# 微量 Zr 在铸造 TiAI 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 44μm 减少到 25μm。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  $0.047\% \sim 0.77\%$  (mt%) accounted for 92.3% of the total amount of Zr element, uniformly distributed in the matrix, while the concentration of  $0.77\% \sim 1.5\%$  (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 44µm to 25µm. Minor Zr segregated in the Al segregation and growing up, which is a 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<sup>[1, 2]</sup>。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 TiAI 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<sup>[3]</sup>; 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<sup>[4]</sup>。

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<sup>[5]</sup>。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%HNO<sub>3</sub>+88%H<sub>2</sub>O(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合金铸造态组织 b TiAl-Zr合金铸造态组织 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<sub>2</sub>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%, 均匀的 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



### 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44µm,体积分数为8%;TiAl-Zr合金等轴晶 平均晶粒尺寸为25µm,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<sup>[6,7]</sup>:



图 4 TiAl 合金二元相图中间部分<sup>[5]</sup>

其中 $\gamma_L$ 相为 $\alpha \rightarrow \alpha + \gamma_L$ 固态相变产生的片状 $\gamma$ 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 $\alpha$ 相发 生包晶反应生成 $\gamma_s$ 偏析相,这些初始 $\gamma_s$ 相由于Al 含量 较高,在随后的冷却过程中不发生固态转变<sup>[8.9]</sup>。可 见,本研究中铸态层片组织中富Al 的偏析区属于初 始γ<sub>s</sub>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<sup>[10]</sup>, 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 对其力学性能的影响

在 1270℃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%<sup>[11]</sup>。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<sup>[12]</sup>,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<sup>[13]</sup>。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<sup>[14]</sup>,由于 Zr 的原子半径较大,造成了γ-TiAl, α-Ti<sub>3</sub>Al 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<sup>[15]</sup>,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 高层片组织稳定,从而延长合金高温持久寿命,但是 Zr 元素与 Al 元素的微观作用机制尚不明确。

#### 5 结束语

a. Zr 元素在 Ti-47.5Al-2.5V-1.0Cr 合金凝固中属 于正偏析元素,含量为 6.5%的 0.77%~1.5%(mt%) 浓度的 Zr 元素偏析在层片组织富 Al 区域,呈树枝状 分布;含量 92.3%的 0.047%~0.77%(mt%)浓度的 Zr 元素均匀分布在层片基体中。

b. 含量为 6.5%的 0.77%~1.5%(mt%)浓度的 Zr 可有效抑制富 Al 区域 Al 元素扩散,减少铸造组织 热等静压过程中等轴 γ 晶粒的析出和长大,是 Zr 元 素延长铸造 TiAl 合金层片组织持久寿命的重要因素。

#### 参考文献

- 张继,仲增墉. TiAl 金属间化合物工程实用化研究与进展[J]. 中国材料 进展, 2010, 2(29): 9
- Tetsui T. Development of a TiAl turbocharger for passenger vehicles [J].
  Material Science and Engineering, 2002, A329~331: 582
- 3 Appel F, Paul J D H. Gamma Titanium Aluminide Alloys[M]. Wertheim(Germany): Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA, 2011, 469
- 4 Stephan S, Gerstl A, Kim Y W, et al. Atomic scale chemistry of  $\alpha_2/\gamma$ interfaces in a multi-component TiAl alloy [J]. Interface science. 2004(12): 303
- 5 Jung J Y, Park J K, Chun C H. Influence of Al content on cast

microstructures of Ti-Al intermetalic compounds [J]. intermetallics, 1999,7(9): 1033

- 6 骆晨,朱春雷,李海昭,等.铸造 TiAl 合金定向层片组织持久性能的 试验研究与分析[J].稀有金属,2012,36(5):700
- 7 Zhang J, Fe D, Zhong Z Y, et al. Intermetallics as substitutes for superalloys
  [J]. Acta Metallurgica Sinica(English Letters). 2005, 18(4): 463
- 8 李臻熙,齐立春,黄旭,等. Al 含量和冷速对 TiAl 合金全层片组织热稳定性的影响[J]. 航空材料学报,2006,26(3):66
- 9 许正芳,徐向俊,林均品,等.热处理对大尺寸铸态高铌 TiAl 合金组织中 S2 偏析的影响[J]. 航空材料学报,2007,27(3):28
- 10 Muellquer J, Oeheing M, Appel F, et al. Effects of Hf on the microstructure and mechanical properties of TiAl-based alloys [J]. Materials Science Forum, 2007, 539(8): 1501
- 朱春雷,李海昭,骆晨,等. 热等静压对铸造 Ti-47.5Al-2.5V-1.0Cr 合 金持久性能的影响[J]. 材料热处理学报, 2014, 35(3): 79
- 12 Appel F, Christoph U, Oehring M. Creep deformation in two phase titanium aluminide alloys [J]. Materials Science and Engineering, 2002, A329~A331: 780
- 13 Zhu H L, Seo D Y, Maruyama K, et al. Effect of initial microstructure on microstructural instability and creep resistance of XD TiAl alloys [J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2006, 37A: 3149
- 14 Chen X F, Reviere R D, Oliver B F, et al. The sitelocation of Zr atoms dissolved in TiAl[J]. Scripta METALLURGICA et Materia, 1992, 27: 45
- 15 黄宇阳,吴伟明,邓文,等.用正电子湮灭技术研究 Zr 和 Nb 在 TiAl 合金中的行为[J].中国有色金属学报,2000,10(6):796

## 

(上接第3页)

#### 5 结束语

a. 建立了基于普通 CCD 视觉的铝合金熔透自动控制系统,该系统软件硬件工作正常,功能齐全。

b. 提出了背面熔宽的图像处理算法,实现了背面 熔池图像的清晰采集和熔宽特征值的精确实时检测。

c. 设计了背面熔宽的模糊智能控制器,成功实现 了背面熔宽的实时控制,经过变熔宽预设值试验验 证,背面熔宽控制效果良好。

#### 参考文献

- 杨嘉佳,王克鸿,吴统立,等. 铝合金双丝脉冲 MIG 焊双向熔池同步 视觉传感及图像处理[J]. 机械工程学报,2014,50(12): 44~50
- 2 高进强,武传松,刘新峰. TIG 焊接熔透信息的提取[J]. 中国有色金属 学报,2002,12(1):20~24
- 3 闫志鸿,张广军,高洪明,等. P-GMAW 正面熔透特征量及视觉传感 方位[J]. 焊接学报,2006,27(8):47~50
- 4 张丽玲. 基于参数自调整模糊 PID 算法的弧焊过程熔透控制研究[J]. 热加工工艺, 2011, 40(3): 123~126
- 5 代克杰,王勤,赵丽,等.基于熔池背面图像的薄壁筒体熔透自整定 PID 控制系统[J].控制理论与应用,2011,28(3):395~399
- 6 双元卿,陈武柱,王康建,等.基于视觉传感的激光-MIG复合焊熔透 闭环控制[J].清华大学学报(自然科学版),2008,48(11):1891~1894