

TiAl基合金组织热稳定性和演化 机制及对力学性能的影响*

胡 锐,王旭阳,杨劭人,傅恒志

(西北工业大学凝固技术国家重点实验室,西安 710072)

[摘要] TiAl 基合金由于其优异的综合高温力学及物理性能,成为航空航天轻质高温结构的重要备选材料,其目标使用温度范围在 650~1000℃。TiAl 基合金组织在高温长时服役条件下的稳定程度及演化对其力学性能有重要的影响,因此 TiAl 基合金组织及性能的热稳定性长期以来一直备受关注。介绍了 TiAl 基合金热稳定性研究内涵,对 TiAl 基合金在高温条件下的组织演化、相转变现象及机理进行了讨论和分析,包括 α_2/γ 片层团的不连续粗化、 γ 板条的连续粗化、 α_2 相的分解以及 B2 (ω) 相的变化。归纳总结了主要影响因素(合金元素、温度、时间、热载荷)对 TiAl 合金显微组织和力学性能热稳定的影响规律及机制。最后对 TiAl 合金热稳定性的研究方向进行了总结和展望。

关键词: TiAl 金属间化合物;显微组织;热稳定性;力学性能

DOI:10.16080/j.issn1671-833x.2017.23/24.030



胡 锐

教授、博士生导师,主要从事高温合金、金属间化合物等方向的研究。主持参与了国家自然科学基金、总装预先重点基金、中国航空科学基金、科技部“973”、科技部“863”等多个项目。

* 基金项目: 国家自然科学基金项目(51774238, 51401168)。

TiAl 基金属间化合物具有低密度、高熔点、高弹性模量以及高温下抗蠕变、抗氧化能力好等优点^[1],使其成为极具发展潜力的轻质耐热结构材料,近 20 年来受到密切关注,被认为是 650~1000℃ 温度范围内替代高温合金的唯一候选材料。目前, TiAl 合金已经在波音 787 低压涡轮叶片、汽车增压器叶轮、排气阀上应用了近 10 年,显著提升了动力装置的性能^[2-4]。

作为高温结构材料, TiAl 基合金在服役过程中长时间暴露在复杂高温环境中。由于 TiAl 合金应用在安全性、稳定性要求非常高的装备中,这要求其组织及力学性能在服役状态下(高温、应力)表现非常稳定,由此来确保构件工作的稳定性和安全性。研究表明, TiAl 合金在高温长期热暴露状态下其显微组织结构和相组成会发生明显变化^[5],包

括片层的连续粗化、不连续粗化和形成等轴晶粒。相转变主要包括 α_2 板条分解^[6-7](垂直分解和平行分解)和 B2 相转变^[8-9]($B2 \rightarrow \omega$ 和 $B2 \rightarrow \gamma$)。而合金显微组织变化会直接影响到其力学性能,例如, 47Al-2Nb-2Mn/0.8%TiB₂ (体积分数)和 Ti-45Al 合金硬度在片层间距粗化后降低^[10],细小的 D88- ω 颗粒在 B8₂- ω /B2 基体上析出使位错运动受阻,导致断裂延伸率剧烈下降^[11]。

需要注意的是, TiAl 合金在高温下组织结构演化行为受合金成分、组织、温度、时间等因素影响,比如 Nb、W 等低扩散强化元素的加入会抑制片层组织粗化,而高温、长时热暴露会促进 TiAl 相组织转变^[12]。从本质上看,一方面是转变前后的热力学关系决定了组织结构在高温下是否稳定,另一方面是动力学决定了转变过程的进行速率和程度,而此方面的研

究尚有待深入。另外更重要的是, TiAl 合金在服役过程中, 不仅处于较高的温度环境, 还需承受复杂的热载荷^[13-14] 以及由于各个相的热膨胀系数不同所带来的热应力和外应力的共同作用^[15]。

本文从组织结构转变类型、热稳定影响因素、力学性能变化 3 个方面讨论分析了 TiAl 基合金的热稳定性研究, 同时结合应用需求, 探讨了当前研究中存在的一些问题, 进而对今后工作进行了展望。

TiAl 合金组织结构热稳定及转变

1 α_2/γ 片层团的不连续粗化

TiAl 合金在等温热暴露或者在 1000℃ 以下热循环, 原始组织中部分层片间距较小的片层团会由片层间距较大的片层团代替^[16-17], 片层团内部和边界处都能够成为粗化的起始位置, 这种 α_2/γ 片层粗化且片层团边界迁移的粗化现象, 称为不连续粗化^[18]。TiAl 合金在高温下通常会发生 3 种不同形式的不连续粗化: I 型不连续粗化, 粗化片层团的层片方向与原片层团方向垂直或大致垂直; II 型不连续粗化, 粗化位置在原始片层团的边界处, 与一侧原始片层团的板条方向平行, 与另一侧却呈大致垂直排列; III 型不连续粗化, 生成的片层团中的层片弯曲且与相邻的原始片层团无明显位相关系, 如图 1 所示。

Fang 等^[19] 对 Ti-45Al-8.5Nb-(W, B, Y) 合金在空气介质下进行了热循环处理(室温到 900℃), 当热循环达到 1000 次时出现了 I 型和 II 型两种不同方式的不连续粗化, 由于热循环的温度区间较窄, 驱动力小, 未出现 III 型不连续粗化。彭超群等^[20] 在研究 Ti-33Al-3Cr 合金快速加热热循环处理(加热速率: 25~320℃/s; 保温温度: 1310~1340℃) 时显微组织的变化时发现, 连续加热时相转变开始温度高于相应的等温转变开始温

度。由于 TiAl 合金受热加工历史影响, 溶质含量可能处于过饱和态, 不连续粗化的驱动力除了来源于界面能的降低, 还跟化学驱动力有关。早期实验也证明了 TiAl 合金中不连续粗化的驱动力包括界面能和化学能的变化^[21]。其次, 应力的作用也可能影响到不连续粗化的产生。单位体积吉布斯能的变化可表示为^[22]:

$$\Delta G_{DC} = \Delta G_{DC}^c + \Delta G_{DC}^s + \Delta G_{DC}^e \quad (1)$$

$$\Delta G_{DC}^s = 2\gamma V_m \left(\frac{1}{\lambda_{DC}} - \frac{1}{\lambda_p} \right) + \Delta G_B \quad (2)$$

式中, ΔG_{DC}^c 、 ΔG_{DC}^s 、 ΔG_{DC}^e 分别表示吉布斯化学能、表面能、应变能的变化; λ_{DC} 、 λ_p 分别表示粗化后的层片间距和初始片层的层片间距; λ_p 表示摩尔体积; ΔG_B 表示不连续粗化片层团与原始片层团之间的界面能变化。

TiAl 合金在热暴露前后各相的 Ti、Al 和添加元素的含量会发生变化^[9], 当合金中相成分越偏离平衡相成分, 由吉布斯化学能提供的不连续粗化驱动力越大。由式(2)可知不连续粗化前后层片间距相差越大, 表面能变化提供的驱动力越大, 不连续粗化越易发生。李臻熙等^[23] 在 1150℃ 对不同片层厚度的 Ti-48Al 合金组织退火 4h 证实了这一点。TiAl 合金片层的不连续粗化在热循环条件下较易发生, 一般认为, TiAl

合金片层不连续粗化的主要驱动力是吉布斯化学能和界面能的变化, 或是两者共同作用, 而应变能对不连续粗化的驱动力影响较小^[22]。

2 γ 板条的连续粗化

对 TiAl 合金进行长时间时效处理后, 合金片层团除了会形成不连续粗化片层团外, γ 板条厚度也会随热暴露时间增加而增大, 导致层片间距增加, 这种片层团边界不迁移、只是相界面迁移的现象称为 γ 板条的连续粗化。Ramanujan 等^[24] 对 Ti-47Al 在 1000℃ 热暴露 168h 后发现, 平均层片间距由 400nm 增加到了 800~1950nm。曹春晓等^[25] 研究了 Ti-48Al 合金连续粗化的机制, 在 1150℃ 进行 4h 时效处理后, 经 TEM 分析发现 α_2/γ 板条界面上存在多种类型缺陷, 如图 2 所示, 包括界面台阶、中断的片层、弯曲的界面、 γ 片层中的有序畴界。这些界面上的缺陷能改变两侧片层之间热力学平衡状态, 使片层组织处于不稳定状态, 往往成为连续粗化的起始位置。根据 Gibbs-Thomson 效应^[26], 界面缺陷会使两侧固相中溶质的溶解度产生差别, 导致缺陷附近溶质原子扩散, 使界面缺陷发生迁移并导致片层粗化。

TiAl 片层组织中的 γ/γ 和 γ/α_2 片层界面为共格或半共格界面,

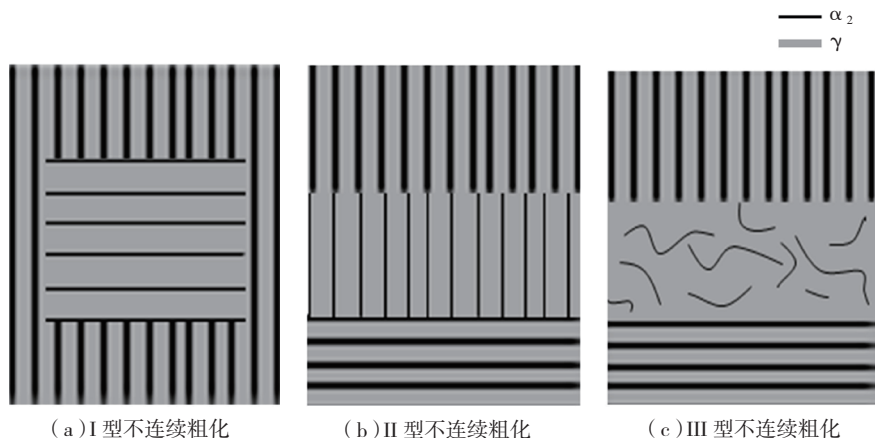


图1 TiAl合金热暴露过程中发生的3种不连续粗化示意图

Fig.1 Three types of discontinuous coarsening in TiAl alloys during thermal exposure

能量低。界面较为平直,根据上述 Gibbs-Thomson 效应,引起连续粗化的驱动力小,这种情况下通常会发生不连续粗化。但是片层界面缺陷的存在,高温时由于原子扩散加剧,由热力学决定的相平衡过程可通过界面缺陷迁移,促使片层产生连续粗化现象。 γ 板条的连续粗化是热暴露过程中 TiAl 合金片层团主要粗化的方式,片层团中 α_2/γ 相界面存在的缺陷(台阶、中断的片层、弯曲的界面、有序畴界)是这种现象发生的直接原因。

3 α_2 相的分解

TiAl 合金在凝固过程中要经过 $\alpha + \gamma$ 相区,当冷速较快时,相转变 $\alpha \rightarrow \gamma$ 不能完全进行,导致 α 相含量高于平衡组织中含量^[27],进而

使室温下有序化 α_2 相含量也随之过饱和。这样,在高温热暴露和蠕变条件下 α_2 相将会发生相变或溶解,其方式主要如下:

(1) 平行分解: 较厚的 α_2 板条分解成为许多密集、薄的 α_2 和 γ 板条,由于新形成的板条与原板条方向平行,所以称为平行分解,其相转变可表示为: $\alpha_2 \rightarrow \gamma$ 。Hung 等^[28]对 Ti-44Al-8Nb-1B 合金在 700℃ 热暴露,1000 h 后单个 α_2 板条被许多非常薄的 γ 板条分开,如图 3 所示。

(2) 垂直分解: 沿 α_2 板条长度方向分解生成块状 B2 或 γ 相,形成的 B2 相或 γ 相与原 α_2/γ 板条界面垂直,称为垂直分解,可用 $\alpha_2 \rightarrow \text{B2}$ 或 $\alpha_2 \rightarrow \gamma$ 表示。如图 4 所示为 Ti-44Al-8Nb-1B 合金在

700℃ 暴露 3000h 后 α_2 板条的垂直分解,经衍射分析可知,图 4 (a) 和图 4 (b) 中 α_2 板条中析出相分别为 B2 与 ω 共生相和 γ 相,其中随着热暴露时间延长 B2 (ω) 相有向 γ 相生长的趋势,表明 B2 (ω) 相长大消耗 γ 相。其晶体学取向关系为:

$(\{111\} \gamma // \{0001\} \alpha_2 // \{110\} \text{B2} // \{1\bar{1}20\} \omega)$;
 $\langle 1\bar{1}0 \rangle \gamma // \langle 1\bar{1}20 \rangle \alpha_2 // \langle 1\bar{1}1 \rangle \text{B2} // \langle 0001 \rangle \omega$ 。

关于 B2 相形成,一般被认为是由于 Nb 元素加入使 $\beta/\text{B2}$ 相区延伸至 Al 含量较高和低温区域, B2 相与相邻的 α_2 和 γ 板条界面为半共格关系^[29]。Du 等^[30]对 α_2 板条垂直分解生成 B2 相进行了研究,认为 α_2 相中位错导致 α_2/γ 界面处原子错排,促使 B2 相在此形核。由于 α_2 相稳定性低于 γ 相且容易分解,且 α_2 相中 β 稳定元素含量高, β 相稳定元素向 α_2/γ 界面的扩散,使 B2 相从 α_2/γ 界面向 α_2 相中长大^[31]。此外, Song 等^[32]对具有全片层的 Ti-45Al-9Nb 合金在 850℃ 下进行了 500h 时效处理,观察到 α_2 板条中直接析出了 ω_0 颗粒,并且不同的 ω_0 相变体与母相具有两种不同的位向关系。Staneková 等^[33]在

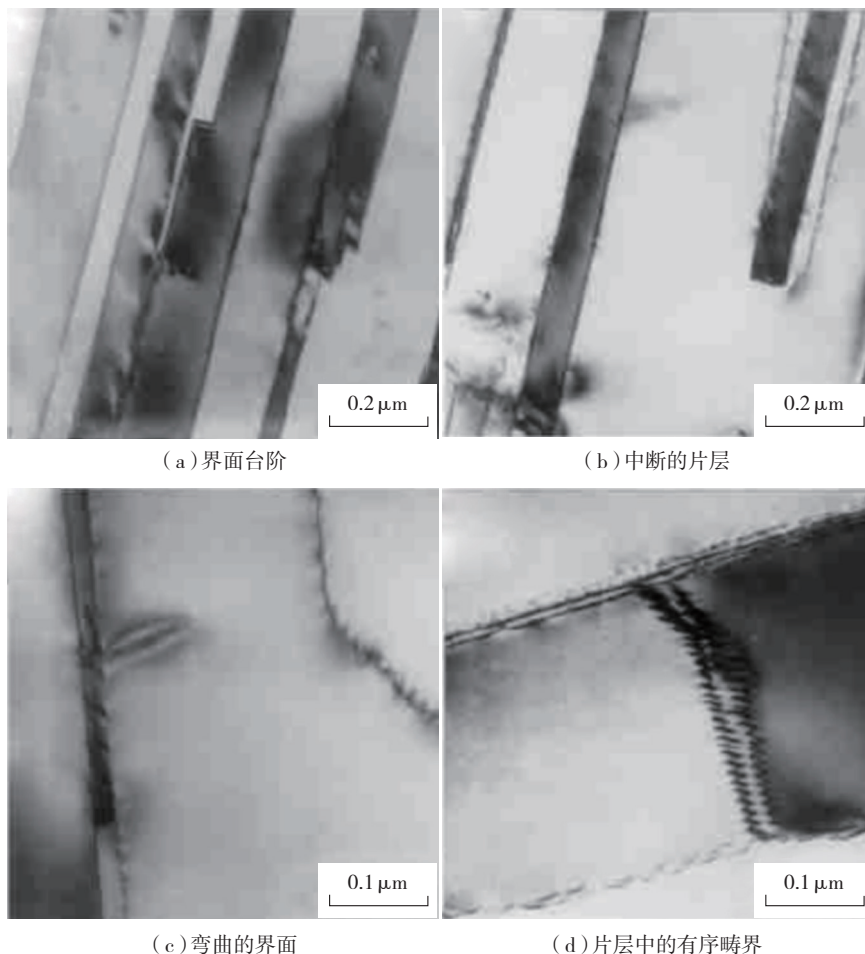


图2 片层结构的微观形貌

Fig.2 Microstructural morphologies in lamellar structure

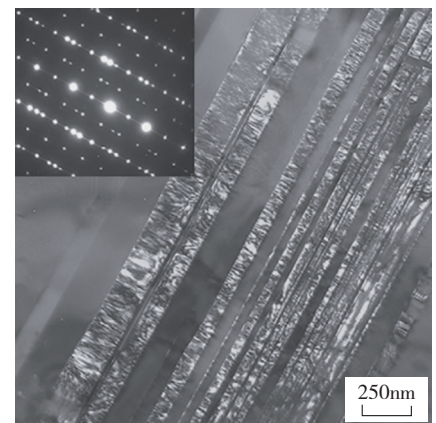


图3 Ti-44Al-8Nb-1B合金700℃热暴露1000h (TEM CDF图像)

Fig.3 Microstructure of Ti-44Al-8Nb-1B alloy aged at 700℃ for 1000h

拉力为 200MPa 下对 Ti-46Al-8Ta 合金进行热循环处理,发现了另一种相变:生成 τ 相^[34]。

除上述现象外,由于 α_2 相含量过饱和,高温下 TiAl 合金中 α_2 板条还会向 γ 相转变,使 α_2 板条变薄、相邻 γ 板条变厚^[35]。Beschliesser 等^[36]对 Ti-46.5%Al-4%(Cr, Nb, Ta)-B 合金在 800℃热暴露 3500h,片层团内形成了 γ 晶粒,如图 5 所示。这种微米级 γ 相和 B2 相颗粒通常形成于较薄且交替分布的 α_2 和 γ 板条中。这种类型组织转变的驱动力由两部分构成^[37]:化学自由能的降低和层片间储存的能量。Ti-44Al-8Nb-1B 合金在 700℃热暴露 3000h 后发现, α_2 板条还会与相邻的 γ 板条生成 B2 相颗粒,可表示为: $\alpha_2 + \gamma \rightarrow B2$ ^[38]。

4 B2(ω)相的演变

目前开发的高温 TiAl 合金朝着多组元、高合金化方向发展,这将会导致合金成分和显微组织变得复杂,大量 β 相稳定元素添加会使 TiAl 合金室温组织中出现较多 B2 相^[39]。TiAl 合金中 B2 相在 700~1000℃温度范围内是不稳定的,一方面 B2 相可通过 α_2 相分解生成,另一方面 B2 相与 ω 相之间还发生相互转变。Jiang 等^[40]对 Ti-44Al-4Nb-4Zr-

0.2Si-1B 合金进行不同温度保温淬火,发现 ω 相在 B2 相中的溶解温度在 900~950℃之间。B2 相在较低温度下可分解成 ω 相,晶体学取向关系为:

$$\{110\}B2 // \{11\bar{2}0\}\omega, \\ \langle \bar{1}\bar{1}1 \rangle B2 // \langle 0001 \rangle \omega$$

Ti-44Al-4Nb-4Zr-0.2Si-1B 在 700℃等温热暴露过程中 B2 相转变,图 6 显示了 B2 相随热暴露时间延长发生的变化^[9]。由于 ω 相中 Nb 元素的富集^[41],这会使得 B2 相和 γ 相中 Nb 含量相接近,从而 ω 相的生成可以促进 B2 相向 γ 的转变。含有 B2 相铸态高 Nb-TiAl 合金在 900℃时效处理 100h 后,发现片层团中 γ 板条向 B2(ω)相区生长、粗化。

另外,对 Ti-46Al-5Nb-1W 合金在 700℃热暴露 5000h 后,被发现有 B2 相向 ω 相的转变^[42]。Song 等^[43]研究了 Ti-45Al-8.5Nb-(W, B, Y)(原子分数)合金中不同冷速对 B2 \rightarrow ω 转变的影响,950℃时效后炉冷(慢冷)可使 B2 相几乎完全转变为 ω 相,淬火(快冷)也不能阻止 B2 \rightarrow ω 转变。随着 β 相稳定元素加入, TiAl 合金中 B2 相含量增加。热暴露条件下 B2 相发生的相变包括生成 γ 相、与 ω 相之间相互转变,由于合金中 B2 相与 β 相稳定元素的加入密切

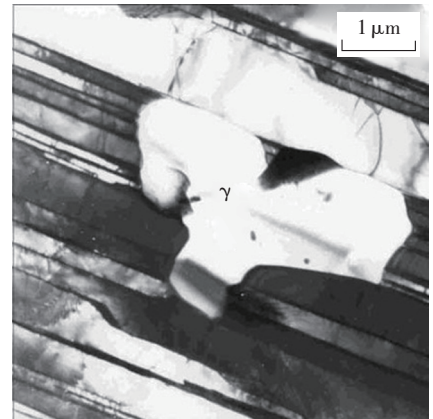


图5 Ti-46.5%Al-4%(Cr, Nb, Ta)-B 合金 800℃下热暴露3500 h片层团内部生成 γ 颗粒

Fig.5 Formation of γ particles in lamellar Ti-46.5%Al-4%(Cr, Nb, Ta)-B alloy aged at 800℃ for 3500h

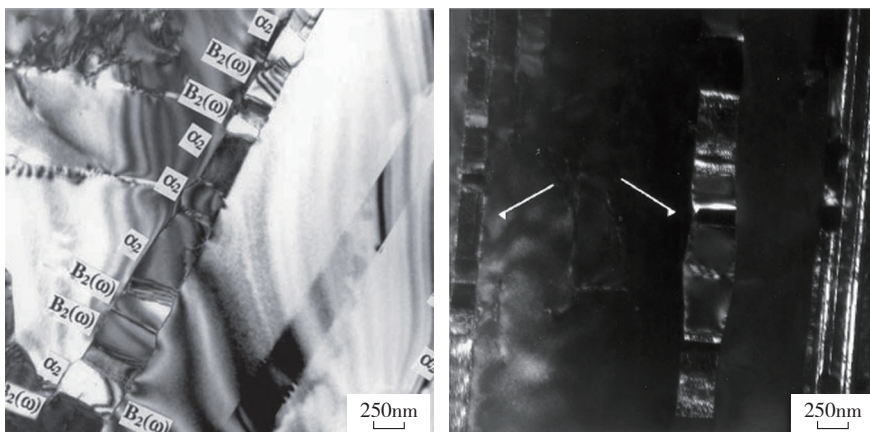
相关,所以加入元素的种类和含量会直接影响到 B2 相的转变。

TiAl 合金热稳定性的影响因素

1 合金元素

通过添加高熔点、高含量的过渡族元素(Nb、Mo、W、Zr等)和进行多组元成分设计,成为目前 TiAl 合金向高温和提升综合性能的发展趋势。这些合金元素的加入能改变合金显微组织结构、降低原子扩散率等,因对合金的热稳定性产生重要影响。由于不同添加元素分配系数不同,对合金热稳定性的影响程度大小也不尽相同。添加元素各相之间的分配系数越大,合金热稳定性越强。但是,添加难熔金属元素也影响 TiAl 合金中 Al 的当量含量设计。Al 含量越高,热稳定性越差,要提高合金的热稳定性,Al 含量不宜过高。张继等^[44]对钛/铝原子比为 1.041、1.105、1.174 的 TiAl-2.5V-1Cr(原子分数)合金在 1323K 进行热暴露并对比了不同的组织变化,当 Ti/Al 原子比偏离 1:1 较多(1.174)和接近 1:1(1.041)时,层片组织的稳定性没有钛铝比适当大于 1:1 时(1.105)的稳定性好。

Qin 等^[45]对不同 Al 含量的 TiAl



(a) α_2 板条垂直分解生成 B2 相

(b) α_2 板条垂直分解生成 γ 相

图4 Ti-44Al-8Nb-1B合金700℃热暴露3000h (TEM图像)

Fig.4 Microstructure of Ti-44Al-8Nb-1B alloy aged at 700℃ for 3000h

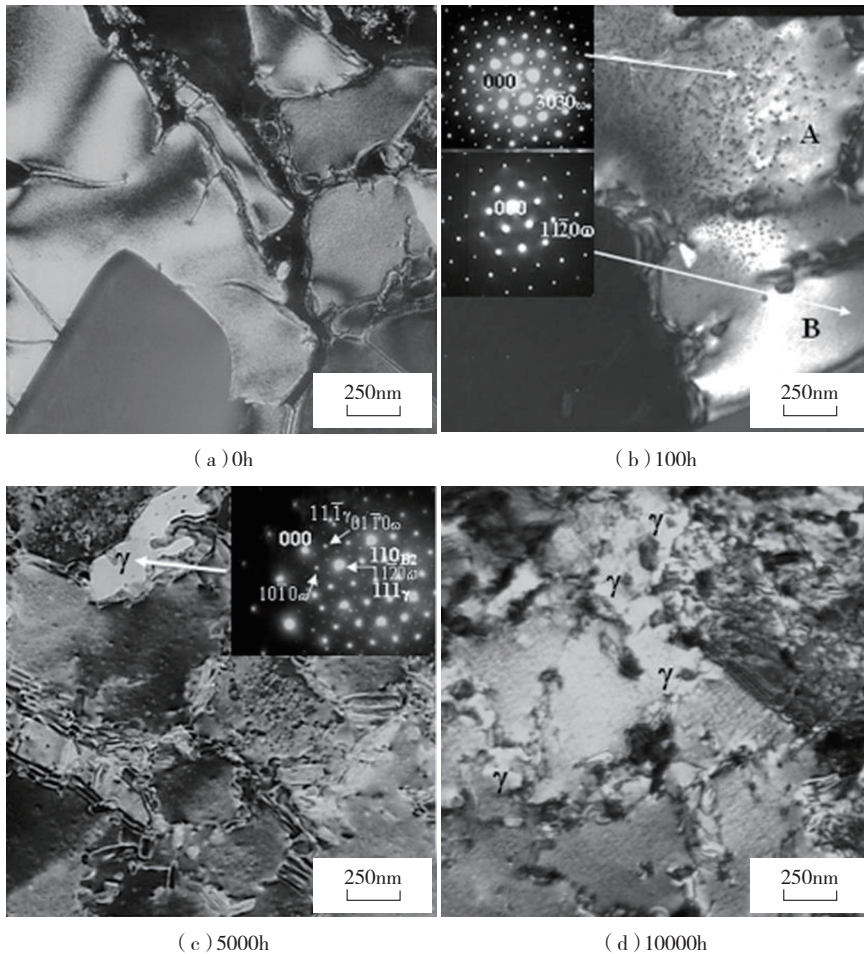


图6 Ti-44Al-4Nb-4Zr-0.2Si-1B合金在700℃分别热暴露不同时间B2相的转变
Fig.6 Microstructural evolution of Ti-44Al-4Nb-4Zr-0.2Si-1B alloy aged at 700℃ for different time

合金(Ti-40Al、Ti-42Al和Ti-45Al)在1000℃时效处理10h,发现随着Al含量的增加,片层团边界处的不连续粗化的程度呈上升趋势。高Nb-TiAl合金具有良好的高温性能^[46],Huang等^[28]对Ti-44Al-8Nb-1B在700℃进行热暴露,5000h后只有部分 α_2 板条发生分解变得不连续,其稳定性显著高于低合金化的TiAl合金。

W能抑制TiAl合金片层间断、分叉现象。W在各相中的分配系数 $K_{\alpha/\gamma}$ 、 $K_{\beta/\gamma}$ 、 $K_{\beta/\alpha}$ 分别为1.5、8、4^[47],由于扩散性相变需要元素扩散,所以W能显著降低组织在高温下的退化速度,从而提高合金的界面结构和组织稳定性^[48]。另一方面,Maziasz等^[49]研究了W和硼元素对片层连

续粗化的影响,发现Ti-47Al合金在1000℃时效处理168h后片层粗化明显,同样在加入硼元素后合金在时效处理时层片间距的增长得到了很大程度抑制。硼提高热稳定性原因有^[50]:(1)B原子偏聚在 α_2/γ 和 γ/γ 界面处,降低了界面处缺陷的浓度,减少了粗化的起始位置;(2)片层团内部的硼化物能够抑制失稳进程。Huang^[9]的研究表明Zr是比Nb更为稳定的难熔合金元素,有助于减缓TiAl基合金组织在高温时的分解。

对Ti-48Al、Ti-45Al-3Ga、Ti-45Al-2Nb-2Cr、Ti-46Al和Ti-46Al-1.0Si合金在1000℃和1150℃研究表明^[51]:在1000℃处理,3%Ga(原子分数)对TiAl合金的热稳定性几

乎没有影响,而2Nb+2Cr和Si的加入能显著提高合金片层的热稳定性,其中Si元素提高热稳定性的作用最明显,原因是Cr和Si元素都是高温下稳定 α 相的重要元素。但合金元素Cr的加入细化了原始层片组织,反而加快了晶界不连续粗化进程^[17]。

2 热暴露温度

热暴露温度会显著影响TiAl合金组织变化驱动力,随着热暴露温度或处理温度升高,原子扩散速率增加,进而改变组织变化的快慢、程度、类型以及起始位置等。

热暴露温度或时效温度不同会引起不同的组织变化^[25],对Ti-47Al在800℃时效处理168h,合金显微组织变化较小,仅仅部分区域的片层发生连续粗化;当在1000℃时效处理168h后,显微组织连续粗化现象明显,并且出现了片层不连续粗化;当时效处理温度升至1200℃时,显微组织除了包括以上变化外,还产生了与原始片层呈大致垂直的片状 γ 相。

另一方面,时效处理温度不同会产生不同形式的不连续粗化。Tang等^[19]对铸态Ti-48Al-2Cr合金在850℃、950℃、1050℃、1150℃进行10h时效处理,发现不同温度下存在着不同形貌的不连续粗化,如图7所示。在850℃下处理10h后组织几乎没有变化;950℃处理10h后出现了I型不连续粗化,粗化的片层方向与原片层团方向垂直;1050℃热处理10h后,片层团边界处还出现了II型不连续粗化,粗化位置在原始片层团边界,与一侧原始片层团板条方向平行,与另一侧却呈大致垂直排列;1150℃热处理10h后组织中除了出现以上两种粗化外,还出现了III型不连续粗化,生成的片层团中层片弯曲且与相邻原始片层团无明显位相关系。

3 热暴露时间

表1 典型的TiAl合金热暴露后的力学性能的变化

合金成分	组织类型	(热暴露温度/°C)(时间/h)	测试温度/°C	热暴露前/后抗拉强度/MPa	热暴露前/后拉伸塑性/%	热暴露前/后 10^7 周次疲劳极限/MPa	参考文献
Ti-44Al-4Nb-4Hf-0.2Si-1B	近片层	700/10000	室温	665/652	0.2/0.15	450/570	[9]
Ti-44Al-4Nb-4Hf-0.2Si-1B	近片层	700/10000	700	627/635	0.44/0.42	—	[9]
Ti-44Al-4Nb-4Hf-0.2Si-1B	全片层	700/10000	室温	696.86/666.96	0.67/0.40	—	[57]
Ti-45Al-2Mn-2Nb-0.8%TiB ₂	全片层	700/10000	室温	524.40/488.30	0.42/0.32	480/620	[58]
Ti-46Al-5Nb-0.5W-1.2B	全片层	700/5000	室温	524.05/551.61	0.28/0.30	360/350	[58]
Ti-45.6Al-2.25Nb-1Cr-0.7Mn-0.15c-0.1Si	全片层	700/10000	室温	365/506	0.4/0.24	310/425	[58]
Ti-46Al-5Nb-1W	全片层	700/10000	室温	518/480	0.35/0.29	300/430	[59]
Ti-46Al-5Nb-1.4W-1.1B	全片层	700/10000	室温	606/608	0.21/0.17	420/535	[59]
Ti-46Al-8Ta	旋绕态	700/5000	室温	563.3/468.3	0.37/0.25	—	[60]
Ti-44Al-5Nb-0.85W-0.85B	全片层	700/10000	室温	640/636	0.33/0.33	460/410	[61]
Ti-45Al-8.5Nb(WBY)	双态	700/10000	室温	720/670	0.72/0.57	—	[62]
Ti-44Al-8Nb-1B	全片层	700/10000	室温	699/659	0.61/0.13	—	[6]
Ti-44Al-8Nb-1B	近片层	700/10000	室温	756/691	0.6/0.21	—	[6]
Ti-48Al-2Cr-2Nb-1B	全片层	700/3000	室温	557/467	1.3/1.1	—	[63]

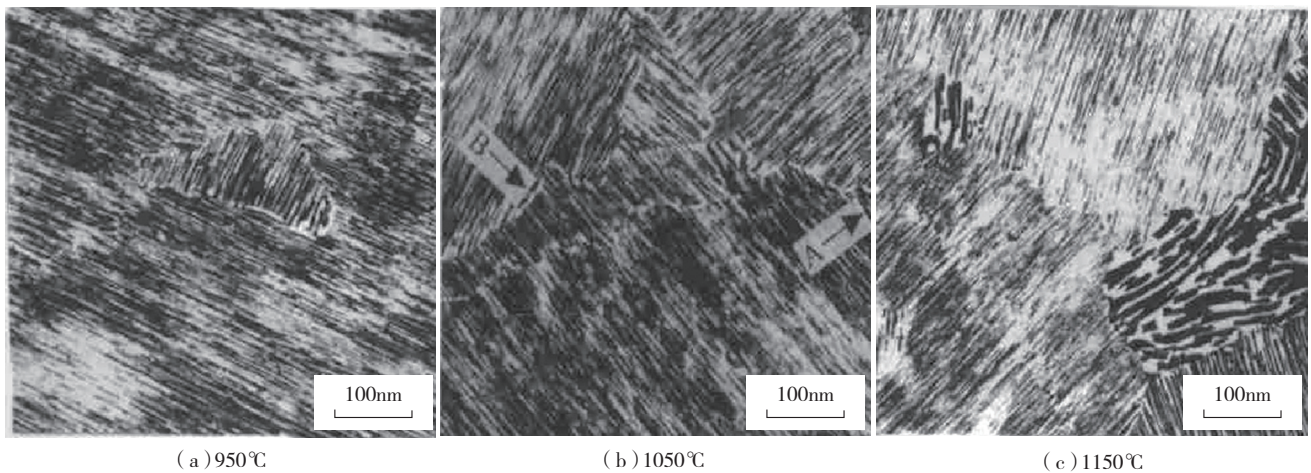


图7 不同温度下Ti-48Al-2Cr合金进行10h时效处理后的组织

Fig.7 Microstructural evolution in Ti-48Al-2Cr alloy aged at different temperatures for 10 hours

由于TiAl合金中每一种相结构、成分和形态不同,所以在高温条件下表现出的稳定性也不同。Huang等^[7]对全片层组织TiAl合金在700℃进行了热暴露研究,当Ti-45.6Al-2.25Nb-1Cr-0.7Mn-0.15c-0.1Si合金热暴露时间为3000h时,厚度较大的 α_2 板条首先会发生平行分解,而此时较薄的 α_2 板条并没有发生明显变化;另一方面,在对Ti-44Al-8Nb-1B合金在700℃进行长达1000h的热暴露^[29],除了 α_2

板条平行分解,部分较薄的 γ 板条也发生了变化,生成 γ 相颗粒,而厚度较大的 γ 板条并无明显变化,这表明随着 γ 板条厚度增加,热稳定性在增加。Qin等^[46]对Ti-42Al在1000℃进行时效处理,如图8所示,前1h片层团不连续粗化大致以 1.17×10^{-8} m/s速率线性长大,2h后长大速率减小至接近零。由式(1)知,比连续粗化开始阶段 ΔG_B 很小,抑制作用弱,随着片层团不连续粗化长大,片层团长大受阻会越来越强,

当不连续粗化的驱动力降至接近零时,不连续粗化片层团就会停止生长。

Huang等^[9]研究了Ti-45Al-2Mn-2Nb-0.8%TiB₂(体积分数)在700℃热暴露过程中 α_2 板条厚度的变化,从图9中可看出 α_2 板条厚度减少过程可分为3个阶段,在热暴露3000h以内厚度变化很小,在3000~6500h范围内厚度减少较快,6500h后减少速率几乎为零。 α_2 相和 γ 相存在差成分,要发生相变

需要达到成分要求,所以热暴露的第一阶段 α_2 相变速率很慢,板条厚度减小也较慢;当成分达到相变发生的要求时, $\alpha_2 \rightarrow \gamma$ 相变速率开始加快,此时进入第二阶段;当 α_2 相体积分数接近平衡时,相变速率逐渐变为零,此时 α_2 板条厚度基本维持不变。

在足够高温下,在界面能和吉布斯自由能共同作用下, TiAl 合金会发生组织变化,同时各个相体积分数和元素含量也会向着该温度下的平衡状态变化。当新相和母相成分不同时,相变过程中涉及到合金元素扩散,组织变化速率与元素扩散距离和扩散速率密切相关。

4 热载荷

作为高温结构材料, TiAl 基合金在服役过程中不可避免地受到外力作用,与合金的内应力同时作用会加剧合金显微组织演变。

TiAl 合金在热循环 + 应力的条件下不仅会发生前文描述的相变,组织中还会产生裂纹和孔洞^[34,52],对力学性能损害最为严重。 α_2 板条除了能发生平行分解和垂直分解外,在蠕变条件下还会溶解形成再结晶的 γ 相。Ti-47Al-2Cr-2Nb 合金^[53] 在 800℃ 下热暴露表现出较高稳定性,但显微组织在 760℃ 蠕变条件下却发生了失稳: α_2 板条依次出现了断裂、球化和形成 γ 相,如图 10 所示。

蠕变过程中会发生位错的滑移与塞积,导致 α_2/γ 界面处应力集中,使 α_2 板条在蠕变过程中发生变形和回复,形成图 10 (a) 中所示亚晶界,这些亚晶界会产生图 10 (b) 所示的三叉结构,三叉结构的出现打破了周围的热力学平衡状态,合金元素开始定向扩散,导致 α_2 板条球化、中断。这一过程的驱动力为 α_2 板条的亚晶界能。Karthikeyan 等^[54] 在 760℃ 和 850℃ 对 γ -TiAl 合金进行了压应力下蠕变,与无压应力的热暴露相比,压应力能阻碍 α_2 相分解。

Bystrzanowski 等^[55] 研究表明,

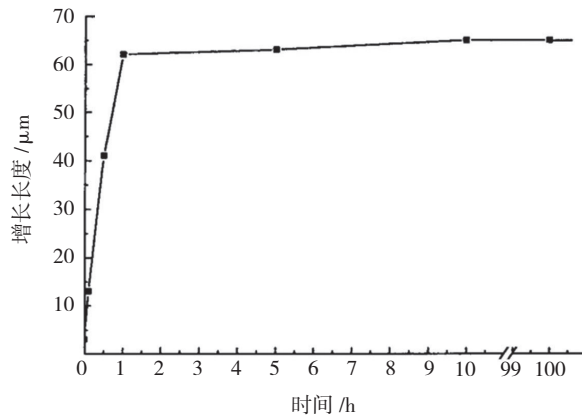


图8 Ti-42Al合金在1000℃时效处理不连续粗化的动力学特征曲线
Fig.8 Discontinuous coarsening curve in Ti-42Al alloy aged at 1000℃

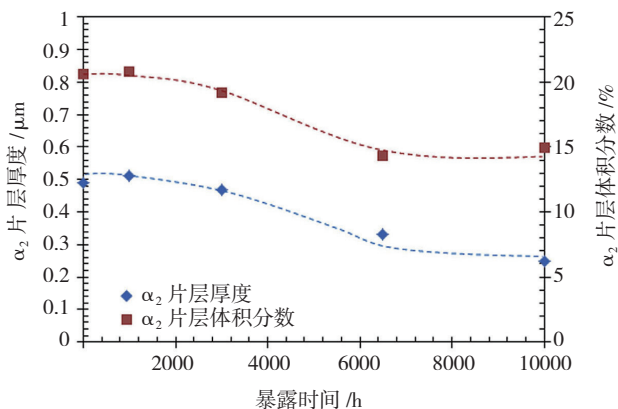


图9 α_2 片层热暴露过程中厚度和体积分数的变化
Fig.9 Change of thickness and volume fraction of α_2 lath during thermal exposure

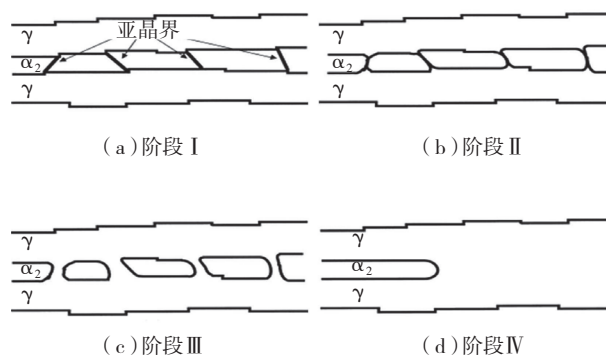


图10 α_2 板条球化、中断示意图
Fig.10 Spheroidization and interruption of α_2 lamella

应力是促进 $\alpha_2 \rightarrow \omega/B8_2$ 转变的一个重要因素。Wang 等^[56] 研究了蠕变对 TiAl 合金组织转变的影响,蠕变过程中合金片层间产生大量的位错,导致应力集中,而 $\alpha_2 \rightarrow B2$ 的转变可以起到释放应力的作用,因此蠕

变可促进 $\alpha_2 \rightarrow B2$ 反应的进行,使该反应能在更低温度下更快进行。

高温下应力能使 TiAl 合金片层组织中 γ 板条产生孪晶、提高位错密度,还能使 α_2 板条中产生亚晶界,提高体系能量,增加相变驱动力,从

而加快组织转化。

性能变化

高温下 TiAl 合金的相组织变化不可避免地合金性能造成影响,如表 1 所示。随着热暴露时间增加, TiAl 合金室温塑性延伸率均在逐渐降低。含有中量 Nb 和 Hf 元素的 TiAl 合金热暴露后塑性下降程度小于含高 Nb 的 TiAl 合金,比较文献 [9] 和 [63] 可知,热暴露后全片层组织的室温塑性下降大于近片层组织。所以,含有中量 Nb 和 Hf 合金的热稳定性优于高 Nb 含量 TiAl 合金,近片层组织热稳定性优于全片层组织。绝大部分合金的抗拉强度都随热暴露时间增加而下降,断裂强度最大下降 64MPa。

TiAl 金属基化合物断裂延伸率下降的原因主要是由 α_2 板条的分解所致^[10]:一种脆化机制与 α_2 相的平行分解有关^[3],通过 α_2 相分解释放的氧原子可能会形成氧化物沉淀在 γ 片层内部或者在 α_2/γ 的界面,从而导致片层团的脆化。另一种脆化机制与 B2 相有关,一方面 B2 相室温下是脆性相,另一方面 B2 相能在低温下生成 ω 相^[42],由于 ω 相滑移系少且有本征脆性,所以 B2 相中 ω 相也会加剧合金脆化。其次板条中的 B2 相也会阻碍位错运动^[64],提升合金的脆化程度。

但是,对于表 1 中大多数 TiAl 合金,经热暴露后疲劳极限增加,其原因目前为止尚有待研究。值得注意的是应力与疲劳周次的关系表现出一定的不确定性:在较高应力水平下 10^7 周次疲劳不发生断裂,但却在较低应力水平出现早期失效断裂,这可能是由于 TiAl 合金的疲劳性能受多种因素共同影响^[64]。

结论

在长期热暴露过程中 TiAl 合金组织会发生不连续粗化、 α_2 相的分

解(包括平行分解和垂直分解)、 γ 板条的连续粗化、B2 相与 ω 相的相互转变。影响 TiAl 合金组织和相变化的因素主要有合金元素含量、热暴露时间、温度及应力等。TiAl 合金在服役时,实际处在热暴露和循环热应力状态下,这是今后的研究重点。结合晶体中的缺陷(点缺陷、位错、层错、孪晶等)研究不同载荷对 TiAl 合金组织和相转变的影响,并建立模型从热力学、晶体学和动力学来分析其内在的机制。

参考文献

- [1] APPEL F, PAUL J D H, OEHRING M. Gamma titanium aluminide alloys: science and technology [M]. Hoboken: John Wiley & Sons, 2011.
- [2] 杨锐. 钛铝金属间化合物的进展与挑战[J]. 金属学报, 2015, 51(2): 129-147.
- [3] YANG Rui. Advances and challenges of TiAl base alloys[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2015, 51(2): 129-147.
- [4] KOTHARI K, RADHAKRISHNAN R, WERELEY N M. Advances in gamma titanium aluminides and their manufacturing techniques[J]. Progress in Aerospace Sciences, 2012, 55: 1-16.
- [5] WU X. Review of alloy and process development of TiAl alloys[J]. Intermetallics, 2006, 14(10): 1114-1122.
- [6] PATHER R, MITTEN W A, HOLDWAY P, et al. The effect of high temperature exposure on the tensile properties of γ TiAl alloys[J]. Intermetallics, 2003, 11(10): 1015-1027.
- [7] HUANG Z W, CONG T. Microstructural instability and embrittlement behaviour of an Al-lean, high-Nb γ -TiAl-based alloy subjected to a long-term thermal exposure in air[J]. Intermetallics, 2010, 18(1): 161-172.
- [8] HUANG Z W, VOICE W, BOWEN P. The effects of long-term air exposure on the stability of lamellar TiAl alloys[J]. Intermetallics, 2000, 8(4): 417-426.
- [9] CHENG T T. Effects of thermal exposure on the microstructure and properties of a γ -TiAl based alloy containing 44Al-4Nb-4Zr-0.2Si-0.3B[J]. Intermetallics, 1999, 7(9): 995-999.
- [10] HUANG Z W. Thermal stability of Ti-44Al-4Nb-4Zr-0.2Si-1B alloy[J]. Intermetallics, 2013, 42: 170-179.
- [11] SEO D Y, ZHAO L, BEDDOES J. Microstructural evolution during heat treatments in Ti-45 and 47Al-2Nb-2Mn+ 0.8 vol.%TiB 2 XD TM alloys[J]. Materials Science and Engineering: A, 2002, 329: 130-140.
- [12] CHEN Y Y, NIU H Z, KONG F T, et al. Microstructure and fracture toughness of a β phase containing TiAl alloy[J]. Intermetallics, 2011, 19(10): 1405-1410.
- [13] ZHOU L Z, LUPINC V, GUO J T. Microstructural stability of the intermetallic Ti-45Al-2W-0.5Si-0.5B in the 800-980°C temperature range[J]. Materials Science and Engineering: A, 2003, 354: 97-105.
- [14] 方璐, 丁贤飞, 张来启, 等. 长期热循环条件下全片层高 Nb-TiAl 合金显微组织稳定性[J]. 金属学报, 2013, 49(11): 1416-1422.
- [15] FANG Lu, DING Xianfei, ZHANG Laiqi, et al. Microstructure stability in a fully lamellar high Nb-TiAl alloy after long-term thermal cycling[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2013, 49(11): 1416-1422.
- [16] PEI Y L, SONG M, Ma Y, et al. Effects of heat shock at 800°C on mechanical properties of γ -TiAl alloys[J]. Intermetallics, 2011, 19(2): 202-205.
- [17] JIANG H, RONG T S, HU D, et al. Thermal cycling of Ti46Al8Nb1B[J]. Intermetallics, 2006, 14(12): 1433-1447.
- [18] 汪小平, 郑运荣. Ti₃Al+TiAl 片层组织的不连续粗化转变[J]. 中国有色金属学报, 1998, 8(2): 233-238.
- [19] WANG Xiaoping, ZHENG Yunrong. Discontinuous coarsening of Ti₃Al+TiAl lamellae[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 1998, 8(2): 233-238.
- [20] BARTHOLOMEUSZ M F, WERT J A. The effect of thermal exposure on microstructural stability and creep resistance of a two-phase TiAl/Ti₃Al lamellar alloy[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 1994, 25(11): 2371-2381.
- [21] SHARMA G, RAMANUJAN R V, TIWARI G P. Instability mechanisms in lamellar microstructures[J]. Acta materialia, 2000, 48(4): 875-889.

- [19] FANG L, DING X, HE J, et al. Microstructure instability of fully lamellar TiAl alloy containing high content of Nb after long-term thermal cycling[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2014, 24(10): 3095-3102.
- [20] 彭超群, 黄伯云. TiAl 基合金在快速加热循环热处理过程中的结构失稳[J]. 稀有金属材料与工程, 2004, 33(4): 363-367.
- PENG Chaoqun, HUANG Boyun. Microstructural instability of a TiAl-based alloy during rapid heating cyclic heat treatment[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2004, 33(4): 363-367.
- [21] JONES S A, KAUFMAN M J. Phase equilibria and transformations in intermediate titanium aluminum alloys[J]. Acta Metallurgica Materialia, 1993, 41(2): 387-398.
- [22] MANNA I, PABI S K, GUST W. Discontinuous reactions in solids[J]. International Materials Reviews, 2001, 46(2): 53-91.
- [23] 李臻熙, 曹春晓. TiAl 合金全片层组织的热稳定性研究[J]. 中国材料进展, 2010, 29(3): 6-11.
- LI Zhenxi, CAO Chunxiao. Thermal stability of fully lamellar microstructures in TiAl alloy[J]. Materials China, 2010, 29(3): 6-11.
- [24] RAMANUJAN R V, MAZIASZ P J, LIU C T. The thermal stability of the microstructure of γ -based titanium aluminides[J]. Acta Materialia, 1996, 44(7): 2611-2642.
- [25] 曹春晓, 李臻熙. Ti-48Al 合金片层组织的连续粗化机制[J]. 材料热处理学报, 2001, 22(1): 2-6.
- CAO Chunxiao, LI Zhenxi. Continuous coarsening mechanism of lamellar microstructure in Ti-48Al alloy[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2001, 22(1): 2-6.
- [26] 西泽泰二. 2006 微观组织热力学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.
- NISHIZAWA Yasuji. 2006 microstructure thermodynamics[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006.
- [27] ZHU H, SEO D Y, MARUYAMA K, et al. Effect of microstructural stability on creep behavior of 47XD TiAl alloys with fine-grained fully lamellar structure[J]. Scripta Materialia, 2005, 52(1): 45-50.
- [28] HUANG Z W, ZHU D G. Thermal stability of Ti-44Al-8Nb-1B alloy[J]. Intermetallics, 2008, 16(2): 156-167.
- [29] INKSON B J, CLEMENS H, MARIEN J. γ α_2 B2 lamellar domains in rolled TiAl[J]. Scripta Materialia, 1998, 38(9): 1377-1382.
- [30] DU X W, ZHU J, ZHANG X, et al. Formation of the creep-induced β_2 phase and its influence on deformation in a fully-lamellar TiAl alloy[J]. Intermetallics, 2001, 9(3): 181-187.
- [31] HUANG Z W, HU W. Thermal stability of an intermediate strength fully lamellar Ti-45Al-2Mn-2Nb-0.8 vol.% TiB2 alloy[J]. Intermetallics, 2014, 54: 49-55.
- [32] SONG L, XU X, YOU L, et al. Ordered α_2 to ω_0 phase transformations in high Nb-containing TiAl alloys[J]. Acta Materialia, 2015, 91: 330-339.
- [33] STANEKOVÁ H, LAPIN J. Creep damage characterisation of intermetallics Ti-46Al-8Ta alloy under thermal cycling creep[J]. Czech Republic, 2013, 5: 15-17.
- [34] LAPIN J, PELACHOVA T, WITUSIEWICZ V T, et al. Effect of long-term ageing on microstructure stability and lattice parameters of coexisting phases in intermetallic Ti-46Al-8Ta alloy[J]. Intermetallics, 2011, 19(1): 121-124.
- [35] HUANG Z W. Thermal stability of Ti-44Al-4Nb-4Hf-0.2 Si-1B alloy[J]. Intermetallics, 2013, 37: 11-21.
- [36] BESCHLIESSER M, CHATTERJEE A, LORICH A, et al. Designed fully lamellar microstructures in a γ -TiAl based alloy: adjustment and microstructural changes upon long-term isothermal exposure at 700 and 800°C[J]. Materials Sciences Engineering A, 2002, 329-331: 124-129.
- [37] BYSTRZANOWSKI S, BARTELS A, CLEMENS H, et al. Creep behaviour and related high temperature microstructural stability of Ti-46Al-9Nb sheet material[J]. Intermetallics, 2005, 13(5): 515-524.
- [38] HUANG Z W, VOICE W, BOWEN P. Thermal exposure induced $\alpha_2 + \gamma \rightarrow B_2(\omega)$ and $\alpha_2 \rightarrow B_2(\omega)$ phase transformations in a high Nb fully lamellar TiAl alloy[J]. Scripta Materialia, 2003, 48, 329-331: 79-84.
- [39] CHEN G L, XU X J, TENG Z K, et al. Microsegregation in high Nb containing TiAl alloy ingots beyond laboratory scale[J]. Intermetallics, 2007, 15(5): 625-631.
- [40] JIANG H, HU D, WU X. Thermal stability of the omega phase in Zr-containing TiAl alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 475(1-2): 134-138.
- [41] SONG L, XU X J, YOU L, et al. Phase transformation and decomposition mechanisms of the $\beta_0(\omega)$ phase in cast high Nb containing TiAl alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2014, 616: 483-491.
- [42] HUANG Z W, VOICE W E, BOWEN P. Thermal stability of Ti-46Al-5Nb-1W alloy[J]. Materials Science and Engineering: A, 2002, 329: 435-445.
- [43] SONG L, XU X J, SUN J, et al. Cooling rate effects on the microstructure evolution in the β_0 zones of cast Ti-45Al-8.5Nb-(W, B, Y) alloy[J]. Materials Characterization, 2014, 93: 62-67.
- [44] 张继, 张建伟, 邹敦叙, 等. TiAl 合金不同钛铝比层片组织的稳定性[J]. 航空材料学报, 1996, 16(1): 1-6.
- ZHANG Ji, ZHANG Jianwei, ZOU Dunxu, et al. The stability of tial alloy lamellar structure with different TiAl ratio[J]. Journal of Aeronautical Materials, 1996, 16(1): 1-6.
- [45] QIN G, WANG J, HAO S. Discontinuous coarsening of primary α_2/γ lamellae at colony boundaries in γ -TiAl-based alloys[J]. Intermetallics, 1999, 7(1): 1-4.
- [46] 史耀君, 杜宇雷, 陈光. 高铌钛铝基合金研究进展[J]. 稀有金属, 2007, 31(6): 834-839.
- SHI Yaojun, DU Yulei, CHEN Guang. Progress in research on high niobium containing TiAl-based alloy[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2007, 31(6): 834-839.
- [47] MUÑOZ-MORRIS M A, GIL I, MORRIS D G. Microstructural stability of γ -based TiAl intermetallics containing β phase[J]. Intermetallics, 2005, 13(9): 929-936.
- [48] 刘自成, 林均品. 添加 W 对高铌 TiAl 合金组织和力学性能的影响[J]. 材料热处理学报, 2001, 22(1): 7-13.
- LIU Zicheng, LIN Junpin. Effect of the addition W on the microstructure and mechanical properties for high-Nb TiAl alloy[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2001, 22(1): 7-13.
- [49] MAZIASZ P J, RAMANUJAN R V, LIU C T, et al. Effects of B and W alloying

additions on the formation and stability of lamellar structures in two-phase γ -TiAl [J]. *Intermetallics*, 1997, 5(2): 83–95.

[50] ZHOU L Z, LUPINC V, GUO J T. Microstructural stability of the intermetallic Ti-45Al-2W-0.5Si-0.5B in the 800–980 °C temperature range[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2003, 354(1–2): 97–105.

[51] QIN G W, WULFF L, OIKAWA K, et al. Effects of alloying additions on the thermal stability of the lamellar structure of γ -TiAl-based cast alloys[J]. *Intermetallics*, 2001, 9(2): 173–177.

[52] LI J, QIAO S, HAN D, et al. Damage behaviors of TiAl alloy under thermal fatigue and thermal cycling with dead-load[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2007, 471(1): 106–112.

[53] WANG J G, HSIUNG L M, NIEH T G. Microstructural instability in a crept fully lamellar TiAl alloy[J]. *Intermetallics*, 1999, 7(7): 757–763.

[54] KARTHIKEYAN S, MILLS M J. The role of microstructural stability on compression creep of fully lamellar γ -TiAl alloys[J]. *Intermetallics*, 2005, 13(9): 985–992.

[55] BYSTRZANOWSKI S, BARTELS A, STARK A, et al. Evolution of microstructure and texture in Ti-46Al-9Nb sheet material during tensile flow at elevated temperatures[J].

Intermetallics, 2010, 18(5): 1046–1055.

[56] WANG J G, NIEH T G. Creep of a beta phase-containing TiAl alloy[J]. *Intermetallics*, 2000, 8(7): 737–748.

[57] 尹权. 长期热暴露过程中高铌—钨含量 TiAl 合金高温稳定性的研究 [D]. 成都: 西南交通大学, 2011.

YIN Quan. Study on high temperature stability of TiAl alloy with high Nb and HF content during long term thermal exposure[D]. Chengdu: Southwest Jiaotong University, 2011.

[58] 胡伟. Ti-45Al-2Mn-2Nb-0.8vol% TiB₂ 和 Ti-46Al-5Nb-0.5W-1.2B 的热稳定性研究 [D]. 成都: 西南交通大学, 2014.

HU Wei. Study on thermal stability of Ti-45Al-2Mn-2Nb-0.8vol%TiB₂ and Ti-46Al-5Nb-0.5W-1.2B[D]. Chengdu: Southwest Jiaotong University, 2014.

[59] 李晶. 长期大气热暴露对不同含铌量 TiAl 合金稳定性的影响的研究 [D]. 成都: 西南交通大学, 2007.

LI Jing. Effect of long term atmospheric thermal exposure on the stability of TiAl alloy with different tungsten content[D]. Chengdu: Southwest Jiaotong University, 2007.

[60] 韩涛. 含钨、铌 TiAl 合金的晶粒细化 and 在高温大气热暴露时热稳定性研究 [D]. 成都: 西南交通大学, 2012.

HAN Tao. Grain refinement and thermal

stability of TiAl alloy containing tantalum and niobium during thermal exposure to high temperature[D]. Chengdu: Southwest Jiaotong University, 2012.

[61] 丛韬. 长期大气热暴露环境中含铌铌细晶 TiAl 合金的组织 and 性能变化 [D]. 成都: 西南交通大学, 2007.

CONG Tao. Microstructure and properties of tungsten niobium fine grained TiAl alloy in long-term atmospheric thermal exposure environment[D]. Chengdu: Southwest Jiaotong University, 2007.

[62] 刘斌. 高铌低铇钨钼 TiAl 合金的高温热稳定性和抗氧化能力研究 [D]. 成都: 西南交通大学, 2012.

LIU Bin. High temperature thermal stability and oxidation resistance of TiAl alloy with high Nb content and low tungsten content[D]. Chengdu: Southwest Jiaotong University, 2012.

[63] HU D, GODFREY A B, LORETTO M H. Thermal stability of a fully lamellar Ti-48Al-2Cr-2Nb-1B alloy[J]. *Intermetallics*, 1998, 6(5): 413–417.

[64] CHEN Y Y, NIU H Z, KONG F T, et al. Microstructure and fracture toughness of a β phase containing TiAl alloy[J]. *Intermetallics*, 2011, 19(10): 1405–1410.

通讯作者: 胡锐, E-mail: rhu@nwpu.edu.cn.

Microstructures Thermal Stability and Evolution Mechanism of TiAl-Base Alloys and Their Effects on Mechanical Properties

HU Rui, WANG Xuyang, YANG Jieren, FU Hengzhi

(State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

[ABSTRACT] TiAl-base alloys exhibit outstanding balanced mechanical properties at high temperatures, which are considered as important light-weight structural candidates within 650–1000 °C in aerospace industry. The microstructures of TiAl alloys are unstable and decompose at evaluated temperatures, which would affect the mechanical properties. Therefore, the thermal stability and the microstructural evolution and the influence on properties have attracted close attentions for a long time. In this paper, the connotation of thermal stability of TiAl-base alloys is introduced. The microstructures evolution and phase transition of TiAl-base alloys under high temperature conditions are discussed and analyzed, including the discontinuous coarsening of α_2/γ lamella and the continuous coarsening of γ lath strip, the decomposition of α_2 phase and the change of B2 (ω) phase. The effects of temperature, time, alloying elements and thermal load on microstructures, thermal stability and mechanical properties of TiAl alloy are summarized and summarized. Finally, the research direction of thermal stability of TiAl alloy is summarized and forecasted.

Keywords: TiAl intermetallic compound; Microstructure; Thermal stability; Mechanical property

(责编 海山)