

微量 Zr 在铸造 TiAl 合金层片组织的分布特征

骆晨 夏冰 朱春雷 李胜 张继
(钢铁研究总院高温材料研究所, 北京 100081)



摘要: 采用电子探针, 研究了 0.2at%Zr 在铸造 Ti-47.5Al-2.5V-1.0Cr (at%) 合金层片组织的分布特征, 并结合合金热等静压前后状态的组织观察, 探索微量 Zr 提高铸造 TiAl 合金层片组织的持久性能的机理。结果表明: 铸态层片组织 Zr 元素主要以两种浓度范围分布, 其中 0.047%~0.77% (mt%) 浓度的 Zr 元素占总含量的 92.3%, 均匀分布于基体, 而含量 6.5% 的 0.77%~1.5% (mt%) 浓度的 Zr 元素偏析在富 Al 的 γ 偏析区, 形成枝晶偏析形貌。添加微量 Zr, 热等静压组织中等轴 γ 晶粒析出的体积分数由 8% 减少到 3%, 平均晶粒尺寸由 44 μm 减少到 25 μm 。微量 Zr 在层片组织富 Al 区域的偏析阻碍了热等静压过程中 Al 元素的扩散, 抑制了等轴 γ 晶粒的析出和长大, 是 Zr 提高铸造 TiAl 合金持久寿命的重要因素。

关键词: TiAl 合金; 铸造层片组织; 微量 Zr; 偏析

Distribution of Minor Zr in Cast TiAl Alloy Lamellar Microstructure

Luo Chen Xia Bing Zhu Chunlei Li Sheng Zhang Ji
(Centra Iron and Steel Research Institute, Beijing 100081)

Abstract: The distribution of 0.2at%Zr in cast alloy Ti-47.5Al-2.5 V-1.0Cr (at.%) lamellar microstructure was investigated by electron probe microanalyzer, and combined with the hot isostatic pressing mirostructure analysis, the mechanism that minor Zr improved the creep rupture properties on TiAl alloy lamellar microstructure have been studied respectively. Results show that Zr elements mainly distributed two kinds of concentration in the lamellar microstructure, the concentration of 0.047%~0.77% (mt%) accounted for 92.3% of the total amount of Zr element, uniformly distributed in the matrix, while the concentration of 0.77%~1.5% (mt%) accounted for 6.5% practical segregated in the Al segregation area, formed the dendritic segregation morphology. In hot isostatic pressing treatment, adding Zr reduced the volume fraction of the precipitation of equiaxed gamma grain from 8% to 3%, reduced the average grain size from 44 μm to 25 μm . Minor Zr segregated in the Al segregation area, hindered the diffusion of Al element in hot isostatic pressing process, suppressed equiaxed gamma grain precipitation and growing up, which is an important reason for Zr improving the creep rupture life of cast TiAl alloy lamellar microstructure.

Key words: cast TiAl alloy; lamellar microstructure; minor Zr; segregation

1 引言

金属间化合物 TiAl 合金具有低密度, 高强度、良好的抗氧化、抗蠕变性能等突出特点, 有助于航空航

天飞行器发动机通过结构减重实现性能提升, 被公认为新一代轻质高温结构材料。其中铸造 TiAl 合金全层片组织有良好的塑性和强度组合, 断裂韧性和抗蠕变性能较高, 颇具工程化应用前景^[1, 2]。TiAl 合金中通

基金项目: 国家 973 资助项目 (2011CB605503)。

作者简介: 骆晨 (1987-), 硕士, 材料学专业; 研究方向: 铸造 TiAl 合金。

收稿日期: 2015-05-25

常添加微量元素来优化综合性能，而这些微量元素的分布特点也直接决定了其对 TiAl 合金力学性能的作用效果。例如 B、C、Si 类间隙原子，在 TiAl 合金中形成析出物，钉扎层片界面，提高合金抗蠕变性能^[3]；而 W、Nb 等高熔点元素，一般通过固溶强化提高 TiAl 合金力学性能，有研究发现这类元素偏聚在层片界面或 γ 晶粒中，使材料获得更加优异的高温力学性能^[4]。

之前的研究工作发现，添加微量 Zr 对铸造 TiAl 合金层片组织室温强度和塑性基本没有影响，但对层片组织的高温持久寿命有显著作用^[5]。可见，Zr 在铸造 TiAl 合金中并没有起到明显固溶强化作用。通过对微量 Zr 在层片组织的分布研究，进一步分析 Zr 提高铸造 TiAl 合金持久性能的作用机理。

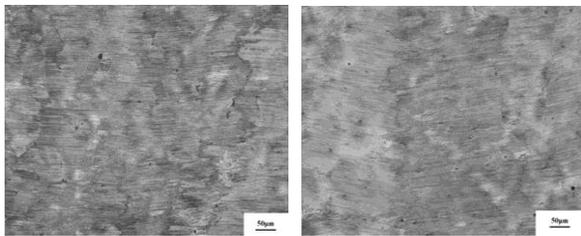
2 实验方法

采用真空感应悬浮炉熔炼 Ti-47.5Al-2.5V-1.0Cr 合金（简称 TiAl 合金）和 Ti-47.5Al-2.5V-1.0Cr-0.2Zr 合金（简称 TiAl-Zr 合金）。铸态试样退火制度为 950℃/12h，热等静压试样处理制度为 1270℃/200MPa/2.5h。金相试样采用 2%HF+10%HNO₃+88%H₂O（Vol.%）溶液侵蚀，采用 Olympus GX71 光学显微镜观察合金不同状态下的微观组织，采用 JXA-8530F 场发射电子探针观察微量 Zr 在铸态层片组织的分布。

3 实验结果

3.1 微量 Zr 在显微组织下的分布

图 1 为两种合金的铸态层片组织。两种合金在同一工艺条件下均获得了全层片组织，其中层片界面平直，层片团界面两侧层片相互咬合。如图所示，两种合金的金相组织形貌没有明显的区别。



a TiAl 合金铸态组织 b TiAl-Zr 合金铸态组织

图 1 两种合金铸态层片组织

TiAl-Zr 合金铸态层片组织背散射电子像如图 2a

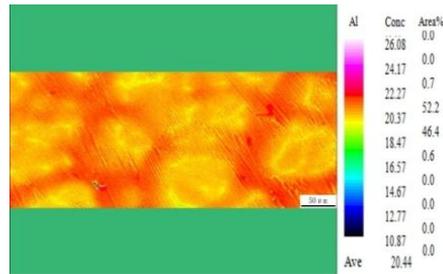
所示，层片组织中 α_2 相层片显示白色衬度， γ 基体显示灰色衬度，其中还有颜色较深衬度区域呈树枝状分布在层片团中。采用电子探针，在同一区域进行 Al 元素、Zr 元素含量的面扫描分析，如图 2b、2c 所示。

Al 元素在层片组织的分布见图 2b，面扫描区域内 Al 元素平均含量约为 20%（mt%），主要有两种衬度浓度分布，其中颜色较浅区域 Al 元素含量约为 18%~20%（mt%），占整个图面积的 46.4%，均匀分布层片团基体上；颜色较深区域的为 Al 元素含量在 20%~22%（mt%）之间，占整个图面积的 52.2%，其枝晶偏析形貌明显。

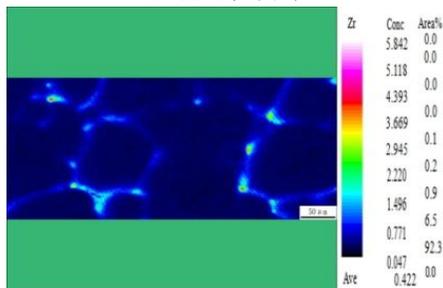
Zr 元素在层片组织的分布见图 2c，面扫描区域内 Zr 元素平均含量 0.422%（mt%），主要呈现两种衬度浓度分布，约占 92.3%的 0.047%~0.77%（mt%）浓度的 Zr 均匀分布于基体，而 6.5%的 0.77%~1.5%（mt%）浓度的 Zr 偏析区域与 Al 元素偏析区的位置一致，也形成了树枝状的枝晶偏析形貌。



a 层片组织背散射电子像



b Al 元素的分布



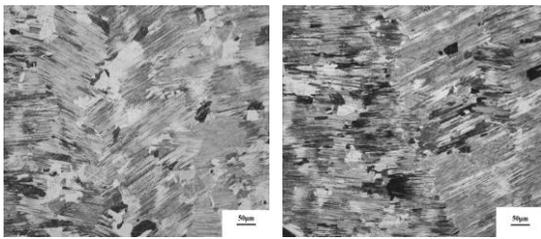
c Zr 元素的分布

图 2 TiAl-Zr 合金铸态组织面扫描图

3.2 Zr 对 γ 块析出的影响

两种合金 1270℃/200MPa/2.5h 热等静压后的组

织均有等轴 γ 晶粒析出。这些等轴 γ 晶粒多沿晶界分布, 也有少量晶粒在层片团内部析出, 如图 3 所示。然而两种合金中的等轴 γ 晶粒体积分数有较大差别。用定量金相方法统计 TiAl 合金析出的等轴 γ 晶粒平均尺寸为 $44\mu\text{m}$, 体积分数为 8%; TiAl-Zr 合金等轴晶平均晶粒尺寸为 $25\mu\text{m}$, 体积分数为 3%。可见, 含 Zr 合金层片组织中等轴 γ 晶粒析出量明显少于基础合金。两种合金在铸态组织基本一致的情况下, 热等静压组织等轴 γ 块析出量却明显不同, 这说明微量元素 Zr 直接影响了等轴晶粒的析出。



a TiAl 合金热等静压组织 b TiAl-Zr 合金热等静压组织
图 3 两种合金热等静压组织

4 分析与讨论

4.1 微量 Zr 在铸造层片组织分布特征的形成

基础合金 Ti-47.5Al-2.5V-1.0Cr 的 Ti/Al 比为 1.031, 在 1.03~1.10 范围内, TiAl 合金选择 α 相凝固路径, 如图 4 虚线所示, 其整个凝固路线为^[6, 7]:

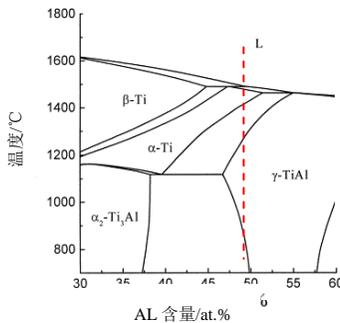
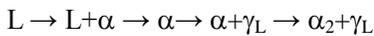


图 4 TiAl 合金二元相图中部分^[5]

其中 γ_L 相为 $\alpha \rightarrow \alpha + \gamma_L$ 固态相变产生的片状 γ 相。然而浇注过程中金属液冷却较快, 在 $L + \alpha \rightarrow \alpha$ 转变过程中, 原子扩散不充分, 存在枝晶偏析。Al 元素属于正偏析元素富集于枝晶间, 导致富 Al 的液相与 α 相发生包晶反应生成 γ_s 偏析相, 这些初始 γ_s 相由于 Al 含量较高, 在随后的冷却过程中不发生固态转变^[8, 9]。可见, 本研究中铸态层片组织中富 Al 的偏析区属于初

始 γ_s 偏析, 保留了金属液枝晶凝固特点, 呈树枝状分布在基体中。

Zr 属于高熔点元素, 一般来说高熔点元素易在先结晶的枝晶干偏析, 然而在本研究中 Zr 元素与 Al 元素均富集于枝晶间, 也有研究发现同一副族 Hf 元素在铸造层片组织中偏析于富 Al 的区域^[10], 可能是由于 Zr、Hf 元素与 Al 元素有较大的亲和力, 将在下文讨论, 但可以确定的是 Zr 在铸造 TiAl 合金中属于正偏析元素, 在层片组织中形成树枝状的枝晶间偏析。

4.2 微量 Zr 在热等静压过程中抑制 γ 晶粒的析出及其力学性能的影响

在 1270°C 热等静压时, 由于原子的扩散能力增大, 铸造组织中富 Al 的 γ 偏析区化学自由能较高, γ 晶粒首先从富 Al 的 γ 偏析区内析出并长大, Al 元素作为溶质原子为实现平衡分配, 在 γ 偏析区与层片接触界面扩散。实验结果表明含 Zr 合金等轴 γ 晶粒的析出量和晶粒尺寸都明显少于基础合金, 可见, 微量 Zr 在富 Al 区域的偏析, 直接抑制了该区域内 Al 元素的扩散。

已有研究发现在 TiAl 层片组织的高温持久性能对等轴 γ 晶粒十分敏感, 等轴 γ 晶粒的存在可使其持久寿命降幅达到 60%^[11]。高温变形时, 由于等轴 γ 晶粒与层片不能协调变形, 使得 γ 晶粒周围产生应力集中, 造成与之接触的层片界面球化, 加速层片组织失稳分解^[12], 而这些球化物会促进高温变形时蠕变空洞的形成, 显著缩短 TiAl 合金持久寿命^[13]。可见含量为 6.5% 的 0.77%~1.5% (mt%) 浓度的 Zr 元素偏析在富 Al 的 γ 偏析区, 有效抑制了 γ 晶粒的析出和长大, 是 Zr 提高铸造 TiAl 合金的持久寿命的重要因素。另外, 层片基体均匀分布较低浓度 Zr 元素是否对层片组织高温变形时发挥抑制 Al 元素扩散的作用有待进一步研究。

微量 Zr 抑制 Al 元素的扩散可能有两个原因: Zr 在 TiAl 晶格中替代 Ti 的位置, 与 TiAl 合金形成置换固溶体^[14], 由于 Zr 的原子半径较大, 造成了 γ -TiAl, α -Ti₃Al 的晶格畸变, 从而影响了 Al 原子的扩散通道; TiAl 合金中加入 Zr 后, 基体的自由电子密度提高, 增强了合金基体中的金属间结合力^[15], 削弱了 Al 元素的扩散能力。

综上所述, 微量 Zr 在铸态层片组织中富 Al 区域的枝晶间偏析及在热等静压过程中抑制 γ 晶粒的析出和长大, 均与 Al 元素的扩散有密切的关系。铸造 TiAl 合金层片组织添加微量 Zr 可抑制 Al 元素的扩散, 提

