https://doi.org/10.12442/j.issn.1002-185X.20240070

电子束熔化成形Ti48Al2Cr2Nb合金热处理后等温转变 曲线及力学性能的研究

刘 凯,李忠文,高宇翔,杨东野,杨 琪

(上海工程技术大学 材料科学与工程学院,上海 201620)

摘 要:本实验以电子束熔化成形技术制备的Ti48Al2Cr2Nb(Ti4822)合金为研究对象,研究了合金在不同热处理工艺下微观 结构及力学性能的变化,并开展组织转变的动力学分析。结果表明EBM成形的Ti4822合金加热至1360 ℃后在1220~1280 ℃ 保温的过程中发生 *a*→*y*转变,随着保温温度的降低,转变速度逐渐升高,平衡态*y*组织的转变量从20.01%增加至53.32%; 随着保温时间由 5 min增加至180 min,转变速度先增加后降低。在*a*→*y*转变过程动力学关系可用 Avrami 方程*f* = 1-exp(-*kt*ⁿ)预测,其中*k*值在-1.94×10³~-21×10³变化,*n*在0.38~0.53 间变化。对1280 ℃保温不同时间合金的显微硬度进 行测试,保温 5 min的合金试样显微硬度高达506 HV_{0.1},随着保温时间增加,硬度也随之降低。

关键词: 电子束熔化成形; 热处理; Ti48Al2Cr2Nb合金

中图法分类号: TG166.5 文献标识码: A 文章编号: 1002-185X(2025)06-1521-06

1 引言

TiAl合金是一种以γ-TiAl金属间化合物为基体并含 有少量Ti₃Al等金属间化合物的金属材料,具有高熔点、 高比强度、高比模量、密度低的特点,尤其具有良好的高 温性能,工作温度可以达到600~800℃^[1-3],是替代镍基 高温合金的理想材料,目前己成功应用于航空发动机领 域,实现了发动机大幅减重^[4-5]。然而,TiAl合金兼具金 属间化合物硬而脆的特点,加工难度大。相比于传统加 工技术,激光选区熔化(SLM)和电子束熔化成形技术 (EBM)都为较成熟的增材制造技术^[6]。但相对于激光选 区熔化技术,电子束熔化成形技术由于在真空环境下进 行,可防止试样氧化,使用粉末径粒要求相对较低,通过 电子束扫描预热,降低了温度梯度,具有热应力低、成形 件质量好等优点,被认为是目前最适合TiAl合金成形的 增材制造技术^[7-9]。

目前,针对EBM加工的TiAl合金已有部分研究,在 EBM成形TiAl合金构件过程中,由于较快的冷却速度和 随后的循环热处理过程,片层晶团发生不同程度的退化 现象,伴以α板条分解、γ晶粒的形成和B2相析出等过 程,最终得到的原始组织与传统的铸锻合金组织明显不 同^[10-14]。γ-TiAl是一种金属间化合物,具有较高的脆性, 在增材制造过程中也很难实现完全致密,粉末粒径差异 及设备原因都有可能导致内部产生缺陷进而影响性

能^[15]。Juechter^[16]和 Wimler 等^[17]通过对 Ti45Al4NbC 合 金和TNM 合金加工工艺优化,使所生产的试样致密度大 于 99.5%。 Tang 等^[18] 研 究 了 EBM 成 形 Ti-45Al-7Nb-0.3W合金的工艺参数,发现当电子束束流为8mA时,成 形态合金存在层间结合不良的问题,许多区域并未连接, 呈长缝状,这些未连接区域的内部存在一些并未熔化的 颗粒。当合金的成分一定,材料的性能取决于其微观组 织,通过热处理,可以得到4种典型的TiAl合金组织:全 片层组织、近片层组织、双态组织及近y组织[19-20]。其中, 双态组织兼具强度与室温塑性,综合力学性能最优。通 过在两相区热处理,可以获得双态组织,其形成涉及α到 γ 的相变过程,当前针对EBM成形TiAl合金的相变过程 研究较少,对 $a \rightarrow y$ 转变开始的温度、转变起止时间、y转 变量与热处理温度的关系等尚缺乏系统的研究,导致相 关合金热处理工艺参数的准确确定和组织性能调控缺乏 依据。为获得组织均匀且力学性能优异的零件,有必要 对EBM成形的TiAl合金试样进行热处理研究,明确其热 处理工艺。

本试验以电子束熔化成形技术制备的Ti48Al2Cr2Nb (Ti4822)合金为研究对象,研究了合金在不同热处理工艺 下的微观结构及力学性能变化,并开展组织转变的动力学 分析,以期为完善EBM成形TiAl合金的热处理制度、推广 TiAl合金的应用提供一定的理论及数据参考。

收稿日期:2024-06-09

基金项目:上海市Ⅲ类高峰学科-材料科学与工程(高能束智能加工与绿色制造)

作者简介:刘 凯,男,1997年生,硕士生,上海工程技术大学材料科学与工程学院,上海 201620,E-mail:05110001@sues.edu.cn

实 验 2

本试验的加工原料为采用等离子旋转电极雾化法制 备的Ti4822合金粉末,粉末粒径为45~150 µm,流动性为 29.8 s/50 g,其成分见表1,将其置于GE公司生产的A2X 型电子束熔化成形设备内,并抽真空,利用电子束作为能 量源将基板加热至1080℃,然后对其进行选区熔化,加 工成 ϕ 12 mm×80 mm的圆柱形试棒,加工的主要参数 为:扫描速度100 mm/s、电子束束流12 mA,离焦电 流0mA,试棒轴向与水平方向垂直。

将加工的试棒沿径向切割成 ϕ 12 mm×10 mm的圆 柱形试块,并将其置于KSL-1700X型高温电阻炉中进行 热处理,热处理制度如表2所示。参考Ti-Al相图^[21](图 1),将试棒加热至1360℃,到温后快速冷却至两相区 (1280、1260、1240 和 1220 ℃)保温不同的时间(5~ 180 min)等温处理然后水冷至室温。

将热处理后的试样分别用 180#、400#、800#、

表1 Ti4822 粉末的化学成分 Table 1 Chemical composition of Ti4822 alloy powder (wt%) Тi Δ1 Nb Fe CN \cap Cr

				-		-		
33.6	2.61	4.85	0.037	0.017	0.009	0.015	Bal.	
								1

表2 EBM 成形 Ti4822 合金热处理制度

Table 2 Heat treatment protocol for the EBM-formed Ti4822 allov

No.	Heating	Holding	Holding time/	Type of	
	temperature/°	C temperature/°C	min	cooling	
1#~11#		1280	5 10 15 20		
12#~22#	12(0	1260	5,10,15,30,	Water-cooling	
23 [#] ~33 [#]	1300	1240	45,60,75,90,		
34#~44	ŧ	1220	120,150,180		

1491

1700

1500

1300

1100

900

700

0

Temperature/°C

1690 °C

βTi

1170

1200 °C

20

1000#、1500#砂纸打磨并用金刚石研磨膏抛成镜面,采 用体积比 5% HF+3% HNO,+92% H₂O 溶液腐蚀后,用 VHK-600K 超景深显微镜和 S-3400 型扫描电子显微镜 观察试样微观形貌,采用 Image-Pro Plus 软件对金相照 片中等轴,和片层组织的体积分数进行定量表征;采 用 X-pert 型 X 射线衍射仪进行物相分析, 以铜靶的 Kα 线作为X射线辐射光源,波长λ为0.154056 nm,采用 步进式扫描,步长0.02°,扫描范围为20°~90°;采用数 字显微硬度计测试试样热处理前后的硬度,载荷50 gf,保持时间15 s。

3 结果与讨论

3.1 物相分析

图2为EBM成形态Ti4822合金试样及1280℃保温不 同时间后水冷试样的XRD图谱。试样的衍射曲线中出现了 较强的y相(TiAl)衍射峰和a,相(Ti,Al)衍射峰,在1280℃保 温60 min的试样可观察到微弱的B2相衍射峰,说明热处理 前后的合金均以y相和a,相为主。与未热处理的试样相比,在 1280℃保温5分钟后水冷的试样 α,相衍射峰强度和数量显著 增加,而y相衍射峰强度相对减弱。这说明保温5min后水冷 试样的α相含量明显多于未处理试样。对比在1280℃保温 15、30和60min合金试样的衍射图谱可知,随保温时间的延 长,a,相衍射峰强度呈逐渐下降趋势,这表明相含量逐渐下 降。由Ti-Al相图(图1)可知,Ti4822合金加热至1360 ℃得 到的全为单相α相,在冷却至1315 ℃以下开始析出等轴状的 y相,继续冷却至1120℃,剩余的α相转变为共析的(y+a,)片 层组织。本试验在1280℃保温,随着保温时间的延长,先共 析的等轴y相含量逐渐增加,剩余的α相逐渐减少,导致α,相 含量降低。保温60min水冷的试样可检索到B2相衍射峰, 文献[22-23]介绍,B2相为高温β相的低温有序相,通常沿晶 界分布,其形成与Cr、Nb元素的不充分扩散有关。当保温时 间至120min时,B2相衍射峰消失,γ相含量稍多。



图1 Ti-Al合金相图 Fig.1 Phase diagram (a) and enlarged view (b) of the Ti-Al alloy^[21]

655

80

L

1456 °C

TiAl

TiAl

Al Contnet/at%

60

40

1d

APS



- 图2 EBM 成形态 Ti4822 合金试样及 1280 ℃保温不同时间后水冷 试样的 XRD 图谱
- Fig.2 XRD patterns of the EBM-formed Ti4822 alloy specimens and water-cooled specimens after holding at 1280 °C for different holding times

3.2 显微组织分析

图 3 为EBM 成形态 Ti4822 合金试样及 1280 ℃保温 不同时间后水冷试样的显微组织。如图 3a、3b 所示,未 处理合金试样由先共析的等轴 y 组织和共析的片层组织 (y+a₂)组成。对未处理试样的化学成分进行 EDS 测试, 其中 Al 元素的质量分数为 32.12%,转换为原子分数约为 46%, Ti、Cr 和 Nb 的质量分数分别为 59.96%、2.21% 和 5.71%。

经过热处理后,合金组织的形貌及含量发生明显改 变。由于经过1360℃的高温加热过程,晶粒发生了明显 的长大,导致先共析的γ组织和片层组织粗化,随着 1280℃保温时间的延长,等轴γ组织的体积分数逐渐增 加,由3.90%增加至20.01%(图3c~3j),且在120 min左右 接近于最大值,说明此时α→γ转变基本结束,这与XRD 结果大致相同。

Hernandez 等^[24]的研究指出,EBM过程中熔池的尺 寸、温度、状态均会影响Al元素的分布,在富Al区, a_2 相 会逐渐溶解,同时促进球形y相生长;在贫Al区, a_2 相容 易集中分布,并在y晶界产生钉扎作用,从而形成y相条 带。有研究^[25]指出TiAl合金B2相中Al元素的含量略低 于其理想成分,这表明 β 晶粒与 β -yTiAl合金成分相似。 y组织按照形成温度和形貌分为两种,一种是在y+a两相 区形成的先共析y组织,其以等轴晶粒的形态集中分布 于a相晶界处,如图3f所示。另一种y组织形成于 1120 ℃以下,与 a_2 以片层的形态交替排布。将片层组织 放大后发现,在每一条 a_2 片层的内部,均存在细小、弥散、 沿着与 a_2 片层长轴呈一定角度平行排列的条状结构,如 图3k所示,分析此过程如下:随冷却温度降低,片层组织 内的 a_2 片层的溶解度下降,处于过饱和状态,在其内部析 出y条状结构,由于此时的析出温度相对较低,y条状结 构的尺寸很细,且无法长大,这也与Lin^[26]的研究相符合。

图 4 为 EBM 成形态 Ti4822 合金试样水平截面的 TEM 图片,图中可以观察到尺寸稍大的y晶粒。在 EBM 熔化合金粉末的过程中,粉末经电子束熔化迅速液化又 凝固,产生大量的位错。如图 4a 所示y晶粒内部存在大 量的位错。图 4b 能观察到片层厚度在 150~240 nm 之间 的y片层组织。图 4c 为y相的电子衍射花样,主斑点为y 相的[ī 1 0]带轴衍射。

3.3 相变动力学研究

采用金相定量分析法并借助Image-Pro Plus软件,对 EBM成形的Ti4822合金在1220~1280 ℃保温5~180 min 得到的金相照片中等轴y组织的体积分数进行测量统 计,汇总的数据如图5所示:从图中可以看出,各温度下y 组织的转变量与时间的关系接近S型曲线,随着保温温 度的降低,y组织的转变速度逐渐升高,平衡态转变量逐 渐增加;随着保温时间的增加,y组织的转变速度先增加 后降低,在保温120 min 左右,转变接近平衡状态,先共 析y组织的体积分数变化很小或不再变化。

参考Ti-Al相图(图1b),根据杠杆定理,可以计算出 1220、1240、1260和1280℃平衡状态下等轴y组织的体 积分数分别为:49.1%、39.5%、28.9%和17.3%,本试验采 用金相法统计的最终转变量分别是53.32%、35.35%、 24.30%和20.01%,两者比较符合。

在两相区, $\alpha \rightarrow \gamma$ 转变可以参照扩散性脱溶相变的动 力学模型进行分析,影响相变速度的因素主要有Ti、Al 原子间的扩散速度和相变的驱动力大小,其中,随着转变 温度降低,Ti、Al原子间的扩散速度降低,由于等温温度 较高,对扩散速度的影响较小,当等温温度越低,相变驱 动力越大,因而 $\alpha \rightarrow \gamma$ 转变速率越快。该过程中转变量与 时间的关系可以用Avrami方程描述,其表达式为:

f = 1-exp(-ktⁿ) (1)
式中,f表示转变量,t表示转变时间,k为速率常数,n表示Avrami指数。

将上述不同温度下的转变量与时间的关系曲线更改 坐标系绘制,将f-t坐标系更改为 $lg[ln(\frac{1}{1-f})]-lgt$ 坐标,将曲线转换为直线,并进行拟合,得到的结果图6 所示。

由拟合结果可知,1220~1280 ℃等温对应的直线拟 合度*R*₂依次为0.96208、0.98164、0.99801和0.98433,整体 拟合度良好。将Avrami方程做适当变换,得到等式:

 $f = 1 - \exp\left(-2.06 \times 10^{-2} t^{0.38}\right) (1220 \text{ °C})$ (2)

 $f = 1 - \exp\left(-8.92 \times 10^{-3} t^{0.43}\right) (1240 \text{ °C}) \tag{3}$

 $f = 1 - \exp\left(-9.09 \times 10^{-3} t^{0.38}\right) (1260 \text{ °C}) \tag{4}$

 $f = 1 - \exp\left(-1.94 \times 10^{-3} t^{0.53}\right) (1280 \text{ °C})$ (5)

由图7可知,随着保温温度的降低,先共析y组织的转



图3 EBM成形态Ti4822合金试样及1280 ℃保温不同时间后水冷试样的显微组织

Fig.3 Microstructures of the EBM-formed Ti4822 alloy specimens and water-cooled specimens after holding at 1280 °C for different holding times: (a-b) as-built, (c-d) 1280 °C/5 min, (e-f) 1280 °C/30 min, (g) 1280 °C/60 min, (h) 1280 °C/120 min, (i) 1280 °C/150 min, (j) 1280 °C/180 min, and (k) magnification of the lamellar phase



图4 EBM成形态Ti4822合金的TEM照片及电子衍射花样 Fig.4 TEM images (a-b) and electron diffraction pattern (c) of EBM-formed Ti4822 alloy

变速度逐渐加快。在两相区,α→γ转变可以参照扩散型脱 溶相变的动力学模型进行分析。影响相变速度的因素主要 有溶质原子的扩散速度和相变的驱动力。溶质原子扩散速度的大小取决于Ti、AI原子本身及其所处体系的温度和压



图5 不同温度保温先共析y组织体积分数随时间的变化

Fig.5 Change in volume fraction of the first eutectic γ -phase with holding time



图 6 不同保温温度下动力学方程的拟合值与试验值 Fig.6 Fitting values and experimental values of kinetic equations at different holding temperatures





力。在等温过程中,温度是影响扩散速度的主要因素,本试验在 1220~1280 ℃的高温下进行,且等温温度差仅为 20 ℃,溶质原子扩散速度变化不大,故 $\alpha \rightarrow \gamma$ 转变速度主要 由相变驱动力决定。随着等温温度降低,过冷度增大,相变 驱动力增加,因而 $\alpha \rightarrow \gamma$ 转变速度加快。



- 图8 EBM成形态 Ti4822 合金试样及 1280 ℃保温不同时间后水冷 试样的显微硬度
- Fig.8 Microhardness of the EBM-formed Ti4822 alloy specimens and water-cooled specimens after holding at 1280 °C for different holding times

3.4 力学性能

图 8 为 EBM 成形态 Ti4822 合金试样及 1280 ℃ 保温 不同时间后水冷试样的显微硬度。EBM成形态合金的 显微硬度为257 HV。1,经过热处理,所有试样的显微硬度 均有显著提升,保温5min的试样显微硬度最高,为506HV。10 结合 XRD 衍射图谱可知,保温 5 min 的试样 a,相含量最 多。相对于y相,a2是一种硬度和脆性较高的相^[27],能够 起到第二相强化的效果。同时由于保温时间较短,片层 组织晶粒尺寸细小,起到细晶强化的效果,两种强化机制 共同作用,提高了试样的显微硬度。随着保温时间的延 长,先共析等轴,相逐渐增多,但是变化较为缓慢,而且 此时晶粒粗化并不明显,试样的显微硬度总体呈缓慢下 降趋势,但是变化不大。保温120 min,各相成分基本稳 定。继续延长保温时间,试样的显微硬度下降明显,保温 180 min的试样显微硬度为366 HV01。这是由于随保温 时间增加,片层组织持续生长,晶粒尺寸增大,其内部片 层粗化,晶界密度降低,晶界原子扩散的阻力减小,使得 试样显微硬度下降。

4 结 论

1) EBM 成形的 Ti4822 合金加热至 1360 ℃后在 1280 ℃保温的过程中发生α→γ转变,随着保温时间增加,γ 相含量逐渐增加,等轴γ组织的体积分数由 3.90% 增加至 20.01%,保温 120 min后,等轴γ组织的体积分数接近平衡 状态,此时α→γ转变基本结束,各相成分趋于稳定。

2)在*α*→y转变过程中,随着保温时间增加,转变速度先增加后降低。随着保温温度由1280℃降低至1220℃,转变速度逐渐升高,平衡态y组织的转变量从20.01%增加至53.32%。*α*→y转变过程动力学关系可用Avrami方程预测,其中*k*值在-1.94×10⁻³~-21×10⁻³变化,*n*在0.38~0.53间变化。

3)对1280 ℃保温不同时间后合金的显微硬度进行测试。保温5 min的合金试样显微硬度最高为506 HV_{0.1},随着保温时间的延长,合金的显微硬度逐渐下降,保温180 min 试样的显微硬度为366 HV_{0.1}。

参考文献 References

- Xu Runrun, Li Miaoquan, Zhao Yonghao. Journal of Alloys and Compounds[J], 2023, 932: 167611
- [2] Wu Junqin(吴军琴), Li Siying(李思颖), Wang Yupeng(王玉鹏) et al. Titanium(钛工业进展)[J], 2024, 41(1): 25
- [3] Duan Baohua, Yang Yuchen, He Shiyu et al. Journal of Alloys and Compounds[J], 2022, 909: 164811
- [4] Kumar L J, Krishnadas Nair C G. Advances in 3D Printing & Additive Manufacturing Technologies[M]. Singapore: Springer, 2017
- [5] Sinha A, Swain B, Behera A et al. Journal of Manufacturing and Materials Processing[J], 2022, 6(1): 16
- [6] Emiralioğlu A, Ünal R. Journal of Materials Science[J], 2022, 57(7): 4441
- [7] Chen Y, Yue H, Wang X et al. Materials Characterization[J], 2018, 142: 584
- [8] Biamino S, Penna A, Ackelid U et al. Intermetallics[J], 2011, 19(6): 776
- [9] Tang Huiping(汤慧萍), Li Huixia(李会霞), Che Qianying(车倩颖) et al. Precision Forming Engineering(精密成形工程)[J], 2022, 14(11): 30
- [10] Fang Xingchen(方星晨), Li Zhongwen(李忠文), Yu Zhishui(于 治水). Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与 工程)[J], 2022, 51(3): 1011
- [11] Schwerdtfeger J, Körner C. Intermetallics[J], 2014, 49: 29
- [12] Todai M, Nakano T, Liu T et al. Additive Manufacturing[J],

2017, 13: 61

- [13] Yue Hangyu, Peng Hui, Li Ruifeng et al. Materials Science and Engineering A[J], 2021, 803: 140473
- [14] Yue Hangyu, Liang Zhenquan, Zhang Feng et al. Materials Science and Engineering A[J], 2022, 859: 144224
- [15] Li Wei, Liu Jie, Zhou Yan et al. Journal of Alloys and Compounds[J], 2016, 688: 626
- [16] Juechter V, Franke M M, Merenda T et al. Additive Manufacturing[J], 2018, 22: 118
- [17] Wimler D, Lindemann J, Reith M et al. Intermetallics[J], 2021, 131: 107109
- [18] Tang H P, Yang G Y, Jia W P et al. Materials Science and Engineering A[J], 2015, 636: 103
- [19] Yang Guangyu, Jia Wenpeng, Zhao Pei et al. Rare Metal Materials and Engineering[J], 2016, 45(7): 1683
- [20] Yan Mengjie, Yang Fang, Zhang Hongtao et al. Journal of Alloys and Compounds[J], 2023, 942: 169058
- [21] Witusiewicz V T, Bondar A A, Hecht U et al. Journal of Alloys and Compounds[J], 2008, 465(1): 64
- [22] Tebaldo V, Faga M G. Journal of Materials Processing Technology[J], 2017, 244: 289
- [23] Yue Hangyu, Chen Yuyong, Wang Xiaopeng et al. Journal of Alloys and Compounds[J], 2018, 750: 617
- [24] Hernandez J, Murr L E, Gaytan S M et al. Metallography, Microstructure, and Analysis[J], 2012, 1(1): 14
- [25] Gussone J, Hagedorn Y C, Gherekhloo H et al. Intermetallics[J], 2015, 66: 133
- [26] Lin Bochao, Chen Wei, Yang Yang et al. Journal of Alloys and Compounds[J], 2020, 830: 154684
- [27] Li Wei, Li Ming, Yang Yi et al. Materials Science and Engineering A[J], 2018, 731: 209

Isothermal Transformation Curve and Mechanical Properties of Ti48Al2Cr2Nb Alloy Prepared by Electron Beam Melting after Heat Treatment

Liu Kai, Li Zhongwen, Gao Yuxiang, Yang Dongye, Yang Qi

(School of Materials Science and Engineering, Shanghai University of Engineering Science, Shanghai 201620, China)

Abstract: The Ti48Al2Cr2Nb(Ti4822) alloy specimens were processed by electron beam melting (EBM) technique and heat-treated. The microstructure and mechanical properties of the alloy were investigated by ultra-depth microscope, scanning electron microscope, X-ray diffractometer and microhardness tester. The kinetics of microstructure transformation was also analyzed. The EBM-formed Ti4822 alloy undergoes an $\alpha \rightarrow \gamma$ transition after heating to 1360 °C and holding at 1220–1280 °C. With the decrease in holding temperature, the transformation rate gradually increases, and the transformation of equiaxed γ phase increases from 20.01% to 53.32%. As the holding time increases from 5 min to 180 min, the transition rate first increases and then decreases. The kinetic relationship of the $\alpha \rightarrow \gamma$ transition could be predicted using the Avrami equation: $f = 1 - \exp(-kt^n)$, for which k varies from -1.94×10^{-3} to -21×10^{-3} and n varies from 0.38 to 0.53. The microhardness of alloys held at 1280 °C is tested for different times, and that of alloy specime held for 5 min reaches 506 HV_{0.1}.

Key words: electron beam melting; heat treatment; Ti48Al2Cr2Nb alloy

Corresponding author: Li Zhongwen, Ph. D., School of Materials Science and Engineering, Shanghai University of Engineering Science, Shanghai 201620, P. R. China, E-mail: lizw@sues.edu.cn