

α 凝固 TiAl 合金显微组织细化

高文强^{1,2}, 刘 川^{1,2,3}, 楚玉东^{1,2}, 谭 超⁴

(1. 西北工业大学重庆科创中心, 重庆 401135; 2. 重庆三航新材料技术研究院有限公司, 重庆 401135; 3. 西北工业大学航空学院, 陕西 西安 710072; 4. 西北工业大学材料学院, 陕西 西安 710072)

摘 要:片层 TiAl 合金因其低密度和优异的高温性能,成为 650~900 °C 下取代镍基高温合金的候选材料。本文研究了热等静压和循环热处理的联合工艺对 TiAl 基合金(Ti-47Al-7Nb-2.5V-1Cr,原子百分比)中片层团尺寸的影响。结果表明,TiAl 基合金热等静压后的微观组织分布很不均匀,但晶粒得到了细化。经单级热处理(HT1)后,TiAl 基合金的片层团尺寸较为粗大,达到毫米级;而经双温热处理(HT2:1 200 °C/20 min→1 000 °C/20 min)可得到几乎全部为等轴 γ 相的组织;3 次热循环处理后的 TiAl 基合金中片层团得到细化,其尺寸为 50~80 μm ,且相较于单级热处理的 TiAl 基合金的力学性能得到显著提升。

关键词:TiAl 合金;片层组织;循环热处理;晶粒细化;力学性能

中图分类号: TG132.3+2

文献标识码: A

文章编号: 1000-8365(2022)12-1063-05

Microstructural Refinement of α Solidified TiAl Alloy

GAO Wenqiang^{1,2}, LIU Chuan^{1,2,3}, CHU Yudong^{1,2}, TAN Chao⁴

(1. Innovation Center NPU Chongqing, Chongqing 401135, China; 2. Sanhang Advanced Materials Research Institute Co., Ltd., Chongqing 401135, China; 3. School of Aeronautics, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China; 4. School of Materials Science and Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: The laminated TiAl-based alloy (Ti-47Al-7Nb-2.5V-1Cr, atomic percent) has been known as a candidate material to replace Ni-based superalloys at 650~900 °C due to their low density and excellent high temperature properties. In this paper, a novel method of refining the lamellar structure in TiAl-based alloys by the combination of hot isostatic processing and cyclic heat treatment is proposed. The results show that the microstructure of the TiAl-based alloy is not evenly distributed after hot isostatic pressure treatment, but its grains are further refined. Afterwards, the lamellar size of TiAl-based alloy is relatively large, up to millimeters, after single heat treatment (HT1). Nevertheless, almost all equiaxed γ phase can be obtained after double temperature heat treatment (HT2: 1 200 °C/20 min→1 000 °C/20 min). Moreover, the lamellar structure of the TiAl-based alloy is refined after 3 cyclic heat treatment, and its size ranges from 50 to 80 μm , of which the mechanical properties are significantly improved compared with those of the single stage heat treatment.

Key words: TiAl alloy; lamellar microstructure; cyclic heat treatment; grain refinement; mechanical properties

γ -TiAl 金属间化合物具有低密度、高比强度、高比刚度以及优异的蠕变性能,使其在航空航天发动机制造领域极具潜力。TiAl 合金的使用温度为 650~900 °C,处于高温钛合金使用温度的上限,用于替代镍基高温合金可有效地减轻发动机的质量。传统 TiAl 合金的使用温度在 650~700 °C 之间,例如

Ti-48Al-2Cr-2Nb (4822) 合金和 Ti-45Al-2Mn-2Nb-0.8%TiB₂(体积分数)合金(45XD)^[1-3]。近年来,随着 Nb、Mo 等合金元素的加入,TiAl 合金的高温性能得到进一步提升,其服役温度也提高至 750 °C 左右^[4-5]。TiAl 合金优异的高温性能与其内部微观组织类型密切相关,其典型微观组织主要包括全片层、近片层、双态、近 γ 等 4 种,其中全片层组织具有优异的高温强度和高温抗蠕变性能^[6-11]。因此,全片层组织是 TiAl 合金服役条件下最为理想的组织。

包晶 TiAl 合金是传统 TiAl 合金中非常重要的一类合金。由于其 γ 相的含量较高,使得其片层组织具有较好的稳定性。然而,包晶 TiAl 合金的片层组织一般比较粗大,其最大尺寸可达到毫米级别,导致该类合金的室温塑性和强度都较低。因此,一般通过细化片层组织的方式,提高包晶 TiAl 合金的强度和

收稿日期: 2022-11-17

基金项目: 重庆市高端研发机构项目(5110190001);凝固技术国家重点实验室自主课题(2022-TS-06)

作者简介: 高文强(1981—),学士,高级工程师。研究方向:轻质高温合金制备技术研究工作。电话: 15353736564, Email: 15353736564@163.com

通讯作者: 刘 川(1993—),博士,助理研究员。研究方向:稀有金属高温合金结构材料设计及制备技术研究。电话: 18842525046, Email: neuliuchuan@outlook.com

塑性^[12]。在过去的研究中,有研究者通过淬火+回火工艺细化了包晶合金的片层组织^[13-15]。但由于 TiAl 合金的本征脆性,这种通过淬火工艺细化晶粒的方法仅适合实验室研究。Zhang 等^[16]则通过添加多种类的合金元素,使合金在空冷条件下可以获得羽毛状组织,然后通过回火工艺来得到细小的片层组织。就本质而言,细化片层团的核心是将铸态组织中原有的粗大片层团破碎为细小的 γ 相。

本文选用 Ti-47Al-7Nb-2.5V-1Cr 合金为研究对象,这种合金的高 Nb 含量主要是为了提高合金的使用温度,而 V 和 Cr 则是强化元素,研究发现这种合金可以通过循环热处理方式细化片层团,进而优化该类合金的高温性能,同时提高其拉伸性能^[17-18]。循环热处理后获得的组织为全片层组织,相比 HT1 (单级热处理, single stage heat treatment) 的片层组织,这种片层组织的片层团很细小。循环处理的目的是控制 α 相的生长,通过不断形成 γ 和溶解 γ 相来实现。由于 α 相和 γ 相符合 Blackburn 取向关系, α 从 γ 中形成可能存在 6 种情况,这会导致不同取向的 α 相。通过循环处理可以增加形成不同取向 α 相的可能性,最终得到细小的片层团。

虽然大多数合金通过淬火+回火工艺细化片层组织时,在回火阶段可以采用循环处理工艺,但 TiAl 合金并不能使用淬火工艺。先前的文献^[14-16]细化晶粒的思路是:首先形成细小的等轴 γ 相,然后再回火形成 α 晶粒,降温后形成细小片层组织。如果不采用淬火处理很难实现细化的效果。本文发现增加合金化元素的含量(Nb/V/Cr),可以在热等静压条件下使粗大片层团变为细小等轴的 γ 组织,通过循环处理来获得细小片层组织。

国内外研究循环热处理的报道并不多,而通过循环热处理来细化片层团的报道更鲜有报道,这种方法的难点是如何获得由 γ 晶粒组成细小的组织。本文发现 Ti-47Al-7Nb-2.5V-1Cr 合金可以利用热等静压来获得细小等轴 γ 组织,这种不涉及快冷的方法具有工程化意义。

1 实验材料及方法

本实验采用的合金名义成分为 Ti-47Al-7Nb-2.5V-1Cr(原子百分比,下同),实际成分为 Ti-46.66Al-6.94Nb-2.38V-1.05Cr。合金铸锭($\phi 160$ mm)经真空水冷铜坩埚感应熔炼炉浇注所得。为消除铸锭内部的缺陷,铸锭随后进行热等静压处理(热等静压制度: 1260 °C/4 h/175 MPa)。随后将样品制备成 $\phi 10$ mm $\times$ 7 mm 的圆柱体进行热处理实验,热处理工艺如图 1 所示。热处理后的样品采用标准金相试样制备方法对试样表面进行打磨,然后利用电解抛光对试样表面进行抛光,腐蚀液为甲醇、正丁醇和高氯酸的混合溶液,其体积比为 12:7:1。采用型号为 Helios G4 CX 的扫描电子显微镜观察抛光后试样合金的显微组织。使用型号为 Instron 3822 的 5 T 电子万能实验机测试试样的力学性能,样品尺寸和测试试验参照国家标准(GB/T 228.1-2010)进行。

2 结果与讨论

2.1 热等静压后的显微组织观察

图 2 为 Ti-47Al-7Nb-2.5V-1Cr 合金热等静压后的显微组织图。由图 2(a)可知,经热等静压后合金的显微组织很不均匀,在样品不同的位置分布着尺寸相异的 γ 晶粒。通过图 2(b~c),可以发现,这些穿插分布在等轴 γ 相的片层取向是一致的,表明这些等轴 γ 相是通过破碎片层组织而形成的。陈玉勇等^[19]也已经报道片层组织中 γ 片层会转变为等轴的 γ 晶粒,该现象主要出现在包晶凝固 TiAl 合金中。其原因是包晶凝固 TiAl 合金片层团中 γ 含量非常高,相邻 γ 相中存在的 γ 变体相同时会进行合并形成一个大的 γ 变体,通过不断合并 γ 变体最终会形成等轴 γ 相。由此可知,无论粗大的等轴晶粒还是细小的等轴晶粒均被镶嵌在片层团内部,表明这些等轴 γ 晶粒是由片层组织中 γ 片层等轴化而形成的。此外,经热等静压后合金的晶粒尺寸范围为 20~60 μ m,表明合金晶粒经热等静压工艺后可显著细化。然而,热

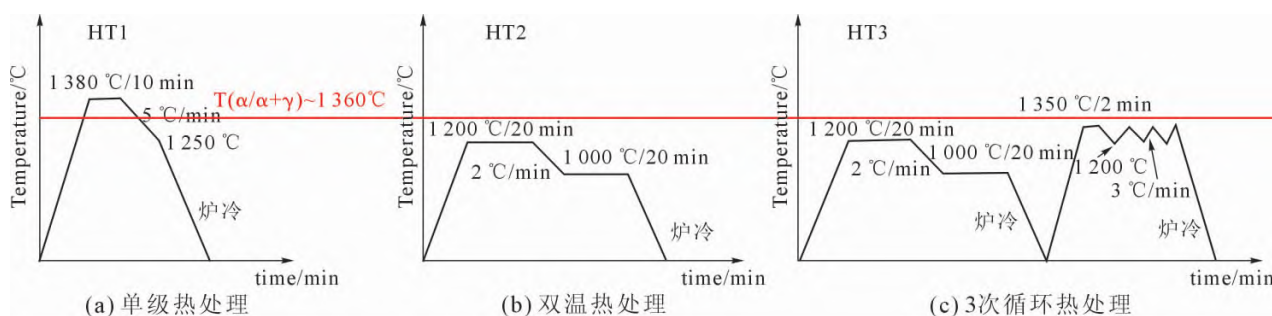


图 1 TiAl 基合金热处理工艺示意图

Fig.1 Scheme of the heat treatment process for TiAl-based alloys

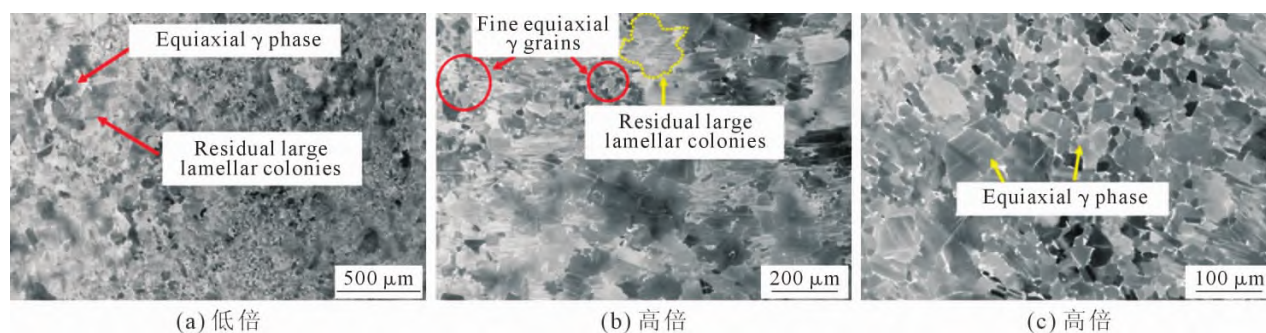


图2 热等静压后 TiAl 基合金的微观组织

Fig.2 Microstructure of the TiAl-based alloy after hot isostatic pressing

等静压虽然可细化合金晶粒,但得到的近 γ 组织的室温和高温强度、塑性等综合性能较差^[19-21],TiAl 合金的服役温度为 650~850 °C,其高温强度和高温伸长率是考虑的重点。热等静压后形成的组织虽然晶粒细小,但室温和高温的抗拉强度均不如片层组织。因此,热等静压后的组织并非理想的服役组织,还需要进一步对微观组织进行调控。

2.2 HT1 处理后的微观组织

片层组织已经被证明是 TiAl 合金高温服役条件下的理想组织。为得到全片层组织,一般将 TiAl 合金在 α 单相区短暂保温后缓冷至室温。Ti-47Al-7Nb-2.5V-1Cr 合金的 $\alpha/(\alpha+\gamma)$ 相区边界温度约为 1360 °C。热等静压后的合金经过 HT1 处理后得到了全片层组织,如图 3 所示。由图 3 可知,经 HT1 处理后,所得合金的片层团尺寸较为粗大,达到毫米级。由于片层团尺寸大小取决于高温 α 相尺寸,因此片层团尺寸粗大表明该合金在 α 单相区保温过程中 α 相的生长速度过快。与 4822 合金相比,Ti-47Al-7Nb-2.5V-1Cr 合金的片层团尺寸更加粗大,表明 Nb、Cr 和 V 等元素的添加有效地促进了 α 相的生长。然而,粗大的片层组织会严重影响 TiAl 合金的室温强度和塑性^[21]。因此,Ti-47Al-7Nb-2.5V-1Cr 合金并不能采用简单的 α 单相区保温工艺来获得全片层组织。

2.3 HT2 和 HT3 处理后的微观组织

热等静压后的晶粒尺寸极其细小,因此片层团的细化应调控热等静压后的组织,避免合金晶粒在高温热处理后进一步长大。同时,应确保合金中生成细小的 α 相,然后经过缓慢冷却得到细小的片层团组织。热等静压后的微观组织中存在大量的 γ 相经过 $\gamma \rightarrow \alpha$ 相变转化为 α 相。由于 α 和 γ 相符合 Blackburn 取向关系^[22],故 12 种 α 取向变体可能从等轴 γ 晶粒中析出,增加了晶粒取向的随机性,有利于合金晶粒的细化。热等静压后的微观组织中仍然存在部分残留的片层团,这些片层团内的 γ 片层在高温下只可能转变为一种取向的 α 晶粒,对片层团整体细化极为不利。因此,通过 HT2(双温热处理, double temperature heat treatment)工艺消除微观组织中残留的片层团十分必要。经 HT2 处理后的合金微观组织如图 4 所示。由图 4 可知,经 HT2 处理后,热等静压工艺中合金残留的片层团含量大幅减少,几乎完全转变为等轴晶粒。

为进一步获得全片层组织,本文通过 HT3(3 次循环热处理, 3 cyclic heat treatment)工艺将 HT2 处理后得到的等轴 γ 晶粒转变为细小的片层团晶粒。合金在 α 相区的保温过程中, α 晶粒生长速度非常快,因此,HT3 处理采用了 $(\alpha+\gamma)$ 两相区上部温度保温的方法。根据二元 Ti-Al 合金相图可知 (图 5)^[23],在

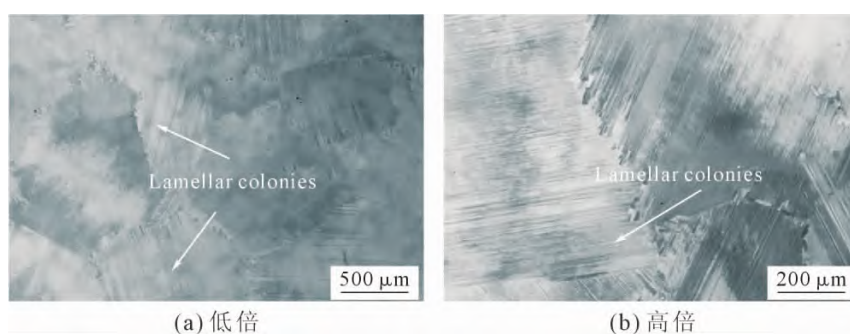


图3 热等静压后 TiAl 基合金经 HT1 处理后的微观组织

Fig.3 Microstructure of the TiAl-based alloy treated by HT1 after hot isostatic pressing

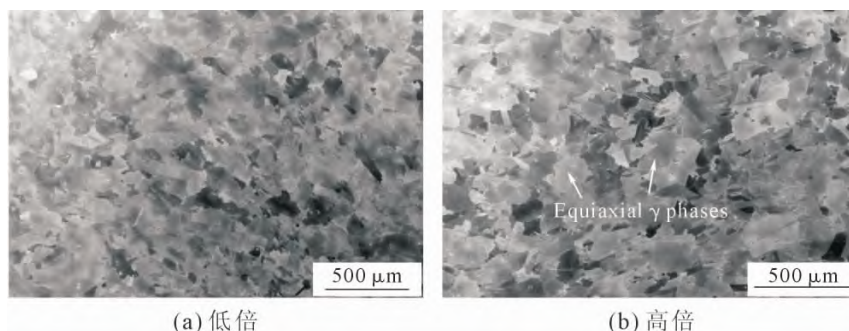


图 4 热等静压后 TiAl 基合金经 HT2 处理后的微观组织

Fig.4 Microstructure of the TiAl-based alloy treated by HT2 after hot isostatic pressing

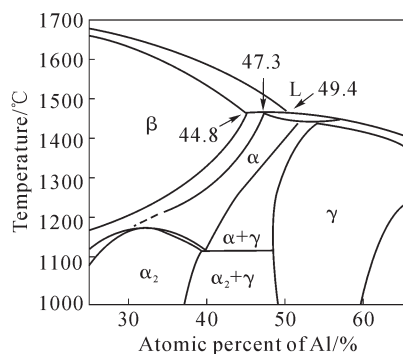


图 5 Ti-Al 二元合金相图^[23]

Fig.5 Phase diagram of the Ti-Al binary alloy^[23]

($\alpha+\gamma$)两相区保温过程中,随着温度的升高, γ 相向 α 相转变。当温度升高至 1 350 °C 时, γ 相含量大幅降低, α 相含量增加。因此,为避免 α 晶粒快速生长,HT3 采用短时保温+循环处理的工艺。通过这种工艺尽可能地减少合金在高温段的处理时长,同时减

少残留的等轴 γ 相含量。

HT3 处理后的合金微观组织如图 6 所示。由图 6(a)可知,HT3 处理后的片层团分布非常均匀。此外,图 6(b)表明这些细小的片层团尺寸在 50~80 μm 范围内,而且片层团界相互交错,形成互锁结构。以上结果表明,通过 HT3 处理可以有效地细化片层团,进而得到均匀细小的片层组织。

2.4 力学性能测试

为测试片层团细化后合金的力学性能,本实验测试了经 HT1 和 HT3 处理后的试样在室温和 800 °C 下的拉伸性能,结果如图 7 所示。由图 7 可知,Ti-47Al-7Nb-2.5V-1Cr 合金经过 HT1 处理后的室温屈服强度为 387 MPa,室温伸长率仅为 0.2%,而 800 °C 的拉伸性能与室温拉伸性能相当,且强度呈现下降的趋势,而塑性伸长率略有上升。然而,经

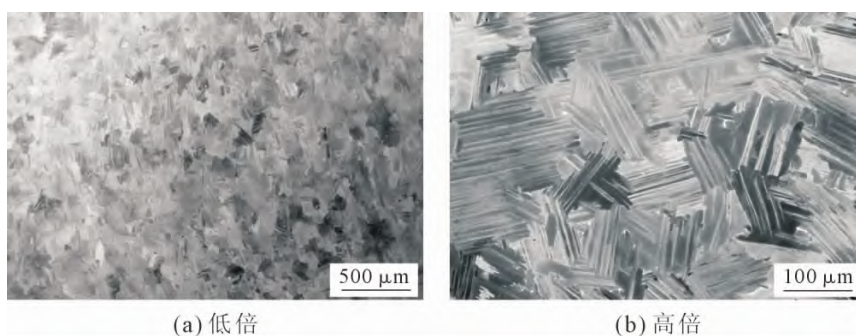


图 6 热等静压后 TiAl 基合金经 HT3 处理后的微观组织

Fig.6 Microstructure of the TiAl-based alloy treated by HT3 after hot isostatic pressing

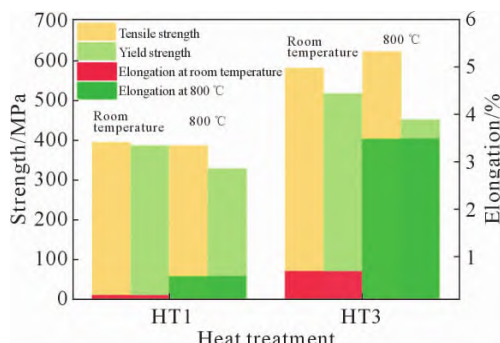


图 7 热处理后所得合金的拉伸性能测试结果

Fig.7 The results of tensile properties of alloys obtained from heat treatment experiments

过 HT3 处理后,试样的室温抗拉强度和屈服强度分别提升 186 MPa 和 130 MPa,分别达到了 580 MPa 和 517 MPa,且室温塑性也明显上升至 0.7%。此外,其在 800 °C 下的抗拉强度和屈服强度相较于 HT1 处理的试样均大幅度提高,分别提高 236 MPa 和 122 MPa,达到了 622 MPa 和 451 MPa,这可能与细小片层团之间形成互锁结构有关。经过 HT3 处理后的试样,其室温、高温塑性伸长率分别提升了 0.5% 和 2.9%,特别是其高温塑性伸长率达到了 3.5%。由此可知,TiAl 合金经过 HT3 处理可实现合金的片

层团细化,进而有效提升合金的拉伸性能。

3 结论

本文通过单级热处理、双温热处理和 3 次循环热处理 3 种热处理工艺对热等静压后的 Ti-47Al-7Nb-2.5V-1Cr 合金的片层团组织进行细化,得到以下结论:

(1)TiAl 基合金热等静压后的微观组织分布很不均匀,且分布着尺寸相异的 γ 晶粒,晶粒尺寸范围为 20~60 μm 。

(2)经单级热处理后,TiAl 基合金的片层团尺寸较为粗大,达到毫米级,而双温热处理可使热等静压后组织中残留的片层团等轴化,得到几乎全部为等轴 γ 相的组织。

(3)双温热处理后的 TiAl 基合金经 1 350 $^{\circ}\text{C}$ 短时保温,并进行 3 次循环处理以获得细小均匀的片层组织。3 次循环处理后的 TiAl 基合金相较于单级热处理的 TiAl 基合金具有更高的强度和塑性。

参考文献:

- [1] KIM Y W, KIM S L. Advances in gammalloy materials-processes-application technology: Successes, dilemmas, and future[J]. JOM, 2018, 70: 553-560.
- [2] 钱九红,祁学忠. TiAl(γ)基钛合金的研究与应用[J]. 稀有金属, 2002(6): 477-482.
- [3] 寇宏超,程亮,唐斌,等. 高温 TiAl 合金热成形技术研究进展[J]. 航空制造技术,2016(21): 24-31.
- [4] 王海燕,胡前库,杨文朋,等. 金属元素掺杂对 TiAl 合金力学性能的影响[J]. 物理学报,2016, 65(7): 264-272.
- [5] 张伟,刘咏,黄劲松,等. 高铌 TiAl 高温合金的研究现状与展望[J]. 稀有金属快报,2007(8): 1-6.
- [6] KOTHARI K, RADHAKRISHNAN R, WERELEY N M. Advances in gamma titanium aluminides and their manufacturing techniques[J]. Progress in Aerospace Sciences, 2012, 55: 1-16.
- [7] 李涌泉,杜晓娟,周友世,等. 显微组织对 TiAl 合金抗热冲击性能的影响[J]. 热加工工艺,2017, 46(10): 57-59.
- [8] 刘杰,薛祥义,杨劫人. 全片层组织 TiAl-Nb 合金的高温氧化行

为及氧化层结构表征[J]. 稀有金属材料与工程,2015, 44(8): 1942-1947.

- [9] KIM J S, LEE Y H, KIM Y W, et al. High temperature deformation behavior of beta-gamma TiAl alloy[J]. Materials Science Forum, 2007, 539-543: 1531-1536.
- [10] TETSUI T. Manufacturing technology for gamma-TiAl alloy in current and future applications[J]. Rare Metals, 2011, 30: 294-299.
- [11] LIU Y, HU R, KOU H C, et al. Solidification characteristics of high Nb-containing γ -TiAl-based alloys with different aluminum contents[J]. Rare Metals, 2015, 34: 381-386.
- [12] 田素贵,王琪,于慧臣,等. 热处理对 TiAl-Nb 基合金组织与蠕变性能的影响[J]. 材料热处理学报,2014, 35(8): 105-111.
- [13] CLEMENS H, BARTELS A, BYSTRZANOWSKI S, et al. Grain refinement in γ -TiAl-based alloys by solid state phase transformations[J]. Intermetallics, 2006, 14(12): 1380-1385.
- [14] WANG J N, YANG J, WANG Y. Grain refinement of a Ti-47Al-8Nb-2Cr alloy through heat treatments[J]. Scripta Materialia, 2005, 52(4): 329-334.
- [15] WU X H, HU D. Microstructural refinement in cast TiAl alloys by solid state transformations[J]. Scripta Materialia, 2005, 52(8): 731-734.
- [16] ZHANG K, HU R, LI J G, et al. Grain refinement of 1 at.% Ta-containing cast TiAl-based alloy by cyclic air-cooling heat treatment[J]. Materials Letters, 2020, 274: 127940.
- [17] 任威,杨肖肖,李誉之,等. 亚稳组织转变细化 TiAl 合金显微组织研究现状[J]. 铸造技术,2022, 43(7): 484-490.
- [18] YU Y H, KOU H C, JIA M Y, et al. Formation of α -segregation and its impact on grain refinement in Ti-47.5Al-5Nb-2.5V-1Cr alloy[J]. Scripta Materialia, 2022, 211: 114510.
- [19] 陈玉勇,孔凡涛. TiAl 合金显微组织细化[J]. 金属学报,2008, 44(5): 551-556.
- [20] 张景超,陈华,魏敬丹. 微细晶 γ -TiAl 合金的显微组织分析[J]. 金属热处理,2013, 38(10): 46-50.
- [21] 李臻熙,曹春晓. TiAl 合金全片层组织的热稳定性研究[J]. 中国材料进展,2010, 29(3): 6-11.
- [22] BLACKBURN M J. Some aspects of phase transformations in titanium alloys[M]//JAFEE R I, PROMISEL NE. Thescience technology and application titanium.Amsterdam: Elsevier Ltd., 1970.
- [23] JUNG J Y, PARK J K, CHUN C H. Influence of Al content on cast microstructure of TiAl intermetallic compounds[J]. Intermetallics, 1999, 7(9): 1033-1041.