

Cr 和 Mn 元素掺杂对高 Nb-TiAl 合金组织转变及拉伸性能的影响

杨 亮¹, 辛景景¹, 张有为², 包春玲², 张来启¹, 林均品¹

(1. 北京科技大学 新金属材料国家重点实验室, 北京 100083)

(2. 沈阳铸造研究所, 辽宁 沈阳 110021)

摘 要: 研究了 β 稳定元素 Cr 和 Mn 的掺杂对高 Nb-TiAl 合金的组织、相组成、凝固路径及室温、高温拉伸性能的影响。结果表明, Ti-45Al-8Nb-0.4B (at%, 下同) 合金中分别加入 2Cr、2Mn 或 1Cr1Mn 后, 铸态组织中 B2 相逐步增加, 而 α_2 相逐步减少。1Cr1Mn 合金转变为由 γ +B2 两相组成的新型 β - γ 高 Nb-TiAl 合金。凝固路径由 $L \rightarrow \beta \rightarrow \beta + \alpha \rightarrow \alpha + \gamma + \beta \rightarrow \alpha_2 + \gamma + B2$ 转变为 $L \rightarrow \beta \rightarrow \beta + \gamma \rightarrow B2 + \gamma$ 。Cr 和 Mn 的同时添加具有更明显的 β 相稳定作用。室温拉伸结果表明, 随着 B2 相含量的增加, 合金的强度与延伸率均降低。而在 900 °C 条件下, 合金延伸率出现先降低后升高的现象。这说明, 高温下合金中 β 相含量达到一定程度时 (本研究为 14.4%), 有利于协调变形。

关键词: β 凝固; β - γ 高 Nb-TiAl 合金; 组织转变; 拉伸性能; Cr 和 Mn

中图分类号: TG146.2³

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)10-3005-06

γ -TiAl 合金主要由 $\gamma + \alpha_2$ 两相组成, 具有轻质、高比强、高蠕变抗力、优异的高温强度 (700~900 °C) 以及良好的抗氧化性等优点, 是极具应用前景的轻质高温结构材料, 受到汽车工业、航空航天工业的广泛关注^[1-6]。但是, 由于 γ -TiAl 合金在凝固时经过包晶反应 $L + \beta \rightarrow \alpha$ 凝固后, α 晶体将择优沿 β 相 c 轴生长, 从而形成明显的柱状晶组织^[7], 导致传统 γ -TiAl 合金铸造组织粗大并且偏析严重, 不仅导致其力学性能降低, 而且具有明显的各向异性, 且加工性能较差^[8-10]。

为了避免凝固过程中包晶反应的产生, 发展了 β 凝固 γ -TiAl 合金, 即向传统 TiAl 基合金中加入 β 相稳定元素, 如 Nb、Mo、Mn、Cr 等^[11-13], 使凝固路径转变为 $L \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$ 。不发生包晶转变时, α 相从 β 相析出理论上 12 种变体, 因此凝固组织片层团尺寸减小, 并且减少了偏析和织构^[14]。 β 凝固 γ -TiAl 合金主要由 $\gamma + \alpha_2 + B2$ 三相组成^[15]。近几年发展的新型 β - γ TiAl 合金, 主要由 B2+ γ 两相组成, B2 相含量可高达 30%, 而 α_2 相的含量非常少^[16]。 β - γ TiAl 合金同样经过 β 凝固, 组织为均匀细小的等轴晶粒^[17]。而且, 由于体心立方结构的 β 相在高温下为无序相, 滑移系多, 变形抗力低, 容易塑性变形^[18]。 β - γ TiAl 合金具有优异的热加工性能, 为变形合金的研究提供了新的方向, 受到国内外研究者的广泛关注^[19-22]。

高 Nb-TiAl 合金 (Nb 含量 5%~10%), 是一种 β 凝固 γ -TiAl 合金, 不仅具有 β 凝固 γ -TiAl 的优点, 而且由于高 Nb 含量的加入, 大幅度提高了 γ -TiAl 合金的高温强度和抗氧化性能, 提高合金的使用温度约 100 °C^[23-26]。由于具备这些优点, 高 Nb-TiAl 合金成为目前 TiAl 合金研究的热点之一。本实验主要研究 β 相稳定元素 Cr 和 Mn 的掺杂对高 Nb-TiAl 合金组织、相组成、凝固路径以及高温、室温拉伸性能的影响。

1 实 验

实验使用合金名义成分分别为 Ti-45Al-8Nb-0.4B, Ti-45Al-8Nb-2Cr-0.4B, Ti-45Al-8Nb-2Mn-0.4B, Ti-45Al-8Nb-1Cr-1Mn-0.4B (分别简称为 0.4B、2Cr、2Mn 和 1Cr1Mn)。各合金经过真空感应悬浮炉熔炼, 为保证合金成分的均匀性, 熔炼 2 次, 之后浇铸到直径 50 mm, 高 150 mm 的石墨型壳中。合金组织观察通过 SUPRA 55 场发射扫描电镜 (SEM)-背散射 (BSE) 模式进行。元素分布使用能谱 (EDX) 分析。相组成与相分布通过电子背散射衍射 (EBSD) 分析。SEM 和 EBSD 样品经过 SiC 砂纸由粗到细打磨至 1500# 后电解抛光。电解抛光液由 CH₃OH, CH₃(CH₂)₃OH 和 HClO₄ 组成, 体积分数比为 13:6:1。凝固路径与相转变温度通过 STA 449 C Jupiter 示差扫描量热仪 (DSC)

收稿日期: 2016-10-16

基金项目: 国家重点基础研究发展计划 (“973” 计划) (2011CB605501); 国家自然科学基金 (51271016)

作者简介: 杨 亮, 男, 1985 年生, 博士, 北京科技大学新金属材料国家重点实验室, 北京 100083, 电话: 010-62332192, E-mail: yangliang850223@163.com

测定。板状拉伸试样标距段长度为 10 mm，截面尺寸为 4 mm×1.5 mm。室温和高温 900 °C 拉伸试验在 instron 5969 电子万能材料试验机上进行，拉伸速率为 $5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 。

2 实验结果

2.1 合金显微组织及元素分布

4 种合金显微组织如图 1 所示。0.4B 合金 (图 1a) 铸态组织为近片层组织, 由片层团基体和少量白色衬度的 B2 相组成。B2 相主要集中分布于片层团晶界处。

硼化物析出为带状, 分布于片层团晶界处与片层团内部^[27]。当加入 2Cr 后, 白色衬度的 B2 相含量明显增多, 而 B2 相周围出现黑色衬度的块状 γ 相, 片层团中间出现 B2+ γ 两相区 (图 1b)。当加入 2Mn 后, 片层团之间 B2 相体积分数进一步增加, 块状 γ 相也随之增多 (图 1c)。当加入 1Cr1Mn 后, B2 相含量进一步升高并且均匀地分布在 γ 相中, 而且合金基体已经不再是 $\alpha_2+\gamma$ 片层组织, 而是由 B2 与 γ 两相组成 (图 1d)。

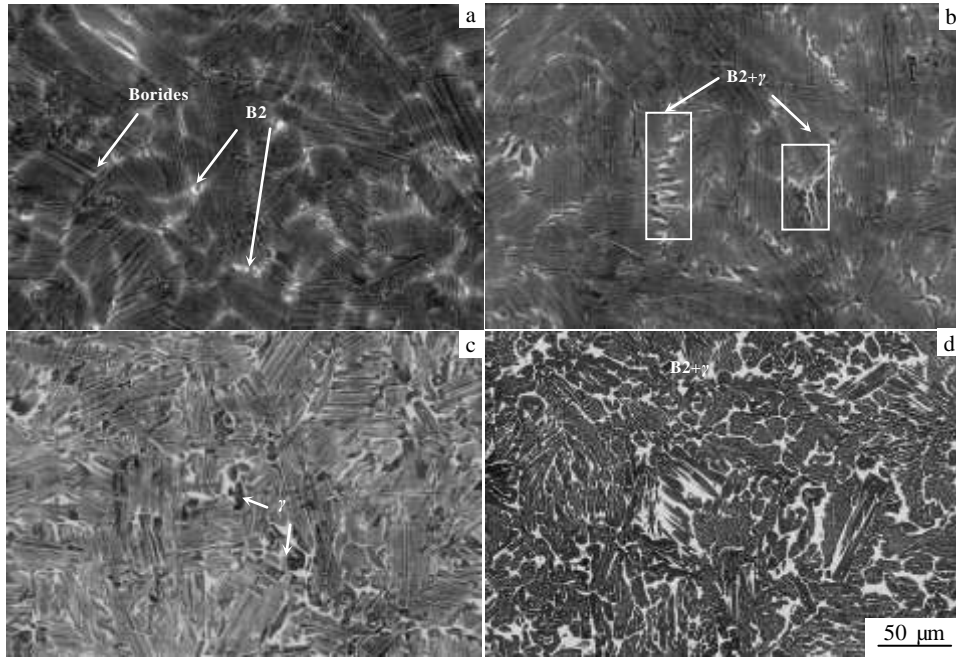


图 1 不同合金铸态组织的 SEM-BSE 像

Fig.1 SEM-BSE images of 0.4B (a), 2Cr (b), 2Mn (c), and 1Cr1Mn (d) as-cast alloys

表 1 各合金相中元素分布

Table 1 Element distribution in phases of alloys (at%)						
Alloy	Phase	Ti	Al	Nb	Cr	Mn
0.4B	Lamella	45.41	47.01	7.58	—	—
	B2	50.45	39.95	9.60	—	—
2Cr	Lamella	44.38	47.68	7.49	0.45	—
	γ	42.36	50.20	7.02	0.42	—
	B2	51.33	36.91	9.16	2.59	—
2Mn	Lamella	46.39	43.16	8.25	—	2.20
	γ	43.42	47.79	7.48	—	1.30
	B2	47.18	40.13	9.71	—	2.98
1Cr1Mn	γ	42.30	48.54	7.78	0.52	0.96
	B2	49.69	36.53	9.56	2.13	2.08

由表 1 各合金相中元素分布结果可以看出, 与片层团基体相比, B2 相中 Ti、Nb、Cr、Mn 含量较高, 块状 γ 相中 Al 含量较高。只有 γ 和 B2 两相的 1Cr1Mn 合金中, Cr 和 Mn 元素大多分布于 B2 相中。

2.2 合金相成分分析

为了定量研究几种合金中各相的含量, 对各合金样品进行 EBSD 分析, 结果如图 2 所示, 定量分析结果列于表 2。0.4B 合金主要由 $\gamma+\alpha_2$ 两相组成, B2 相含量较少, 仅有 0.42%。随着 2Cr、2Mn、1Cr1Mn 的加入, 片层中 α_2 相体积明显减少, B2 相体积逐步增大。1Cr1Mn 合金中, α_2 相体积分数仅有 0.16%, 整个基体基本由 γ 与 B2 两相组成, 组织演变为 $\beta-\gamma$ TiAl 合金。几种合金按照 B2 相体积分数从小到大排列为: 0.4B<2Cr<2Mn<1Cr1Mn。从 B2 相体积分数变化来看, β 相稳定元素 Cr 和 Mn 同时添加, 较添加其中一种效果更明显。即就稳定 β 相作用来说, Cr 和 Mn 具有明显的相互促进作用。

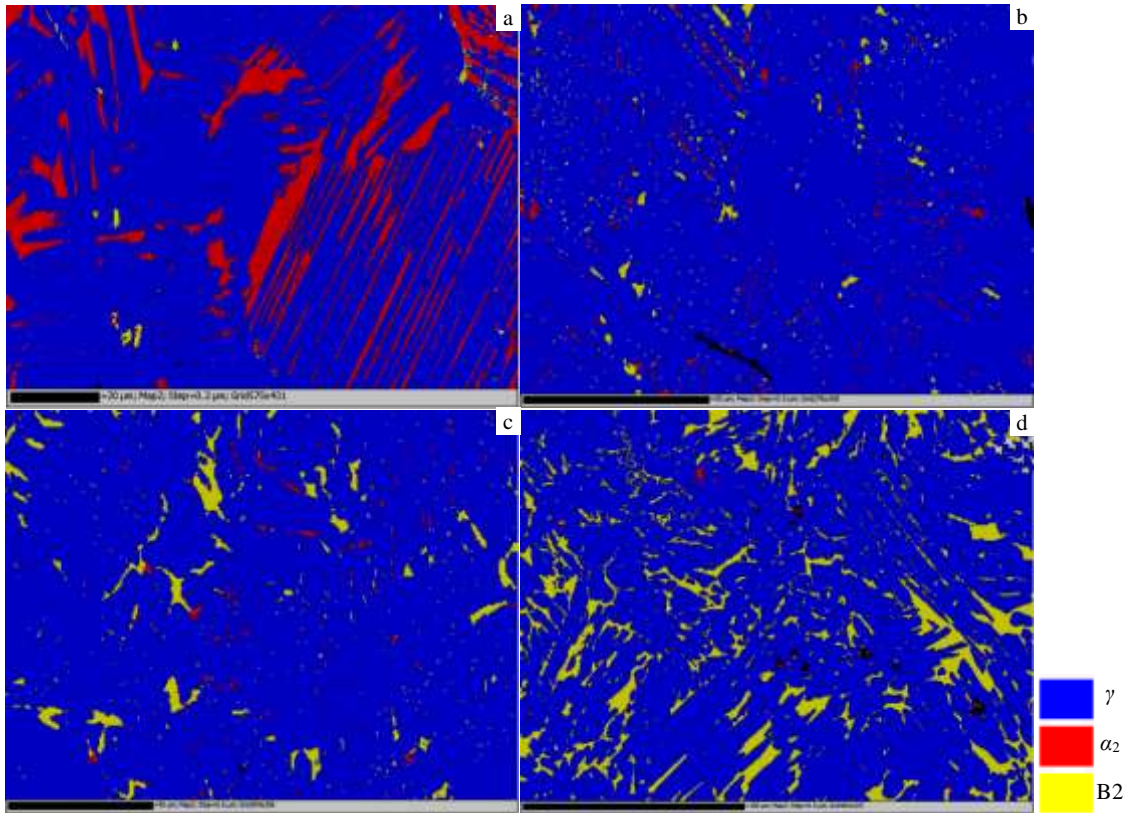


图 2 不同合金的 EBSD 像

Fig.2 EBSD images of 0.4B (a), 2Cr (b), 2Mn (c), and 1Cr1Mn (d) alloys

表 2 各合金相组成

Table 2 Phase composition and distribution of alloys (Volume fraction/%)

Alloy	γ	α_2	B2
0.4B	83.4	15.4	0.42
2Cr	95.2	2.07	2.19
2Mn	94.1	1.16	4.72
1Cr1Mn	85.1	0.16	14.4

2.3 合金凝固路径分析

图 3 为 4 种合金降温 DSC 曲线。由曲线可以看出，随着 2Cr、2Mn 元素的加入，样品 T_e 温度 ($\alpha_2+\gamma \rightarrow \alpha+\gamma$ 转变温度) 逐渐降低， $\alpha+\gamma$ 两相区逐渐变大，而 α 单相区逐渐减小。在 1Cr1Mn 合金中， α 单相区向高温移动，且仅有 20 °C 的宽度。在高温条件下降温速度很快，样品在 α 单相区停留时间很短， $\beta \rightarrow \alpha$ 相转变几乎没有时间发生便进入到两相区温度区间。而在 1320 °C 出现 $\beta \rightarrow \beta+\gamma$ 转变， $\beta+\gamma$ 两相区温度区间有 140 °C 的宽度。因此，1Cr1Mn 合金铸态组织中 α_2 相含量很少，几乎全部是 $\gamma+B2$ 两相。推测 1Cr1Mn 合金凝固路径由其他合金的转变

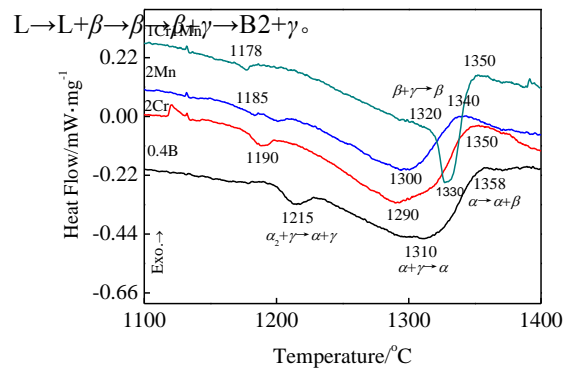


图 3 不同合金的 DSC 曲线

Fig.3 DSC curves of 0.4B, 2Cr, 2Mn, and 1Cr1Mn alloys

2.4 合金拉伸性能分析

对 4 种合金进行室温、高温 (900 °C) 拉伸性能测试，结果如图 4 所示。随着 B2 相含量的增加，合金室温拉伸性能 (图 4a)，包括抗拉强度、屈服强度和延伸率都逐渐降低。1Cr1Mn 合金室温拉伸试样，未出现屈服即断裂。在高温 900 °C 进行拉伸试验时，几种合金的强度同样随着 β 相含量增加而逐步降低，但是延伸率却是先降低而后升高 (图 4b)。1Cr1Mn 合金的高温拉伸试

样的延伸率达到12%，明显高于其它合金的高温延伸率。

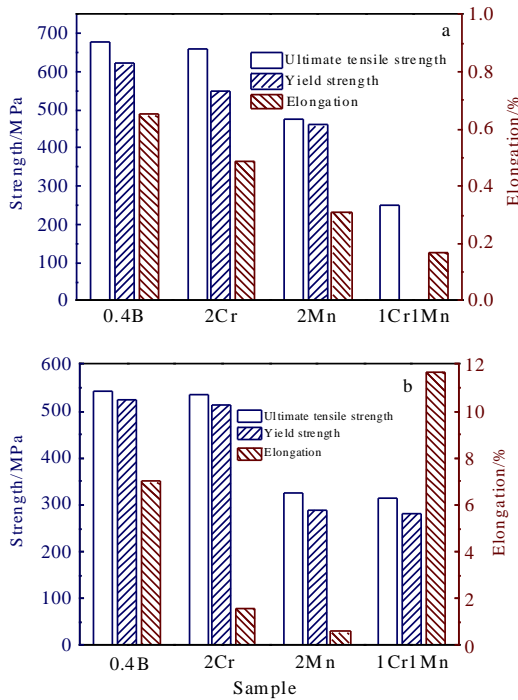


图 4 合金试样室温拉伸性能与高温 900 °C 拉伸性能

Fig.4 Room temperature (a) and 900 °C (b) tensile properties of samples

3 分析与讨论

表 1 实验数据显示,Cr 和 Mn 元素主要偏析在 B2 相之中。2Cr 合金 B2 相中实际 Cr 含量为 2.59%，实际 Cr 含量为掺入量的 1.3 倍。同理，2Mn 合金 B2 相中，实际 Mn 元素含量（2.98%）为加入量的 1.49 倍。而 1Cr1Mn 合金中，实际 Cr 和 Mn 元素含量分别为加入量的 2.13 和 2.08 倍。由此可见，Cr 和 Mn 的同时添加，加大了合金 B2 相中两种元素的偏析。分析此现象与合金化原子占位行为有关。Aykol 等人^[28]指出，TiAl 金属间化合物中合金化原子 M 的占位受 Ti-M 和 Al-M 原子对的有序化能量的相对大小控制。如果 Ti-M 原子对的有序化能量 >> Al-M 原子对的有序化能量，则合金化元素只占 Al 位，反之，M 原子占据 Ti 位。第一原理计算和实验测试结果表明，Nb 占 Ti 位，Cr 占 Al 位，且与元素含量无关^[29]。而 3d 过渡金属元素 Mn 的占位情况随着 Ti 和 Al 的比例变化而变化。当 Al 含量高时，Mn 占据 Ti 位；而贫 Al 时，Mn 占据 Al 位^[30]。表 1 中 2Mn 合金的片层基体中 Mn 元素含量（2.2%），与加入量相仿，正是因为其 Ti/Al≈1，Mn

原子随机占位，不会像 2Cr 合金一样，产生较严重的元素偏析。1Cr1Mn 合金中，Mn 元素加入后必定有 Mn 原子占 Ti 位，打破原先原子占位的能量平衡。为了保持能量的平衡，更多 Cr 原子进入到 B2 相之中，形成了新的平衡体系。最终 1Cr1Mn 合金的 B2 相中 Cr 和 Mn 元素含量较单一添加 2Cr 或 2Mn 的合金中的元素偏析含量高。β 相稳定元素 Cr 和 Mn 含量增加，会导致合金组织、凝固路径及力学性能的变化。

由这几种高 Nb-TiAl 合金的铸态组织分析，1Cr1Mn 属于 β-γ TiAl 合金，主要由 B2 与 γ 两相组成。而其它 3 种合金属于 β 凝固 TiAl 合金，主要由片层团 (γ+α₂) 与片层间残留 B2 相组成。Cr、Mn 为 β 相稳定元素，不仅分布于 B2 相之中，而且增加了 B2 相体积分数。

图 5 为 Ti-45Al-8Nb 合金准相图^[31]。图中黑色实线为加入 8Nb 合金化后相图变化。8Nb 合金凝固路径为：L→L+β→β→β+α→α+γ+β→α₂+γ+B2。而加入 Cr、Mn 合金化后，β 相区进一步扩大，沿图中空心箭头方向延伸，最终 α 相区几乎消失，形成 β-γ TiAl 合金，如本研究的 1Cr1Mn 合金，凝固路径转变为：L→L+β→β→β+γ→B2+γ。加入 β 相稳定元素 Cr 和 Mn，逐步扩大了 β 相区而减小了 α 相区，从而使得 β+α 两相区变为 β+γ 两相区。因此，组织中 B2 相含量逐步增加，而 α₂ 相含量逐步减少。

随着 B2 相含量的增加，合金室温拉伸性能，包括强度与延伸率均降低。而高温拉伸性能，随着 B2 相含量的增加，延伸率出现先降低后升高的现象。这是因为有序 B2 相为低温脆性相，随着 B2 相含量的增加，合金室温拉伸性能逐步降低。而在高温（900 °C）条件下，无序 β 相为软化相，可以起到协调变形的作用，因此高温延伸率在 β 含量达到 14.4% 时最大。而对于 2Cr、2Mn 合金，与 0.4B 合金相比，虽然 β 相含

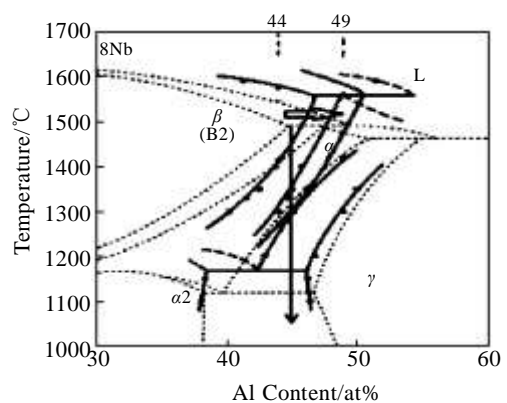


图 5 8Nb-TiAl 基合金准相图

Fig.5 Quasi-phase diagram of Ti-Al-8Nb^[31]

量有所增加,在高温下可以起到一定的协调变形作用,但是阻止裂纹扩展的 α_2 相体积急剧减少,导致合金高温延伸率明显下降。所以,只有合金中 β 相含量达到一定程度时,本实验为14.4%,才能对高温变形起到促进作用。

4 结 论

1) 高Nb-TiAl合金中加入 β 相稳定元素Cr、Mn可以进一步扩大 β 相区,减小 α 相区。而且Cr和Mn的同时添加具有明显的相互促进作用。

2) 向Ti-45Al-8Nb-0.4B合金中加入1Cr1Mn后,合金凝固路径由 $L \rightarrow L+\beta \rightarrow \beta \rightarrow \beta+\alpha \rightarrow \alpha+\gamma+\beta \rightarrow \alpha_2+\gamma+B2$ 转变为 $L \rightarrow L+\beta \rightarrow \beta \rightarrow \beta+\gamma \rightarrow B2+\gamma$ 。组织也从片层团($\alpha_2+\gamma$)与晶界残留B2相转变为B2+ γ 两相。

3) B2相存在对合金室温拉伸性能,包括强度与延伸率都是有害的。而对于高温延伸率,当 β 相含量达到一定程度(本研究为14.4%)时,有利于协调变形。

参考文献 References

- [1] Kim Y W. *Materials Science and Engineering*[J], 1995, 192-193(2): 519
- [2] Lin Junpin(林均品), Zhang Laiqi(张来启), Song Xiping(宋西平) *et al. Materials China* (中国材料进展) [J], 2010, 29(2): 1
- [3] Li Baohui(李宝辉), Kong Fantao(孔凡涛), Chen Yuyong(陈玉勇) *et al. Journal of Aeronautical Materials*(航空材料学报) [J], 2006, 26(2): 72
- [4] Loria E A. *Intermetallics*[J], 2000, 8(9-11): 1339
- [5] Wang S R, Guo P Q, Yang L Y. *Journal of Materials Processing Technology*[J], 2008, 204(1-3): 492
- [6] Julio A, Andre S, Oliver K. *Intermetallics*[J], 2011, 19(6): 757
- [7] Imayev R M, Imayev V M, Oehring M *et al. Intermetallics*[J], 2007, 15(4): 451
- [8] Johnson D R, Masuda Y, Inui H *et al. Acta Materialia*[J], 1997, 45(6): 2523
- [9] Wang J G, Nieh T G. *Intermetallics*[J], 2000, 8(7): 737
- [10] Dong Limin(董利民), Cui Yuyou(崔玉友), Yang Rui(杨 锐). *Acta Metallurgica Sinica* (金属学报) [J], 2002, 38(6): 643
- [11] Clemens H, Chladil H F, Wallgram W *et al. Intermetallics*[J], 2008, 16(6): 827
- [12] Xu J W, Lin J P, Wang Y L *et al. Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2002, 12(5): 818
- [13] Zheng Yunrong(郑运荣), Wang Xiaoping(汪小平), Ruan Zhongci(阮中慈) *et al. Journal of Aeronautical Materials* (航空材料学报) [J], 1995, 15(4): 8
- [14] Jin Y G, Wang J N, Yang J *et al. Scripta Materialia*[J], 2004, 51(2): 113
- [15] Zhang W, Liu Y, Huang J S *et al. Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2009, 38(10): 1711
- [16] Chen Yuyong(陈玉勇), Zhang Shuzhi(张树志), Kong Fantao(孔凡涛) *et al. Rare Metals* (稀有金属) [J], 2012, 36(1): 154
- [17] Schmoelzer T, Liss K D, Zickler G A *et al. Intermetallics*[J], 2010, 18(8): 1544
- [18] Zheng Junzi(郑军姿), Zhang Laiqi(张来启), Hou Yongming(侯永明) *et al. Acta Metallurgica Sinica* (金属学报) [J], 2013, 49(11): 1439
- [19] Kim J S, Lee Y H, Kim Y W *et al. Materials Science Forum*[J], 2007, 539-543: 1531
- [20] Clemens H, Wallgram W, Kremmer S. *Advanced Engineering Materials*[J], 2010, 10(8): 707
- [21] Li B H, Chen Y Y. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2009, 473(1-2): 123
- [22] Niu H Z, Chen Y Y, Xiao S L *et al. Intermetallics*[J], 2011, 19(12): 1767
- [23] Chen G L, Wang J G, Ni X D *et al. Intermetallics*[J], 2005, 13(3-4): 329
- [24] Xiang L L, Zhao L L, Wang Y L *et al. Intermetallics*[J], 2012, 27: 6
- [25] Beschliesser M, Chatterjee A, Lorich A *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2002, 329-331: 124
- [26] Hu D, Mei J F, Wickins M *et al. Scripta Materialia*[J], 2002, 47(4): 273
- [27] Hu D. *Intermetallics*[J], 2002, 10(9): 851
- [28] Aykol M, Mekhrabov A O, Akdeniz M V. *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2009, 41(2): 267
- [29] Song Y, Yang R, Li D *et al. Intermetallics*[J], 2000, 8(5-6): 563
- [30] Hao Y L, Xu D S, Cui Y Y *et al. Acta Materialia*[J], 1999, 47(4): 1129
- [31] 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

Effect of Cr and Mn Addition on Microstructure Evolution and Tensile Properties of High Nb-TiAl Alloy

Yang Liang¹, Xin Jingjing¹, Zhang Youwei², Bao Chunling², Zhang Laiqi¹, Lin Junpin¹

(1. State Key Laboratory for Advanced Metals and Materials, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

(2. Shenyang Research Institute of Foundry, Shenyang 110021, China)

Abstract: The variation of microstructure evolution, phase composition, solidification path and tensile properties of high Nb-TiAl alloys alloyed with β stable elements Cr or/and Mn were studied. The results show that volume fraction of B2 phase gradually increases while α_2 phase gradually decreases in as-cast microstructures of Ti-45Al-8Nb-0.4B (atom fraction, %, similarly hereinafter) alloyed by 2Cr, 2Mn and 1Cr1Mn. 1Cr1Mn alloy turns into the novel β - γ high Nb-TiAl alloy, which is composed of γ and B2 two phases rather than γ , α_2 and B2 three phases. The solidification path changes from $L \rightarrow \beta \rightarrow \beta + \alpha \rightarrow \alpha + \gamma + \beta \rightarrow \alpha_2 + \gamma + B2$ to $L \rightarrow \beta \rightarrow \beta + \gamma \rightarrow B2 + \gamma$. The co-addition of Cr and Mn has more obvious β stable ability. The room temperature tensile results reveal that with the increase of B2 phase, the strength and elongation both decrease. While the elongation decreases firstly and increases subsequently at 900 °C. This phenomenon indicates that when the β phase content reaches a certain level, which is 14.4% in this study, β phase is advantageous to deformation at high temperature.

Key words: β solidification; β - γ high Nb-TiAl alloy; microstructure evolution; tensile properties; Cr and Mn

Corresponding author: Lin Junpin, Ph. D., Professor, State Key Laboratory for Advanced Metals and Materials, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, P. R. China, Tel: 0086-10-62332192, E-mail: linjunpin@ustb.edu.cn