

Er 对 Ti-16Al-27Nb 合金组织和性能的影响

孙嫣然, 段辉平, 康宁

(北京航空航天大学 材料科学与工程学院, 北京 100191)

摘要: 采用添加稀土元素 Er 改善 Ti-16Al-27Nb 合金的力学性能, 分析其对合金组织结构和性能的影响。结果表明: 添加微量 Er 可以细化合金的晶粒, 但不改变合金基体的相组成, 合金均由 B_2 、 α_2 和 O 相组成; 当 Er 含量较低时, 主要以固溶形式存在于合金中; 当 Er 含量约为 0.6%(摩尔分数)时, 合金中将析出面心立方结构的富 Er 相, 并弥散分布于基体中, 随着 Er 含量的增加, 富 Er 相尺寸变大且沿晶界聚集, 导致合金性能下降。固溶强化和弥散强化是微量 Er 元素改善合金性能的原因, 当添加 0.6% Er 时, 合金具有优良的塑性变形能力。

关键词: Ti-Al-Nb 合金; Er; 显微组织; 力学性能

中图分类号: TG146.2

文献标志码: A

Effect of Er on microstructure and properties of Ti-16Al-27Nb alloy

SUN Yan-ran, DUAN Hui-ping, KANG Ning

(School of Materials Science and Engineering, Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100191, China)

Abstract: Rare earth element Er was added into Ti-16Al-27Nb alloy to improve the mechanical properties of the alloy. The effects of Er on the microstructure and properties of Ti-16Al-27Nb alloy were investigated. The results show that the grain size of the alloy can be refined by the trace addition of Er, but the main phase constituent of the alloy cannot be changed, i.e., the alloy basically consists of B_2 , α_2 and O phases. When the content of Er additive is very low, Er will solute in the alloy while the content of Er additive is about 0.6% (mole fraction), fine Er-riched particles with face-centered cubic structure will precipitate homogeneously in the matrix. With the increase of the content of Er additive, the Er-riched phase will grow up obviously and segregate along the grain boundaries, which deteriorates the mechanical properties of the alloy. Based on the experimental results, conclusion can be drawn that solid solution strengthening and dispersion strengthening are the main mechanisms for Er element to improve the mechanical properties of the alloy. The alloy with 0.6% Er (mole fraction) shows excellent plastic deformation ability.

Key words: Ti-Al-Nb alloy; Er; microstructure; mechanical properties

Ti₂AlNb 合金是在 Ti₃Al 化合物的合金化过程中发展起来的一类新型高温结构材料。为改善 Ti₃Al 化合物的强度和塑性, 通常添加 β 稳定元素, 如 Nb、Mo、V 和 Ta 等^[1]。印度国防冶金实验室的 BANERJEE 等^[2]在研究 Nb 对 Ti₃Al 合金相转变的影响时发现: 当 Nb 含量高于 12.5%(摩尔分数)时, 合金中出现了平衡成分为 Ti₂AlNb 的有序正交相, 即 O 相, 以 O 相为主要组成相的 Ti₂AlNb 基合金具有较好的综合性能。虽然晶粒粗大的 O 相合金塑性较差, 但可通过热处理

获得具有优良综合性能的 $O+B_2$ 双相合金。由于该合金具有优良的高温性能, 在航空航天高温结构材料领域具有广阔的应用前景^[3-6]。

虽然 Ti₂AlNb 基合金的高温延展性较优、强度较高, 但其室温可加工性能仍然较差, 因此, 改善合金的室温可加工性能成为低铝高铌 Ti-Al-Nb 合金研究的热点。由于 Ti-Al-Nb 合金的力学性能强烈依赖于其组织和成分, 因此, 添加合金化元素或选择适当的热处理工艺, 从而获得性能优异的相结构或显微组织, 是

目前常用的改善合金性能的方法,如中国钢铁研究总院的 ZHANG 等^[7]通过热处理获得了室温拉伸面缩率达 33%的 Ti-23Al-17Nb 合金。SEUNG 和 SOO 等^[8]研究了 W 对 Ti₂AlNb 基合金显微组织及硬度的影响。结果表明, W 元素可细化合金的魏氏体板条组织,改善合金的综合力学性能。李世琼等^[9]研究了 Ta 元素对合金 Ti-22Al-20Nb 性能的影响,发现其屈服强度基本不变,伸长率却急剧增加。PENG 等^[10]研究了 Ti-Al-Nb-Ta 体系的显微组织及其演化机制,指出 Ta 能促进 B₂相向 O 相的转变。司玉锋等^[11]研究了稀土元素 Y 对 Ti-23Al-25Nb 合金显微组织的影响,发现两种铸态合金均由 O 相组成,稀土 Y 以 Y₂O₃ 的形式存在于合金中,使合金晶粒得到明显细化。

加入稀土元素改善合金的显微组织和细化晶粒,是一种提高合金力学性能的常见方法^[12],如在 Ti-Al-Nb 合金中添加适量的 Y^[13]或在铝合金中添加 Er 元素^[14]可以极大地改善合金的力学性能。LUO 等^[15]研究发现,在 Zr 基非晶合金中添加少量的稀土元素 Y 和 Er,可以改善非晶合金的形成能力并明显提高合金的塑性变形能力。为此,本文作者拟在 Ti-16Al-27Nb 合金中添加少量稀土元素 Er,研究稀土元素 Er 对合金组织和性能的影响。

1 实验

采用纯度均高于 99.9%的 Al、Ti、Nb 和 Er 块体材料作为原料,按照 Ti-16Al-27Nb-xEr 成分(摩尔分数,%)配料,其中 x=0、0.3、0.6、1.2、1.6 和 2.0,利用 NEW-ADR-05 真空电弧炉把配比好的原料熔炼成合金铸锭。采用真空热处理炉在氩气保护下对所制备的合金铸锭进行热处理,热处理制度如下:室温升至 1 250 °C 并保温 2 h 进行均匀化处理,然后快冷至 850 °C 继续保温 8 h,最后炉冷至室温。

利用线切割方法从处理后的铸锭中切取试样进行分析。室温压缩实验采用尺寸为 d4 mm×6 mm 的圆柱形样品;采用 SANS 电子式材料试验机进行压缩实验,加载速率为 0.3 mm/min;采用金相显微镜对腐蚀后的试样进行金相组织观察,腐蚀剂组成为 V(HNO₃):V(HF):V(H₂O₂):V(H₂O)=5:2:12.5:45。采用 AXS D-8X 射线衍射仪测定试样的相组成;采用 JXA-8100 电子探针显微分析仪(EPMA)和 JEM-2100F 透射电子显微镜(TEM)观察试样的显微组织和形貌;采用透射电镜所带的能谱仪进行成分分析。

2 结果与讨论

2.1 合金的压缩性能

图 1 所示为试样的室温压缩应力—应变曲线。从图 1 可以看出,所有曲线在经历一个近似的线性变形过程后都出现一个应力平台,呈现典型的马氏体相变特征^[4]。表 1 所列激发合金马氏体相变所需的应力 σ_M ,其确定方法如图 1 中的插图所示,沿曲线线性段和平台分别作切线,两切线的交点即为马氏体相变激发应力点。同时,表 1 中还列出了合金的断裂强度 σ_f 以及断裂前的应变率 ε 。可见,加入稀土元素 Er 后,合金的马氏体相变激发应力 σ_M 和断裂强度 σ_f 均有一定程度的提高,但应变率 ε 出现先增后减的趋势。当 Er 含量为 0.6%(摩尔分数)时,合金具有优良的塑性变形能力,在整个压缩过程中,合金棒不发生断裂,如图 1 中曲线(c)所示。除曲线(e)表示的合金外,其他合金的断裂韧性都比没有添加稀土 Er 的母合金的高。可见,添加稀土元素 Er 对合金的力学性能产生了重要影响,这与合金的组织变化相关。

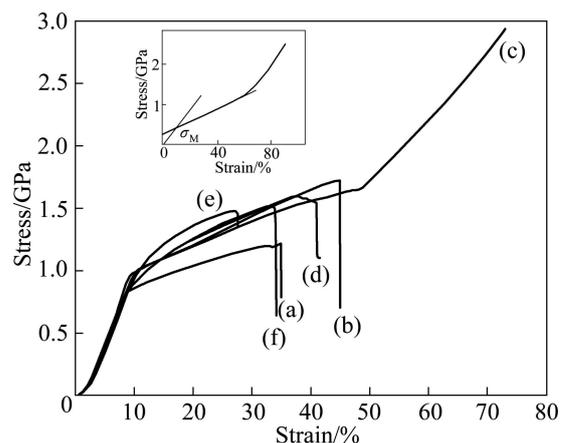


图 1 不同 Er 含量(摩尔分数)Ti-16Al-27Nb 合金的压缩应力—应变曲线

Fig.1 Compressive stress—strain curves of Ti-16Al-27Nb alloy with different mole fractions of Er: (a) 0% Er; (b) 0.3% Er; (c) 0.6% Er; (d) 1.2% Er; (e) 1.6% Er; (f) 2.0% Er

2.2 合金的相组成

图 2 所示为试样的 XRD 谱。元素 Er 的摩尔分数分别为 0、0.6%和 1.2%。由于元素 Er 的添加量较少,在图 2 所示的 X 射线衍射谱中没有发现与 Er 元素有关的特征峰。通过标定可知,所有合金均由 O、 α_2 和 B₂ 相组成,可见,添加稀土元素 Er 不能明显改变合

表 1 Er 含量(摩尔分数)对 Ti-16Al-27Nb 合金力学性能的影响

Table 1 Effect of Er content (mole fraction) on mechanical properties of Ti-16Al-27Nb alloy

$x(\text{Er})/\%$	σ_M/MPa	σ_T/MPa	$\varepsilon/\%$
0	800	1 150	36
0.3	900	1 700	45
0.6	950	—	>75
1.2	1 050	1 600	42
1.6	1 150	1 450	28
2.0	1 100	1 500	34

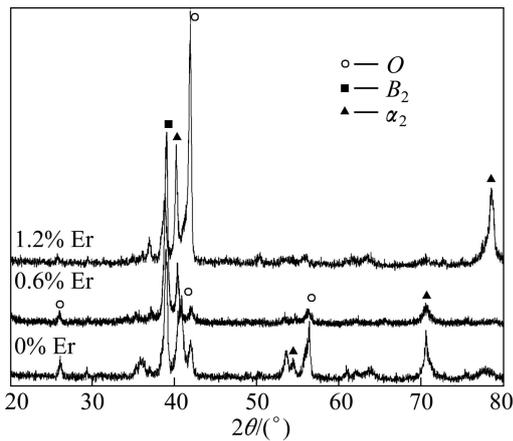


图 2 不同 Er 含量(摩尔分数)Ti-16Al-27Nb 合金的 XRD 谱
Fig.2 XRD patterns of Ti-16Al-27Nb alloy with different Er contents (mole fraction)

金的相组成。但从合金的显微组织来看, 添加稀土元素 Er 后, 合金的组织得到细化, 且当稀土元素含量达到一定时, 合金中将析出富稀土相。

图 3 所示为合金的光学金相组织。可以看出, 随着 Er 含量的增加, 合金的晶粒尺寸急剧减小。表 2 所列为添加稀土元素 Er 后合金晶粒尺寸的变化。

从表 2 可以看出, 稀土元素 Er 对合金晶粒细化效果非常明显。根据 Hall-Petch 关系可知, 合金强度随着元素 Er 含量的增加而逐渐提高。但从表 1 可以看出, 在所有断裂的合金中, 0.3%Er(摩尔分数)的合金具有最高的断裂强度, 而马氏体相变的激发应力基本随 Er 含量的增加而增加, 这与添加元素 Er 引起的固溶强化、弥散强化以及晶界强化作用有关。

图 4 所示为合金晶粒中亚组织的背散射形貌。其中: 图 4(a)、(b)和(c)试样中稀土元素 Er 的摩尔分数分别为 0、0.6%和 1.2%。从图 4 可见, 所有合金都由针状组织构成, 当没有添加元素 Er 时, 合金由灰色相

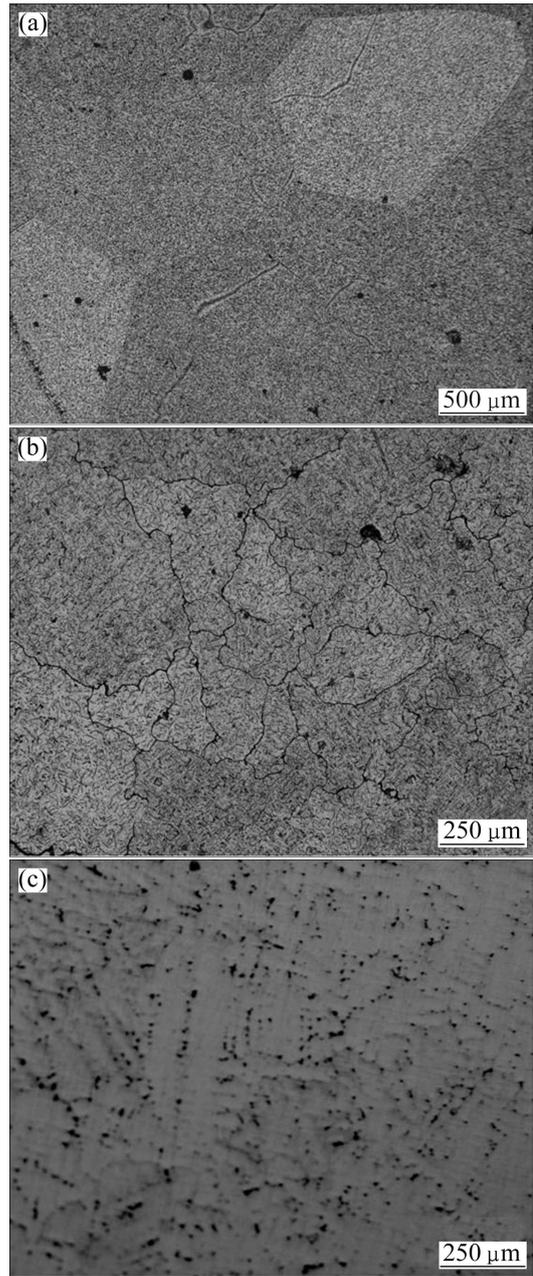


图 3 Ti-16Al-27Nb-xEr 合金光学金相组织
Fig.3 Optical microstructures of Ti-16Al-27Nb-xEr: (a) 0%Er; (b) 0.6% Er; (c) 1.2% Er

表 2 Er 含量(摩尔分数)对合金晶粒尺寸的影响

Table 2 Effect of Er content (mole fraction) grain size of Ti-Al-Nb alloy

$x(\text{Er})/\%$	0	0.3	0.6	1.2	2.0
Grain size/ μm	800	330	150	130	80

和黑色相组成, 合金中没有析出相; 值得注意的是, 当元素 Er 的添加量达到 0.6%(摩尔分数)时, 在黑色相中开始析出一些细小的白色颗粒相, 如图 4(b)中的局

部放大图所示;当元素 Er 的含量继续增加,如达到 1.2%(摩尔分数)时,合金中的针状组织粗化,灰色相体积含量增加并逐步形成块状组织,同时析出白色颗粒相的含量增加,尺寸增大并在晶界聚集,如图 4(c)所示。

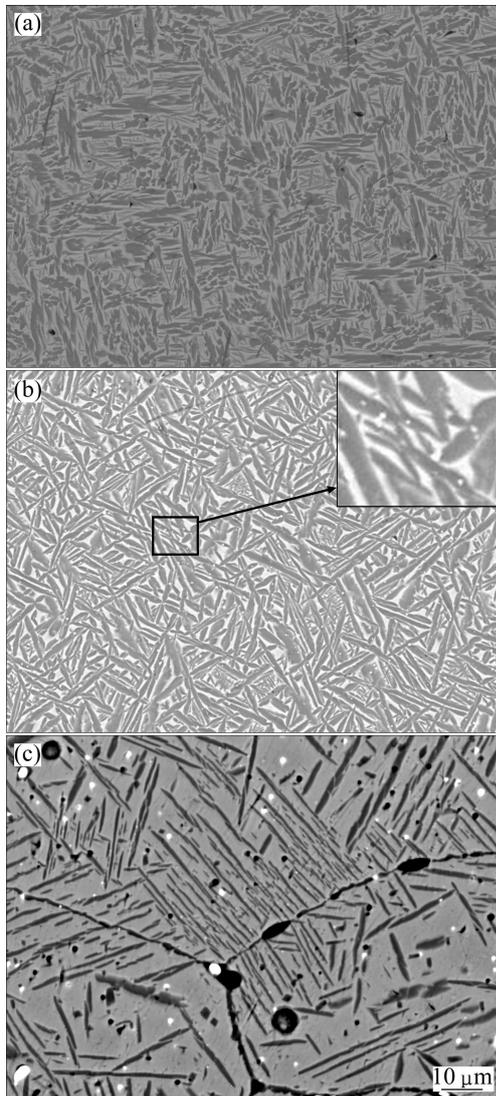


图4 Er元素含量(摩尔分数)对Ti-16Al-27Nb合金显微组织的影响

Fig.4 Effect of Er content (mole fraction) on microstructure of Ti-16Al-27Nb alloy: (a) 0% Er; (b) 0.6% Er; (c) 1.2% Er

当 Er 含量较低时,元素 Er 主要固溶在基体中,起固溶强化作用,也可偏聚在晶界,对晶界起强化作用。此时,元素 Er 的含量越高,强化效果越明显,从而使合金的断裂强度和马氏体相变激发应力增加;但随着元素 Er 含量的进一步增加,合金中析出细小的 Er 相,对合金起弥散强化作用,阻碍晶粒切变过程的进行,使马氏体相变激发应力增加;当元素 Er 的含量

高于 0.6%(摩尔分数)以后,析出相随着 Er 含量的增加而长大,并在晶粒内或晶界析出,晶界的析出相导致晶界强度降低,从而使合金的断裂强度下降。

可见,稀土元素 Er 可以以固溶强化、弥散强化以及细化晶粒的方式改善合金的性能,但当添加量过高如超过 0.6%(摩尔分数)时,合金中将出现较多的析出相,这些析出相将在晶界聚集,使合金的性能下降。综上所述,只有当合金中含有 0.6%Er(摩尔分数)时,细小的析出相主要弥散分布在晶粒内,试样具有明显的塑性,且在压缩过程中,试样不再断裂,合金的性能良好。

2.3 合金的显微结构

图 5(a)所示为 Ti-16Al-27Nb-0.6Er 合金的 TEM 像。从图 5(a)可以清晰地分辨出 3 个相,即黑板条、灰色板条和直径为 400 nm 左右的黑色颗粒状析出相。表 3 所列通过能谱分析获得的各相化学成分。由表 3 可知,3 种组成的相含有的元素种类相同,都由 Ti、Al、Nb 和 Er 组成,但其含量相差较大。在黑板条和灰色板条相中均固溶有元素 Er,但含量低于合金中 Er 的平均含量。而黑色析出相主要由元素 Er 组成,其含量高达 75.8%。可见,这是一种富 Er 的析出相。

通过电子衍射分析可知,黑板条相为具有体心立方结构的 B_2 相,其晶格常数为 3.5 Å;灰色板条相为具有正交结构的 O 相,其晶格常数 a 、 b 和 c 分别为 6.68、10.54 和 11.4 Å。图 5(b)和(c)所示分别为黑板条和灰色板条相沿[001]晶带轴的选区电子衍射谱。可见,灰色相在[100]方向具有周期为 13.36 Å 的调制结构。

图 5(a)所示的黑色颗粒即为图 4 中所示的白色颗粒状析出相。图 6 所示为绕[110]方向旋转不同角度后富 Er 析出相的选区电子衍射谱,旋转角度分别为 10.0° 和 25.3°。通过三维重构,可以确定该相具有体心立方倒易点阵,因此,富 Er 相具有面心立方结构,且晶格常数为 5.575 Å,可以推出,其{112}面的面间距为 2.276 Å。由能谱分析可知,富 Er 相中 Ti、Al 和 Nb 3 种元素的摩尔分数之和与元素 Er 的摩尔分数之比接近 1:3,由此可以推测富 Er 相为具有面心立方结构的 $(AlTiNb)Er_3$ 。从[1 $\bar{1}$ 1]和[1 $\bar{1}$ 0]晶带轴的衍射谱还可以发现,富 Er 相沿<110>和<001>方向具有周期调制结构,其调制周期分别为原周期的 4 倍和 2 倍。图 6(b)所示为富 Er 相沿[1 $\bar{1}$ 1]晶带轴方向的高分辨图像。从图 6(b)可以看出,在<110>方向具有 4 倍于原周期的调制结构。从高分辨图像中可得{112}的面间距为 2.227 Å,与理论计算值非常接近。

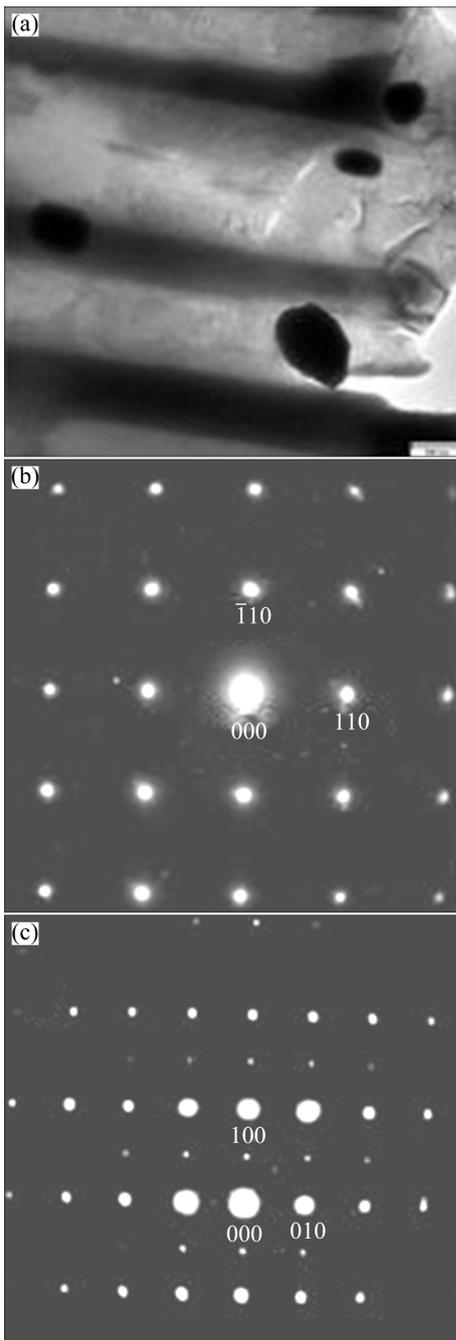


图 5 Ti-16Al-27Nb-0.6Er 合金的 TEM 像及选区电子衍射谱
 Fig.5 TEM image of Ti-16Al-27Nb-0.6Er (a) and SAD patterns of dark strip along [001] (b) and grey strip along [001] (c)

表 3 合金各相的化学组成

Table 3 Chemical compositions of phases in alloy

Phase	x(Ti)/%	x(Al)/%	x(Nb)/%	x(Er)/%
Dark strip	56.1	8.4	35.2	0.3
Grey strip	58.1	20.7	20.9	0.3
Precipitate	5.7	8.5	10.1	75.8

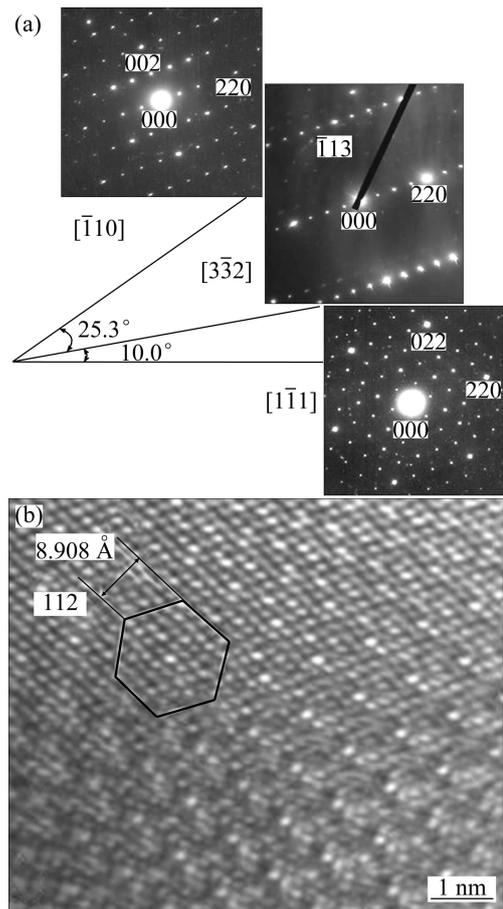


图 6 富 Er 相沿不同晶带轴的选区衍射谱及沿 $[1\bar{1}1]$ 晶带轴的高分辨图像

Fig.6 Er-rich phase SAD patterns along different axis (a) and HTEM image along $[1\bar{1}1]$ direction (b)

3 结论

1) 在 Ti-16Al-27Nb 合金中添加适量的稀土元素 Er 可以改变合金的显微组织和力学性能。

2) 元素 Er 以固溶形式或形成富 Er 相的形式存在。当含量较低时, Er 主要以固溶形式存在于合金中, 合金由 O 、 α_2 和 B_2 相组成; 当 Er 含量增加时, 在合金中逐渐析出富 Er 相并随着 Er 含量的增加而长大。

3) 元素 Er 具有细晶强化、固溶强化和弥散强化效果, 对合金的力学性能具有重要影响。当 Er 含量较低时, 晶界强化效果明显; 当 Er 含量达到 0.6%(摩尔分数)或继续增加时, 析出相尺寸增大并可在晶界析出, 导致合金晶界强度降低, 从而使合金的性能下降。0.6%Er(摩尔分数)合金具有优良的塑性。

4) 合金中析出的富 Er 相具有面心立方结构, 晶格常数为 5.575 Å, 沿 $\langle 110 \rangle$ 和 $\langle 001 \rangle$ 方向具有周期调制结构, 其调制周期分别为原周期的 4 倍和 2 倍。

REFERENCES

- [1] 陈国良. 金属间化合物结构材料研究现状与发展[J]. 材料导报, 2000, 14(9): 1-5.
CHEN Guo-liang. The research situation and development of intermetallic structure materials[J]. Materials Review, 2000, 14(9): 1-5.
- [2] BANERJEE D, GOGIA A K, NANDY T K. A new ordered orthombic phase in a Ti_3Al-Nb alloy[J]. Acta Metall Mater, 1988, 36(4): 871-882.
- [3] 张永刚, 韩雅芳, 陈国良, 郭建亭, 万晓景, 冯 涤. 金属间化合物结构材料[M]. 北京: 国防工业出版社, 2001: 789-797.
ZHANG Yong-gang, HAN Ya-fang, CHEN Guo-liang, GUO Jian-ting, WAN Xiao-jing, FENG Di. Intermetallic structural materials[M]. Beijing: National Defence Industry Press, 2001: 789-797.
- [4] PARADKAR A G, KAMAT S V, GOGIA A K, KASHYAP B P. Various stages in stress-strain curve of Ti-Al-Nb alloys undergoing SIMT[J]. Materials Science and Engineering A, 2007, 456: 292-299.
- [5] SHULESHOVA O, WOODCOCK T G, LINDENKREUZ H G, HERMAMNN R, LOESER W, BUECHNER B. Metastable phase formation in Ti-Al-Nb undercooled melts[J]. Acta Materialia, 2007, 55: 681-689.
- [6] RIOS O, GOYEL S, KESLER M S, CUPID D M, SEIFERT H J, EBRAHIMI F. An evaluation of high-temperature phase stability in the Ti-Al-Nb system[J]. Scripta Materialia, 2009, 60: 156-159.
- [7] ZHANG Jian-wei, LIANG Xiao-bo, CHENG Yun-jun, LI Shi-qiong. Microstructure and properties of hot rolled Ti-23Al-17Nb alloy sheets[J]. Journal of Iron and Steel Research International, 2010, 17(9): 64-68.
- [8] SEUNG J Y, SOO W N. Phase identification and effect of W on the microstructure and micro-hardness of Ti AlNb-based intermetallic alloys[J]. Alloys and Compounds, 2003, 350: 280-287.
- [9] 李世琼, 毛 勇, 张建伟, 彭继华, 马万青, 邹敦叙, 仲增埔. Ti_2AlNb 基金属间化合物研究[J]. 金属学报, 1999, 35(S): 284-287.
LI Shi-qiong, MAO Yong, ZHANG Jian-wei, PENG Ji-hua, MA Wan-qing, ZOU Dun-xu, ZHONG Zeng-yong. Research on Ti_2AlNb intermetallics[J]. Acta Metallurgica Sinica, 1999, 35(S): 284-287.
- [10] PENG Ji-hua, LI Shi-qiong, MAO Yong, SUN Xun-fang. Phase transformation and microstructures in Ti-Al-Nb-Ta system[J]. Materials Letters, 2002, 53: 57-62.
- [11] 司玉锋, 陈玉勇, 孔凡涛, 陈子勇. 稀土 Y 对 Ti-23Al-25Nb 合金显微组织的影响[J]. 航空材料学报, 2006, 26(1): 6-10.
SI Yu-feng, CHEN Yu-yong, KONG Fan-tao, CHEN Zi-yong. Effect of Y on the microstructure of Ti-23Al-25Nb alloy[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2006, 26(1): 6-10.
- [12] DU T. Physicalchemistry effect of rare earth elements on metallic materials[J]. Acta Metallurgica Sinica, 1997, 33: 69-77.
- [13] CHEN Yu-yong, SI Yu-feng, KONG Fan-tao. Effects of yttrium on microstructures and properties of Ti-17Al-27Nb alloy[J]. Transactions Nonferrous Metals Society of China, 2006, 16: 316-320.
- [14] 杨军军, 徐国富, 聂祚仁, 尹志民. 微量 Er 对高强铝合金组织与性能的影响[J]. 特种铸造及有色合金, 2006, 26(7): 393-396.
YANG Jun-jun, XU Guo-fu, NIE Zuo-ren, YIN Zhi-min. Effect of trace Er on the microstructure and performance of high-strength aluminum alloy[J]. Special Casting and Nonferrous Alloys, 2006, 26(7): 393-396.
- [15] LUO Jun, DUAN Hui-ping, MA Chao-li, PANG Shu-jie, ZHANG Tao. Effects of yttrium and erbium additions on glass-forming ability and mechanical properties of bulk glassy Zr-Al-Ni-Cu alloys[J]. Materials Transactions, 2006, 47: 450-453.

(编辑 陈卫萍)