

保温时间对 TiAl 基合金组织与力学性能的影响

张润晨^{1,3}, 陈庆军¹, 高霁雯¹, 崔霞¹, 徐勇¹, 冯艾寒², 曲寿江²

(1. 南昌航空大学 材料科学与工程学院 土木建筑学院, 江西 南昌 330063)

(2. 同济大学 材料科学与工程学院, 上海 201804)

(3. 中国船舶重工集团公司第七二五研究所 海洋腐蚀与防护重点实验室, 山东 青岛 266237)

摘要: 以铸造 TiAl 合金为研究对象, 系统研究了在 1523 K 下不同保温时间内的合金中 β_2 相的相变规律和其对室温力学性能的影响, 结果表明: 在 1523 K 分别保温 5 min~4 h, 然后对铸造态 Ti-Al-Nb-Cr-Mo-B 合金进行水冷淬火, 当保温时间为 2 h 时, 韧性没有降低, 强度却从 1200 MPa 提升到了 1500 MPa。在保温过程中 α 分解为 $\gamma + \beta$ 相, 随后冷却过程中, 无序的 β 相会转变为有序的 β_2 相。实验结果表明 β_2 相是一种硬脆相, 少量的 β_2 相能促进合金强度的提升。

关键词: TiAl 合金; 保温时间; 相变规律; 力学性能

中图分类号: TG146.23

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2020)09-3189-06

航空航天领域的快速发展, 对材料性能的需求越来越高。一种含有 β 相存在的金属间化合物 γ -TiAl 基合金被开发^[1,2]。这种合金通常含有较低的 Al 含量和 β 相稳定元素如 Nb、Mo、Cr 等来保持 β 相在合金中的存在 (这种 β 相是低温下的有序 β 相)^[3-7]。因此, 含有 β 相的 TiAl 基合金拥有优异的可加工性能、细小均匀的微观组织和极小的偏析。这些特征使这种合金不仅在热机械加工方面很吸引人而在室温下的力学性能更加吸引人。对 γ -TiAl 基合金热处理目的是得到一种细小均匀的组织使它拥有更好的室温力学性能^[8-12]。目前冯艾寒课题组对这种合金在 1473 K 下进行了热机械加工。对于在热机械加工中合金的相变以及不同的片层取向对相变的影响进行了研究^[13]。然而, 合金热处理过程中的相变和 β_2 相在室温下合金受力的过程中到底起了什么作用尚不明确。本研究的合金相图尚不清楚, 一种成分较接近的合金, 称为 TNM, 可作为参考^[14]。在共析温度以下, β_2 相的含量随温度升高而增多。当温度高于共析温度, γ 相和 β_2 相随温度升高而降低, 当温度到达 γ 相的固溶温度时, γ 相消失, α 相含量达到最大^[15]。了解热处理过程中合金的相变和 β_2 相对合金力学性能的影响对优化热处理工艺提升室温力学性能至关重要。

本实验对 γ -TiAl 基合金在共析温度以下即 1523 K 时在保温不同时间后淬火, 制备出拥有不同 β_2 相含量

的合金, 对 γ -TiAl 基合金中 β_2 相变的规律以及它对合金力学性能的影响机制进行研究。

1 实验

使用直径为 200 mm 长度为 500 mm 的 Ti-44Al-4Nb-1.5Cr-0.5Mo-0.2B(原子分数, %)圆柱型铸造态合金坯料, 这种坯料通过电弧感应熔炼炉熔炼金属锭得到。使用型号为 DK7725C 的电火花切割机将合金切割为长宽 1 cm 高为 6 mm 的长方体。将试样放入型号为 SX3-10-14 的箱式电阻炉中以 10 °C/min 的加热速度加热至 1523 K 保温 5 min~4 h 后水冷淬火 (1523 K/5 min~4 h, WQ)。然后使用金相观察热处理后的合金的微观组织, 使用 Image Pro Plus 软件计算 β 相的含量。合金的压缩实验在万能试验机上以应变速率为 3 mm/s 进行, 用来检测不同保温时间下合金的力学性能, 压缩试样为直径 3 mm 高度 6 mm 圆柱体。用美国 FEI 公司的 NovaSEM450 型扫描电子显微镜 (SEM) 观察了合金压缩后的断口形貌来分析合金的断裂机制。使用德国 Breuker-axs 公司生产的 D8 Advance 型 X 射线衍射 (XRD) 来分析合金中的相, 采用 Cu 靶, 射线源是 $K\alpha$ (特征波长 $\lambda=0.1541$ nm) 扫描速率是 2°/min, 衍射角度 2θ 在 20°到 80°之间。将 TEM 分析的薄片手动磨至 80~100 μm 厚, 用冲孔机将它冲成直径为 3 mm 的小圆片。用 12.5vol%高氯

收稿日期: 2020-01-08

基金项目: 海洋腐蚀与防护重点实验室开放研究基金 (KF190413)

作者简介: 张润晨, 男, 1994 年生, 硕士生, 南昌航空大学材料科学与工程学院, 江西 南昌 330063, 电话: 0791-83953322, E-mail: 2548104316@qq.com

酸，7.5 vol%盐酸和 80vol%乙醇溶液在-20 °C 下对它进行减薄，然后用美国 FEI 公司生产的 TalosF200X 型透射电子显微镜 (TEM) 打衍射斑点来进一步确定合金中的相。使用美国 NANOME CHANICS 公司的 iNicro 纳米压痕仪通过电脑控制金刚石伯克维奇压头压入载荷与位移，获得模量深度曲线图。本次测试所用的最大载荷是 50 mN/s，加载速率 0.5 mN/s，加载到最大载荷后保存 10 s，在测试样品表面打 5 个点，分散在样品横截面不同的位置。

2 结果与分析

2.1 不同保温时间下 TiAl 基合金的微观组织

图 1 是经过不同保温时间下固溶热处理的合金的 XRD 图谱。可知钛铝合金主要由 α 和 γ 相组成，经过 1523 K 热处理后钛铝合金在 42°附近出现了明显的 β_2 峰的衍射峰，随着保温时间的延长，该衍射峰强度增强，说明随着保温时间的延长 β_2 相的含量增多。 γ 相衍射峰的强度也是随着保温时间延长不断增强，说明 γ 相随着保温时间延长增多了。这是由于保温过程中高温下 α 相通过 $\alpha \rightarrow \gamma + \beta$ 分解得到的^[16]，室温下 β 相会转变为 β_2 相。

图 2 是经过不同保温时间下固溶热处理的合金的金相组织，图 2b 中 α/γ 层片结构中有细小而弥散的相析出。随着保温时间的延长 γ 以及 β_2 相晶粒在逐渐长大，细小的 β_2 相颗粒在层片组织中的相界面间形成，Jonathan 证实了这一观点^[17]。另外，在合金冷却的过程中由于冷却速度较快大部分 β 相来不及转变会残留下来，而残留的高温 β 相会发生有序转变成具有体心立方结构的 β_2 相。Clemens 和 Zhang 研究证明^[18,19]， β_2 相是一种脆性相。因此室温下合金中 β_2 含量过多降低合金的室温塑性以及强度。不同的热处理工艺会

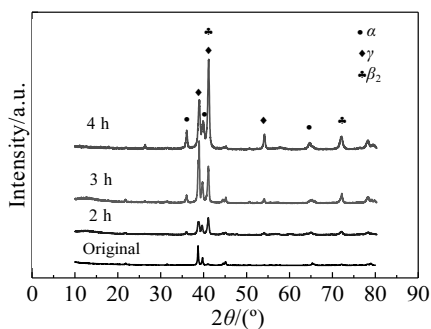


图 1 铸造态 TiAlNbCrMoB 合金在 1523 K 下保温不同时间后淬火的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of cast TiAlNbCrMoB alloy with quenching after holding for different time at 1523 K

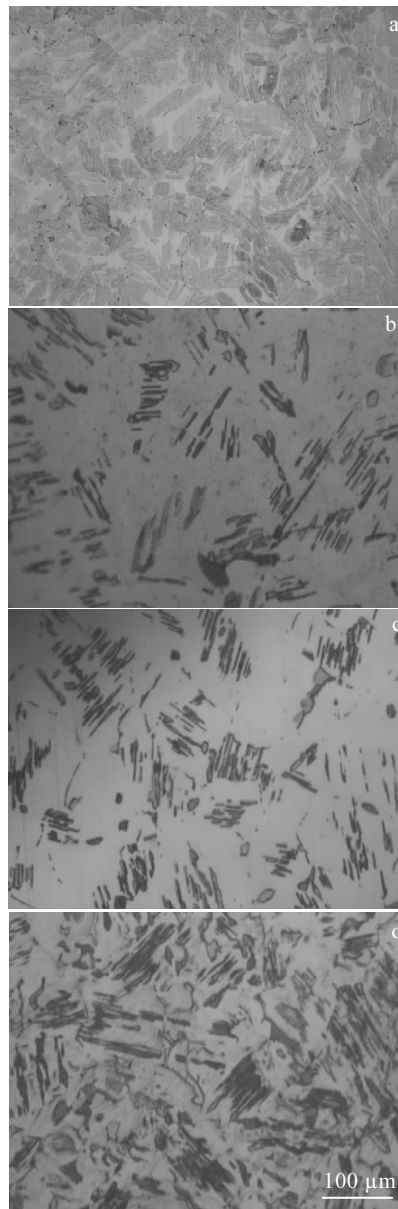


图 2 铸造态 TiAlNbCrMoB 合金 1523 K 保温不同时间后淬火的显微组织

Fig.2 Microstructure of cast TiAlNbCrMoB alloy with quenching after holding at 1523 K for different time: (a) cast, (b) 2 h, (c) 3 h, and (d) 4 h

使合金中 β_2 相含量不同，所以可以通过设计不同的热处理工艺来调控合金中 β_2 相的含量，从而可以获得自己所需要的不同力学性能的合金。

为了对上述观点进行进一步验证使用 Image Pro Plus 软件对比图中不同保温时间下合金的相之间的颜色衬度可以得到不同保温时间下 β_2 相的含量^[20]，由表 1 可以知道随着保温时间的延长合金的 β_2 相含量不断增多，且保温 4 h 时到达了最多的 19.5%，证实了上

表 1 铸造态 TiAlNbCrMoB 合金 1523 K 保温不同时间后淬火 β_2 相的含量

Table 1 β_2 phase content of as-cast TiAlNbCrMoB alloy with quenching after holding at 1523 K for different time

Holding time/h	Original	2	3	4
β_2 phase content, $\omega/\%$	0	4.2	7.2	19.5

述观点，即铸造态 TiAlNbCrMoB 合金通过热处理后，在室温下能够获得 β_2 相，并且随着保温时间延长 β_2 相含量逐渐增多。

2.2 不同保温时间下 TiAl 基合金室温压缩性能

图 3 是在应变速率为 3 mm/s 下，不同保温时间热处理的合金的压缩曲线。通过表 1 可以知道随着保温时间的延长合金的韧性不断降低延伸率从原始的 2% 不断下降，最终下降到了保温 4 h 后的 1.45%。这可能是因为 β_2 相是一种硬脆相， β_2 相的存在会阻碍位错的扩展，使位错不断地堆积，所以 β_2 相的存在导致了合金的韧性下降，且 β_2 相含量越多韧性越低，但是通过图可以知道 β_2 相的存在对合金的强度提升有促进作用^[21]，且随着保温时间的延长它对合金强度的提升作用有一个先增大后减小的趋势，这就说明 β_2 相对合金强度的提升有一个最佳临界值，过了这个临界值作用就会下降，通过图 2 可以知道保温 2 h 时合金的强度提升最大，从原始的 1180 MPa 提升到了 1500 MPa，随后合金的强度就慢慢下降了，保温 4 h 时是 1280 MPa，这是由于保温时间延长 β_2 相不断增多，位错塞积越多，过早的形成应力集中，从而使合金的强度到达一个峰值后又慢慢下降。

图 4 是不同保温时间下合金压缩后的断口形貌，从图 4a 中可以看出河流状花样，这是一种典型的脆性断裂的断口形貌，河流状花样的尖端通常认为是裂纹

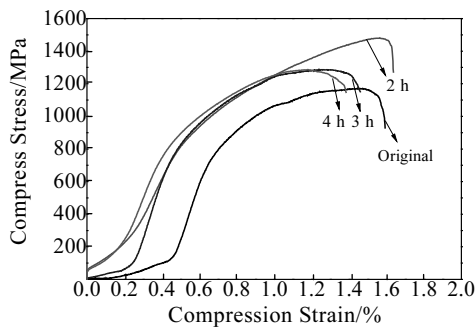


图 3 铸造态 TiAlNbCrMoB 合金 1523 K 保温不同时间后淬火的压缩曲线

Fig.3 Compression curves of the cast TiAlNbCrMoB alloy with quenching after holding at 1523 K for different time

源，裂纹扩展方向是在相反的方向上。在图 4b 中发现了许多二次裂纹，二次裂纹的形成可以通过消耗更多的能量使合金断裂需要更多的能量，这也能说明保温 2 h 时合金的强度更高^[22]。图 4c 展示保温 4 h 的 TiAl 基合金的室温断裂形貌是沿晶脆性断裂与穿晶解理脆性断裂的混合断裂，而且沿晶断口非常细小是因为裂纹是沿着细小的动态再结晶晶粒扩展形成的，由于断口存在大量的撕裂棱，其主要是沿晶断裂。

2.3 β -Ti 相含量对力学性能的影响

图 5 是铸造态 TiAlNbCrMoB 合金 1523 K 保温不同时间的弹性模量-深度曲线。已知样品淬火后表面硬度会提升但是随着点的深入到心部慢慢变软。从图可以看出保温 4 h 的初始模量最高这是因为保温 4 h 时材料表面淬火的更加深，当压痕深度达到 500 nm 时，曲线波动开始减小，说明此时合金的弹性模量值开始趋于稳定，那么此时的弹性模量值接近样品的真实模

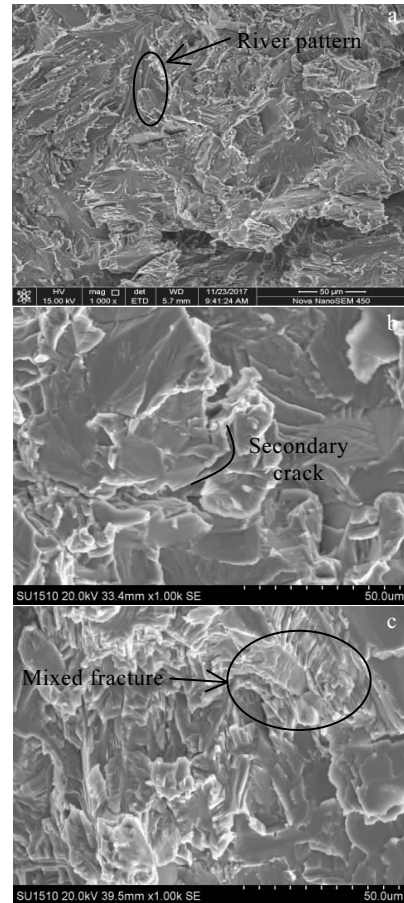


图 4 铸造态 TiAlNbCrMoB 合金 1523 K 保温不同时间后淬火的断口形貌

Fig.4 Fracture morphologies of the cast TiAlNbCrMoB alloy with quenching after holding at 1523 K for different time: (a) cast, (b) 2 h, and (c) 4 h

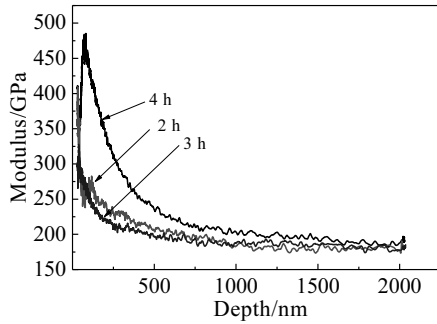


图 5 铸造态 TiAlNbCrMoB 合金 1523 K 保温不同时间后淬火的弹性模量-深度曲线

Fig.5 Elastic modulus-depth diagram of the cast TiAlNbCrMoB alloy with quenching after holding at 1523 K for different time

量值。不同保温时间下的 β_2 相的体积分数和形貌对合金力学性能具有很大的影响。在受到压载荷时，由于保温 2 h 的 TiAlNbCrMoB 合金中显微组织为细小的全片层组织，且片层交接处有析出的 β_2 组织。 β_2 相附近有较多的位错，提高了变形的协调性，使裂纹扩展的时候受到了阻碍，传播方向发生改变从而提高了强度^[23]。但是保温 4 h 后由于 β_2 相析出太多发生聚集，容易发生应力集中从而导致合金强度下降。

根据研究， β_2 相的平均应力集中系数 C_d 与合金的力学性能密切相关，较高的 C_d 显示材料具有越好的强度， C_d 可以表示如下^[24]：

$$C_d = \frac{E_d}{[f_v + (1 - f_v)\beta](E_d - E_m) + E_m} \quad (1)$$

式中， f_v 是各组织的体积分数， C_d 是 β_2 相的平均应力集中因子， β 为材料常数，可以用 $\beta = (8 - 10\nu_d)/(1 - \nu_d)$ ，其中 ν_d 为材料泊松比； E_m 和 E_d 分别表示 TiAl 基体和 β -Ti 相的杨氏模量，见表 2，是通过打纳米压痕测试得到的。通过查阅资料可知该材料的泊松比 ν_d 为 0.26^[25]。根据表 2 中所统计的信息计算出本研究中不同 β_2 相含量合金的 C_d 值。

图 6 是不同保温时间下的合金中含有不同的 β_2 相含量与其应力集中因子 C_d 的拟合曲线。已知保温 2 h 时合金的强度达到最大。保温时间超过 2 h 以后合金的强度变化由图可见，合金的强度随着 β_2 相含量的不断增多而下降，合金的 C_d 值和强度则保持一致是不断下降的，说明合金的平均应力集中与其 β_2 相含量呈负相关关系，而与强度呈正相关关系^[26]。综上，本研究结果表明 β_2 相含量过多是导致合金强度下降的因素。

图 7 为不同保温时间下合金的 TEM 照片，插图分别是保温 2 和 4 h 时合金的 SAED 花样，可以标定出合金中产生了 β_2 相和 γ 相，从而确定了合金中的 γ

表 2 铸造态 TiAlNbCrMoB 合金 1523 K 保温不同时间后淬火的 α/γ 片层与 β_2 的杨氏模量

Table 2 Young's modulus (E) of TiAlNbCrMoB alloy with quenching after holding at 1523 K for different time

Holding time/h	$E_{(\alpha/\gamma)}$ /GPa	$E_{(\beta_2)}$ /GPa	C_d
2	201.426	202	1.001
3	202.428	202	0.999
4	209.894	202	0.982

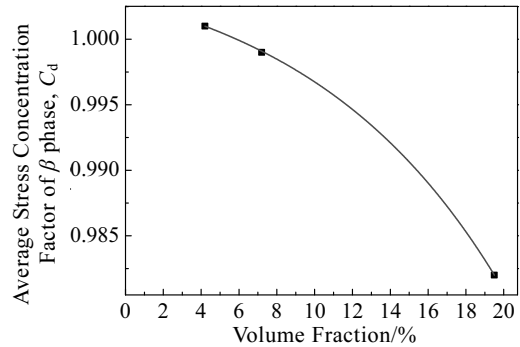


图 6 铸造态 TiAlNbCrMoB 合金 1523 K 保温不同时间后淬火的拟合曲线

Fig.6 Fitting curve of the cast TiAlNbCrMoB alloy with quenching after holding at 1523 K different time

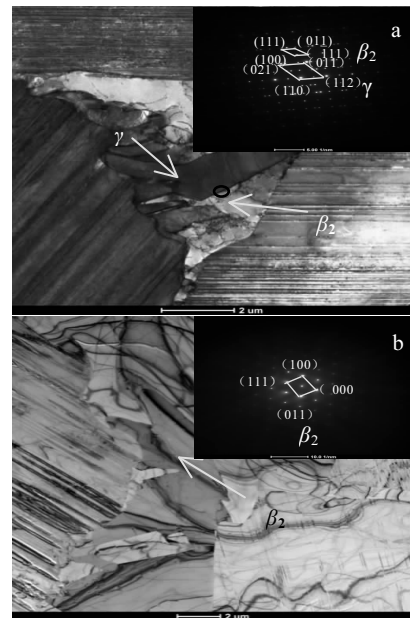


图 7 铸造态 TiAlNbCrMoB 合金 1523 K 保温不同时间后淬火的 TEM 照片

Fig.7 TEM images of as-cast TiAlNbCrMoB alloy with quenching after holding at 1523 K for different time: (a) 2 h and (b) 4 h

和 β_2 相的产生, Aihan Feng 等人的研究也证实了这一点^[27,28]。可以知道图中 7a 和 7b 保温 2 和 4 h 时片层组织中出现了单一团状的 β_2 和 γ 相。在图 7a 中展示出了片层边界的 β_2 相。对比保温 2 和 4 h 的 TEM 照片也可以发现 β_2 相变得更大, 从原来的 2 μm 左右长大到 5 μm 左右, 可知随着保温时间延长, 尤其是超过 2 h 后 β_2 相晶粒尺寸不断变大。已知多晶体金属的晶粒边界通常是大角度晶界, 相邻的不同取向的晶粒受力塑性变形时, 部分施密特因子大的晶粒内位错源先开动, 并沿一定晶面产生滑移和增殖。滑移至晶界前的位错被晶界阻挡。这样一个晶粒的塑性变形就无法传播到相邻的晶粒中去, 且造成塑变晶粒内位错塞积。在外力作用下, 晶界上的位错塞积产生一个应力场, 可以作为激活相邻晶粒内位错源开动的驱动力, 所以晶粒越细力学性能越好, 保温 2 h 时合金的力学性能最好也验证了这一观点。

3 结 论

1) 在 1523 K 保温时, 温度在合金的共析温度以下, 所以随着保温时间的延长, β_2 相含量不断增多这是因为高温下 α 组织产生了从 $\alpha \rightarrow \gamma + \beta$ 的分解, 然后在室温下无序的 β 相转变为有序的 β_2 相。

2) 室温下的 β_2 相是一种硬脆相, 它的产生会提高合金的强度。当保温 2 h 时, 它的含量为 4.2%, 使合金的强度从原始态的 1180 MPa 提升到了 1500 MPa, 提升效果最大。当保温时间达到 2 h 后随着保温时间的进一步延长它的含量不断增多, 强度逐渐下降, 当保温 4 h 时 β_2 相含量为 19.5%, 强度为 1300 MPa。这是由于 β_2 相的含量增多它的应力集中因子降低, 从而导致强度降低。

参考文献 References

- [1] Song Ruijing(宋睿瑾). *Metallic Functional Materials*(金属材料)[J], 2015, 22(1): 48
- [2] Qin Chun(秦 春), Yao Zekun(姚泽坤). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2019, 48(11): 3463
- [3] Chen Liang(程 亮), Chen Yi(陈 逸), Xue Hongchao(薛宏超) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2019, 48(11): 3487
- [4] Chen Hua(陈 华), Pei Wen(裴 文), Gong Xuebo(宫学博) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2019, 48(11): 3519
- [5] Zhang S Z, Song Z W, Zhang C J et al. *Materials Characterization*[J], 2018, 144: 141
- [6] Huang Z W. *Intermetallics*[J], 2013, 37(1): 11
- [7] Chen Ruirun, Fang Hongze, Chai Dong et al. *Materials Science & Engineering A*[J], 2017, 687: 181
- [8] Dong Shulin, Chen Ruirun, Guo Jingjie et al. *Material and Design*[J], 2015, 84(6): 118
- [9] Bean Glenn E, Kesler Michael S, Manuel Michele V et al. *Journal of Alloy and Compounds*[J], 2014, 613: 351
- [10] Bean Glenn E, Ebrahimi F, Manuel M V et al. *Intermetallics*[J], 2014, 49(13): 132
- [11] Ma Tengfei, Chen Ruirun, Zheng Deshuang et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2017, 701(164): 399
- [12] Chen Ruirun, Dong Shulin, Guo Jingjie et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2015, 648: 667
- [13] Cizek J, Man O, Roupцова P et al. *Surface & Coatings Technology*[J], 2015, 268: 85
- [14] Fang Hongze, Chen Ruirun, Yang Yong et al. *Materials and Design*[J], 2018, 156: 300
- [15] Cai Xiaolong, Sun Daqian, Li Hongmei et al. *Optics and Laser Technology*[J], 2017, 97: 242
- [16] Wang Fuchi, Huo Dongmei, Li Shukui et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2013, 550: 133
- [17] Appel F, Jonathan D H Paul. *Gamma Titanium Aluminide Alloys, Science and Technology*[M]. Weinheim: Wiley-VCH, 2011
- [18] Clemens H, Chladil H F, Wallgram W et al. *Intermetallics*[J], 2008, 16(6): 833
- [19] Zhang Yu, Wang Xiaopeng, Kong Fantao et al. *Materials Characterization*[J], 2018, 138(2): 136
- [20] Zeng Shangwu, Zhao Aimin, Luo Lin et al. *Materials Letters*[J], 2017, 198: 31
- [21] Gui Wanyuan, Liang Yongfeng, Hao Guojian et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2018, 744: 463
- [22] Xu Wenchen, Jin Xueze, Huang Kai et al. *Materials Science & Engineering A*[J], 2017, 705: 200
- [23] Rim K R, Park J M, Kim W T et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2013, 579: 253
- [24] Weng G J. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*[J], 1990, 38(3): 419
- [25] Zhang Zhongjun, He Fengjiang, Ma Hongshun et al. *Test Technology and Testing Machine*[J], 2007, 55(4): 32
- [26] Zong Yingying, Wen Daosheng, Xu Wenchen et al. *Materials Letters*[J], 2014, 81(19): 1420
- [27] Zhu Kai, Qu Shoujiang, Feng Aihan et al. *Metals*[J], 2018, 11(5): 45
- [28] Mathabathe M N, Bolokang A S, Govender G et al. *Vacuum*[J], 2018, 55(4): 82

Effect of Holding Time on Microstructure and Mechanical Properties of TiAl Based Alloy

Zhang Runchen^{1,3}, Chen Qingjun¹, Gao Jiwen¹, Cui Xia¹, Xu Yong¹, Feng Aihan², Qu Shoujiang²

(1. School of Materials Science and Engineering, School of Civil Architecture, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China)

(2. School of Materials Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 201804, China)

(3. State Key Laboratory for Marine Corrosion and Protection, Luoyang Ship Material Research Institute (LSMRI), Qingdao 266237, China)

Abstract: The transformation rule of β_2 -phase and its effect on the mechanical properties at room temperature in the cast TiAl alloy were studied. The results show that the toughness of the cast Ti-Al-Nb-Cr-Mo-B alloy is not decreased when the holding time is 2 h, but the strength is increased from 1200 MPa to 1500 MPa. In the process of heat preservation, α decomposes into $\gamma + \beta$ phase, and then in the process of cooling, the disordered β phase transforms into ordered β_2 phase. It is demonstrated that β_2 phase is a hard brittle phase, and a small amount of β_2 phase can promote the strength of the alloy.

Key words: TiAl alloy; holding time; phase transformation rule; mechanical property

Corresponding author: Chen Qingjun, Ph. D., Professor, School of Materials Science and Engineering, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, P. R. China, Tel: 0086-791-83953322, E-mail: 64816327@qq.com