

行政院國家科學委員會專題研究計劃成果報告

Ti-35Al-10Nb 及 Ti-40Al-15Nb 鈦鋁介金屬合金的高溫性質及微觀結構

High Temperature Properties and Microstructure of Ti-35Al-10Nb
and Ti-40Al-15Nb Titanium Aluminide Intermetallic Alloys

計畫編號：NSC 89-2216-E-002-018

執行期限：88 年 8 月 1 日至 89 年 7 月 31 日

主持人：顧鈞豪 國立台灣大學材料科學與工程研究所 教授

計劃參與人員：盧怡州 楊錦添

國立台灣大學材料科學與工程研究所 研究生

中文摘要(關鍵詞：鈦鋁介金屬合金、高溫機械性質、流變應力異常)

本文主要探討 Ti-35Al-10Nb 及 Ti-40Al-15Nb 合金之顯微組織、機械性質及抗高溫氧化能力。經相鑑定可發現，Ti-35Al-10Nb 室溫的主要相組成為 $\alpha_2 + B2 + \omega$ 。高溫單相區為 β 相(或 $B2$ 相)，在 1200°C 左右析出第二相 α 相(或 α_2 相)，在 $750^\circ\text{C} \sim 800^\circ\text{C}$ 之間由 $B2$ 相析出 ω 相。Ti-40Al-15Nb 合金高溫單相區為 β (或 $B2$ 相)相，約在 1290°C 析出第二相 α 相(或 α_2 相)，第三析出的為 γ 相，在 $1140^\circ\text{C} \sim 1150^\circ\text{C}$ 之間析出，溫度再下降至約 $900^\circ\text{C} \sim 950^\circ\text{C}$ 時由 $B2$ 相再析出 ω 相。機械性質方面，發現 γ 相對於加工變形有負面的影響，即 γ 相使得合金延性降低，容易造成合金脆性破斷。Ti-40Al-15Nb 合金高溫拉伸有流變應力異常現象，在 800°C 有高強度的展現，最大強度達約 640MPa ，降伏強度也達 550MPa ，而這種高溫強化現象主要歸功於 Ti-40Al-15Nb 合金顯微組織中豐富的 γ 相存在。

英文摘要(關鍵詞：titanium aluminide alloys, intermetallics, high temperature mechanical properties, anomalous flow stress)

This research is to investigate the high temperature properties of titanium aluminide(TiAl-Nb) alloys. Two alloys, including Ti-35Al-10Nb and Ti-40Al-15Nb, have been studied to determine their phases and properties at elevated temperature.

In the aspect of phase identification, the experimental results indicate that the

main constituents of Ti-35Al-10Nb alloy at room temperature contain α_2 , B2 and ω . Single phase β exists above 1200°C , α phase (or α_2 phase) precipitates below 1200°C , and then ω phase precipitates between 750 and 800°C . The identified phase of Ti-40Al-15Nb alloy is different from literature, which showed the phases at 1200°C are γ and β . In this study it indicates that the phases of Ti-40Al-15Nb alloy at 1200°C are α and β . Above 1290°C β is the only phase in microstructure, and below 1290°C α phase precipitates; γ phase appears between 1150 and 1140°C , and ω phase is observed below 950°C .

In the study of mechanical properties at elevated temperature, it is found that γ is a very brittle phase which always leads titanium aluminide alloy to fracture. The tensile strength (640Mpa) of Ti-40Al-15Nb alloy at 800°C is extremely high. There is also an anomalous flow stress effect in the alloy. The yield strength is about 550MPa , and the superior effect is due to the exist of rich γ phase in microstructure.

1、前言

高溫材料需質輕且具優秀的高溫特性，一直是研究者的目標。超合金的應用雖已甚為廣泛，但比重太大是其缺點。鈦鋁介金屬因其密度低、並具高溫強度以及抗氧化、抗潛變等優異特性而廣受重視。然而低延展性和低破壞韌性卻使其應用範圍受限。近年來的研究發現，合金元素添加

可以提高延性，又藉熱機處理的方法亦可使機械性能獲得改良，因而使得介金屬合金具有較好的強度與韌性，成為最具潛力的高溫材料。鈦鋁介金屬合金在結構材料的運用上，依照成分的不同，大致上可分為兩類：一為 Ti_3Al 基合金，另一為 $TiAl$ 基合金。 Ti_3Al 基合金方面克服了室溫延性差及破壞韌性低的缺點已發展出了商用合金，而 $TiAl$ 基合金的參與實際應用之日也將可以預期。

由文獻高溫三元相圖⁽¹⁾，可以預測 $Ti-35Al-10Nb$ 合金的高溫(1000°C及 1200°C)相為 $\alpha+\beta$ 相，及 $Ti-40Al-15Nb$ 合金是 $\gamma+\beta$ 相，由此可探討不同相組成對高溫及室溫機械性能的影響。然而，由實驗的結果發現 $Ti-40Al-15Nb$ 合金的高溫相組成與文獻⁽¹⁾ 推測有所出入，因而需更深入探討合金高溫相的組成；而 $Ti-40Al-15Nb$ 合金也在高溫拉伸方面有重大的發現，呈現流應力異常現象。本研究先觀察高溫相變態，並澄清合金的高溫相組成，然後說明鈦鋁介金屬合金高溫機械性質，並比較不同合金成分之微觀結構對機械性能影響。

2、實驗方法

2.1 實驗流程圖

本實驗之流程圖如圖 2-1 所示。

2.2 實驗參數

本研究使用之合金是以非消耗性鎢極之氬氣保護真空電弧熔煉爐加以熔煉 (VAR)。其後為了使成份均勻及以便於做熱處理和拉伸試片乃採熱軋延方式加工 (Hot Rolling)。試片放置於高溫爐持溫一段時間，迅速取出做軋延處理，軋延完成後又放入爐中，週而復始直到所需要的加工量為止。嘗試各種不同之軋延條件，每個合金的最佳軋延方式如圖 2-2 之流程圖。二種合金都分成兩個階段軋延。中間為了避免裂痕的持續擴長，將試片以切邊或磨邊的方式加以處理，

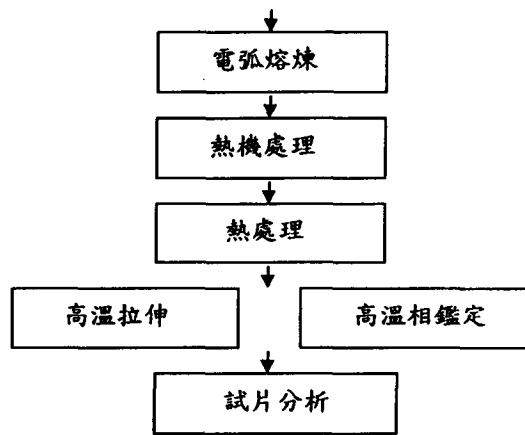
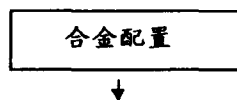


圖 2-1 實驗流程圖

最後持續軋延直到總軋延量達 40% 為止。為確保實驗結果的準確性，軋延後之試片先以石英封管的方式加以熱處理，在各個合金的高溫單相區做恆溫淬火，以電子微探分析成分作定量分析，如表 2-1 所示，確定成分無誤後，再進行實驗的工作。

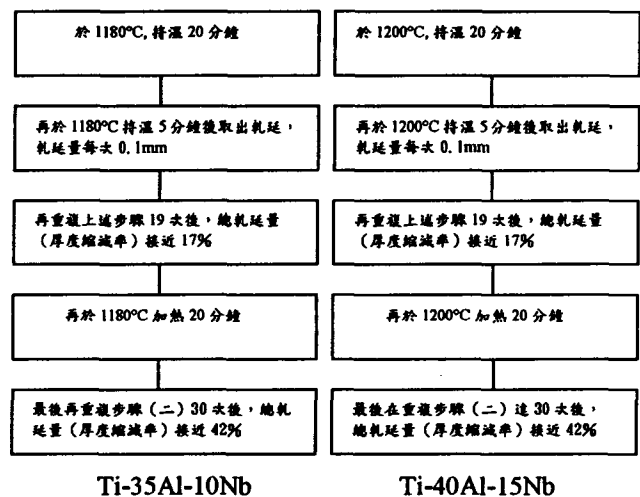


圖 2-2 軋延流程圖

表 2-1 各合金之元素成份分析

	Ti	Al	Nb	O*	N*
Ti-35Al-10Nb	Bal	335.27	99.89	1005ppm	46.5ppm
Ti-40Al-15Nb	Bal	440.17	114.74	884.8ppm	26.4ppm

*為重量百分比

2.3 材料測試與分析方法

高溫相鑑 (phase identification)

高溫相鑑定是以較小的試片置於石英管內，並放入少許的鈦片以吸收殘餘的氬

氣，先抽真空至 2×10^{-6} torr，再灌超高純度氬氣約 250 torr，後以氧乙炔焰封管。在各個溫度持溫一段時間，然後迅速取出淬水，同時打破石英管，以保持高溫相的組成，再以儀器分析之。

拉伸測試(tensile test)

軋延試片經過熱處理後，以線切割加工將試片加工成拉伸試片。升至待測溫度時持溫 5 分鐘，使試片均溫，始可測試。測試的溫度為室溫、 300°C 、 500°C 、 700°C 、 800°C 、 900°C 、 1000°C 以及 1150°C 等八個溫度。拉伸速率設定為 0.01mm/sec ，也就是開始的拉伸應變速率為 10^{-3}sec^{-1} 。

掃描式電子顯微鏡(SEM)觀察

光學顯微鏡觀察鈦鋁介金屬微觀組織， α_2 相與 B2 相呈現相同的對比不易區別，故以電子顯微鏡之背向散射方式呈像。使用的儀器為 JEOL JXA-8600SX 掃描式電子顯微鏡。操作過程中先以二次電子像聚焦，再轉換成背向散射電子像。其中各相的對比以其原子序大小呈現，B2 相最淺，其次為 α_2 ， γ 相顏色最深。其缺點是無法看出晶界的位置。室溫拉伸與高溫拉伸的破斷面觀察是以電子顯微鏡的二次電子像來觀察。觀察的儀器為 Philips 515 掃描式電子顯微鏡。高溫拉伸破斷面因為表面氧化之故所以表面需先鍍金。

X 光繞射儀(XRD)分析

本實驗的合金高溫相的鑑定除了以微觀金相觀察外，還有利用 X 光繞射作定性分析。

氧氮分析儀分析

本實驗設備係採用 LECO TC-136 782 - 200 NITROGEN / OXYGEN DETERMINATOR。操作電壓 230Volts，功率為 8050Watts，單位試片操作時間 30 秒。

電子微探儀(EPMA)分析

本實驗的定量成分分析使用的儀器為 JEOL JXA-9600SX 電子探針微分析儀。每個實驗數據皆是以測量 10 個位置成分之平均值。

3、實驗結果及討論

3.1 鈦鋁介金屬相鑑定

為了瞭解 Ti-35Al-10Nb、Ti-40Al-15Nb 兩合金相的組成與高溫相變態的行為，試片在熱機加工後，由高溫往低溫做了一系列相鑑定。相鑑定分析的方法主要有兩種：一種以電子顯微鏡的背向散射電子像方式觀察，另一種以 X 光繞射圖形判定。Ti-40Al-15Nb 合金實驗的結果如圖 3-1 背向散射電子像，圖 3-2X 光繞射圖形及而 ω 相由 X 光繞射鑑定圖來判定各相析出的順序與溫度。經整理如表 3-1 及表 3-2。由表 3-1. 可以看出 Ti-35Al-10Nb 合金的由高溫往低溫冷卻過程相析出的順序為：由高溫單相 β 相大約在 $1230^{\circ}\text{C} \sim 1200^{\circ}\text{C}$ 之間會析出第二相 α 相，接著 ω 相析出溫度介於 $750^{\circ}\text{C} \sim 800^{\circ}\text{C}$ 之間。在 Ti-40Al-15Nb 合金方面，由表 3-2 可以看出合金高溫單相

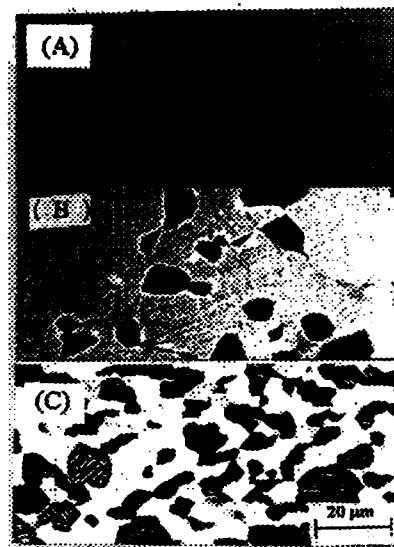


圖 3-1 Ti-40Al-15Nb 在(A)1350°C(B)1250°C(C)1100°C 恆溫淬火之背向散射電子像。

也為 β 相，在 $1300^{\circ}\text{C} \sim 1280^{\circ}\text{C}$ 間有第二相 α 相的析出，接著在 $1150^{\circ}\text{C} \sim 1140^{\circ}\text{C}$ 之間會有第三相 γ 相的析出，與文獻⁽¹⁾

Hellwig 等人之三元相圖指出在 1200°C 合金的相組成爲 $\gamma + \beta$ 雙相有所差異；最後由 X 光繞射鑑定出在 900°C 至 950°C 之持溫一段時間 B2 相會變態成 ω 相。

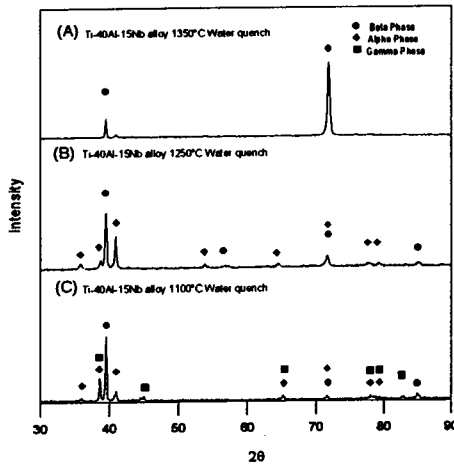


圖 3-2 Ti-40Al-15Nb 在(A)1350°C(B)1250°C(C)1100°C 恆溫淬火之 X 光繞射圖。

表 3-1 Ti-35Al-10Nb 合金的相鑑定

溫度	金相觀察	X 光繞射鑑定	備註
1350°C	B2 (or β)	B2 (or β)	
1300°C	B2	B2	
1250°C	B2	B2	
1230°C	B2	B2	
1200°C	B2	$\beta_2 + \alpha_2$ (or α)	先析出 α 相
1170°C	$B2 + \alpha_2$	$B2 + \alpha_2$	
1150°C	$B2 + \alpha_2$	$B2 + \alpha_2$	
1130°C	$B2 + \alpha_2$	$B2 + \alpha_2$	
1100°C	$B2 + \alpha_2$	$B2 + \alpha_2$	
1000°C	$B2 + \alpha_2$	$B2 + \alpha_2$	
750~800°C		$B2 + \alpha_2 + \omega$	ω 相出現

表 3-2 Ti-40Al-15Nb 合金的相鑑定

溫度	金相觀察	X 光繞射鑑定	備註
1350°C	B2 (or β)	B2 (or β)	
1330°C	B2	B2	
1300°C	B2	$B2 + \alpha_2$ (or α)	先析出 α 相
1290°C	B2	$B2 + \alpha_2$	
1280°C	$B2 + \alpha_2$	$B2 + \alpha_2$	
1250°C	$B2 + \alpha_2$	$B2 + \alpha_2$	
1200°C	$B2 + \alpha_2$	$B2 + \alpha_2$	析出 γ 相的溫度可能介於
1150°C	$B2 + \alpha_2$	$B2 + \alpha_2 + \gamma$	1150~1140°C
1140°C	$B2 + \alpha_2 + \gamma$	$B2 + \alpha_2 + \gamma$	
1130°C	$B2 + \alpha_2 + \gamma$	$B2 + \alpha_2 + \gamma$	
1100°C	$B2 + \alpha_2 + \gamma$	$B2 + \alpha_2 + \gamma$	
900~950°C		$B2 + \alpha_2 + \gamma + \omega$	約高於 900°C

知介金屬材料因其特殊的結構特性在較高的溫度時強度並不會隨之下降，這也稱為流應力異常現象 (anomalous flow strength)。由表 3-3 來看 Ti-35Al-10Nb 合金的室溫與高溫拉伸行為方面差強人意，雖在 500°C 下隨溫度升高而強度增強，但最高的拉伸強度也只有 350 MPa 左右，並不理想；Ti-40Al-10Nb 合金在 800°C 有非常明顯而突出的表現，由常溫隨溫度升高而具有高強度，最大的拉伸值可達 636Mpa，降伏強度也達 550Mpa 不僅展現了介金屬異於一般金屬的高溫特性，對於鈦鋁介金屬而言是非常重大的發現。圖 3-5 圖 3-6 及圖 3-7 分別為 Ti-40Al-15Nb 合金在 800°C、1000°C、1150°C 拉伸下試片微觀組織。在圖 3-3 中明顯看出 Ti-40Al-15Nb 合金在 800°C 有最大的拉伸降服強度，而 Ti-35Al-10Nb 合金卻無此高溫拉伸行為。細究兩者微觀組織，Ti-35Al-10Nb 合金無論在金相上或 X 光繞射之相鑑定都無明顯的 γ 相，而 Ti-40Al-15Nb 合金在兩相區熱處理空冷後基體析出細細 γ 相。由文獻⁽²⁾張永剛等人研究 Ti-52Al 合金主張 γ 相在 600°C 時主導的差排滑移系統會有所變化，而降伏點也隨溫度升高而上升，800°C 呈現最高的降伏強度，在文獻^{(3)、(4)}中由 Greenberg 等人提出當溫度提升，熱活化對於差排也有強化作用，由此可知 γ 相也存有溫度異常效應。而 Ti-40Al-15Nb 合金微觀組織中也存有豐富的 γ 相，由此兩合金的拉伸行為差異與微觀組織關係及文獻⁽²⁾⁽³⁾⁽⁴⁾佐證可以合理的解釋為何 Ti-40Al-15Nb 合金在 800°C 高溫時有高強度的表現；Ti-40Al-15Nb 合金在 900°C 以上強度隨溫度上升而下降，文獻⁽²⁾說明了 γ 相在 900°C 時差排 $1/2[110]$ 完全失去純螺旋差排特性而彎曲易動，導致強度下降，這也明確的解釋在圖 3-6 Ti-40Al-15Nb 合金在 1000°C 時合金之拉伸微觀金相可以看出 γ 相明顯地沿著拉伸方向變形。

Ti-40Al-15Nb 合金由拉伸延伸率曲線圖 3-3 及破斷面圖判定在 1000°C 還是呈現脆性破斷，只有升到 1150°C 伸長率迅速上升，與 Ti-35Al-10Nb 合金不同，這可能跟

3.2 鈦鋁介金屬的室溫與高溫拉伸測試

合金經熱處理後從室溫到高溫的拉伸結果如表 3-3 所示，圖 3-3 及圖 3-4 分別為拉伸的降伏強度及伸長量圖示。眾所周

γ 相的存在與否有關，由高溫相鑑定表 3-2 知道 Ti-40Al-15Nb 合金 γ 相析出溫度約在 1140°C~1150°C，當拉伸溫度達 1150°C 時 γ 相消失，當然伸長率大大的提高，且可以由圖 3-7 所示 γ 相並非與 1000°C 以下的拉伸微觀組織一樣分佈在基地上，而在 α_2 上重新析出，可以得到兩點證明：一、1150°C 的確是在 Ti-40Al-15Nb 合金的 γ 相析出溫度以上，二、對照拉伸伸長率曲線， γ 相對機械性質的伸長率有負面的影響 γ 相析出時卻是不利加工變形的，可以歸納成下列四點來說明：a、 γ 相滑移系統少，不利加工變形⁽⁵⁾；b、 γ 相之高溫擴散速率是三相中最低的⁽⁴⁾，雖有利於抗潛變性，但對高溫變形有負面影響；c、 γ 相析出與 α 、 β 相界面會增加，塑變行為更為複雜，也容易成為裂痕的起始地；d、TiAl(γ 相)晶體結構中電子雲分佈不均勻，造成強烈方向性的皮爾斯應力 (Peierls stress)，造成{010}、{110}等面之間的鍵節結合力較弱而使裂痕容易沿著這些晶面擴展⁽⁷⁾。這也對應熱軋延的軋延流程參數：合金熱機加工時為了增加加工延性，避開 γ 相的析出。

表 3-3 Ti-35Al-10Nb、Ti-40Al-15Nb 合金拉伸測試之強度與伸長量

	Ti-35Al-10Nb			Ti-40Al-15Nb		
	UTS (MPa)	YS (MPa)	Elongation (%)	UTS (MPa)	YS (MPa)	Elongation (%)
RT	286.00	145.23	0	275.20	140.76	0
300°C	347.25	173.22	0	409.35	205.30	0
500°C	350.69	185.32	1	395.70	204.34	0
700°C	300.23	162.30	5	415.12	207.50	1
800°C	308.77	154.80	8	636.57	551.40	2.5
900°C	230.31	155.92	10	456.43	426.87	7.5
1000°C	233.00	142.30	35	213.32	196.12	15
1150°C	228.2	115.60	75	143.82	126.18	67.5

4、結論

1. Ti-35Al-10Nb 室溫主要的相組成為 $\alpha_2 + B2 + \omega$ 。在高溫單相區為 β 相 (或 B2 相)，在 1200°C 左右析出第二相 α 相 (或 α_2 相)，在約 750°C~800°C 之間由 B2 相析出 ω 相。

2. Ti-40Al-15Nb 室溫主要的相組成為 $\alpha_2 + B2 + \gamma + \omega$ 。在高溫單相區為 β (或 B2 相) 相，約在 1290°C 析出第二相 α 相 (或 α_2 相)，在約 1140°C~1150°C 之間析出 γ ，溫度再下降至約 900°C~950°C 時由 B2 相會析出 ω 相。
3. 由室溫至高溫拉伸之測試結果及參考軋延參數發現 Ti-40Al-15Nb 合金中之 γ 相對於加工變形有負面的影響；即 γ 相使得合金延性降低，容易造成合金脆性破斷。
4. Ti-40Al-15Nb 在 800°C 有最高強度之異常現象，此現象應與微觀組織中豐富的 γ 相有關。

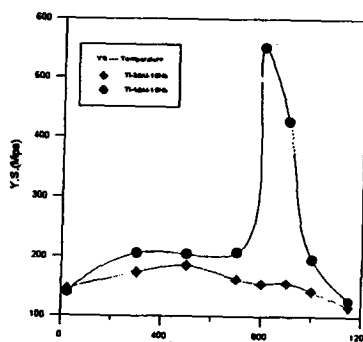


圖 3-3 Ti-35Al-10Nb、Ti-40Al-15Nb 合金高溫拉伸測試降伏強度。

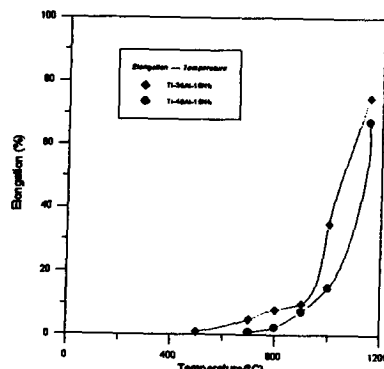


圖 3-4 Ti-35Al-10Nb、Ti-40Al-15Nb 合金高溫拉伸測試伸長率。

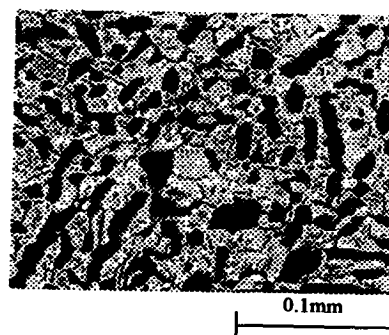


圖 3-5 Ti-40Al-15Nb 合金 800°C 下拉伸後，顯微組織之背向散射電子像觀察。

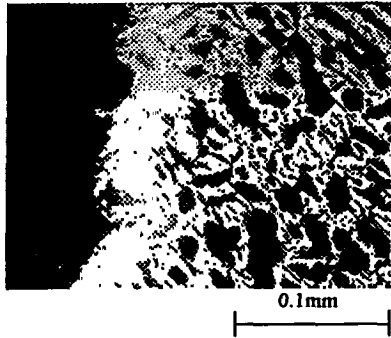


圖 3-6 Ti-40Al-15Nb 合金 1000°C 下拉伸後，顯微組織之背向散射電子像觀察。

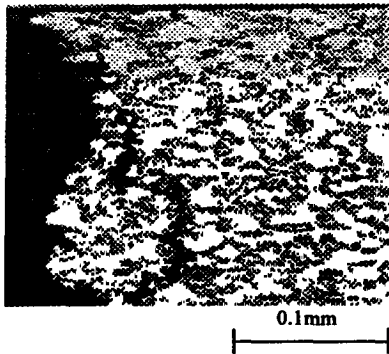


圖 3-7 Ti-40Al-15Nb 合金 1150°C 下拉伸後，顯微組織之背向散射電子像觀察。

感謝詞

此研究感謝國科會計畫編號 NSC 89-2216-E-002-018 資助，特此誌謝。

參考文獻

1. A. Hellwig, M. Palm and Inden, "Phase equilibria in the Al-Nb-Ti system at high temperatures", *Intermetallics*, Vol. 6 (1998) p.79.
2. 張永剛，徐強，陳昌麒，"金屬間化合物 — 全國首屆高溫結構金屬間化合物學術討論會論文集"，仲增墉，葉恒強主編，北京機械工業出版社，(1992) p.170。
3. B.A Greenberg, V.I. Anisimov, Yu. N. Gornostirev and G.G. Galuts, "Possible factors affecting the brittleness of the intermetallic compound TiAl II. Peierls Manyvalley relief", *Scripta Metall.*, 22 (1988) p.859.
4. B.A. Greenberg and Yu. N. Gorgostirev, "Possible factors affecting the brittleness of

the intermetallic compound TiAl I. Non-planar configurations.", *Scripta Metall.* 22(1988) p.853.

5. S.C. Huang and J.C. Chesnutt, in "Intermetallic Compounds", eds. by J.H. Westbrook and R.L. Fleischer, John Wiley & Sons Ltd (1994) p.74.
6. K. Ouchi, Y. Iijima and K. Hirano, in "Titanium '80 Science and Technology", eds. H. Kimura and O. Izumi, TMS-AIME, Warrendale, PA, (1980) p.559.
7. 蒲忠杰，蔡其菡，鄒敦敏，朱靜，仲增墉，"金屬間化合物 — 全國首屆高溫結構金屬間化合物學術討論會論文集"，仲增墉，葉恒強主編，北京機械工業出版社，(1992) p.199。