

$\gamma + \alpha_2$ 双相 TiAl 合金具有高温强度高, 比重轻, 抗氧化性和抗烧蚀性好等优点, 有望成为新型高温轻质结构材料。目前 TiAl 合金未得到广泛应用的主要原因之一就是它的室温脆性, 而且, 室温脆性的改善和其它性能往往不能兼顾。具有全片层(FL)或近全片层(NL)组织的 TiAl 合金的断裂韧性和高温抗蠕变性能较好, 但其室温塑性很低, 其原因是 FL 或 NL 组织往往较粗大。但是, 若设法细化 FL 或 NL 组织, 可望在保持其较高的断裂韧性和蠕变抗力的同时, 改善其室温塑性。TiAl 合金显微组织控制的手段除制备工艺、热机械加工和热处理工艺外, 还包括合金化^[1]。Larsen^[2] 和 London^[3] 等人发现, 添加微量(0.5% ~ 0.8%, 摩尔分数)硼能非常有效地细化铸造 TiAl 合金的显微组织, 从而提高其强度和塑性。但目前对添硼 TiAl 合金力学性能的研究多局限于铸造合金, 对变形 TiAl 合金的力学性能受硼合

金化的影响研究得不多。

另一方面, 虽然 Kim^[4], Shih^[5] 和 Kumpfert^[6] 等人的研究结果都表明, 复相(DP)组织 TiAl 合金的力学性能对应变速率敏感, 但对 FL 或 NL 组织 TiAl 合金(特别是添加硼)力学性能的应变速率敏感性也研究得较少。本文以形变 Ti-47Al-2Mn-2Nb 合金为对象, 研究了微量硼和应变速率对室温力学性能的影响。

1 实验方法

研究的两种合金由真空熔炼制得, 其设计化学成分分别为 Ti-47% Al-2% Mn-2% Nb(均为摩尔分数, 记作 TiAlMnNb)和 Ti-46.5% Al-2% Mn-2% Nb-1% B(均为摩尔分数, 记作 TiAlMnNbB), TiAlMnNbB 中的 TiB₂ 先通过 XD 技术, 在母合金中原位形成后在熔炼时随

母合金加入。两种合金都经热机械加工和热处理。用湿法化学分析和电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)方法分析得到的实际化学成分(表1)和设计成分符合得较好。

对两种合金的原始组织进行金相观察和透射电子显微(TEM)分析。金相样品最终由电解抛光而成,电解抛光液配方为:6%高氯酸+35%正丁醇+59%甲醇(均为体积分数,下同),温度 $-50\sim -60\text{ }^{\circ}\text{C}$,电压 $40\sim 50\text{ V}$ 。金相腐蚀液配方为2.5%硝酸+2.5%氢氟酸+95%水。TEM样品制备方法如下:用钼丝线切割机在未经拉伸的原始材料上割取尺寸为 $d3.0\text{ mm}\times 0.3\text{ mm}$ 的薄圆片,用金相砂纸减薄至约0.1 mm厚后,用双喷电解抛光方法进行最终减薄。双喷液的配方为5%高氯酸+35%正丁醇+60%甲醇,电压17 V,温度 $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。金相观测在Neophot-II型光学金相显微镜上进行。TEM观测在EM430型透射电子显微镜上进行,加速电压为250 kV。

采用板状拉伸试样,其标距部分尺寸为 $15.0\text{ mm}\times 3.5\text{ mm}\times 1.8\text{ mm}$ 。试样先进行线切割,其表面全部用金相砂纸磨光后,再经电解抛光,以消除表面损伤和缺陷。电解抛光的条件和金相样品的电解抛光条件相同。

拉伸试验在岛津AG-100kNA型材料试验机上进行。温度为室温(285 K)。夹头移动速度分别为0.009, 0.09, 0.9, 9和90 mm/min;相应的初始应变速率分别为 10^{-5} , 10^{-4} , 10^{-3} , 10^{-2} 和 10^{-1} s^{-1} 。用S520型扫描电镜观察拉伸试样断口形貌,加速电压为20 kV。

2 实验结果

图1为研究的两种合金的原始金相组织。

由图可见,两种合金都具有NL组织,层片团呈等轴状,1.0(摩尔分数)%硼合金化后,层片团尺寸显著降低,大约由 $500\text{ }\mu\text{m}$ 下降至 $90\text{ }\mu\text{m}$ 。

图2为在TEM下观察到的两种合金的 γ/α_2 层片形貌。不同视域下测量结果表明,两种合金 γ 层片厚度分布范围差别不大,都在 $0.03\sim 1.25\text{ }\mu\text{m}$ 之间; α_2 层片厚度分布范围差别也不大,在 $0.01\sim 0.15\text{ }\mu\text{m}$ 之间。

图3(a),(b)和(c)分别为室温和不同应变速率($\dot{\epsilon}$)下两种合金的屈服强度($\sigma_{0.2}$),抗拉强度(σ_b)和延伸率(δ)。在同一应变速率下,TiAlMnNbB合金的 $\sigma_{0.2}$ 和 σ_b 明显高于TiAlMnNb合金, δ 稍高于后者。另一方面,随着 $\dot{\epsilon}$ 的升高,两种合金的强度都随之上升。但延伸率变化未表现出明显的规律,在 $10^{-5}\sim 10^{-3}\text{ s}^{-1}$ 范围内,TiAlMnNb合金的 δ 随 $\dot{\epsilon}$ 波动,TiAlMnNbB合金的 δ 随 $\dot{\epsilon}$ 的增加而略有上升;但在 $10^{-3}\sim 10^{-2}\text{ s}^{-1}$ 之间,两种合金的 δ 都明显降低;在 $10^{-2}\sim 10^{-1}\text{ s}^{-1}$ 之间, δ 保持在较低水平。由于合金的塑性较低,上述 δ 变化幅度很小,影响了延伸率与应变速率之间关系的研究。

图4给出两种合金在 10^{-1} 和 10^{-5} s^{-1} 应变速率下的室温拉伸断口形貌。从中可见,两种合金在不同应变速率下的断口形貌无明显不同:都以穿晶解理为主,包括穿层解理和沿层片界面开裂,局部区域伴有沿晶开裂。

3 分析与讨论

3.1 微量硼对变形TiAl合金室温强度的影响

表1 两种合金的实际化学成分

Table 1 Chemical composition of two investigated alloys

Element		Ti	Al	Mn	Nb	B	TiB ₂
TiAlMnNb alloy	w / % (x %)	59.880(48.830)	32.450(47.070)	2.980(2.120)	4.690(1.980)	- (-)	- (-)
TiAlMnNbB alloy	w / % (y %)	60.000	32.160	2.920(99.200)	4.630	0.287(-)	0.924(0.800)
Matrix of TiAlMnNbB	w / % (x / %)	59.920(48.860)	32.460(47.080)	2.950(2.100)	4.670(1.970)	- (-)	- (-)

Pu^[7]利用粒子射线显迹术(Particle Tracking Autoradiography, PTA)研究发现,硼在变形 TiAl 合金中的分布方式有 3 种: (1) 固溶入

基体(γ 相), (2) 以 TiB₂ 形式析出, (3) 偏聚在晶界。其中 TiB₂ 和偏聚在晶界的硼细化了晶粒。相应地,微量硼对 TiAl 合金室温力学性

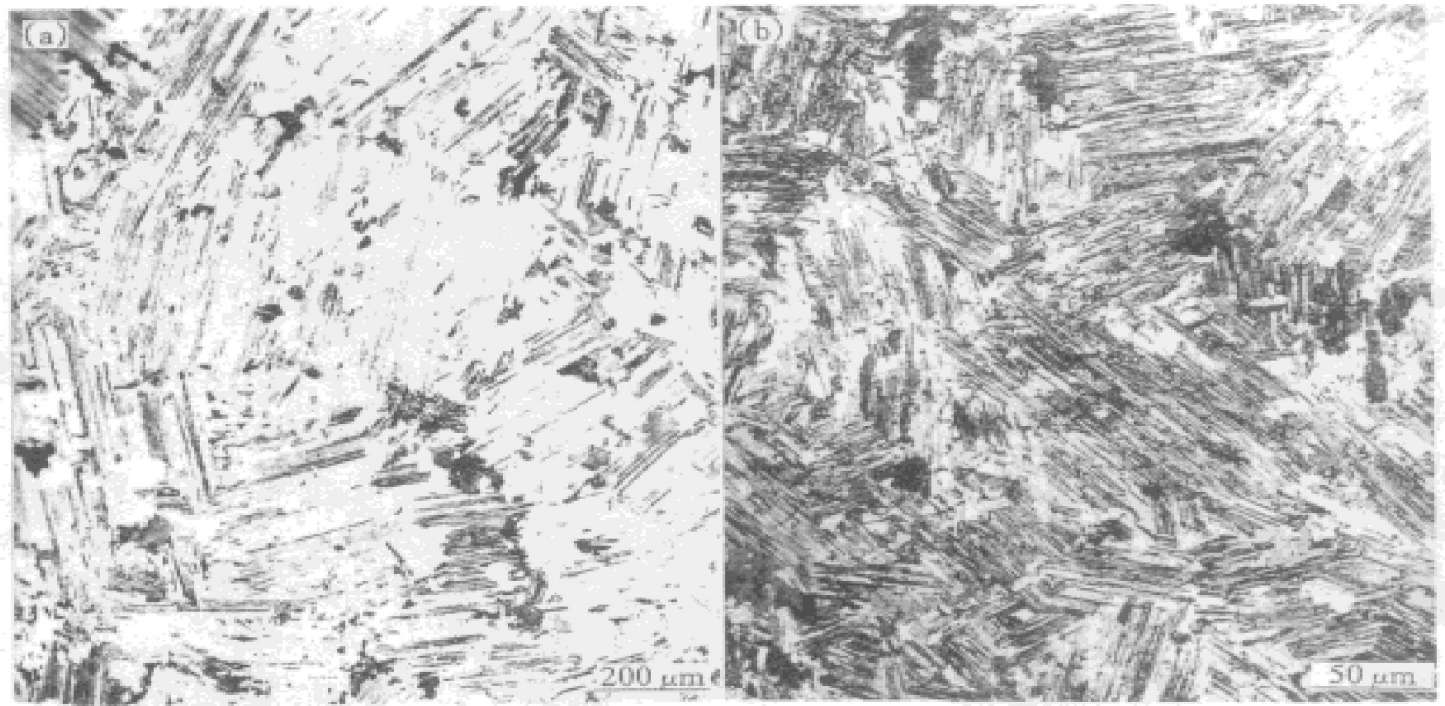


图 1 TiAlMnNb(a) 和 TiAlMnNbB(b) 的原始金相组织

Fig. 1 Optical micrographs of initial microstructure of TiAlMnNb (a) and TiAlMnNbB (b)

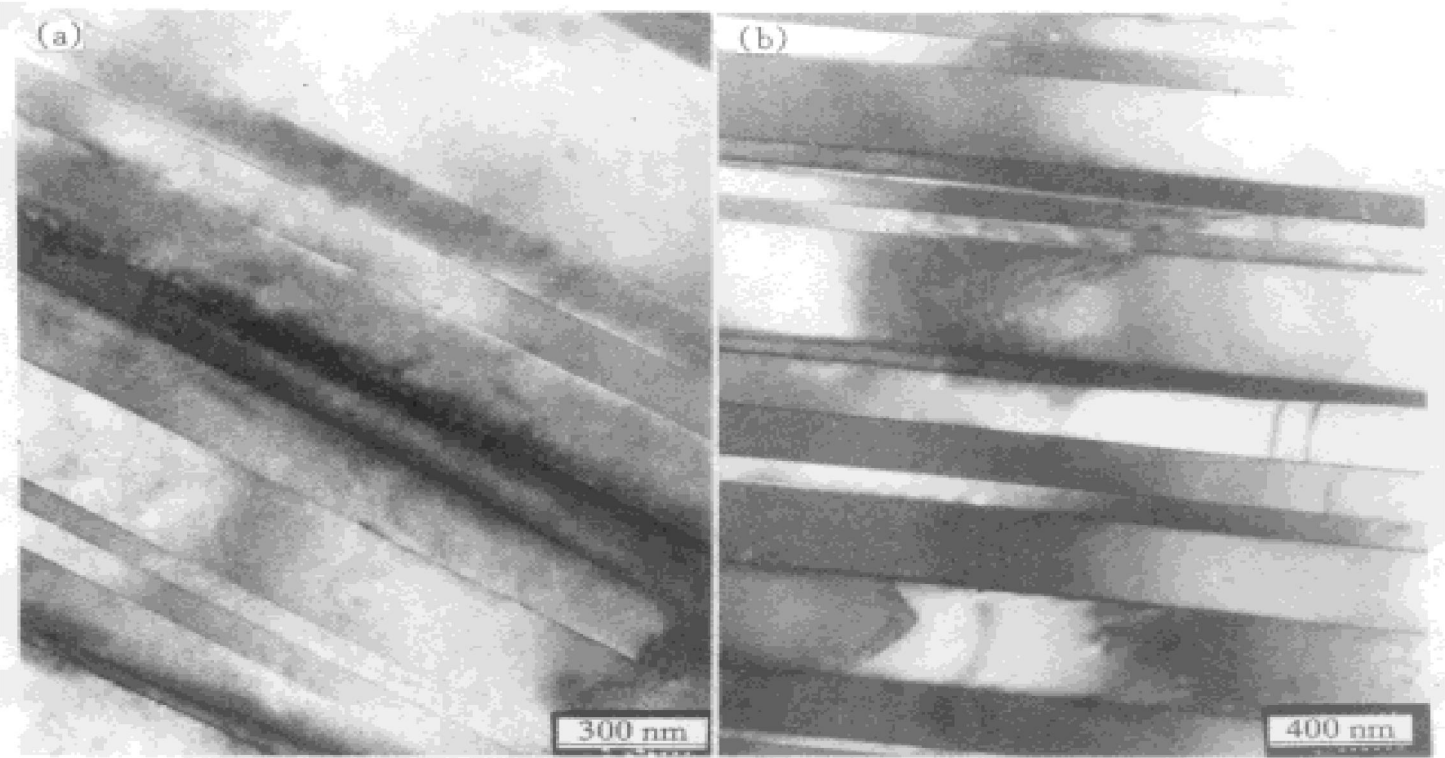


图 2 TiAlMnNb(a) 和 TiAlMnNbB(b) 的原始组织 TEM 像

Fig. 2 TEM initial microstructures of TiAlMnNb (a) and TiAlMnNbB (b)

能的影响可能通过以下3种机制: (1) 固溶强化, (2) 析出的 TiB_2 微粒产生弥散强化效应, (3) 细化晶粒。因 TiB_2 在 TiAlMnNbB 中含量极低(仅为 0.8% (体积分数)), 其弥散强化作用可以忽略^[2, 8]。

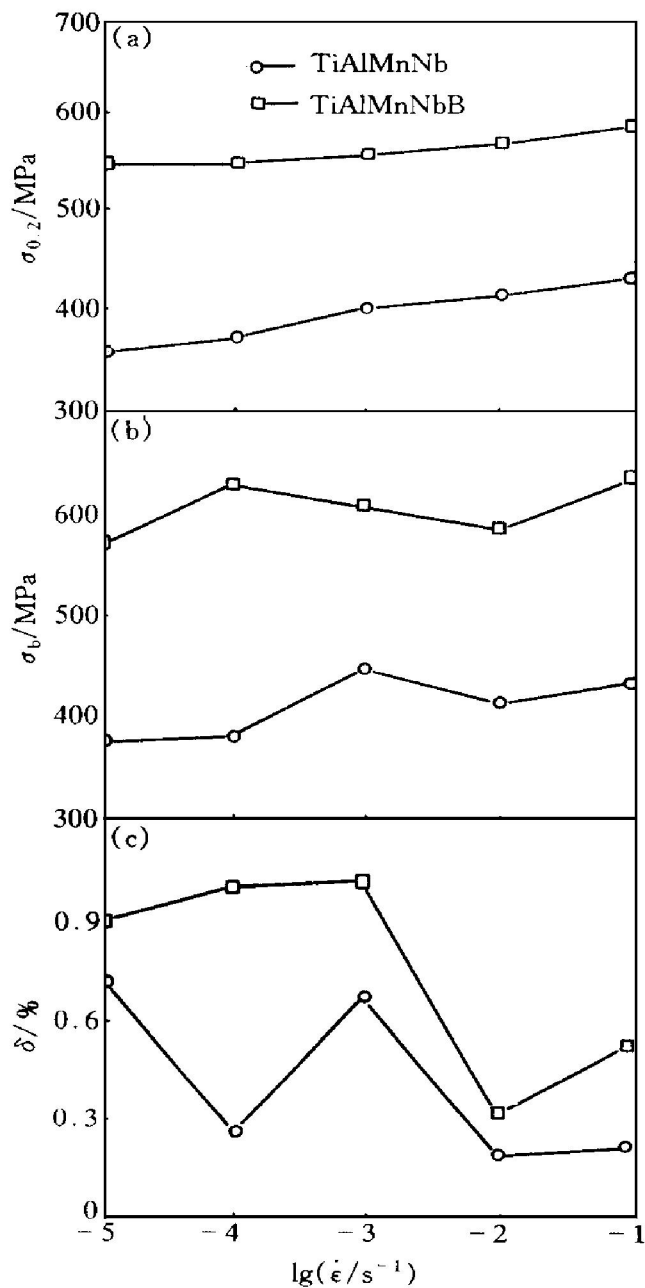


图3 室温和不同应变速率下两种合金的力学性能

Fig. 3 Mechanical properties of two alloys at room temperature and different strain rates

(a) — $\sigma_{0.2}$; (b) — σ_b ; (c) — δ

对硼固溶强化 TiAl 合金的效果尚未有人定量研究过。它在很大程度上取决于硼在 γ 相中的固溶度。Guillard 等人^[9]的研究结果表明, 室温下 B 在和本文研究的 TiAlMnNb 合金成

分非常接近的 Ti-48Al-2Mn-2Nb 中的固溶度仅为 0.01% (~ 0.035% (摩尔分数))。由于固溶度极小, 硼固溶强化 TiAl 合金的作用不会太大。Kampe 等人的工作也间接地表明了这一点(见文献[8]中的 Table V)。

硼细化铸态 TiAl 合金的显微组织, 从而提高 TiAl 合金强度的作用, 已得到确认^[1-3, 8, 9]。硼细化 TiAl 合金铸态组织的原因被认为是 TiB_2 颗粒在合金凝固过程中为固相的形核提供了大量核心^[1, 8, 9]。由于必须提供足够多的 TiB_2 颗粒^[1, 8, 9], 故只有硼含量超过一定量(0.8% (摩尔分数))后, 其细化组织的作用才能完全表现出来。在铸态 TiAl 合金组织中, TiB_2 有时也和其他相一起, 以细小条带状出现^[9, 10]。Kim 认为, 变形组织热处理时 TiB_2 颗粒或条带状物阻止 α 晶粒长大, 在随后冷却中由 α 晶粒转变而成的 γ/α_2 层片团^[1]。图 1 和 2 表明, 硼细化 TiAlMnNbB 合金主要通过细化层片团尺寸, 对 γ 或 α_2 层片厚度降低作用不大。

Liu 等人^[11]最近提出, FL 组织变形 TiAl 合金的延伸率强烈依赖于层片团尺寸, 而强度主要依赖于层片间距。但本文结果未反映出该趋势: TiAlMnNb 和 TiAlMnNbB 层片团尺寸相差很大(图 1), 室温延伸率却差别不大(图 3(c)); 两种合金层片间距差别不大(图 2), 室温强度却相差将近一半(图 3(a), (b))。这说明, 层片团尺寸也控制 TiAl 合金的强度。其实, Liu 等人的观点和 Kim 等人总结的经验规律也不相符。Kim 发现, 具有 FL 组织的 TiAl 合金的强度比 DP 组织更强烈地依赖于晶粒尺寸, FL 组织屈服强度的 Hall-Petch 系数为 $4\sim 5 \text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, 大大高于 DP 组织的 Hall-Petch 系数 $1.0\sim 1.2 \text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ^[1]。

3.2 微量硼对变形 TiAl 合金室温塑性的影响

Aoki 和 Izumi^[12]发现, 在多晶 Ni_3Al 中添加微量硼能抑制其沿晶断裂倾向, 使断裂方式由沿晶转向穿晶, 同时显著提高其室温塑性。可惜的是, 类似效应并未在 TiAl 合金中出现(图 3(c) 和图 4)。其原因在于多晶 Ni_3Al 和

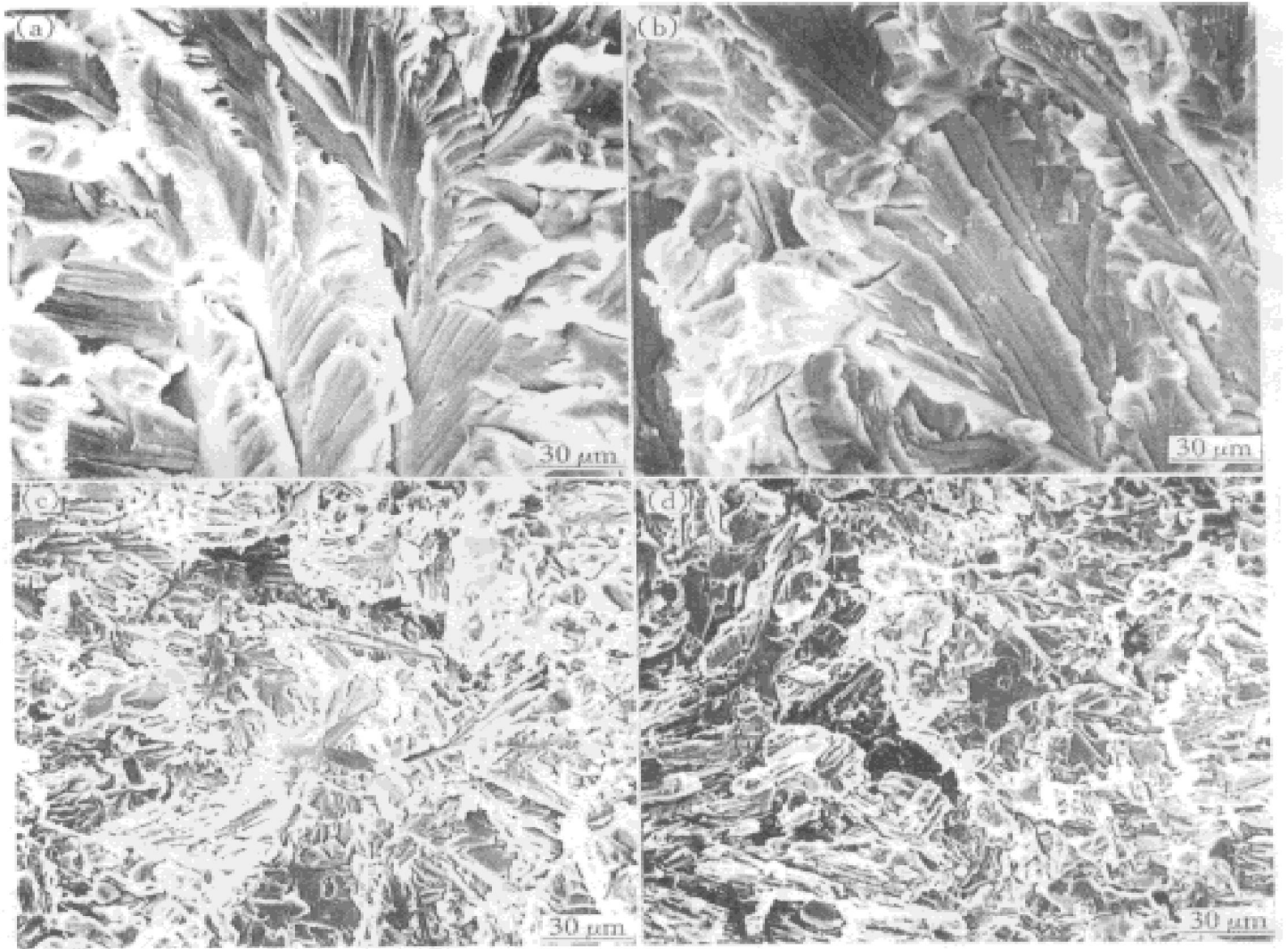


图4 TiAlMnNb 和 TiAlMnNbB 合金在室温和 10^{-5}s^{-1} , 10^{-1}s^{-1} 应变速率下的断口形貌

Fig. 4 Fractographs of TiAlMnNb and TiAlMnNbB alloys at room temperature and strain rates of 10^{-5}s^{-1} and 10^{-1}s^{-1}

(a) —TiAlMnNb, 10^{-5}s^{-1} ; (b) —TiAlMnNb, 10^{-1}s^{-1} ;

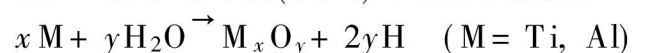
(c) —TiAlMnNbB, 10^{-5}s^{-1} ; (d) —TiAlMnNbB, 10^{-1}s^{-1}

TiAl 合金室温脆性的主要原因不同。

多晶 Ni_3Al 室温脆性的主要原因被认为是晶界脆。微量硼在多晶 Ni_3Al 中强烈地偏聚在晶界, 通过增强晶界的结合强度, 抑制环境脆等机制改善其室温塑性, 同时也改变其室温断裂方式^[13]。虽然硼在变形 TiAl 合金中也偏聚在晶界^[7], 但 TiAl 合金室温脆性的主要原因不是晶界结合强度低, 也不是环境效应, 而是其位错可动性差, 故硼在晶界偏聚对克服 TiAl 合金室温脆性的作用不大。看来硼的添入也未提高 TiAl 合金中的位错可动性, 它对 TiAl 合金塑性的有限改善主要通过细化组织起作用。

3.3 环境因素对 TiAl 合金室温塑性的影响

图 3(c) 显示, 在 $10^{-5} \sim 10^{-1}\text{s}^{-1}$ 应变速率范围内, 两种合金室温延伸率都不超过 1.0%, 呈现脆性。对 TiAl 合金的静态室温脆性有多种解释, 位错可动性低^[14], Ti—Ti 键和 Ti—Al 键具有方向性^[15], γ/γ 和 γ/α_2 界面结合强度低^[16], 都被认为是导致 TiAl 合金静态室温脆性的原因。此外, Liu 和 Kim^[17] 还认为, 环境因素也导致 TiAl 合金室温脆性。按照他们的观点, TiAl 合金的环境脆性是由试样表面的 Ti 或 Al 原子与环境(大气)中的水汽发生



反应生成的原子氢通过扩散渗至裂纹尖端,促进裂纹扩展造成的,其实质是环境氢脆。环境氢脆效应受原子氢的生成或扩散速率制约,提高应变速率,即提高裂纹扩展速率,可能使原子氢的生成或扩散跟不上裂纹扩展,从而抑制环境氢脆。因此,如果环境效应是TiAl合金室温脆性的主要原因,当应变速率由 10^{-5}s^{-1} 升至 10^{-1}s^{-1} 后,室温延伸率应有明显提高。(如FeAl合金中的情况^[18])。但试验结果是,两种合金的室温延伸率未见明显提高(图3(c)),断裂方式也未出现明显的变化(图4)。细见正功等^[19]对具有等轴,DP,FL和NL组织的形变Ti-48.5Al和Ti-49.9Al的研究结果也表明,室温塑性和断裂方式对应变速率和气氛(大气和真空)都不敏感。这说明,不论TiAl合金是否添硼,环境效应都不是其静态室温脆性的主要原因。

4 结论

(1) 在形变Ti-47Al-2Mn-2Nb合金中添加约1.0(摩尔分数)%的硼就能显著提高其室温强度,并在一定程度上改善室温塑性,其主要原因是硼合金化细化了显微组织。

(2) 随着应变速率的增加,TiAlMnNb和TiAlMnNbB合金的室温屈服强度和抗拉强度单调上升;而延伸率未表现出明显的变化规律。

(3) 微量硼合金化和应变速率对变形TiAl合金室温断裂方式无明显影响:都是以穿晶解理(包括穿层解理和沿层片界面开裂)为主,局部区域伴有沿晶开裂。

(4) 环境因素不是添硼和未添硼变形TiAl合金室温脆性的主要原因。

致谢

本文透射电镜工作得到复旦大学国家微分析中心资助和陈一副教授的大力帮助,谨表谢意!

REFERENCES

- 1 Kim Y-W. In: Kim Y-W, Wagner R and Yamaguchi M eds. TMS, Gamma Titanium Aluminides, Warrendale, PA, 1995: 637.
- 2 Larsen D E, Kampe S Jr and Christodoulou L. In: Anton D L, Martin P L, Miracle D B *et al* eds. Intermetallic Matrix Composites, Mater Res Soc Proc, Pittsburgh, PA, 1990, 194: 285.
- 3 London B, Larsen D E, Wheeler D A *et al*. In: Darolia R, Lewandowski J J, Liu C T *et al* eds. Structural Intermetallics, TMS, Warrendale, PA, 1993: 151.
- 4 Kim Y-W and Dimiduk D M. In: Baker I, Darolia R, Whittenberger J D *et al* eds. High Temperature Ordered Intermetallic Alloys. Mater Res Soc Symp Proc. 1993: 288, 671.
- 5 Shih D S, Schwartz D S and O'Neal J E. In: Kim Y-W and Boyer R R eds. Microstructure/Property Relationships in Titanium Aluminides Alloys, TMS, Warrendale, PA, 1990: 105.
- 6 Kumpfert J, Kim Y-W and Dimiduk D M. Mater Sci Eng A, 1995, 192/193: 465.
- 7 Pu Z and Wu K-H. Script Mater, 1996, 34(1): 169.
- 8 Kampe S L, Sadler P, Christodoulou L *et al*. Metall Trans A, 1994, 25(11): 2181.
- 9 Guillard S and Rack H J. Mater Sci Eng A, 1994, 183: 181.
- 10 Godfrey A B and Loretto M H. Intermetallics, 1996, 4: 47.
- 11 Liu C T, Schneibel J H, Maziasz P J *et al*. Intermetallics, 1996, 4: 429.
- 12 Aoki K and Izumi O I. Trans JIM, 1978, 19: 203.
- 13 Liu C T and Kumar K S. Journal of Metals, 1993, 45(5): 38.
- 14 Schechtman D, Blackburn M J and Lipsitt H A. Metall Trans A, 1974, 5: 1373.
- 15 Yoo M H and Liu C T. ISIJ Int, 1989, 31: 1049.
- 16 Kim Y-W. Acta Metall Mater, 1992, 40: 1121.
- 17 Liu C T and Kim Y-W. Script Metall, 1992, 27(5): 599.
- 18 Liu C T and George E P. Script Metall, 1990, 24: 1285.

19 Masanori H and Takashi M. J Japan Inst Metals,

(in Japanese), 1995, 59(11): 1192.

EFFECTS OF TRACE BORON ADDITION AND STRAIN RATE ON ROOM-TEMPERATURE MECHANICAL PROPERTIES OF WROUGHT TiAl ALLOY

Wang Yu, Lin Dongliang (T. L. Lin) and Chi C Law[†]*Department of Materials Science,**The Open Laboratory of Education Ministry for High-Temperature Materials and Tests,**Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200030, P. R. China*[†] *Materials and Mechanics Engineering, United Technologies Company-Pratt & Whitney,
400 Main Street, East Hartford, CT 06108, U. S. A.*

ABSTRACT Wrought Ti-47Al-2Mn-2Nb alloy was chosen to investigate the effects of trace (1.0%, mole fraction) boron addition and the strain rate on tensile properties of TiAl alloy at room temperature. It was found that the addition of boron effectively refines grains in the alloy, increases its strength and improves its ductility; on the other hand, the strengths of the two alloys, doped or undoped with boron, increase with the strain rate while tensile ductility is not so much sensitive to the strain rate as the strength; moreover, neither microalloying with boron nor a change in the strain rate from 10^{-5} to 10^{-1} s^{-1} produces an obvious change in fractography at room temperature.

Key words intermetallics titanium aluminide tensile properties strain rate boron

(编辑 黄劲松)