

Ti₃Al+ TiAl 片层组织的不连续粗化转变^①

汪小平 郑运荣

(北京航空材料研究院, 北京 100095)

摘 要 为细化铸造 TiAl 基合金的显微组织, 将成分为 Ti-44.9Al 和 Ti-44.3Al-3.0Cr(摩尔分数, %) 的两种合金在略高于 TiAl 共析温度的 1150 °C 进行长时保温处理。结果表明, 保温一定时间后, 两种合金中的 Ti₃Al+ TiAl 片层组织都会发生不连续粗化转变, 这种转变的结果能在一定程度上细化合金的晶粒尺寸, 其中 Ti-44.3Al-3.0Cr 合金的晶粒细化效果更佳。进一步的研究表明, 二元 Ti-44.9Al 合金中的片层组织的不连续粗化转变近似符合最大熵增率原理和 Livingston 的稳态扩散模型, 其转变控制因素为晶界扩散控制; 合金元素 Cr 的加入, 原始片间距的细化及表面预变形都会大大促进这种不连续粗化转变过程。

关键词 TiAl 基合金 不连续粗化 晶粒细化 相变

中图法分类号 TG113.12

在很多两相合金体系中存在一种不连续粗化转变^[1-5], 其中两相之间的相界面往往保持高度共格, 这种两相组织可能是片层结构^[1-3]或基体中弥散分布的细小共格相^[4-5]。当两相组织为片层结构时, 存在两种粗化方式: 一种是晶内片层自身粗化^[6], 即连续粗化; 另一种是通过晶界迁移不断消耗原始片层而粗化, 即不连续粗化。

TiAl 基合金是当前材料研究热点之一。Shong 等^[7]首先发现, 由两相 α_2 -Ti₃Al 及 γ -TiAl 所构成的 Ti₃Al+ TiAl 片层组织, 在 900 ~ 1000 °C 热处理时, 片层组织会发生不连续粗化。Zheng 等^[8]的进一步研究表明, 在略高于 TiAl 共析温度的 1150 °C 长时保温处理时, 合金中的这种不连续粗化转变能有效细化合金的晶粒尺寸。本文对 TiAl 合金中的这种不连续粗化转变的特点和理论本质进行了探讨, 并研究了合金元素 Cr、片间距和表面预变形对不连续粗化转变动力学的影响。

1 试验方法

试验材料为 Ti-44.9Al 和 Ti-44.3Al-3.0Cr

(摩尔分数, %), 二种合金均用真空自耗电极电弧法熔炼, 锭重为 2 kg, 为保证成分均匀, 每种合金都经过三次以上反复重熔。

部分铸态样品表面进行喷丸处理, 以获得表面预变形。部分成分为 Ti-44.9Al 的铸态样品在 1350 °C 保温 2 h, 然后空冷至室温, 以获得较细的原始片间距。

所有样品的热处理均用石英管封装, 真空度抽至 5×10^{-3} Pa。显微组织观察和测量采用传统金相方法, 热处理前后成分分别用透射电镜所带能谱和电子探针测定。

2 试验结果

2.1 原始显微组织

Ti-44.9Al 铸锭的显微组织为平均宽度约 0.78 mm 的粗大的柱状晶, 柱晶由 α_2 (Ti₃Al) + γ (TiAl) 片层组织组成, 片层完整性很好, 晶内和晶界分布着少量初生 γ 相(图 1a)。采用相衬金相方法测得其平均片间距约为 0.92 μm 。另外, 仔细观察经稍深浸蚀的样品可以发现, 此合金晶界附近的片层长得很不整齐, 其

① 航空基金资助项目 93G21022 收稿日期: 1997-03-04; 修回日期: 1997-06-26 汪小平, 男, 26 岁, 助工, 硕士

中有一些明显较粗的片层(见图 1b 箭头处), 经测定, 这种粗片平均片间距约为 $1.76\mu\text{m}$ 。成分测定表明, α_2 片及 γ 片成分分别为

α_2 Ti56.9Al43.1;

γ Ti48.4Al51.6 (摩尔分数, %)。

Ti-44.3Al-3.0Cr 合金的铸锭亦为粗大的柱状晶, 平均晶粒尺寸为 1.18mm , 比二元合金晶粒尺寸稍有增加。基本组织仍为 $\alpha_2 + \gamma$ 片层, 片间距约为 $0.77\mu\text{m}$ 。除仍有少量初生 γ 相分布于晶界和枝晶间外, 在此合金中还有一种块状 β_2 相分布于晶界和枝晶间, 经轻微腐蚀的试样用相衬观察时, 该相呈浮凸(图 2a)。金相测定 β_2 相含量约为 0.5% (体积分数)。研究表明^[8], β_2 相为有序体心立方相, 名义成分为 Ti_2AlCr , 为富 Cr 相。实际成分测定表明, α_2 , γ 和 β_2 的成分分别为

α_2 Ti51.3Al44.0Cr4.7;

γ Ti47.8Al49.8Cr2.4;

β_2 Ti53.6Al32.7Cr13.7 (摩尔分数, %)。

成分为 Ti-44.9Al 的铸态二元合金在 1350°C 保温 2h 后空冷至室温, 得到的空冷组织如图 2b 所示, 这种组织几乎全由 $\text{Ti}_3\text{Al} + \text{TiAl}$ 片层构成, 并且保留了高温的三叉晶界, 晶界也比较平直, 其平均晶粒尺寸约为 0.78mm , 平均片间距约为 $0.54\mu\text{m}$ 。

2.2 热处理后显微组织

铸造 Ti-44.9Al 合金在 1150°C 保温 8h 后, 在原始片层组织的晶界形核产生了与相邻两晶粒之一具有同样片层取向, 但片间距明显粗化的区域, 这种区域的产生可能是由于晶界迁移所造成的(见图 3a 箭头所指处)。随着保温时间的延长, 这种区域呈胞状向另一晶粒内部长大, 逐渐消耗掉原始细片层组织, 这一转变称为不连续粗化转变(Discontinuous Coarsening), 简称 DC。

Ti-44.9Al 合金中的这种不连续粗化转变速度较慢, 保温 24h 时, 整个样品中的 DC 区所占体积分数还只有约 4.4%。

随保温时间的进一步延长, 晶界的 DC 区不断增大, 但这种 DC 区不是长成类似铸态组织中长而直的片, 而是长大到一定程度后, 发生扭转, 沿另一方向继续长大(图 3b)。这种长大机制可能如 Shong 等^[7]所分析的: 由于这种 DC 区的片层方向与被长入晶粒片层方向不一致, 长大过程中受到一扭矩, 迫使其最终改变方向, 向另一方向长大, 而不同方向的片层交界处退化为晶界。这种长大的结果使 DC 区晶粒尺寸明显细化。经 1150°C , 72h 处理后, Ti-44.9Al 合金中 DC 区平均晶粒尺寸细化为 $60\sim 80\mu\text{m}$ (图 3b), 此时 DC 区所占体积分数约为 21.2%。经电子探针测定, 不连续粗化区各相成分为

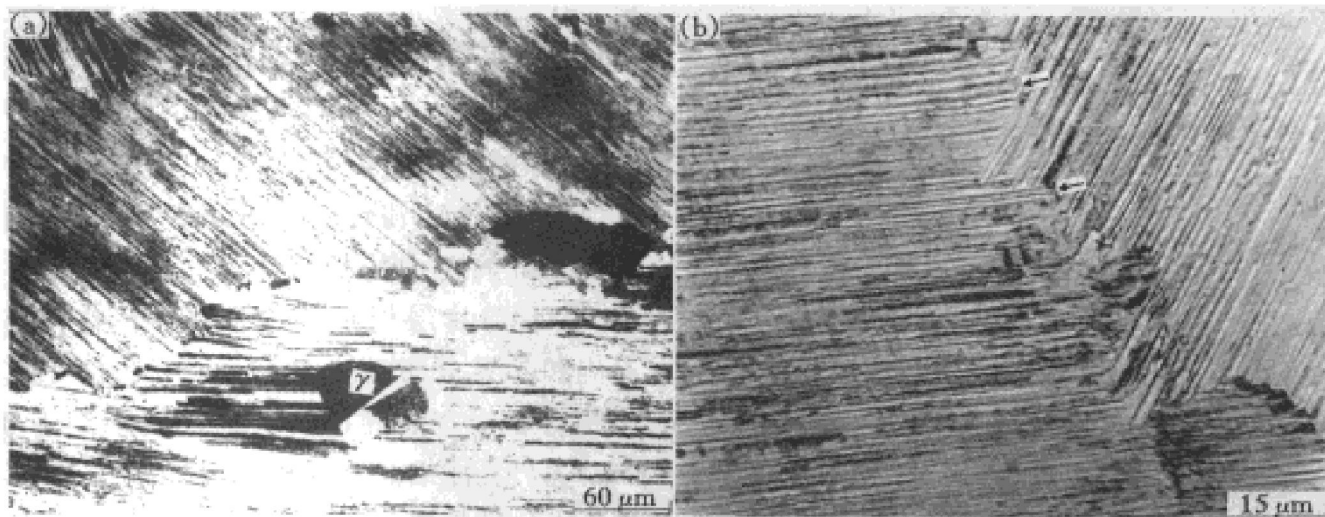


图 1 Ti-44.9Al 合金的铸态显微组织

Fig. 1 As cast microstructures of Ti-44.9Al alloy

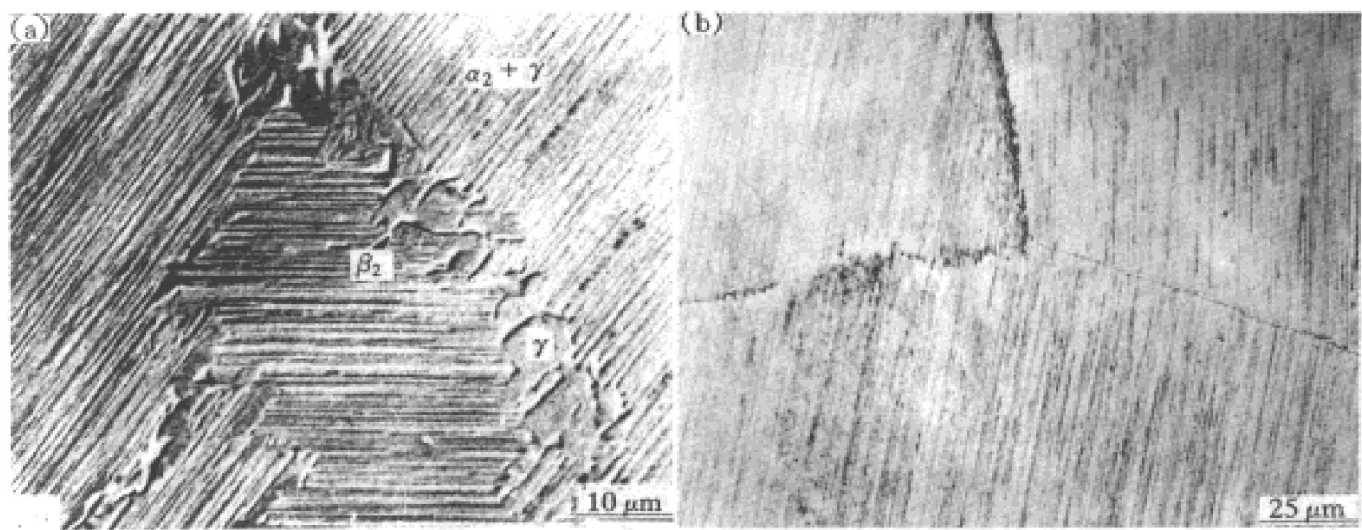


图 2 两种合金的原始显微组织

Fig. 2 Original microstructures of two alloys

(a) Ti-44.3Al-3.0Cr , as-cast; (b) Ti-44.9Al , $1350\text{ }^\circ\text{C}$, 2 h, A C

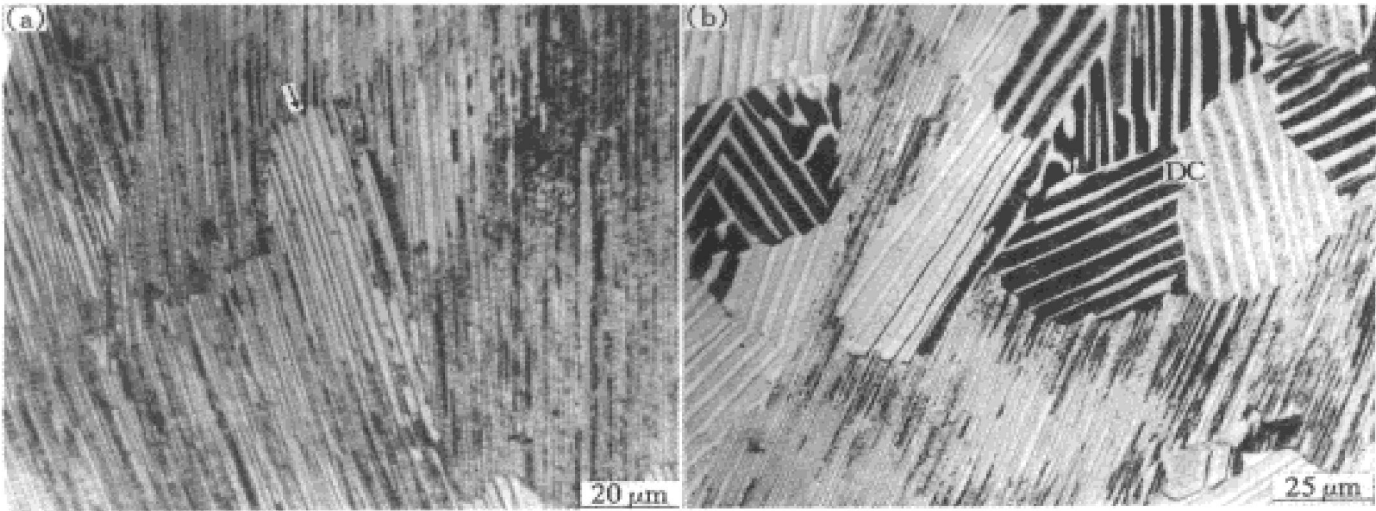


图 3 铸态 Ti-44.9Al 合金热处理后的显微组织

Fig. 3 Microstructures of as-cast Ti-44.9Al alloy after heat treatments

(a) $1150\text{ }^\circ\text{C}$, 8 h; (b) $1150\text{ }^\circ\text{C}$, 72 h

α_2 Ti60.2Al39.8 ;

γ Ti52.6Al47.4 (摩尔分数, %)。

三元铸态 Ti-44.3Al-3.0Cr 合金在 $1150\text{ }^\circ\text{C}$ 保温时, 片层组织也发生不连续粗化, 但与二元合金不同的是, 三元合金晶界不连续粗化形成三相组织, 其中 β_2 和 α_2 呈块状, 常分布于 γ 晶界, 阻碍了 γ 晶粒的长大, 晶粒细化效果比二元合金更好(图 4a)。另外, 由于 Cr 的加入, 三元合金的晶界不连续粗化转变的速度也较快, 经 $1150\text{ }^\circ\text{C}$, 24 h 处理后, 约有体积分数

为 30% 的组织发生了不连续粗化转变。经测定此合金不连续粗化区各相成分为

α_2 Ti56.3Al39.8Cr3.9 ;

γ Ti50.8Al47.8Cr2.3 ;

β_2 Ti53.2Al37.0Cr9.8 (摩尔分数, %)。

比较两种合金不连续粗化前后各相成分的变化可知, 经不连续粗化后, 两种合金各相成分都有了一定的变化, 其中两种合金的 α_2 相含 Al 量都有所下降, 表明铸态时 α_2 相含 Al 量皆过饱和。而 Ti-44.9Al 合金经不连续粗化

后, α_2 , γ 两相含 Al 量都有所下降, 表明该合金不连续粗化前后 α_2 和 γ 相的体积分数也有所变化, 其中 α_2 片有所退化。

经 1350 ℃, 2 h 空冷处理的 Ti-44.9Al 合金在 1150 ℃保温时, 由于原始片间距较细, 晶界附近的片层组织很快发生不连续粗化, 粗化结果仍基本形成两相 Ti_3Al + $TiAl$ 片层组织(图 4b), 但转变速度大大加快, 保温 24 h 后, 约有体积分数为 70% 的区域发生了不连续粗化转变。此外, 不连续粗化区的晶粒尺寸基本仍为 60~ 80 μm , 晶粒细化仍很明显。

表面通过喷丸获得预变形的 Ti-44.9Al 和 Ti-44.3Al-3.0Cr 合金在 1150 ℃保温时, 喷丸区的片层组织比晶界的片层组织更快地发生不连续粗化。经短时保温后, 喷丸面就形成了一层粗化区(图 5a, b)。随保温时的延长, 这种粗化区不断向内部推移。

进一步的显微组织分析表明, 二元合金这种粗化区仍基本形成二相 α_2 + γ 片层组织, 而三元合金的粗化区仍基本形成三相 α_2 + β_2 + γ 块状组织。

2.3 晶界迁移速率及粗化比

晶界迁移速率是反映不连续粗化本质的一个重要参数, 表 1 为所测各合金不连续粗化区的晶界迁移速率。

由表 1 可见, 合金元素 Cr 的加入, 原始片间距的细化及表面喷丸预变形都使不连续粗化区的晶界迁移速率显著加快。

表 1 不连续粗化区的晶界迁移速率

Table 1 Grain boundary immigration velocity of discontinuous coarsening region

Alloy	λ_1 / μm	λ_2 / μm	$V_{G.B.}$ / (nms^{-1})	$V_{G.B.}$ / $(\lambda_2^{-2}\lambda_1^{-1})$
As-cast Ti-44.9Al	0.92	2.76	0.264	1.85
Ti-44.9Al 1350 ℃, 2 h, AC	0.54	1.22	2.481	1.99
As-cast Ti-44.3Al-3.0Cr	0.77	—	11.110	—
Ti-44.9Al shot surface	0.92	1.88	6.944	—
Ti-44.3Al-3.0Cr shot surface	0.77	—	14.440	—

λ_1 —Original lamellar spacing;

λ_2 —Post-coarsening lamellar spacing;

$V_{G.B.}$ —Boundary migration velocity

对二元 Ti-44.9Al 合金, 由于其粗化前后基本为片层组织, 因此粗化比 $r = \lambda_2 / \lambda_1$ 也是反映其粗化特点的一个重要参数, 表 2 为所测二元合金的粗化比。

3 分析与讨论

根据 Livingston 的稳态扩散模型, 可以预

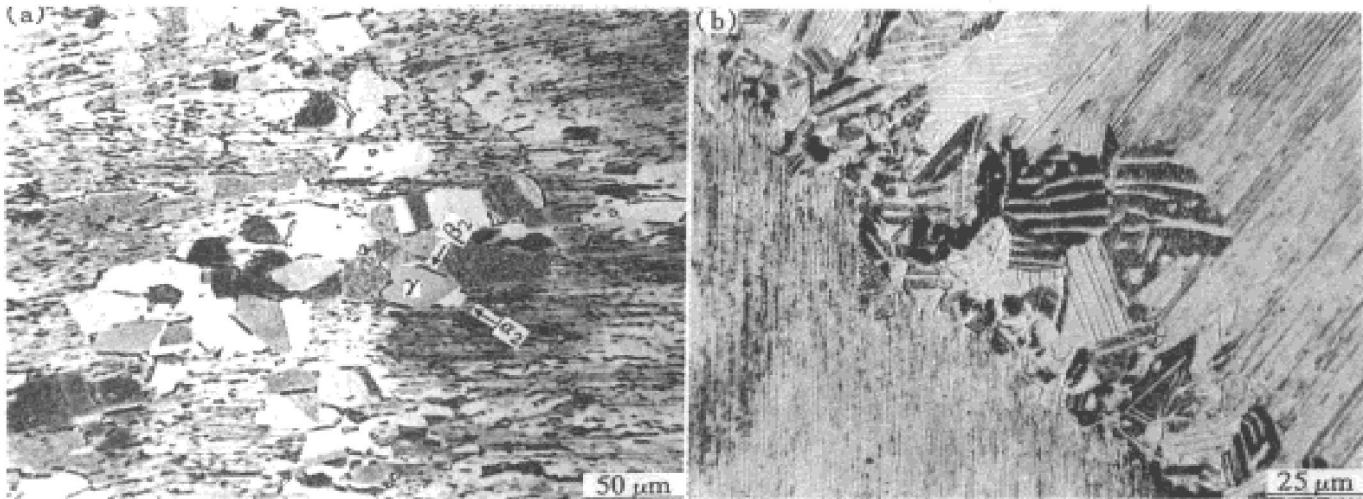


图 4 两种合金热处理后的显微组织

Fig. 4 Microstructures of two alloys after heat treatments

(a) —Ti-44.3Al-3.0Cr, as-cast, 1150 ℃, 8h; (b) —Ti-44.9Al, 1350 ℃, 2 h, AC+ 1150 ℃, 5 h

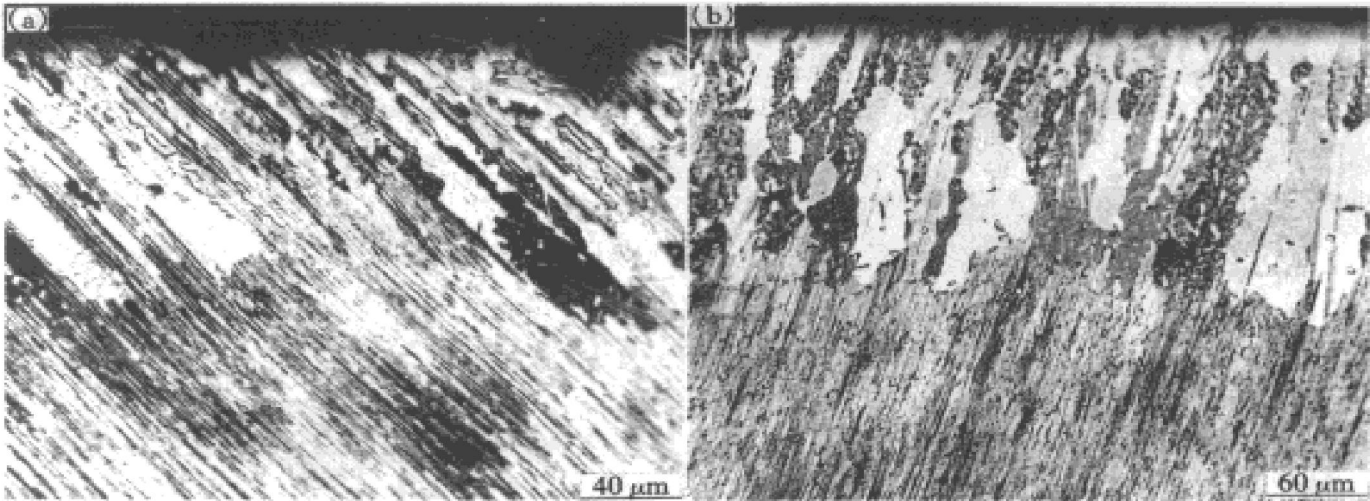


图 5 两种经表面预变形的合金热处理后的显微组织

Fig. 5 Microstructures of two alloys with pre-strain in surface after heat treatments
(a) -Ti-44.9Al, 1150 °C, 8 h; (b) -Ti-44.3Al-3.0Cr, 1150 °C, 8 h

计, 当不连续粗化前后均为片层组织时, $V_{G.B.} \propto \lambda_2^{-2} \lambda_1^{-1}$, 由表 1 比较 Ti-44.9Al 铸态及 1350 °C, 2h 空冷样的数据可知, 此公式在本试验中得到了近似的验证。

表 2 不同原始状态的 Ti-44.9Al 合金的粗化比
Table 2 Coarsening ratio of Ti-44.9Al alloys in different original states

Alloy	$\lambda_1/\mu\text{m}$	$\lambda_2/\mu\text{m}$	r
As cast Ti-44.9Al	0.92	2.76	3.00
Ti-44.9Al 1350 °C, 2h, AC	0.54	1.22	2.26
Ti-44.9Al shot surface	0.92	1.88	2.04

在研究形成两相片层组织的共析分解或不连续沉淀中, 人们曾提出过所谓的极值原理, 其中主要的有最大速率原理和最大熵增率原理。前者认为, 转变如果由体扩散控制, 则 $\lambda = 2\lambda_m$; 由晶界扩散控制, 则 $\lambda = 3\lambda_m$; 而后者认为两种情况应分别为 $\lambda = 3\lambda_m$ 和 $\lambda = 2\lambda_m$ 。其中 $\lambda_m = -2r/\Delta F_v$ 为热力学所允许的最小片间距, λ 为实际片间距。

Livingston 认为可以用不连续粗化中的 $r = \lambda_2/\lambda_1$ 来验证两极值原理, 由表 2 可知, 除 Ti-44.9Al 铸态外, 其余的 r 值都接近 2。由于 Ti-44.9Al 铸态样品中已经发现晶界有一些平均片间距约为 1.76 μm 的较粗的片, 故如以

1.76 μm 为 λ_2 的话, 则 $r = 1.91$ 也接近于 2。
最后考虑到喷丸显然会大大促进喷丸区的体扩散, 所以 r 值最可能与最大熵增率原理中的晶界扩散控制相符。另外, Livingston 的稳态扩散模型本身就是根据晶界扩散推导出来的。故可据此认为, 此试验中二元合金片层组织的不连续粗化过程均受晶界扩散控制。

4 结论

- (1) 二元 Ti-44.9Al 合金不连续粗化形成二相片层组织, 三元 Ti-44.3Al-3.0Cr 合金不连续粗化形成三相块状组织。
- (2) 不连续粗化过程能显著细化晶粒, 三元 Ti-44.3Al-3.0Cr 合金细化效果更好。
- (3) 合金元素 Cr 的加入, 原始片间距的减小及表面喷丸均能大大加快晶界不连续粗化转变过程。
- (4) 二元 Ti-44.9Al 合金不连续粗化过程受晶界扩散控制。

REFERENCES

1 Ju C P and Fournelle R A. Acta Metall, 1985, 33:

- 71.
- 2 Funkenbusch A W. Met Trans, 1983, 14A: 1283.
- 3 Livingston J D and Cahn J W. Acta Metall, 1974, 22: 495.
- 4 Gronsby R and Thomas G. Acta Metall, 1975, 23: 1163.
- 5 Williams D B and Edington J W. Acta Metall, 1976, 24: 323.
- 6 Klinsman K R, Aaronson H T and Eichen E. Met Trans, 1971, 2A: 1047.
- 7 Shong D Simon and Kim Y-W. Scr Metall, 23: 257.
- 8 Zheng Y, Zhao L and Tangri K. Scr Metall, 26: 219.

DISCONTINUOUS COARSENING OF $\text{Ti}_3\text{Al} + \text{TiAl}$ LAMELLAE

Wang Xiaoping and Zheng Yunrong

Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, P. R. China

ABSTRACT In order to obtain fine grain microstructures in as-cast TiAl base alloys, alloys of Ti-44.9Al, Ti-44.3Al-3.0Cr (mole fraction, %) were heat treated at 1150 °C for long times. The results show that the $\text{Ti}_3\text{Al} + \text{TiAl}$ lamellae in alloys discontinuously coarsen gradually after heat treatment, and this kind of discontinuous coarsening transformation can refine grain size of alloys, the better result of refining grains was achieved in Ti-44.3Al-3.0Cr alloy. Further study shows that the maximum ratio of entropy production principle and Livingston's steady-state diffusion model can approximately be used to explain the discontinuous coarsening happening in Ti-44.9Al alloy, the controlling mechanism in this alloy is grain boundary diffusion, the adding of Cr, the decrease of lamellar spacing and pre-strain in surface will accelerate discontinuous coarsening greatly.

Key words TiAl-based alloy discontinuous coarsening grain refinement phase transformation

(编辑 彭超群)