

文章编号: 1004-0609(2004)S1-0265-07

硼化物细化 γ -TiAl 基合金晶粒的机制^①

饶光斌, 刘 奎, 韩恩厚, 柯 伟

(中国科学院 金属研究所, 沈阳 110016)

摘 要: 研究了不同硼含量对 Ti46Al8Nb 合金晶粒尺寸的影响, 发现硼化物以两种方式从液相中析出: 当硼含量较低、冷却速度较快时, 硼化物主要存在于枝晶间, 说明凝固过程中硼被排出到液相, 在 β 枝晶间最后与枝晶耦合生长形成硼化物; 当硼含量较高、冷却速度较慢时, 硼化物存在于枝晶干。硼含量对枝晶形态的影响表明, 不同硼含量时尽管晶粒尺寸有很大差别, 但是合金的枝晶形态和枝晶间距并没有明显的变化, 并且在晶粒得到部分细化的 Ti46Al8Nb0.4B 合金中发现, 未被细化的粗大晶粒与周围的细小晶粒的枝晶形态完全相同, 并可来自于同一个 β 晶粒。这些实验结果表明: 硼化物对 Ti46Al8Nb 基合金晶粒的细化作用主要不是通过改变 $L \rightarrow \beta$ 的凝固过程得到的, 而是通过影响凝固后的 $\beta \rightarrow \alpha$ 固态相变来实现的。

关键词: γ -TiAl 基合金; 硼化物; 晶粒细化; $L \rightarrow \beta$ 相变; $\beta \rightarrow \alpha$ 固态相变

Mechanism of grain refinement effect of boron addition on γ -TiAl based alloys

RAO Guang-bin, LIU Kui, HAN En-hou, KE Wei

(Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

Abstract: Research on different boron contents on the grain refinement effect of Ti46Al8Nb alloy was carried out to study the role of boron addition. The experimental results show that there are two ways for the precipitation of boride. When boron content is low and the cooling rate is relatively high, boride exists mostly in inter-dendrite area, showing that boron is pushed forward at the solidification front, and precipitates at last coupling with the dendrite growth. When the boron content is high and the cooling rate is relatively low, boride can exist at the dendrite arm. The observation of the dendrite morphology with different boron addition show that the morphology and the arm spacing of the dendrite are not changed essentially, though the grain size difference can be observed obviously, indicating that boron addition does not influence the solidification process. In the observation of partially grain refined Ti46Al8Nb0.4B alloy, it is found that the unrefined big lamellar and the refined lamella are formed from one same β grain. Besides, the dendrite and the boride morphology in the big grain and small grains are same. All these results show that the boron addition does not influence the solidification process, but promote the $\beta \rightarrow \alpha$ transformation, so still grain refined lamella can be gained at last.

Key words: γ -TiAl based alloy; boride; grain refinement; $L \rightarrow \beta$ transformation; $\beta \rightarrow \alpha$ transformation

γ -TiAl 基合金具有质量轻、高温强度高、抗蠕变性能好等突出优点而越来越受到重视, 成为一些关键高温部件, 如汽车发动机排气阀和飞机发动机叶片等的候选材料^[1], 并在近年得到了迅速发展。 γ -TiAl 基合金具有 4 种组织形态: 全片层组织、近

片层组织、双态组织和近 γ 组织。在这 4 种组织中, 全片层组织具有较好的高温综合性能^[2], 因而受到更多的关注。

已有的研究工作证明, 对于全片层的 γ -TiAl 基合金, 片层团(晶粒)的尺寸对于室温塑性具有至

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50371088)

作者简介: 饶光斌(1976-), 博士。

通讯作者: 柯 伟, 院士; 电话: 024-23915869; E-mail: kewei@imr.ac.cn

关重要的影响,将晶粒尺寸减小到几十微米,即可以使合金的室温力学性能得到较大的提升^[3];然而对于具有应用前景的主要全片层 γ -TiAl 基合金系,如 Ti46Al8Nb, Ti46Al2Cr2Nb 等,在铸造冷却过程中往往形成较大尺寸的晶粒(数毫米),这被认为是这类铸造合金室温塑性差的主要原因,因此近年来人们在细化此类合金的晶粒方面进行了大量的努力^[4~7]。

在 γ -TiAl 基合金中加入少量的硼元素可显著减小全片层组织的晶粒尺寸(从几毫米细化到几十微米)。然而目前对于硼元素细化晶粒的作用机制还不清楚,人们对此进行了一定的研究,并提出了数种机理。Cheng^[8]对已有的机理进行了总结,其中包括: Larson^[9]认为铸造时加入的硼化物在熔炼过程中并不能完全溶解,成为不均匀形核的核心; Inkson^[10]等推测硼化物首先从液相中析出,成为凝固的核心; Godfrey^[11]认为在结晶的过程中由于硼的加入,破碎的枝晶成为合金结晶的核心。上面几种理论均无法解释广泛报道的硼细化晶粒的“开关效应”。为了解释这种“开关”效应,Cheng^[8]分别讨论了低于和高于临界添加量的硼元素对合金结晶过程的不同影响,提出硼在不同含量时具有不同的作用机制。可以发现,前面所提及的几种机理都认为加入硼元素后会影响合金的凝固结晶过程,从而影响最终形成的全片层晶粒的尺寸,但是这些机理都存在缺陷,均不能满意地解释全部的实验现象^[12],因此有必要对硼细化 γ -TiAl 基合金晶粒的机理继续深入研究。

在本文中作者选取一种具有很好应用前景的 γ -TiAl 合金—Ti46Al8Nb 作为研究对象,通过在该合金中加入不同含量的硼,观察硼细化晶粒的作用规律,并通过研究硼化物的分布规律和凝固枝晶的形态来研究硼对晶粒细化的作用机制。

1 实验

实验所用的不同硼含量的 Ti46Al8Nb 合金通过氧化钙坩埚真空感应熔炼,用底注的方法浇注成 $d 20 \text{ mm} \times 100 \text{ mm}$ 的棒,图 1 所示是浇注模壳的示意图。为了研究硼含量对晶粒尺寸的影响规律,本实验中选择硼含量为 0%, 0.2%, 0.4%, 0.5% 和 0.7%。底注时棒上端的冷却速度比下部快。采用氧化钙坩埚熔炼与通常采用的水冷铜坩埚相比,显著的优点是可以明显地提高熔融态金属的过热度,从而大大提高精密铸造的成型率,在本实验

中,控制浇注时的过热度为 160°C 。铸态合金中的氧含量经测定约为 9×10^{-4} 。

分别从铸棒上端和下端用电火花线切割下金相样品,制备过程按普通金相样品的制备方法进行。为了能够更清楚地观察到晶粒的大小,对一些经过抛光后的样品进行了腐刻。微观组织观察等在 FEI 公司的 XL30 FEG ESEM 环境扫描电镜上进行,观察枝晶形态时用背散射电子成像。由于在凝固过程中,具有较多高熔点组分 Nb 的合金首先从液相中析出,在凝固的枝晶干上总是含有较多的重元素 Nb,因此背散射电子像中枝晶干较亮;而低熔点组分 Al 则在凝固的过程中被排出到枝晶间,最后凝固,因此背散射电子像中枝晶间较暗,从而用背反射电子像可以清楚地观察到凝固过程中枝晶的形态。

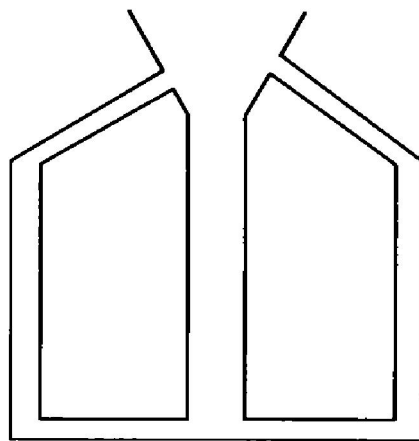


图 1 实验所用样品铸造制备时底注模壳示意图

2 结果与讨论

2.1 硼含量对 Ti46Al8Nb 合金的晶粒细化作用

图 2 所示为不同硼含量时铸棒上端(快速冷却)的晶粒大小变化。从图中可以看到,当硼含量低于 0.2% 时,没有晶粒细化作用(晶粒尺寸约 2 mm);而当硼含量高于 0.4% 时,晶粒尺寸得到细化(约 $300 \mu\text{m}$),进一步增加硼含量并不能继续降低晶粒尺寸。

图 3 所示为不同硼含量时铸棒下端(慢速冷却)的晶粒大小变化。从图 3 中可以看到,当硼含量低于 0.2% 时,没有晶粒细化作用(晶粒尺寸约 2 mm);而当硼含量高于 0.5% 时,晶粒尺寸得到完全细化(晶粒尺寸约 $300 \mu\text{m}$);在 0.4% B 时大部分晶粒得到细化,但是观察到两个明显的大晶粒(晶粒尺寸 $> 3 \text{ mm}$) (图 3(c))。同铸棒上端的规律相似,增加硼含量高于 0.5% 时并不能进一步降低晶粒尺寸。实验结果也说明硼对 γ -TiAl 合金的晶粒

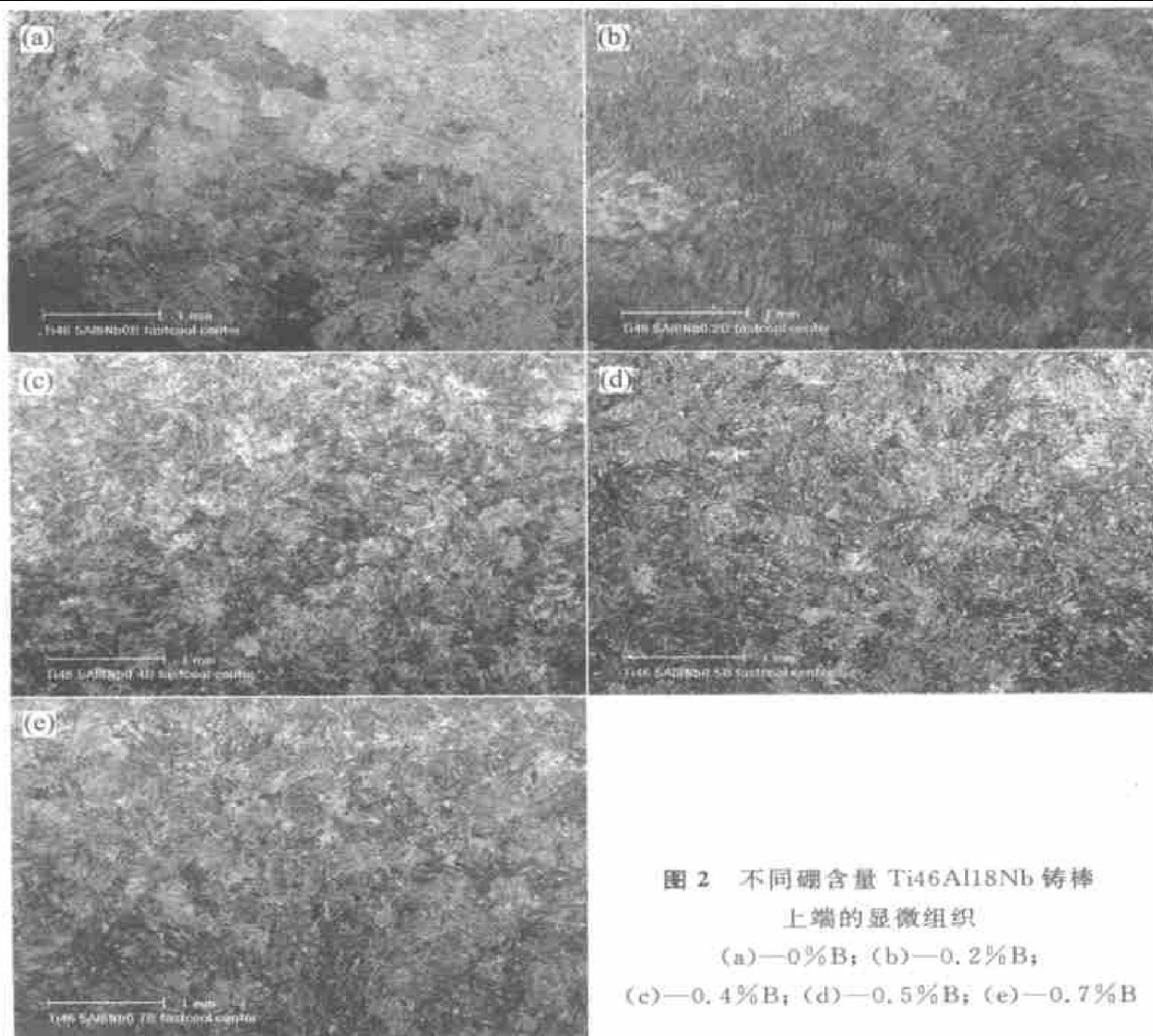


图 2 不同硼含量 Ti46Al18Nb 铸棒
上端的显微组织
(a)—0%B; (b)—0.2%B;
(c)—0.4%B; (d)—0.5%B; (e)—0.7%B

细化作用具有“开关”效应, 即: 当硼含量低于某一个临界值时, 没有明显的晶粒细化效应; 当硼含量高于该临界值时, 晶粒尺寸得到细化; 但进一步提高硼含量并不能进一步降低晶粒尺寸。从实验结果还可以看出, 快速冷却时完全细化晶粒所需的硼含量要低于慢速冷却时的含量, 使 Ti46Al18Nb 合金晶粒完全细化所需的最小硼含量为 0.5%。

2.2 不同硼含量时硼化物的形态

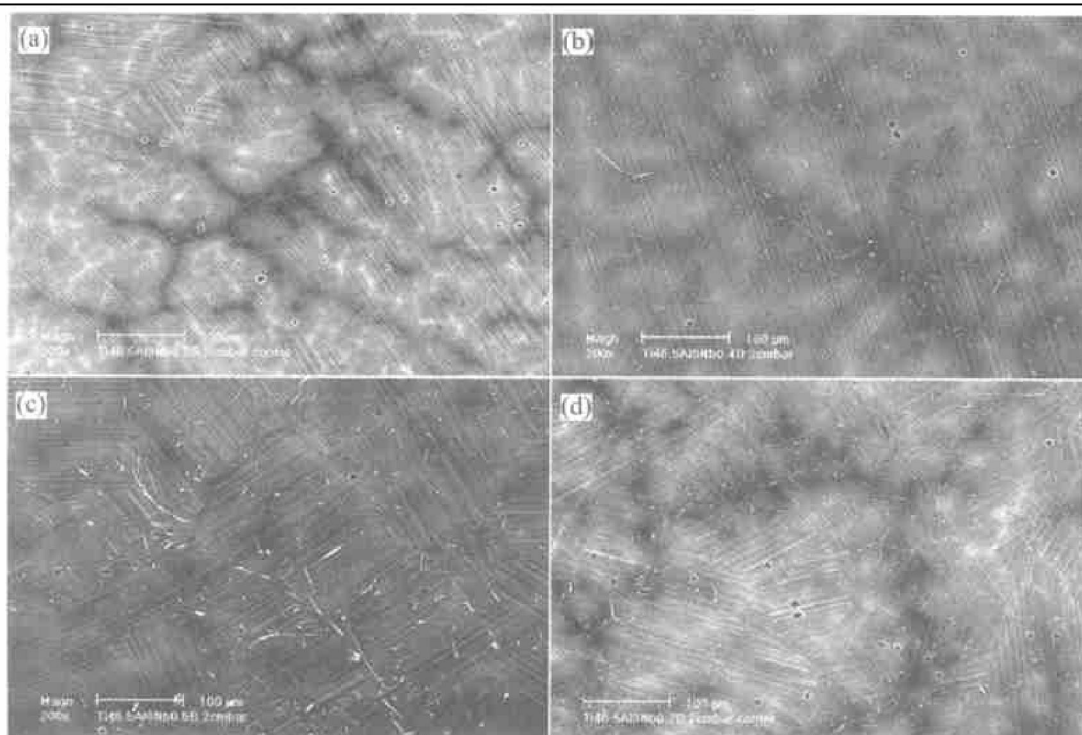
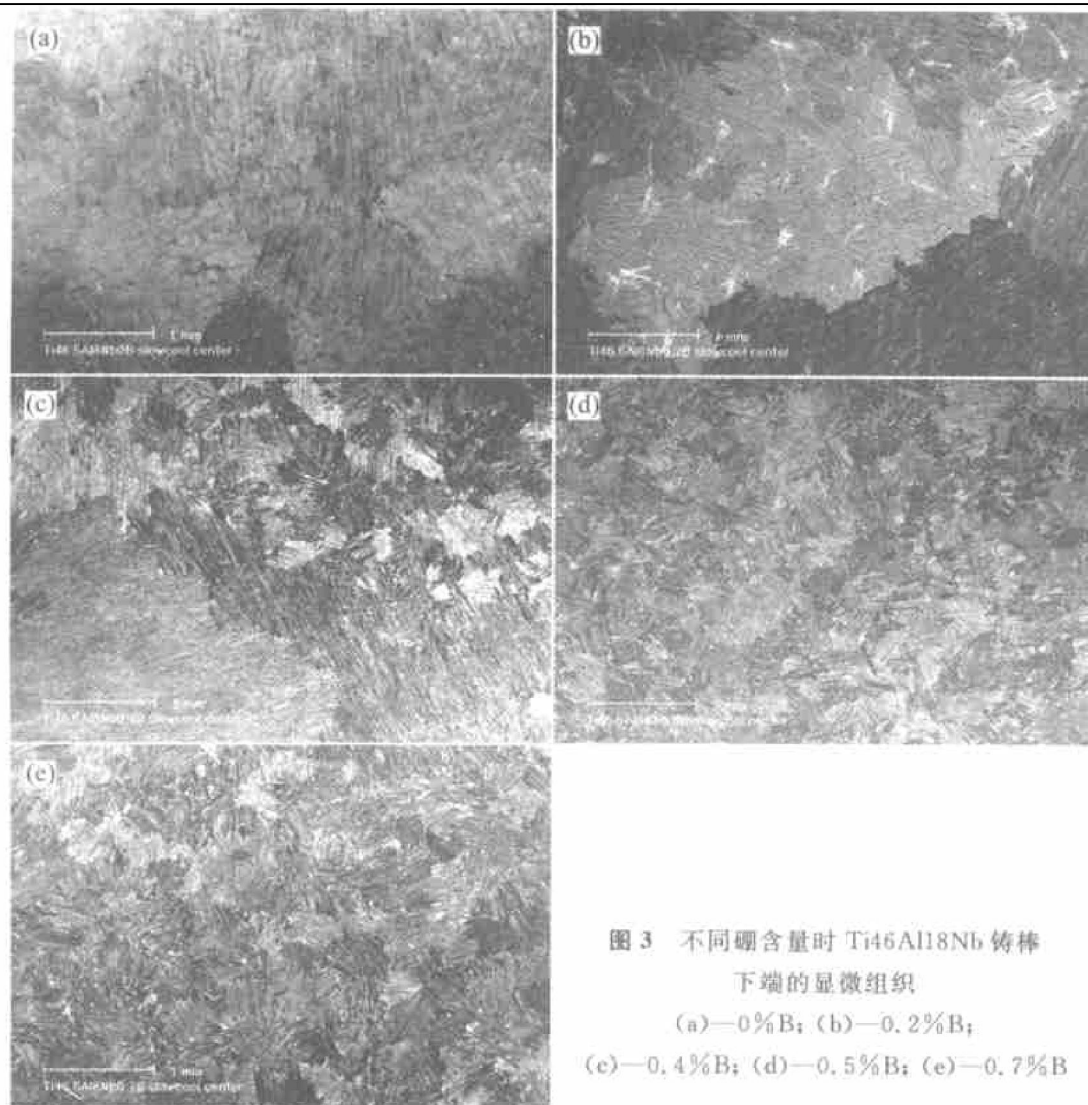
已经证明^[12], 对于 Ti-Al-Nb 合金体系, 加入硼元素形成的硼化物为 TiB。实验发现, 随着硼含量的增加, 合金中析出的硼化物量也随之增加, 而且硼化物的形态和分布会随硼含量和冷却速度不同而发生明显的变化。图 4 所示为当硼含量分别为 0.2%, 0.4%, 0.5% 和 0.7% 时在铸棒上端(快速冷却)硼化物的形态和分布。从图中可以看到, 随着硼含量的增加, 硼化物的形态由完全的枝晶间的条带状逐渐转变为条带状+少量的点状; 而在较慢的冷却速度处(铸棒下端), 随着硼含量的增加, 硼化物的

形态由枝晶间的点状逐渐转变为点状+少量的条带状(图 5), 慢速冷却时在较高的硼含量的试样中, 还可看到硼化物存在于凝固枝晶的枝晶干上(图 5(d)中箭头所示)。

硼化物存在于枝晶间, 说明在凝固过程中, 硼从液/固结晶前沿被排出到液相, 并随着枝晶的生长被推到枝晶间, 因此硼化物存在于最后凝固的枝晶间。如果硼化物存在于枝晶干, 说明硼化物可能首先从液相中析出, 并有可能成为合金凝固时不均匀形核的核心。应当注意的是, 在本实验中, 硼化物存在于枝晶干的现象只在硼含量为 0.7%, 并且冷却速度较慢时才观察到, 说明只有当硼含量高到一定的程度时硼化物才能直接在液相析出。

2.3 不同硼含量时凝固枝晶的形态

仔细观察图 5 还可以发现, 随着硼含量的增加, 枝晶形态中枝晶干与枝晶间的成分差别逐渐减小(表现在背散射电子像中枝晶干与枝晶间的亮度差别逐渐减小), 因此枝晶的特征也逐渐减弱。尽



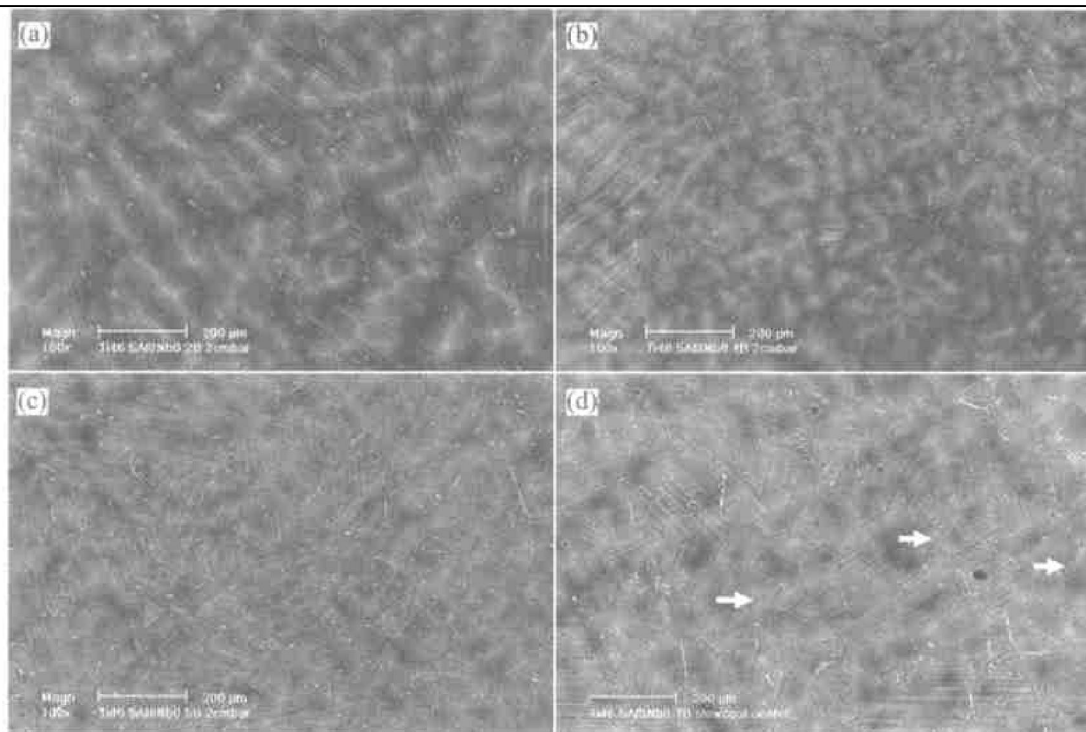


图 5 硼含量分别为 0.2% (a)、0.4% (b)、0.5% (c) 和 0.7% (d) 时铸棒下端硼化物的形态和分布

管晶粒的尺寸可相差一个数量级,不同硼含量下的二次枝晶间距却没有明显的变化,均为约 100 μm 。这一实验现象说明不同的硼添加量并没有明显地影响到合金凝固过程中的枝晶生长过程,也即没有明显地影响液/固凝固前沿的成分过冷的大小。

上面的实验结果暗示不同硼添加量改变晶粒尺寸的作用不是来自于影响合金的凝固过程。为了进一步证明这一结论,作者仔细研究了硼含量为0.4%时铸棒下端晶粒被部分细化的情况下不同尺寸晶粒的显微组织。

为了能更清楚地观察晶粒,对经过机械抛光后的样品进行了腐刻,用扫描电镜的二次电子成像来观察晶粒的大小和形态,同时为了研究不同尺寸晶粒中枝晶的形态,在二次电子像观察晶粒大小的同一视场用背反射电子成像,选取适当的成像条件,可以观察到不同晶粒中的枝晶的形态。图 6(a)所示为部分细化了的晶粒的组织,在照片的左下方为一个大晶粒(晶粒尺寸 3 mm),右上方为晶粒得到细化的小的片层团。用背散射电子成像观察该区域中的枝晶形态,如图 6(b)所示,从图中可以清楚地看到,左下角的大晶粒与右上角的一组小晶粒来自于同一个枝晶,也就是说来自于同一个 β 晶粒,在这个 β 晶粒的不同位置,部分分解成为小的全片层晶粒,部分则由于在 $\beta \rightarrow \alpha$ 相变中形成了一个大的 α 晶粒而最终得到较大晶粒的全片层组织。

为了进一步观察不同大小晶粒之间枝晶形态的差别,对图 6(a) 中的方框区域进行放大观察,图 6

(c)和图 6(d)所示分别为方框区域的晶粒形态和枝晶形态。可以看到,细小晶粒与大晶粒中的枝晶形态基本没有区别,说明最终形成的片层团的尺寸与凝固过程中产生的枝晶的形态没有直接的关系,即:晶粒细化的作用不是由于凝固过程中枝晶形态发生了变化。从上面的实验结果可以得出结论:硼元素对 Ti46Al8Nb 合金晶粒细化的作用不是通过改变凝固过程来实现的。

仔细观察图 3(b), 可以发现在图中的一个大晶粒内, 也有许多小晶粒的“痕迹”, 说明在这个晶粒内也产生了一些小的 α 晶粒, 最后分解为细小的片层组织。但是这种细小晶粒与当硼含量在 0.5% 以上时的细小晶粒有明显的差别, 这些“细小”晶粒之间的位向差较小, 因此这些“小晶粒”有着相近的图像衬度, 它们与周围另一些大晶粒之间则有着明显的衬度差别。考虑到 $\beta \rightarrow \alpha$ 相变具有一定的位向关系 ($\{\bar{1}10\}_{\beta} // (0001)_{\alpha}$, $\langle 111 \rangle_{\beta} // \langle 11\bar{2}0 \rangle_{\alpha}$), 因此这些具有很小位向差的小晶粒应当属于 $\beta \rightarrow \alpha$ 相变产生的同一个 α 晶粒, 只是在这个大的 α 晶粒内存在一些小角晶界。产生这些小角度晶界说明在 $\beta \rightarrow \alpha$ 相变过程中一个 β 晶粒存在产生多个 α 晶粒的趋势, 只是这种转变进行得不完全。这种实验现象在不含硼的合金中也可以观察到。添加硼的作用可能是在一定程度上使 β 向多个 α 晶粒的相转变进行得更完全, 因此硼对晶粒细化的作用可能是影响了 $\beta \rightarrow \alpha$ 固态相变而产生的。

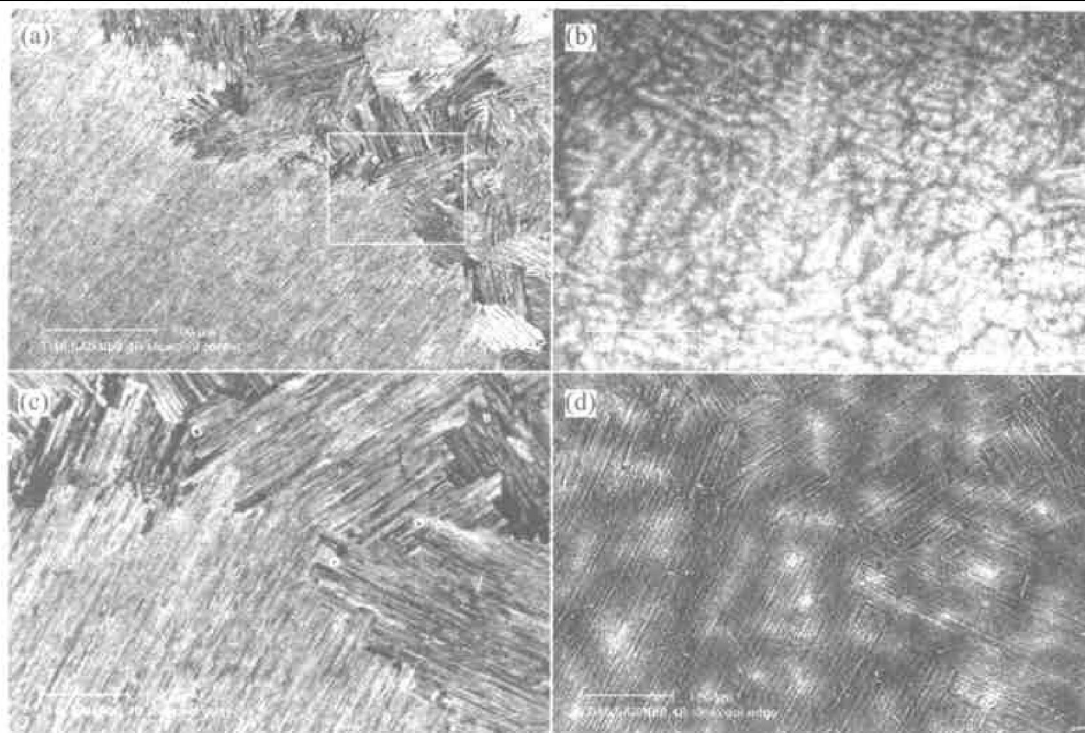


图 6 Ti46Al8Nb0.4B 部分细化晶粒中大晶粒与周围小晶粒枝晶形态的比较
(a) 二次电子像; (b) 背散射电子像; (c) 一晶粒形态; (d) 一枝晶形态

在本研究中, 还对 Ti46Al8Nb0.4B 晶粒部分细化时大晶粒与小晶粒中硼化物的形态和分布进行了研究, 以澄清是否由于在大小晶粒中的硼化物的形态和分布不同导致了最终全片层晶粒度的变化。图 7(a) 和 (b) 所示分别是大晶粒和小晶粒中的硼化物的形态和分布, 在两种尺寸的晶粒中, 硼化物均

是主要呈点状分布于凝固的枝晶间, 而且硼化物的数量也基本相同, 也就是说, 在 Ti46Al8Nb0.4B 大晶粒与小晶粒中的硼化物的分布和形态基本相同, 这一实验现象也说明了硼对晶粒的细化不是通过作为一种沉淀相来起作用。

3 结论

1) 硼元素细化 γ -TiAl 基合金晶粒具有“开关效应”, 在本实验条件下, 要使 Ti46Al8Nb 合金的晶粒得到完全细化, 所需的硼含量至少为 0.5%。

2) 在快速冷却的条件下使 Ti46Al8Nb 合金晶粒完全细化所需的最小硼含量比慢速冷却时的少。

3) 硼化物在 Ti46Al8Nb 合金中的析出存在两种方式: 当硼含量较低、冷却速度较快时, 硼化物主要存在于枝晶间, 说明凝固过程中硼被排出到液相, 在 β 枝晶间最后形成硼化物; 当硼含量较高、冷却速度较慢时, 硼化物可存在于枝晶干上。

4) 不同硼含量时 Ti46Al8Nb 合金的枝晶形态相似, 并且细化了的晶粒与未细化的晶粒可以来自于同一个 β 晶粒, 说明硼对 Ti46Al8Nb 合金的晶粒细化作用不是通过影响合金的凝固过程, 而是通过影响 $\beta \rightarrow \alpha$ 固态相变过程来实现的。

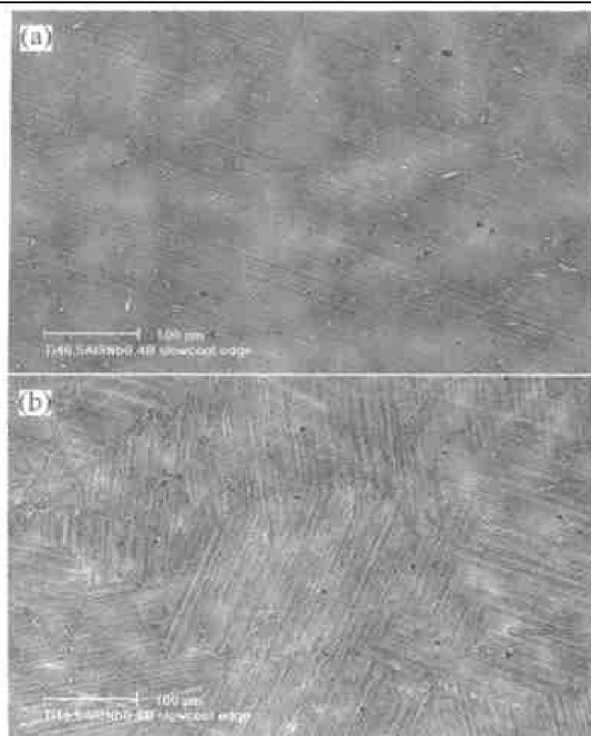


图 7 Ti46Al8Nb0.4B 合金中大晶粒(a) 与小晶粒(b) 中硼化物的形态和分布

参考文献

- [1] Kim Y W. Microstructural evolution and mechanical properties of a forged gamma titanium aluminide alloy [J]. *Acta Metall*, 1992, 40: 1121 - 1134.
- [2] 陈国良, 林均品. 有序金属间化合物结构材料物理金属学基础[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1999.
- [3] Hu D. Effect of boron addition in tensile ductility of lamellar TiAl alloys[J], *Intermetallics*, 2002, 10: 851 - 858.
- [4] YANG Jie, Wang J N, WANG Yong, et al. Refining grain size of a TiAl alloy by cyclic heat treatment through discontinuous coarsening[J]. *Intermetallics*, 2003, 11: 971 - 974.
- [5] Usta M, Wolfe H, Duquette D J, et al. Thermo-mechanical grain refinement in gamma(γ) based TiAl intermetallics[J]. *Materials Science and Engineering*, 2003, A359: 168 - 177.
- [6] Hu D, Botten R R. Phase transformation in some TiAl based alloys[J]. *Intermetallics*, 2002, 10: 701 - 715.
- [7] Novoselova T, Malinov S, Sha W. Experimental study of the effects of heat treatment on microstructure and grain size of a gamma TiAl alloy [J]. *Intermetallics*, 2003, 11: 491 - 499.
- [8] Cheng T T. The mechanism of grain refinement in TiAl alloys by boron addition —an alternative hypothesis[J]. *Intermetallics*, 2000, 8: 29 - 37.
- [9] Larson D E, Kampe S L, Christodoulou L. Effect of TiB₂ volume fraction on the microstructure of a cast near gamma titanium aluminide alloy[A]. *MRS Symp Proc* [C]. 1990. 194, 285 - 292.
- [10] Inkson B J, Boothroyd C B, Humphreys C J. Boron segregation in a (Fe, F, B) TiAl based alloy[J]. *J De Physique IV*, 1993, 3: 397 - 402.
- [11] Godfrey A B. Grain Refinement of a Gamma-based Titanium Aluminide Using Microalloy Addition[D]. The University of Birmingham, 1996.
- [12] Hu D. Effect of composition on grain refinement on TiAl based alloys[J]. *Intermetallics*, 2001, 9: 1037 - 1043.

(编辑 杨 兵)