

高 Nb-TiAl 合金时效过程中的相变

李莹¹, 周廉¹, 林均品², 常辉¹, 李峰¹

(1. 南京工业大学, 江苏 南京 210009)

(2. 北京科技大学 新金属材料国家重点实验室, 北京 100083)

摘要: 采用热分析 (DSC)、扫描电镜 (BSEM)、X 射线衍射 (XRD)、维氏硬度等测试手段, 系统地研究了固溶处理后的高 Nb-TiAl 合金在 1000~1300 °C 时效过程中的相变与组织演变。结果表明: 高 Nb-TiAl 合金固溶处理后, 组织偏析未完全消除, 并存在 α_2 不稳定相; 在连续升温过程中, 在 1192~1331 °C 之间, 存在 $\alpha_2 \rightarrow \alpha$ 相变和 $\gamma \rightarrow \alpha$ 相变; 在 1200 °C 时效, 合金显微组织为 α_2/γ 片层结构, 在 1300 °C 时效, 显微组织为簇状结构。在 1000 °C 与 1100 °C 时效, 随着时效时间的延长, 合金的显微硬度呈现出先下降后上升的趋势, 在 1200~1300 °C 时效, 随着时效时间的延长, 合金的显微硬度先上升随后下降。

关键词: 高 Nb-TiAl 合金; 相变; 时效; 显微组织; 显微硬度

中图分类号: TG146.2

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)S1-091-04

TiAl 基合金具有密度低、弹性模量高、高温抗氧化性、高温抗蠕变性优异等性能^[1,2], 在航天航空和汽车工业中广泛应用的巨大潜能已受到普遍关注^[3]。Nb 元素的添加进一步提高了合金的高温力学性能^[4], 高 Nb-TiAl 合金作为新一代的高温结构材料, 目前存在的韧性低、加工性能差等不足之处严重制约着其规模化应用的进程。众所周知, 合金的相组成与显微组织对材料的力学性能起着关键作用, 而不同热处理工艺又直接决定着合金的相变及显微组织。高 Nb(8 at%~10 at%) 的添加使 TiAl 合金的相组成和显微组织在不同热处理工艺下更为复杂, 国内外已进行了相应的研究。

A. Huang 研究了 Ti46Al8Nb 合金在冷却过程中的块相转变^[5], 林均品教授课题组对 Ti-45Al-(8~9)Nb-(W,B,Y) 铸锭存在的 S-偏析、 β -偏析与 α -偏析, 力学性能, 热循环氧化性, 热处理过程中 B2(β)、 γ -TiAl、 α_2 -Ti₃Al、 $\omega(\omega_0, \omega', \omega'')$ 与 B19 等相的存在进行了大量的研究。X. J. Xu 通过热模拟对 Ti-45Al-(8~9)Nb-(W, B, Y) 合金的热机械加工参数进行了研究^[6]。对 Ti-Al-Nb 系合金的高温时效也进行了部分的研究。G. L. Chen 研究了 Ti-Al-Nb 合金体系在 1000、1150 和 1400 °C 等温热处理中 γ_1 (NbTiAl₃) 的存在^[7]。Guang Yang 对高 Nb-TiAl 合金在 1520 °C 等温处理的组织演变进行了研究^[8]。然而, 对于 Ti-45Al-(8~9)Nb-(W,B,Y) 合金经水冷淬火后时效过程中的相变及其组织演变鲜有报道。

本实验系统研究了 Ti-45Al-8.5Nb-0.2W-0.2B-0.02Y (at%) 合金在时效过程中的相变、组织演变与显微硬度的变化规律, 以期期为高 Nb-TiAl 合金热处理制度、性能优化及应用提供数据支撑和理论依据。

1 实验

实验材料采用北京科技大学新金属材料国家重点实验室提供的高 Nb-TiAl 合金, 其名义成分为 Ti-45Al-8.5Nb-0.2W-0.2B-0.02Y (at%)。该合金采用等离子冷床炉熔炼 (PAM) 制得铸锭, 然后经过准等温 3 次包套锻造得到锻态合金。

将锻态合金从室温以 5 °C/min 速率加热至 1340 °C (α 单相区) 保温 12 h, 然后水冷淬火至室温, 得到保留着高温状态的高 Nb-TiAl 合金作为实验原样。

将实验原样采用电火花线切割制成直径为 3 mm, 高为 2 mm 的小圆柱, 经金相磨抛机去除试样表面氧化层并使端面平滑, 用乙醇进行超声波清洗 15 min, 作为热分析试样; 从实验原样切取直径为 6 mm, 高为 4 mm 的试样, 经石英管真空封装, 分别放入由弗尔德莱驰 (上海) 贸易有限公司提供的型号为 CWF13/13 的箱式热处理炉中进行 1000、1100、1200、1300 °C 时效处理, 在每个时效温度下各保温 1、3、5、6 h, 时效结束进行水冷淬火。时效后的样

收稿日期: 2016-12-18

基金项目: 江苏省材料科学工程优势学科 (PAPD); 国家国际科技合作专项 (2015DFA51430); 国家材料环境腐蚀平台

作者简介: 李莹, 女, 1985 年生, 博士生, 南京工业大学材料科学学院/先进金属材料研究院, 江苏 南京 210009, 电话: 025-83587260, E-mail: youxinjiaodan@126.com

品表面均经 SiC 水砂纸由 80#细磨至 1200#, 抛光, 然后用乙醇进行擦拭。

采用由德国耐驰公司生产的热分析工作站 (NETZSCH STA449F3 Jupiter) 测试经热处理后的高 Nb-TiAl 合金在连续升温过程中的相变。试样由室温以 10 °C/min 速率升温至 1450 °C (α 单相区) 得到合金的 DSC 曲线。用瑞士 ARL 公司的 X'TRA 型 X 射线粉末衍射(XRD)仪分析样品相组成。Cu 靶 $K\alpha$ 射线, 步长 0.02°; 扫描范围 20°~85°; 扫描速率 10°/min。用 VEGA II XMH 扫描电镜的背散射模式观察样品的显微组织。采用由上海卡拉设备有限公司生产的 MICRO-586 显微硬度计对时效后的试样进行显微硬度测试, 试验载荷为 1.96 N, 加载时间为 10 s, 每个试样测试 5 个点, 结果取平均值。

2 结果与讨论

2.1 热处理后高Nb-TiAl合金显微组织与热分析曲线

图 1 为锻态高 Nb-TiAl 合金从室温以 5 °C/min 速率升温至 1340 °C (α 单相区) 保温 12 h, 然后水冷淬火至室温所得实验原样的 SEM 显微组织。从图 1 中可以看出, 组织比较均匀, 由大部分 α_2 -Ti₃Al 相(灰色衬度)和少量的 γ -TiAl 相(板条状, 黑色衬度)组成。 γ 相的惯习面是基体 α 相的密排面, 在冷却速度较快的情况下, 沿着母相 α 的缺陷、晶界形核生长, 形成板条形状。 γ 相具有 L10(P4/mmm)空间群; α 相在高温是无序固溶体, 在降至室温的过程中, α 转化为长程有序相 α_2 , α_2 具有 D0₁₉ (P6₃/mmc) 空间群; 较快的冷却速度同时限制 γ 生长速率, 从而制约 γ 长大。图中线状与点状白色物质为钽的氧化物或硼化物。图 2 给出实验原样高 Nb-TiAl 合金以 10 °C/min 速率连续升温至 1450 °C 的 DSC 曲线, 图中左下小图是大图的局部放大。

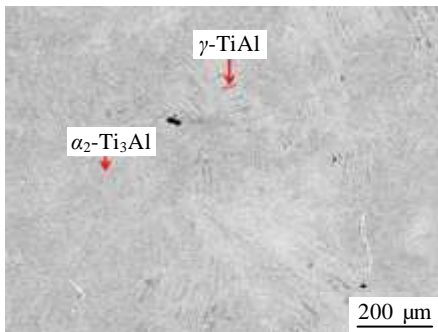


图 1 实验原样高 Nb-TiAl 合金经 1340 °C/12 h 淬火后的显微组织

Fig.1 SEM image of high Nb-TiAl alloy after heat treatment

(1340 °C/12 h)

从图 2 中可以看出, 在 800 °C 之前曲线比较平滑, 表明合金各相相组成稳定, 未发生任何相变。随着温度的上升, 在 800~1100 °C 之间存在着复杂不稳定的峰。此温度区间为 ω 相复杂相变, 存在 ω'' 相形核。 ω'' 相属于 P $\bar{3}m1$ 空间群, 为 B2- ω'' -B8₂ 转变过程中的中间产物^[9]。随着温度继续升高, 在 1100~1350 °C 之间存在 2 个相变峰, 第 1 个小峰为 $\alpha_2 \rightarrow \alpha$ 有序-无序相变, 起始点为 1192 °C, 第 2 个大峰为 $\gamma \rightarrow \alpha$ 相转变, 起始点为 1212 °C, T_a (α 转变点温度) 为 1331 °C。

2.2 等温时效相组成与显微组织

图 3 为实验原样高 Nb-TiAl 合金分别经 1000、1100、1200、1300 °C 时效 1 h 的 XRD 图谱。从图 3 中可以看到, 合金经水冷淬火 (WQ) 后的相组成为 $\gamma + \alpha_2$ + 少量 B2。B2 相为 β 低温有序相, 在高 Nb-TiAl 合金经 1340 °C (α 单相区) 保温 12 h 后 WQ 过程中获得, 为合金的高温偏析相, 在热处理过程中完全消除。在不同温度时效 1 h 后 XRD 图谱中未发现 B2 相存在。在 $\alpha_2 \rightarrow \alpha$ 有序-无序相变开始点 1192 °C 之前时

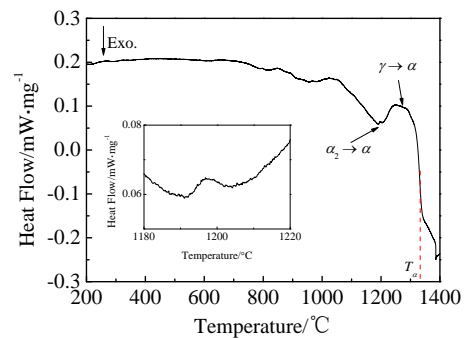


图 2 高 Nb-TiAl 合金经 1340 °C/12 h 淬火后的 DSC 曲线

Fig.2 DSC curve of high Nb-TiAl alloy after heat treatment (1340 °C/12 h)

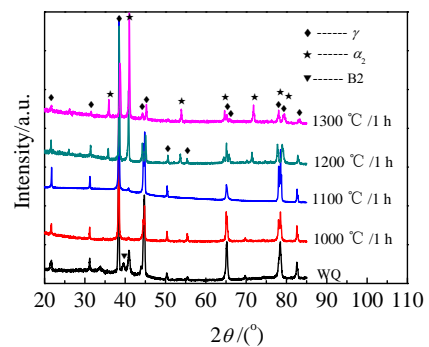


图 3 高 Nb-TiAl 合金分别经 1000、1100、1200、1300 °C 时效后的 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of high Nb-TiAl alloy after aging treatment

at different temperatures of 1000, 1100, 1200, and 1300 °C 效, 即在1000和1100 °C时效 1 h后的相组成为 γ ; 两条谱线极其相似, 没有发现 α_2 与B2相对应的峰。因样品经过水淬后, α_2 为亚稳态, 在1000~1100 °C的温度区间进行时效过程中, α_2 转变为其他相, 此相可能为非晶, 具体相组成及其机理需进一步研究。在1200和1300 °C时效 1 h后的相组成为 $\gamma+\alpha_2$ 。在温度1200 °C时效, 时效温度在 $\alpha_2 \rightarrow \alpha$ 相转变点以上, XRD图谱中存在 γ 相与 α_2 相, 经计算得 α_2 体积比占21.3%, 质量比占38.2%; 当合金在1300 °C时效时, 时效温度在 $\gamma \rightarrow \alpha$ 相转变点以上, T_a (1331 °C) 以下, 淬火后合金中存在约85%的 α_2 相与 γ 相。从图3中可以看出, 高Nb-TiAl合金随着时效温度的升高, 在40~47 °C之间与75~80 °C之间出现分峰现象, 这种现象的出现是由于高Nb-TiAl合金中掺杂的金属元素的有序度随温度升高而增加, 掺杂金属在晶格中分散更为均匀所致。

图4为实验原样的高 Nb-TiAl 合金经 1000、1100、1200、1300 °C 时效 1 h 后的 SEM 显微组织。图 4a 中合金的显微组织较均匀, 看不出其他相的存在, 而图 3 中相对应的 XRD 图谱显示为 γ 相; 图 4b 存在 γ 相 (黑色衬底) 和 α_2 相 (灰色衬度), 同样在图 3 中可以看到 α_2 的出现。图 4c 为 1200 °C 时效 1 h 的显微组

织, 图中存在组织均匀的板条状片层结构和明显的晶界, 发现白色颗粒及条状物质沿晶界存在, 对应于图 3 中 XRD 图谱的 $\alpha_2+\gamma$ 两相, 并且 α_2 质量分数高达 38.2%。 α_2 与 γ 相间隔形成片层结构, 这是由于 α 相是无序固溶体, α_2 相是长程有序相, α_2 相为 α 相低温有序相。 γ 相的惯习面是基体 α 相的密排面, 而每个 α 晶粒仅存在一个惯习面, 在冷却的过程中 γ 相沿着 α 相惯习面形核长大, 与冷却过程中由母相 α 转化而成的 α_2 形成片层组织, 两相并存在一定的位向关系, 即 $(111)\gamma // (0001)\alpha_2$ 和 $\langle 1120 \rangle \alpha_2 // \langle 110 \rangle \gamma$ 。图 4d 为 1300 °C 时效 1 h 的显微组织。从图中可知, 高 Nb-TiAl 合金显微组织不再是片层结构而是比较均匀的簇状。此时时效温度 1300 °C 高于 $\alpha_2 \rightarrow \alpha$ 有序-无序相变的温度, 而低于 T_a (α 转变点温度), 因此在 1300 °C 下已发生 $\gamma \rightarrow \alpha$ 转变, 但是由于低于 T_a , 该转变并未完成, 与之相对应的图 3 中 XRD 图谱显示 α_2 相的质量分数达到了 80%。

2.3 合金时效后的显微硬度

图5为合金在1000、1100、1200、1300 °C下分别时效1、2、5、6 h的硬度曲线。从图中可以看出, 在 $\alpha_2 \rightarrow \alpha$ 有序-无序相变起始点1192 °C之前, 在1000 °C时效,

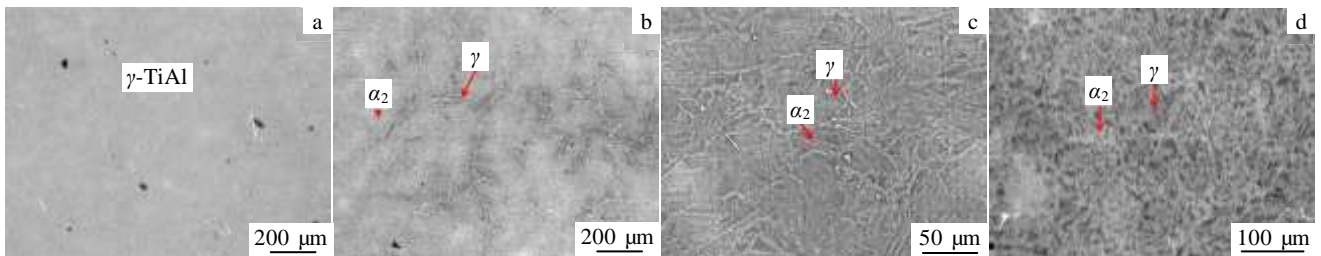


图 4 高 Nb-TiAl 合金分别经 1000、1100、1200、1300 °C 时效后的显微组织

Fig.4 SEM images of high Nb-TiAl alloy after aging treatment at different temperatures of 1000 °C (a), 1100 °C (b), 1200 °C (c), and 1300 °C (d)

合金的显微硬度随着时效时间的延长先下降然后稍有上升。在 1100 °C 时效, 合金的显微硬度随着时效时间的延长, 缓慢上升。由于 α_2 相的显微硬度几乎是 γ 硬度的 2 倍^[10], 在 1000 °C 时效时, 随着时间的延长, α_2 转化为非晶相, α_2 逐渐减少, 而 γ 相逐渐增多, 从而使显微硬度降低, 并在时效 5 h 时达到最小值。随着时效时间延长至 6 h, 非晶相趋于平衡, 而样品逐渐固溶, 致使显微硬度稍有增加。在 1100 °C 时效时, 随着时间的延长, α_2 迅速转化为非晶相, 样品的固溶使硬度逐渐增大。从图 5 中可以看到, 在高于 $\alpha_2 \rightarrow \alpha$ 相转变点的 1200 °C 和 1300 °C 时效时, 合金的显微硬

度随着时效时间的延长, 呈先增加后减小的趋势。

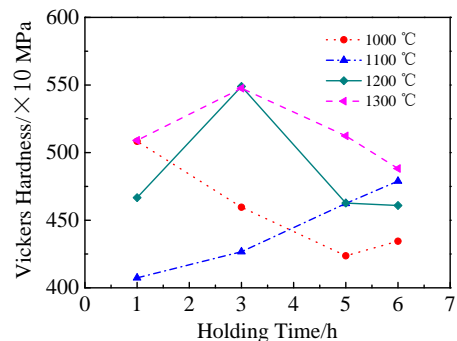


图 5 高 Nb-TiAl 合金时效后的硬度曲线

Fig.5 Microhardness of high Nb-TiAl alloy after aging treatment in 1200 °C 时效, 时效温度在 $\alpha_2 \rightarrow \alpha$ 相转变点以上, α 由 α_2 的亚稳相转化而成, 随着时间的延长, 冷却至室温的 α_2 增多, 从而使硬度增加。随着时效时间的继续延长, 高温状态下 α/γ 形成的相越稳定, 从而使室温下形成的 α_2/γ 板条间距增加, 而板条间距越宽, 样品的硬度越小^[10]。在 1300 °C 时效, 时效温度在 $\gamma \rightarrow \alpha$ 相转变点以上, T_α (1331 °C) 以下, 随着时效时间的延长, $\gamma \rightarrow \alpha$ 转变增多, 室温下形成的 α_2 增多, 从而使合金硬度增大。随着时效时间进一步延长, α/γ 相趋于平衡, 室温下形成的 α_2/γ 板条间距变大, 形成簇, 样品的硬度变小。

3 结 论

1) 高 Nb-TiAl 合金在 1340 °C 固溶 12 h 水冷淬火后, 在 1192~1331 °C 之间存在 $\alpha_2 \rightarrow \alpha$ 相变和 $\gamma \rightarrow \alpha$ 相变。

2) 水冷淬火后的高 Nb-TiAl 合金在 1000~1100 °C 之间时效, 可能存在 α_2 亚稳相。在 1200 °C 时效, 合金显微组织为 α_2/γ 片层结构。1300 °C 时效, 合金显微组织为簇状结构。

3) 高 Nb-TiAl 合金的显微硬度与时效温度和时间密切相关。在 1000 °C 和 1100 °C 时效, 随着时效时间的延长, 合金的显微硬度呈现出先下降后上升的趋势,

在 1200 °C 和 1300 °C 时效, 随着时效时间的延长, 合金的显微硬度呈现出先增加随后减小的趋势。显微硬度变化趋势与合金的析出密切相关。

参考文献 References

- [1] Appel F, Brossmann U, Christoph U *et al.* *Advanced Engineering Materials* [J], 2000, 2(11): 699
- [2] Clemens H, Kestler H. *Advanced Engineering Materials* [J], 2000, 2(9): 551
- [3] Yamaguchi M, Inui H, Ito K. *Acta Materialia* [J], 2000, 48(1): 307
- [4] Zhao L L, Li G Y, Zhang L Q *et al.* *Intermetallics* [J], 2010, 18(8): 1586
- [5] Huang A, Hu D, Wu X *et al.* *Intermetallics* [J], 2007, 15(9): 1147
- [6] Xu X J, Lin J P, Wang Y L *et al.* *Materials Science & Engineering A* [J], 2006, 416(1): 98
- [7] Chen G L, Wang X T, Ni K Q *et al.* *Intermetallics* [J], 1996, 4(1) 13
- [8] Yang G, Kou H T, Liu Y *et al.* *Intermetallics* [J], 2015, 63: 1
- [9] Song Lin(宋霖). *Thesis for Doctor*(博士论文)[D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2015
- [10] Göken M, Kempf M, Nix W D. *Acta Mater* [J], 2001, 49(5): 903

Phase Transformation of High Nb-TiAl during Aging Treatment

Li Ying¹, Zhou Lian¹, Lin Junpin², Chang Hui¹, Li Feng¹

(1. Nanjing Tech University, Nanjing 210009, China)

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

Abstract: Phase transformations and microstructure evolution of high Nb-TiAl alloy after solution treating were investigated using differential scanning calorimetry (DSC), backscattered electron microscopy (BSEM), X-ray diffraction (XRD) and microhardness tester during the aging process from 1000 to 1300 °C. The results indicate that the microstructure segregation of high Nb-TiAl alloy after solid solution treatment is not completely eliminated and metastable α_2 phase still exists. Two phase transformations, ordered $\alpha_2 \rightarrow$ disordered α and tetragonal $\gamma \rightarrow$ hexagonal α , take place between 1192 °C and 1331 °C during continuous heating. The microstructure of the alloy is lamellar when the sample is aging treated at 1200 °C, while it is clustered at 1300 °C. The microhardness of high Nb-TiAl alloy decreases firstly and then increases with the increasing of time when the alloys are aging treated between 1000 °C and 1100 °C; conversely, the hardness increases firstly and then decreases as time goes on when the treating temperature ranges from 1200 °C to 1300 °C.

Key words: high Nb-TiAl alloy; phase transformation; aging; microstructure; microhardness

Corresponding author: Chang Hui, Ph. D., Professor, College of Materials Science and Engineering/Institute of Advanced Metal Materials, Nanjing Tech University, Nanjing 210009, P. R. China, Tel: 0086-25-83587260, E-mail: ch2006@njtech.edu.cn