

B 和 C 对铸造 TiAl 基合金宏观和显微组织的影响 *

董利民 崔玉友 杨锐
(中国科学院金属研究所, 沈阳 110016)

摘 要 对比研究了 B 和 C 含量的变化对铸造 TiAl 基合金宏观和显微组织的影响。结果表明, B 或 C 含量的增加均能细化 TiAl 基合金的晶粒, 但二者的作用特点不同。B 含量对宏观组织和晶粒尺寸的影响是渐进的, 而 C 对其影响存在一个临界含量。显微观察表明, 微量的 B 就能使合金析出 TiB_2 , 随着合金中 B 含量的增加, 硼化物颗粒呈不同的形貌。对于含 C 合金, 当 C 含量低于临界含量时, 在光学尺度上观察不到碳化物相, 而当 C 含量高于临界含量时, 合金中生成大量的 Ti_2AlC 碳化物颗粒。讨论了 B 和 C 细化 TiAl 基合金的机制。

关键词 TiAl 基合金, B 或 C 微合金化, 晶粒细化, 铸造

中图分类号 TG146.2, TG113.1 **文献标识码** A **文章编号** 0412-1961(2002)06-0643-04

EFFECTS OF B OR C ON THE MACRO-AND MICRO-STRUCTURES OF CAST NEAR GAMMA TiAl ALLOYS

DONG Limin, CUI Yuyou, YANG Rui

Institute of Metal Research, The Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016

Correspondent: YANG Rui, professor, Tel: (024)293843131-55203, Fax: (024)293891320,

E-mail: ryang@imr.ac.cn

Manuscript received 2002-04-03

ABSTRACT The effects of B and C on the macro- and micro-structures of near gamma TiAl alloys were compared. The results show that fine equiaxed grains are obtained with increasing concentration of B or C, but grain refinement by the two alloying additions exhibits different features. The grain size of the B containing alloy decreases gradually with increasing B content, whereas for alloying with C, the grain size drops suddenly beyond a critical C content. Microscope observations reveal that even trace level of B triggers the formation of TiB_2 -type boride which exhibits different morphologies with increasing B content. In alloys containing C, carbide particles can not be observed under optical microscope beneath the critical level of C, but large amounts of carbide particles are seen once the critical concentration is reached. The carbide is predominantly Ti_2AlC as identified by electron diffraction. A brief analysis was made of the grain refining effects by B and C.

KEY WORDS gamma TiAl, alloying with B or C, grain refinement, as-cast alloy

近 γ -TiAl 基合金具有密度小、高温比强度和比刚度高、抗蠕变及抗氧化性能好等优点, 而有希望作为新型高温结构材料得到广泛应用^[1-3]。铸造 TiAl 基合金成本较低, 能近终成形并能制造复杂的中空构件, 因此精密铸造工艺是这类加工性能较差的合金的一条重要生产路径。但铸造 TiAl 合金天生具有粗大柱状晶组织, 不但室温塑性较差^[2], 且性能具有明显的各向异性^[4,5]。因此, 铸态 TiAl 合金的晶粒细化就显得尤为重要。近年来发展的 XDTM 合金^[6] 由于具有较细的显微组织而受到重视。这种合金中适量的 B 既造成成分过冷, 又促进初生硼化物颗粒形

成, 从而具有细化晶粒的效果。

C 和 B 一样也是间隙元素, 在钛中能形成碳化物, 关于 C 对 TiAl 合金的组织细化作用却鲜见报道。本文针对铸态 TiAl 基合金, 对比研究 B 和 C 合金化所致细化组织的作用。

1 实验方法

采用磁搅拌非自耗钨电极电弧法在氩气氛下冶炼钮扣型的合金锭, 锭重 45 g。含 B 合金均基于 Ti-46Al-2Cr-1.5Nb (原子分数, %, 下同), B 含量分别为 0, 0.2, 0.4, 0.8, 1.0, 1.15, 1.3, 1.5, 1.7; 含 C 合金均基于 Ti-46Al-2Cr-1.5Nb-0.2Si, C 含量分别为 0.2, 0.4, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0。原材料采用高纯度海绵 Ti, 高纯 Al, 电解 Cr, Nb-Al 中间合金, Cr-B 中间合金, 单质 Si, 及 C 屑。为了

* 收到初稿日期: 2002-04-03

联系人: 杨锐, 男, 1965 年生, 研究员, 博士

保证合金成分和组织的均匀性, 每个合金锭熔炼 5 遍, 每炼一遍之后, 钮扣锭都要翻转。锭重损失控制在 0.2%(质量分数) 以下, 可认为合金的实际成分很接近名义成分。

用电火花线切割法将钮扣锭沿纵向从中间剖开, 进行宏观和显微组织观察。采用传统方法制备金相试样, 用双喷电解方法制备透射电镜样品, 抛光液为 50% 甲醇, 30% 正丁醇和 20% 高氯酸, 在低于 $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 15 mA 条件下制样。采用金相法进行显微组织观察和晶粒尺寸测量, 用透射电镜来进行相结构鉴定。

2 实验结果

2.1 B 和 C 对合金宏观组织的影响

B 和 C 对 TiAl 合金宏观组织有明显地影响。未经 B 或 C 合金化的基体合金由粗大的柱状晶组成。微量 B 的加入使柱状晶变细, 而且随着 B 含量的增加, 柱状晶越来越细。直到加入 0.8% B, 合金中的柱状晶仍清晰可见。当 B 含量超过 1.0% 时, 合金具有等轴晶组织。B 对 TiAl 合金的晶粒细化作用呈渐进趋势, 细化作用随 B 含量增加变化较平缓。

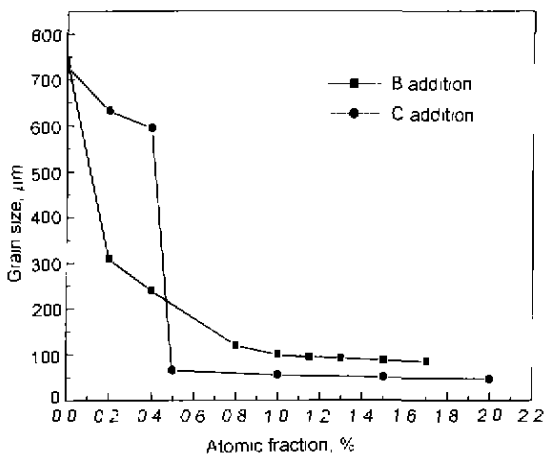


图 1 B 和 C 含量对合金晶粒尺寸的影响

Fig.1 Effects of B and C contents on grain sizes of the base alloys

C 对 TiAl 合金宏观组织的影响则存在一个明显的临界含量。当 C 加入量在 0.4% 以下时它对合金柱状晶的细化效果没有相同含量的 B 显著。当 C 含量增加到 0.5% 时, 合金完全由细小等轴晶组成。C 含量继续增加, 晶粒进一步细化的效果不明显。

用金相截面割线方法测量不同 B 或 C 含量的合金中晶粒的尺寸, 得到两种间隙元素含量对 TiAl 基合金晶粒度影响的规律, 示于图 1。可见, 晶粒度随 B 含量增加以近似于指数变化形式渐近递减; 对于含 C 合金, 当 C 含量超越约 0.5% 时, 合金的晶粒度由 $600\text{ }\mu\text{m}$ 左右骤降到 $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下。

2.2 显微组织与析出相

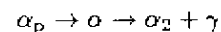
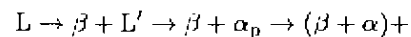
显微观察表明, 当合金中只加入 0.2% 的 B 时, 在台

金的枝晶间和柱状晶晶界处会形成卷曲的片状硼化物 (图 2a)。随着 B 含量的增加, 硼化物数量逐渐增加。当 B 含量超过 1.0% 时, 合金中开始有块状的硼化物形成 (图 2b)。透射电镜及电子衍射分析 (图 3a, b) 表明, 这些硼化物颗粒为具有 $P6/mmm$ 六方对称的 TiB_2 。有研究表明^[7,8], TiAl 基合金中硼化物类型与 Al 含量有关。Al 含量大于 44% 时凝固过程中仅形成 TiB_2 , 而 Al 含量小于 44% 时所形成的硼化物类型与 B 含量有关。随 B 含量增加初生硼化物由 TiB 向 TiB_2 过渡。本研究的结构与这些报道一致。

在加 C 的合金中, 当 C 含量低于 0.4% 时, 在光学显微镜下观察不到碳化物相 (图 2c), 而当 C 含量达到 0.5% 时合金的晶粒变得特别细小, 同时有大量的针状碳化物形成 (图 2d), 用透射电镜可以更清楚地看到其针状形貌 (图 3c)。电子衍射分析表明, 这些碳化物颗粒多为 Ti_2AlC ($P6_3/mmc$ 六方结构)。图 3d 给出了 Ti_2AlC 的 $[11\bar{2}0]$ 电子衍射谱。

3 讨论

从二元 Ti-Al 相图推测基体合金的凝固路径为:



其中 α_p 为发生 $L' + \beta \rightarrow \alpha$ 包晶反应生成的 α 相。若保证合金在平衡条件下凝固, 最后得到的应是全片层 $\alpha_2 + \gamma$ 组织。由于本实验条件对应非平衡凝固过程, 也能观察到非平衡 $L + \alpha \rightarrow \gamma$ 包晶反应形成的块状 γ 相。

当基体合金添加 B 或 C 时, 其基本凝固路径并未改变, 即初生相都仍为 β 相。但 B 和 C 在 TiAl 基合金的高温相 (具有 bcc 结构的 $\beta\text{-Ti}$) 中的溶解度不同。关于 B 在 $\beta\text{-Ti}$ 中的溶解度缺乏实验测量, 因此争议很多。Hyman 等人^[8] 认为在 1813 K 共晶温度时 B 在 $\beta\text{-Ti}$ 中的溶解度小于 1%, B 在 1157 K 共析温度时在 $\alpha\text{-Ti}$ 中的溶解度约为 0.2%, 而 Larson 等人^[9] 则认为 B 在 $\beta\text{-Ti}$ 中的溶解度仅为 0.003%。由于 $\beta\text{-Ti}$ 中的四面体间隙比 $\alpha\text{-Ti}$ 的要小 20%, 所以一般认为 B 在 $\beta\text{-Ti}$ 中的溶解度应小于在 $\alpha\text{-Ti}$ 中的溶解度^[10]。根据 Ti-B 二元相图^[11], 可认为 B 在 $\beta\text{-Ti}$ 中的溶解度小于 0.2%, 而 C 在 $\beta\text{-Ti}$ 中的最大溶解度可达 0.6%—0.7%^[12]。因此, 当 TiAl 合金即使只含 0.2% B 时, 凝固时过饱和 B 原子也会被排斥到稍后结晶的枝晶间或晶界处, 在那里被富集了的 B 和 Ti 原子结合而形成 TiB_2 相。由于这些硼化物与 TiAl 的高温相以类似于共晶反应的方式几乎同时凝固, 因此其生长形态受到约束而呈卷曲状。另一方面, 由于这些硼化物形成于枝晶间和晶界处, 因而它们也能起到约束晶粒长大的作用。随着 B 含量的增加, 其成分过冷作用增大。当 B 添加到一定量 (如对应于本工作所用基体合金

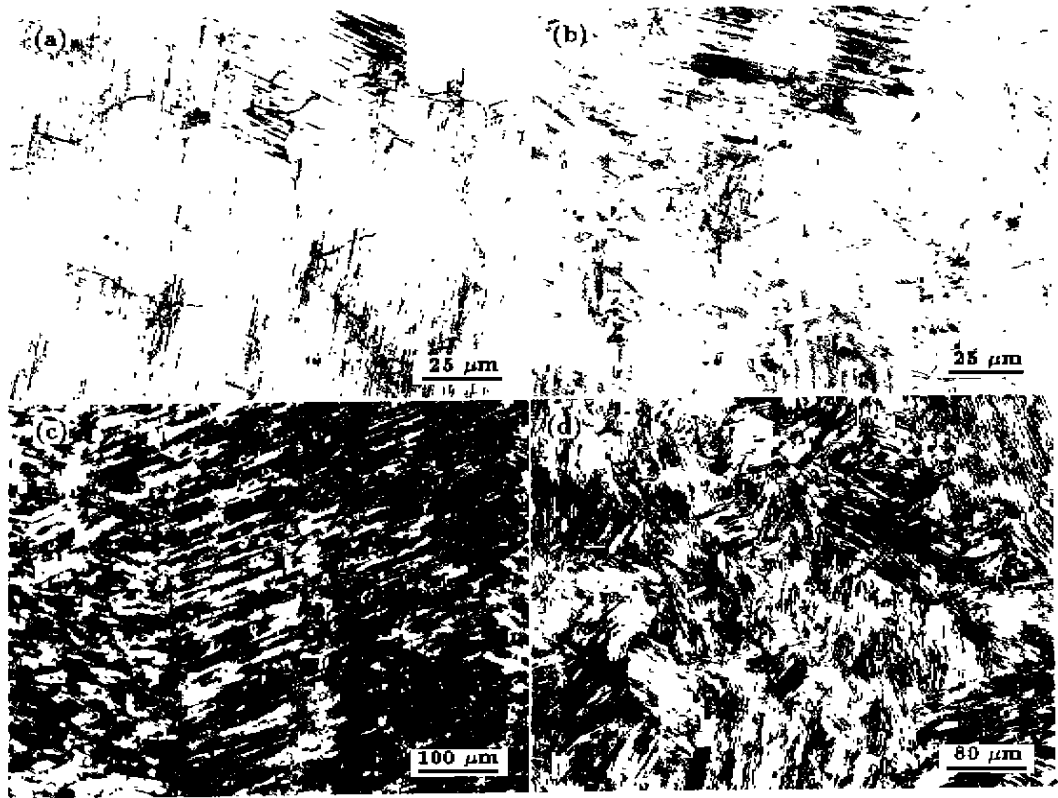


图 2 B 和 C 含量对 TiAl 基合金显微组织的影响
 Fig.2 Effects of B and C contents on microstructures of TiAl based alloys
 (a) Ti-46Al-2Cr-1.5Nb-0.2B (b) Ti-46Al-2Cr-1.5Nb-1.15B
 (c) Ti-46Al-2Cr-1.5Nb-0.2Si-0.4C (d) Ti-46Al-2Cr-1.5Nb-0.2Si-1.0C

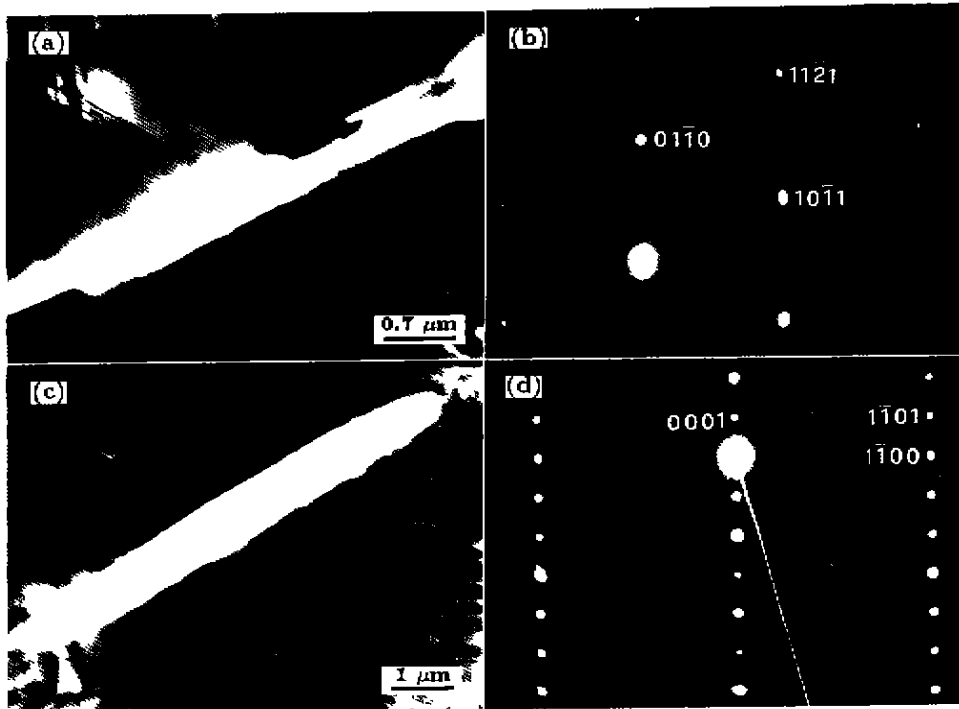


图 3 细晶合金中的硼化物和碳化物
 Fig.3 Boride and carbide particles in fine-grained alloys
 (a) TEM image and (b) [111] diffraction pattern of TiB_2 in Ti-46Al-2Cr-1.5Nb-1.15B
 (c) TEM image and (d) [1120] diffraction pattern of Ti_2AlC in Ti-46Al-2Cr-1.5Nb-0.2Si-1.0C

的 1.0%) 时, 在凝固前沿会富集大量的 B, 从而造成很大的成分过冷, 使最大过冷度出现于固液界面前端的糊状区内, 在那里 TiB_2 相首先从液相中结晶出来, 呈近等轴的块状, 并作为孕育剂使基体合金以非均匀形核的方式结晶长大. 至此, 以柱状晶为特征的顺序凝固行为受到抑制, 代之以形成等轴晶的凝固方式. 继续增加 B 含量, 除了增大块状 TiB_2 的比例外, 对合金晶粒度的影响不大.

在添加 C 的合金中, 由于 C 在 β -Ti 中的溶解度相对较大, 因而当合金的 C 含量较低 (如本文中的 0.4%) 时, 既不足以产生成分过冷, 在金相显微镜下也观察不到碳化物相, 这表明此时的 C 含量仍在初生晶的溶解度限之内. 但是, 当 C 含量由 0.4% 提高到 0.5% 时, 粗大的柱状晶则被细小的等轴晶所取代. 由此可以推测, 在本研究的实验条件下, C 在 Ti-46Al-2Cr-1.5Nb-0.2Si 的初生 β 相内的溶解度位于 0.4% 到 0.5% 之间. 当然, 考虑到合金熔炼过程中 C 易烧损, 这个临界含量实际应该更低一些. 与含 B 合金不同, 在加 C 合金中, 采用光学显微镜方法只能观察到一种碳化物形貌. 且有些碳化物与基体片层组织取向完全一致. 这些结果表明, 合金中的 C 含量一旦超过临界溶解度, 就会在凝固前沿造成较大的成分过冷, 同时在糊状区内形成大量细小的 Ti_2AlC 颗粒, 为基体合金提供非均匀形核的孕育剂. 当 C 含量继续增加时, 碳化物仅颗粒变大, 而对合金的晶粒度影响不大.

4 结论

(1) B 和 C 在 TiAl 基合金初晶相中的溶解度差别较大. 在 Ti-46Al-2Cr-1.5Nb 中加入微量的 B 即可形成光

学显微能观察到的 TiB_2 相, 而在 Ti-46Al-2Cr-1.5Nb-0.2Si 中碳化物形成的临界浓度则高达 0.5%.

(2) B 和 C 对 TiAl 基合金凝固方式的影响不同. B 含量高于固溶度时柱状晶凝固仍可进行, 而 C 含量高于固溶度时则以形成等轴晶方式凝固. 形成等轴晶需要的 C 含量大大低于所需要的 B 含量. 等轴晶一旦形成, 继续增加 B 或 C 含量对合金的晶粒度影响不大.

参考文献

- [1] Lipsitt H A. *Mater Rese Soc Symp Proc*, 1985; 39: 351
- [2] Kim Y W. *JOM*, 1989; 41: 24
- [3] Yamaguchi M. *Acta Mater*, 2000; 48: 307
- [4] Inui H, Oh M H, Nakamura A, Yamaguchi M. *Acta Metall Mater*, 1992; 40: 3095
- [5] Johnson D R, Inui H, Yamaguchi M. *Acta Mater*, 1996; 44: 2523
- [6] Larsen D E, Christodoulou L, Kampe S L, Sadler P. *Mater Sci Eng A*, 1991; 144A: 45
- [7] De Graef M, Hardwick D A, Partin P L. In: Nathal M V, Darolia R, Liu C T, Martin P L, Miracle D B, Wagner R, Yamaguchi M eds, *Structural Intermetallics 1997*, PA, Warrendale: TMS, 1997, 185
- [8] Hyman M E, Mccullough C, Levi C G, Mehrabian R. *Metal Trans A*, 1991, 22A: 1647
- [9] Larson D J, Liu C T, Miller M K. *Intermetallics*, 1997; 5: 411
- [10] Hu D. *Intermetallics*, 2001; 9: 1037
- [11] Massalski T B, Okamoto H, Subramanian P R, Kacprzak L. *Binary Alloy Phase Diagrams* (2nd edition) OH, Metal Park: ASM, 1990, 554
- [12] Okamoto H. *J Phase Equilibria*, 1998, 19: 89