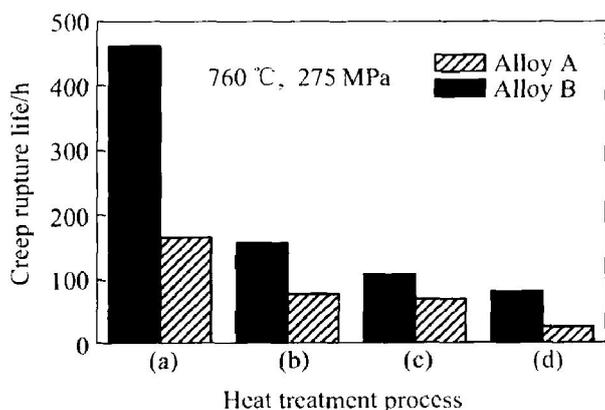


图 3 合金 A 和 B 经不同制度热处理后的持久寿命比较

Fig. 3 Comparison of creep rupture life between alloy A and B

3 分析与讨论

从 Ti-Al 相图分析可知, 当合金 A 和 B 经 1150 °C 均匀化处理后的近 γ 组织在 $\alpha + \gamma$ 两相区更高温度固溶处理时, α 相将从过饱和的 γ 相中析出。根据文献[6]的研究结果, α 相从 γ 相中析出有两种方式, 一种是从 γ 晶粒内沿 {111} 晶面以片状形貌析出, 并与 γ 基体保持共格位向关系; 另一种则是在 γ 晶界上通过不连续析出转变以不规则的块状形貌析出。由于 α 相可沿 γ 晶界和晶内的 4 个等价 {111} 晶面析出, 并在随后的冷却过程中转变为 $\alpha + \gamma$ 片层束, 因此形成了图 2(c) ~ 2(h) 所示的 γ 基体上交叉排列的 $\alpha + \gamma$ 片层束构成的网篮状组织。随固溶温度的提高, α 析出相的体积分数增加, 因此网篮组织中的片层束体积分数也增加。由于从 γ 晶界和晶内析出的 α 相长度主要取决于 γ 晶粒尺寸, 因此与合金 A 相比近 γ 组织更细小的合金 B 的网篮组织中的片层束更短。此外, 由于微量元素硼能显著降低片状 α 相从 γ 晶粒内析出的形核率, 并能抑制 α 相生长^[7], 在同样的固溶处理制度下,

合金 B 的网篮组织中的片层束体积分数比合金 A 的低, 而且随固溶温度升高, 这种差距逐渐增大。

大量的研究表明^[8-13], TiAl 基合金全片层组织的抗蠕变性能最好, 这主要归因于全片层组织中高密度的片层界面可有效阻碍位错运动。片层组织中即使有少量的(体积分数为 5% ~ 10%) 等轴 γ 晶粒存在, 也会显著降低合金的蠕变抗力^[9, 10], 因为在蠕变实验过程中 γ 晶粒会优先变形并发生动态再结晶, 而发生动态再结晶的细小等轴 γ 晶粒会促进晶界滑移, 这种组织不稳定性易导致材料过早进入第三蠕变阶段, 从而降低持久寿命。由于网篮组织的基体为 γ 晶粒, 因而与全片层组织相比, 其持久寿命较低, 如果提高网篮组织中片层束的体积分数, 则可提高持久寿命。尽管网篮组织的持久寿命比全片层组织低, 但片层束含量较高的网篮组织的持久寿命却优于双态组织。例如, Ti-48Al-2Cr-2Nb 合金双态组织在 760 °C, 276 MPa 条件下的持久寿命仅为 42 h^[9]。这主要是因为蠕变试验过程中, 形变孪晶与网篮组织中的片层束之间强烈的交截作用使材料发生了显著的形变强化, 而且呈网篮状分布的片层束可阻碍裂纹快速扩展, 从而提高了材料的第三蠕变阶段的寿命。合金 B 的网篮组织持久寿命高于合金 A 应当归因于添加微量硼后使网篮组织更均匀细小, 因而形变更均匀, 并可降低裂纹扩展速率, 从而延长第三蠕变阶段的寿命。

两种合金最显著的差异在于它们的全片层组织的持久性能, 添加 0.2% B 能将持久寿命由 150.0 h 提高到 460.5 h。由于硼在 TiAl 合金的 γ 和 α_2 相中的固溶度非常低, 分别仅为 0.011% 和 0.003%^[14], 硼主要以 TiB₂ 相的方式存在, 因此硼原子的间隙固溶强化对蠕变性能的影响可以排除在外。同时考虑到硼的添加量很少, TiB₂ 相含量很低, 且为细长的带状相, 因此其第二相强化作用也不明显。

排除了上述原因, 那么微量硼显著改善全片层组织持久性能的原因应该归结于硼对全片层组织结构的影响。对比图 2(a) 和 (b) 可以发现合金 A 的片层晶粒内有大量魏氏片层束(标注为 L_w) 和羽毛状组织(箭头 F 所指) 出现, 片层结构比较混乱, 而在合金 B 中则是非常规则的完整的全片层结构。合金 A 和 B 的全片层组织的 TEM 形貌像分别见图 4(a) 和 (b) 所示。合金 A 的片层组织很不规则, 片层结构不完整, 相邻片层束不平行, 而且晶体位向存在微小差别。而合金 B 的片层组织很规则, 片层相互平行, 片层结构非常完整。Abe 等^[15] 研究认为羽毛状组织和魏氏片层束是从 α 单相区以较快冷速冷却

得到，是一种非平衡的片层结构，其形成机理目前还有争议。图 4(a) 所示即为羽毛状组织的 TEM 形貌。Krishnan^[16] 的研究表明，从 α 单相区快速冷却时，微量元素硼能够有效抑制魏氏组织、羽毛状组织和块状转变组织等非平衡组织的形成，而促进全片层组织形成，尽管其作用机理尚有待进一步研究。由于合金 A 的片层组织中存在大量魏氏片层束和羽毛状片层束，全片层结构不完整，片层之间存在着大量的界面缺陷，因此其稳定性应比合金 B 的全片层组织差。

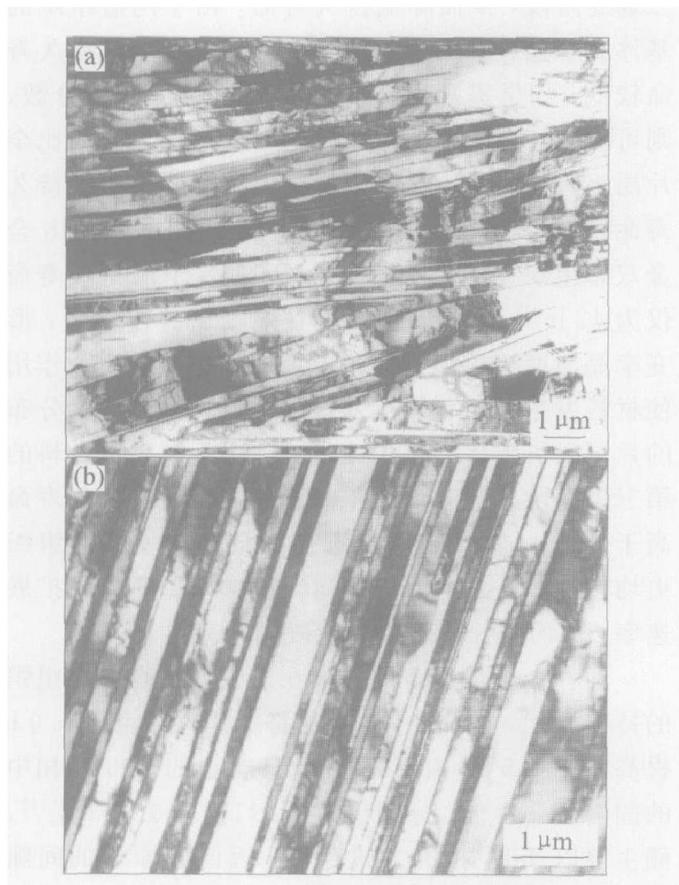


图 4 合金 A, B 全片层组织的 TEM 形貌
Fig. 4 TEM images of fully lamellar microstructures of alloy A (a) and alloy B (b)

图 5(a) 和(b) 所示分别为合金 A 和 B 全片层组织持久断裂后典型组织的 TEM 形貌。在合金 A 的全片层组织中发现晶界和晶内都发生了显著的动力再结晶，图 5(a) 所示即为在片层晶粒内因动力再结晶而形成的细小等轴 γ 晶粒，显然合金 A 的全片层组织稳定性较差。而合金 B 持久断裂后的全片层组织形貌与合金 A 相比存在着明显差别，其片层晶粒内部没有观察到发生了动力再结晶的组织变化特征，片层结构仍很完整，这表明合金 B 的片层组织稳定性很高，虽然有些片层因蠕变变形而发生了明显弯曲，见图 5(b) 所示。

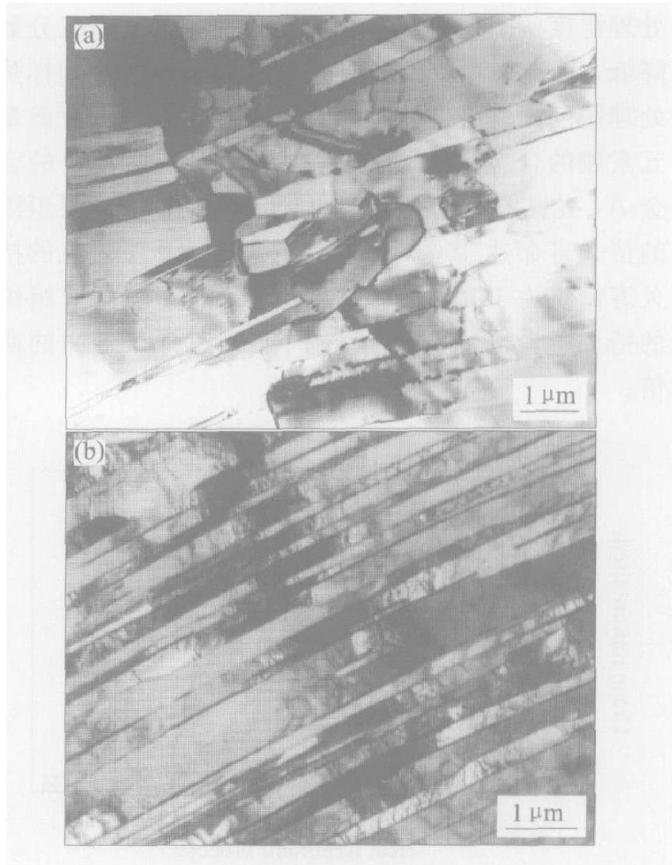


图 5 合金 A, B 全片层组织蠕变断裂后的 TEM 形貌
Fig. 5 TEM images of creep ruptured fully lamellar microstructures of alloy A (a) and alloy B (b)

正是由于合金 A 的全片层组织中含有大量的羽毛状片层束和魏氏片层束，使得片层结构不完整，导致片层组织稳定性降低，因而在持久实验过程中容易发生动力再结晶，而动力再结晶形成的细小等轴(晶粒将促进晶界滑移，提高蠕变速率，所以导致持久寿命较低。合金 B 中因加入了微量元素硼，抑制了非平衡态的羽毛状片层束和魏氏片层束的生成，改善了片层结构，而且提高了片层组织的稳定性，因而在持久试验过程中片层组织不易发生动力再结晶，从而显著提高了持久寿命。

4 结论

1) 研究了 Ti-47.5Al-2Cr-2Nb 合金中添加 0.2% B 对 760 °C, 275 MPa 条件下持久性能的影响。结果发现，添加微量硼可以显著提高网篮组织和全片层组织的持久寿命，尤其对于全片层组织，其持久寿命由 150.0 h 提高到 460.5 h。

2) 合金中加入微量元素硼能够有效抑制非平衡态的羽毛状片层束和魏氏片层束的生成，改善片

层结构的完整性, 提高了全片层组织的稳定性, 避免在持久实验过程中片层组织发生动态再结晶, 从而显著提高持久寿命。

3) 合金 A 和 B 网篮组织随着片层束体积分数的增加, 持久寿命延长, 而全片层组织持久性能最好。

REFERENCES

- [1] Kim Y W, Dimiduk D M. Designing gamma TiAl alloys: fundamental, strategy and production[A]. Nathal M V. Proceedings of Structural Intermetallics 1997[C]. Warrendale, PA: TMS, 1997. 531 - 543.
- [2] Hu D, Blenkinsop P A, Loretto M H. Alpha phase decomposition during continuous cooling in Ti₄₈-Al₂Cr₂Nb alloys with and without boron addition[A]. Gorynin I V. Proceedings of Titanium'99: Science and Technology[C]. St Petersburg: CRIMS, 1999. 290 - 297.
- [3] Graef M D, Hardwick D A, Martin P L. Structure evolution of titanium diborides in wrought Ti-47% Al-2% B[A]. Nathal M V. Structural Intermetallics 1997[C]. Warrendale, PA: TMS, 1997. 185.
- [4] Lin T L, Wang Y, Liu J L, et al. The effects of strain rate and minor boron addition on brittle-to-ductile transition temperature in gamma TiAl alloy[A]. Koch C C. Proceedings of High-temperature Ordered-Intermetallics Alloys VIII[C]. Pittsburgh, PA: MRS, 1999. KK2. 7. 1 - 2. 7. 8.
- [5] 李臻熙, 孙福生, 曹春晓. Ti-48Al 合金全片层组织的稳定性[J]. 中国有色金属学报, 2000, 10(6): 779 - 784.
- LI Zhen-xi, SUN Fu-sheng, CAO Chun-xiao. Thermal stability of fully lamellar microstructures in Ti-48Al alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2000, 10(6): 779 - 784.
- [6] LI Zhen-xi, CAO Chun-xiao, Boride morphologies in Ti-48Al + B alloys[J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2000, 10(4): 456 - 459.
- [7] 李臻熙, 曹春晓. TiAl 合金中的 $\gamma \rightarrow \alpha$ 析出转变行为研究[J]. 中国有色金属学报, 2003, 13(4): 827 - 834.
- LI Zhen-xi, CAO Chun-xiao. The $\gamma \rightarrow \alpha$ precipitation transformation in γ -TiAl alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2003, 13(4): 779 - 784.
- [8] Beddoes J, Wallace W, Zhao L. Current understanding of creep behaviour of near γ -titanium aluminides[J]. Inter Mater Rev, 1995, 40(5): 197 - 217.
- [9] Beddoes J. Microstructural design of near γ -TiAl for creep resistance[A]. Nathal M V. Proceedings of Structural Intermetallics 1997[C]. Warrendale, PA: TMS, 1997. 109 - 118.
- [10] Chen W R, Triantafillou J, Beddoes J, et al. Effect of fully lamellar morphology on creep of a near γ -TiAl intermetallic[J]. Intermetallics, 1999, 7: 171 - 178.
- [11] Worth B D, Jones J W, Allison J E. Creep Deformation in near- γ TiAl(part I): the influence of microstructure on creep deformation in Ti-49Al-1V[J]. Metall Mater Trans A, 1995, 26A(11): 2947 - 2959.
- [12] Worth B D, Jones J W, Allison J E. Creep deformation in near- γ TiAl(part II): influence of carbon on creep deformation in Ti-48Al-1V-0.3C[J]. Metall Mater Trans A, 1995, 26A(11): 2961 - 2972.
- [13] Ott E A, Pollock T M. Microstructural development and creep deformation in equiaxed γ , $\gamma + \alpha$, and $\gamma + \alpha + B_2$ titanium aluminides[J]. Metall Mater Trans A, 1998, 29A(11): 965 - 978.
- [14] Larson D J, Liu C T, Miller M K. Microstructural characterization of segregation and precipitation in $\alpha + \gamma$ titanium aluminides[J]. Mater Sci Eng A, 1997, A239 - 240: 220 - 228.
- [15] Abe E, Niihara K, Nobuki M, et al. High-temperature phase transformation in Cr added TiAl base alloy[A]. Koch C C. Proceedings of High-temperature Ordered-Intermetallics Alloys VIII[C]. Pittsburgh, PA: MRS, 1999. KK2. 10. 1 - 2. 10. 6.
- [16] Krishnan M. Microstructure evolution in gamma titanium aluminides containing beta-phase stabilizers and boron additions[A]. Nathal M V. Proceedings of Structural Intermetallics 1997[C]. Warrendale, PA: TMS, 1997. 235 - 244.

(编辑 陈爱华)