

Nb 含量对铸造高铝 TiAl 合金 高温强度和室温塑性的影响

李海昭, 张熹雯, 朱春雷, 李 胜, 张 继

(钢铁研究总院, 北京 100081)

摘 要: 研究了 Nb 含量对铸造高铝 TiAl 合金高温强度和室温塑性的影响。结果表明, 合金 900 °C 的抗拉强度随 Nb 含量的增加先升高后降低, Nb 含量在 4%~9% (原子分数) 之间的高铝合金表现出优异的高温强度水平, 其中 7%Nb 合金最高, 达 587 MPa。分析认为, 在高 Nb 合金化固溶强化的基础上, Al/Ti 反位缺陷造成的强化效应、层片组织处于拉伸硬取向以及应变诱发的形变孪晶强化也有可能是高 Nb 含量高铝铸造 TiAl 合金 900 °C 具有优异强度水平的重要机制。合金室温塑性随 Nb 含量的增加而呈线性下降, 由 2%Nb 合金的 1.2% 降为 9%Nb 合金的 0.3%, 这可能是由于 B2 相随 Nb 含量的增加而显著增加所致。

关键词: 高铝 TiAl 合金; 铸造; 高温强度; 强化机理; 室温塑性

中图分类号: TG146.2

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2016)07-1740-05

近年来, 高铝 TiAl 合金因具有较高的强度和较好的抗氧化性而备受重视^[1-4]。目前, 高铝 TiAl 合金主要由高温锻造^[1,2]、挤压^[5,6]等热机械变形的方法制得, 由于 TiAl 合金热加工性能较差, 通常引入一定量的高温 β 相, 因而其典型成分为高铝、低铌; 精密铸造具有近净成形、工艺流程短和成本较低等特点, 是 TiAl 合金工程应用重点考虑的成形工艺^[7,8], 且铸造成形不需要引入大量 β 相来增加高温变形能力, 所以可采用高 Al 的成分设计。

近来研究发现, 一种高铝、高铌含量的铸造 Ti-48Al-7Nb-2.5V-1.0Cr (原子分数, %) 合金的确表现出较大的高温强度优势; 但其室温较脆, 拉伸塑性均低于 0.5%^[9]。

有研究表明 β /B2 相对合金的高温强度和室温塑性均不利^[1,10], 可考虑降低合金 β 相稳定性元素 Nb 元素的含量, 从而减低 β /B2 相含量, 以期改善合金的高温强度和室温塑性。相反, 又有研究表明 β /B2 可提高合金的高温强度和抗蠕变性能^[11]。因此, β /B2 相对合金性能的影响受多重因素决定。本研究在保持合金高铝含量以利于合金抗氧化性^[12]的基础上, 研究 Nb 含量变化对合金 Ti-48Al-xNb-2.5V-1.0Cr ($x=2, 4, 7, 9$ at%) 高温强度和室温塑性的影响。

1 实 验

收稿日期: 2015-07-17

基金项目: 国家重点基础研究发展计划 (“973” 计划) (2011CB605503)

作者简介: 李海昭, 男, 1982 年生, 博士生, 钢铁研究总院高温合金新材料北京市重点实验室, 北京 100081, 电话: 010-62183386, E-mail: haizhao2008@163.com

实验用合金成分为 Ti-48Al-xNb-2.5V-1.0Cr, 以下分别简称 2Nb, 4Nb, 7Nb, 9Nb 合金。采用水冷铜坩埚真空感应悬浮炉熔炼, 2 次重熔后用石墨模具浇铸成直径为 40 mm, 长度为 130 mm 的铸锭。

试样经机械研磨、抛光、经组分为 1%HF+10%HNO₃+89%H₂O (体积分数) 侵蚀液侵蚀后, 采用 OLYMPUS GX71 光学金相显微镜和 JEOL JSM-6480LV 扫描电镜 (SEM) 观察铸锭横截面的组织。透射电镜 (TEM) 试样是在 900 °C 拉伸后截取横截面, 机械研磨至 50 μ m, 后经电解双喷制得, 双喷制度为 -25 °C/30 V, 电解液为 10% 高氯酸+90% 无水乙醇 (体积分数, %)。TEM 实验在 JEOL-7800F 设备上观察。在靠铸锭的边缘、并垂直于其横截面的区域采用线切割取拉伸试棒, 将经 X 光探伤无可见缺陷的试棒加工成标距为 $\Phi 5$ mm \times 25 mm 的标准试样。室温和 900 °C 拉伸试验在大气环境中进行, 应变速率为 3.33×10^{-4} s⁻¹。

2 结果与分析

2.1 Nb 含量对高 Al 铸造 TiAl 合金组织的影响

经组织观察发现, 不同 Nb 含量合金宏观组织均为柱状晶组织, 如图 1 所示。柱状晶宽度在 198~228 μ m 之间, 变化幅度不大, 说明 Nb 对合金柱状晶宽度影响较小。

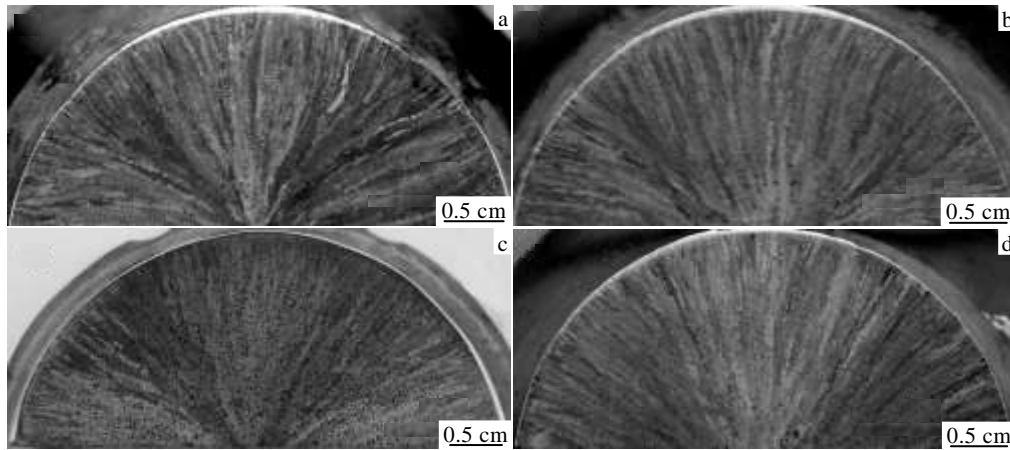


图 1 铸造高铝 TiAl 合金宏观组织照片

Fig.1 OM images of high Al containing TiAl samples: (a) 2Nb, (b) 4Nb, (c) 7Nb, and (d) 9Nb

由 X 射线衍射实验可知,不同 Nb 含量合金均由 γ 、 α_2 和少量 B2 相组成,如图 2 所示。因 B2 相含量较少而无法定量,所以 X 射线相分析定量结果仅作参考。随 Nb 含量的增加, γ 相含量逐渐增多, α_2 相含量逐渐减少,这与 Z. C. Liu 等研究相符^[13],见表 1。从 XRD 谱及背散射电子照片可定性得知,B2 相随 Nb 含量的增加而增多,如图 2 和图 3 所示。

由扫描电镜背散射电子图像观察可知,不同 Nb 含量高铝铸造 TiAl 合金微观组织主要由层片组织和片层

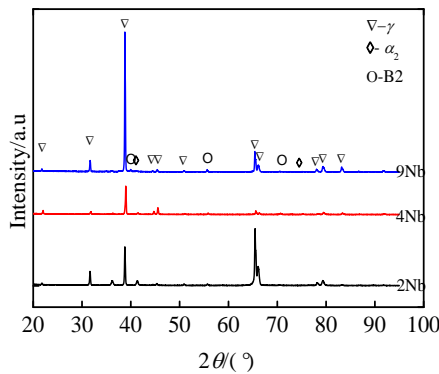


图 2 不同 Nb 含量铸态高铝 TiAl 合金的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of high Al containing cast TiAl alloys with different Nb contents

表 1 不同 Nb 含量合金 γ , α_2 相定量分析结果

Table 1 Quantitative analysis of γ and α_2 of alloys with different Nb contents ($\phi/\%$)

Alloys	γ -TiAl	α_2 -Ti ₃ Al
2Nb	92.2	7.8
4Nb	98.0	2.0
7Nb	98.5	1.5
9Nb	99.5	0.5

间等轴晶组成。根据背散射电子图像衬度判断,等轴晶为等轴 γ 块和 B2 相,且等轴晶的数量随 Nb 含量的增加而显著增加。这可能是由于 β 相稳定性元素特别是大量 Nb 元素的加入,将 β 相区扩至高铝区, γ 相区扩向低铝区, α 相区缩小但移向高铝区,同时相图出现 $\beta+\alpha+\gamma$ 三相区所致^[1]。

2.2 Nb 含量对高 Al 铸造 TiAl 合金 900 °C 抗拉强度的影响

对不同 Nb 含量高 Al 铸造 TiAl 合金进行 900 °C 拉伸实验(图 4)得知,高 Al 铸造 TiAl 合金抗拉强度随 Nb 含量的增加,先升高,当 Nb 含量达到 7% 时抗拉强度最高,约为 587 MPa,而后又有所降低,所以铸造高铝 TiAl 合金 Nb 含量不可太高,应小于 9Nb。这可能是由于 β /B2 相对合金的高温性能不利所致^[1,10],当合金 Nb 含量达到 9Nb 时, β (B2) 相对合金的不利影响超过了 Nb 添加所带来的有利作用。

关于高铌、低铝合金高温强化有 2 种不同的观点:一是 F. Appel 等^[14,15] 等认为由低铝或高铌带来的组织细化所造成的强化作用。另一种是 G. L. Chen 等^[1,16] 的 Nb 的固溶强化作用。两者主要分歧是: F. Appel 认为通过增强显微分析(ALCHEMI)原子占位的研究表明,Nb 单独占据 Ti 的亚点阵^[17],且这种观点亦被第一性原理计算所证实^[18,19],而 Nb, Ti 原子的尺寸相差较小,仅为 2%^[17],这就很难解释高铌低铝合金的强化效应;而 G. L. Chen 等^[20]认为 F. Appel 等的研究忽略了组织的影响因素,由于合金组织不同从而掩盖了 Nb 和 Al 的合金化作用,认为在亚共析合金中特别是在低铝高铌合金中,Nb 原子可取代 Al 原子的位置,形成 Nb/Al 反位原子缺陷从而起到固溶强化作用。但 2 种观点^[1,14-16] 均认同合金随 Nb 含量的增加,合金层错能降低,扩散系

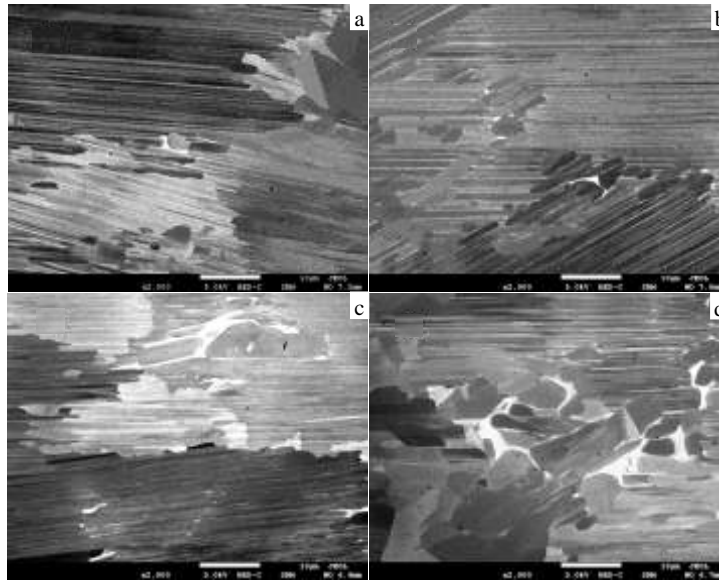


图 3 铸造高铝 TiAl 合金微观组织 BSE 照片

Fig.3 Back scattering electron images of high Al containing TiAl samples: (a) 2Nb, (b) 4Nb, (c) 7Nb, and (d) 9Nb

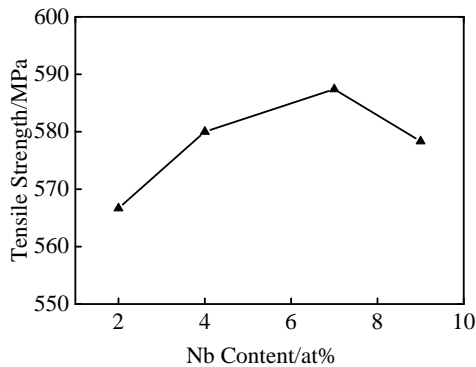


图 4 Nb 含量对高铝铸造 TiAl 合金 900 °C 抗拉强度的影响

Fig.4 Effect of Nb content on tensile strength for high Al containing cast TiAl alloys at 900 °C

数降低,位错的临界分切应力提高,使得位错不易运动,从而起到强化作用。

对于本研究铸造高铝 TiAl 合金,其强度随 Nb 含量的增加,先升高后降低。有研究表明^[13,21]:随 Nb 的增加,α₂ 相的体积分数降低,层片间距增大,所以合金组织并未细化。另外,同低铝 TiAl 合金相比,高铝 TiAl 合金中 Nb 元素的固溶强化作用不明显^[13,16],即 Nb 的固溶强化作用受 Al 元素的含量影响较大,说明 Nb 原子取代 Al 原子的位置,形成 Nb/Al 反位原子缺陷所造成的固溶强化作用只有在高铌、低铝合金中才可能实现。

研究表明:随 Nb 含量的增加,合金层错能、扩散系数均降低,位错的临界分切应力升高,使得位错

不易运动^[1,14,22]。由此带来的固溶强化亦是合金强化机理之一。

有研究发现^[21]:随 Nb 含量的增加,γ 相的晶格常数 c 值增大,而 a 值基本无变化,从而导致 c/a 比值增大,由此可以推论合金强度随 Nb 含量的增加而提高是由于 Nb 置换 Ti 导致点阵畸变所致。然而 Nb, Ti 原子的尺寸相差仅为 2% 而很难解释。研究表明^[16,18],在高铝 TiAl 合金中,由于 Al 原子取代 Ti 原子形成 Al/Ti 反位缺陷较易且可起到显著强化作用。因此,Al/Ti 反位缺陷的强化作用可能是所研究高铝铸造 TiAl 合金的强化机理之一。

另外,研究合金具有更优的高温强度则可能与其层片取向与拉伸方向平行相关,因为沿层片取向拉伸为 TiAl 合金硬取向变形^[23]。

对 7Nb 合金 900 °C 拉伸后的试样进行 TEM 观察发现,合金经 900 °C 拉伸后出现大量的形变孪晶,且观察到层片界面与形变孪晶和位错的交互作用,如图 5 所示。这是由于随 Nb 含量的增加,合金层错能、扩散系数均降低,位错的临界分切应力升高,使得位错不易运动,形变孪晶更易生成。研究表明^[24,25]:位错与孪晶的交互作用是形变硬化的重要机制。另有研究认为^[26]:高密度形变孪晶与片层束之间强烈的交截作用是 TiAl 合金形变强化的主要原因所在。F. Appel 指出^[27]:层片界面与位错和孪晶的这种交互作用无疑是 TiAl 合金高温强化机理所在。因此,孪晶强化也可能是本研究高 Al 和高 Nb 铸造 TiAl 合金具有优异高温强度的机制之一。

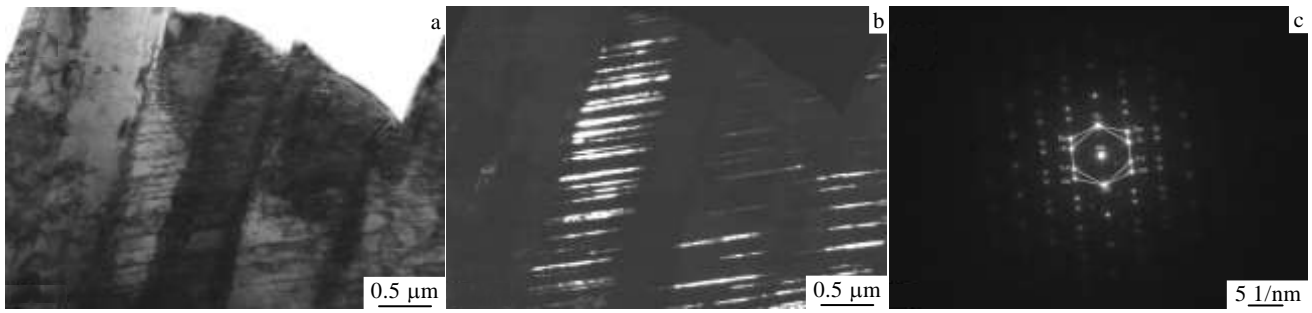


图 5 7Nb 含量高铝 TiAl 合金 900 °C 拉伸变形后的 TEM 照片

Fig.5 TEM images of high Al containing TiAl alloy with 7Nb after tensile test at 900 °C: (a) bright field image, (b) dark field image, and (c) electron diffraction pattern

2.3 Nb 含量对高 Al 铸造 TiAl 合金室温拉伸塑性的影响

图 6 为不同 Nb 含量对高 Al 铸造 TiAl 合金室温塑性的影响。可见, 合金室温断后伸长率随 Nb 含量的增加而近似呈线性下降。由 2Nb 合金的约 1.2% 降为 9Nb 合金的约 0.3%。这可能是由于随 Nb 含量的增加, 提高了合金普通位错的 $P-N$ 力和普通位错开动的 CRSS, 即增加了普通位错的运动阻力, 从而使合金变形更加不易^[1]。随 Nb 含量的增加, 合金层错能虽降低, 孪晶易于产生, 对合金塑性有利, 但室温时孪晶位错被钉扎而无法开动^[28]。另外, 随 Nb 含量的增加, 合金 B2 相含量显著增加, 如图 2 和图 3 所示, 而 B2 相对合金室温塑性不利^[1,10], 这可能是合金室温塑性随 Nb 含量增加而逐渐降低的原因所在。

由以上实验可知, 高铝铸造 TiAl 合金高温强度随 Nb 含量的增加先增大, 后降低; 室温断后伸长率随 Nb 含量的增加而降低。有研究表明, 将合金组织处理成双态组织或近层片组织可提高合金的室温塑性, 但其高温强度降幅较大^[29,30]。如何在保持高铝铸造 TiAl 合金高温

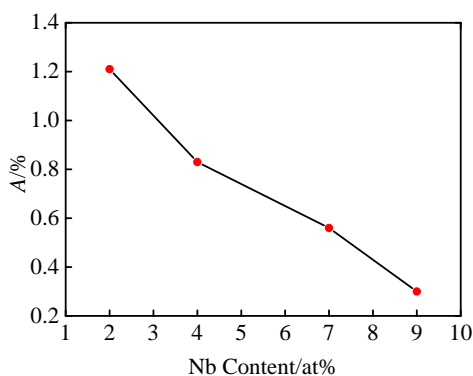


图 6 Nb 含量对高铝 TiAl 合金室温塑性的影响

Fig.6 Effect of Nb content on ambient ductility of high Al containing TiAl alloys

高强度的同时提高其室温塑性, 有研究^[31]表明 TiAl 合金残余应力与室温塑性成反比关系。对 TiAl 合金来说, 其弹性模量较高, 线膨胀系数较大, 另外铸造所用石墨模具蓄热系数较高, 所以铸造 TiAl 合金残余应力较大。热处理是消除合金残余应力的主要方法, 有研究表明退火确实消除 TiAl 合金的残余应力。因此, 通过合适的去应力退火制度或可实现在提高 TiAl 合金室温塑性的基础上, 而不影响合金的强度水平, 这将是下一步的研究工作。

3 结 论

1) Nb 含量对高铝铸造 TiAl 合金的组织影响不大, 宏观均为柱状晶组织, 微观为近层片组织。

2) 高温强度随 Nb 含量的增加先增大, 后降低, 7Nb 合金的抗拉强度最高, 约为 587 MPa; $\beta/B2$ 相对高温强度有害, 当铌含量超过 7Nb 时更为明显。

3) 在高 Nb 合金化产生的显著固溶强化作用基础上, Al/Ti 反位缺陷的强化作用, 层片组织处于拉伸硬取向以及应变诱发的形变孪晶强化也有可能是高 Nb 含量高 Al 铸造 TiAl 合金 900 °C 具有优异强度的重要机制。

4) 室温断后伸长率随 Nb 含量的增加而近似呈线性下降, B2 相随 Nb 含量的增加而显著增加可能是其原因所在。

参考文献 References

- [1] Chen G L, Zhang W J, Liu Z C *et al.* In: Kim Y W, Dimiduk D M, Loretto M H eds. *Gamma Titanium Aluminides 1999*[C]. Warrendale, PA: TMS, 1999: 31
- [2] Liu Z C, Lin J P, Li S J *et al.* *Intermetallics*[J], 2002, 10: 653
- [3] Appel F, Oehring M, Paul J D H eds. In: Hemker K J, Dimiduk D M, Clemens Whittenberger H *et al.* *Structural Intermetallics 2001*[C]. Warrendale, PA: TMS, 2001: 63

- [4] Yan Yunqi(闫蕴琪), Wang Wensheng(王文生), Zhou Lian(周廉). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2004, 33(2): 120
- [5] Appel F, Oehring M, Wagner R. *Intermetallics*[J], 2000, 8: 1283
- [6] Brossmann U, Oehring M, Appel F. In: Hemker K J, Dimiduk D M, Clemens Whittenberger H eds. *Structural Intermetallics 2001*[C]. Warrendale, PA: TMS, 2001: 191
- [7] Jarvie D J, Voss D. *Materials Science and Engineering A*[J], 2005, 413-414(12): 583
- [8] Wu X H. *Intermetallics*[J], 2006, 14(10-11): 1114
- [9] Li Haizhao(李海昭), Zhang Ji(张继). *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2013, 49(11): 1423
- [10] Imaev V M, Imaev R M, Oleneva T I et al. *The Physics of Metals and Metallography*[J], 2008, 106(6): 641
- [11] Beddoes J, Seo D Y, Chen W R et al. *Intermetallics*[J], 2001, 9(10-11): 915
- [12] Chen Guoliang, Sun Zuqing, Zhou Xing. *Materials Science and Engineering A*[J], 1992, 153: 597
- [13] Liu Z C, Lin J P, Li S J et al. *Intermetallics*[J], 2002, 10: 653
- [14] Paul J D H, Appel F, Wagner R. *Acta Mater*[J], 1998, 46(4): 1075
- [15] Appel F, Oehring M, Wagner R. *Intermetallics*[J], 2000, 8(9-11): 1283
- [16] Zhang W J, Deevi S C, Chen G L. *Intermetallics*[J], 2002, 10: 403
- [17] Rossouw C J, Forwood C T, Gibson M A et al. *Phil Mag A*[J], 1996, 74(1): 77
- [18] Woodward C, Kajihara S A, Rao S I et al. *Gamma Titanium Aluminides 1999*[C]. Warrendale, PA: TMS, 1999: 49
- [19] Song Y, Guo Z X, Yang R. *Light Met*[J], 2002, 2: 115
- [20] Chen Guoliang, Lin Junpin, Song Xiping et al. *Niobium for High Temperature Applications*[C]. Warrendale, PA: TMS, 2004: 153
- [21] Toshimitsu Tetsui. In: Young-Won Kim, Tadeu Carneiro eds. *Niobium for High Temperature Applications*[C]. Warrendale, PA: TMS, 2004: 205
- [22] Zhang W J, Appel F. *Materials Science and Engineering A*[J], 2002, 329-331: 649
- [23] Inui H, OH M H, Nakamura A et al. *Acta Metal Mater*[J], 1992, 40(11): 3095
- [24] Lu L, Chen X, Huang X et al. *Science*[J], 2009, 323(30): 607
- [25] Tian Yongju, Xu Bo, Yu Dongli et al. *Nature*[J], 2013, 493(17): 385
- [26] Li Zhenxi(李臻熙). *Thesis for Doctorate*(博士论文)[D]. Beijing: Beijing Institute of Aeronautical Materials, 2000
- [27] Fritz Appel, Jonathan Paul D H, Michael Oehring. *Gamma Titanium Aluminide Alloys Science and Technology*[M]. Weinheim: Wiley-VCH, 2011: 278
- [28] Harry Lipsitt A, Dan Shechtman, Robert E. *Schafrik. Metallurgical Transactions A*[J], 1975, 6A: 1991
- [29] Kim Y W. *Acta Metal Mater*[J], 1992, 40(6): 1121
- [30] Li Haizhao(李海昭), Zhu Chunlei(朱春雷), Zhang Xiwen(张熹雯) et al. *Transactions of Materials and Heat Treatment*(材料热处理学报)[J], 2014, 35(9): 84
- [31] Guo F A, Ji V, Seiler W et al. *Materials Science Forum*[J], 2002, 404-407: 367

Effect of Nb Content on High Temperature Strength and Ambient Ductility of High-Al Containing Cast TiAl Base Alloys

Li Haizhao, Zhang Xiwen, Zhu Chunlei, Li Sheng, Zhang Ji
(China Iron and Steel Research Institute Group, Beijing 100081, China)

Abstract: The influence of Nb contents on the high temperature strength and ambient ductility of cast high Al containing TiAl alloys were investigated with Nb content varying from 2 at%~9 at%. Results show that the tensile strength increases firstly and then decreases with increasing Nb content at 900 °C. The alloy with 7at% Nb has the highest tensile strength at 900 °C, about 587 MPa. The high strength arising from high Nb solute in the γ -TiAl matrix leads to a high critical resolved shear stress (CRSS) of dislocation, reduction of the stacking fault energy and reduction of diffusivity. Al/Ti antisite defects, the hard orientation of the lamellar and tensile direction and the twinning may provide substantial hardening of high Al containing cast TiAl alloys. The ambient ductility of the alloy decreases linearly with Nb content increasing, from 1.2% of 2 at% Nb containing alloy to 0.3% of 9 at% Nb containing alloy, which may be owing to B_2 increment with Nb content increasing.

Key words: high Nb containing TiAl; cast; high temperature strength; strengthening mechanism; ambient ductility

Corresponding author: Li Haizhao, Candidate for Ph. D., Beijing Key Laboratory of Advanced High Temperature Materials, China Iron & Steel Research Institute Group, Beijing 100081, P. R. China, Tel: 0086-10-62183386, E-mail: haizhao2008@163.com