

快速加热循环热处理对 TiAl 基合金显微组织的影响

Effects of Rapid Heating Cyclic Heat Treatment on Microstructures of TiAl-based Alloys

彭超群, 黄伯云, 贺跃辉 (中南大学粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083)

PENG Chao-qun, HUANG Bai-yun, HE Yue-hui

(State Key Laboratory for Powder Metallurgy,

Central South University, Changsha 410083, China)

摘要: 利用 Gleeble-1500 热模拟机研究了快速加热循环热处理工艺对 TiAl 基合金显微组织的影响。结果表明: 利用该工艺可以使铸态 TiAl 基合金的晶团尺寸从约 800 μm 细化至 50 μm 以下, 使加工态 TiAl 基合金的晶团尺寸从约 50 μm 细化至 20 μm 以下。分析了晶界与相界发生的重结晶形核与长大, 提出了在快速加热条件下 TiAl 基合金细小 α_2/γ 全层片组织的形成与长大机制。

关键词: TiAl 基合金; 快速热处理; 显微组织; 形核与长大; 机制

中图分类号: TG 149 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381 (2002) 02-0027-04

Abstract: The effects of rapid heating cyclic heat treatment on microstructures of TiAl-based alloys were studied by means of Gleeble-1500 thermal simulator. The results show that the colony size of the as-cast TiAl-based alloy can be refined from about 800 μm to less than 50 μm , and that of the two-step canning forged TiAl-based alloy from about 50 μm to less than 20 μm , by using this technology. The neocrystallization nucleation and growth at the grain boundaries and the phase interfaces were analyzed and a physical model was proposed for explaining the formation of fine α_2/γ fully-lamellar microstructure of the TiAl-based alloys under rapid heating conditions.

Key words: TiAl-based alloys; rapid heating; microstructure; nucleation and growth; mechanism

TiAl 基金属间化合物是当今金属间化合物研究的最热点, 并以其密度、比刚度、高温比强度和阻燃性等方面的优势被认为是最有应用潜力的新一代结构材料。与大多数金属间化合物一样, 室温脆性是阻碍 TiAl 基合金作为高温结构材料实际应用的最大障碍, 如何提高其室温延性仍是材料科学中一个富有挑战性的前沿课题^[1]。

显微组织是影响 TiAl 基合金室温力学性能的主要因素, 具有均匀细小的显微组织是该合金获得较好室温延性的前提^[2-4]。因此, 材料工作者试图通过各种方法使 TiAl 基合金铸态粗大层片晶团破碎, 获得细小、均匀的显微组织。

采用合金化、热处理及形变热处理技术已研究出多种 TiAl 基合金组织, 其中 4 种典型的组织为全层片组织、近全层片组织、双态组织和近 γ 组织。大量研究表明, 具有细小的全层片组织或双态组织的 TiAl 基合金最有可能在应用上获得成功。

常规热处理很难细化铸造 TiAl 基合金粗大的全

层片组织。针对这种情况, 张继等^[5-7]、王健农^[8], 谢鲲等^[9] 分别研究了 TiAl 基合金的循环热处理工艺, 并通过中间相变过程 (例如块形转变) 获得了细小的全层片组织及较高的力学性能。他们研究的循环热处理共同点是加热速度相对较低, 保温时间相对较长, 冷却速度相对较快, TiAl 基合金全层片组织通过中间相变过程形成。

为了加快反应速度, 减少应力集中, 作者提出一种快速加热 (每秒几十至几千度) 至 α 转变点以上, 并在 α 转变点上下循环多次的新工艺。该工艺的显著特点是加热速度快, 单相区保温, 保温时间短, 可直接形成细小的全层片组织。

本工作在正交试验^[10] 的基础上, 研究加热速度和原始组织对循环热处理 TiAl 基合金显微组织的影响及机理。

1 试验

试验所用的材料为 Ti-33Al-3Cr (质量分数/%)

铸态合金，晶团尺寸约 $800\mu\text{m}$ (图 1)。试验采用的工艺曲线及工艺参数分别见图 2 和表 1。所有热模拟试验均在 Gleeble-1500 热模拟机上完成。

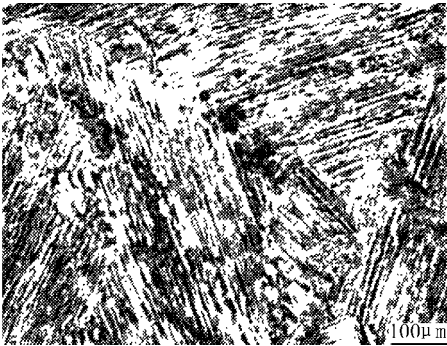


图 1 铸态 TiAl 基合金原始组织
Fig. 1 Optical microstructure of as-cast TiAl-based alloy

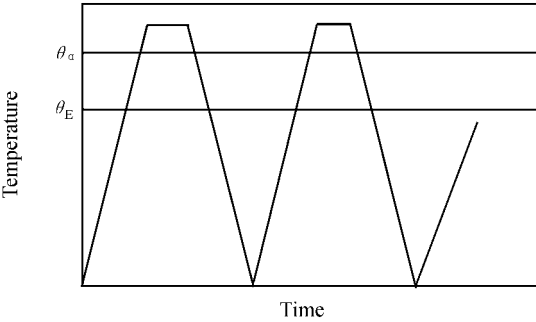


图 2 循环热处理试验工艺示意图
Fig. 2 Schematic representation of cyclic heat treatment technology

2 试验结果与分析

2.1 加热速度对维氏硬度和显微组织的影响

2.1.1 加热速度对维氏硬度的影响

由表 1 可知，以 $100\sim 3200\text{ }^\circ\text{C/s}$ 的加热速度进行快速热处理均可提高硬度，且随加热速度增大，硬度值提高，提高幅度为 $30\sim 70\text{HV}_5$ 。当加热速度达 $400\text{ }^\circ\text{C/s}$ 时，硬度值不再随加热速度提高而显著提高。

2.1.2 加热速度对显微组织的影响

图 3 表示 C~F 号样品的金相组织。可见，当保温温度、保温时间、冷却速度和循环次数分别为 $1330\text{ }^\circ\text{C}$ ， 2min ， $50\sim 80\text{ }^\circ\text{C/s}$ 和 5 次时，从 $400\text{ }^\circ\text{C/s}$ 起进一步提高加热速度，可以使晶团尺寸细化至 $50\mu\text{m}$ 以下。

2.2 原始组织对循环热处理显微组织的影响

表 1 加热速度对 HV_5 硬度的影响

Table 1 Effect of heating rate on HV_5 hardness

样品	$u_h/$ ($^\circ\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$)	$\theta/$	t/min	$u_l/$ ($^\circ\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$)	n	HV_5
A	100	1330	2	$50\sim 80$	5	302
B	200	1330	2	$50\sim 80$	5	310
C	400	1330	2	$50\sim 80$	5	340
D	800	1330	2	$50\sim 80$	5	328
E	1600	1330	2	$50\sim 80$	5	336
F	3200	1330	2	$50\sim 80$	5	331

u_h —加热速度； θ —保温温度； t —保温时间； u_l —冷却速度； n —循环次数

中南大学 TiAl 基合金研究小组研究了二次包套锻复合热机械处理工艺对 TiAl 基合金组织和力学性能的影响，并获得了较好效果。本节在二次包套锻复合热机械处理工艺基础上，研究利用快速加热循环热处理进一步细化 TiAl 基合金晶粒的可能性。二次包套锻组织的循环热处理工艺见表 2，所得金相组织如图 4 所示。

表 2 二次包套锻 TiAl 基合金的循环热处理工艺

Table 2 Cyclic heat treatments of TiAl-based alloy after two-step canning forging

样品	$u_h/$ ($^\circ\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$)	θ	t/s	$u_l/$ ($^\circ\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$)	n
G	200	1330	5	$50\sim 80$	3
H	200	1330	5	$50\sim 80$	5
I	200	1330	5	$50\sim 80$	7

由图 4 可见，随着循环次数的增加，层片组织不断细化，且层片特征明显。当循环次数达到 7 次时，可使层片晶团平均尺寸从 $50\mu\text{m}$ 左右细化至 $20\mu\text{m}$ 以下。因此，利用循环热处理可以在热加工基础上进一步细化 TiAl 基合金显微组织。

3 讨论

铸造 TiAl 基合金在快速加热循环热处理过程中的形核属于相变重结晶形核。一次包套锻和二次包套锻的温度均大大高于 TiAl 基合金的再结晶温度，因此，在锻造过程中必然发生动态再结晶或动态回复，消耗大部分变形储存能，这样，二次包套锻 TiAl 基合金的形核既有重结晶形核，又有再结晶形核，但作者认为应以重结晶为主，在本文中将只讨论铸造合金的重结晶形核。

与常规热处理和加热速度较慢的循环热处理不

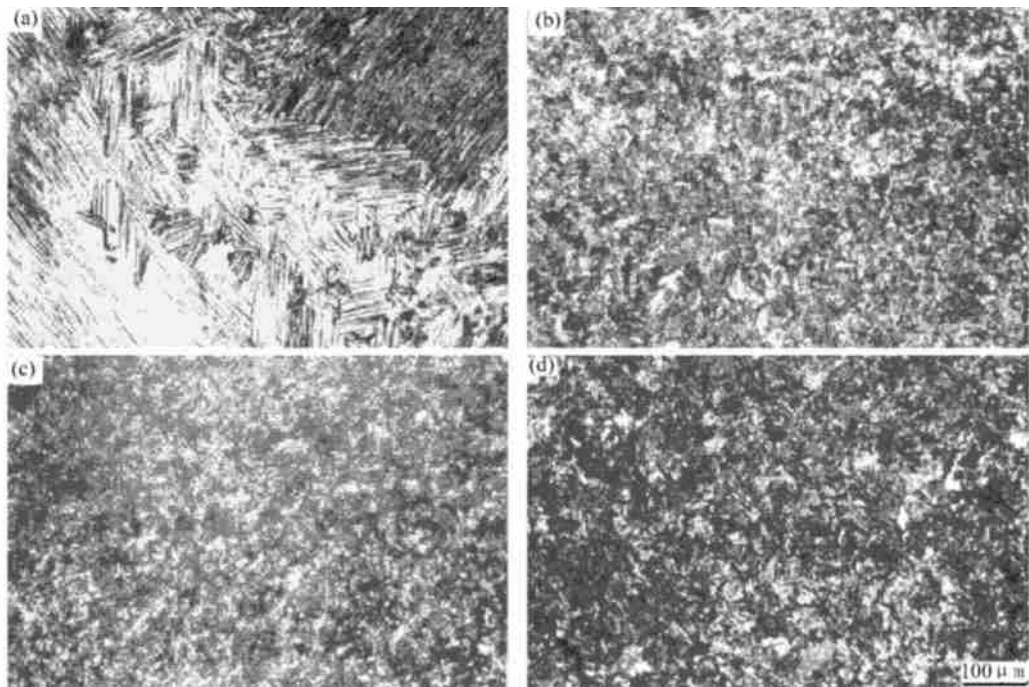


图 3 加热速度对显微组织的影响

Fig. 3 Effect of heating rate on microstructure

(a) sample C; (b) sample D; (c) sample E; (d) sample F

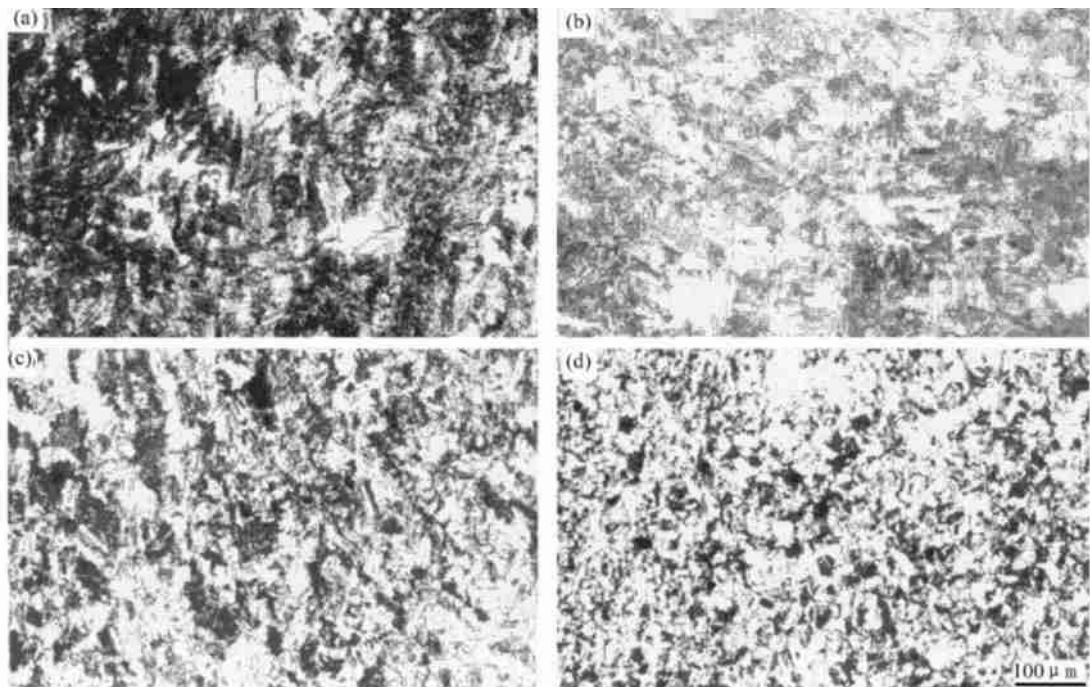


图 4 循环热处理对二次包套锻 TiAl 基合金显微组织的影响

Fig. 4 Effect of cyclic heat treatment on microstructure of TiAl-based alloy after two-step canning forging

(a) as-second forged; (b) sample G; (c) sample H; (d) sample I

同，快速加热循环热处理可以使粗大的铸态 TiAl 基合金全层片组织直接得到迅速细化，细化效果十分明显。该工艺对经过热加工的组织同样有效，且热加工过程中产生的应变能可以促进重结晶形核和长大。根

据组织观察结果，形核主要在晶界发生并可以用图 5 来表示。如果不考虑界面能的异向性和界面能的影响，则晶界上形成的新相晶核应为双透镜形状，即图 5a 所示的形状。

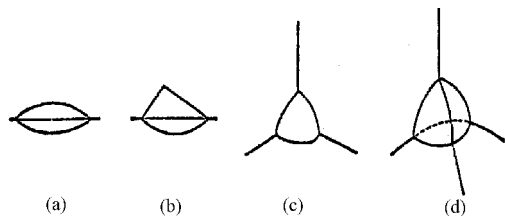


图5 TiAl 基合金细小全层片组织在快速

加热循环热处理条件下的晶界形核机制

Fig. 5 Nucleation of fine fully-lamellar

microstructure of TiAl-based alloy at grain boundaries under rapid heating cyclic heat treatment

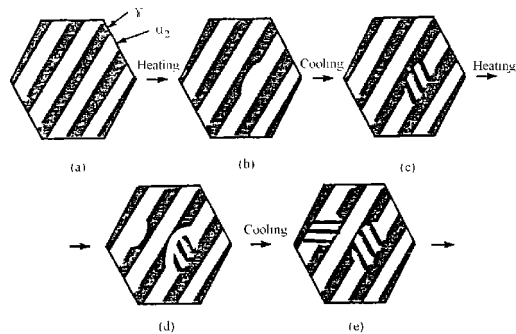


图6 TiAl 基合金细小全层片组织在快速加热循环热处理条件下的相界面形核机制

Fig. 6 Nucleation and growth of fine fully-lamellar microstructure at phase interfaces under rapid heating cyclic heat treatment

TiAl 基合金重结晶形核容易在晶界处发生, 是因为晶界具备下述有利条件。

(1) 晶界具有较高的能量: 晶界是母相中的现成界面, 其上有界面能, 若新相晶核在晶界上形成, 由于形核时相对减少了一部分晶界, 这部分晶界的能量可以释放出来, 作为相变的驱动力。

(2) 晶界形核时应变能增量较小: 晶界原子排列较为紊乱, 结构“松”, 形核时出现的相变可以较快地弛, 形核应变能较小。

(3) 晶界原子易于扩散。

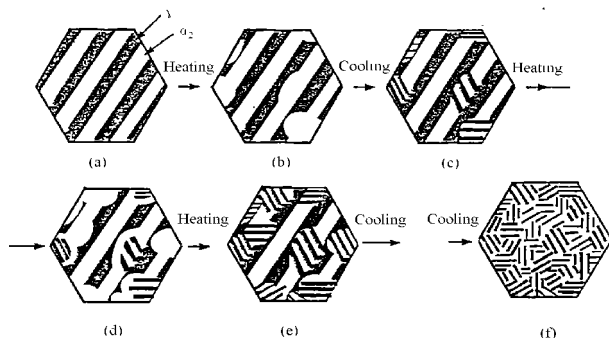
(4) 晶界上可能富集了有利于形核的元素。

在通常情况下, TiAl 基合金重结晶形核不容易在相界面处发生。因为 TiAl 基合金的 α/γ 相之间保持着严格的共格关系, 即使经过热加工, 在未发生变形或仅发生晶格畸变的位置, 仍保持着共格或半共格关系, 因此, 界面能较低, 一般不易发生重结晶形核。但在快速加热循环热处理过程中, 热处理温度较高, 属于 α 相高稳定温区, 在 α 相区保温时将发生 γ 相的溶解, 从而使 α/γ 相界向 γ 相一侧凸出, 形成 α 相突起, 这些 α 相突起在冷却过程中转变为细小的 α_2/γ 层片组织。在 α/γ 相界形成 α 相晶核, 并在随后的冷却过程中转变成 α_2/γ 相的过程可用图 6 示意表示。新形成的 α_2/γ 层片与原始层片组织呈 60 或 120 夹角, 这是为了减少相变阻力, 新相沿着母相的特定惯习面上的特定惯习方向的。快速加热循环热处理条件下的相界面形核促进了 α_2/γ 的层片组织的形核与长大, 从而加快了相变速度。

以片层状优先生长造成综合金相观察结果及上述分析, 可就细小 α_2/γ 全层片组织在快速加热循环热处理过程中的形核与长大机制提出如图 7 所示的模型。

4 结论

(1) 利用快速加热循环热处理可以使铸态 TiAl

图7 在快速加热循环热处理条件下 TiAl 基合金细小 α_2/γ 全层片组织的形成与长大机制Fig. 7 Nucleation and growth mechanism of fine fully-lamellar α_2/γ microstructure of

TiAl-based alloy under rapid heating cyclic heat treatment

基合金晶团尺寸由约 $800\mu\text{m}$ 细化至 $50\mu\text{m}$ 以下, 使加工态 TiAl 基合金的晶团尺寸从约 $50\mu\text{m}$ 细化至 $20\mu\text{m}$ 以下。

(2) 重结晶形核既可在晶界发生, 也可以在相界发生, 并以晶界形核为主。

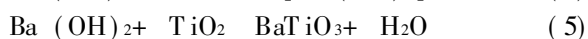
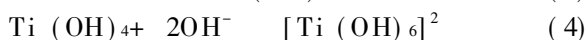
(3) 提出了细小全层片组织的形核与长大模型。

参考文献

- [1] 彭超群. 循环热处理对 TiAl 基合金组织与性能的影响 [D]. 博士学位论文. 长沙: 中南大学, 2001.
- [2] Chu W Y, Thompson A W. Effects of grain size on yield strength in TiAl [J]. Scr Metall, 1991, 25: 641.
- [3] Lombard C M, Nekkanti R M, Seetharaman V. Microstructural development during thermal processing of gamma titanium aluminide [J]. Scr Metall, 1992, 26: 1559-1564.
- [4] Huang S C. Microstructures and property tradeoffs in wrought TiAl-based alloys [J]. Metall Trans, 1992, 23A: 375.

(下转第 37 页)

观上表现为电弧沿表面迅速扫描, 延续上述微等离子体氧化反应, 进而形成陶瓷膜。



4 结论

(1) 在 TA2 型钛合金上, 当 $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 的浓度达到 0.6mol/L , 电流密度为 $25\text{A}/\text{dm}^2$ 时, 用微等离子体氧化法可以制备纯相的 BaTiO_3 陶瓷膜, 在低浓度电解液中反应时, 膜层中有 BaCO_3 相出现。

(2) Ba 和 Ti 两种元素在膜层中分布均匀, 没有浓度梯度变化, 薄膜由组成和结构单一的 BaTiO_3 构成。结合实验现象和测试结果初步探讨了微等离子体氧化法制备 BaTiO_3 陶瓷膜可能的成膜过程, 提出了可能发生的反应式, 但这方面的工作还有待进一步开展。

参考文献

- [1] S. Ezhilvalavan, Tseung-Yuen Tseng, et al. Progress in the developments of (Ba, Sr) TiO_3 thin films for Gigabit era DRAMs [J]. Materials Chemistry and Physics, 2000, (65): 227–248.
- [2] Matsuda, Hirofumi, et al. Room-temperature synthesis crystalline barium titanate thin films by high-concentration sol-gel method [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2000, 271 (1): 162–166.
- [3] Thomas Reji, Rotter Lawrence, et al. Electrical properties of sol-gel processed amorphous BaTiO_3 thin films. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 1999, 16 (1-2) 101–107.
- [4] Y Matsumoto, T Yuka, et al. A new preparation method of barium titanate perovskite film using electrochemical reduction [J]. Materials Research Bulletin, 1992, (27): 1319–1327.
- [5] Masaharu Nagai, et al. Electrophoretic deposition of ferroelectric barium titanate thick films and their dielectric properties [J]. Journal American Ceramic Society, 1993, (1) 76: 253–255.
- [6] Koji Kajiyoshi, Ogawa Toshio, et al. Preparation of a barium titanate thin film on a porous titanium body by the hydrothermal-electrochemical method [J]. Journal of American Ceramic Society, 1999, 111 (82): 2985–2992.
- [7] Dong-Yong Kim, et al. Effect of ambient gas pressure on the preferred orientation of barium titanate thin films prepared by pulsed laser deposition [J]. Journal Applied Physics, 1995, (34): L1564–L1575.
- [8] Yanwei Liu, Wei Xiao, et al. Electrical and electron-optical

properties of Ce-doped barium titanate thin films prepared by pulsed laser deposition [J]. Journal Applied Physics, 1997, (9) 81: 6328–6336.

- [9] 刘建平, 旷亚非等. 微弧氧化技术及其发展. 材料导报. 1998, 12 (5): 27–29.
- [10] J M Albella, I Montero, et al. Theoretical approach for the constant voltage stage in anodic oxidation. Journal Electrochemical Society, 1986, 133 (5): 876–879.
- [11] J Schreckenbach, F Schlottig, et al. Preparation and microstructure characterization of anodic spark deposited barium titanate conversion layers 1999, (14) 4: 1437–1443.
- [12] A. L. Yerokhin, N. Xie, et al. Plasma electrolysis for surface engineering [J]. Surface and coatings technology, 1999, (122): 73–93.
- [13] 栾伟零, 高濂等. BaTiO_3 纳米粉体的制备和性能 [J]. 无机材料学报, 1998, 13 (4): 1–5.
- [14] W K Chen, C M Cheng, et al. Study linear and nonlinear optical properties of distorted Ti-O₆ perovskite structure in $\text{BaXSr}_{1-x}\text{TiO}_3$ [J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids. 2000 (61): 969–977.

基金项目: 本项目受国家自然科学基金资助 50171026 和哈工大交叉学科研究基金资助 HIT. MD2000. 19

收稿日期: 2001-07-30

作者简介: 姜兆华 (1956–) 男, 博士, 教授, 博士生导师, 多年来一直从事材料表面与界面的研究。联系地址: 哈尔滨工业大学应用化学系 (1500017)。

* * * * *

(上接第 30 页)

- [5] 张继, 马万青, 邹敦叙, 等. 铸造 TiAl 合金获取 NG 组织的热处理工艺及机理研究 [J]. 金属热处理学报, 1996, 17 (3): 17–21.
- [6] 张继, 张建伟, 邹敦叙, 等. 铸造 TiAl 合金 FFL 组织形成动力学及机理 [J]. 金属热处理学报, 1996, 17 (4): 12–16.
- [7] 张继, 张志宏, 邹敦叙, 等. 铸造 TiAl 合金 FL 组织的细化 [J]. 钢铁研究学报, 1997, 9 (Suppl. 1): 162–165.
- [8] 王健农. TiAl 基合金新加工技术与显微组织控制 [A]. 见: 高性能金属间化合物结构材料的关键基础问题研究 (国家自然科学基金重大项目中期评估报告) [C]. 2000, 05
- [9] 谢鲲, 王健农, 唐建成, 等. 循环热处理细化 TiAl 晶粒 [J]. 稀有金属材料与工程, 1999, 28 (4): 248–250.
- [10] 彭超群, 黄伯云, 贺跃辉, 等. 用循环热处理细化铸造 TiAl 基合金的显微组织 [J]. 中南工业大学学报, 1999, 30 (1): 52–54.

基金项目: 国家“八六三”高技术基金资助项目 (批准号 715-005-0040)

收稿日期: 2001-07-30; 修订日期: 2001-11-01

作者简介: 彭超群 (1966–), 男, 中南大学副研究员, 博士。从事 TiAl 基金属间化合物研究。联系地址: 中南大学内《中国有色金属学报》编辑部 (410083)。