

# Ti-20Al-22Nb 合金的凝固组织转变及力学行为

朱郎平<sup>1,2,3</sup>, 路新<sup>1</sup>, 候雅青<sup>4</sup>, 南海<sup>2,3</sup>, 曲选辉<sup>1</sup>

(1. 北京科技大学, 北京 100083)

(2. 中国航发北京航空材料研究院, 北京 100095)

(3. 北京市先进钛合金精密成型工程技术研究中心, 北京 100095)

(4. 钢铁研究总院, 北京 100081)

**摘要:** 采用熔模铸造方法制备了名义成分为 Ti-20Al-22Nb(at%)的合金, 分别对铸态、热等静压及退火态合金进行了显微组织及室温拉伸性能分析。结果显示, 合金由  $\beta$  基体、针状  $\alpha_2$  相及少量 O 相组成。铸态下为粗大的魏氏组织, 由于非平衡凝固, 原始晶粒内部组织转变不完全, 组织中的疏松缺陷及组织不均匀导致合金低的塑性; 经过  $\alpha_2+\beta/\text{B2}$  两相区热等静压消除了疏松缺陷, 原始晶粒内部充分析出细小针状的  $\alpha_2$  相, 组织均匀性提高, 合金的拉伸延伸率由 2% 提高到 5%; 经过  $\alpha_2+\text{B2}+\text{O}$  三相区退火热处理, 过饱和  $\beta$  相向平衡态转变, 通过包析转变  $\beta/\text{B2}+\alpha_2\rightarrow\text{O}$ , 在针状  $\alpha_2$  相周围形成环带状 O 相, 合金的延伸率提高到 11%。

**关键词:** Ti<sub>3</sub>Al; 铸造; 热处理; 显微组织; 拉伸性能

**中图分类号:** TG146.23

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2020)10-3460-05

先进航空航天飞行器及其动力装置的技术发展对轻质、耐高温、高性能的结构材料不断提出新的要求, TiAl 金属间化合物因其优异的高温力学性能与低的密度而在航空航天等方面受到高度重视。具有显著应用价值的 TiAl 金属间化合物有 TiAl 基合金及 Ti<sub>3</sub>Al 基合金。其中  $\gamma$ -TiAl 基合金由于其具有明显的室温脆性, 延伸率一般小于 2%, 加工成型难度大, 应用范围受到限制; Ti<sub>3</sub>Al 基合金已经进入成熟应用研究阶段, 在 550~650 °C 范围内替代高温合金制造先进航空发动机燃烧室机匣、涡轮内环、火箭尾喷管、导弹尾翼等部件, 可实现减重 20% 以上, 在航空航天领域具有良好应用前景<sup>[1]</sup>。通过向 Ti<sub>3</sub>Al 基合金中添加  $\beta$  型稳定元素可显著提高塑性, 其中 Nb 是最有效的合金化元素<sup>[2]</sup>, 如 Nb 含量 10%~12% 的 Ti-24Al-11Nb (Ti-24-11)<sup>[3]</sup>, 14at%~17at% 的 Ti-25Al-10Nb-3V-1Mo (Super  $\alpha_2$ )<sup>[4]</sup>、Ti-24Al-15Nb-1Mo (TD3)<sup>[5]</sup>, 以及 22% 以上的 Ti-22Al-25Nb、Ti-22Al-27Nb<sup>[6,7]</sup>等。通过增加 Nb 含量, 在基体保留更多室温塑性好的  $\beta$  相, 并引入高温强度高 O 相, 结合锻造变形实现晶粒细化, 可获得较好的室温塑性, 同时具有较高的高温抗蠕变性能<sup>[8,9]</sup>。但提高 Nb 含量的同时也会增加合金的熔炼难度, 容易造成凝固组织不均匀<sup>[10]</sup>。

世界各国对 Ti<sub>3</sub>Al 基合金热变形工艺基础及应用技术开展了大量研究<sup>[11-13]</sup>, 而随着空天装备技术发展, 越来越倾向于采用大型、薄壁、复杂的整体结构, 这对相应的材料近净成型技术提出了更苛刻的要求。熔模精密铸造作为一种实现复杂构件近净成型的低成本制造的重要途径<sup>[14]</sup>, 用于成形 Ti<sub>3</sub>Al 基合金复杂部件, 可望解决航空、航天装备对轻质高温结构材料的迫切需求<sup>[15]</sup>。但由于铸造合金组织粗大, 通常塑性较差, 这对本征塑性低的金属间化合物的成形、加工及应用均带来非常不利的影响, 因此通过采取一定的工艺途径改善合金塑性成为该技术实际应用的关键。韩等人<sup>[16]</sup>对铸造 Ti-23Al-17Nb 合金进行研究的结果表明, 经过热处理后合金抗拉强度和延伸率分别为 965 MPa 和 3.5%。Dia 等人<sup>[17]</sup>通过在 Ti-22Al-25Nb 合金中添加 Er, 使得合金铸造组织得到有效细化。Saqib 等人<sup>[18]</sup>通过对 Ti-25Al-10Nb-3V-1Mo 合金进行氢化处理达到细化晶粒的效果。

本研究提出一种名义成分为 Ti-20Al-22Nb(at%) 的 Ti<sub>3</sub>Al 基合金。该合金通过在 Ti-22Al-25Nb 合金的基础上适当调低 Nb、Al<sup>[19,20]</sup>元素含量以降低 O 相含量, 增加  $\beta$  相含量<sup>[21]</sup>, 从而提高合金铸态下的室温塑性, 降低开裂倾向, 改善合金的铸造成形性。

收稿日期: 2019-10-29

基金项目: 国防基础科研项目 (JCKY2017213004); 国家自然科学基金 (E050804)

作者简介: 朱郎平, 男, 1985 年生, 博士生, 中国航发北京航空材料研究院铸钛中心, 北京 100095, 电话: 010-62497564, E-mail: langping214@qq.com

### 1 实验

以海绵钛(纯度 99.5%)、铝豆(纯度 99.99%)和 TiNb60(纯度 99.9%)中间合金为原材料,经 3 次真空自耗熔炼,制备合金铸锭,材料名义成分为 Ti-20Al-22Nb(at%)。然后采用熔模精密铸造浇注出实验用的铸棒试样,铸造用型壳为氧化钼体系,铸造设备为 CONSARC 公司出厂的 20 kg 水冷铜坩埚真空感应悬浮熔炼铸造炉,浇注铸棒直径为 15 mm。采用 AvureTechnologiesAB 公司生产的  $\Phi 850$  mm 热等静压机对铸棒进行热等静压(HIP),在 1050 °C 温度及 150 MPa 压力条件下保温 3 h,炉冷至 200 °C 以下出炉。真空退火热处理(简称热处理)采用华海中宜的 VGQK-450 真空热处理炉,升温速率 10 °C/min,真空度  $10^{-2}$  Pa。在 980 °C 保温 2 h,炉冷至 200 °C 以下出炉。

从铸态、热等静压态及热处理态(简称 3 种状态)的铸棒一端线切割取样,采用 struert 金相系统制备金相试样,试样侵蚀液为 Kroll 溶液(5%HF+10%HNO<sub>3</sub>+85%H<sub>2</sub>O);在 LEO 1450 扫描电镜上进行合金显微组织及拉伸断口分析;采用日本理学株式会社 D/max-rB 型 X 射线衍射仪进行物相分析。对 3 种状态铸棒制备圆柱形拉伸试样,标距尺寸  $\Phi 5$  mm $\times$ 25 mm,并根据 GB/T 228-2002 在 Instron 5569R 型电子万能材料试验机上进行室温(20 °C)拉伸性能试验。采用瑞典皇家工学院开发的 ThermoCalc 热力学模拟软件对合金凝固冷却过程中相含量转变进行计算,软件型号为 ThermoCalc2019a,数据库版本为 TCTI2。

### 2 实验结果

#### 2.1 显微组织

图 1 为在 3 种状态下合金的 XRD 图谱。可以发现,合金主要由  $\beta$  相和  $\alpha_2$  相组成,同时有少量 O 相。对比 38.8°的  $\beta$  相(110)峰和 40.2°的  $\alpha_2$  相(101)峰强度

看出,  $\alpha_2$  相峰强按铸态、热等静压态、热处理态的顺序逐渐增大,  $\alpha_2$  含量逐渐增加。

图 2 给出了 Ti-20Al-22Nb 合金 3 种状态的典型显微组织。从图 2a 可以看出,合金铸态下为粗大魏氏组织,晶粒尺寸超过 500  $\mu$ m,原始  $\beta$  晶粒内部组织转变不完全。经过热等静压后,合金仍然保持魏氏组织,见图 2b,原始  $\beta$  晶粒充分析出细小针状  $\alpha_2$  相,并出现板条集束状的  $\alpha_2$  相,长度达到 10  $\mu$ m 以上。热处理后,晶界  $\alpha_2$  相吞并附近的晶内  $\alpha_2$  相,并断开,呈不连续分布,见图 2c,原始  $\beta$  晶粒内部充分析出了细小针状的  $\alpha_2$  相,而板条集束状  $\alpha_2$  相显著减少,合金组织均匀性显著改善,另外,晶内针状  $\alpha_2$  相发生粗化,呈短棒状,周围呈灰色,见图 2c 中白色箭头所示。

图 3 为计算获得 Ti-20Al-22Nb 合金的平衡凝固相转变曲线。可以看出,合金由液相凝固到室温,共有液相、O、O1、 $\alpha_2$ 、 $\beta$  及 B2 相等 6 种物相,其中 O 相为 O1 相的有序相。

#### 2.2 室温拉伸性能

图 4a、4b 分别为 3 种状态下合金室温拉伸应力-应变曲线,以及抗拉强度、延伸率对比柱状图。从图

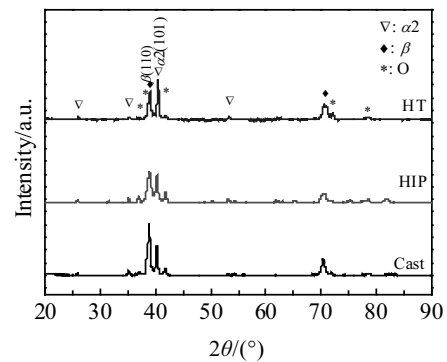


图 1 不同状态合金的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of the alloy in different states

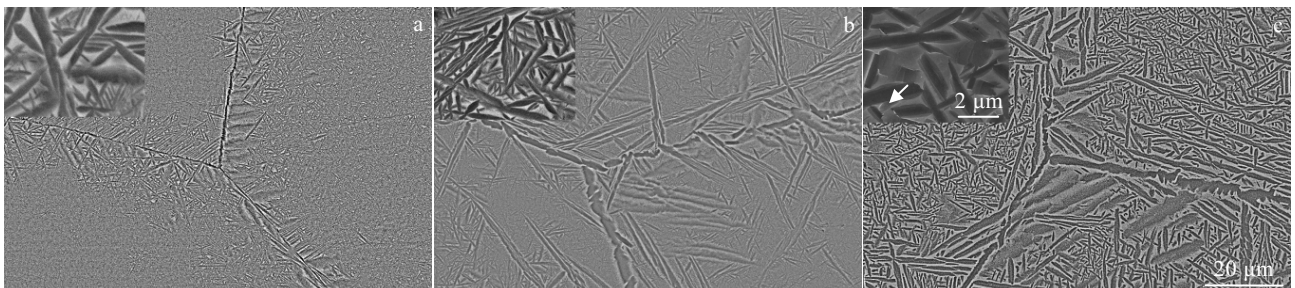


图 2 铸态、热等静态、热处理态合金的显微组织

Fig.2 Microstructures of as-cast (a), HIPed (b) and annealed (c) alloy

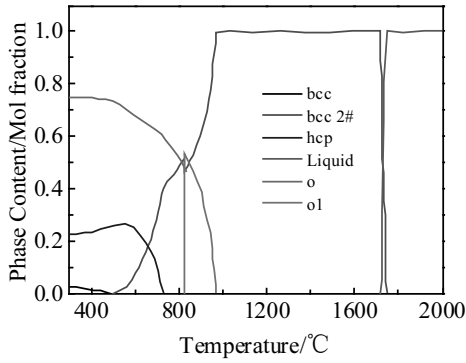


图 3 计算获得的合金平衡凝固相转变曲线

Fig.3 Calculated phase transition curves of the alloy during equilibrium solidification

中可发现, 铸态下合金抗拉强度约 900 MPa, 延伸率为 2%; 经过热等静压后及退火热处理以后, 合金抗拉强度有所降低, 分别为 850 及 830 MPa, 同时延伸率分别增加到 5%和 11%, 热处理后合金性能接近已报道的 Ti<sub>3</sub>Al 基合金锻件性能水平<sup>[19]</sup>。

图 5 为不同状态下合金的拉伸试样断口形貌。从图 5a 看出, 铸态下合金断口整体平整, 断裂源区为靠近断口边沿的疏松缺陷。热等静压态合金中没有发现疏松缺陷, 合金的断面由数个穿晶断裂的大平面组成, 断裂源区位于原始 β 大晶粒的三叉晶界, 见图 5b 红色箭头处, 图 5b 中的台阶状形貌说明晶粒内部板条解理断裂。热处理态合金断口形貌如图 5c 所示, 大部分区域出现了韧窝及撕裂棱, 局部区域有板条集束解理断裂, 表现出韧窝和解理混合断裂特征。

### 3 分析与讨论

根据图 3 分析, Ti-20Al-22Nb 合金的平衡凝固路径为: L→B2→B2+O1→B2+O→α2+B2+O→α2+β+O。

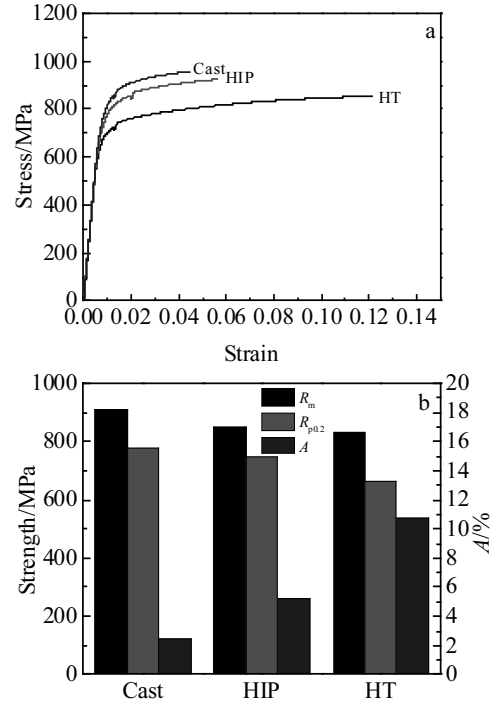


图 4 不同状态下的合金室温拉伸应力-应变曲线及拉伸性能对比柱状图

Fig.4 Room temperature tensile stress-strain curves (a) and bar graph of tensile performance (b) of the alloy in different states

首先, B2 相通过匀晶转变从合金熔体中析出, 逐步增大至液相完全消耗, 形成粗大 B2 相等轴晶粒; 在 980 °C 左右发生 B2→O1+B2 转变, 从 B2 相中析出呈片状或针状的 O1 相; 到 830 °C 左右, 该相发生 O1→O 有序化转变, 完全转化为 O 相; 到 750 °C 以下, 发生 B2→α2+B2 转变, 基体中逐渐析出针状 α2 相; 随着温度进一步降低, 到 500 °C 以下将发生转变 B2→O+β, 在该过程中, O 相逐渐增加, B2 相中的 Al 元素不断消耗,

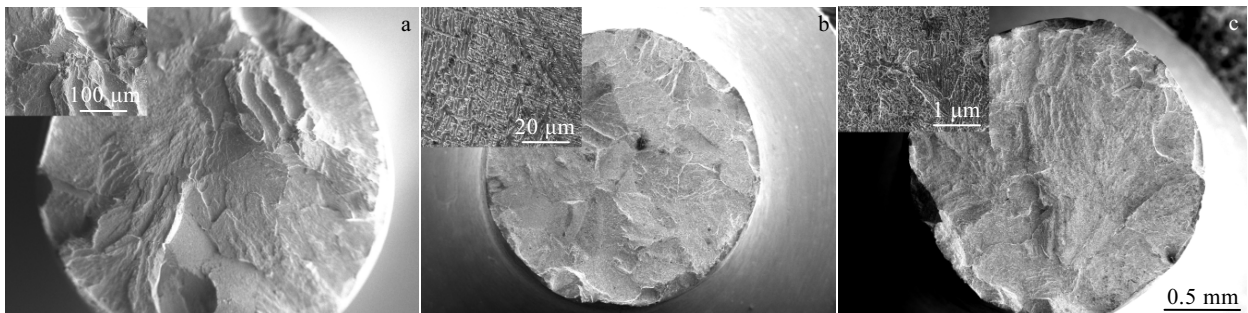


图 5 不同状态下的合金拉伸断口形貌

Fig.5 Tensile fractograph of the alloy in cast (a), HIPed (b), annealed (c) states

Nb 元素相对增多, B2 相基体转变为无序的  $\beta$  相; 图 3 中  $\alpha_2$  相含量随着温度的降低而有所减少, 说明在该过程中  $\alpha_2$  发生了分解, 部分转变为 O 相。根据上述相转变分析, 合金冷却到室温下的组织中应存在  $\alpha_2$  相、 $\beta$  及 O 3 种相, 而在图 1 给出的 3 种状态合金的 XRD 图谱中均存在这 3 种相, 与上述分析相符。

在实际凝固过程中, 由于从熔体中析出的 B2 相比熔体中 Nb 含量高, Al 含量低, 因此在凝固前沿引起 Al 元素富集, 高的 Al 元素含量利于  $\alpha_2$  相的生成, 从而在 B2 晶粒交汇处形成晶界  $\alpha_2$  相。随着温度的进一步降低, 发生共析反应  $B2 \rightarrow \alpha_2 + B2$ , 在原始 B2 相晶粒内部析出针状或板条状的  $\alpha_2$  相。由于该反应为固相扩散转变, 过程缓慢, 而实际熔模精密铸造冷却速度相对较快, 无法满足平衡凝固条件, 从而导致  $\alpha_2$  无法充分析出。如前所述, 晶界附近区域与晶粒内部区域相比, 该区域 Al 含量偏高、Nb 含量偏低, 反应驱动力大, 从而在晶界附近析出针状  $\alpha_2$  相, 而在晶粒内部, 先凝固的 B2 相 Nb 含量偏高而 Al 含量偏低, 反应驱动力相对小, 相转变不充分, 见图 2a。在  $\alpha_2 + B2$  两相区热等静压过程中, 原铸态组织中相转变不充分的区域, 在高温下继续  $B2 \rightarrow \alpha_2 + B2$  转变, 在晶内充分析出针状  $\alpha_2$  相, 同时晶界  $\alpha_2$  相宽度增加。同时根据文献[22], 大量的针状  $\alpha_2$  相不稳定, 为了降低表面能, 富  $\alpha_2$  区的部分  $\alpha_2$  相发生聚集长大现象, 从而形成  $\alpha_2$  相板条集束, 见图 2b。在  $\alpha_2 + B2 + O$  三相区热处理过程中, 由于析出的  $\alpha_2$  相表面积大, 表面能高, 处于不稳定状态, 相邻  $\alpha$  相相互合并长大, 通过高温原子扩散球化, 晶内  $\alpha_2$  相呈短棒状, 宽度显著增加, 晶界连续  $\alpha_2$  相吞并周围的针状  $\alpha_2$  相, 形成不连续的棒状或颗粒状, 见图 2c。另外, 在晶粒  $\alpha_2$  相与 B2 相基体内部发生  $B2 + \alpha_2 \rightarrow O$  包析反应<sup>[23]</sup>, 形成  $\alpha_2/O$  相核/壳结构, 见图 2c 白色箭头位置, 内部黑色棒状为  $\alpha_2$  相, 均匀环绕在  $\alpha_2$  相外层的灰色相为 O 相。

在热等静压过程中, 晶界  $\alpha_2$  的钉扎作用阻止了  $\beta/B2$  晶粒长大<sup>[24]</sup>, 合金组织晶粒尺寸基本保持不变, 合金组织中由于非平衡凝固形成的晶内过饱和  $\beta$  相逐步转变为针状  $\alpha_2$  相, 弱化了固溶强化效应。同时, 晶界脆性  $\alpha_2$  相宽度的增加降低了晶界强度, 拉伸过程中, 在拉应力作用下发生了沿晶断裂<sup>[25,26]</sup>, 见图 5b。图 5a 给出的拉伸断口表明铸态组织中存在疏松缺陷, 该缺陷在热等静压及后续热处理组织及断口中均未发现, 说明在热等静压过程中已经消除了铸态组织中疏松缺陷, 这对改善热等静压态合金的塑性起到了重要作用。

经过热处理后, 合金组织中晶界  $\alpha_2$  相转变为不连续的棒状和颗粒状, 降低了对位错滑移的阻碍作用,

改善了合金的塑性变形能力。同时, 组织中的  $\beta$  相进一步由过饱和态向平衡态转变, 减弱了固溶强化的作用, 同时平衡态的  $\beta$  相提高了合金的塑性。此外, 通过包析反应在  $\alpha_2$  相周围形成的 O 相, 较  $\alpha_2$  相具有更多的滑移系, 起到协调位错滑移的作用, 使合金的塑性得到了进一步提高。

## 4 结 论

1) 铸态合金处于非平衡凝固状态, 原始  $\beta$  晶粒内部相转变不完全, 组织中的疏松缺陷导致合金具有较低的塑性。

2) 热等静压消除了合金中的疏松缺陷, 合金塑性提高; 晶内针状  $\alpha_2$  相充分析出, 组织均匀性得到改善; 由于过饱和  $\beta$  相向平衡态的转变减弱了强化作用, 晶界连续  $\alpha_2$  相的宽化降低了晶界强度, 合金强度降低。

3) 热处理态组织中晶界  $\alpha_2$  相的不连续化改善了合金的变形能力, 同时由于  $\beta/B2 + \alpha_2 \rightarrow O$  包析转变在  $\alpha_2$  相周围引入环带状 O 相, 以及  $\beta$  相的平衡态转变, 使合金的强度降低, 而延伸率显著提高。

## 参考文献 References

- [1] Wu Y, Yang D Z, Song G M. *Intermetallics*[J], 2000, 8: 629
- [2] Dimic B, Stasic J, Radic O *et al.* *Int J Mater Res*[J], 2012, 103(11): 1330
- [3] Mishra R S, Banerjee D. *Materials Science and Engineering A* [J], 1990, 130: 151
- [4] Yang K L, Huang J C, Wang Y N. *Acta Materialia*[J], 2003, 51: 2577
- [5] Cao J X, Xu J W, Huang X. *Chinese Journal of Rare Metals*[J], 2006, 30: 13
- [6] Wang W, Zeng W D, Li D *et al.* *Materials Science & Engineering A*[J], 2016, 662: 120
- [7] Chen W, Li J W, Xu L *et al.* *Advanced Materials & Processes* [J], 2014, 172(5): 23
- [8] Banerjee D. *Philosophical Magazine A*[J], 1995, 72(6): 1559
- [9] Gogia A K, Nandy T K, Banerjee D *et al.* *Intermetallics*[J], 1998, 6: 741
- [10] Wang W, Zeng W D, Xue C *et al.* *Materials Science & Engineering A*[J], 2014, 603: 176
- [11] Zhang Jianwei(张建伟), Li Shiqiong(李世琼), Liang Xiaobo(梁晓波) *et al.* *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2010, 20(1): 336
- [12] Wang Yong(王永), Yin Jianming(尹建明), Lu Bin(卢斌) *et al.* *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2010, 20(1): 293

- [13] Zhong Z Y, Zou D X, Li S Q. *Acta Metallurgica Sinica*[J], 1995, 8(4): 531
- [14] Bewlay B P, Nag S, Suzuki A *et al. Materials at High Temperatures*[J], 2016, 33: 549
- [15] Dey S R, Suwas S, Fundenberger J J *et al. Intermetallics*[J], 2009, 17: 622
- [16] Han Jiting(韩积亭), Chen Yunjun(陈云君), Liang Xiaobo(梁晓波) *et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2010, 20(1): 229
- [17] Dia J R, Lu H M, Cai Z J. *Materials Processing and Interfaces*[J], 2012, 1: 955
- [18] Saqib M, Apgar L S, Eylon D *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 1995, 201: 169
- [19] Germann L, Banerjee D, Guedou J Y *et al. Intermetallics*[J], 2005, 13: 920
- [20] Banerjee D, Gogic A K, Nand T K *et al. Acta Metall*[J], 1988, 36(4): 871
- [21] Boehlert C J, Majumdar B S, Seetharaman V *et al. Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 1999, 30: 2305
- [22] Shao B, Zong Y Y, Wen D S *et al. Materials Characterization*[J], 2016, 114: 75
- [23] Wang W, Zeng W D, Chen X *et al. Intermetallics*[J], 2014, 45(29): 29
- [24] Chen X, Zeng W D, Xu B *et al. Intermetallics*[J], 2004, 12: 41
- [25] Kumpfert J. *Advanced Engineering Materials*[J], 2001, 3(11): 851
- [26] Boehlert C J. *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2001, 32: 1977

## Transformation of Solidified Structure and Mechanical Behavior of Ti-20Al-22Nb Alloy

Zhu Langping<sup>1,2,3</sup>, Lu Xin<sup>1</sup>, Hou Yaqing<sup>4</sup>, Nan Hai<sup>2,3</sup>, Qu Xuanhui<sup>1</sup>

(1. University of Science & Technology Beijing, Beijing 100083, China)

(2. AECC Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China)

(3. Beijing Engineering Research Center of Advanced Titanium Alloy Precision Forming Technology, Beijing 100095, China)

(4. General Iron and Steel Research Institute, Beijing 100081, China)

**Abstract:** Ti-20Al-22Nb (at%) alloys were prepared by investment casting. The microstructures and tensile properties at room temperature of as-cast, hot isostatic pressed and annealed alloys were analyzed. The results show that solidified alloy consists of  $\beta$  matrix, fine acicular  $\alpha_2$  phase and a small amount of O phase. The as-cast alloy has coarse Widmanstätten structure. Besides, the phase transformation inside original  $\beta/B_2$  grain is incomplete owing to non-equilibrium solidification. Loose defect and inhomogeneity of microstructures cause low plasticity of the material. The loose defects are eliminated by hot isostatic pressing in the two-phase region of  $\alpha_2+\beta/B_2$ , acicular  $\alpha_2$  phase precipitates fully in the original grains, the microstructure homogeneity improves, and the elongation of the alloy increases from 2% to 5%. After annealing treatment in the  $\alpha_2+\beta/B_2+O$  three-phase region, the supersaturated  $\beta$  phase transforms to the equilibrium state. Through the peritectoid transformation of  $\beta/B_2+\alpha_2\rightarrow O$ , ring-shaped O phase forms around needle-shaped  $\alpha_2$  phase, and the elongation further increases to 11%.

**Key words:** Ti<sub>3</sub>Al; cast; heat treatment; microstructure; tensile property

---

Corresponding author: Zhu Langping, Candidate for Ph. D., Cast Titanium Alloys R&D Center, Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, P. R. China, Tel: 0086-10-62497564, E-mail: langping214@qq.com