

Ti-45Al-5Nb(-0.3Y)合金的连续冷却相变规律

孔凡涛, 肖树龙, 陈玉勇, 李宝辉

(哈尔滨工业大学, 黑龙江 哈尔滨 150001)

摘要: 冷却速度对 Ti-45Al-5Nb 和 Ti-45Al-5Nb-0.3Y 合金连续冷却相变有较大的影响。炉冷形成全层片组织, 空冷下层片形成被 $\alpha \rightarrow \gamma_m$ 块状反应抑制, 油冷形成了极细小的层片组织, 水冷主要发生了 $\alpha \rightarrow \alpha_2$ 有序化转变。空冷导致了羽毛状组织消失和 α_2 相的增加, 水冷导致 α_2 晶界的细小层片晶团尺寸较小、数量较多。Y 添加对 Ti-45Al-5Nb 合金连续冷却相变有较小的影响。

关键词: TiAl 合金; 热处理; 组织; 相变

中图分类号: TG 146.2

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)01-0025-04

轻质耐高温结构材料是近 10 年来国际材料学科的研究热点之一, 在航空航天领域具有重要的应用价值。TiAl 合金有金属键和共价键共存, 使之兼有金属与陶瓷的性能, 如高熔点、低密度、高弹性模量、好的高温比强度(700~900 °C)、好的阻燃性能及抗氧化性等优点, 是一种很有应用前景的新型轻质耐高温结构材料, 并已经在波音 787 等新型航空航天器上得到了成功的应用^[1~4]。

材料的相变规律是研究材料组织变化的基础, 根据 TiAl 合金相图, TiAl 合金具有复杂的相变规律, 通过不同的热处理方式可以获得不同的组织, 因此有必要研究不同成分 TiAl 合金的相变规律。TiAl 合金最常用的一种热处理方式就是在单 α 相区固溶处理, 然后采用不同的冷却方式、固溶温度、保温时间获得所需要的组织。目前, 对 Ti-45Al-5Nb 合金相变规律研究较少, 0.3%Y 的添加是否会造成 Ti-45Al-5Nb 合金相变规律的变化以及在哪些条件下可以获得稳定的全层片组织等都还不清楚。本研究通过连续冷却转变方面的研究来探讨不同冷却速度对 Ti-45Al-5Nb(-0.3Y)合金相转变规律的影响。

1 实验

所用原材料为海绵钛 (>99.7%), 高纯铝 (>99.99%), 其他添加元素均为添加金属与铝的中间合金。合金名义成分分别为 (at%): Ti-45Al-5Nb 和 Ti-45Al-5Nb-0.3Y。按照设计的成分配比后, 在水冷铜坩埚真空感应熔炼炉 (Induction Skull Melting, 简

称 ISM) 中熔炼成合金, 并切割成实验用试样, 试样实测成分分别为 Ti-45.04Al-5.49Nb 和 Ti-44.48Al-5.58Nb-0.33Y (at%)。将试样进行均匀化退火处理 (900 °C、48 h) 和热等静压处理 (HIP), 热等静压处理采用氩气作为保护气氛, 边升温边充氩气直至 170 MPa, 然后在 1250 °C 下保温, 保温 4 h 后随炉缓冷。

通过差热分析仪和金相显微分析测定了 Ti-45Al-5Nb 和 Ti-45Al-5Nb-0.3Y 合金的共析温度 T_c 和 α 转变温度 T_α 分别为: $T_c=(1149\pm 5)$ °C 和 $T_\alpha=(1341\pm 5)$ °C。确定如下热处理工艺: 将 2 种合金的铸态试样放在 1600 °C 管式真空热处理炉中, 随炉加热到 α 单相区 1355 °C, 然后保温 30 min, 分别采用炉冷 (FC)、空冷 (AC)、油冷 (OC) 和水冷 (WC) 至室温。

显微组织观察采用 OLYMPUS-TH3 光学显微镜, 腐蚀采用 Kroll 溶液 (5% HNO₃+3% HF+92% H₂O, 体积分数%); X 射线衍射 (XRD) 试验采用 D/max-B 型旋转阳极 X 射线衍射仪, 工作电流 40 mA、电压 40 kV。

2 结果与分析

2.1 热处理后的显微组织及相组成

图 1 为 Ti-45Al-5Nb 和 Ti-45Al-5Nb-0.3Y 合金经热处理后不同冷却速度下的光学显微组织。可见, 炉冷后 2 种合金均为全层片结构 (FL)。不同的是无 Y 合金层片粗大, 平均晶粒约为 1 mm, 层片晶团界面为直线, 说明 α 相得到了充分的生长。而加 Y 合金层片相对较小, 平均晶粒约为 200 μm , 层片晶团界面为不规则曲线, 说明 α 相生长受到了某种制约, 分析认为这种制约是

收稿日期: 2008-01-10

基金项目: 国家自然科学基金 (50673047) 资助

作者简介: 孔凡涛, 男, 1971 年生, 博士, 副教授, 哈尔滨工业大学材料科学与工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150001, 电话: 0451-86418802, E-mail: kft@hit.edu.cn

在晶界富集的富 Y 相的阻碍作用。一般来说，当 TiAl 合金处于 α 单相区时，如果没有质点的阻碍作用，晶粒会在几分钟内很快长大到几百微米，但由于富 Y 相的阻碍作用， α 晶粒长大缓慢，因此在冷却后晶粒相对较小。空冷导致了 $\alpha \rightarrow \gamma_m$ 块状转变发生，无 Y 合金主要由黑色的 γ_m ，少量的灰色羽毛状组织(F)和白色的 α_2

组成，而加 Y 合金有更多的白色的 α_2 ，羽毛状组织消失。油冷后 2 种合金均由极其细小的层片(FFL)组成，块状转变被抑制。水冷后 2 种合金均由大量白色 α_2 和少量的 FFL 组成，区别是无 Y 合金的 FFL 晶粒数量少，但充分生长成了较大的晶粒，而加 Y 合金的 FFL 晶粒数量较多，大多集中在母相晶界处，其尺寸相对较小。

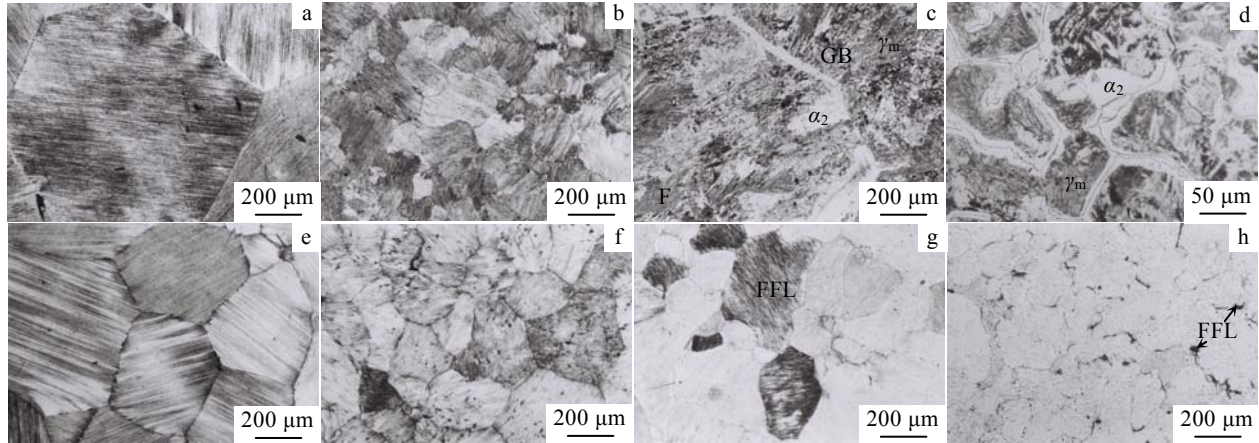


图 1 TiAl 合金经热处理后不同冷却速度下的显微组织

Fig.1 Microstructures of TiAl alloys after heat treatment at various cooling rates: (a,b) FC; (c,d) AC; (e, f) OC; (g,h) WC ; (a, c, e, g) Ti-45Al-5Nb; (b, d, f, h) Ti-45Al-5Nb-0.3Y

图 2 为 Ti-45Al-5Nb 和 Ti-45Al-5Nb-0.3Y 合金热处理后的 XRD 图谱。可以看出，炉冷和油冷后的 2 种合金都是由大量的 γ 相和少量的 α_2 相组成，对应着图 1 所示的 α_2/γ 层片组织。空冷后的加 Y 合金由大量的 γ 相和少量的 α_2 相组成，而无 Y 合金只有 γ 相，这与前面观察到的组织不一致，其原因可能是无 Y 合金中的 α_2 相太少因此在 XRD 谱中无法发现。水冷后的 2 种合金均由大量的 α_2 相和少量的 γ 相组成。

由上可知，炉冷、油冷和水冷条件下，2 种合金的 XRD 图谱很相似，但在同样空冷条件下，与无 Y 合金相比，加 Y 合金中有更多的 α_2 相，这与显微组织观察的结果是一致的。分析认为，这些白色块状的 α_2 相是高的冷却速度导致 $\alpha \rightarrow \alpha_2$ 有序化转变的结果。在以 γ 相为主的 XRD 图谱中，空冷下 γ_m 的 $(200)_\gamma$ 和 $(002)_\gamma$ 衍射峰无法分辨，分别对应于 $2\theta(44.406$ 和 $45.584)$ ，而在炉冷和油冷下的层片组织中的片状 γ 相却可以分辨出来。这是 γ_m 组织中存在高的内应力和部分错的原子占据位置综合作用的结果^[5]。理论计算表明，Ti 原子和 Nb 原子占据 Al 原子位置可以降低 γ -TiAl 单胞正交度接近 1。这些计算结果与 c/a 随着降低 γ -TiAl 中 Al 含量而降低是一致的。因为 $\alpha \rightarrow \gamma_m$ 相变没有任何成分的变化，所以 γ_m 相中是贫铝的，导致其 c/a 降低。因此， $(200)_\gamma$ 和 $(002)_\gamma$ 取向差减小而无法分辨。

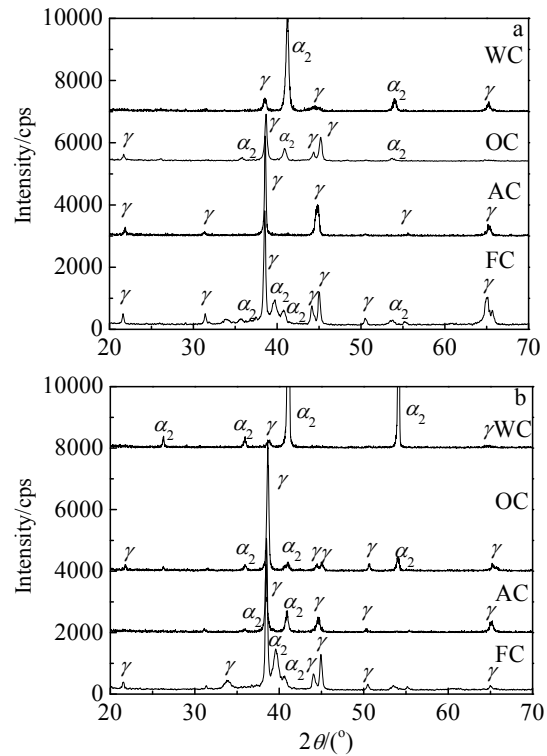


图 2 不同 TiAl 合金经热处理后的 XRD 图谱
Fig.2 XRD patterns after 1355 °C, 30 min treatment at (a) Ti-45Al-5Nb and (b) Ti-45Al-5Nb-0.3Y

2.2 冷却速度的影响

表 1 为 2 种 TiAl 合金经热处理后显微组织的相组成。可见, 冷却速度对相转变影响较大, 炉冷形成全层片组织, 空冷下层片形成被 $\alpha \rightarrow \gamma_m$ 块状反应抑制, 油冷形成了极细小的层片组织, 水冷主要发生了 $\alpha \rightarrow \alpha_2$ 有序化转变。可见, 不同的相变反应都发生在特定的冷却速度区间。根据上面的结果, 绘制了这 2 种合金的连续冷却(CCT)曲线, 如图 3 所示。

表 1 2 种 TiAl 合金热处理后的显微组织及相组成

Table 1 Microstructures of TiAl alloys after various heat treatments

Alloys	Cooling rate			
	FC	AC	OC	WC
Ti-45Al-5Nb	FL	γ_m +feathery +patches of α_2	FFL	α_2 +small regions of FFL
Ti-45Al-5Nb-0.3Y	FL	γ_m + patches of α_2	FFL	α_2 +grains of FFL

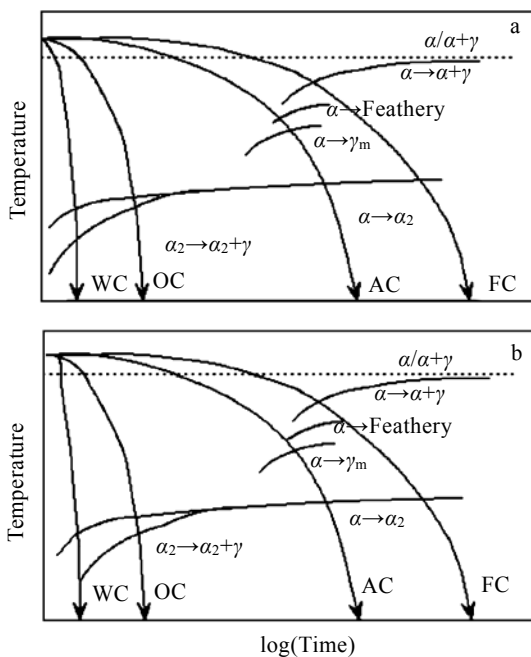


图 3 TiAl 合金的 CCT 曲线示意图

Fig.3 Schematic CCT diagrams of TiAl alloys: (a) Ti-45Al-5Nb and (b) Ti-45Al-5Nb-0.3Y

研究表明^[6-8], $\alpha \rightarrow \alpha_2$ 和 $\alpha \rightarrow \gamma$ 相变反应都需要特定的冷却速度和过冷度, 而且在所有的 $\alpha \rightarrow \gamma$ 相变中 γ_p 核心都是通过 Blackburn 机制, 而不是其它的异质形核机制形成的。平衡及近平衡态的层片主要是在非常慢的冷却速度下通过 $\alpha \rightarrow \alpha + \gamma_{p1} \rightarrow L(\alpha/\gamma) \rightarrow L(\alpha_2/\gamma)$ 形成的, γ_{p1} 核心通过“台阶-凸起-扭折”机制生长^[6]。当冷却速度增加到一定程度会形成羽毛状组织, 它主要

是一些不规则的层片, 相邻层片之间一般有 $5^\circ \sim 15^\circ$ 的晶体学取向差^[9]。羽毛状组织是非平衡 $\alpha \rightarrow \gamma$ 转变形成的一种亚稳相, 其形成机制还不是很明确。进一步增加冷却速度会发生 $\alpha \rightarrow \gamma_m$ 块状转变, γ_m 也是一种非稳态组织。在更高的冷却速度下, $\alpha \rightarrow \gamma_m$ 转变会被 $\alpha \rightarrow \alpha_2$ 有序化转变抑制。有序化的 α_2 相在适当的冷却速度范围内可以发生 $\alpha_2 \rightarrow L(\alpha_2 + \gamma)$ 反应。因此, 细小的层片组织可以通过 $\alpha \rightarrow \alpha_2 \rightarrow \alpha_2 + \gamma_{p4} \rightarrow L(\alpha_2/\gamma)$ 反应形成。如果冷却速度非常快, 有序化的 α_2 相来不及分解而作为块状区域保留下来。

$\alpha \rightarrow \gamma_m$ 转变在 Al 含量 46.5%~49%(原子分数)的二元或多元 TiAl 合金中大范围冷却速度下发生。有学者指出^[7], 合金成分越接近 γ 相的平衡成分, $\alpha \rightarrow \gamma_m$ 转变越容易发生。本研究发现只有在空冷的条件下才能形成 $\alpha \rightarrow \gamma_m$ 转变, 这说明该合金的 $\alpha \rightarrow \gamma_m$ 转变的冷却速度区间比那些高 Al 含量 TiAl 合金的更窄。相反, $\alpha \rightarrow \alpha_2$ 转变却能在较低的冷却速度下发生, 比如空冷。Jones^[10]指出, 随着 Al 含量的增加 CCT 曲线的鼻子向左迁移。因此, 本研究的 2 种合金由于低的 Al 含量使 CCT 曲线向右迁移。结果表明, γ_m 和层片组织只能在较低的冷却速度下发生, $\alpha \rightarrow \alpha_2$ 反应在空冷条件下部分发生, 甚至在油冷下完全发生(如图 3 所示)。

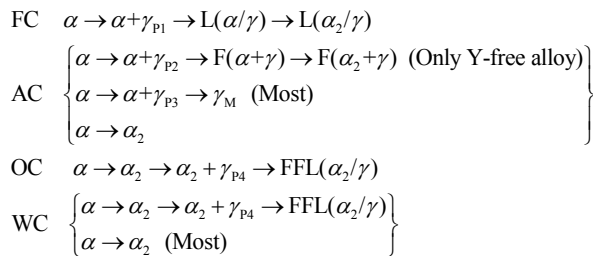
2.3 Y 添加的影响

Y 添加对 Ti-45Al-Nb 合金的相变只有轻微的影响。在空冷下, Y 添加导致了羽毛状组织消失和 α_2 相的增加, 这可以通过 Al 含量的变化导致 CCT 曲线的迁移来得到解释。除了 Ti-45Al-Nb-0.3Y 合金的实测成分中 Al 含量偏低外, 少量的 Al 以 YAl_2 化合物的形式存在。基体中的 Al 含量相对较低, 导致 CCT 曲线向右迁移, 结果使得羽毛状组织形成的最高临界冷却速度降低。加 Y 合金的羽毛状组织转变的冷却速度低于空冷, 导致在空冷下羽毛状组织消失。 $\alpha \rightarrow \gamma_m$ 转变也被 $\alpha \rightarrow \alpha_2$ 反应轻微地抑制, 块状转变完成后那些未转变区域会被有序化的 α_2 相取代, 这就导致了加 Y 合金空冷时有更多的 α_2 相。

在水冷下, 无 Y 合金中位于 α_2 晶界的细小层片晶团尺寸较大, 数量较少, 而加 Y 合金层片晶团较小, 数量较多(如图 1 所示)。这暗示着无 Y 合金的层片长大更快, 而加 Y 合金具有更多的 γ 形核位置。这个现象只通过 CCT 曲线的迁移是无法解释的, $\alpha_2 \rightarrow L(\alpha_2 + \gamma)$ 反应的动力学机制应该被考虑。 γ 形核通过 Blackburn 机制主要发生在初生的 α_2 晶界处^[7]。加 Y 合金在单 α 相区具有更小的晶粒, 导致了晶界的增加, γ 形核位置也相应的增加。因此, 大量的细小层片晶团在 α_2 晶界形成, 但这些细小的层片晶团没有充分长大, 以至

于初始的 α_2 晶粒还是主要的。这可能与 Y 原子对 Ti 和 Al 原子在生长台阶处运动的拖曳作用有关。无 Y 合金的粗大的 α_2 晶粒导致了晶界较少, γ 形核位置也相应较少。 γ 核心由于缺乏 Y 原子的拖曳作用而迅速长大, 某些 α_2 晶粒会被细小层片完全取代。

基于上面的观察和分析, 这 2 种合金的相变路线如下:



3 结 论

1) 冷却速度对 Ti-45Al-5Nb 和 Ti-45Al-5Nb-0.3Y 合金连续冷却相变有较大的影响。炉冷形成全层片组织, 空冷下层片形成被 $\alpha \rightarrow \gamma_m$ 块状反应抑制, 油冷形成了极细小的层片组织, 水冷主要发生了 $\alpha \rightarrow \alpha_2$ 有序化转变。

2) Y 添加对 Ti-45Al-5Nb 合金连续冷却相变有较

小的影响。空冷下导致了羽毛状组织消失和 α_2 相的数量增加, 水冷下导致 α_2 晶界的细小层片晶团尺寸较小、数量较多。

参考文献 References

- [1] Chen Yuyong(陈玉勇), Kong Fantao(孔凡涛). *Acta Metallurgical Sinica* (金属学报)[J], 2002, 38(11): 1141
- [2] Ramanujan R V. *International Materials Reviews*[J], 2000, 45(6): 217
- [3] Edward Loria A. *Intermetallics*[J], 2000, 8: 1339
- [4] Kong Fantao(孔凡涛), Chen Ziyong(陈子勇), Tian Jing(田 竟) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2003, 32(2): 81
- [5] Clements H, Bartels A, Bystrzanowski S *et al. Intermetallics* [J], 2006, 14: 1380
- [6] Denquin A, Naka S. *Acta Mater*[J], 1996, 44(1): 343
- [7] Denquin A, Naka S. *Acta Mater*[J], 1996, 44(1): 353
- [8] Veeraraghavan D, Wang P, Vasudevan V K. *Acta Mater*[J], 1999, 47(11): 3313
- [9] Li Z X, Cao C C. *Intermetallics*[J], 2005, 13: 251
- [10] Jones S A, Kaufman M J. *Acta Met*[J], 1993, 41(2): 387

Continuous Cooling Phase Transformation of Ti-45Al-5Nb(-0.3Y) Alloys

Kong Fantao, Xiao Shulong, Chen Yuyong, Li Baohui

(Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

Abstract: Cooling rate has drastic effects on the continuous cooling transformation of Ti-45Al-5Nb and Ti-45Al-5Nb-0.3Y alloys. Furnace cooling (FC) leads to the fully lamellar microstructure. Air cooling suppresses the lamellar transformation by the $\alpha \rightarrow \gamma_m$ reaction. Oil cooling leads to the extremely fine lamellar microstructure. At a higher cooling rate (such as water cooling), the α_2 phases are predominant. By air cooling a feathery structure disappears and the α_2 phase increases. By water cooling, the extremely fine lamellar regions located at initial α_2 grain boundaries are smaller and increase for the Ti-45Al-5Nb-0.3Y alloy. Y addition has slight effect on the phase transformation of Ti-45Al-Nb alloy.

Key words: TiAl alloy; treatment; structure; phase transformation

Biography: Kong Fantao, Ph. D., Associate Professor, School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, P. R. China, Tel: 0086-451-86418802, E-mail: kft@hit.edu.cn