

# 类单晶 TiAl 有序金属间化合物 的研究现状及前景\*

上海交通大学 陈 达

本文对改善塑性具有突破性进展的类单晶 TiAl 有序金属间化合物的发展作了评述,着重介绍了其物理冶金、力学性质、研究现状和作为新型高温结构材料的应用前景。

## The Current Status and the Future of Single-Crystal-Like TiAl Ordered Intermetallics

Chen Da

(Shanghai Jiao Tong University)

This paper reviews the current development of the single-crystal-like TiAl ordered intermetallics, about which a great improvement for the ductility has been achieved recently. The physical metallurgy, mechanical properties, current research status and the potential for developing this kind of alloys as a new type of high temperature structural materials are mainly introduced.

### 一、多晶 TiAl 合金研究回顾

TiAl 有序金属间化合物作为潜在的航空航天用高温结构材料具有很大的吸引力,这是由于其密度低、抗氧化性好,有较高的弹性模量、高温强度和蠕变抗力(见表1,表2)。但 TiAl 有致命的缺点,这就是其常温塑性和断裂韧性都很低,加工成型性较差。这主要是 TiAl 晶体为面心四方有序结构(L1<sub>0</sub>),晶胞 c/a 比值为 1.02,由于晶体对称性低、滑移系少,且共价键电子数在总价电

子数中所占比例较大(约 30%),因此室温时呈脆性。自 50 年代起人们就开始对 TiAl 进行了研究,并几经盛衰,直到近年来 TiAl 合金的研究又受到广泛的重视并获得了较大的进展。

表 1 TiAl 金属间化合物的基本特性

熔点 T <sub>m</sub> (°C)	有序温度 T <sub>c</sub> (°C)	密度 g/cm <sup>3</sup>	晶体 结构	杨氏模量 GPa
1460	1460	3.91	L1 <sub>0</sub>	175

表 2 多晶 TiAl 基合金的综合力学性能

屈服强度 $\sigma_s$ MPa	拉伸强度 $\sigma_b$ MPa	延伸率 $\delta$ %	断裂韧性 K <sub>IC</sub> MPa $\sqrt{m}$	蠕变极限 °C	氧化 °C
400~650	450~800	1~4	10~20	1000	900

目前, TiAl 合金的研究重点是如何提高其室温塑性和断裂韧性,并着眼于对其基础特性和实际冶金学特性的研究,包括相关系、形变机理、合金成分和显微组织控制、热机械加工和热处理工艺等,特别是成分、组织和性能之间的相互关系。

TiAl 合金具有较宽的成分范围,根据 Al 含量的高低可分为  $\gamma$  单相合金(约大于 49at% Al)和  $\gamma + \alpha_2$  两相合金(约小于 49at% Al)。由于单相合金的塑性比两相合金低

得多,故目前的研究主要集中在两相合金,即以  $\gamma$ -TiAl 为基并含有少量  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al (DO<sub>19</sub>结构)的孪晶形态层片状组织(twin related lamellar structure)的合金。对富 Ti 两相合金,通过合金化可在一定程度上改善其性能,例如添加 Cr、Mn、V 等可提高其塑性,而添加 Nb、Ta、W、Mo 等能提高其抗氧化性,添加 C、N 等则能增强蠕变抗力。

就 TiAl 合金的显微组织而言,不同的热处理方式可以得到以下四种类型的典型组织:

1. 非均匀粗大  $\gamma$  晶粒并伴有少量  $\alpha_2$  粒子 (NG);
2. 等量  $\alpha_2$  和  $\gamma$  细晶粒复合组织 (Du);

\* 国家自然科学基金资助项目

3.  $\alpha_2 + \gamma$  层片状组织晶粒加少量细小  $\gamma$  晶粒 (NL);

4. 全部是层片状组织的晶粒 (FL)。

TiAl 合金的力学性能强烈地依赖于其显微组织。通常 Du 组织具有最高的拉伸塑性及中等的强度水平, 但断裂韧性很低; FL 组织呈现出低的塑性, 但断裂韧性很高; NL 组织强度最高而塑性中等。目前绝大多数的研究工作都集中在 Du、NL 和 FL 三类组织的合金上, 试图通过合金化、热处理和热加工来进一步提高它们的性能, 特别是对 NL 和 FL 组织的合金, 更期望能通过细化晶粒来同时提高强度和塑性。

尽管通过各种途径可以在一定程度上提高多晶 TiAl 合金的力学性能, 但由于虽经众多努力而其室温塑性至今仍停留在 2~4% 的水平上, 加之拉伸塑性与断裂韧性的反比关系也是多晶 TiAl 合金的重要缺陷。另外, 虽可通过细化晶粒来提高塑性和强度, 但从实际考虑, 由于目前晶粒的下限在 300 $\mu$ m 左右而难于继续细化。因此, 现有力学性能水平的多晶 TiAl 合金还无法充分满足实际应用的需要, 而且在近期内还不能预期会有突破性进展, 从而寻求既能有较大塑性突破, 同时又能在较短时期内实现这一目标的方法显得更为必要, 类单晶 TiAl 合金的研究正是着眼于此而开始发展的。

## 二、类单晶 TiAl 合金的发展

如前所述, 尽管 FL 组织的塑性较低, 但其断裂韧性值很高, 因此如果能解决它的塑性问题, 就能得到令人满意的高塑性和高断裂韧性的 TiAl 合金, 通过合适的方法同时也能获得高的强度值。制备类单晶 TiAl 合金就有可能达到上述目的最有效而简捷的方法。

所谓类单晶 TiAl 是指只含有一个晶粒的具有单一位向层片组织的 TiAl 合金, 层片组织主要由相互平行的众多孪晶片组成, 其间含有少量与 TiAl 成一定位向关系的  $Ti_3Al$  薄片。这种类单晶层片状组织的晶体 (通常被称为 PST 晶体, Polysynthetically twinned crystals) 显示出优良的力学性能 (见表 3), 其室温拉伸塑性可达 20%, 真空条件下高达 56%, 轧制时厚度压缩率在室温达到 50% 而无断裂出现。因此, 与少量  $Ti_3Al$  相共存的 PST 晶体 TiAl 相可以较容易地进行塑变。此外, 通过控制层片厚度等方法可使屈服强度达到 1200MPa。由此可见, PST 晶体是有希望获得较快发展和应用的。

表 3 类单晶 TiAl 合金的力学性能

屈服强度 $\sigma_s$ MPa	延伸率 $\delta$ (%, 真空)	延伸率 $\delta$ (%, 空气)	压缩率 (%, 空气)
400~1200	56	20	50

对 PST 晶体的研究近几年刚起步, 目前的研究主要集中在制备技术、塑性与强度的机理, 并在此基础上联系组织、成分和工艺控制与进一步提高性能值关系进行

研究。至今国际上只有日本 KYOTO 大学的 M. Yamaguchi 和 SAKA 大学的 Y. Umakoshi 等人做了这方面的基础性工作, 除此之外, 笔者尚未发现国内外还有其他人涉及这一领域的公开报道, 我们在国家自然科学基金的资助下也刚开始这方面的研究。

## 三、类单晶 TiAl 的形变和断裂特性

类单晶 TiAl 形变的一个重要特性是其塑性和强度随着层片状界面与加载轴之间夹角 ( $\theta$ ) 的大小不同而显著变化 (见图 1)。当加载方向平行 ( $\theta=0$ ) 或垂直 ( $\theta=$

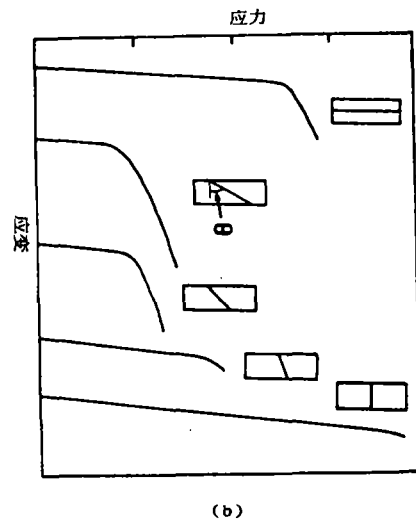
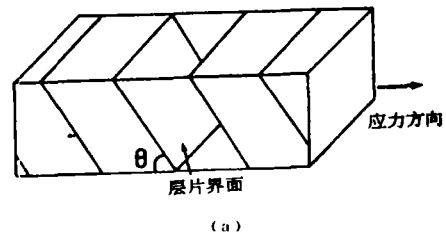


图 1 层片界面和加载轴之间夹角  $\theta$  与应力及应变的关系示意图

90°) 于层片面时, 其屈服应力较高, 而当  $0 < \theta < 90^\circ$  时则屈服应力较低。延伸率则通常在  $\theta=30^\circ$  左右时具有最大值, 且延伸率相对于  $\theta=45^\circ$  并不是对称的。上述现象取决于 PST 晶体所具有的“易”和“难”两种形变模式 (easy and hard modes), 前者 ( $0 < \theta < 90^\circ$ ) 相应于切变平行于层片界面, 而后者 ( $\theta=0$  或  $90^\circ$ ) 相应于切变穿越层片界面, 它们分别决定了 PST 晶体的塑性和强度值大小, 合理选择  $\theta$  角可获得较佳的综合力学性能。此外, 取决于不同的 TiAl 层片位向的这两种变形模式是互补的, 同时拉伸和压缩屈服强度基本相等。

PST 晶体“易”和“难”这两种形变模式的微观机制在拉伸和压缩条件下都是 TiAl 相  $\{111\} \langle 11\bar{2} \rangle$  类型的孪生和沿  $\langle 11\bar{1} \rangle$  方向的滑移, “易”变形模式下的大量塑变正是 TiAl 本身的上述孪生和滑移所产生的。然而, TiAl

只有和少量  $Ti_3Al$  共存时才会出现良好的塑性。 $TiAl$  和  $Ti_3Al$  之间具有如下的位向关系:

$$\{111\}_{TiAl} // \{0001\}_{Ti_3Al} \text{ 和 } \langle 1\bar{1}0 \rangle_{TiAl} // \langle 11\bar{2}0 \rangle_{Ti_3Al}$$

屈服强度随  $\theta$  角而改变主要可由前述孪生和滑移符合 Schmid 定律来解释。而在“易”和“难”两种型变模式下较大的屈服强度差别则是由于层片界面的存在, 因为层片界面对形变孪生和滑移构成了有效的障碍, 所以切变穿越界面的“难”形变模式具有较高的屈服强度, 而切变平行于界面的“易”形变模式则屈服应力较低。此外, 在两种形变模式下位错运动平均自由程的不同也是导致屈服强度差别的原因之一。

PST 晶体的断裂特征也取决于  $\theta$  值的大小。当拉伸轴平行于层片面时, 裂纹以“之”字型穿越层片界面而扩展; 而当拉伸轴垂直于层片面或它们之间呈一定角度时, 则以解理方式产生断裂。解理面在  $TiAl$  相中为  $\{111\}$ , 在  $Ti_3Al$  相中为  $\{0001\}$ , 两者都平行于层片面, 且解理大部分产生在  $TiAl/TiAl$  孪晶面和  $TiAl/Ti_3Al$  两相界面。值得指出的是, 即使拉伸塑性高达 20% 的试样也呈脆性解理断裂, 这是由于  $TiAl$   $\{111\}$  面的解理断裂能很低的缘故, 同时这也与环境因素有关, 有研究结果表明延伸率对测试环境很敏感, 在真空中比在空气中测得的延伸率几乎大 3 倍 (见表 3), 据此认为这是由于氢脆效应使内聚力下降所致。

#### 四、类单晶 $TiAl$ 的制备及性能影响因素

运用区域重熔的方法进行定向凝固, 只要工艺参数合适控制, 便可获得只有单一层片位向的 PST 晶体。成功制备的关键是如何控制固液界面的温度梯度或晶体的生长速率, 通常只要晶体生长速率小于某一临界值, 便可获得单一层片位向的晶体, 而临界生长速率随合金 Al 含量的上升而下降。

由于  $\theta$  角将直接影响塑性与强度, 因此层片位向与晶体生长方向之间的位向差也是制备晶体时所要考虑的问题。通常此位向差受到最初从液体中析出的初始相的影响。如果初始相仅仅是  $\alpha$  相, 则由于晶体生长位向关系的原因层片面将平行于晶体生长的方向。但如果还有其它相存在 (如  $\beta$  相), 则生长方向与层片面呈一定的角度, 通过控制初始相位向可调整层片面向向。

研究结果表明, 薄而均匀分布的层片组织能显著提高塑性与强度 (见图 2), 因此总是设法获得尽可能薄的层片组织。

通常层片间距取决于晶体生长速率和合金的 Al 含量, 小的生长速率和低的 Al 含量都有助于获得薄层片组织。另一方面, 由于作为基体的  $TiAl$  相只有与少量  $Ti_3Al$  ( $\alpha_2$ ) 相共存时才能体现其塑性, 因此  $\alpha_2$  相的相对含量 (层片厚度) 及分布必然对塑性有影响,  $\alpha_2$  相的含量及其分布可通过 Al 含量及添加合金元素进行控制和调整。此外, 层片状孪晶界面和两相界面结构、以及各种亚结构

都将对力学性能产生影响。

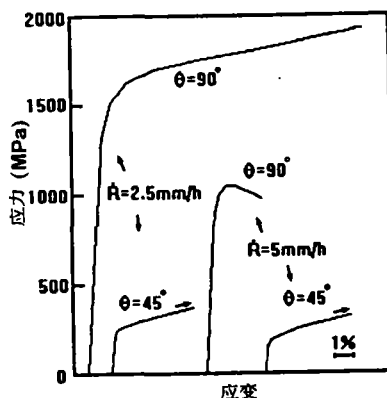


图 2  $Ti-48.1at\%Al$  PST 晶体在晶体生长速率仅为 2.5mm/h 和 5mm/h 以及不同  $\theta$  角条件下的应力应变曲线

#### 五、结束语

由于类单晶  $TiAl$  合金所具有的良好塑性和高强度、高断裂韧性, 使它可望在较短时间内获得实际应用, 并为整个金属间化合物的实用化进程创造一个台阶。但目前的研究还处于探索性阶段, 在制备工艺和基础理论方面还有许多问题有待解决, 因此系统深入地进行工艺参数/化学成分/组织结构/力学性能间相互关系的规律及其相应内在本质与机理的研究可为加快类单晶的应用提供良好基础。此外, 从以往的实际情况看, 走 (类) 单晶的道路来发展高温结构材料 (如用作涡轮发动机叶片) 也是较为可行和更能发挥材料潜力的。

#### 参考文献 (略)

\*\*\*\*\*

#### D17 单组份硅橡胶胶粘剂

上海橡胶制品研究所研制的 D17 单组份胶粘剂由一种反应性的室温硫化硅橡胶、补强剂、交联剂和催化剂组成, 具有强度高、无腐蚀、耐高低温及对金属和硅橡胶许多材料粘接良好等优点。主要用于军工产品内腔壳体腔室的密封, 还可作为减少炸药摩擦、保护炸药安定的填隙材料, 亦可在民用工业中用作胶粘剂和密封剂。经用户的立项应用试验证明, 该产品不但物理力学性能和粘接性能可满足需方的技术要求, 而且用于军工产品壳体腔室的涂覆, 工艺性能良好, 与炸药相容性、气密性达到需方要求。该产品的研制成功不仅有助于我国的国防工业, 也具有一定的经济价值。该项科研成果已经由上海化工局组织有关专家进行评议的鉴定会上通过了技术鉴定。

(赵正平)