



Synthesis, Structures and Properties of Titanium Aluminides

Mr. Santirat Nansaarn M.Eng (Materials Technology)


A Dissertation Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Doctor of Philosophy (Materials Technology)
School of Energy, Environment and Materials
King Mongkut's University of Technology Thonburi
2012

Dissertation Committee

 Chairman of Dissertation Committee
(Lect. Ruangdaj Tongsri, Ph.D.)

 Member and Dissertation Advisor
(Asst. Prof. Panya Srichandr, Ph.D.)

 Member
(Asst. Prof. Siriporn Rojananan, Ph.D.)

 Member
(Lect. Julathep Kajornchaiyakul, Ph.D.)

Dissertation Title	Synthesis, Structures and Properties of Titanium Aluminides
Dissertation Credits	42
Candidate	Mr. Santirat Nansaarn
Dissertation Advisor	Asst. Prof. Dr. Panya Srichandr
Program	Doctor of Philosophy
Field of Study	Materials Technology
Division	Materials Technology
Faculty	School of Energy, Environment and Materials
B.E.	2555

Abstract

The research aim of this work was to synthesize and study the microstructures and properties of titanium aluminides. This work was divided into two parts. The first part developed a technique for the synthesis of titanium aluminides from pure titanium and aluminum ingot available locally. The titanium and aluminum were melted to obtain the starting alloy compositions of Ti-46 at.% Al and Ti-48 at.% Al. Additions of ternary and quaternary alloying elements, which included 4.0, 5.0, and 10.0 at.% Nb, 2.0 at.% Cr and 2.0 at.% Mo, were subsequently performed. All of the melting was performed in an arc melting furnace with a non-consumable tungsten electrode under high purity argon (99.995%) atmosphere. The as-cast microstructure, the crystal structure and the microhardness were examined. The second part of this work focused on the effects of alloying elements, heat treatment process (solution treatment) and various cooling rates (cooled by water, oil, air and furnace cooled) on properties, microstructures, crystal structure, and phase orientation.

The results of the first part indicated that local raw materials could be used to synthesize titanium aluminides. A smaller quantity of Al resulted in a reduced grain size in the alloys, which is a primarily lamellar γ -TiAl phase. The duplex lamellar structure, γ -TiAl + α_2 -Ti₃Al were observed in the microstructures when sufficiently high amounts of the Nb addition were added. The higher microhardness values were observed in the alloys with smaller quantities of Al and Nb addition.

The effects of alloying elements, heat treatment process, and various cooling rates on structures were as follows: a lamellar structure consisting of γ and α_2 phases with a small amount of the β phase was distributed along the grain boundaries after the solution treatment in alloy with the Mo addition. The lamellar duplex phase (γ -TiAl + α_2 -Ti₃Al) was found to be fairly uniformly distributed throughout the matrix for the alloys cooled in air and in the furnace. A massive- γ transformation from α -phase was observed for the alloys that were cooled by water or oil quenching. The massive- γ phase indicated that the transformation started at the grain boundary of the α/α parent phase. Detailed observations of the orientation relationship, made with Kikuchi patterns and pole figures, revealed that the massive- γ transformation structure and the α_2 matrix had an orientation relationship in accordance with that of the γ -lamellar and parent α matrix. Finally, ternary alloys with Mo or Cr that were cooled in air, oil, and water exhibited the higher values of microhardness.

Keyword: Titanium Aluminides/Titanium Alloys/Intermetallics/High Temperature

Material/Massive Transformation

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การสังเคราะห์ โครงสร้างและสมบัติของไทเทเนียมอะลูมิเนียม
หน่วยกิต	42
ผู้เขียน	นายสันติรัฐ นันสะอาจ
อาจารย์ที่ปรึกษา	ผศ. ดร.ปัญญา ศรีจันทร์
หลักสูตร	ปรัชญาดุษฎีบัณฑิต
สาขาวิชา	เทคโนโลยีวัสดุ
สายวิชา	เทคโนโลยีวัสดุ
คณะ	พลังงานสิ่งแวดล้อมและวัสดุ
พ.ศ.	2555

บทคัดย่อ

วิทยานิพนธ์นี้มีวัตถุประสงค์เพื่อสังเคราะห์ไทเทเนียมอะลูมิเนียมและเพื่อศึกษาโครงสร้างจุลภาคและสมบัติของไทเทเนียมอะลูมิเนียม งานวิจัยนี้ประกอบด้วย 2 ส่วน ส่วนแรกเป็นการศึกษาวิธีการสังเคราะห์ไทเทเนียมอะลูมิเนียมจากวัตถุดิบภายในประเทศให้มีส่วนประกอบของเศษโลหะไทเทเนียมและ อินกอตอลูมิเนียมบริสุทธิ์ให้ได้ส่วนผสม Ti-46Al (ร้อยละโดยอะตอม) และ Ti-48Al (ร้อยละโดยอะตอม) เพื่อเป็นวัสดุตั้งต้น จากนั้นจึงมีการเติมธาตุผสมอื่นๆ ได้แก่ ธาตุไนโอเบียม 4.0 5.0 และ 10.0 (ร้อยละโดยอะตอม) ธาตุโมลิบดีนัม 2.0 (ร้อยละโดยอะตอม) และธาตุโครเมียม 2.0 (ร้อยละโดยอะตอม) การผลิตวัสดุตั้งต้นและการเติมธาตุผสมดำเนินการโดยการหลอมด้วยระบบการอาร์คโดยใช้ทั้งสแตนเลสและไทเทเนียมไม่สิ้นเปลืองภายใต้การปกคลุมด้วยก๊าซอาร์กอนบริสุทธิ์ (99.995%) จากนั้นจึงศึกษาโครงสร้างจุลภาค โครงสร้างผลึกและสมบัติด้านความแข็งแรงของไทเทเนียมอะลูมิเนียมที่ผลิตได้ งานวิจัยส่วนที่สองเป็นการศึกษาอิทธิพลของธาตุผสมต่อโครงสร้างจุลภาค และผลกระทบของกรรมวิธีทางความร้อนและอัตราการเย็นตัวที่แตกต่างกัน ได้แก่ น้ำ น้ำมัน อากาศและเตา ต่อลักษณะของเฟส โครงสร้างจุลภาค โครงสร้างผลึกและการวางตัวของเฟสในไทเทเนียมอะลูมิเนียม

จากผลการทดลองพบว่า สามารถสังเคราะห์ไทเทเนียมอะลูมิเนียมจากวัตถุดิบภายในประเทศ เมื่อวิเคราะห์โครงสร้างพบว่าโลหะที่มีปริมาณอลูมิเนียมน้อยจะได้เกรนขนาดเล็กกว่าโลหะที่มีส่วนผสมของอลูมิเนียมมาก โครงสร้างที่ได้เบื้องต้นประกอบด้วย γ -TiAl เป็นส่วนใหญ่ ซึ่งมีลักษณะเป็นแบบ lamellar เมื่อเติมธาตุ Nb พบว่าโลหะมีโครงสร้างเป็นลักษณะ duplex lamellar ซึ่งประกอบด้วยเฟส γ -

TiAl + α_2 -Ti₃Al นอกจากนั้นยังพบว่าเมื่อเติมธาตุ Nb ในโลหะที่มีปริมาณอลูมิเนียมน้อยจะให้ความแข็งแรงสูงขึ้น

เมื่อศึกษาผลกระทบของธาตุผสม กรรมวิธีทางความร้อนและอัตราการเย็นตัว พบว่าการทำ Solution treatment ส่งผลต่อการเกิดเฟส β และพบว่าในโลหะที่เติม Mo เมื่อทำให้เย็นตัวผ่านอากาศและในเตาโลหะมีโครงสร้างลักษณะ lamellar กระจายตัวอยู่ทั่วไป โครงสร้างดังกล่าวประกอบด้วยเฟส γ -TiAl + α_2 -Ti₃Al ส่วนโลหะที่ทำให้เย็นตัวในน้ำมันและน้ำจะพบโครงสร้างลักษณะ massive- γ ก่อตัวที่ขอบเกรนของโครงสร้างพื้น α/α เมื่อวิเคราะห์ Kikuchi patterns และ pole figures จะพบว่าโครงสร้าง massive- γ และ α_2 -matrix จะมีความสัมพันธ์ด้านการวางตัวสอดคล้องกับโครงสร้างของ γ -lamellar และโครงสร้างพื้น α นอกจากนั้นยังพบว่าโลหะที่เติมธาตุผสม Cr หรือ Mo เป็นธาตุลำดับ 3 และเย็นตัวใน อากาศ น้ำมันและน้ำมีค่าความแข็งแรงเพิ่มขึ้น

คำสำคัญ : ไทเทเนียมอะลูมิเนียมไนต์/ไทเทเนียมผสม/สารประกอบอินเตอร์เมทัลลิก/วัสดุทนอุณหภูมิสูง/การเปลี่ยนเฟสแบบแมสสกีฟ

ACKNOWLEDGEMENTS

I would like to express my sincere gratitude and appreciation to my supervisor, Dr. Panya Srichandr, for his expert guidance and mentorship, and his encouragement and support. His helpful comments and criticism have been always enlightening and inspiring.

I also acknowledge the financial support I have received during this investigation from the Department of Production Technology Education, King Mongkut's University of Technology Thonburi.

I am grateful to many members of Department of Metallurgical Engineering, Chulalongkorn University, Department of Materials Engineering, Kasetsart University, National Metal and Materials Technology Center, and Department of Production Technology Education, King Mongkut's University of Technology Thonburi for their assistance with practical work throughout this study.

My deep gratitude to my family: my mother Rujee, my wife Supreeya and my son Kittanut for their continuing support and patience during this study.

CONTENTS

	PAGE
ENGLISH ABSTRACT	ii
THAI ABSTRACT	v
ACKNOWLEDGEMENTS	vii
CONTENTS	viii
LIST OF TABLES	xi
LIST OF FIGURES	xii
 CHAPTER	
1. INTRODUCTION	1
1.1 Background and Rationale	1
1.2 Objectives of the Study	3
1.3 Scope of the Work	4
1.3.1 Chemical compositions	4
1.3.2 Heat treatments and cooling rate	4
1.3.3 Property and structures	4
2. LITERATURE REVIEW	5
2.1 The titanium aluminides	5
2.1.1 Introduction	5
2.1.2 Crystal structures of titanium aluminides	6
2.1.2 Microstructures of titanium aluminides	11
2.2 Gamma titanium aluminides (γ -TiAl)	12
2.2.1 General properties	12
2.2.2 Constitution of γ -titanium aluminides alloys	13

	PAGE
2.3 Phase transformation in γ -TiAl alloys	25
2.3.1 Solidification microstructures	25
2.3.2 Solid state transformation	30
2.3.3 Massive transformation	35
2.4 Effect of alloying elements	43
3. EXPERIMENTAL PROCEDURE	48
3.1 Introduction	48
3.2 Synthesis of titanium aluminides	49
3.2.1 Materials	49
3.2.2 Charge calculation	52
3.2.3 Melting method	52
3.3 Heat treatment process	53
3.4 Macrostructure and microstructure observation	54
3.4.1 Sample preparation for microstructure analyses	54
3.4.2 SEM and EBSD analyses	55
3.4.3 X-ray Diffraction	55
3.5 Microhardness test	55
4. RESULTS	56
4.1 Ti-46Al and Ti-48Al alloys	56
4.11 As-cast macrostructure and microstructure	56
4.12 X-ray diffraction results	61
4.13 Microhardness results	64
4.2 Solution-treated structures	65

	PAGE
4.3 Heat treatment structures	67
4.3.1 Furnace-cooled treatment	67
4.3.2 Air-cooled microstructures	69
4.3.3 Oil-quenched microstructures	71
4.3.4 Water-quenched microstructures	73
4.4 Electron Back-Scatter Diffraction analysis results	77
4.5 Microhardness results	81
5. DISCUSSION AND RECOMMENDATIONS	84
5.1 The as-cast structures	84
5.2 The solution-treated microstructures	85
5.3 Intermediate and slow-cooled microstructures	86
5.4 Rapid-cooled microstructures	88
5.5 EBSD analyses	79
5.6 Microhardness	91
5.7 Future work	92
6. CONCLUSIONS	93
REFERENCES	95
APPENDIX	105
PUBLICATION ARISING FROM THE DISSERTATION	
CURRICULUM VITAE	139

LIST OF TABLES

TABLE	PAGE
2.1 A Comparison of the properties of aluminides and nickel-based titanium alloys	6
2.2 Phase designations in isothermal section of the Ti-Al-Nb system at 700°C	22
2.3 Phase designations in vertical sections close to the Al-Ti side of Al-Nb-Ti system phase diagram	23
3.1 Chemical composition of Nb 99.80% purity	51
3.2 Chemical composition of Mo 99.95% purity	51
3.3 Chemical composition of Al 99.80% purity	51
3.4 Chemical composition of Ti 99.00% purity	51
3.5 Charge calculation	53
3.6 Chemical compositions of experimental alloys	54
4.1 Dendrite sizes of experimental alloys	57

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
2.1 Crystal structures of the four model phases Ti, Ti ₃ Al, TiAl and TiAl ₃ in the Ti-Al system	7
2.2 Ti–Al phase diagram	8
2.3 Ti-Al system according to the current assessment	8
2.4 A Section of the binary Ti-Al phase diagram according to the assessment of Schuster and Palm	9
2.5 A Section of the binary Ti-Al phase diagram according to the assessment of Schuster and Palm	9
2.6 Ti-Al systems according to the present thermodynamic description	10
2.7 A section of the Ti–Al phase diagram	11
2.8 Microstructures of forged Ti–47Al–1V–1Cr–2.5Nb two-phase γ alloy after the following heat treatments	12
2.9 The constitution of Ti-Al-alloys	16
2.10 The Crystal structures of binary titanium aluminides phases	17
2.11 Position of the $\alpha+\beta+\gamma$ three-phase triangles at 1200°C in the Ti–Al–X ternary systems	19
2.12 Phase equilibria in the Ti–Al base ternary systems	20
2.13 Phase equilibria in the Ti–Al base ternary systems	21
2.14 Calculated isothermal section of the Ti-Al-Nb system at 700°C according to the most recent thermodynamic re-evaluation	21
2.15 Calculated vertical sections close to the Al-Ti side of Al-Nb-Ti system	22
2.16 A section of the calculated binary Ti-Al phase diagram according to the thermodynamic evaluation	27

FIGURE (Cont.)	PAGE
2.17 Orientation relationships between the six orientational variants in γ -TiAl	29
2.18 Atomic configuration of the {110} planes, showing the three types of interfaces in the $L1_0$ structure.	30
2.19 A schematic representation of the formation sequence of the γ lamellae	32
2.20 Schematic illustrations showing the effect of grain size on the CCT curves and regimes of TiAl-based alloys	33
2.21 Jominy curves showing the relationship between nominal cooling rates and the fractions of the various microstructures observed along the length of these samples	34
2.22 A schematic representation of the possible development mechanisms of various structures generated during heat treatment of the ($\alpha_2 + \gamma$) TiAl-based alloy from the high-temperature α domain	37
2.23 Optical micrograph of (a) γ_{f-gb} and (b) γ_{f-int} structures	42
3.1 Starting materials in this research	50
3.2 Water-cooled copper hearth of Arc melting water-cooled furnace	52
3.3 High-temperature heat treatment furnace	52
3.4 Schematic chart of heat treatment process	55
4.1 The button-shaped specimens	58
4.2 Optical micrographs of the top surface	59
4.3 Partially melted arc-melt ingots	60
4.4 As-cast microstructures of the Ti-Al and Ti-Al-Nb alloys	61
4.5 XRD pattern of Ti-46Al	62
4.6 XRD pattern of Ti-46Al-5Nb	63

FIGURE (Cont.)	PAGE
4.7 XRD pattern of Ti-46Al-10Nb	63
4.8 XRD pattern of Ti-48Al	64
4.9 XRD pattern of Ti-48Al-5Nb	64
4.10 XRD pattern of Ti-48Al-10Nb	65
4.11 Microhardness test results of the alloys	65
4.12 X-ray diffraction patterns of the alloys after solution treatment	66
4.13 Microstructures of solution-treated alloys	67
4.14 BSE images showing β -phase in the four alloys	68
4.15 X-ray diffraction patterns of furnace cooled alloys	69
4.16 Microstructures of furnace cooled alloys	70
4.17 X-ray diffraction patterns of the alloys prepared from the air cooled condition	71
4.18 Microstructures of the air cooled specimens	72
4.19 X-ray diffraction patterns of the alloys prepared from the oil quenched condition	73
4.20 Microstructures of the oil quenched alloys	74
4.21 X-ray diffraction patterns of the alloys in the water quenched condition	75
4.22 Microstructures of water quenched alloys	76
4.23 EDS results for chemical composition analysis	77
4.24 Micrographs and diffraction patterns from a sample of Ti-46Al-4Nb-2Mo, which was oil quenched from 1,350°C	79
4.25 Micrographs and diffraction patterns from a sample of Ti-46Al-4Nb-2Cr, which was oil quenched from 1,350°C	80

FIGURE (Cont.)	PAGE
4.26 Micrographs and diffraction patterns from a sample of Ti-46Al-4Nb-2Mo, which was water quenched from 1,350°C	81
4.27 Micrographs and diffraction patterns from a sample of Ti-46Al-4Nb-2Cr, which was water quenched from 1,350°C	82
4.28 Variation of the microhardness of TiAl alloy samples with different treatment conditions	84