

# 热处理消除大尺寸铸态高 Nb-TiAl 基合金组织中的 $\beta$ 相偏析

Elimination of  $\beta$  Phase Segregation in As-cast High Nb Containing TiAl Alloy by Heat Treatment

许正芳, 徐向俊, 林均品, 张 勇, 王艳丽, 林 志, 陈国良  
(北京科技大学 新金属材料国家重点实验室, 北京 100083)

XU Zheng-fang, XU Xiang-jun, LIN Jun-pin, ZHANG Yong,  
WANG Yan-li, LIN Zhi, CHEN Guo-liang  
(State Key Laboratory for Advanced Metals and Materials,  
University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

**摘要:** 研究了热处理对大尺寸铸态高 Nb-TiAl 基合金组织中  $\beta$  相偏析的影响。实验结果表明, 通过在  $\alpha + \gamma$  两相区保温适当时间可以消除合金组织中的  $\beta$  相偏析。合金试样经 1250 °C/24h + 900 °C/30min/AC 热处理后, 可以有效消除晶界处的  $\beta$  偏析和片层内的  $\alpha$  偏析; 而经 1280 °C/6h + 900 °C/30min/AC 就可以达到 1250 °C 保温 24h 的效果, 保温 12h 后  $\beta$  相完全被消除, 但片层团平均晶粒尺寸有所长大, 从原来的 75  $\mu\text{m}$  增长到 123  $\mu\text{m}$  左右。

**关键词:** 高 Nb-TiAl 合金; 热处理;  $\beta$  偏析;  $\alpha$  偏析

**中图分类号:** TG146.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2007)09-0042-05

**Abstract:** The effect of the heat treatment on the elimination of the  $\beta$  phase segregation in as-cast high Nb containing TiAl alloy on large scale was studied. The results show that the  $\beta$  phase segregation can be eliminated by holding appropriate time in the two phase region of  $\alpha + \gamma$ . The  $\beta$ -segregation at the grain boundaries and  $\alpha$ -segregation in lamellar colonies can be efficiently eliminated after 1250 °C/24h + 900 °C/30min / AC for the alloy samples; but after 1280 °C/6h + 900 °C/30min/AC, the volume fraction of  $\beta$  phase is very small and completely eliminated after holding 12h at the cost of the average lamellar colony size coarse from 75  $\mu\text{m}$  to 123  $\mu\text{m}$ .

**Key words:** high Nb containing TiAl alloy; heat treatment;  $\beta$ -segregation;  $\alpha$ -segregation

与普通 TiAl 基合金相比, 高 Nb-TiAl 基合金利用高熔点难熔金属 Nb 元素的加入提高了合金的高温强度, 改善了高温抗蠕变和抗氧化性能, 同时提高使用温度至 900 °C 以上, 又兼顾了普通 TiAl 合金密度小的特点, 因此被认为是最有应用潜力的新一代高温轻质结构材料<sup>[1-4]</sup>, 受到了广泛的研究。但研究表明该类合金铸态组织中存在严重的  $\beta$  相偏析, 这给合金的组织优化获得细小均匀的显微组织带来了困难, 获得细小均匀的显微组织是改善 TiAl 基合金室温塑性的关键<sup>[5]</sup>, 对高 Nb-TiAl 基合金也一样。U. Brossman<sup>[6]</sup>的研究表明,  $\beta$  相偏析的存在会降低合金材料的室温塑性和断裂韧性。鉴于优化组织提高合金力学性能, 加快铸态高 Nb-TiAl 合金的工业化应用, 有必要对消除铸态组织中的  $\beta$  相偏析进行研究。本课题组对该类合金铸锭经过二次包套锻造后的组织进行分析表明  $\beta$  相仍然存在, 需要三次或三次以上多步包套锻造才可

以, 但多步包套锻造降低了可利用材料的尺寸, 并增加了制造成本。相对于热加工优化组织来说, 热处理也是一种有效的优化组织工艺, 为此本工作研究了从热处理的角度先对铸态组织进行优化以消除  $\beta$  相, 之后再经锻造处理细化组织, 从而达到减少包套锻造次数、提高材料利用率并细化组织的目的。

## 1 材料及实验方法

研究用合金材料的名义化学成分为 Ti-45Al-(8-9)Nb-(W, B, Y) (原子分数/%), 采用真空自耗+凝壳的复合工艺熔炼而成, 为了消除疏松和缩孔等部分缺陷, 对合金铸锭进行了 1250 °C, 140MPa/4h 的热等静压处理, 扒皮后得到  $\phi 120\text{mm} \times 420\text{mm}$  的铸锭。从合金铸锭上线切割出若干 10mm  $\times$  10mm  $\times$  10mm 的正方体试样(为了避免边缘组织的异常长大对实验

结果的影响,从合金铸锭中心取样),在 STF16/450 管式马辐炉和 CWF1315 箱式马辐炉中进行热处理,具体的热处理工艺如表 1 所示。

表 1 高 Nb-TiAl 合金的热处理工艺  
Table 1 Heat treatment processes of high Nb containing TiAl alloys

No	Heat treatment
HT 1	1250℃×3h+900℃×30min/AC
	1250℃×6h+900℃×30min/AC
	1250℃×12h+900℃×30min/AC
	1250℃×24h+900℃×30min/AC
HT 2	1280℃×6h+900℃×30min/AC
	1280℃×12h+900℃×30min/AC

利用 Nikon 光学金相显微镜、扫描电镜背散射电子成像模式(BSE-SEM)研究试样的原始组织和热处理后的组织。金相和 BSE-SEM 观察用试样按照标准机械抛光方法制备,浸蚀液为 5mL HF+10mL HNO<sub>3</sub>+85mL H<sub>2</sub>O。使用扫描电镜能谱分析模式(EDS-SEM)进行各种显微组织的成分分析,并用 Cu 靶 X 射线衍射(XRD)进行相组成分析。

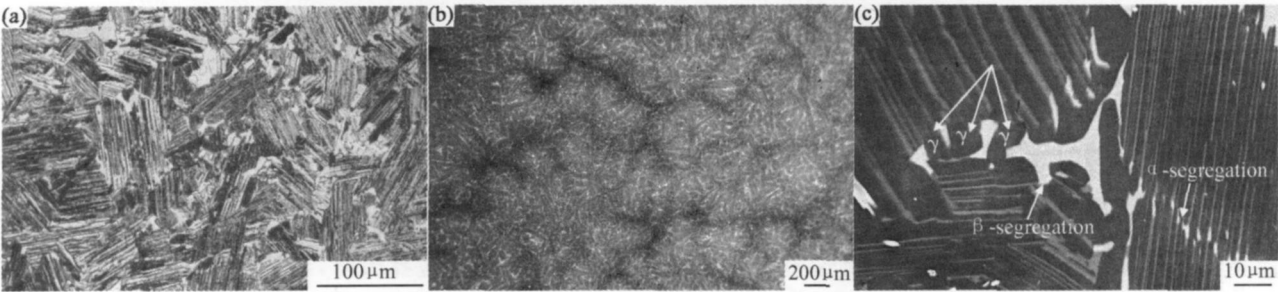


图 1 铸态高 Nb-TiAl 基合金未经热处理的原始组织  
(a) 光学组织; (b) 背散射模式下的组织; (c) 组织中的  $\beta$  偏析、 $\alpha$  偏析和  $\gamma$  相

Fig. 1 Optical and BSE-SEM micrographs showing primary microstructures in as-cast high Nb containing TiAl alloys  
(a) optical microstructures; (b) BSE-SEM microstructures;  
(c) BSE-SEM  $\beta$ -segregation,  $\alpha$ -segregation and  $\gamma$  phase

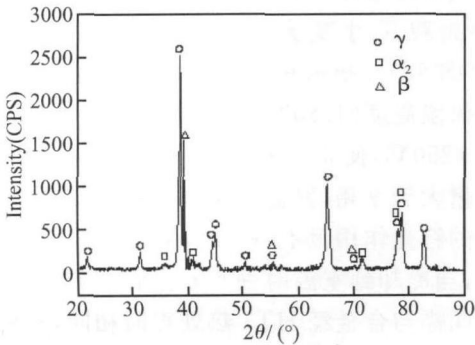


图 2 铸态高 Nb-TiAl 基合金的 X 射线衍射图谱  
Fig. 2 X-ray diffraction spectrum for as-cast high Nb containing TiAl alloys

2 实验结果及分析

2.1 合金的原始组织

图 1 显示了大尺寸铸态高 Nb-TiAl 基合金试样未经热处理时的原始组织。

从图 1a 可以看出,它是由层片状晶团( $\alpha_2 + \gamma$ )和少量分布于晶界处的等轴  $\gamma$  晶粒组成的近片层组织,层片团平均晶粒尺寸为 75 $\mu$ m 左右,等轴晶尺寸为 17 $\mu$ m。在扫描电镜背散射电子成像模式(BSE-SEM)下,除了存在由片层团组成的灰色基体外,还有不规则块状的黑色区域以及穿插于灰色基体间的白色衬度的网状区组织(图 1b),利用 X 射线衍射和 EDS-SEM 分析可得知这些白色衬度组织即为  $\beta$  相,如图 2 所示,其含量为 8%(体积分数,下同)左右,相对于灰色基体片层团而言, $\beta$  相中富 Nb 和 W 而低 Al,如表 2 所示。将低倍图放大后发现这些  $\beta$  相主要分布在片层团晶界处和片层内,定义处于片层团晶界处的  $\beta$  相形成的偏析称为  $\beta$ -偏析,处于片层团内的  $\beta$  相形成的偏析称为  $\alpha$ -偏析(图 1c 中已用箭头指出)。另外,可以观察到处于晶界处的  $\beta$ -偏析区内交替分布着  $\gamma$  相(图 1c 中用箭头指出)。

表 2 铸态高 Nb-TiAl 基合金组织中片层团和  $\beta$  相的 EDS 成分分析

Table 2 EDS compositions analysis of lamellar colony and  $\beta$  phase in as-cast high Nb containing TiAl alloys

Atom fraction/ %	Ti	Al	Nb	W
Lamellar colony	47.14	45.09	7.99	—
$\beta$ phase	55.52	33.89	10.09	0.49

2.2 热处理后的合金组织和  $\beta$  相的消除

图 3 是大尺寸铸态高 Nb-TiAl 基合金试样经 HT1 保温不同时间后所得组织的 BSE-SEM 形貌图。

图 3a, b, c, d 右上角的小图分别是每幅图中灰区基体放大得到的图。

图 3a 是合金试样保温 3h 后所得组织的形貌图, 相对于原始组织来说,  $\beta$  相含量由 8% 减少到 6%,  $\beta$  偏析和  $\alpha$  偏析仍都存在(右上角的小图可以清楚观察

到)。随着保温时间的增加,  $\beta$  相的含量逐渐减少: 保温 6h 后  $\beta$  相减少到 4% 左右(图 3b); 12h 后达 3% 左右, 而且此时片层内的  $\alpha$  偏析完全消除(图 3c)。当保温时间达到 24h 后  $\beta$  相的含量已很少了, 只在小范围内晶界处有少量的  $\beta$  相, 包围在灰色衬度的组织内(图 3d)。

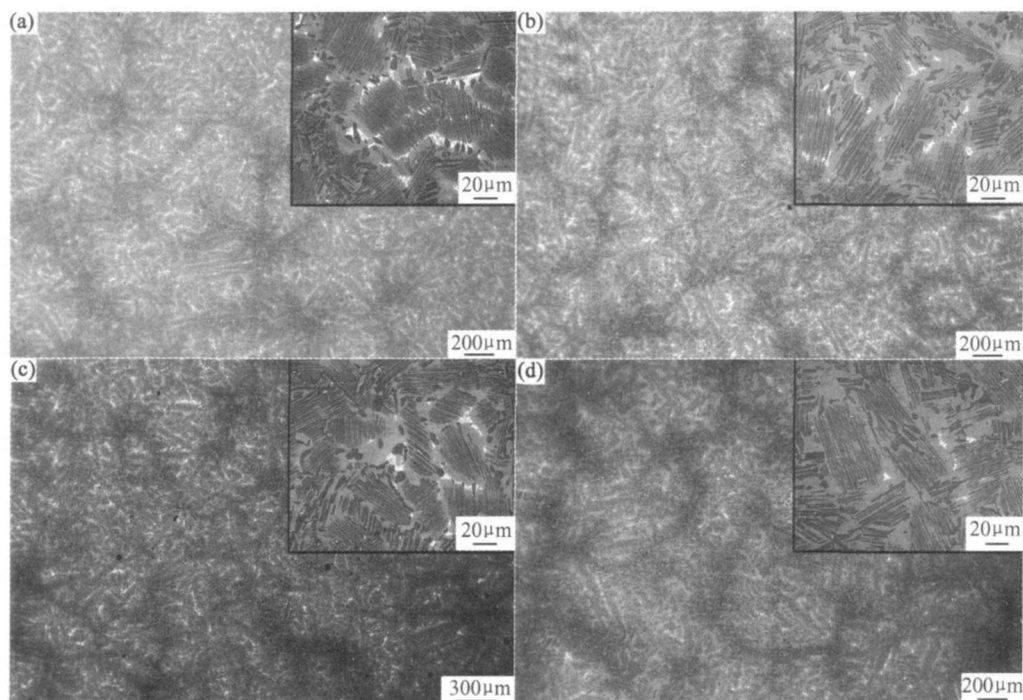


图 3 铸态高 Nb-TiAl 基合金经 HT1 后所得组织的 BSE-SEM 图像

(a) 3h; (b) 6h; (c) 12h; (d) 24h

Fig. 3 BSE-SEM micrographs showing microstructures in as-cast high Nb containing TiAl alloys after HT1

(a) 3h; (b) 6h; (c) 12h; (d) 24h

在 HT1 热处理过程中组织的演变特点如下: 一方面晶界处出现了灰色衬度的组织, 将这些区域进一步放大如图 4a, b 所示, 可清楚说明了这一点, 在更高倍下可发现它是片层厚度非常细小的片层组织, 随保温时间的增加这种组织的体积范围也逐渐扩大(从图 3 右上角的小图可以清楚观察到这个变化过程), 而片层内  $\beta$  相经处理后的结果是其周围的  $\alpha_2$  板条变粗(见图 4b 所示, 另外在该图右边可看到的长棒状白色衬度组织经鉴别是硼化物, 不是  $\beta$  相), 将  $\alpha_2$  板条再放大可发现其内是片层厚度更细小的片层组织; 另一方面原来与其交替分布存在的  $\gamma$  相的含量也减少了(图 3a-d 右上角的小图可见)。这两方面说明了  $\beta$  相的消除伴随着  $\gamma$  相的溶解且两者都转变为  $\alpha$  相, 而经 900 °C/30min 稳定化处理时空冷至室温最终得到了片层厚度细小的片层组织。

金相分析表明由于在 1250 °C 退火时  $\alpha$  和  $\gamma$  两相的含量接近相等, 两相之间强的钉扎作用抑制了  $\alpha$  相的长大使得经该温度长时间保温处理后的组织尺寸并没有长大多少。另外从图 4c, d 线扫描图中可以得到

的结论是各元素扩散的范围很小, 只在  $\beta$  相周围 0.8 $\mu$ m 左右的边界层内, 从这点来讲, 消除  $\beta$  相是需要长时间的保温。

图 5 是铸态高 Nb-TiAl 合金试样经 HT2 保温不同时间后所得组织的 BSE-SEM 形貌以及保温 12h 后的金相组织图。从图 5 可看出, 保温 6h 后组织中只有极少量的  $\beta$  相存在(图 5a 中箭头已标出), 而保温 12h 后  $\beta$  相全部消除(图 5b), 但是此时处理后组织的片层团平均晶粒尺寸变大了, 由原来的 75 $\mu$ m 增加到 123 $\mu$ m(图 5d)。根据相图可以来解释这种现象, 由于此时的保温温度(1280 °C)偏离了  $\alpha$  和  $\gamma$  两相含量近似相等的 1250 °C, 使得  $\alpha$  和  $\gamma$  两相的含量不相等, 且  $\alpha$  相的含量大于  $\gamma$  相, 高温退火时等轴  $\gamma$  晶粒对转化来的  $\alpha$  相的钉扎作用没有在 1250 °C 时那样强烈, 于是  $\alpha$  相长大, 当冷却到室温时使得形成的片层团尺寸有所增加。同样与合金经 HT1 热处理时相同,  $\beta$  偏析和  $\alpha$  偏析转化为片层厚度细小的片层团(图 5c 箭头所示)。另外仍需要说明的是, 图 5c 中点状和小棒状白色衬度的组织是钽化物和硼化物。

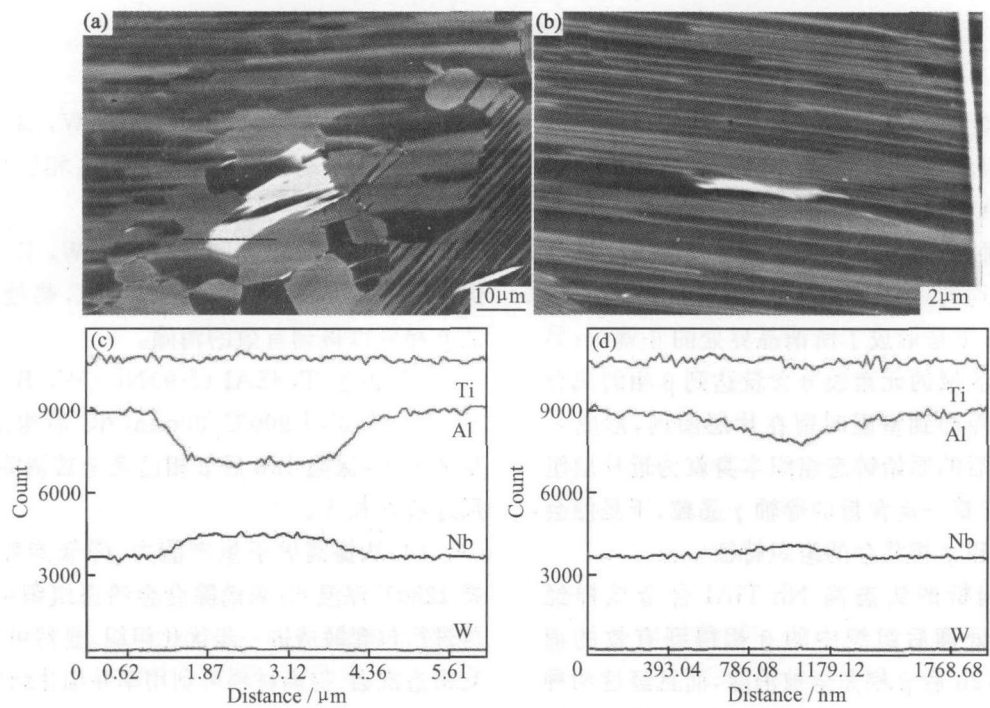


图 4 高倍下  $\beta$  偏析和  $\alpha$ -偏析周围组织的形貌以及与其对应的各元素跨越  $\beta$  相的分布情况  
(a)  $\beta$ -偏析; (b)  $\alpha$ -偏析; (c), (d) 各元素跨越  $\beta$  相的分布情况

Fig. 4 BSE-SEM micrographs showing the morphologies of  $\beta$  phase and elements distribution across it  
(a)  $\beta$  segregation; (b)  $\alpha$ -segregation; (c), (d) elements distribution across  $\beta$  phase

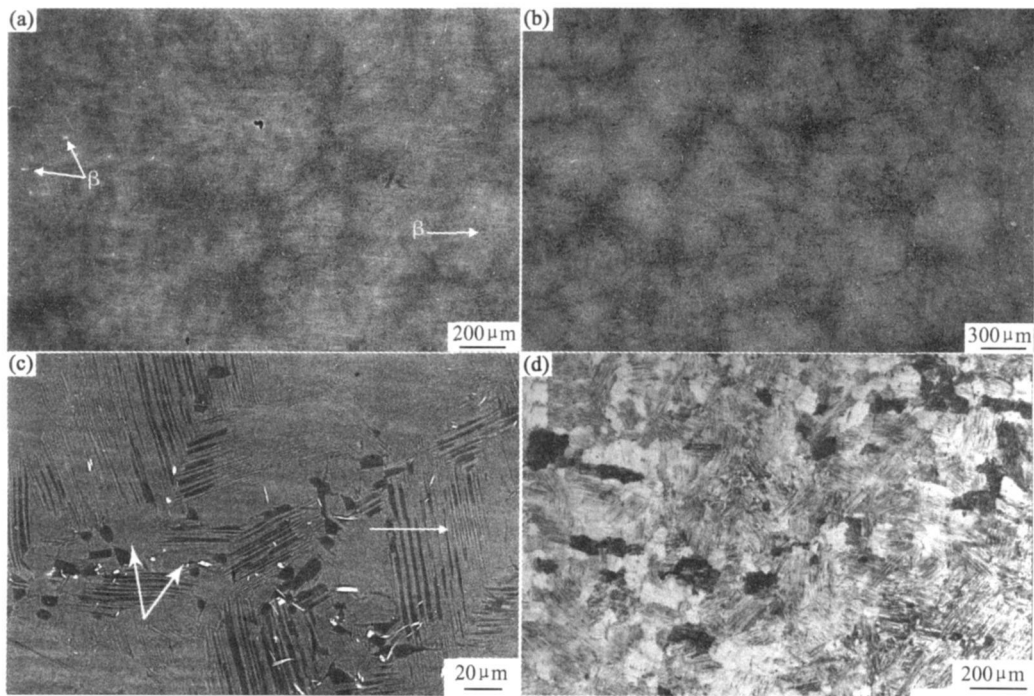


图 5 铸态高 Nb-TiAl 基合金经 HT2 后所得组织的 BSE-SEM 图像和保温 12h 后的金相组织  
(a) 6h; (b) 12h; (c) 片层团; (d) 保温 12h 的金相组织

Fig. 5 BSE-SEM micrographs showing microstructures in as-cast high Nb containing TiAl alloys after HT2  
(a) 6h; (b) 12h; (c) lamellar colony;  
(d) optical microstructures after holding for 12h

### 3 讨论

$\beta$  相是在合金熔炼凝固时  $\beta \rightarrow \alpha$  的转变过程中形成的, 在枝晶  $\beta$  相内形成  $\alpha$  相需要向  $\alpha$  晶界排出 W, Nb, Ti 而吸收 Al, 另外 Nb 和 W 是  $\beta$  相的稳定元素<sup>[7]</sup>, 再加上凝固冷却速度快, 处于晶界处的这些富集元素来不及扩散均匀, 冷却到室温时合金组织晶界处有了  $\beta$  相的存在, 于是形成了所谓晶界处的  $\beta$  偏析; 另外  $\alpha$  相内若某一区域的元素成分含量达到  $\beta$  相的成分时也会形成  $\beta$  相冷却到室温时留在片层团内, 形成  $\alpha$  偏析。由于熔炼后的原始铸态组织本身就为近片层组织, 其晶界处分布着一定含量的等轴  $\gamma$  晶粒, 于是便会出现晶界处  $\beta$  相和  $\gamma$  相共存的组织特征。

含有  $\beta$  相偏析的铸态高 Nb-TiAl 合金试样经  $1250^\circ\text{C} \times 24\text{h}$  热处理后组织中的  $\beta$  相得到有效的消除, 经  $1280^\circ\text{C} \times 12\text{h}$  后  $\beta$  相完全被消除, 而且经这两种工艺处理后的合金组织都是由片层厚度、片层晶粒尺寸不均匀的片层团以及少量的等轴  $\gamma$  晶粒组成。 $\beta$  相能被消除的实验结果可从以下两方面来解释: 一是合金试样在高温退火时 W, Nb 等偏析元素具有一定的扩散激活能<sup>[8]</sup>, 从而具有一定的迁移速率, 但这种扩散只在  $\beta$  相周围很小的边界层内, 为此需长时间的保温, 最终能够充分扩散均匀致使  $\beta$  相消失; 二是  $\beta$  相中富 Ti 低 Al (见表 2),  $\gamma$  相中富 Al 低 Ti, 片层团  $L(\alpha_2 + \gamma)$  中的 Ti 和 Al 含量介于这两相之间, 根据相图在两相区 ( $\alpha + \gamma$ ) 高温退火时, 这三种组织进入两相区 ( $\alpha + \gamma$ ) 的顺序是  $\beta > L(\alpha_2 + \gamma) > \gamma$ , 所以  $\beta$  相先发生溶解, 从其周围的  $\gamma$  相和片层团  $L(\alpha_2 + \gamma)$  中吸收 Al 而排出 Ti, 优先在  $\beta$  相和  $\gamma$  相以及  $\beta$  相和片层团  $L(\alpha_2 + \gamma)$  的界面处发生静态再结晶形成  $\alpha$ , 从而在  $\gamma$  相和片层团  $L(\alpha_2 + \gamma)$  的周围出现了再结晶的  $\alpha$ , 同时  $\beta$  相中 Al 含量增加, 当其达到  $\alpha$  相的成分时就转变为  $\alpha$ , 这就验证了先前所述的在这三种组织周围出现的灰色衬度的  $\alpha$  相, 这些  $\alpha$  相冷却到室温时变成片层厚度细小的片层团。而对于处于片层团内的  $\beta$  相在两相区 ( $\alpha + \gamma$ ) 保温时同样要发生元素的扩散以及从其周围的  $\gamma$  和  $\alpha_2$  板条中吸收 Al 形成  $\alpha$  而溶解的过程, 结果在片层板条间形成了片层厚度细小的片层团, 出现先前所述的  $\alpha_2$  板条变粗的组织转变特征。升高退火温度对消除  $\beta$  相具有很大的作用, 可以极大地缩短保温时间, HT1 时需 24h, 而 HT2/6h 就可以达到很好的效果, 12h 后  $\beta$  相可以完全被消除, 但要以牺牲晶粒尺寸长大为代价。

### 4 结论

(1) 铸态 Ti-45Al-(8-9)Nb-(W, B, Y) 合金组织中的  $\beta$  相偏析可以通过在  $\alpha + \gamma$  两相区保温适当时间得以消除。

(2) 铸态 Ti-45Al-(8-9)Nb-(W, B, Y) 合金试样经  $1250^\circ\text{C}/24\text{h} + 900^\circ\text{C}/30\text{min}/\text{AC}$  热处理后, 合金中的  $\beta$  相可以得到有效的消除。

(3) 铸态 Ti-45Al-(8-9)Nb-(W, B, Y) 合金试样经  $1280^\circ\text{C}/6\text{h} + 900^\circ\text{C}/30\text{min}/\text{AC}$  后组织中只有极少量的  $\beta$  相, 保温 12h 后  $\beta$  相已完全被消除, 但平均晶粒尺寸有所长大。

(4) 从提高炉子生产能力、降低能耗方面考虑, 选择  $1280^\circ\text{C}$  保温 6h 来消除合金铸态组织中的  $\beta$  相, 之后再行包套锻造进一步优化组织, 显然可以达到减少包套锻造次数、提高材料利用率并细化组织的目的。

#### 参考文献

- [1] 陈国良, 林均品. 有序金属间化合物结构材料物理金属学基础 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1999. 337-340.
- [2] CHEN G L, ZHANG W J, LIU Z C, et al.  $\gamma$ -titanium aluminide alloys: alloy design and properties [A]. DAROLIA R, LEWANDOWSKI J J, LIU C T, et al. Structural Intermetallics [C]. Warrendale, PA: TMS, 1993. 319.
- [3] ZHANG W J, CHEN G L, APPEL F, et al. A preliminary study on the creep behavior of Ti-45Al-10Nb alloy [J]. Mater Sci Eng A, 2001, 315(1-2): 250-253.
- [4] 刘自成, 李书江, 张卫军, 等. Nb 和 Al 对  $\gamma$ -TiAl 基合金高温强度的影响 [J]. 中国有色金属学报, 2000, 10(4): 470-474.
- [5] 孔凡涛, 陈子勇, 田竞, 等. 提高 TiAl 基合金室温塑性的方法 [J]. 稀有金属材料与工程, 2003, 32(2): 81-86.
- [6] BROSSMANN U, OEHRING M, APPEL F, et al. Microstructure and chemical homogeneity of high Nb gamma based TiAl alloys in different conditions of processing [A]. Structural Intermetallics [C]. Warrendale, PA: TMS, 2001. 191-200.
- [7] HUANG Z W. Inhomogeneous microstructure in highly alloyed cast TiAl based alloys, caused by microsegregation [J]. Scripta Mater, 2005, 52: 1021-1025.
- [8] 高建峰, 徐向俊, 林均品, 等. 热变形高铌 TiAl 合金室温塑性研究 [J]. 稀有金属材料与工程, 2005, 34(9): 1497-1499.

基金项目: 新世纪优秀人才项目 (NCET-040101) 和高等学校科技创新工程重大项目培育资金项目 (704008)

收稿日期: 2006-08-28; 修订日期: 2007-03-20

作者简介: 许正芳 (1982-), 女, 硕士研究生, 材料科学与工程专业, 联系地址: 北京科技大学 228 信箱 (100083)。