

W 和 Cr 微合金化高 Nb-TiAl 合金组织演变及性能

宫子琪¹ 胡晓丽¹ 孙伟¹ 王丽¹ 耿可屏¹ 陈子勇²

(1.天津中德应用技术大学机械工程学院;2.北京工业大学材料科学与工程学院)

摘 要 采用真空感应悬浮熔炼法制备了 W 和 Cr 微合金化高 Nb-TiAl 合金材料,利用光学显微镜、扫描电镜和 MTS810 万能试验机等手段研究了合金的铸态组织及室温拉伸性能,并分析了其凝固相变路径和偏析的形成原因。结果表明,W 和 Cr 扩大了 Ti_{46.55}Al₄₅Nb₈W_{0.2}Cr_{0.25} 合金的 β 相区,减小了 α 相区,合金晶粒尺寸为 $(230\pm10)\mu\text{m}$ 。合金的凝固路径为 $L\rightarrow\beta+L'\rightarrow\beta+L'+\alpha_\beta\rightarrow\beta+\alpha\rightarrow\alpha\rightarrow\alpha+\gamma\rightarrow\alpha_2+\gamma+B_2$,室温组织以 γ 和 α_2 相为主,同时含有少量残余的 $\beta(B_2)$ 相,主要分布在晶界或层片内部。合金室温铸态抗拉强度约为 600 MPa,伸长率为 0.44%,断裂方式为穿晶解理脆性断裂与沿晶脆性断裂的混合断裂模式。

关键词 高铌 TiAl 合金;悬浮熔炼;W 和 Cr;组织转变

中图分类号 TG132.3⁺3 **文献标志码** A

DOI:10.15980/j.tzzz.2023.07.006

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



Microstructure Evolution and Properties of W and Cr Microalloying High Nb-TiAl Alloy

Gong Ziqi¹, Hu Xiaoli¹, Sun Wei¹, Wang Li¹, Geng Keping¹, Chen Ziyong²

(1.School of Mechanical Engineering, Tianjin Sino-German University of Applied Technology;
2. School of Material Science and Engineering, Beijing University of Technology)

Abstract: W and Cr microalloying high Nb-TiAl alloy was prepared by vacuum induction suspension melting. The as-cast microstructure and tensile properties of the alloy at room temperature were investigated by means of optical microscopy, scanning electron microscopy and MTS810 universal testing machine, and solidification phase transition path as well as forming mechanism of segregation were analyzed. The results indicate that the W and Cr can enlarge the β -phase region and decrease the α -phase region of Ti_{46.55}Al₄₅Nb₈W_{0.2}Cr_{0.25} alloy, where the grain size is $(230\pm10)\mu\text{m}$. The solidification path is $L\rightarrow\beta+L'\rightarrow\beta+L'+\alpha_\beta\rightarrow\beta+\alpha\rightarrow\alpha\rightarrow\alpha+\gamma\rightarrow\alpha_2+\gamma+B_2$, and microstructure is dominated by γ and α_2 phase, accompanied with a small amount of residual $\beta(B_2)$ phase, which are mainly distributed at the grain boundary or internal layer. The tensile strength and elongation of as-cast alloy at room temperature is 600 MPa and 0.44%, respectively. The fracture mode is a mixture characteristics of trans-granular cleavage fracture and intergranular brittle fracture.

Key Words: High Nb-TiAl Alloy, Suspension Melting, W and Cr, Microstructure Evolution

γ -TiAl 基合金具有低密度、高熔点、优异的比模量、抗氧化、抗蠕变以及抗燃烧等特性,是很有应用前景的轻型高温结构材料之一^[1-4]。 γ -TiAl 合金凝固过程中,在经历 $L+\beta\rightarrow\alpha$ 包晶反应后, α 晶体优先沿 β 相的 c 轴生长,形成明显的柱状晶组织^[5-6],导致铸件组织粗大,偏析严重,不仅降低材料的力学性能,还使得各向异

性明显,加工成形性差^[7-8]。 β 相凝固 γ -TiAl 合金的出现很好地解决了上述问题^[9]。通过向 γ -TiAl 合金中引入 β 相稳定元素,使得合金的凝固路径改变为 $L\rightarrow\beta\rightarrow\alpha$,合金凝固时避开了包晶转变区, α 相从 β 相中析出,在理论上会出现 12 种变体,形成片层团尺寸减小的凝固组织,有利于减少偏析与织构^[10-11]。

收稿日期:2022-07-19;**修改稿收到日期:**2022-10-25
基金项目:国家自然科学基金资助项目(51301005);天津市科技局资助项目(20YDTPJC00420);天津市教委科研计划资助项目(2019KJ139);天津市科技计划资助项目(21YDTPJC00620)
第一作者简介:宫子琪,男,1987 年出生,副教授,天津(300350),E-mail: ziqigong@163.com
引用格式:宫子琪,胡晓丽,孙伟,等. W 和 Cr 微合金化高 Nb-TiAl 合金组织演变及性能[J]. 特种铸造及有色合金,2023,43(7):894-897.
GONG Z Q, HU X L, SUN W, et al. Microstructure evolution and properties of W and Cr microalloying high Nb-TiAl alloy[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2023, 43(7):894-897.

[36] ZHANG H, ZHANG C H, WANG Q, et al. Effect of Ni content on stainless steel fabricated by laser melting deposition[J]. Optics & Laser Technology, 2018, 101: 363-371.
[37] TAKEUCHI A, INOUE A. Classification of bulk metallic glasses by atomic size difference, heat of mixing and period of constituent elements and its application to characterization of the main alloying element[J]. Materials Transactions, 2005, 46(12): 2 817-2 829.

(编辑:刘晨辉)

高 Nb-TiAl 合金(Nb 含量 5%~10%)是一种 β 相凝固 γ -TiAl 合金^[6],比传统 γ -TiAl 合金使用温度提高 60~100 °C、强度提高了 300~500 MPa,高温抗氧化性能已达到涡轮盘用镍基高温合金水平,而密度约为其 1/2^[12-13]。目前,有关 TiAl 合金的研究都集中于高 Nb-TiAl 合金^[14-16]。CHEN G L 等^[17]研究发现,合金元素 Hf、Si、W、C、B、RE 对高 Ni-TiAl 合金的组织性能有重大影响。W 的添加可以有效细化晶粒,Cr 的加入可提高合金抗长期氧化的能力并细化晶粒,而复合添加 W 和 Cr 对高 Nb-TiAl 合金的影响研究报道较少。本研究将通过在高 Nb-TiAl 合金中掺杂 W 和 Cr 元素,研究 W、Cr 对合金凝固路径、组织和室温力学性能的影响。

1 试验材料及方法

采用真空感应悬浮熔炼方法制备具有自主知识产权^[18]的名义成分为 $\text{Ti}_{46.55}\text{Al}_{45}\text{Nb}_8\text{W}_{0.2}\text{Cr}_{0.25}$ (摩尔分数,下同)合金,为提高合金成分均匀性,反复熔炼 3 次,浇注到 $\phi 100\text{ mm}\times 150\text{ mm}$ 的金属型中,合金的实测化学成分见表 1。在铸锭中部截取 $10\text{ mm}\times 10\text{ mm}\times 10\text{ mm}$ 的试样,通过 OLYMPUS-TH3 光学显微镜和 QUANTA FEG 650 型热场发射扫描电镜分析合金组织。试样经过 SiC 砂纸由粗到细磨制到 2000 号后进行抛光处理,采用 Kroll 溶液(体积分数为 5% 的 HNO_3 + 3% 的 HF + 92% 的 H_2O)进行腐蚀。使用 D/MAX-3C 型旋转阳极 X 射线衍射仪测试合金的组成相,试验条件为 Cu 靶, 2θ 角度范围为 $20^\circ\sim 80^\circ$,加速电压为 40 kV,电流为 30 mA,步进速度为 $1^\circ/\text{min}$ 。室温拉伸性能测试按照 GB228.1-2010 在 MTS810 材料试验机上进行,拉伸速率为 0.5 mm/min,每组参数测试 3 个试样,取其平均值。

表 1 TiAl 合金铸锭的化学成分

Tab.1 Chemical composition of TiAl casting ingot %				
x_B				
Al	Nb	W	Cr	Ti
44.91	8.08	0.21	0.25	余量

2 试验结果与分析

2.1 显微组织分析

图 1 为铸态合金金相组织及 XRD 图。可以看出,铸态合金主要由等轴层片团组织组成,晶粒分布较均匀(图 1a)。采用截线法测出层片晶团的平均晶团尺寸为 $(230\pm 10)\text{ }\mu\text{m}$ 。由图 1b 可以看出,合金主要由 α_2 、 γ 和 $B_2(\beta)$ 相组成。图 2 为铸态合金 $\text{Ti}_{46.55}\text{Al}_{45}\text{Nb}_8\text{W}_{0.2}\text{Cr}_{0.25}$ 的 SEM 图,表 2 为不同位置的 EDS 能谱。由图 2 可以

看出,合金中主要有白色、灰色和黑色 3 种不同衬度的区域。由表 2 可知,白亮色区域和黑色区域分别为富 Nb、W、Cr 区和富 Al 贫 Nb、W、Cr 区。结合 XRD 结果可确定,白亮区为 β 相,黑色区为 γ 相,而灰色区为 $(\alpha_2 + \gamma)$ 片层。 β 相主要分布在片层晶团的晶界处,呈连续的线状或网状,同时还有少量 β 相分布在片层内部。

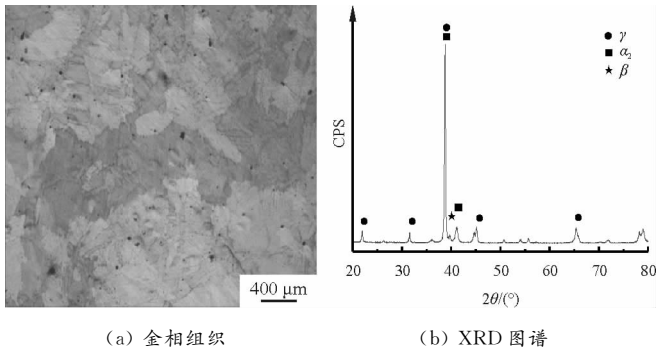


图 1 铸态合金金相组织及 XRD 图

Fig.1 Metallographic structure and XRD pattern of as-cast alloy

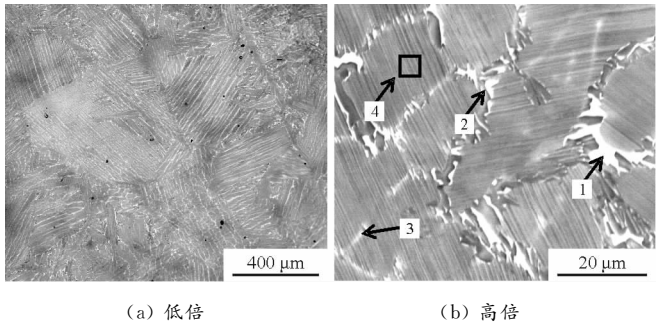


图 2 铸态合金 $\text{Ti}_{46.55}\text{Al}_{45}\text{Nb}_8\text{W}_{0.2}\text{Cr}_{0.25}$ 的 SEM 图

Fig.2 SEM images of as-cast $\text{Ti}_{46.55}\text{Al}_{45}\text{Nb}_8\text{W}_{0.2}\text{Cr}_{0.25}$ alloy

表 2 图 2b 中不同位置的 EDS 分析

Tab.2 EDS analysis at different positions in Fig.2b %					
位置	x_B				
	Ti	Al	Nb	W	Cr
1	51.79	34.79	12.05	0.51	0.81
2	49.75	36.48	12.09	0.73	0.95
3	48.08	40.38	10.28	0.49	0.76
4	46.92	44.13	8.95	-	-

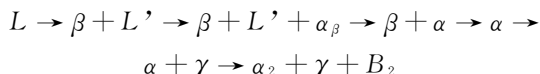
2.2 凝固路径分析

合金的凝固组织均由较均匀的等轴晶粒组成,并未出现传统的 α 凝固所具有的粗大的柱状晶组织以及铸造组织。从含 8% Nb 的 Ti-Al 二元相图^[19]可以看出,合金凝固属于 β 凝固,合金在此区域的凝固和固相相变路径应该是 $L\rightarrow\beta\rightarrow\alpha+\beta\rightarrow\alpha\rightarrow\alpha+\gamma\rightarrow\alpha_2+\gamma$ 。其中, α 相和 β 相遵从 Burgers 位向关系^[20]:

$$[0001]_a // \{110\}_\beta, \langle 11\bar{2}0 \rangle_a // \langle 1\bar{1}1 \rangle_\beta$$

合金凝固中 α 相将有可能从 β 相 6 个 $\{110\}$ 面上成核长大^[20]。凝固最终结果将是凝固组织中存在 6 种取向不同的层片,促进了等轴晶的形成。另外,随着细晶

区 β 凝固的进行, β 稳定元素 Nb、W、Cr 等被不断消耗, 固液界面前沿亦将不断向液相排出 α 相稳定元素 Al, 当液相前沿的 Al 元素达到一定含量之后, 该处可能会出现包晶凝固, 此时合金的凝固和固相相变路径应变为:



合金中的残留 β/B_2 相主要分布在晶界或层片内部, 这是由于合金凝固过程中 β 稳定元素(如 Nb)来不及扩散, $\beta \rightarrow \alpha$ 的转变不完全, 室温组织中出现晶团之间的残余 β 相。另外, 在相变过程中形成的 α 相中会存在某些 β 相稳定元素的富集区, 由于成分和温度起伏会重新析出 β 相, 使得晶团层片内部也存在 β 相。因此在铸造组织中可以观察到层间和晶间 β 相, 晶粒间的 β 相会进一步抑制晶界扩张, 细化晶粒^[21]。

在熔化和凝固过程中, β 相始终处于 $\beta \rightarrow \alpha$ 相变过程中。枝晶 β 相中 α 相的形成需要吸收 Al 而排出 Nb、Ti、(W, Cr)。由于 Nb 和 (W, Cr) 是 β 相的稳定元素, 使得冷却过程中 $\beta \rightarrow \alpha$ 相变缓慢。在 $\beta \rightarrow \alpha$ 的转化过程中, Al 元素向 α 相扩散, 而 β 稳定元素 Nb 和 (W, Cr) 则向相反的方向扩散。这一趋势导致在 β 和 α 晶粒之间的界面处 β 稳定元素富集, 最终在转变区域或 α 晶粒之间的边界富含 β 稳定元素 Nb 和 (W, Cr) 区域形成 β 相偏析^[22]。另外, 由于偏析存在, 在凝固过程的末段, 除了会有共析反应 $\alpha \rightarrow \alpha_2 + \gamma$ 及有序化过程($\beta \rightarrow B_2$, $\alpha \rightarrow \alpha_2$)外, 还会有一定数量的等轴 γ 晶产生($\alpha \rightarrow \gamma$), 对于 TiAl 合金来说, 等轴 γ 晶粒能延迟晶粒粗化。

2.3 拉伸性能分析

铸态高 Nb 的 TiAl 合金的室温拉伸试样和拉伸断裂后的宏观形貌见图 3, 室温拉伸曲线见图 4。从图 4 可以看出, 合金在室温下拉伸没有出现屈服阶段, 只存在弹性变形阶段, 3 个试样平均抗拉强度和伸长率分别

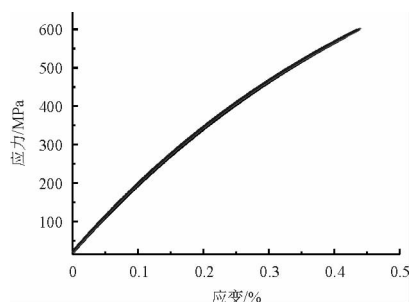
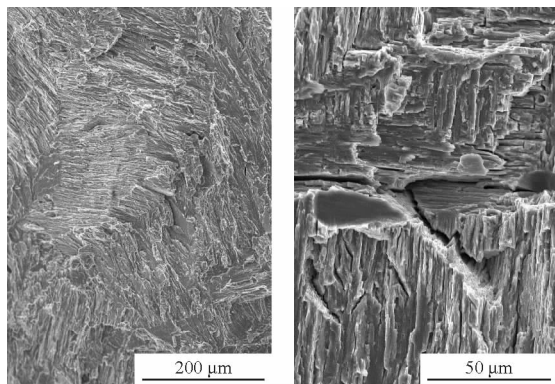


图 4 合金室温拉伸应力-应变曲线

Fig.4 Dimension of alloy before and after tensile fracture

约为 600 MPa 和 0.44%。

合金在室温下的拉伸断口形貌见图 5。可以看出, 合金断裂为穿晶解理脆性断裂与沿晶脆性断裂的混合断裂。试样横截面由破碎的层片团构成, 其中一部分层片方向垂直于载荷方向, 由于层片之间的结合力远小于层片内部, 故较早发生沿层片解理断裂, 裂纹穿过该层片团后在相邻的层片团界面处受阻形成应力集中, 随着载荷增加, 相邻的层片团内发生穿层片解理断裂。



(a) 低倍 (b) 高倍

图 5 合金断口扫描图像

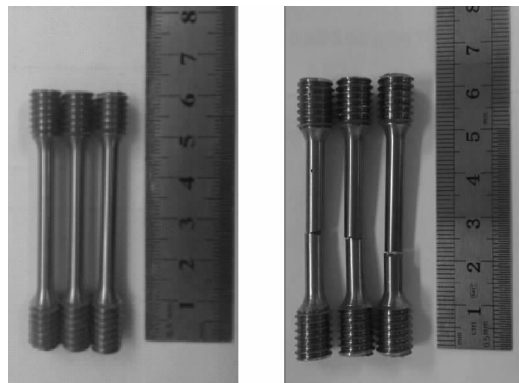
Fig.5 SEM fracture of the alloy

TiAl 合金的拉伸性能与许多因素有关, 如晶粒大小、层片间距、层片含量和 γ 晶粒的比率等都会对合金的拉伸性能造成影响^[23-24]。一般来说, 强度与晶粒大小之间满足 Hall-Petch 关系式, 因此合金晶粒组织越细小, 合金的强度越高, 在本试验中, 合金为等轴晶组织, 合金中的相组成以 γ 和 α_2 相为主, 同时含有少量的 β 相, 铸态合金室温抗拉强度只有 600 MPa, 伸长率也只有 0.44%。如果叠加热处理或形变, 其力学性能将会得到提高。

3 结 论

(1) β 相稳定元素 W、Cr 扩大了高 Nb-TiAl 合金的 β 相区, 减小了 α 相区, 细化了合金晶粒。

(2) $\text{Ti}_{46.55}\text{Al}_{45}\text{Nb}_8\text{W}_{0.2}\text{Cr}_{0.25}$ 合金的凝固路径为 $L \rightarrow \beta + L' \rightarrow \beta + L' + \alpha_{\beta} \rightarrow \beta + \alpha \rightarrow \alpha \rightarrow \alpha + \gamma \rightarrow \alpha_2 + \gamma$, 合金的



(a) 室温拉伸前 (b) 拉伸断裂后

图 3 室温拉伸前和拉伸断裂后的宏观试样尺寸

Fig.3 Dimension of macrospecimen before and after tensile fracture

室温组织以 γ 和 α_2 相为主,同时含有少量残余的 β (B_2 相)相,合金中的残留 β 相 (B_2 相)主要分布在晶界或层片内部。

(3) W 和 Cr 微合金化的 $\text{Ti}_{46.55}\text{Al}_{45}\text{Nb}_8\text{W}_{0.2}\text{Cr}_{0.25}$ 合金室温铸态抗拉强度约为 600 MPa,伸长率为 0.44%,合金断裂方式为穿晶解理脆性断裂与沿晶脆性断裂的混合断裂模式。

参 考 文 献

- [1] KIM Y W. Intermetallic alloys based on gamma titanium aluminide [J]. JOM, 1989, 41: 24-30.
- [2] SUNG S Y, KIM Y J. Modeling of titanium aluminides turbo-charger casting[J]. Intermetallics, 2007, 15(4): 468-474.
- [3] 宫声凯, 尚勇, 张继, 等. 我国典型金属间化合物基高温结构材料的研究进展与应用[J]. 金属学报, 2019, 55(9): 1 067-1 076.
- [4] 王艳晶, 柳乐, 宋玫锦, 等. W、B、Y 微合金化高铌 TiAl 基合金高温抗氧化性研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2014, 43(8): 1 871-1 875.
- [5] IMAYEV R M, IMAYEV V M, OEHRING M, et al. Alloy design concepts for refined gamma titanium aluminide based alloys[J]. Intermetallics, 2007, 15(4): 451-460.
- [6] 杨亮, 辛景景, 张有为, 等. Cr 和 Mn 元素掺杂对高 Nb-TiAl 合金组织转变及拉伸性能的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2017, 46(10): 3 005-3 010.
- [7] JOHNSON D R, MASUDA Y, INUI H, et al. Alignment of the TiAl/Ti₃Al lamellar microstructure in TiAl alloys by growth from a seed material[J]. Acta Materialia, 1997, 45(6): 2 523-2 533.
- [8] WANG J G, NIEH T G. Creep of a beta phase-containing TiAl alloy[J]. Intermetallics, 2000, 8(7): 737-748.
- [9] PANIN P V, KOCHETKOV A S, ZAVODOV A V, et al. Effect of Gd addition on phase composition, structure, and properties of beta-solidifying TiAl-based alloy with Zr and Cr content variability [J]. Intermetallics, 2020, 121: 106 781.
- [10] JIN Y, WANG J N, YANG J, et al. Microstructure refinement of cast TiAl alloys by β solidification[J]. Scripta Materialia, 2004, 51(2): 113-117.
- [11] TANG B, WANG W Y, XIANG L, et al. Metadynamic recrystallization behavior of β -solidified TiAl alloy during post-annealing after hot deformation[J]. Intermetallics, 2020, 117: 106 679.
- [12] 林均品, 陈国良. TiAl 基金属间化合物的发展[J]. 中国材料进展, 2009, 28(1): 31-37.
- [13] CHEN G L, WANG J G, NI X D, et al. A new intermetallic compound in TiAl+ Nb composition area of the Ti-Al-Nb ternary system[J]. Intermetallics, 2005, 13(3): 329-336.
- [14] XIN J, ZHANG L, GE G, et al. Characterization of microstructure evolution in β - γ TiAl alloy containing high content of Niobium using constitutive equation and power dissipation map[J]. Materials & Design, 2016, 107: 406-415.
- [15] 沈正章, 梁永锋, 王艳丽, 等. 热处理对高 Nb-TiAl 合金板材组织及力学性能的影响[J]. 材料研究学报, 2015, 29(9): 649-655.
- [16] 于延洲, 李永胜, 程晓玲, 等. 高温 TiAl 基金合金定向凝固的研究现状[J]. 材料导报, 2012, 26(7): 102-107.
- [17] CHEN G L, LIN J P, SONG X P, et al. Niobium for high temperature applications[J]. TMS, 2003(12): 153-156.
- [18] 陈子勇, 宫子琪, 周峰, 等. 一种多元合金化 β 相凝固高 Nb-TiAl 合金及其制备方法: 中国专利 CN103820697A [P]. 2014-05-28.
- [19] ZHANG D Y, LI H Z, LIANG X P, et al. Microstructure characteristic for high temperature deformation of powder metallurgy Ti-47Al-2Cr-0.2Mo alloy[J]. Materials & Design, 2014, 59: 415-420.
- [20] JIANG Z H, ZHAO C Z, YU J J, et al. Effect of Cr on microstructure and oxidation behavior of TiAl-based alloy with high Nb [J]. China Foundry, 2018, 15(1): 17-22.
- [21] CHEN G L, XU X J, TENG Z K, et al. Microsegregation in high Nb containing TiAl alloy ingots beyond laboratory scale[J]. Intermetallics, 2007, 15(5-6): 625-631.
- [22] CLEMENS H, WALLGRAM W, KREMMER S, et al. Design of novel β -solidifying TiAl alloys with adjus Tab. β/B_2 -phase fraction and excellent hot-workability[J]. Advanced Engineering Materials, 2008, 10(8): 707-713.
- [23] JUNG I S, JANG H S, OH M H, et al. Microstructure control of TiAl alloys containing β stabilizers by directional solidification[J]. Materials Science and Engineering, 2002, A(329-331): 13-18.

(编辑: 刘晨辉)

助推镁产业规模化发展 镁基储氢材料项目启动

由重庆大学、宝钢金属、云海金属携手推进的“中温高密度低成本镁基固态储氢材料产品研发及中试”项目正式启动,三方将共同合作,积极推动镁基储氢材料的研发和产业化,为氢能源应用提供更安全可靠的解决方案,助推镁产业的规模化发展。

镁基固态储氢合金因其理论储氢量高,拥有卓越的安全性能和绿色环保特性,被誉为最具潜力的新型储氢材料之一。镁本身是一种非常好的储氢介质,镁基固态储氢技术具有储氢容量大、常温常压安全储运、可长时存储、低成本等优势,该技术在氢冶金、氢储能、氢化工、分布式发电等方面都有机会获得很好的应用。

重庆大学、宝钢金属、云海金属三方共同签署镁基储氢材料项目技术开发协议。该合作项目旨在通过实验室材料研发工作、百千克级以上储氢材料的中试生产和压块成型等环节,形成中温高密度低成本的镁基固态储氢材料产品的工艺技术和规范,最终实现具有国际领先水平的高性能镁基储氢材料产品的规模化生产。

在启动会上,重庆大学、宝钢金属和云海金属表示,中温高密度低成本镁基固态储氢材料的开发将有助于解决释氢温度过高的技术难题,符合国家新能源战略规划。该项目的研发将进一步提升镁基储氢材料的规模化产业能力,包括研发新型储氢材料及其关键加工技术。这些都将积极推动镁基储氢材料的应用和产业发展,为氢能的可持续发展作出重要贡献。

(摘自中国有色网)