DOI:10.16410/j.issn1000-8365.2019.02.004

Cr、V 对多组元 Ti-Al 合金组织的影响

王艳晶,李　昊,徐再东,胡秋野,杨文峰,巩校良
(沈阳航空航天大学 材料科学与工程学院,辽宁 沈阳 110122)

摘　要:通过向 Ti-44Al-4Nb-1Mo-0.1B 合金分别添加 Cr、V,研究合金化元素和热处理对合金组织的影响。结果表明,Ti-44Al-4Nb-1Mo-0.1B 合金铸态组织由 ($\alpha_2+\gamma$) 片层团、钼化物和 B_2 相构成;加入 Cr 或 V 后,形成 CrB 相和 $Ti_{0.925}V_{0.075}$ 相,片层组织得到细化;随着 Cr 或 V 的增多,B2 相也增多,细化程度增强。热处理后 Ti-44Al-4Nb-1Mo-0.1B 合金为双态组织,Ti-44Al-4Nb-1Mo-0.1B-1Cr 合金为全片层组织,Ti-44Al-4Nb-1Mo-0.1B-1V 合金为近片层组织。Cr 对 α 相转变温度的降低程度强于 V。

关键词:合金化;晶粒细化;片层团组织;热处理

中图分类号:TG132　　**文献标识码**:A　　**文章编号**:1000-8365(2019)02-151-05

Effect of Cr and V on Microstructure of Multicomponent Ti-Al Alloy

WANG Yanjing, LI Hao, XU Zaidong, HU Qiuye, YANG Wenfeng, GONG Xiaoliang
(School of Materials Science and Engineering, Shenyang Aerospace University, Shenyang 110122, China)

Abstract: Effects of alloying elements and heat treatment on microstructure of Ti-44Al-4Nb-1Mo-0.1B alloy were studied by adding Cr and V, respectively. The results show that the microstructure of as-cast Ti-44Al-4Nb-1Mo-0.1B alloy is composed of ($\alpha_2+\gamma$) lamellar groups, molybdate and B_2 phases. After Cr or V is added, CrB phase and $Ti_{0.925}V_{0.075}$ phase are formed, and the laminar structure is refined. After heat treatment, Ti-44Al-4Nb-1Mo-0.1B alloy is a two-state structure, Ti-44Al-4Nb-1Mo-0.1B-1Cr alloy is a whole lamellar structure, and Ti-44Al-4Nb-1Mo-0.1B-1V alloy is a near-lamellar structure. The reduction of Cr to alpha phase transition temperature is stronger than that of V.

Key words: alloying; grain refinement; lamellar microstructure; heat treatment

γ-TiAl 基金属间化合物是极具应用前景的高温结构材料和船用金属结构材料,具有低密度、耐腐蚀、高熔点、高比强度、高弹性模量、高蠕变抗力,以及良好的抗氧化性和高温力学性能,广泛应用于航空发动机高温结构件、低压涡轮叶片、航天飞机外部高温蒙皮等部位[1-3]。由于 TiAl 合金具有明显的室温脆性,拉伸过程中伸长率不足 1%即会断裂;并且在热加工过程中晶粒会急剧长大,导致进一步脆化,可加工性很差,因而使其应用受到限制[4]。通过合金化和热处理等手段可提高合金的塑性和断裂韧度。B、Y 可以细化晶粒和层片团,改善合金片层组织的室温塑性[5];Nb 可以改善合金的抗氧化性,提高高温强度及抗蠕变性能[6];Mo 可以提高合金的塑性和强度,改善合金的抗氧化性[7]。

β/γ-TiAl 合金与传统 γ-TiAl 合金相比,主要是降低了 Al 含量,并且添加了 β 相稳定元素如 Cr、V、Nb、Mn 等,改变合金凝固路径,铸态组织主要是 β 相和 γ 相;α_2 相的含量较传统 TiAl 合金少,而 β 相含量远比传统 Ti-Al 合金多(甚至高达 30%以上)[8];β 相稳定元素还使合金的高温流变应力和变形抗力降低,使合金具有更好的热加工性能。特别是添加 β 相稳定元素 Nb 的 TiAl 合金具有优良的高温强度和抗蠕变性。

本文以 Ti-44Al-4Nb-1Mo-0.1B 为基本合金,研究 Cr、V 及其含量的变化和均匀化热处理对该合金组织的影响。

1　实验材料与方法

实验原料采用纯钛棒 (99.99%)、纯铝粒 (99.99%)、纯铬块、纯钒粉、纯硼粒、Al-50Nb 中间合金颗粒和 Al-50Mo 中间合金颗粒。在高纯氩气保护下采用水冷铜坩埚电磁感应悬浮熔炼合金。为保证合金铸锭成分均匀,每个铸锭均熔炼 5 次,成分如表 1 所示。在每个铸锭的相同位置用线切割切取金相试样。

收稿日期:2018-10-02
基金项目:国家自然科学基金(51405310)资助项目
作者简介:王艳晶(1975-),女,辽宁沈阳人,博士,副教授.研究方向:TiAl 合金金属间化合物.电话:024-89724198,E-mail:wangyj2006@163.com

热处理采用 1 245 ℃×2 h+1 085 ℃×6 h 后空冷的均匀化处理方法。首先将试样封在真空管中，然后将真空管放入热处理炉中，遵循设计好的热处理工艺进行热处理。热处理完成后，将试样从真空管中取出。

金相试样经机械磨制、抛光处理后，利用 Kroll 溶液（体积百分比：4%HF+5%HNO_3+91%H_2O）进行浸蚀，在 Olympus 光学显微镜及配有能谱仪的扫描电镜下观察显微组织，利用 X 射线衍射仪进行相组成分析。

2 实验结果与分析

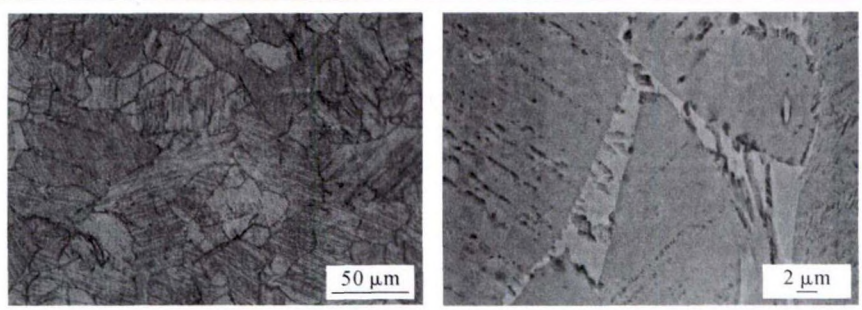
2.1 铸态显微组织

图 1 为铸态 Ti-44Al-4Nb-1Mo-0.1B 合金的微观组织。由图 1(a)可见，该合金为片层结构，片层团尺寸大小不一致，且分布不均，各层片之间相互交错。由图 2(a)的 XRD 分析结果可知，合金铸态组织中有 γ 相、α_2 相、B_2 相和 Al_5Mo 相。由图 1(b)的扫描电镜照片可以看出，片层结构为($\gamma+\alpha_2$)片层团；片层团间的相富 Nb 和 Mo，应为 B_2 相。根据 Ti-Al 二元合金相图可知[9]，Ti-44Al-4Nb-1Mo-0.1B 合金的凝固路径为：$L\rightarrow L+\beta\rightarrow\beta\rightarrow\beta+\alpha\rightarrow\beta+\alpha_2\rightarrow(\alpha_2+\gamma)+B_2$。由于熔炼时水冷铜坩埚冷却速度较快，使得部分 β 相得以保存至室温，并转化成有序的 B_2 相；B_2 相大量存在于晶界，少量存在于片层间隙中[10,11]。

图 3(a)和图 3(b)分别为铸态 Ti-44Al-4Nb-1Mo-0.1B-1Cr合金及 Ti-44Al-4Nb-1Mo-0.1B-3Cr 合金的光学显微组织，图 4 (a) 为铸态 Ti-44Al-4Nb-1Mo-0.1B-1Cr 合金的扫描电镜背散射显微组织，铸态 Ti-44Al-4Nb-1Mo-0.1B-1Cr 合金的 XRD 分析结果见图 2(b)。可见，铸态 Ti-44Al-4Nb-1Mo-0.1B-1Cr 合金及 Ti-44Al-4Nb-1Mo-0.1B-3Cr 合金均由($\gamma+\alpha_2$)片层团及 B_2 相构成。与 Ti-44Al-4Nb-1Mo-0.1B 合金相比，Ti-44Al-4Nb-1Mo-0.1B-1Cr 合金晶粒尺寸

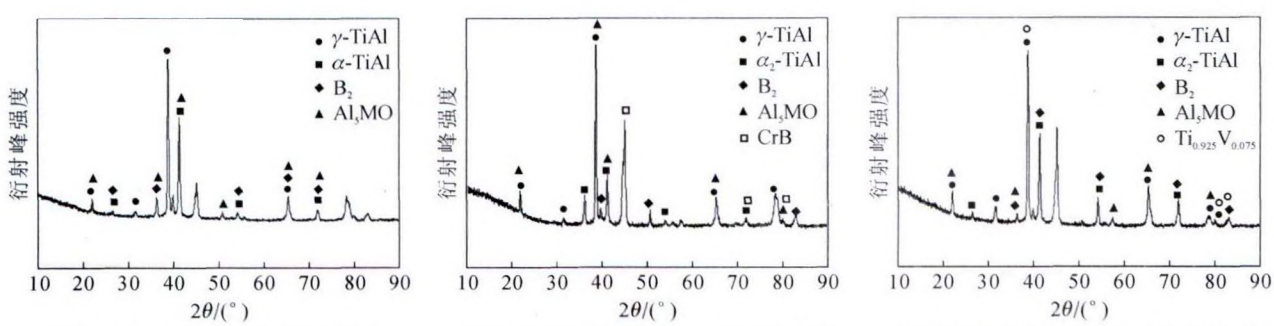
表 1 实验用合金名义成分 at(%)
Tab.1 Nominal chemical composition of experimental alloys

合金成分	元素含量						
	Ti	Al	Nb	Mo	B	Cr	V
Ti-44Al-4Nb-1Mo-0.1B	余量	44	4	1	0.1	0	0
Ti-44Al-4Nb-1Mo-0.1B-1Cr	余量	44	4	1	0.1	1	0
Ti-44Al-4Nb-1Mo-0.1B-3Cr	余量	44	4	1	0.1	3	0
Ti-44Al-4Nb-1Mo-0.1B-1V	余量	44	4	1	0.1	0	1
Ti-44Al-4Nb-1Mo-0.1B-3V	余量	44	4	1	0.1	0	3



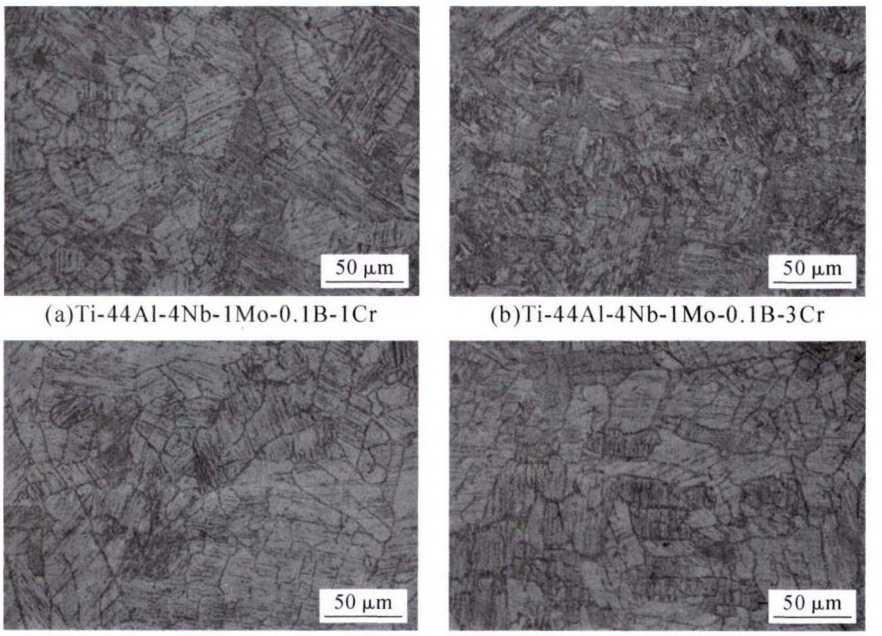
(a)OM组织　　(b)SEM组织

图 1 铸态 Ti-44Al-4Nb-1Mo-0.1B 合金的组织
Fig.1 Microstructure of as-cast Ti-44Al-4Nb-1Mo-0.1B alloy



(a)Ti-44Al-4Nb-1Mo-0.1B合金　(b)Ti-44Al-4Nb-1Mo-0.1B-1Cr合金　(c)Ti-44Al-4Nb-1Mo-0.1B-1V合金

图 2 铸态合金的 X 射线衍射谱
Fig.2 XRD spectrum of the as-cast alloys

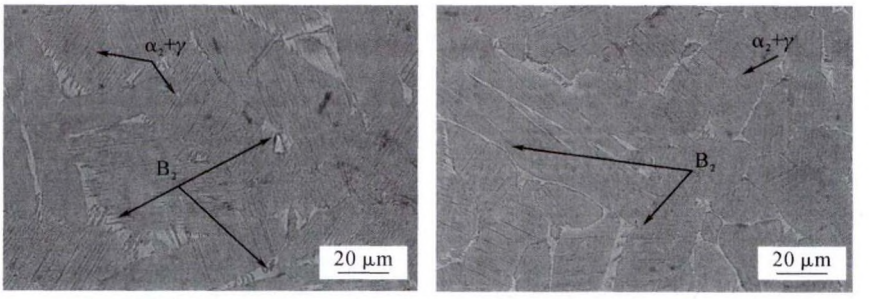


(a)Ti-44Al-4Nb-1Mo-0.1B-1Cr　(b)Ti-44Al-4Nb-1Mo-0.1B-3Cr

(c)Ti-44Al-4Nb-1Mo-0.1B-1V　(d)Ti-44Al-4Nb-1Mo-0.1B-3V

图 3 铸态合金的光学显微组织

Fig.3 OM images of the as-cast alloys



(a)Ti-44Al-4Nb-1Mo-0.1B-1Cr　(b)Ti-44Al-4Nb-1Mo-0.1B-1V

图 4 铸态合金的扫描电镜背散射照片

Fig.4 SEM images of the as-cast alloys

减小，大小一致，且分布较为均匀。

Cr 元素为 β 相稳定元素[12]，Cr 元素使得 β 相得以保留，并在室温下转变成有序的 B_2 相，起到细化片层团和晶粒的效果；同时凝固过程中析出的 Al_5Mo 相与 CrB 相亦起到异质形核核心和细化晶粒的作用[13]。与 Ti-44Al-4Nb-1Mo-0.1B-1Cr 合金相比，Ti-44Al-4Nb-1Mo-0.1B-3Cr 合金中的 Cr 含量更高，生成更多的 β 相，使得片层组织更加细小。

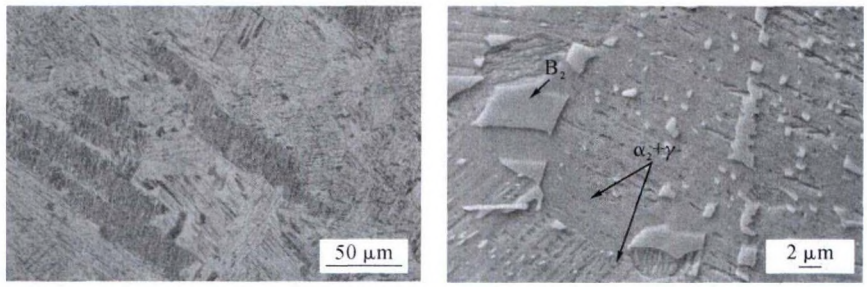
图 3(c)和图 3(d)分别为铸态 Ti-44Al-4Nb-1Mo-0.1B-1V合金及 Ti-44Al-4Nb-1Mo-0.1B-3V 合金的光学显微组织，图 4 (b) 为铸态 Ti-44Al-4Nb-1Mo-0.1B-1V 合金的扫描电镜背散射显微组织。可见，两合金基体组织主要仍为 ($\gamma+\alpha_2$) 片层团。与 Ti-44Al-4Nb-1Mo-0.1B 合金相比，Ti-44Al-4Nb-1Mo-0.1B-1V 合金的片层团组织变小。据文献[16]得知，V 也为 β 相稳定元素，形成的 β 相室温下转化成有序的 B_2 相，并阻碍晶粒长大，使得片层团变小。随着 V 的增多，形成更多的 B_2 相，使得细化效果更明显。

相较于 Ti-44Al-4Nb-1Mo-0.1B-1Cr 合金，Ti-44Al-4Nb-1Mo-0.1B-1V 合金片层组织变小，细化效果更明显。对比图 3 (a) 与图 3 (c) 可知，Ti-44Al-4Nb-1Mo-0.1B-1V 合金中的 B_2 相含量高于 Ti-44Al-4Nb-1Mo-0.1B-1Cr 合金中的，可见 V 对 β 相的稳定作用强于 Cr。

2.2 热处理对合金组织的影响

图 5 为经过均匀化热处理的 Ti-44Al-4Nb-1Mo-0.1B合金的显微组织，细小的层片团($\alpha_2+\gamma$)和 γ 相相互交错构成双态组织，并存在未分解的 B_2 相。由图 6 (a) 的 XRD 分析结果可知，热处理后 Ti-44Al-4Nb-1Mo-0.1B 合金生成了 $AlMo_3$ 化合物。与铸态合金组织相比，均匀化热处理后 B_2 相大量分解，形成新的片层[14]，造成合金的层片团尺寸增大。

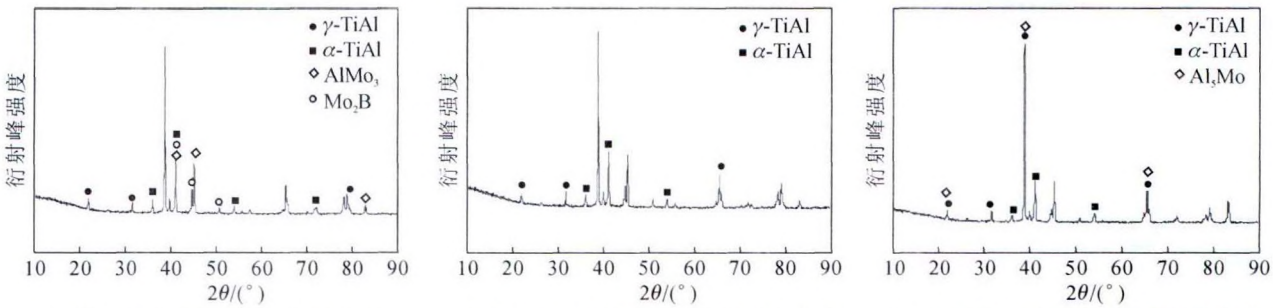
图 7 为经过均匀化处理的 Ti-44Al-4Nb-1Mo-0.1B-1Cr 合金的显微组织。结合图 6(b)的 XRD 分析结果可知，热处理使合金中 B_2 相大量减少，合金片



(a)OM组织　　(b)SEM背散射组织

图 5 热处理态 Ti-44Al-4Nb-1Mo-0.1B 合金的显微组织

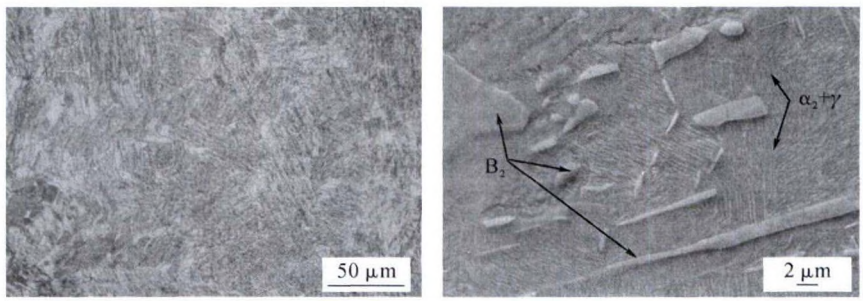
Fig.5 Microstructure of Ti-44Al-4Nb-1Mo-0.1B alloy after heat treatment



(a)Ti-44Al-4Nb-1Mo-0.1B合金　(b)Ti-44Al-4Nb-1Mo-0.1B-1Cr合金　(c)Ti-44Al-4Nb-1Mo-0.1B-1V合金

图 6 热处理后合金 X 射线衍射谱

Fig.6 XRD spectrum of alloy after heat treatment



(a)OM组织　　(b)SEM背散射组织

图 7 热处理态 Ti-44Al-4Nb-1Mo-0.1B-1Cr 合金的显微组

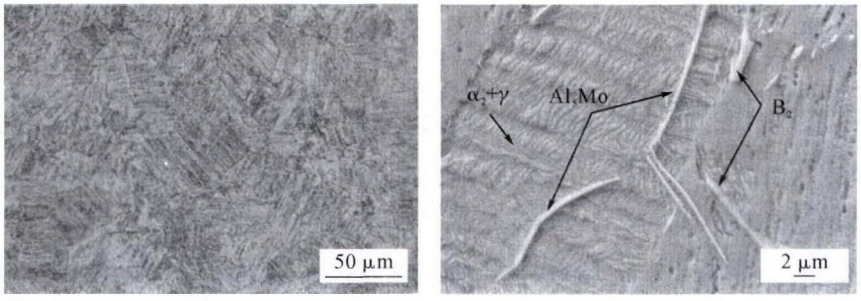
Fig.7 OM images of Ti-44Al-4Nb-1Mo-0.1B-1Cr alloy after heat treatment

层组织粗大且边界多数呈平滑状态。与热处理后的 Ti-44Al-4Nb-1Mo-0.1B合金相比较,Ti-44Al-4Nb-1Mo-0.1B-1Cr 合金组织中片层团尺寸变小,层片团之间无锯齿型咬合。

与 Ti-44Al-4Nb-1Mo-0.1B 合金和 Ti-44Al-4Nb-1Mo- 0.1B-1Cr 合金相比,热处理态 Ti-44Al-4Nb-1Mo-0.1B-1V 合金基体由大量的尺寸较大的(α_2+γ)层片团及少量 γ 相构成,(α_2+γ)片层团尺寸更小、分布更加均匀。基体中可见少量白色发亮的长条状和短棒状的富 Nb 钼化物,结合图 6(c)的 XRD 分析结果可知其为 Al_5Mo 相。Al_5Mo 相在合金中可起到异质形核核心的作用,达到细化晶粒的效果[13]。

由 Ti-Al 二元相图可知[9],α 相转变温度 T_α 高于共析转变温度 T_e。Ti-Al 合金在 α 单相区保温并经空冷或炉冷后组织的完全由片层结构构成,即全片层组织;合金在(α_2+γ)两相区内、略低于 T_α 温度热处理时,组织由大量(γ+α_2)片层团和少量分布于片层间的 γ 晶粒组成,即近片层组织;合金在(α_2+γ)两相区内,于 α 相和 γ 相体积分数大致相等的温度进行热处理并经空冷或炉冷后,室温组织由 γ 晶粒和(γ+α_2)片层团构成,即双态组织;合金在 T_e 温度附近进行热处理时,γ 晶粒生长较快,经空冷或炉冷得到由 γ 晶粒和包含细小 α_2 晶粒组成的组织,即近 γ 组织[15]。

Ti-44Al-4Nb-1Mo-0.1B 合金经过 1 245 ℃×2 h+1 085 ℃×6 h 空冷的均匀化处理后为双态组织,表明热处理温度处于 T_α 与 T_e 温度之间;Ti-44Al-4Nb-1Mo-0.1B-1Cr 合金为全片层组织,表明热处理温度高于 T_α;Ti-44Al-4Nb-1Mo-0.1B-1V 合金为近片层组织,表明热处理温度低于 T_α,且在 T_α 附近。由此可知,Cr 与 V 均可降低 Ti-44Al-4Nb-1Mo-0.1B 合金的 T_α,且 Cr 对 T_α 的降低程度要强于 V。当 Ti-44Al-4Nb-1Mo-0.1B 合金在



(a)OM组织　　(b)SEM背散射组织

图 8 热处理态 Ti-44Al-4Nb-1Mo-0.1B-1V 合金的显微组织

Fig.8 OM images of Ti-44Al-4Nb-1Mo-0.1B-1V Alloy after Heat treatment

1 245 ℃保温时，由于此温度处在 $\alpha+\gamma$ 两相区，冷却过程中 γ 相以片层形式从 α 相析出，且 α 相经过有序化转变成为 α_2 相，α_2 相也会析出 γ 相，因此组织中 γ 相数量多；在 1 085 ℃保温及随后冷却时，进一步发生 $\alpha\rightarrow\alpha+\gamma\rightarrow\alpha_2+\gamma$ 转变，形成($\alpha_2+\gamma$)片层团，大量 γ 相冷却过程中得到保留，从而形成双态组织[16]。

Ti-44Al-4Nb-1Mo-0.1B-1Cr 合金在 T_α 以上保温时，将发生 $\alpha+\gamma\rightarrow\alpha$ 转变，并发生 α 相的合并长大，从而在后续冷却时经过 $\alpha+\gamma\rightarrow\alpha_2+\gamma$ 转变形成粗大的片层团。Ti-44Al-4Nb-1Mo-0.1B-1V 合金在 T_α 附近保温时，γ 相以片层形式从 α 相析出；继续冷却时，α 相发生有序化转变成为 α_2 相；而两相区中含量较少的 γ 相在冷却过程中得以保存，因此合金最终组织主要是由大量的 $\alpha_2+\gamma$ 片层团和少量的 B_2 相以及 γ 相组成[17]。

3 结论

(1)Ti-44Al-4Nb-1Mo-0.1B 合金铸态组织中除了含有 α_2 相和 γ 相外，还含有钼化物和 B_2 相。Cr 或 V 可细化合金晶粒，且随着 Cr 或 V 含量增多细化程度增强。V 对 β 相的稳定程度强于 Cr。

(2)经过 1 245 ℃×2 h+1 085 ℃×6 h空冷的均匀化处理后，Ti-44Al-4Nb-1Mo-0.1B 合金为双态组织，Ti-44Al-4Nb-1Mo-0.1B-1Cr 合金为全片层组织，Ti-44Al-4Nb-1Mo-0.1B-1V 合金为近片层组织。Cr 对 α 相转变温度的降低程度强于 V。

参考文献：

[1] 金和喜，魏克湘，李建明，等. 航空用钛合金研究进展[J]. 中国有色金属学报，2015，25(2)：280-282.

[2] 王震，洪权，赵永庆. 钛合金热变形行为研究[J]. 钛工业进展，2010，27(3)：13-15.

[3] 赵永庆. 我国创新研制的主要船用钛合金及其应用 [J]. 中国材料进展，2014，33(7)：398-399.

[4] 李金山，张铁邦，常辉，等. TiAl 基金属间化合物的研究现状与发展趋势[J]. 中国材料进展，2010，29(3)：1-3.

[5] 陈玉勇，张树志，孔凡涛，等. 新型 β-γTiAl 合金的研究进展[J]. 稀有金属，2012，36(1)：154-158.

[6] 寇宏超，程亮，唐斌，等. 高温 TiAl 合金热成形技术研究进展[J]. 航空制造技术，2016，21：24-27.

[7] 王清江，刘建荣，杨锐. 高温钛合金的现状与前景[J]. 航空材料学报，2014，34(4)：1-3.

[8] Nikolay A Belov, Torgom K akopyan, Vladimir D Belov, et al. The effect of Cr and Zr on the structure and phase composition of TNM gamma titanium aluminide alloy [J]. Intermetallics, 2017, 84：121-122.

[9] 曾尚武. 含铌、钼钛铝合金热变形及氧化行为研究[D]. 北京：北京科技大学冶金工程研究院，2015.

[10] 卢金文. 钛合金中 Mo 元素的强化机理及组织演变[D]. 沈阳：东北大学，2014.

[11] 熊翔，黄伯云，雷长明，等. 添加 Cr 元素对 TiAl 合金室温延性和微观结构的影响 [J]. 中南热冶学院学报，1992(5)：562-563.

[12] Michael S Kesler, Sonalika Goyel, Fereshteh Ebrahimi, et al. Effect of microstructural parameters on the mechanical behavior of TiAlNb (Cr, Mo) alloys with $\gamma+\sigma$ microstructure at ambient temperature [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 695：2672-2674.

[13] 王艳晶，谷艳鹏，高恩智，等. Mo 对高 Nb-TiAl 基合金微观组织的影响[J]. 沈阳航空航天大学学报，2016，33(3)：49-50.

[14] Mingao Li, Shulong Xiao, Lv xiao, et al. Effects of carbon and boron addition on microstructure and mechanical properties of TiAl alloys [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017，728：218-221.

[15] S Z Zhang, Y B Zhao, C J Zhang, et al. The microstructur mechanical properties and oxidation behavior of β-γ TiAl alloy with excellent hot workability[J]. Materials Science & Engineering A, 2017, 700：367-370.

[16] 刘清华，惠松骁，叶文君，等. 合金元素对 TC4 钛合金动态力学性能的影响 [J]. 稀有金属材料与工程，2013，42(7)：1464-1466.

[17] 彭英博，王广甫，陈锋，等. Nb、Cr 和 Mo 对新型 β/γ-TiAl 合金组织与相变的影响[J]. 材料科学与工艺，2014，22(5)：91-93.