

CNTs添加量对原位自生 Ti_2AlC 增强 Ti-48Al-2Cr-2Nb 合金组织与力学性能的影响

唐傅浩¹, 朱冬冬^{2,3}, 王晓红³, 马腾飞³, 董多^{2,3}

(1. 浙江工业大学 机械工程学院, 浙江 杭州 310000)

(2. 台州学院 浙江省工量刀具检测与深加工技术研究重点实验室, 浙江 台州 318000)

(3. 衢州学院 浙江省空气动力装备技术重点实验室, 浙江 衢州 324000)

摘要: 采用真空电弧熔炼炉制备了原位自生 Ti_2AlC 增强 Ti-48Al-2Cr-2Nb 合金, 研究了 CNTs 含量对 TiAl 基合金的组织演变和力学性能的影响。结果表明, 随着 CNTs 含量的增加, 合金的凝固路径向高 Al 方向移动, γ 相含量增多, 与此同时片层组织逐渐细化, Ti_2AlC 的长径比逐渐减小。在固溶强化、细晶强化以及 Ti_2AlC 析出相强化的作用下, 合金的力学性能得到显著提高。随着 CNTs 含量的增加, 合金的维氏硬度由 3512.3 ± 188.2 MPa 提高到了 4199.3 ± 226.4 MPa。合金的室温压缩强度和高温压缩强度均随着 CNTs 含量的增加先增加后减小。当 CNTs 添加量为 1.0% (质量分数) 时, 其室温压缩强度和最大应变分别达到 1890.61 MPa 和 29.09%, 分别提升 54.95% 和 28.31%。在 800 °C 压缩中, 合金的硬化和软化效果受 CNTs 含量影响, 1.0% CNTs 的合金表现出最高的压缩强度, 相比于未添加 CNTs 时提升约 31.42%, 而 1.5% CNTs 的合金在不影响压缩强度的情况下表现出较好的软化效果。

关键词: TiAl 合金; CNTs; 组织演变; 力学性能

中图分类号: TB333

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2024)07-1917-11

TiAl 合金因其低密度、高比强度、良好的抗氧化性和较高的抗蠕变性等优点, 已在航空和汽车领域获得大量应用, 但其室温塑性及 800 °C 以上的强度有待提升^[1-3]。作为一种有巨大应用潜力的合金, 目前对提高其力学性能展开了大量研究, 主要包括合金化^[4]、受控冷却^[5]、热处理^[6]、复合材料技术等^[7]。相比之下, 复合材料技术体现出一定的优越性, 能通过增强基体与增强体的协同和互补作用从而同时提高 TiAl 合金的强度和延性。通常, 增强体有 TiB_2 、 Al_2O_3 、 SiC 、 TiC ^[7-10]等, 而 MAX 相 ($M_{n+1}AX_n$ 相, 其中 M 代表早期过渡金属元素, A 代表 IIIA 或 IVA 族的元素, X 是 C 或者 N 元素, $n=1, 2, 3, 4, 5, 6$)^[11-13] 具备金属键和离子/共价键的独特纳米层状晶格结构, 兼具陶瓷和金属优良性能, 例如良好的导电性、导热性、耐磨性、高温下的自愈性和可加工性, 被用作金属增强材料^[14-15]。其中, Ti_2AlC 相作为一种典型的 MAX 相, 具有和 TiAl 相近的密度和热膨胀系数, 因而在合成 $\text{Ti}_2\text{AlC}/\text{TiAl}$ 复合材料时可以降低内应力从而提高材料性能^[16]。

制备 $\text{Ti}_2\text{AlC}/\text{TiAl}$ 复合材料的方法有多种, 如机械合金化、反应热压、放电等离子烧结、真空电弧熔炼和燃烧合成法等。Bahraei 等人^[17] 用 PVD 涂层和激光后处

理合成 $\text{Ti}_2\text{AlC-MAX}$ 相, 材料硬度和摩擦性能得到较大提升。Hou 等人^[18] 通过放电等离子烧结和后续热处理, 成功制备了具有仿生微纳层状结构的 $\text{Ti}_2\text{AlC}/\text{TiAl}$ 复合材料, 该复合材料在室温下具有良好的抗压强度和延展性。Zhou 等人^[19] 在超声波作用下通过电弧熔炼制备了 $\text{Ti}_{46}\text{Al}_{12.6}\text{Cr}_x\text{Nb}$ (at%) 合金。Gao 等人^[20] 通过反应热压烧结 Ni 和 Ti_2AlC 粉末, 制备了原位碳化物增强镍基复合材料, 发现复合材料的磨损率随 Ti_2AlC 的增加而下降。

研究表明, 将碳纳米管 (CNTs) 作为 C 源, 能有效减小析出相尺寸、细化晶粒^[21]。而 Ti-48Al-2Cr-2Nb 作为一种商业合金, 探究 CNTs 对其性能影响是非常必要的。故本研究采用真空电弧熔炼法原位合成不同 CNTs 含量 (质量分数: 0%、0.5%、1.0%、1.5%, 下同) 的 Ti-48Al-2Cr-2Nb 合金, 对其微观组织变化、室温和高温力学性能进行研究, 为 TiAl 合金的应用提供理论和实验基础。

1 实验

采用高纯 Ti (99.98%)、Al (99.99%)、Nb (99.98%)、Cr (99.98%) 和 CNTs (99.99%) 为原材料, 使用真空电弧熔炼法制备不同 CNTs 添加量 (0%、0.5%、1.0%、

1.5%) 的 Ti-48Al-2Cr-2Nb 合金锭, 分别命名为 TiAl-0CNTs、TiAl-0.5CNTs、TiAl-1.0CNTs、TiAl-1.5CNTs。熔炼前预先使用王水对 CNTs 进行酸洗以去除杂质, 用丙酮超声清洗并干燥后获得分散的 CNTs, 并用 Al 箔包裹。为获得成分均匀的合金组织, 熔炼过程中使用了磁搅拌并重复熔炼 4 遍, 所得合金铸锭约为 80 g。

采用电火花切割将合金铸锭切割成尺寸为 $\Phi 4 \text{ mm} \times 6 \text{ mm}$ 的圆柱, 用于观察合金组织与力学性能实验。试样表面经机械打磨至 2000# 并抛光后, 用 Kroll 试剂 (5%HF+10%HNO₃+85%H₂O, 体积分数) 腐蚀, 用于扫描电镜观察。使用 Bruker D8 Advance X 射线衍射仪 (XRD) 来确定合金的相组成 (Cu 靶, 扫描角度 20°~90°)。使用 Jade 软件以及 XRD 所测结果, 进行 γ 以及 α_2 的晶格常数的计算, 用于观察 CNTs 含量对两相晶格常数的影响。通过配备能谱仪 (EDS) 和电子背散射 (EBSD) 的扫描电子显微镜对合金的显微组织、元素分布进行分析。使用 Image-J 软件对组织特征参数 (片层团尺寸、片层间距、增强相体积分数及长径比) 进行了计算, 对所有数据测量 3 次, 并取平均值。使用 TECNAI G2 透射电子显微镜进行微观结构分析, 样品制备采用离子减薄。

采用电子力学万能试验机对 TiAl 合金的室温及 800 °C 温度下的压缩性能进行分析, 压头移动速度为 0.2 mm/min, 加热速度为 15 °C/min, 压缩试验重复进行 3 次。用维氏硬度计测量合金的显微硬度, 每个样品至少测量 5 个点以获得平均值。

2 结果与讨论

2.1 相组成及组织

图 1 为不同 CNTs 含量的 Ti-48Al-2Cr-2Nb 合金的 XRD 图谱。可以看出, Ti-48Al-2Cr-2Nb 合金主要由 γ -TiAl 相和 α_2 -Ti₃Al 相组成, 未检测到 B2 相的衍射峰,

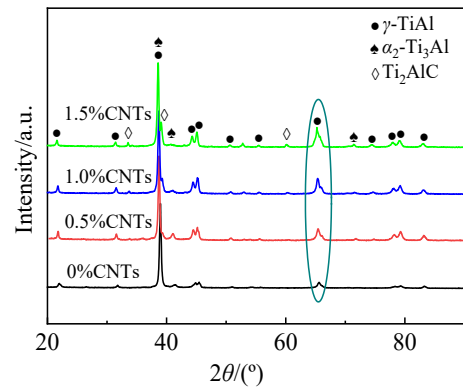


图 1 不同 CNTs 含量 Ti-48Al-2Cr-2Nb 合金的 XRD 图谱
Fig.1 XRD patterns of the Ti-48Al-2Cr-2Nb alloys with different CNTs contents

可能是由于 B2 相含量低于 XRD 检测下限或者 Cr 和 Nb 原子全部溶解在基体中。随着 CNTs 的增加, 在添加 0.5% CNTs 时, 衍射结果中出现了 Ti₂AlC 相, 进一步增加 CNTs 的含量, Ti₂AlC 相衍射峰强度逐渐增强。同时在图 1 中还可以观察到, γ 相衍射峰随着 CNTs 的增加而增强, 即 γ 相体积分数随 CNTs 的增加而增加。研究表明, C 元素的加入使得合金的凝固路径向高 Al 方向移动, 因而使得 γ 相体积分数随着 CNTs 含量的增加而增加^[22]。

γ 相和 α_2 相的晶格常数和晶格畸变随 CNTs 含量的变化如图 2 所示。在图 2a 中, 可观察到随着 CNTs 含量的增加, γ 相的晶格常数 a 值先增加后趋于平稳, c 值先减小后趋于平稳, 晶格畸变 c/a 值呈现出减小的趋势。在图 2b 中, 可观察到随着 CNTs 含量的增加, α_2 相的晶格常数 a 值先减小后趋于平稳, c 值先增加后趋于平稳, 晶格畸变 c/a 值呈现出增加的趋势。晶格常数的变化反映出 C 元素在 γ 相和 α_2 相中的固溶度, 其带来的固溶强

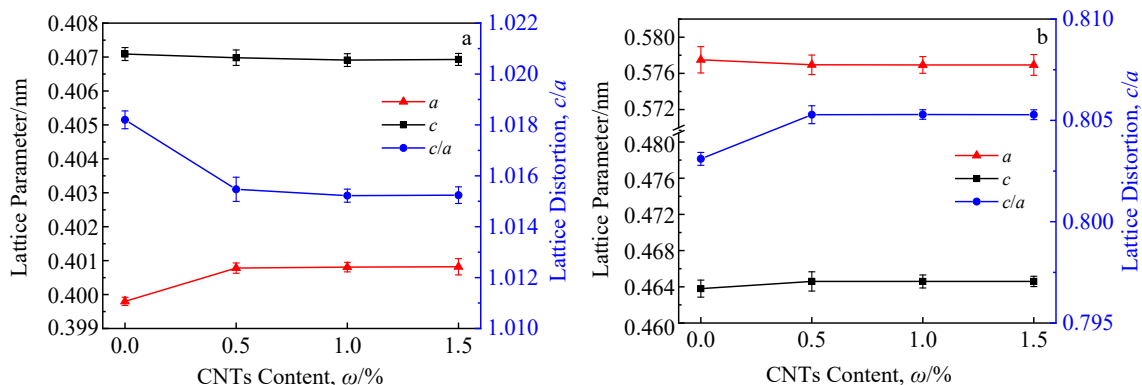
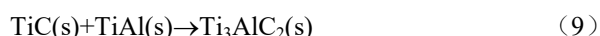
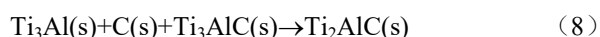
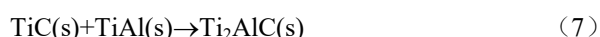
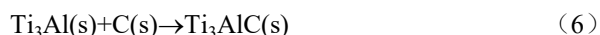
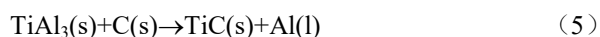


图 2 γ 相和 α_2 相的晶格常数和晶格畸变随 CNTs 含量的变化

Fig.2 Evolution of lattice parameters and lattice distortion of γ (a) and α_2 (b) phases as a function of CNTs content

化作用有利于提高合金力学性能。此外, 由于 γ 相具有四方结构, 其 c 值略大于 a 值, 当晶格畸变 c/a 逐渐减小时, 有助于合金在变形过程中产生新的滑移系, 有利于提高合金的塑性。

本研究通过添加 CNTs 的方式形成 Ti_2AlC , 因而热力学计算是原位合成 Ti_2AlC 的重要依据。由于本研究中 Ti-48Al-2Cr-2Nb 的 Cr 和 Nb 为微量元素, 因此将合金的反应合成体系简化为 Ti-Al-C 体系。结合 Ti-Al-C 三元相图, Ti-Al-C 体系中可能发生的反应有:



有学者^[23]对 Ti-Al-C 体系中 1000 和 1300 °C 下各反应的标准反应 Gibbs 自由能变进行了计算, 如表 1 所示。一般而言, $\Delta_r G^\ominus < -40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 则表明反应的自发趋势很大, 当 $\Delta_r G^\ominus < 0$ 时, 其绝对值越大, 反应自发的趋势更大。由表 1 可知, 各反应的标准反应 Gibbs 自由能变均满足 $\Delta_r G^\ominus < -40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 因此都有很大的自发趋势, 最终的碳化物可能含有 TiC、 Ti_3AlC 、 Ti_2AlC 、 Ti_3AlC_2 , 但实际反应与 Ti、Al、C 的配比有关。本研究中的最大 CNTs 添加量的 Ti-48Al-2Cr-2Nb 合金的原料的原子比 Ti:Al:C $\approx$ 9:9:1, 其 Al 含量远大于 C, 因此 TiC 作为中间生成物会继续消耗 TiAl, 生成 Ti_2AlC , 而反应 (9)

将被抑制。与此同时, 尽管反应 (6) 拥有最大的自发趋势, 其生成的 Ti_3AlC , 也会在富 Al 的环境下, 以反应 (8) 的形式被消耗掉, 生成 Ti_2AlC , 因此最终的凝固组织中, 未固溶于基体中的 C 将以 Ti_2AlC 析出相的形式存在, 这也是 XRD 中未检测到其他碳化物衍射峰的原因。

图 3 显示了不同 CNTs 添加量的 TiAl 合金的显微组织及 TiAl-0.5CNTs 的能谱和面扫结果。由图 3a 可观察到 TiAl-0CNTs 合金主要由片层组织($\alpha_2 + \gamma$)和少量 γ -TiAl 组成。当 TiAl 合金中加入 CNTs 之后, 棒状析出相随机分布在最终凝固组织中, 如图 3b~3d 所示。选取 TiAl-0.5CNTs 的组织进行能谱分析, 结果如图 3e1~3e4 和图 3f1~3f5 所示, 面扫结果发现析出相中贫 Al 富 C, 结合图 3e1~3e2 发现, 析出相中 Ti、Al、C 的原子比约为 2:1:1, 因此可推测析出相为 Ti_2AlC 相。同时, 由于 Cr 元素在 γ 相中溶质分配系数 $k < 1$, 可观察到后凝固的 γ 相中富含 Cr 元素, 而其余元素在基体中分布均匀。由于 Ti_2AlC 独特的三元层状晶体结构, 平行于(0001)晶面的 Ti_2AlC 生长速度较快, 垂直于(0001)晶面的 Ti_2AlC 生长速度较慢。因此, Ti_2AlC 析出相最终沿(0001)晶面形成棒状形貌^[18]。在原位析出 Ti_2AlC 的过程中, 会消耗大量 Ti 原子, 因此在大块状 Ti_2AlC 周围会富 Al 而贫 Ti, 易形成 γ 相, 这也是 XRD 图谱中 γ 相随着 CNTs 含量增多的原因之一。此外, 由图 3d 可观察到大量平行的片层团。

图 4 所示为片层团尺寸、片层间距、 Ti_2AlC 颗粒体积分数和长径比随 CNTs 含量变化的结果。由图 4a 可知, 随着 CNTs 含量的增加, 片层团尺寸由 181.50 μm 降到了 60.64 μm , 这是由凝固过程中 Ti_2AlC 作为异质形核点以及固态相变中 Ti_2AlC 在晶界的钉扎^[24]共同决定的。此外, 随着 CNTs 含量的增加, 片层间距由 315.82 nm 减小到 210.43 nm。这是由于在晶体缺陷处(如: 晶内位错、晶界、 γ/α_2 相界面)会存在 C 元素的富集^[25], C 原子的富集会污染 Ti 原子或者 Al 原子的附着位置^[26-27], 从而阻碍了 γ 片层的侧向增厚速率, 进而引起片层间距的细化。由图 4b 可知随着 CNTs 含量的增多, 析出相体积分数由 4.34% 上升到 14.15%, 长径比由 34 降低到 4。但 CNTs 添加量过多时, 将引起 Ti_2AlC 团聚, 不利于 TiAl 合金力学性能的提高。

为进一步分析 $\text{Ti}_2\text{AlC}/\text{TiAl}$ 合金的组织变化规律, 选取 TiAl-1.0CNTs 合金进行了 TEM 分析, 如图 5 所示。对图 5a 中各相进行选区电子衍射分析(SAED), 发现 TiAl-1.0CNTs 合金主要由片层组织、 γ 相和 Ti_2AlC 相颗粒组成, 且片层组织中 γ 相和 α_2 相的生长符合 Blackburn 位向关系^[28], 即: $(111)_\gamma // (0001)_{\alpha_2}$, $[1\bar{1}0]_\gamma // [11\bar{2}0]_{\alpha_2}$ 。图 5c 为析出相与基体界面的高分辨透射(HRTEM)图,

表 1 Ti-Al-C 体系中 1000 和 1300 °C 下各反应的标准反应 Gibbs 自由能变

Table 1 Standard reaction Gibbs free energy ($\Delta_r G^\ominus$) of reaction on Ti-Al-C system at 1000 and 1300 °C (kJ/mol)^[22]

Reaction	1000 °C	1300 °C
2	-103.748	-84.182
3	-88.394	-83.361
4	-169.684	-165.117
5	-65.936	-80.935
6	-341.262	-309.873
7	-106.921	-109.026
8	-160.686	-183.690
9	-106.921	-109.026

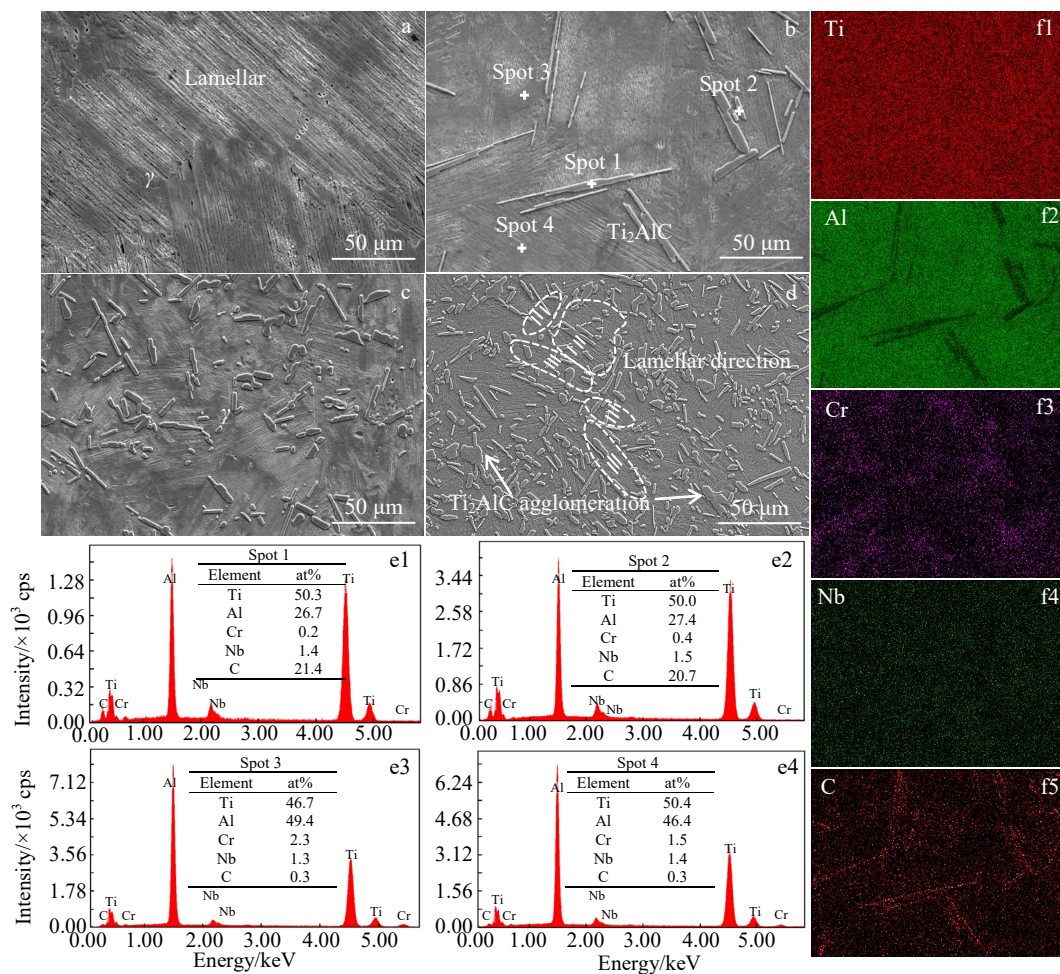


图3 不同CNTs添加量的TiAl合金的显微组织及TiAl-0.5CNTs的能谱及面扫结果

Fig.3 Microstructures of TiAl alloys with different CNTs contents: (a) TiAl-0CNTs, (b) TiAl-0.5CNTs, (c) TiAl-1.0CNTs, and (d) TiAl-1.5CNTs; EDS spectra (e1-e4) and EDS mappings (f1-f5) of TiAl-0.5CNTs alloy

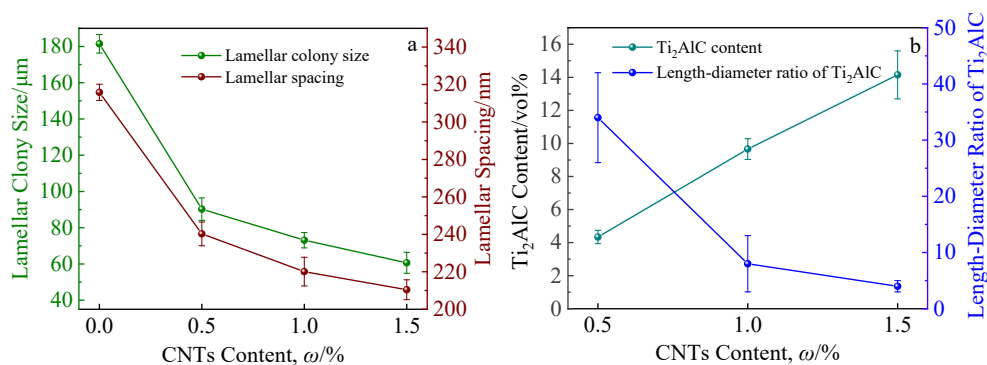


图4 TiAl合金随CNTs含量变化的统计结果

Fig.4 Statistical results of the TiAl alloys with increasing CNTs content: (a) lamellar colony size and lamellar spacing; (b) content and length-diameter ratio of Ti_2AlC particles

可判定基体为 γ 相, 细小的棒状析出物为 Ti_2AlC 相。 Ti_2AlC 与基体界面的位向关系可由快速傅里叶变换 (FFT) 图得到, 由图 5d 可知, 透射电镜的入射光束平行于 $[020]_\gamma$ 与 $[\bar{1}2\bar{1}0]_{Ti_2AlC}$, 而从图中并未发现两相的平行

晶面, 因此 $[020]_\gamma$ 与 $[\bar{1}2\bar{1}0]_{Ti_2AlC}$ 之间不存在位向关系。图 5e 为 γ/Ti_2AlC 界面的反傅里叶变换 (IFFT) 图, 通过界面两侧的原子排列情况, 可观察到 $(101)_\gamma$ 晶面与 $(10\bar{1}0)_{Ti_2AlC}$ 晶面不平行, 且界面两侧的原子排列不连贯。

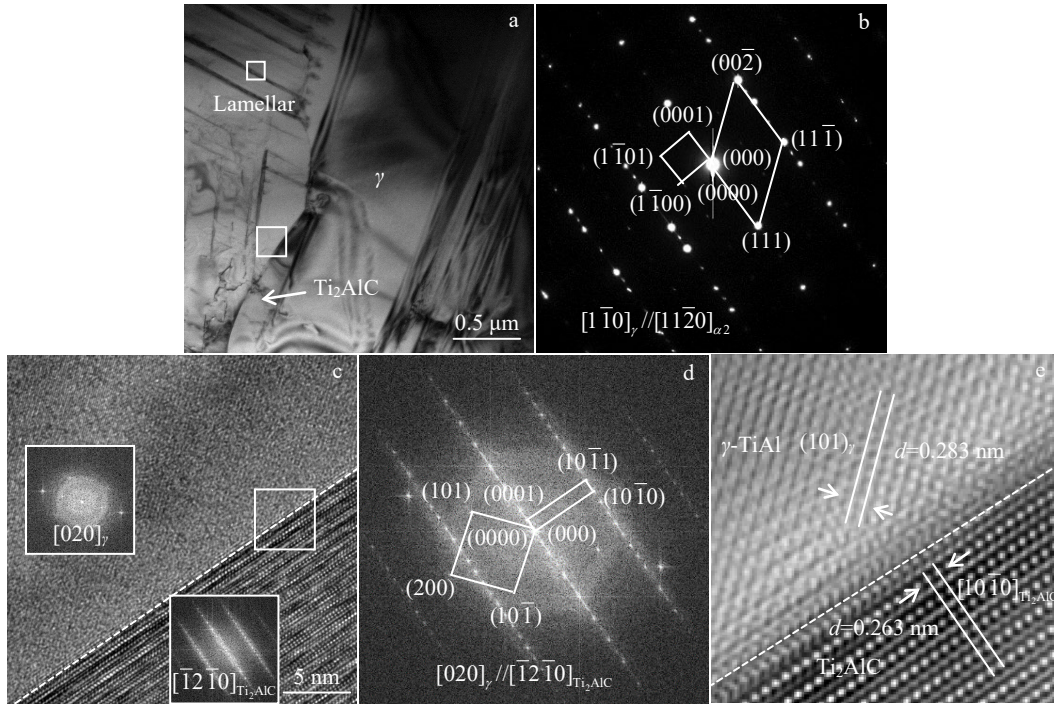


图 5 TiAl-1.0CNTs 合金的 TEM 分析

Fig.5 TEM analysis of TiAl-1.0CNTs alloy: (a) microstructure of the matrix; (b) SAED pattern of lamellar structure; (c) HRTEM image of $\gamma/\text{Ti}_2\text{AlC}$ interface; (d) FFT image of $\gamma/\text{Ti}_2\text{AlC}$ interface; (e) IFFT image of $\gamma/\text{Ti}_2\text{AlC}$ interface

根据错配度计算公式:

$$\delta = \frac{a_\beta - a_\alpha}{a_\beta} \quad (10)$$

式中, δ 表示界面上原子的错配度, a_α 和 a_β 分别表示新旧两相沿平行于界面晶向上的原子间距, 计算得到 $(101)_\gamma$ 晶面与 $(10\bar{1}0)_{\text{Ti}_2\text{AlC}}$ 晶面间的错配度为 0.07, 当两相界面为共格和半共格时, 新相和母相之间必然有一定的位向关系, 但由于 γ 相与细小棒状 Ti_2AlC 之间不存在位向关系, 因此两相之间为非共格界面。

为进一步分析 Ti_2AlC 与 γ 相结合性, 对其它区域的 Ti_2AlC 与 γ 相界面进行 TEM 分析, 如图 6 所示。图 6b 所示为图 6a 中指定区域的 Ti_2AlC 与基体界面处的 HRTEM 图, 可确定两相分别为 $[11\bar{2}\bar{1}]$ 晶带轴的 Ti_2AlC 相与 $[\bar{2}3\bar{1}]$ 晶带轴的 γ 相。图 6c 为 $\gamma/\text{Ti}_2\text{AlC}$ 界面处的 FFT 图, 可观察到两相之间存在如下位向关系: $(111)_\gamma // (0\bar{1}1\bar{3})_{\text{Ti}_2\text{AlC}}$, $[\bar{2}3\bar{1}]_\gamma // [11\bar{2}\bar{1}]_{\text{Ti}_2\text{AlC}}$ 。由 IFFT 图的原子排列结果可知, $(111)_\gamma$ 晶面平行于 $(0\bar{1}1\bar{3})_{\text{Ti}_2\text{AlC}}$ 晶面, 且两者的晶面间距分别为 0.231 和 0.228 nm, 经计算得到界面处 $(111)_\gamma$ 晶面原子和 $(0\bar{1}1\bar{3})_{\text{Ti}_2\text{AlC}}$ 晶面原子的错配度为 0.013, 即此处 Ti_2AlC 与基体的界面为共格界面, 这使得析出相与基体保持良好的结合性^[29]。综上所述, 不同 Ti_2AlC 析出相与基体之间存在着共格界面以及非共格界面, 具有良好的界面结合性。

2.2 力学性能

2.2.1 维氏硬度

对不同 CNTs 添加量的 TiAl 合金的维氏硬度进行分析, 结果如表 2 所示。可以看出, CNTs 含量的增加明显提升了合金的维氏硬度, 添加 1.5% CNTs 时, 其维氏硬度达到了 4199.3 ± 226.4 MPa, 相比于未添加 CNTs 时 3512.3 ± 188.2 MPa 提升了约 19.6%。结合组织分析可知, 随着 C 元素的增加, 其在基体中的固溶度增加, 有利于力学性能的提高; 添加了 CNTs 后片层团尺寸和片层间距均有所下降, 有利于力学性能的提高; 同时原位生成的 Ti_2AlC 析出相具有较高的硬度^[30]。因此, 在固溶强化、细晶强化以及 Ti_2AlC 析出相强化的共同作用下, 使得合金的硬度有所提高。

2.2.2 室温压缩性能

对不同 CNTs 含量的 TiAl 合金进行室温压缩实验, 其应力-应变曲线如图 7 所示, 可以看出随着 CNTs 含量的增加, 合金的压缩强度和断裂应变均出现先增后减的趋势。其中 TiAl-1.0CNTs 表现出最佳的压缩性能, 其抗压强度和断裂应变分别为 1890.61 MPa 和 29.09%, 相比于未添加 CNTs 的合金有显著的提高, 分别提高了 54.95% 和 28.31%。当 CNTs 含量进一步增加到 1.5% 时, 合金的压缩性能反而下降。

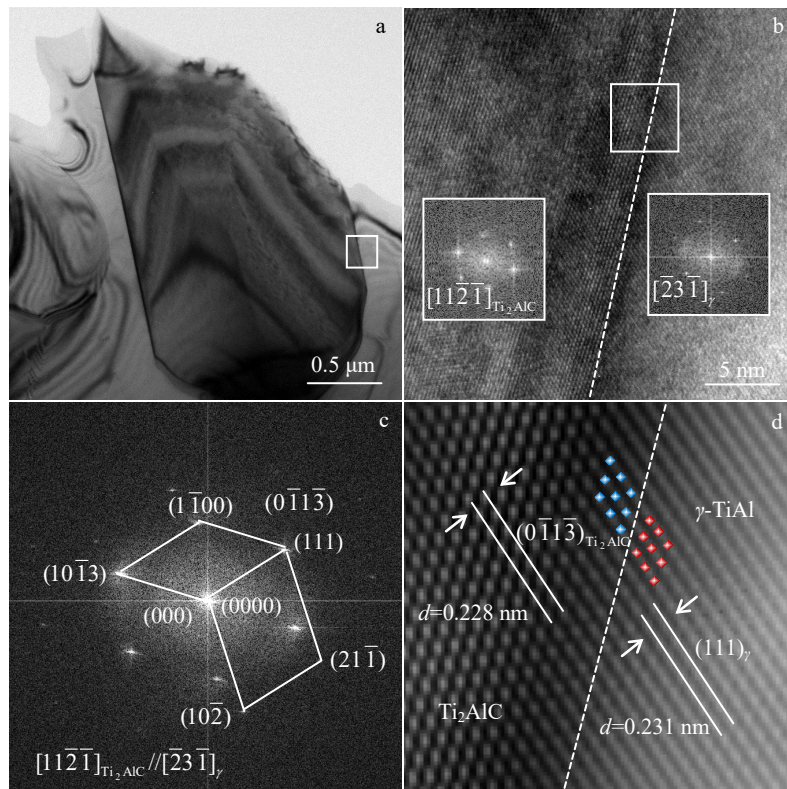
图 6 $\gamma/\text{Ti}_2\text{AlC}$ 界面的 TEM 照片及其晶体取向图

Fig.6 TEM images and crystallographic orientation relationship of $\gamma/\text{Ti}_2\text{AlC}$ interface: (a) TEM image of Ti_2AlC and TiAl matrix; (b) HRTEM image of $\gamma/\text{Ti}_2\text{AlC}$ interface; (c) FFT image of $\gamma/\text{Ti}_2\text{AlC}$ interface and (d) IFFT image of $\gamma/\text{Ti}_2\text{AlC}$ interface

表 2 不同 CNTs 含量的 TiAl 合金的维氏硬度

Table 2 Vickers hardness of TiAl alloys with different CNTs contents

Alloy	Vickers hardness/MPa
TiAl-0CNTs	3512.3±188.2
TiAl-0.5CNTs	3980.8±210.7
TiAl-1.0CNTs	4079.7±202.9
TiAl-1.5CNTs	4199.3±226.4

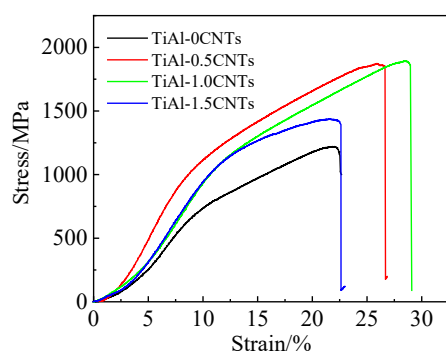


图 7 不同 CNTs 含量 TiAl 合金的室温压缩应力-应变曲线

Fig.7 Compressive stress-strain curves of TiAl alloys with different CNTs contents at room temperature

图 8 所示为对应的室温压缩断口形貌, 可以看出, 添加不同含量的 CNTs 后, 其断口形貌均出现河流花样, 裂纹扩展方式均为沿片层断裂和穿片层断裂的混合断裂, 即添加了 CNTs 后, TiAl 基合金的断裂类型仍然是脆性断裂。但是未添加 CNTs 时, 断口处存在大裂纹, 且断口较为平坦, 随着 CNTs 的添加使得断口裂纹细小且存在众多台阶交错分布, 即添加 CNTs 后 TiAl 合金在断裂时裂纹发生更多的偏转。

图 8e 和 8f 分别为添加 1.0%和 1.5%CNTs 后 TiAl 合金室温断口的局部放大图, 可以发现 Ti_2AlC 在断裂后发生了扭转变形^[31]以及颗粒拔出, 这 2 种 Ti_2AlC 在合金增强增韧中的作用有所区别。结合组织分析可知, 部分 Ti_2AlC 与 TiAl 合金基体存在共格或半共格界面, 在压缩变形过程中, 与合金基体结合较强的层状 Ti_2AlC 可以承载部分载荷, 其可变形韧带和桥接边界可以提高合金的抗压强度和韧性。此外, 一部分 Ti_2AlC 与 TiAl 合金基体之间为非共格界面, 与基体的结合性较差, 在压缩过程中, 会以颗粒拔出的形式从基体中脱落, 这部分 Ti_2AlC 对合金的抗压强度和韧性的增强效果较小。尽管如此, 2 种形式的 Ti_2AlC 对合金的增强和增韧都起到有利作用, 可以有效延缓裂纹扩展, 使裂纹发生偏转, 从而消除

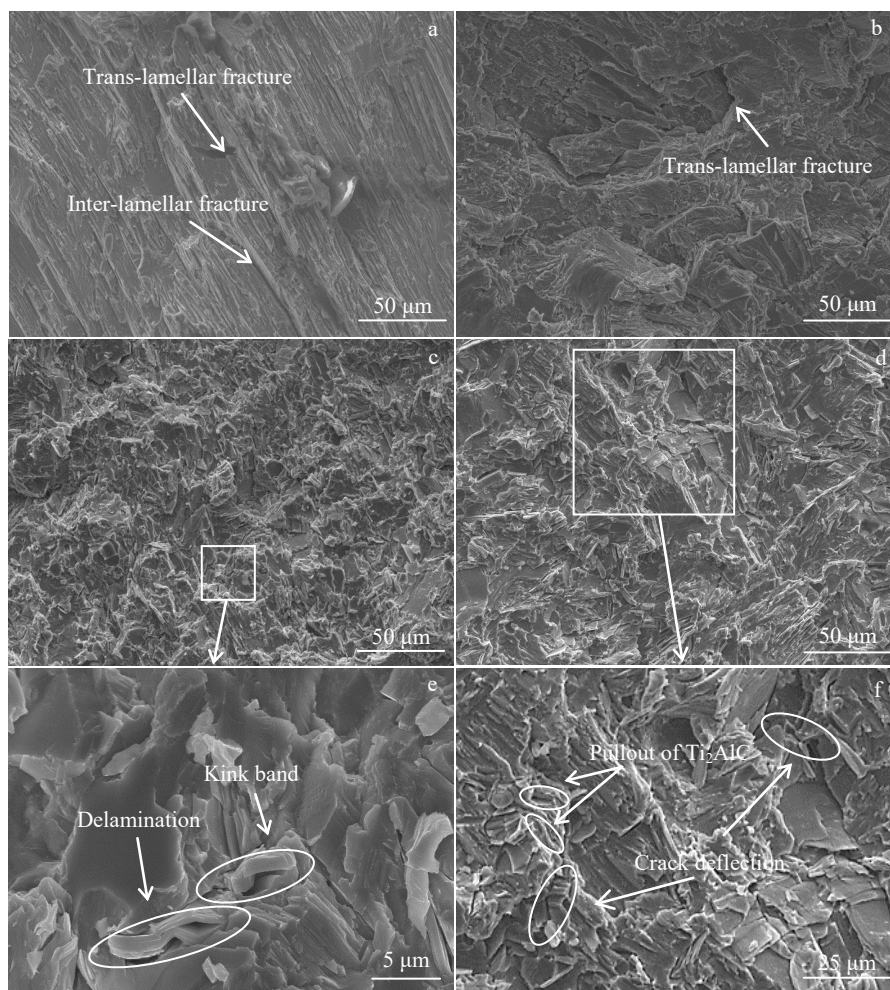


图 8 不同 CNTs 含量 TiAl 合金的室温压缩断口形貌

Fig.8 Compressive fracture morphologies of TiAl alloys with different CNTs contents at room temperature: (a) 0%, (b) 0.5%, (c, e) 1.0%, and (d, f) 1.5%

应力集中。微层状 $\text{Ti}_2\text{AlC}/\text{TiAl}$ 界面是位错和变形孪晶的形核源, 界面处产生的位错和变形孪晶可能有助于缓解应力集中的累积, 这有利于提高 $\text{Ti}_2\text{AlC}/\text{TiAl}$ 合金的延性和损伤容限。与此同时 Ti_2AlC 带来的细晶强化也能提高合金的抗压强度和韧性。

但添加 CNTs 后, 其使得合金凝固路径向高 Al 方向移动, 基体中脆性 γ 相含量增加容易萌生裂纹, 对合金的压缩性能是有害的。同时结合组织分析发现, 当 CNTs 含量为 1.5% 时, Ti_2AlC 出现团聚现象, 裂纹很容易沿着团聚物扩展, 从而降低合金的力学性能。此外, 在固态转变中, Ti_2AlC 可作为 α 相的形核质点, 使得在 Ti_2AlC 析出相上形核的 α 相增加, 当质量分数达到 1.5% 时, 最终凝固组织中有大量平行的片层团, 在变形过程中易导致裂纹的形成^[19], 因此当 CNTs 含量增加到 1.5% 时, TiAl 基合金的压缩性能会有所下降。

2.2.3 800 °C 压缩性能

图 9 是不同 CNTs 含量的 TiAl 基合金在 800 °C 下的压缩应力-应变曲线, 可以看出, 在 30% 以上的压缩应变

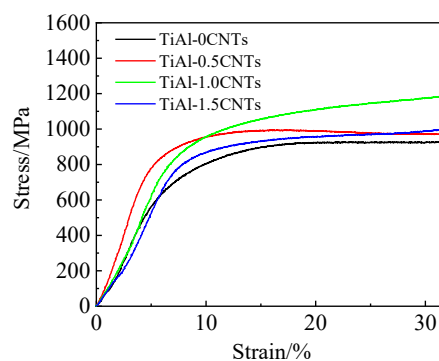


图 9 不同 CNTs 含量 TiAl 合金的 800 °C 压缩应力-应变曲线

Fig.9 Compressive stress-strain curves of TiAl alloys with different CNTs contents at 800 °C

下材料均未发生断裂。在高温压缩初始阶段,位错大量增殖,出现塞积和缠结^[32],且大量变形孪晶的产生导致应力随着应变的增加而急剧增加并达到峰值,在随后的变形过程中,位错被不断消耗且合金的动态回复导致应力逐渐减小并趋于平稳。添加 CNTs 的 TiAl 基合金的高温压缩强度均高于 TiAl-0CNTs,即 CNTs 的加入可以提高 TiAl 基合金的高温压缩强度,添加 1.0% 时,其压缩强度最高达到 1100 MPa,同未添加时相比提高了约 31.42%,这是由于在相同变形下,细小的片层组织能承受比粗大片层以及 γ 相更大的载荷。

对 800 °C 高温压缩样品纵截面的中心组织进行了观察,如图 10 所示。从图中可以观察到经高温压缩后,TiAl 合金中不同取向的片层团发生不同程度的变形。其中平行于压缩方向的片层团发生较大的弯曲变形,而其余方向的片层团变形量较小。在图 10a 中,可观察到较多裂纹在 TiAl-0CNTs 的片层团界面以及片层内部,由于高温下界面的结合力减小,因而在压缩过程中,界面处片层容易相对滑动并成为薄弱环节,易形成孔洞和裂纹。添加 0.5% CNTs 后,片层团界面处的 Ti_2AlC 发生了断裂与弯曲,这是载荷由基体传向 Ti_2AlC 的结果,此处的片层团界面没有发现明显的裂纹,而在没有 Ti_2AlC 的片层团界面发现了较长的裂纹,即 Ti_2AlC 对片层界面有较好的钉扎作用,从而提高片层界面强度。随着 Ti_2AlC

体积分数进一步增加,发现较大裂纹,在裂纹处有较多破碎的 Ti_2AlC 颗粒,如图 10c 所示。这是由于 Ti_2AlC 与 TiAl 合金具有不同的热膨胀系数,在高温下,其表面会产生缝隙,过多的 Ti_2AlC 界面会增加缺陷的形成,加速裂纹的生成。而在压缩强度较低的 TiAl-1.5CNTs 中心截面处未发现大裂纹,这可能是由于分散的 Ti_2AlC 的变形及断裂减缓了压缩变形时的局部应力。

为了进一步分析高温压缩下应力的空间分布和组织演变,对压缩试样的变形区域进行了 EBSD 表征。图 11 为 800 °C 压缩变形后不同 CNTs 含量的 TiAl 合金的图像质量 (IQ) 图、反极图 (IPF) 和局部取向差图。局部取向差图中的蓝色代表低取向差,红色代表高取向差,可以观察到 CNTs 的加入使得局部取向差整体上减小。在 TiAl-0CNTs 中,高取向差容易在片层界面处被观察到,这是由于片层团界面处的位错密度较高。添加 CNTs 使得片层界面处的局部取向差明显减小,由 IQ 图可观察到 TiAl-0.5CNTs 的片层界面处以及扭转带处的动态再结晶 (DRX) 晶粒。DRX 通常发生在位错密度较高的晶界以及大变形区,温度的升高以及应变速率的降低也能促进 DRX。在本研究中,较低温度下发生 DRX,与较低的应变速率有关,此外,位错容易在 Ti_2AlC 与基体界面处塞积,这有利于 DRX 形核^[33]。随着 CNTs 含量的增加,局部取向差进一步减小,与此同时可在图 11j 中观察到

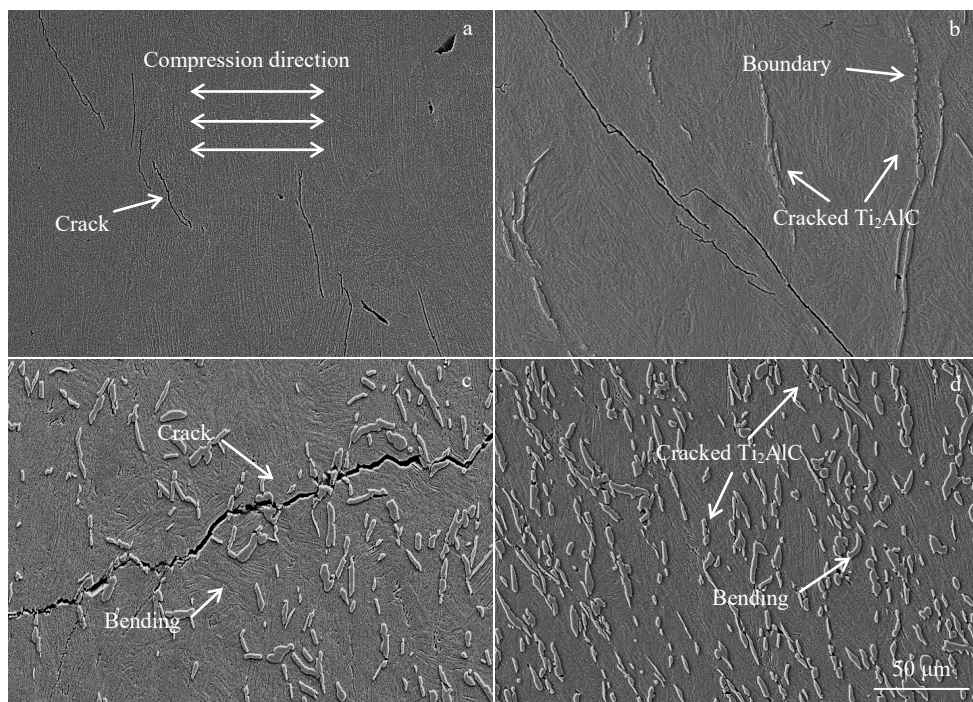


图 10 不同 CNTs 含量 TiAl 合金在 800 °C 下压缩的显微组织

Fig.10 Microstructures of TiAl alloys with different CNTs contents after compression deformation at 800 °C: (a) 0%, (b) 0.5%, (c) 1.0%, and (d) 1.5%

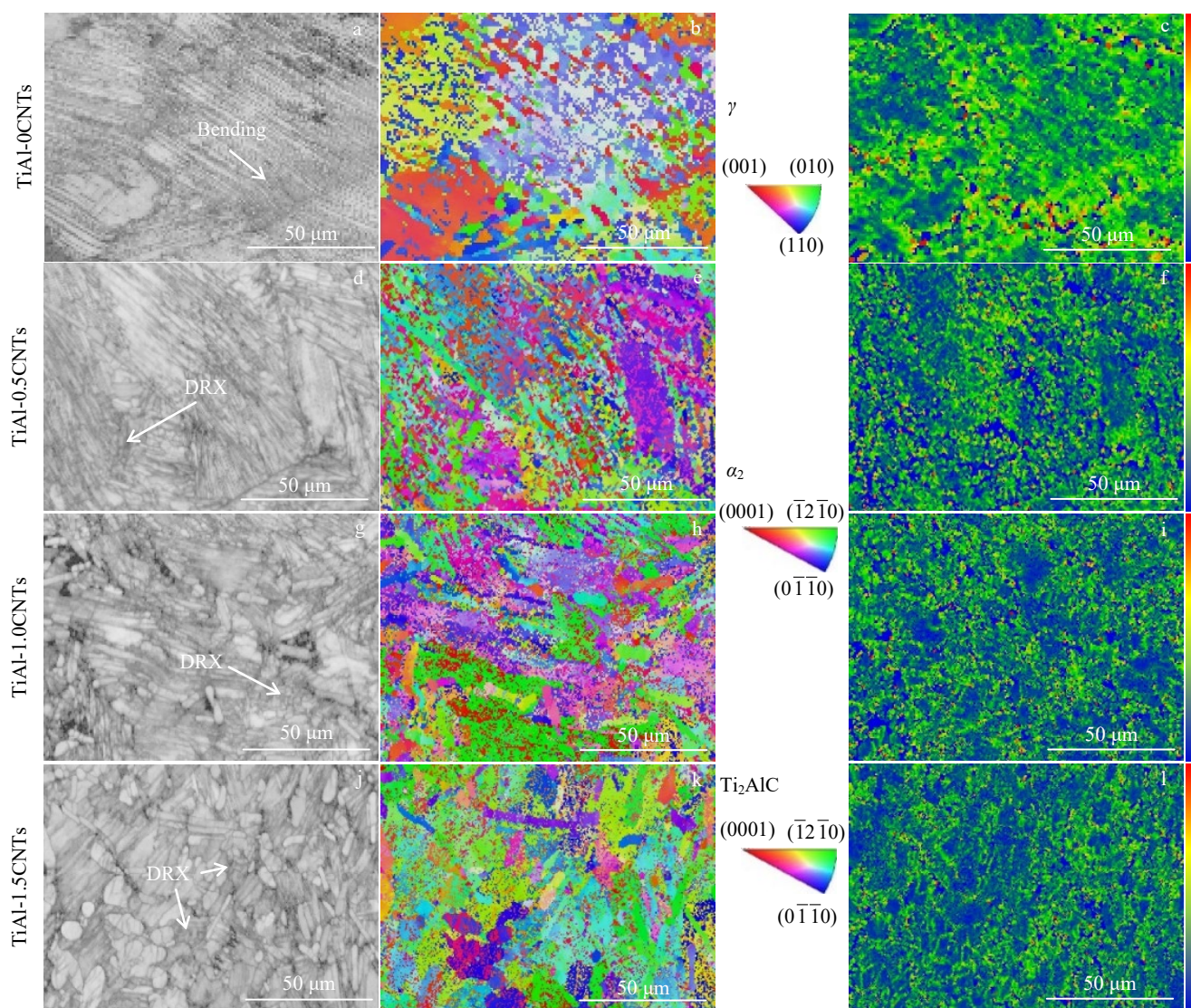


图 11 不同 CNTs 含量 TiAl 合金 800 °C 压缩组织的 EBSD 图

Fig.11 EBSD maps of TiAl-0CNTs, TiAl-0.5CNTs, TiAl-1.0CNTs and TiAl-1.5CNTs after compression deformation at 800 °C: (a, d, g, j) IPF maps, (b, e, h, k) IPF maps, and (c, f, i, l) local misorientation maps

Ti_2AlC 相周围分布着较多细小等轴晶。DRX 的形核和生长会消耗位错, 因而局部取向差随着 CNTs 的增加而减小。在本研究设计的合金中, 基体为 ($\alpha_2+\gamma$) 片层组织以及 γ , 而片层组织中主要为 γ 片层, 因而 γ 相为主要基体。图 12 为 γ 相对应的局部取向差频率分布图, 结果表明, 随着 CNTs 含量的增加, γ 相的局部取向差逐渐向低角度集中, 表明 Ti_2AlC 的增加有利于 γ 相的动态回复, $\text{Ti}_2\text{AlC}/\text{TiAl}$ 合金表现出软化。研究表明, CNTs 的加入有利于细化片层大小和片层间距, 从而提高合金高温强度, Ti_2AlC 与基体有着良好的界面结合力, 在热变形中也可以提高合金的承载能力。在高温下, 当 CNTs 含量为 1.0% 时, 合金拥有最高的高温抗压缩强度, 而随着 CNTs 含量的进一步增加, 弥散分布的 Ti_2AlC 与位错的

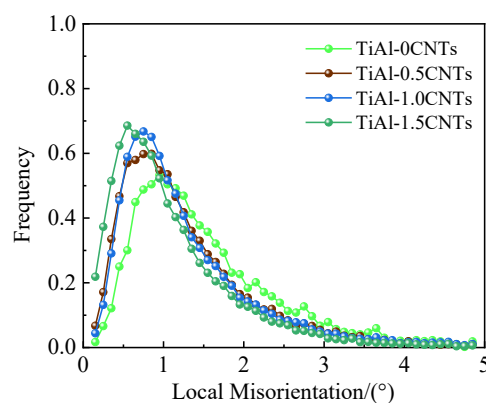
图 12 γ 相的局部取向差分布频率

Fig.12 Local misorientation distribution frequency of γ phase

交互作用有利于为 DRX 提供形核点,从而使得 γ 相的动态回复增强,因而 TiAl-1.5CNTs 在不牺牲强度的前提下表现出较好的流动性,其软化效果减少了裂纹的萌生。因此,CNTs 含量决定了 TiAl 合金在高温下的软化行为。

3 结 论

1) 采用真空电弧熔炼制备了原位自生 $\text{Ti}_2\text{AlC}/\text{TiAl}$ 合金,随着 CNTs 含量的增加,凝固路径向高 Al 方向移动, γ 相含量增多,与此同时片层组织逐渐细化, Ti_2AlC 的长径比逐渐减小。

2) CNTs 的添加量对 $\text{Ti}_2\text{AlC}/\text{TiAl}$ 合金的室温和高温压缩性能有很大的影响:在室温下,其压缩性能随着 CNTs 的增加表现出先增强后减弱的趋势,最佳压缩强度和最大应变分别提升 54.95% 和 28.31%;在 800 °C 下,其压缩强度随 CNTs 的增加表现出先增强后减弱的趋势,其最高压缩强度比 Ti-48Al-2Cr-2Nb 高约 31.42%。

3) Ti_2AlC 增强相与基体具有良好的界面结合性,可以承受基体传递的载荷,并有效阻碍裂纹扩展,从而提高了 Ti-48Al-2Cr-2Nb 的室温和高温压缩性能;在高温下, Ti_2AlC 与位错的交互作用可促进动态再结晶,因而随着 Ti_2AlC 相的增多, $\text{Ti}_2\text{AlC}/\text{TiAl}$ 合金表现出软化。

参考文献 References

- [1] Qu Jing(屈 静), Xie Faqing(谢发勤), Wu Xiangqing(吴向清) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2022, 51(10): 3929
- [2] Luo Yuanyuan(罗媛媛), Yang Haiying(杨海瑛), Yin Yanfei(尹雁飞) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2022, 51(10): 3716
- [3] Yan Haojie(严豪杰), Wu Liankui(伍廉奎), Cao Fahe(曹发和). *Materials China*(中国材料进展)[J], 2022, 41(5): 345
- [4] Prokopets A D, Bazhin P M, Konstantinov A S et al. *Materials Letters*[J], 2021, 300: 130165
- [5] Liu Z G, Chai L H, Chen Y Y. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2010, 504: S491
- [6] Zhu D D, Dong D, Yang J R et al. *China Foundry*[J], 2020, 17: 435
- [7] Han J C, Liu Z D, Jia Y et al. *Vacuum*[J], 2020, 174: 109210
- [8] Lu X F, Li J B, Chen X H et al. *Intermetallics*[J], 2020, 120: 106758
- [9] Tan Y M, Chen R R, Fang H Z et al. *Intermetallics*[J], 2018, 98: 69
- [10] He X, Song R G, Kong D J. *Optics & Laser Technology*[J], 2019, 112: 339
- [11] Barsoum M W. *MAX Phases: Properties of Machinable Ternary Carbides and Nitrides*[M]. Weinheim: John Wiley & Sons, 2013
- [12] Wei Y Z, Qiu F, Shu S L et al. *Materials Science and Engineering A*[J], 2022, 845: 143214
- [13] Magnus C, Cooper D, Sharp J et al. *Wear*[J], 2019, 438-439: 203013
- [14] Kota N, Charan M S, Laha T et al. *Ceramics International*[J], 2022, 48(2): 1451
- [15] Sun Z M. *International Materials Reviews*[J], 2011, 56(3): 143
- [16] Sokol M, Natu V, Kota S et al. *Trends in Chemistry*[J], 2019, 1(2): 210
- [17] Bahiraei M, Mazaheri Y, Sheikhi M et al. *Surface and Coatings Technology*[J], 2020, 385: 125314
- [18] Hou B, Liu P, Wang A Q et al. *Vacuum*[J], 2022, 201: 111124
- [19] Zhou L Y, Fang H Z, Chen R R et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2022, 904: 164048
- [20] Gao Q, Wang W Z, Yi G W et al. *Wear*[J], 2022, 488-489: 204165
- [21] Zhu D D, Liu L, Dong D et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2021, 862: 158646
- [22] Wu Z, Hu R, Zhang T et al. *Materials Characterization*[J], 2017, 124: 1
- [23] Wang Ping(王 苹). *Study on Thermodynamics Analysis and Kinetics Mechanism for Ti-Al-C System*(Ti-Al-C 体系热力学分析及动力学机理研究)[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2008
- [24] Yue Yunlong(岳云龙), Yin Haiyan(尹海燕), Wu Haitao(吴海涛) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2007, 36(7): 1149
- [25] Klein T, Schachermayer M, Mendez M F et al. *Acta Materialia*[J], 2015, 94: 205
- [26] Park H S, Hwang S K, Lee C M et al. *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2001, 32: 251
- [27] Park H S, Nam S W, Kim N J et al. *Scripta Materialia*[J], 1999, 41(11): 1197
- [28] Ding X F, Lin J P, Zhang L Q et al. *Acta Materialia*[J], 2012, 60(2): 498
- [29] Fang H Z, Chen R R, Yang Y et al. *Materials & Design*[J], 2018, 156: 300
- [30] Song X J, Cui H Z, Hou N et al. *Ceramics International*[J], 2016, 42(12): 13586
- [31] Song X J, Cui H Z, Han Y et al. *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2018, 10(19): 16783
- [32] Luo Yuanyuan(罗媛媛), Mao Xiaonan(毛小南), Xi Zhengping(奚正平) et al. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2014, 24(2): 403
- [33] Wang Y P, Ma T F, Li L et al. *Intermetallics*[J], 2022, 149: 107676

Effect of CNTs Addition on Microstructure and Mechanical Properties of Ti-48Al-2Cr-2Nb Alloy Reinforced by In-situ Ti_2AlC

Tang Fuhao¹, Zhu Dongdong^{2,3}, Wang Xiaohong³, Ma Tengfei³, Dong Duo^{2,3}

(1. School of Mechanical Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310000, China)

(2. Zhejiang Provincial Key Laboratory for Cutting Tools, Taizhou University, Taizhou 318000, China)

(3. Key Laboratory of Air-Driven Equipment Technology of Zhejiang Province, Quzhou University, Quzhou 324000, China)

Abstract: Ti-48Al-2Cr-2Nb alloy reinforced by in-situ Ti_2AlC was prepared by vacuum arc melting. The effect of CNTs content on the microstructure evolution and mechanical properties of TiAl alloy was investigated. The results show that with the increase in CNTs content, the solidification path of the alloy moves to the direction of high Al and the volume fraction of γ phase increases. Meanwhile, the lamellar structure is gradually refined, and the length-diameter ratio of Ti_2AlC gradually decreases. The mechanical properties of the alloy are improved significantly under the action of solid solution strengthening, grain refinement strengthening and Ti_2AlC precipitated phase strengthening. With the increase in CNTs content, the Vickers hardness of the alloy increases from 3512.3 ± 188.2 MPa to 4199.3 ± 226.4 MPa. The compressive strength at room temperature and high temperature of the alloy firstly increases and then decreases with the increase in CNTs content. When the addition of CNTs is 1.0wt%, the compressive strength and maximum strain at room temperature reach 1890.61 MPa and 29.09%, which increase by 54.95% and 28.31%, respectively. At 800 °C, the hardening and softening effects of the alloy are affected by the CNTs content. The alloy with 1.0wt% CNTs shows the highest compressive strength, increased by about 31.42% compared with that without CNTs addition, and the alloy with 1.5wt% CNTs shows better softening effect without sacrificing the compressive strength.

Key words: TiAl alloy; CNTs; microstructure evolution; mechanical properties

Corresponding author: Dong Duo, Ph. D., Associate Professor, Zhejiang Provincial Key Laboratory for Cutting Tools, Taizhou University, Taizhou 318000, P. R. China, Tel: 0086-576-88662365, E-mail: dongduohit@163.com