

国家“九五”规划重点图书

钛 铝 基 金 属 间 化 物

黄伯云 著

中南工业大学出版社



内 容 简 介

本书是研究钛铝基金属间化合物的专著,收录了黄伯云教授及其所指导的研究生十多年来发表的有关钛铝基金属间化合物研究的部分中文论文,共79篇,比较集中地反映了作者在该领域所作的积极探索和取得的研究进展。全书共分为6篇:第1篇比较详细地阐述了全世界钛铝基金属间化合物的研究现状及发展动态,分析了其实用化前景;第2篇研究了钛铝基金属化合物的本征脆性及室温延性改善措施;第3篇研究了多种元素合金化对钛铝基金属间化合物的显微组织及力学性能的影响;第4篇创造性地研究了铸态钛铝基金属间化合物的热机械处理新技术;第5篇研究了粉末冶金钛铝基金属间化合物制备方法和工艺及近型成形技术;第6篇研究了钛铝基金属间化合物的综合性能及改善措施。

本书可供从事金属间化合物结构材料研究的科技工作者和研究生阅读参考,对于从事其它高温结构材料研究的同行也有一定的参考价值。

钛铝基金属间化合物

黄伯云 著

*

责任编辑:周兴武 彭超群

中南工业大学出版社出版发行

中南工业大学出版社印刷厂印装

湖南省新华书店经销

*

开本:787×1092 1/16 印张:23.5 字数:614千字

1998年12月第1版 1999年1月第1次印刷

印数:001-800

*

ISBN 7-81061-157-7/TB·004

定价:65.00元

本书如有印装质量问题,请直接与承印厂家调换

厂址:湖南长沙 邮编:410083

前 言

金属间化合物是指以金属元素或类金属元素为主构成的二元或多元合金系中出现的中间相化合物。按照用途可将其分为两类：一类是结构材料，主要是利用其强度、刚度、硬度、耐热性和抗高温蠕变等性能；另一类是功能材料，主要是利用其特殊的光学、电学、声学 and 热学等特征。用做结构材料的金属间化合物有多种亚型，其中主要包括镍、铁和钛的铝化物，例如 Ni_3Al 、 NiAl 、 Ti_3Al 、 TiAl 及 Fe_3Al 和 FeAl 等，它们主要用做高温结构材料。由于这类高温材料是具有有序结构相的金属间化合物，故又称高温有序合金或高温金属间化合物。与镍基高温合金相比，这类材料的高温性能更好，可在更高的温度下工作，而且密度小，抗腐蚀能力强，抗蠕变、抗疲劳性能好，因而它们作为新一代飞机发动机、火箭推进系统和空间动力系统的高温结构材料有着极大的竞争力。此外，它们还可用以制作锻模、工具、化工和石化生产设备、加热元件、轴承、汽缸以及环境控制设备，等等。在上述具有广泛应用前景的众多高温金属间化合物中， TiAl 基金属间化合物近年来更引起了研究者极大的兴趣，它被视为最具竞争力的先进材料之一。本书就是一本介绍钛铝基高温金属间化合物的专著，是作者及其所指导的研究生最近 10 多年来关于钛铝合金研究的系统总结。本专著所收集的论文覆盖了钛铝金属间化合物理论和应用研究的主要方向，其中包括铸态法和粉末冶金法制备钛铝金属间化合物、钛铝合金组织与性能关系、钛铝金属间化合物超塑性加工新技术以及抗氧化等应用环境性能等方面。该书不仅记录了中南工业大学粉末冶金国家重点实验室 TiAl 合金研究的进展状况，同时也从不同角度反映了近十多年来国内外钛铝金属间化合物研究的发展过程。

本专著所介绍的钛铝合金的研究主要有三方面的重大进展。第一个进展是使 TiAl 合金的延性达到了 5%。由于室温脆性一直是钛铝合金最突出的问题，80 年代中期，我们把主要精力放在提高材料的室温延性上。经过 6 年多的探索，终于把 TiAl 合金的室温延性由开始时的 0.5% 逐步提高到 3%，最后达到 5%。第二个进展是使 TiAl 合金的断裂韧性 K_{IC} 逐步提高到 $34 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 。欲使 TiAl 合金成为一种有实用价值的材料，仅仅使室温延性单项指标提高到 5% 是不全面的（在某些应用场合，材料具有 2% 的室温延性或许也就可以实用了），材料的断裂韧性 K_{IC} 也是决定它能否实用的另一项重要性能指标，研究者必须能从工艺上调整合金的断裂韧性以满足材料的服役要求。第三个进展是使 TiAl 合金的超塑性达到了 520%。 TiAl 基金属间化合物要走向应用，除了需要完善其各种力学和化学性能外，可加工性亦是一个重要问题。超塑性成形是对材料进行加工，使其成形为应用器件的一种重要手段。钛铝合金的良好超塑性为其广泛应用创造了基本条件。

科学研究的关键在于创新,在于拥有自身的特征。本书所论及的课题包括四个方面的特色:第一个特色是采用二次包套快速变形法细化 TiAl 合金晶粒(参阅第 4 篇第 41 节)。该独特方法使钛铝金属间化合物的研究进展产生了一次质的飞跃,它具有四大优点:首先,可大大细化铸态组织晶粒,使晶粒尺寸由铸态的数千微米细化至数十微米;其次,可通过锻造变形,使铸态合金的成分进一步均匀化;再次,可使被包套锻造的全部铸锭不产生裂纹;还有,可使被包套锻造的全部铸锭组织均匀。第二个特色是采用双温热处理,实现最终组织控制(参阅第 4 篇第 39 节)。该工艺通过二次具有相变的变温处理,一方面可进一步细化晶粒,另一方面可获得所需的各种均匀组织,例如细小的全层片组织、近 γ 组织和双相组织等。第三个特色是实施渗碳处理,大大提高了钛铝基合金的抗氧化性(参阅第 6 篇第 64 节)。第四个特色是采用双级退火处理,获得了细晶魏氏组织(参阅第 2 篇第 23 节),从而可进一步提高钛铝基合金的力学性能。

本专著在理论上所探讨的新观点包括三个方面。第一,揭示了 TiAl 合金中的超位错作用(参阅第 2 篇第 16 节)。实验发现,超位错并不是导致 TiAl 合金脆性的主要因素,这与传统的超位错引起 TiAl 脆性的机制是不一致的。第二,阐述了 TiAl 合金热压焊接的微区超塑性机理(参阅第 6 篇第 78 节)。显微结构分析表明, TiAl 合金的热压扩散焊接是通过焊接的接头区产生微区超塑性变形进行的,在接头区发生了畸变储能和动态再结晶。第三,探明了 TiAl 合金的超塑性机理(参阅第 6 篇第 77 节)。研究发现,超塑性拉伸变形是通过局部硬化传递效应产生的。

作者对参与本专著出版工作并为本专著的研究工作做出了不懈努力和贡献的博士研究生和硕士研究生曲选辉、贺跃辉、熊翔、彭超群、周科朝、陈小群、刘咏、刘文胜、刘志坚、王彬、邓忠勇、孔高宁、陈伶俐、欧文沛、张兵、陈进、肖刚、尹松波、唐建成、曹鹏和温金海等表示衷心感谢。

黄伯重

1998 年 11 月 24 日于长沙

目 录

第 1 篇 钛铝基金属间化合物研究概述 (1)

- 1 工程用 TiAl 基合金的研究现状 (3)
- 2 TiAl 有序合金的室温脆性与改善途径 (16)
- 3 TiAl 基合金的室温延性及影响因素 (21)
- 4 新型高温结构材料——金属间化合物的研究动态 (25)
- 5 美国加速高温金属间化合物应用开发研究动向 (29)
- 6 高温有序合金研究及开发近况 (32)
- 7 TiAl 基合金的断裂韧性研究进展 (35)
- 8 TiAl 金属间化合物超塑性研究现状 (40)
- 9 钛铝基合金高温抗氧化性能研究状况 (45)
- 10 TiAl 基合金固态焊接研究现状 (49)
- 11 钛铝合金的陶瓷模成形工艺 (53)
- 12 TiAl 基合金汽车发动机阀门的工程开发研究 (57)

第 2 篇 钛铝基金属间化合物本征脆性及室温组织和性能改善 (61)

- 13 高延性 TiAl 合金的微观组织特征 (63)
- 14 TiAl 基合金的室温本征脆性 (68)
- 15 γ -TiAl 单晶的位错滑移特性 (71)
- 16 钛铝合金中正常位错的特性 (75)
- 17 TiAl 有序合金中的位错网络及其对合金室温延性的影响 (81)
- 18 TiAl 有序金属间化合物中的层错带与变形孪晶 (86)
- 19 γ -TiAl 合金的组织与变形特征 (90)
- 20 合金元素对 TiAl 有序合金中位错组态与室温延性的影响 (93)
- 21 热处理对 TiAl 基合金显微结构的影响 (97)
- 22 杂质原子氮在 TiAl 中的存在形式及作用机理 (104)
- 23 TiAl 基合金中 α_2 相魏氏组织形成机制 (108)

第 3 篇 合金化对钛铝基金属间化合物组织与性能的影响 (113)

- 24 Sb 的添加对 TiAl 基合金综合性能的影响 (115)
- 25 TiAl + Sb 合金的室温变形亚结构 (120)
- 26 TiAl + Sb 合金的显微组织和力学性能 (125)

27	钛铝对比对 TiAl 有序合金组织和变形特性的影响	(129)
28	添加锰对 TiAl 金属间化合物孪生变形的影响	(133)
29	锰对钛铝金属间化合物塑性变形的作用	(138)
30	添加铬元素对 TiAl 合金室温延性和微观结构的影响	(141)
31	TiAl 及 TiAl + Cr 合金的力学性能和组织结构	(145)
32	锡的添加对 TiAl 基合金的影响	(149)
33	TiAl + Ca 合金的断裂及变形亚结构	(153)
34	钨的添加对 TiAl 基金属间化合物的影响	(156)
35	TiAl + La 有序合金的室温力学性能	(160)
36	BN 晶粒细化剂对 TiAl 基金属间化合物显微组织和力学性能的影响	(164)

第 4 篇 铸态钛铝基金属间化合物热机械处理

(169)

37	等温锻造 TiAl 基合金显微组织缺陷	(171)
38	钛铝基金属层片状晶团的热稳定性	(176)
39	TiAl 基合金的双温热处理	(180)
40	钛铝基合金的复合热机械处理	(185)
41	快速变形法细化 TiAl 晶粒	(191)
42	金属间化合物包套热锻力学行为分析	(195)
43	热加工工艺对 TiAl 基合金显微组织的影响	(201)
44	改善 TiAl 基合金显微组织的新工艺	(205)
45	均匀化处理对 Ti-34Al-2Mn 合金的组织与性能的影响	(209)
46	熔铸 TiAl 合金的热等静压处理	(214)

第 5 篇 粉末冶金钛铝基金属间化合物

(217)

47	TiAl + TiB ₂ 复合材料的制备过程及其热稳定性	(219)
48	无过程控制剂机械合金化制备 TiAl 非晶	(223)
49	氢化钛-铝混合粉的机械合金化	(227)
50	机械合金化制备的 TiAl 粉末的特性	(231)
51	高温反应合成 TiAl 金属间化合物	(235)
52	高能球磨 TiAl 粉末的研究	(238)
53	爆炸烧结 TiAl + Mn 合金的微观组织特征	(242)
54	爆炸烧结粉末冶金 TiAl + Mn 合金	(245)
55	粉末冶金 TiAl 合金的显微组织与力学性能	(248)
56	粉末冶金钛铝合金陶瓷模材料的化学特性	(252)
57	粉末冶金钛铝合金陶瓷模料浆的涂覆性能	(255)
58	粉末冶金 TiAl 合金陶瓷模快速脱蜡新技术	(259)

第 6 篇 钛铝基金属间化合物环境特性与综合性能 (263)

59	相界面上的台阶在细层状 TiAl 合金蠕变中的作用	(265)
60	热处理新工艺对 TiAl 基合金性能的影响	(280)
61	渗碳处理提高 TiAl 基合金高温抗氧化性	(288)
62	Sb 对 TiAl 基合金高温抗氧化性的影响	(292)
63	化学热处理表面改性对 TiAl 基合金抗高温氧化性能的影响	(295)
64	TiAl 基合金的渗碳处理	(299)
65	渗硼处理对 TiAl 基合金力学性能的影响	(302)
66	TiAl 基合金的显微组织对高温抗氧化性的影响	(305)
67	TiAl 基合金双态组织试样的室温断裂	(309)
68	全层片组织 TiAl 基合金的室温断裂及断裂韧性	(314)
69	全层片组织 TiAl 基合金的室温断裂机理	(318)
70	TiAl 基合金的显微组织与室温断裂韧性的关系	(323)
71	TiAl 基合金的高温拉伸过程	(326)
72	细晶 TiAl 基合金的高温拉伸力学性能	(331)
73	TiAl 基合金的高温变形行为	(337)
74	TiAl 基合金的高温动态损伤	(344)
75	TiAl 基合金的超塑性行为	(347)
76	TiAl 基合金的超塑性	(351)
77	热变形 TiAl 基合金的超塑性变形	(355)
78	TiAl 基合金固相焊接界面及其显微组织分析	(359)
79	TiAl 基合金固态焊接	(364)

第 1 篇

钛铝基金属间化合物研究概述

1 工程用 TiAl 基合金的研究现状

TiAl 基合金具有密度小、高温力学性能高和较好的抗高温氧化性等优点,早在 50 年代^[1, 2]便被认为是一种理想的航空航天用高温结构材料。

§ 1 金属间化合物及 TiAl 基合金的一般特性

金属间化合物是指以金属元素或类金属元素为主,所构成的二元或多元合金系中出现的中间相化合物。按照相图结构,可以将金属间化合物分为 3 类^[3]。第一类为 Kurnakov 型金属间化合物,它是指在化学式所规定成分的两侧有一个成分范围,在低于熔点的某一温度以上,原子的有序排列消失,形成无序排列的金属间化合物。它的相图示意如图 1(a)所示。属于这类金属间化合物的合金有 CuAu、Cu₃Au、Fe₃Al 和 Ti₃Al。第二类为 Berthollide 型金属间化合物,它是指在其化学式所规定成分的两侧有一成分范围,但是熔化以前或反应以前原子排列是有序的金属间化合物。图 1(b)为此类金属间化合物的相图示意图。Ni₃Al、TiAl 属于这类金属间化合物。第三类金属间化合物是指在化学式规定成分两侧不存在成分范围的金属间化合物,它俗称为 Daltonide 型金属间化合物。它的示意图如图 1(c)所示。属于这类金属间化合物的有 Pt₂Si 和 PtSi 等合金。

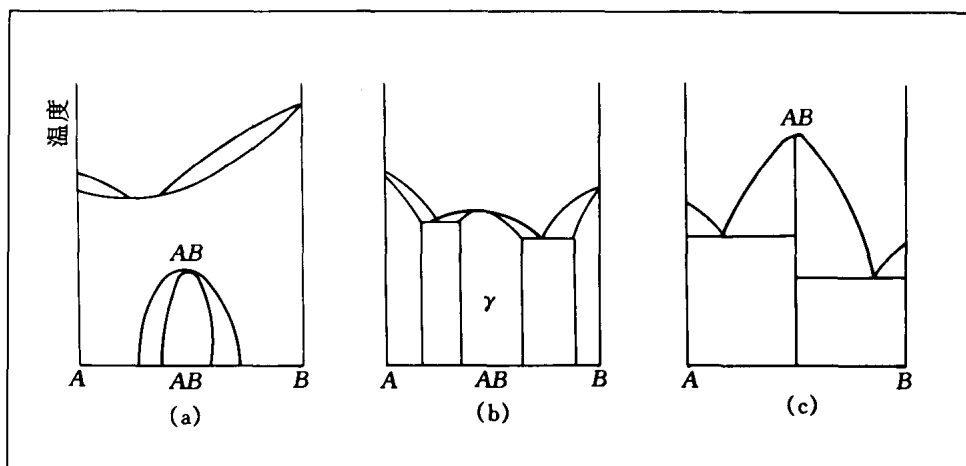


图 1 三种典型金属间化合物的相图示意图

(a)—Kurnakov 型; (b)—Berthollide 型; (c)—Daltonide 型

金属间化合物按照其使用途径又可以分为两类。一类是结构材料,这类材料主要是利用它的强度、刚度、硬度、密度、耐热性、耐蚀性和抗高温蠕变等特征;另一类是功能材料,主要是利用其特殊的光学、电学、声学 and 热学等方面的性能。随着航空航天技术的不断发展,为了提高发动机的热效率和减轻零部件的自重,对发动机的结构材料提出了更高的要求。金属间化合物所具有的特性,使其作为一种理想的、有待开发的新型航空航天用高温结构材料一直受到研究者的重视。图 2 示出了伴随工业发展水平的各种典型的高温结构材料。从图 2 可以看出,由于金属间化

合物原子间结合键既具有金属键特征,又具有共价键特征,所以,它表现出高的高温强度、抗蠕变性能、高温显微组织稳定性和弹性模量等高温结构材料应具备的特性;并且,还具有一定的结

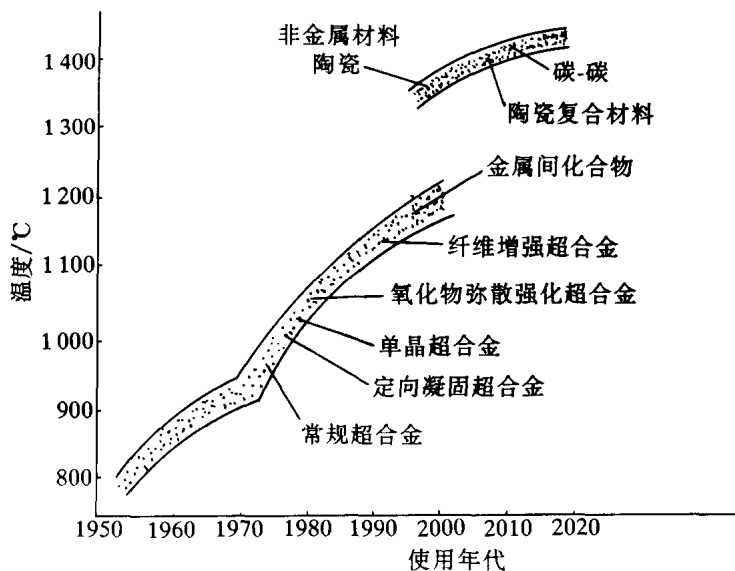


图2 各个年代使用的高温结构材料及其工作温度

构材料所应具备的室温韧性、塑性和抗裂纹扩展性。它的综合力学性能介于金属材料 and 陶瓷材料之间。它所具备的特殊性能使其成为近期有待开发应用的高温结构材料。提高航空发动机性能,可以从两个主要方面着手。一方面是提高燃烧室的温度,获得更高的燃烧效率,以节约燃料;另一方面是减轻发动机自重,以降低由于强大的旋转离心力所带来的高的工作应力,和减轻支承件的重量,从而提高零部件的工作寿命和减轻飞行体的自重。为了满足材料在航空航天中的服役条件,要求使用的材料具有高的高温强度和抗蠕变性、良好的抗氧化性以及低的密度。TiAl基金属间化合物具备以上提出的性能要求^[4]。表1列出了TiAl基合金、钛合金、Ti₃Al合金和目前使用

表1 几种常见高温合金的性能

性能	Ti基合金	Ti ₃ Al	TiAl	超合金
密度/(g·cm ⁻³)	4.5	4.1~4.7	3.7~3.9	8.3
屈服极限/MPa	380~1150	700~900	400~630	—
抗拉强度/MPa	480~1200	800~1140	450~700	—
蠕变极限/℃	600	700	1000	1090
室温模量/GPa	96~115	120~145	160~176	206
氧化/℃	600	650	900~1000	1090
室温延性/%	10~20	2~7	1~4	3~5
高温延性/%	高	10~20	10~90	10~20
晶体结构	hcp/bcc	D0 ₁₉	L1 ₀	fcc/L1 ₂
熔点/℃	—	1600	1460	—
无序转变点/℃	—	1125	1460	—

的超合金的一些性能。由这些数据可以看出,除了室温延性较低之外,TiAl 基合金其他方面的力学性能与超合金相当。然而,TiAl 基合金的密度却不及超合金的一半。与 Ti 合金相比,TiAl 基合金的高温性能高出许多。TiAl 基合金作为高温结构材料的最大优势在于,在具有良好的高温性能的前提下,密度很低。

具有实用化前景的 TiAl 基合金是由 α_2 和 γ 两相组成的合金,其中,显微组织中一定体积的 α 相以各种形态分布在 γ 相基体上。这是由于 TiAl 基合金的室温延性与合金的含氧量密切相关。而合金中,变形主要由 γ 相基体承担。当合金中存在少量 α_2 相时,氧在 α_2 相中的溶解度较其在 γ 相中为大,即 α_2 相的存在降低 γ 相中的氧含量,从而提高合金室温变形能力。 γ 相具有 $L0$ 型晶体结构,其点阵结构示意图如图 3 所示。它是由在 $[001]$ 方向上只有 Al 原子或者只有 Ti 原子组成的原子面交替重叠排列而构成, $[100]$ 、 $[010]$ 方向的点阵常数与 $[001]$ 方向的不一样。因此,这种晶体结构属于面心正方晶系。轴比 c/a 一般大于 1。轴比值的大小直接影响位错运动,从而影响合金的力学性能。 α_2 -Ti₃Al 相具有 $D0_{19}$ 型晶体结构,其立体晶体结构示意图和一些特殊面点阵投影示意图如图 4

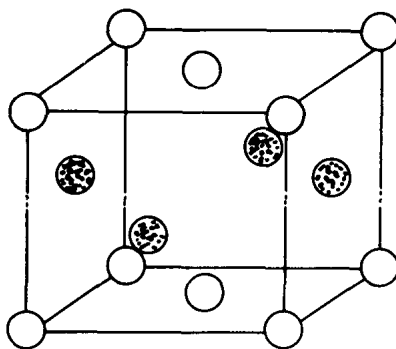


图 3 γ -TiAl 相晶体结构

所示。它属于一种脆性相,常发生简单的解理断裂,难以在热加工过程中发生塑性变形。

阻碍 TiAl 基合金的实用化主要来自两个方面:一方面是难以热压力加工;另一方面是严重的室温脆性。

§ 2 TiAl 基合金的热塑性变形

TiAl 基合金的铸态组织为粗大的柱状晶^[5],它表现出很低的室温力学性能。为了改善其力学性能,必须使粗大柱状晶破碎,得到细小、均匀的等轴晶。此时,只有依赖热压力加工。

信木稔等^[6]的研究结果表明,Ti-37% Al(质量分数)合金的解理强度受温度的影响很小,然而,其屈服强度则随温度变化明显。在低于 1200 K 时的情况下,其变形应力高于解理强度,延伸率几乎为零。此时难以进行热加工。当温度高于 1200 K,变形应力低于解理强度,随着温度的提高,此差值增大,合金的延性明显增加。试验证明,TiAl 基合金热塑性变形时较好地遵循 Zener-Hollomon 关系式^[7],即

$$Z = A \{ \sinh(\alpha\sigma) \}^n \quad (1)$$

$$Z = \dot{\epsilon} \times \exp[Q/(RT)] \quad (2)$$

式中 $\dot{\epsilon}$ 为应变速率, T 为温度, σ 为变形应力, R 为气体常数, Q 为变形热激活能。Han 等^[8]也证明多种 TiAl 基合金具有这种热变形特征。 α - β 两相 Ti 合金 Q 值约为 150~270 kJ/mol^[9],难热压力加工的铁硅铝磁合金约为 410 kJ/mol^[10]。TiAl 基合金的热激活能比 Ti 合金大的多,而与铁硅铝磁合金相当。由此可见,TiAl 基合金属于难变形材料。它的变形应力受变形温度和变形应变速率的影响。只有在一定的温度以上,其变形应力才能低于解理强度,材料才可能进行无损热塑性变形。并且,随着温度升高,变形抗力减小,变形容易进行。同时,在相同变形温度下,合金的

变形抗力随应变速率下降而降低。所以,为了保证 TiAl 基合金的热变形顺利进行,热压力加工必须在较高的温度和较低的应变速率下进行。当前,等温锻造是一种适合 TiAl 基合金热塑性变形的理想方法。

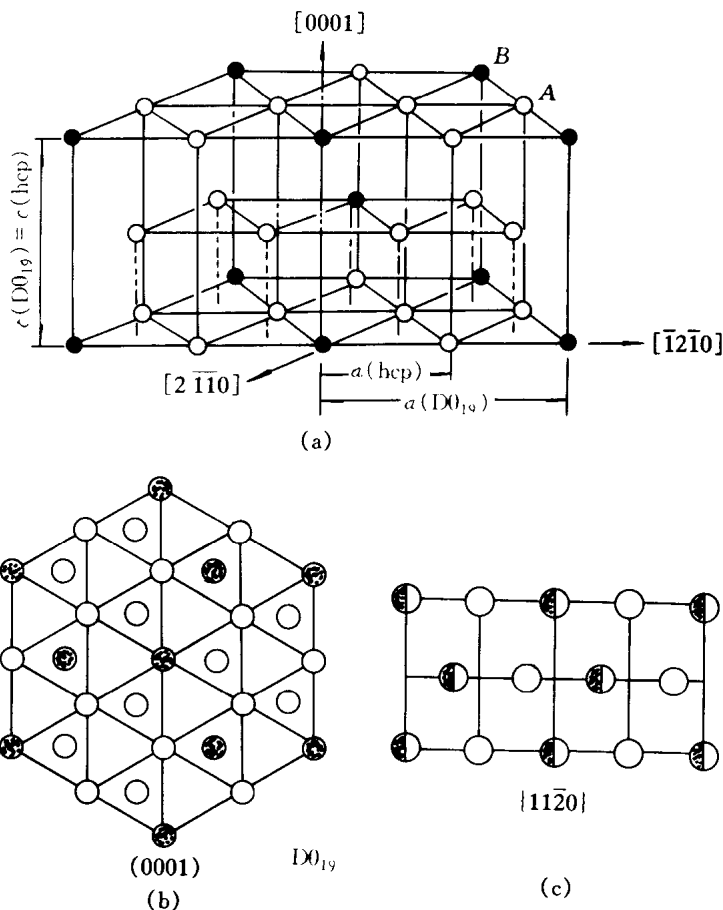


图4 α_2 -Ti₃Al 相晶体结构(a)及{0001}(b)和{1120}(c)面上点阵投影

Semiatin 等^[11]也研究了 TiAl 基合金的热变形。Ti-48Al-2.5Nb-0.3Ta(摩尔分数, %)合金在变形时出现明显的软化现象,此时,显微组织变化不明显。软化现象归因于变形热导致温升 ΔT , $\Delta T = \int_0^{\epsilon} \sigma \cdot d\epsilon / \rho c_0$ 在 1643 K 下变形时,软化对应的应变速率值升至 1.0 s^{-1} ,这时的软化现象归因于加工硬化引入的大量缺陷加快了 $\gamma \rightarrow \alpha$ 相变。TiAl 基合金的热变形特征还受变形前显微组织的影响。Imayev 等^[12]使用特殊的预热变形方法,在 Ti-35.8% Al 合金中得到了晶粒尺寸小于 $1 \mu\text{m}$ 的显微组织;当对它进行热变形研究时发现,合金出现超塑性现象。变形条件为 1123 K, $8.3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 时,延伸率达到 260%,它的流变应力应变速率敏感系数 m 值高达 0.47。TEM 分析表明,此时的微观缺陷密度低,晶粒长大不明显,所以,超塑性现象的出现应归因于晶粒间滑动。

TiAl 基合金的热变形组织受压力加工工艺的影响。TiAl 基合金热加工后,显微组织一般不均匀^[13]。为了保证试样中都具备均匀的变形组织,以进行热处理和力学性能研究,Kim^[14]将等温锻造坯料中心扣去,并将外圆环除去,得到一个环状试样。试样内部的铸态粗大柱状晶由热加工破碎成细小的组织。Koepee 等^[15]的研究结果表明, TiAl 基合金进行热变形时,随着变形量的增加,热处理后显微组织的均匀性增加,室温力学性能提高。但是,即使采用很大的变形量, TiAl 基合

金试件的不同部位仍表现出不同的室温力学性能。分析认为,由于不同部位上的不同程度的变形量,造成了热加工和热处理后的显微组织不同。进一步研究发现,采取在两个方向多次锻造也未能形成均匀的显微组织。但是,经过1个方向2次锻造,并在2次锻造之间加入1次适当的退火处理,即通过复合热塑性变形,则可以得到较均匀的显微组织。Nobuki等^[16]采用成90°的3个方向多步锻造变形,得到了均匀的变形组织。Lombard等^[17]进行TiAl基合金热挤压研究时发现,经过热挤压后,合金的横截面上组织不均匀。这是由于中心部分和周边部分变形量不同所造成的。但是,这种组织可以通过热处理进行调整,在截面上得到均匀的显微组织。Kobayashi等^[18]的研究发现,Ti-49Al(摩尔分数,%)合金经过压下率为15%的冷轧变形,得到的显微组织为纤维状组织,其内含有很高的储存能,此时合金试样只需在1173 K退火640 min,再结晶基本上完成,从而获得等轴晶粒。一般认为,细小等轴晶的全层片状组织在具有较高的室温强度和延性的同时,还具有较高的断裂韧性。前田尚志等^[19]将Ti-40Al(摩尔分数,%)合金加热到 α 相区内进行等温锻造,在1473 K, $1 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$, 80%条件下得到了均匀、细小的全层片状组织,晶粒尺寸约为100 μm 。然而,降低应变速率至 $1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 时,则出现严重的混晶现象。

从目前的研究结果可以看出,等温锻造是一种理想的、适应TiAl基合金热塑性变形的办法。热变形对TiAl基合金粗大组织的破碎作用取决于热加工工艺。但是,至今仍然不能通过等温锻造使锻件内所有粗大铸态晶粒得到彻底破碎,等温锻试样各处组织不均匀。

§ 3 TiAl基合金的室温延性

早在本世纪50年代,McAndrew^[1]和Ogden^[2]等提出TiAl基合金作为高温结构材料时,其室温延性近乎为零。经过后来对TiAl基合金室温脆化机理和韧化方法的研究,使其室温延性已有了较大程度的提高。但是,直至今天,低的室温延性,特别是室温延性不稳定性仍是阻碍这种合金投入实用的主要障碍。影响TiAl基合金室温延性的主要因素有以下几个方面。

§ 3.1 点阵结构

γ -TiAl相具有面心正方结构。在[002]方向上由Ti原子面和Al原子面交替重叠组成。异类原子间结合力较同类原子间的大,造成 γ 相的轴比 c/a 大于1。Greenberg等^[20]按照Anisimov等人^[21]计算的结果描绘出TiAl基合金点阵中Ti原子附近的电子云分布图,并指出在[001]和 $[\bar{1}\bar{1}0]$ 与 $[110]$ 方向上电子云分布密度存在差别,由此造成了键的结合强度的方向性。此时,受Ti-Ti原子键结合影响的 $1/2\langle 110 \rangle$ 型位错运动的Peierls应力很高,难以运动。而Ti-Al原子键间电子云密度低,使得 $\{010\}$ 及 $\{110\}$ 晶面之间原子键的结合力减弱,这样,在外力作用之下,合金材料容易沿着这些原子面发生解理断裂。为了改善Ti原子周围电子云密度不均匀性,进行合金化是十分有意义的。文献[22]提出改善Ti原子周围电子云分布以提高材料韧性时,添加的合金元素应满足两个条件:①合金元素占据Al亚点阵;②电负性 ψ_x 满足 $0 < \psi_x - \psi_{\text{Ti}} < \Delta\psi_c$ 。桥本健纪等人^[23]在合金元素的添加对TiAl基合金室温力学性能的影响方面的研究表明,原子半径比Ti和Al小,并占据Al原子亚点阵的合金元素的添加,能够提高合金的室温延性。文献[24]提出了韧化TiAl基合金进行合金化时,选择合金元素的准则为:①占据Al的亚点阵;②具有比Al原子较高的电负性;③其原子半径小于Ti原子半径。目前,研究结果表明能够改善TiAl基合金室温延性的合金元素有Cr^[25~27]、V^[23, 28, 29]、Mn^[30~32]、Ag^[33]、Hf^[26]、Ni^[34]、Be^[35]、Si^[36]、Mo^[37]和B^[38]等。但是,这些合金元素添加后,往往使TiAl基合金的高温强度,特别是高温抗氧化性降低。

§ 3.2 显微组织的影响

早期研究的 TiAl 基合金为 γ 相组织^[39-41], 其铸态组织为粗大树枝状晶。它表现出严重的脆性, 室温延性几乎为零。Huang 等^[42]提出, 在 TiAl 基合金的显微组织中, 如果含有一定量的 α_2 -Ti₃Al 相, 其室温延性明显的提高。Vasudevan 等人^[43]根据不同成分的材料得到的屈服应力 σ_y 和晶粒直径 d 值归纳得出, TiAl 基金属间化合物较好地遵循 Hall-Petch 关系式: $\sigma_y = \sigma_0 + kd^{-1/2}$ 。Chu 等^[44]通过不同的热处理方法, 得到了不同晶粒大小的显微组织, 发现 TiAl 基合金的拉伸和压缩强度与晶粒尺寸也满足这种关系式。由此可见, 细化晶粒是提高 TiAl 基合金室温力学性能的一种有效方法。为了得到细小的铸态组织, Bryant 等^[45]使用 XDTM技术, 在 TiAl 基合金中形成 TiB₂(熔点高达 3225℃), 当 TiB₂ 的体积分数达到 14% 时, 得到的铸态晶粒尺寸为 150 μm 。Fujiwara 等^[46]和 Yamaguchi 等^[47]使用浮区法(floating zone method)制得了具有单一方向的 α_2/γ 层片状组织的 TiAl 基合金。Umakoshi 等^[48]在此研究的基础上, 进一步研究了层片方向和力轴夹角对 Ti-48(摩尔分数, %)Al 合金室温力学性能的影响, 试验结果表明, 当夹角为 90° 时, 具有薄的片层间距的合金材料表现出良好的室温力学性能。选取经过热加工 TiAl 基合金中具有细小、均匀变形组织的部分进行热处理, 按照图 5 给出的 Ti-Al 合金相图选取的不同热处理工艺所得显微组织的特征, 将它们分为 4 种基本类型:

- ① 等轴 γ 单相组织(single γ -phase);
- ② 双态组织(duplex microstructure);
- ③ 近层片状组织(near-lamellar microstructure)和

④ 全层片状组织(full-lamellar microstructure)。受化学成分、显微组织和加工条件的影响, 两相 γ -TiAl 基合金的室温拉伸延伸率在 0.4% 至 3.5% 之间, 屈服强度在 350~650 MPa 之间, 抗拉强度在 400~720 MPa 之间。其中, 双态组织表现出较高的室温延性^[50-52], 这主要归因于其显微

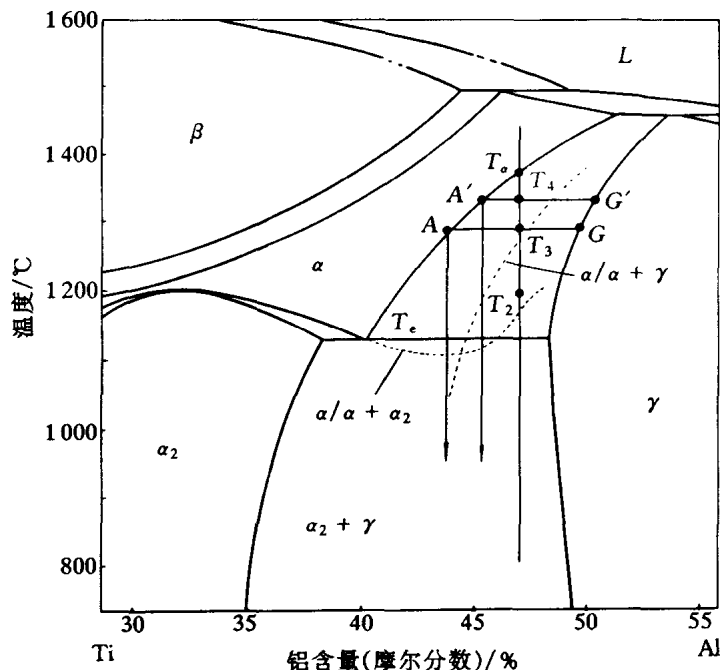


图 5 Ti-Al 二元合金相图及热处理加热温度选择^[14]

组织细小, 平均晶粒直径约为 $10\sim 40\ \mu\text{m}$ 。为了得到细小的双态组织, 一般采用的热处理工艺^[53]为图 6 中 I 和 II 型处理工艺, 加热温度选择在 $\alpha + \gamma$ 两相区, 此时要求热加工后的变形组织均匀、细小。

工程中有应用前景的 TiAl 基合金为具有 α_2 和 γ 两相组成的显微组织。而且, α_2 和 γ 相共有时以层片状形式居多。Kim^[14]将 α_2/γ 层片状组织分为 3 种类型, 它们分别按不同的机制转变而成。I 型的转变机理为: $\alpha \rightarrow \alpha + \gamma_P \rightarrow L(\alpha/\gamma) \rightarrow L(\alpha_2 + \gamma)$ 。其中, γ_P 作为先共析相是由 α 相内的层错 α^{SF} 发生层片反应 $\alpha^{\text{SF}} \rightarrow \alpha + \gamma_P$ 而得^[54, 55], II 型由 $\alpha \rightarrow \alpha_2 \rightarrow \alpha_2 + \gamma_{\text{Pt}} \rightarrow \alpha_2 + \gamma_P \rightarrow L(\alpha_2 + \gamma)$ 反应形成。此时, α_2 相中的反相畴可延展至 γ 相内, 这种转变在淬火、回火过程中出现^[56], III 型是粗大片层状组织, 它由 $\gamma_m + \alpha_2^{\text{P}} \rightarrow \gamma_m + \alpha^{\text{P}} \rightarrow \gamma_m + \alpha^{\text{Pt}} \rightarrow L(\gamma/\alpha) \rightarrow L(\gamma/\alpha_2)$ 转变而成, 即由 $\alpha \rightleftharpoons \alpha_2$ 的原位转变而成。Kim^[14]在等温锻饼状试样中, 除去中心部分和边沿处的热变形不均匀部分后, 得到晶粒细小、无粗大晶粒的环形试样, 将环形试样经适当热处理, 得到的室温延伸率为 3.8% (包括弹性变形量)。

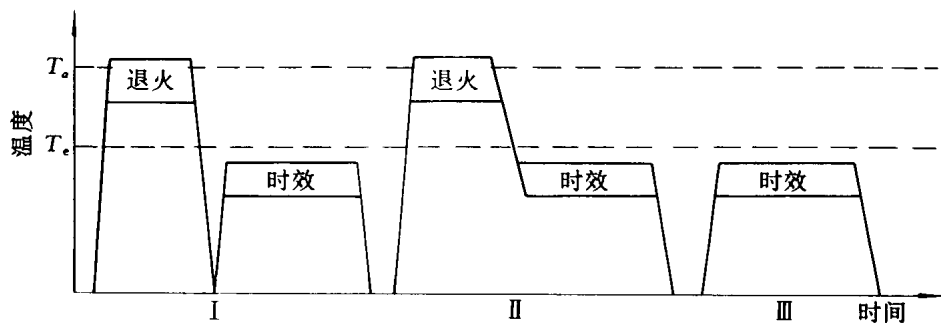


图 6 常规热处理工艺示意图

由此可见, 为了得到良好的室温延性, 合金必须具有细小、均匀的显微组织。当今采用的工艺路线为: 铸锭 $\rightarrow$ HIP $\rightarrow$ 均匀化退火 $\rightarrow$ 热加工塑性变形 $\rightarrow$ 热处理 $\rightarrow$ 机加工。

TiAl 基合金室温力学性能对显微组织很敏感, 局部区域上个别粗大晶粒将使室温延性恶化^[15]。TiAl 基合金金属难变形材料, 热变形难以完全使粗大铸状组织细化。而常规热处理只能调整显微组织和在一定程度上通过再结晶和重结晶细化晶粒, 这就是只有在热变形细晶基础上进行热处理, 才能得到高的室温延性的原因, 也是造成 TiAl 基合金热变形试样利用率低和性能不稳定的原因。如何在经过大变形量的热加工 TiAl 基合金试样中, 不作试样部位和显微组织的选择, 直接依靠适当的热处理而得到细小、均匀的显微组织, 是十分有意义的工作。

§ 3.3 试样表面状态的影响

桥本健纪等^[57]对经过机械抛光和电解抛光两种不同表面加工方法加工的 TiAl 基合金试样表面进行显微观察时发现, 机械抛光试样表面存在大量显微裂纹, 此时, 试样表现出低的室温力学性能; 电解抛光可以消除这种表面显微裂纹, 使合金试样室温力学性能明显提高。但是, 经过电解抛光的试样再次进行机械抛光, 在试样表面又出现裂纹。这便说明, 它是由机械抛光过程中的变形引发的。由此可见, TiAl 基合金的室温力学性能受其表面质量的影响。如果改变 TiAl 基合金的表面状态, 例如表面质量、表面相结构和表面显微组织等, 将会影响其室温力学性能。

§ 3.4 试验环境的影响

Liu 等^[58]测试了经过 IF'ed(1180℃), HT(1280℃, 3h+900℃, 6h)处理的具有双态组织的 Ti-47.5Al-2.5Nb-2Cr-0.5Mn-0.5Si(摩尔分数, %)合金, 在空气、真空和氧气(66 kPa)等不同试验环境中的室温力学性能, 拉伸延伸率分别为 0.2%、0.5% 和 1.2%, 而拉伸强度受环境的影响不大, 分析认为, 空气和真空(4×10^{-4} Pa)中出现低的室温拉伸延性, 应归因于反应^[59]: $xM + yH_2O \rightarrow M_xO_y + 2yH$ 产生的活性氢原子进入裂纹尖端, 从而加快了裂纹扩展速率, 即发生 TiAl 基合金的氢脆现象^[60, 61]。Chan 等^[62]研究不同显微组织 Ti-47Al-2.6Nb-2(Cr+V)(摩尔分数, %)合金的室温力学性能与环境的关系时发现, 具有近层片状显微组织的 TiAl 基合金的室温力学性能受环境的影响不明显。由此可见, 环境对 TiAl 基合金室温力学性能的影响因显微组织而异。

§ 4 TiAl 基合金的其它性能及影响因素

§ 4.1 断裂韧性

为了提高工程构件的可靠性, 对作为工程结构材料提出的 TiAl 基合金除了要求其具备一定的室温延性外, 还要求它具有较高的断裂韧性。TiAl 基合金的 K_{IC} 值一般在 $10 \sim 30 \text{ MPa} \sqrt{\text{m}}$ 范围内, 其值主要受材料的显微组织的影响。具有细小双态组织的 TiAl 基合金的断裂韧性值很低, 一般为 $10 \sim 16 \text{ MPa} \sqrt{\text{m}}$; 随着层片晶团数量增加, K_{IC} 值增加^[63]; 而全层片状组织表现出良好的断裂韧性, 其值高达 $20 \sim 30 \text{ MPa} \sqrt{\text{m}}$ 。并且随着全层片状组织晶团尺寸的增加, K_{IC} 值增加^[64]。Chan 等^[65]观察发现, 双态组织断裂时, 裂纹两侧只发生少量塑性变形, 反映出 TiAl 基合金双态组织抵抗裂纹扩展的能力低; 全层片状组织对裂纹扩展有较大阻力, 裂纹尖端发生大量的塑性变形。Mitao 等^[66]测试了 α_2/γ 层片组织不同方向上的断裂韧性值, 得到沿着层片方向上 K_{IC} 值约为 $10 \text{ MPa} \sqrt{\text{m}}$, 而垂直层片方向上的 K_{IC} 值却高达 $35 \text{ MPa} \sqrt{\text{m}}$ 。Chan 等^[62]详细地研究了 TiAl 基合金的显微组织对断裂过程的影响, 发现全层片状组织的初始韧性和抗裂纹扩展韧性都比双态组织的高, 例如 Ti-47Al-2.6Nb-2Cr(摩尔分数, %)合金的双态组织的室温断裂模量 T_R ($T_R = E/\sigma_v^2 \cdot dJ/da$) 为零, $K_{IC} = 10 \text{ MPa} \sqrt{\text{m}}$; 而全层状组织 $T_R = 0.94$, $K_{IC} = 16 \text{ MPa} \sqrt{\text{m}}$ 。双态组织室温下 $K_{IC} = 8 \text{ MPa} \sqrt{\text{m}}$ 时, 晶界微裂纹在主裂纹前端形成, 两条裂纹不在 1 个平面上, 此时, 在两者之间产生了剪切带; $K_{IC} = 10 \text{ MPa} \sqrt{\text{m}}$ 时, 裂纹失稳导致试样完全断裂。但是, 全层片状组织在室温下 $K_{IC} = 14 \text{ MPa} \sqrt{\text{m}}$ 时, 出现裂纹分叉, 其中之一是沿着 α_2/γ 界面; 当 $K_{IC} = 16 \text{ MPa} \sqrt{\text{m}}$ 时, 主裂纹在平行于 γ 和 α_2 片的方向上扩展, 微裂纹在主裂纹尖端前沿或横跨层片方向形核; 当 $K_{IC} = 19 \text{ MPa} \sqrt{\text{m}}$, 主裂纹进一步扩展, 并与一些微裂纹连接, 形成大的张开位移, 主裂纹和微裂纹之间由不匹配的裂纹平面间形成的带连接; 直到 $K_{IC} = 25 \text{ MPa} \sqrt{\text{m}}$ 时, 裂纹失稳扩展导致试样断裂。

由此可见, 为了得到较高的室温断裂韧性值, 要求 TiAl 基合金具有全层片状组织, 可是, 这种组织的 TiAl 基合金材料却表现出较低的室温延性^[67]。即 TiAl 基合金较高的室温断裂韧性和较好的室温延性所对应的显微组织是不同的。寻求在具有较好的室温延性的前提下, 又有较高的室温断裂韧性的一种较理想的显微组织, 是一个有待研究的问题。一般认为细小的全层片状等轴晶组织可以同时满足以上两个方面的要求。

§ 4.2 抗蠕变性

TiAl 基合金的晶体结构中, 共价键的比例高达 70%, 原子间接合能力强; 晶体内原子互扩散