

添加合金元素对 TiAl 有序合金中位错组态与室温延性的影响^①

黄伯云 曲选辉 雷长明 熊翔
(中南工业大学粉末冶金研究所, 长沙 410083)

摘 要

研究了典型 TiAl 二元合金和 TiAl+Mn、TiAl+Cr、TiAl+V、TiAl+Ga 三元合金的变形亚结构, 并从 TiAl 相中的电荷密度分布变化及其对位错组态的影响出发, 探讨了 TiAl 的脆性本质及合金元素对 TiAl 合金室温延性影响的微观作用机制。

关键词: 二元合金 三元合金 变形亚结构 脆性本质 室温延性 机制

作为新型轻质高温结构材料的 TiAl 金属间化合物已引起世界各国的关注^[1-3]。与绝大多数金属间化合物一样, 室温脆性是阻碍 TiAl 走向实用的最大障碍。研究表明^[4-7], 减少 Al 含量或添加少量 Mn、Cr、V 等合金元素, 可以有效地改善 TiAl 的室温延性; 添加 Ga 则使 TiAl 更脆。还有人从合金晶粒尺寸和晶格常数轴比 (c/a) 的变化研究了合金化对 TiAl 室温延性的影响^[7]。本文则从合金位错组态的变化, 探讨了 TiAl 合金的脆性本质和合金元素对 TiAl 合金室温延性影响的微观作用机制。

1 实验过程

本研究选取的合金成分分别为 Ti-36Al、Ti-33Al、Ti-34Al-2Mn、Ti-33Al-3Cr、Ti-33Al-2.5V 和 Ti-35Al-2.5Ga (wt.-%), 合金熔炼在磁控电弧炉中进行。首先将钮扣式合金铸锭在 1100 °C 下进行 36 h 的均匀化退火处理, 利用电火花切割机切成 $d 2.9 \text{ mm} \times 0.3 \text{ mm}$ 的圆片; 然后于 0、2500、3500 和 4500 N 的压力下在材料实验机上分别实行塑性变形, 再将变形

后的圆片机械减薄至 0.1 mm。最后采用双喷电解抛光技术制成 TEM 样品^[8]。

2 实验结果与讨论

2.1 合金成分对变形亚结构的影响

对于 Ti-36Al (即原子比为 Ti₅₀Al₅₀) 合金样品 ($d 2.9 \text{ mm}$), 在变形压力不超过 2500 N 时采用 TEM 所观察到的位错结构与未加压变形样品中的基本上相同, 即位错密度较低, 大都为 $1/2[110]$ 型螺型正常位错。当变形压力达到 3500 N 时, 可以看到次滑移系被激发并与主滑移系位错交割形成位错网络。图 1(a) 中所显示的这种位错网络位于 (111) 面上, 由 $b = 1/2[\bar{1}10]$ 的螺型正常位错和 $b = [0\bar{1}1]$ 的混合型超位错组成 (该超位错线与其柏氏矢量方向成 30° , 即为 $[11\bar{2}]$ 方向), 在结点处可看到由两相交位错反应形成的 $b = 1/2[\bar{1}\bar{1}2]$ 的超位错段^[9]。另外, 在该应力水平下, 试样中还出现了一些以 $1/6\langle 112 \rangle$ 型不全位错为边界的层错偶极子 (图 1(b)), 这些层错偶极子由 $\langle 101 \rangle$ 和 $1/2\langle 112 \rangle$ 型超位错局部分解形成^[10, 11], 并且

① 本研究属国家八六三高技术计划和国家教委优秀青年教师基金资助项目; 1993年2月1日收到初稿

增加。

TiAl+Ga 合金的变形亚结构与 Ti50Al50 合金相似, 主要为位错网络和层错偶极子(图2), 并且这些位错网络的分布是不均匀的, 只出现在某些局部微区。然而对于延性较好的 Ti-33Al 二元合金、TiAl+Mn、TiAl+Cr 和 TiAl+V 三元合金, 其变形亚结构发生了显著的变化, 并且这四种合金表现出相似的特征, 它们的共同性主要表现在以下三个方面: (1)位错网络和层错偶极子基本消失; (2)合金中的位错分布较为均匀, 且其排列没有明显的方向性, 位错线大都是弯曲的; (3)层错带和变形孪晶大量增加。图3中分别显示了这几种合金的典型变形位错结构。实验分析结果证明: 层错带是一种重叠层错, 它实际上是变形孪晶的胚胎, 是由 $1/6\langle 112 \rangle$ 型孪生位错相继扫过相邻平行滑移面后形成的^[13]。

2.2 变形亚结构的变化机制及其对合金延性的影响

金属间化合物中的化学键由金属键和共价键组成。金属键是对称的, 它主要决定材料的体积弹性模量; 共价键具有方向性, 它主要决定材料的剪切弹性模量。共价键的方向性增加, 将导致材料的剪切强度升高。从宏观力学行为来看, 若材料的剪切强度高于解理应力, 材料在屈服前便会发生脆性解理断裂。从微观上来看, 共价键的存在将导致晶体中 Peierls 应力波变得不对称, 在共价键特性较强的原子间

图1 Ti-36Al(Ti50Al50)合金的典型变形亚结构

- (a) — 具有不同柏氏矢量的位错所形成的位错网络;
(b) — $1/6\langle 112 \rangle$ 型不全位错为边界的层错偶极子

只有那些与 $\langle 110 \rangle$ 方向平行的超位错线段才发生这样的分解反应^[12]。随载荷继续增加, 位错密度大大提高, 并且相互缠结, 甚至形成位错胞状结构, 同时, 层错偶极子的数量也大幅度

图2 TiAl+Ga 三元合金的典型变形亚结构

- (a) — 位错网络; (b) — 层错偶极子

图3 具有较好室温延性的TiAl基合金的典型变形亚结构

(a)—Ti-34Al; (b)—34Al-2Mn; (c)—Ti-33Al-3Cr; (d)—Ti-33Al-2.5V

形成较深的势谷，从而使得一些沿特定方向排列的位错受到 Peierls 应力深谷的限制，自由滑移距离缩短，可动性降低，致使合金难于塑性变形。元素的负电性 (x_s) 代表着元素结合和给出电子的难易程度，根据 Mulliken 的定义，它等于原子的第一电离势 I 与电子亲和能 E 的平均值，即： $x_s = 1/2(I + E)$ 。因此，元素负电性有较大值时，该元素易于结合电子；反之，负电性有较小值时，该元素易于给出电子。表 1 中列出几种有关元素的负电性值。

TiAl 相为 $L1_0$ 型面心四方结构，这种结构中，Ti 原子和 Al 原子在 (002) 面上分层排列^[11]。从而使 Ti 原子周围最近邻 Ti-Ti 原子配位数减少到 4。由于 Ti 原子的负电性大于 Al 原子(表 1)，势必在沿 $\langle 110 \rangle$ 方向的 Ti-Ti 原子间吸引更多的电子，使 $\langle 101 \rangle$ 方向 Ti-Al 原子间的电荷密度相对减少，从而造成了电荷密度分

表 1 几种元素的负电性值^[13]

元素	Ti	V	Cr	Mn	Ga	Al
负电性/eV	3.42	3.3555	3.59	3.715	2.985	3.085

布的不对称性。这样，在只包含 Ti 原子的原子面上(包括 {001}、{110} 和 {112} 等)，在 $\langle 110 \rangle$ 方向的 Ti-Ti 原子间趋向形成共价键，从而导致 TiAl 晶体中 Peierls 应力波变得不对称，在共价特性较强的 Ti-Ti 键间形成较深的势谷。这样使得轴向垂直于只含 Ti 原子的原子面(即沿 $\langle 001 \rangle$ 、 $\langle 110 \rangle$ 和 $\langle 112 \rangle$ 等方向)的位错有可能掉入 Peierls 应力深谷而趋于难动。由于轴向为 $\langle 001 \rangle$ 的位错线不在 TiAl 的滑移面 {111} 上，可以不必进行讨论。因此，在变形量较小的 Ti-36Al 合金中，位错主要沿 $\langle 110 \rangle$ 和 $\langle 112 \rangle$ 方向排列，从而形成矩形位错网格。在另一部分晶粒中，超位错首先开动，当超位错的一段正好滑

到与 $\langle 110 \rangle$ 平行的方向时,这段超位错就由于处于 Peierls 应力深谷而被固定,位错的其它部分继续运动便会产生超位错偶。这时超位错偶若发生分解反应,便会形成以 $1/6\langle 112 \rangle$ 型不全位错为边界的层错偶极子。由于超位错受到这种层错偶极子的拖拽,不能自由滑移,使 TiAl 的滑移系减少。可见, TiAl 中各类位错都会不同程度地受到 Peierls 应力深谷的影响,其可动性降低,这可能是 TiAl 本质脆性的重要原因。在富钛合金中,多余的 Ti 原子以及在 TiAl+Mn、TiAl+Cr 和 TiAl+V、TiAl+Ga 三元合金中,添加元素 Mn、Cr、V、Ga 均主要占据在 Al 的亚点阵中(也有文献报导 V 是随机分布在 Ti 和 Al 原子两个亚点阵中)^[14, 15]。由于 Ti、Mn、Cr 和 V 的负电性大于 Al 原子,它们主要占据在 Al 的亚点阵中^[14],可以从 $\langle 110 \rangle$ 方向的 Ti-Ti 原子间吸引部分电子到 $\langle 101 \rangle$ 方向的 Ti-M (M=Ti、Mn、Cr、V)原子间来,从而提高了 Ti 原子周围电荷密度分布的对称性,使 Peierls 应力波趋于对称和平缓。因此,添加 Ti、Mn、Cr 和 V 可以消除由于受 Peierls 应力作用而形成的位错网络和层错偶极子等固定位错结构,使位错的可动性增加。位错可动性增加,不仅对 TiAl 的塑性变形作出直接贡献,更重要的是促进在 TiAl 中产生大量的棱位错孪生源^[13];另一方面,添加 Ti、Mn、Cr 和 V 还可以降低 TiAl 相的层错能^[7],这有利于孪生位错的扫动,从而使 TiAl 相中孪生变形得到加强,合金的延性得到改善。由于 Ga 原子的负电性小于 Al 原子,它占据在 Al 原子的亚点阵中,进一步增加了 TiAl 相中电荷分布的不对称性,从而使合金的脆性增加。

综上所述,在 TiAl 合金中,添加主要占据 Al 原子亚点阵且其负电性大于 Al 原子的合金元素,将有利于改善 TiAl 的室温延性。

3 结 论

(1)在 TiAl 相中,由于电荷分布不对称,

Ti-Ti 原子间的共价特性增强,形成了较深的 Peierls 应力深谷。TiAl 中各类位错都不同程度地受到了 Peierls 应力深谷的影响,自由滑移距离缩短或形成位错网络和层错偶极子等固定位错结构,其可动性降低,这是造成 TiAl 脆性的重要原因。

(2)添加主要占据 Al 原子亚点阵且其负电性大于 Al 原子的合金元素(如 Ti、Mn、Cr、V),可以提高 TiAl 电荷密度分布的对称性,有利于位错自由滑移;另一方面,添加 Ti、Mn、Cr 还可以降低 TiAl 相的层错能,这从能量上来说有利于孪生变形和合金延性的改善。

(3)由于合金元素 Ga 的负电性略小于 Al 原子,它占据在 Al 原子亚点阵中时,进一步增加了 TiAl 的电荷密度分布的不对称性,促进了位错网络和层错偶极子等固定位错结构的形成,因此,使合金的延性降低。

参考文献

- 1 黄伯云. 材料导报, 1990, (9): 2.
- 2 黄伯云. 材料导报, 1990, (10): 6.
- 3 曲选辉, 黄伯云等. 稀有金属材料与工程, 1991, 20(4): 3.
- 4 Qu X H, Huang B Y *et al.* In: C-MRS Inter 1990 Symp Proc, Vol 2, Elsevier Science Publishers B V, 1991, 337.
- 5 Huang B Y, Qu X H *et al.* Trans of NFsoc, 1992, 2(1): 61.
- 6 Xiong X, Huang B Y *et al.* In: C-MRS Inter 1990 Symp Proc, Vol 2, Elsevier Science Publishers B V, 1991, 719.
- 7 Kim Y W. JOM, 1989, 41(7): 21.
- 8 黄伯云. 中南矿业学院学报, 1988, 19(5): 539.
- 9 曲选辉, 黄伯云等. 中南工业大学青年优秀论文集(1). 长沙: 中南工业大学出版社, 1992, 104.
- 10 Qu X H, Huang B Y *et al.* In: Proc of Inter Symp on Inter-metallic Compounds- Structure and Mechanical Properties- Soidai. JIM. 1991, 797.
- 11 Hug G *et al.* Pbil Mag, 1986, 54A(1): 47.
- 12 Court S A. Pbil Mag, 1990, 01A(1): 141.
- 13 曲选辉, 黄伯云等. 中南矿业学院学报, 1992, 23(3): 296.
- 14 Elliot R P, Rostoker W. Acta Metall, 1954; 2: 884.
- 15 Doi H *et al.* Mater Trans, JIM, 1990, 31(11): 975.