

DOI: 10.16410/j.issn1000-8365.2024.4006

铸造 γ -TiAl 合金晶粒细化方法研究进展

张可人, 李劲光, 安俊亭, 张乐乐

(西安石油大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710065)

摘要: γ -TiAl 合金因其低的密度、高的强度、优异的高温性能, 是具有良好应用前景的新型轻质高温结构材料。 γ -TiAl 合金可部分替代 Ni 基高温合金, 目前已应用于飞机发动机热端部件如低压涡轮叶片、气门阀、汽车发动机排气阀等热端构件。随着现代工业高速发展, 未来高温部件的服役环境越发苛刻, 超越现有 γ -TiAl 合金服役温度、改善室温和高温力学性能仍是具有挑战性的前沿课题。本文综述了铸造 γ -TiAl 合金凝固特点和近年来晶粒细化研究进展。从合金成分角度, 探讨了凝固组织析出规律及形成微观偏析的影响因素。同时, 针对微观偏析和晶粒粗大等问题, 详细总结了 γ -TiAl 合金的晶粒细化方法。最后介绍了借助亚稳组织细化晶粒的新方法及影响因素, 并提出了现有细化方法面临的问题, 为 γ -TiAl 合金制备和发展提供参考。

关键词: γ -TiAl 合金; 显微组织; 凝固偏析; 晶粒细化

中图分类号: TG292

文献标识码: A

文章编号: 1000-8365(2024)03-0249-10

Research Progress on the Grain Refinement Method of Cast γ -TiAl Alloys

ZHANG Keren, LI Jinguan, AN Junting, ZHANG Lele

(School of Materials Science and Engineering, Xi'an Shiyou University, Xi'an 710065, China)

Abstract: Due to the low density, high strength and excellent high-temperature performance, γ -TiAl alloys are new lightweight high-temperature structural materials with good application prospects. γ -TiAl alloys can partially replace Ni-based superalloys, which have been used in hot end parts of aircraft engines, such as low-pressure turbine blades and valves, automotive engine exhaust valves and other hot end components. With the rapid development of modern industry, the service environment of high-temperature components in the future will become increasingly harsh, and it will be a challenge to exceed the service temperature of existing γ -TiAl alloys and improve their mechanical properties. In this paper, the solidification characteristics of cast γ -TiAl alloys and recent research progress on grain refinement are reviewed. The characteristics of the solidification behavior and corresponding microsegregation behavior of the alloy are discussed. At the same time, to solve the problems of microsegregation and refine the grain size, the grain refinement methods for γ -TiAl alloys are summarized in detail. Finally, a new method of grain refinement with a metastable microstructure is introduced, and the problems faced by the existing refining methods are described, which can provide guidance for the production and development of γ -TiAl alloys.

Key words: γ -TiAl alloy; microstructure; segregation in solidification; grain refinement

全球新一轮产业升级推动了航空、航天、石油化工等国民经济高端制造领域对轻质耐热新型结构材料的需求迫切, γ -TiAl 合金具有低密度(3.8~4.3 g/cm³)、高比强度以及优良的高温抗氧化和抗蠕变性能, 是在航空、航天、汽车等先进制造领域 700~900 °C 范围内唯一候选轻质结构材料(图 1)^[1-3]。2006 年第二代 4822 合金(Ti-48Al-2Cr-2Nb)、2014 年第三代 TNM

合金(Ti-43Al-4Nb-1Mo-0.1B)已成功装配在 GENx™、GTF™、LEAP™ 等系列涡轮发动机中^[4-6]。另外, 我国超深层油气资源丰富, 中石油公司 2023 年万米深井的开钻对钻探装备提出了更高的要求。未来 1.5 万米超深层钻探时钻具将面临 310 °C 高温、220 MPa 高压、高温腐蚀等极端苛刻环境, 现有钻具难以适用, 钻探风险极高。随着现代工业高速发展, 未来高

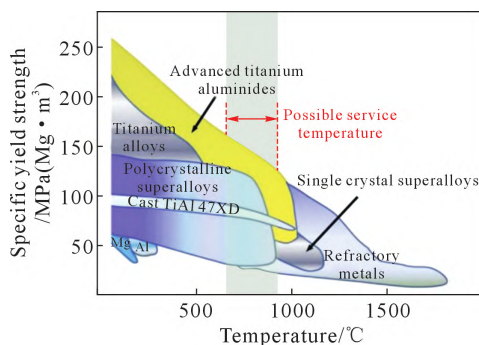
收稿日期: 2024-01-08

基金项目: 陕西省自然科学基金(2022JQ-359); 陕西省教育厅科学研究计划项目(23JK0598)

作者简介: 张可人, 1990 年生, 博士。研究方向为先进钛合金、铝合金改进行为研究。Email: zkrnwpu@163.com

引用格式: 张可人, 李劲光, 安俊亭, 等. 铸造 γ -TiAl 合金晶粒细化方法研究进展[J]. 铸造技术, 2024, 45(3): 249-258.

ZHANG K R, LI J G, AN J T, et al. Research progress on the grain refinement method of cast γ -TiAl alloys[J]. Foundry Technology, 2024, 45(3): 249-258.

图1 不同材料的比强度及其使用温度示意图^[3]Fig.1 Relationship between the specific yield strength and temperature of selected structural materials in comparison with intermetallic γ -TiAl based alloys^[3]

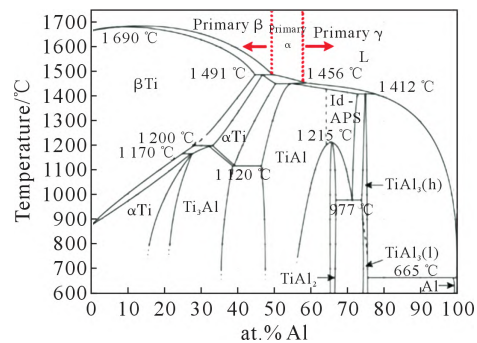
温部件的服役环境越发苛刻,突破现有 γ -TiAl 合金的性能极限,开发更高强度材料成为先进装备发展的方向,对提高能源利用效率具有重要意义。

目前,人们尝试在 γ -TiAl 合金中添加多种难熔固溶强化合金化元素(如 Nb、W、Mo、Ta 等),尤其是添加高含量的 Nb 元素,以提高 TiAl 合金高温强度、高温抗氧化、高温疲劳性能等性能。基于此,研究人员发展了高 Nb-TiAl 合金^[7-8]。现有 γ -TiAl 合金通常采用铸造方式生产,在普通铸造过程中,易产生粗大的树枝晶和元素的偏析,高的 Nb 和 Ta 的添加会使铸锭以及铸件中的显微偏析明显增强^[9-10]。同时铸造后通常呈现出粗大片层团组织,由于有序固溶体共价键的作用,使变形时只能依赖数量有限的滑移系,导致裂纹过早萌生,故呈现出脆性特点。在铸造过程中减小晶粒尺寸并且最大程度抑制偏析能够提高合金的室温塑性并且保持良好的高温性能。本文综述了铸造 γ -TiAl 合金凝固特点和近年来晶粒细化研究进展,为进一步改善合金组织和性能提供参考。

1 γ -TiAl 合金的凝固特征

1.1 γ -TiAl 合金凝固路径

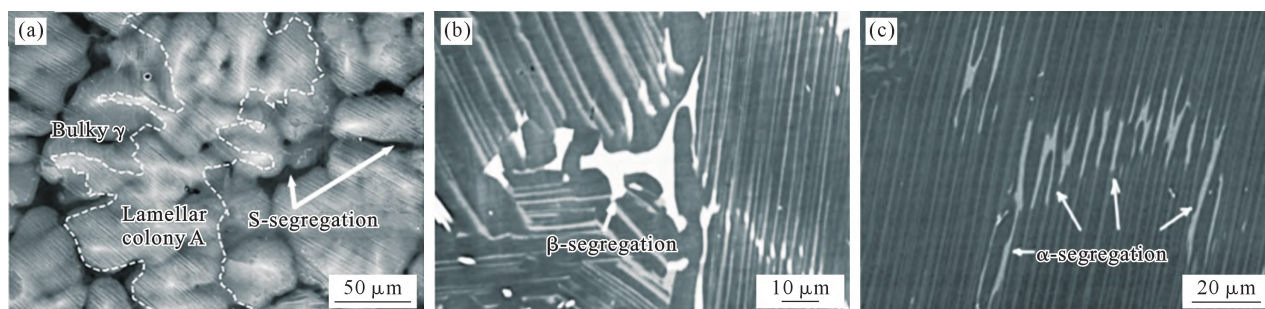
根据 Ti-Al 合金二元相图(图 2)^[11],合金从液相冷却至固相过程中,由于 Al 含量的变化, γ -TiAl 合金存在 3 种不同的凝固方式,即初生相为 β 相的凝固、初生相为 α 相的凝固和初生相为 γ 相的凝固^[12-13]。其中,平衡凝固条件下初生相为 β 相凝固的 γ -TiAl 基合金组织为 α_2/γ 全片层,初生相为 α 相凝固的合金组织为 α_2/γ 片层与 γ 相的混合,初生相为 γ 相凝固的合金组织为等轴的 γ 晶粒。这 3 种凝固组织中具有包晶凝固特征或单一 β 相凝固的 γ -TiAl 基合金具有两相组织,表现出更好的加工塑性和良好的综合性能,因而具备良好的工程应用发展前景,

图2 γ -TiAl 合金二元相图^[11]Fig.2 Phase diagram of γ -TiAl^[11]

而单相 γ 的合金室温塑性较低。

在实际凝固过程中,很难达到完全的平衡凝固状态,通常在非平衡凝固条件下,由于冷却速度较快,合金元素来不及在已经析出的固相中扩散均匀,而导致晶粒内部化学成分不均匀,产生微观偏析^[14-15]。对于包晶凝固型 γ -TiAl 基合金,在非平衡凝固过程中会形成 3 种显微偏析: β 偏析、 α 偏析和 S 偏析^[16-17]。 β 偏析是在 $L+\beta \rightarrow \alpha$ 相变过程中产生残余的 β 相; α 偏析是由于发生 $\alpha \rightarrow \alpha_2+\gamma+\beta$ 相变而产生; S 偏析是凝固过程中枝晶间残余液相来不及完全扩散产生的凝固偏析。因此 γ -TiAl 基合金中凝固偏析主要表现为树枝晶形貌的保留及成分差异、相组成的差异,这是由于在非平衡快速凝固过程中,首先会发生 $L \rightarrow \beta$ 转变,先析出的 β 相以树枝晶的形貌生长,此时 β 相内产生大量的 Nb、Ta、Ti 等 β 稳定元素的偏析,从而使这些元素富集在枝晶干,而在残余液相中含量较少。同时,Al 元素会富集在枝晶间残余液体内。而在后续快速冷却过程中发生了包晶反应,而 Nb、Ta、Ti 等 β 稳定元素很难完全扩散到枝晶内而使成分均匀,反之这些元素会残留在枝晶间,使 $L+\beta \rightarrow \alpha$ 转变很难完全进行^[18],从而合金组织中残余高 Nb、Ta 和 Ti 低 Al 的 β 相及偏析区,因此形成 β 偏析。高 Nb-TiAl 合金凝固显微组织的 SEM-BSE 如图 3 所示,S 偏析的分布如图 3a 所示,可以看出 Al 元素富集在枝晶间,形成了 S 偏析。 β 偏析一般分布在片层团界面处(图 3b)。 α 偏析表现为在 α_2/γ 片层组织之间析出小块的 β 板条。这是因为当 Nb 含量超过 9.5% 时,合金中会形成 $\alpha+\beta+\gamma$ 三相区,在凝固过程中发生 $\alpha \rightarrow \alpha+\gamma+\beta \rightarrow \alpha_2+\gamma+\beta$ 的反应,产生 α 偏析,如图 3c 所示。

微观偏析对铸件的力学性能和物理特性有很大影响,会增加铸件的开裂倾向、不均匀腐蚀甚至降低合金室温塑性和强度等。同时微观偏析还能使凝固组织中产生微观缺陷,这些缺陷在服役过程中会不断萌生和扩展,最终降低铸件寿命。

图3 高Nb-TiAl合金凝固组织中显微偏析分布:(a) S偏析,(b) β 偏析,(c) α 偏析^[16-17]Fig.3 Segregation of high niobium-containing TiAl-based alloys: (a) S segregation, (b) β segregation, (c) α segregation^[16-17]

1.2 微合金化元素对合金凝固组织的影响

虽然 Ti-48Al-2Cr-2Nb 合金具有较好的室温塑性,但不能满足发动机热端部件未来更高温度的服役要求,因此考虑添加合金化元素以实现 γ -TiAl 合金高温性能的提高。前言部分提到的第三代 γ -TiAl 基合金也是添加了不同的合金化元素发展而来。针对 γ -TiAl 基合金的成分设计,首先选择改变 Al 的含量。由于 TiAl 合金室温塑性普遍较低,故良好的塑性在工程应用中非常重要,所以当 Al 含量集中在 43%~48%(原子百分数,下同)时,即包晶凝固型 γ -TiAl 合金具有良好的工程应用前景^[19-21]。除此之外,为了利用高温 β 相进行锻造,一些新型 γ -TiAl 合金的 Al 含量控制在 42%~43%。虽然 Al 含量的降低会明显地增加合金强度,但考虑到合金室温塑性和抗氧化性能,Al 元素一般保持比较高的含量。总的来看 Al 含量最显著的作用是改变合金的凝固路径,具体 Al 含量界限则取决于其他添加元素及其含量。

Cr 元素是 β 相稳定元素,会降低 β 单相区下部温度,扩大 β 单相区。研究表明^[22-23],Cr 的添加还可以使 α 相向 γ_L 转变温度下移,降低 T_α 转变温度,从而细化晶粒,改善合金室温塑性。与 Cr 作用类似的还有 Mn 和 V 元素,都能够使 α 相区间下移,并且能够替代合金中 Al 原子的位置,降低 Ti-Al 之间共价键的极性,从而降低层错能。其改善室温塑性的机制可能是这些元素通过降低合金的层错能从而增加孪生倾向^[24]。Mn 元素的添加能够抑制块状转变的发生,当 Mn 元素含量由 0.4% 增加到 2% 时,可进一步提高冷却速度,获得块状转变组织^[25]。但 Cr 和 Mn 会降低合金抗氧化性能。

Nb 元素能够有效提高 TiAl 合金高温强度、高温抗氧化、高温疲劳性能等,与 Nb 作用类似的还有

W、Mo 和 Ta 等难熔元素,这些都是 β 相稳定元素。当其含量增加时,可以使相图中 β 相区的下边界向下移动,从而使得室温组织中含有更多的 B2 相,有利于使用常规锻造方法对合金进行处理^[21]。但室温 B2 相会导致 γ -TiAl 基合金室温塑性进一步降低,因此不宜添加过多 β 相稳定元素^[26-27]。同时,大部分 β 相稳定元素在 α_2 和 γ 相中最大固溶度不到 2%,当 β 相稳定元素含量超过这一值时就会析出第 3 相^[25,28]。为了衡量不同合金化元素的影响能力强弱,通过计算获得了不同元素对应的 Al 当量值^[29],如表 1 所示。

近年来,与 Nb 元素同在 VA 族的 Ta 元素正逐渐受到研究人员的关注^[30]。20 纪 90 年代,McCullough 等^[31]在 Al 含量为 45%~48% 的合金中添加少量 Ta 元素,发现 γ -TiAl 合金的凝固行为和固态相变行为发生了改变。Singh 等^[32]发现加 Ta 的 γ -TiAl 合金能够修正合金的相界面结构,尤其是能够减小 γ -TiAl 合金的层错能。英国伯明翰大学一直在开发高 Ta-TiAl 合金,并发现高 Ta-TiAl 合金具有相比高 Nb-TiAl 合金更好的室温韧性和高温蠕变性能^[33]。由于 Ta 元素熔点远高于 Nb,与 Nb 元素均为同一 VA 族,Ta 的 Al 当量与 Nb 相同(均为 0.3)且不随 Ta 含量而变化^[29],表现出了不同于 Nb 元素对合金凝固行为影响的特性。英国伯明翰大学发现 Ta 能有效地细化凝固组织且提高氧化性能^[34]。

Lapin 等^[35]对比了 Ti-46Al-8Nb 和 Ti-46Al-8Ta 合金定向凝固组织,如图 4 所示。发现 Ta 比 Nb 更能细化枝晶尺寸,且枝晶一次臂间距和二次臂间距都发生了明显细化。Ti-46Al-8Nb 合金的凝固路径为单一 β 相凝固,而含 Ta 的 Ti-46Al-8Ta 合金不同于 Ti-46Al-8Nb 合金,Ti-46Al-8Ta 合金在其凝固过程

表 1 不同合金化元素代表的 Al 当量^[29]Tab.1 Al-equivalent for the different kinds of alloying elements^[29]

Al-equivalent	α -Stabilizer		β -Stabilizer						
	C	Si	Cr	V	Nb	Ta	Mo	Re	W
	-4.2	-2.8	+0.1	+0.3	+0.3	+0.3	+0.6	+0.8	+1.0

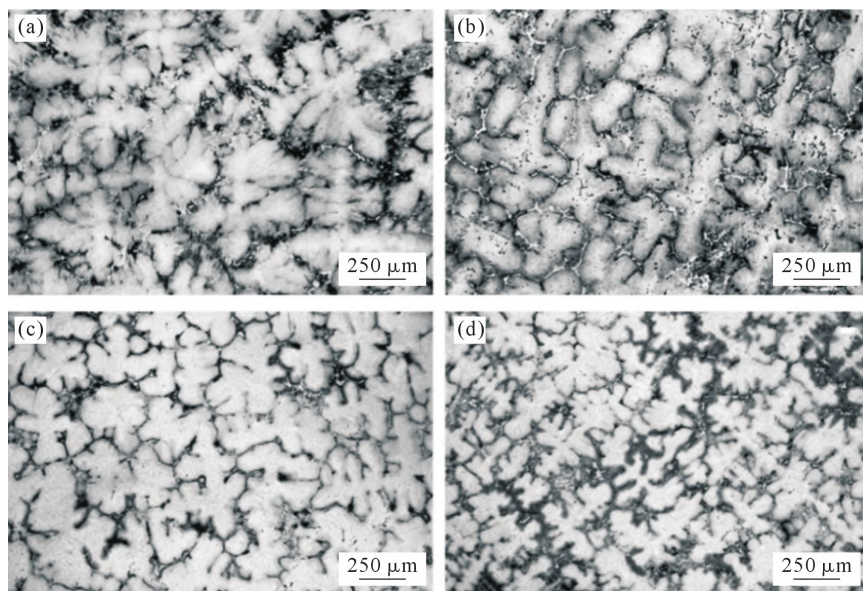


图4 定向凝固 Ti-46Al-8Nb 和 Ti-46Al-8Ta 合金横截面组织形貌:(a) $V=1.39 \times 10^{-5} \text{ ms}^{-1}$, $G_L=5 \times 10^3 \text{ Km}^{-1}$, (b) $V=1.39 \times 10^{-5} \text{ ms}^{-1}$, $G_L=8 \times 10^3 \text{ Km}^{-1}$, (c) $G_L=2 \times 10^3 \text{ Km}^{-1}$, $V=1.39 \times 10^{-5} \text{ ms}^{-1}$, (d) $G_L=2 \times 10^3 \text{ Km}^{-1}$, $V=2.78 \times 10^{-5} \text{ ms}^{-1}$ [35]

Fig.4 OM micrograph showing transverse sections from the mushy zone of DS Ti-46Al-8Ta alloy prepared under different conditions: (a) $V=1.39 \times 10^{-5} \text{ ms}^{-1}$, $G_L=5 \times 10^3 \text{ Km}^{-1}$, (b) $V=1.39 \times 10^{-5} \text{ ms}^{-1}$, $G_L=8 \times 10^3 \text{ Km}^{-1}$, (c) $G_L=2 \times 10^3 \text{ Km}^{-1}$, $V=1.39 \times 10^{-5} \text{ ms}^{-1}$, (d) $G_L=2 \times 10^3 \text{ Km}^{-1}$, $V=2.78 \times 10^{-5} \text{ ms}^{-1}$ [35]

中仍有包晶反应发生,且 Ta 易在树枝晶内偏析,同时,Al 相更易在树枝晶间偏析,树枝晶间 Al 的偏析富集比含高 Nb 的合金高而易形成 γ -TiAl 相。由于 Ta 原子半径及密度高且属于慢扩散元素,会使 TiAl 相图向高 Al 和高温方向偏移,同时扩大 β 相区并缩小 α 相区[36],故 Ta 对 TiAl 合金凝固组织和片层组织的影响较 Nb 显著[35],并直接改变 TiAl 基合金的凝固路径[37-38]。因此,高含量 Ta 的添加明显影响了 TiAl 合金铸锭和铸件的枝晶形貌、成分偏析、致密性与热裂趋向。

目前被广泛研究的 γ -TiAl 合金铸态组织主要是粗大的柱状枝晶,这种组织存在以下不足:①各向异性大,室温强度及延性欠佳;②由于枝晶的存在,易在枝晶界面处产生微孔等缺陷。基于此,人们研究了热机械处理细化和热处理细化等方法来达到细化组织、提高性能的目的。

2 γ -TiAl 合金常见晶粒细化技术

γ -TiAl 基合金的力学性能对成分和组织具有较强的依赖性,凝固偏析和粗大的柱状晶等铸造组织都要通过调整后熟热处理等工艺,形成具体的合金组织以满足不同的性能要求。多晶 γ -TiAl 合金中细晶全片层组织较近 γ 组织、双态组织、近片层组织在断裂韧性[39-40]、抗蠕变性能[41]和疲劳寿命[42]上表现更佳。同时,晶粒细化增加了位错密度和晶界占比[43],故认为是能同时提高强度(室温抗拉强度>600 MPa)和改善塑性(室温伸长率>2%)的有效手

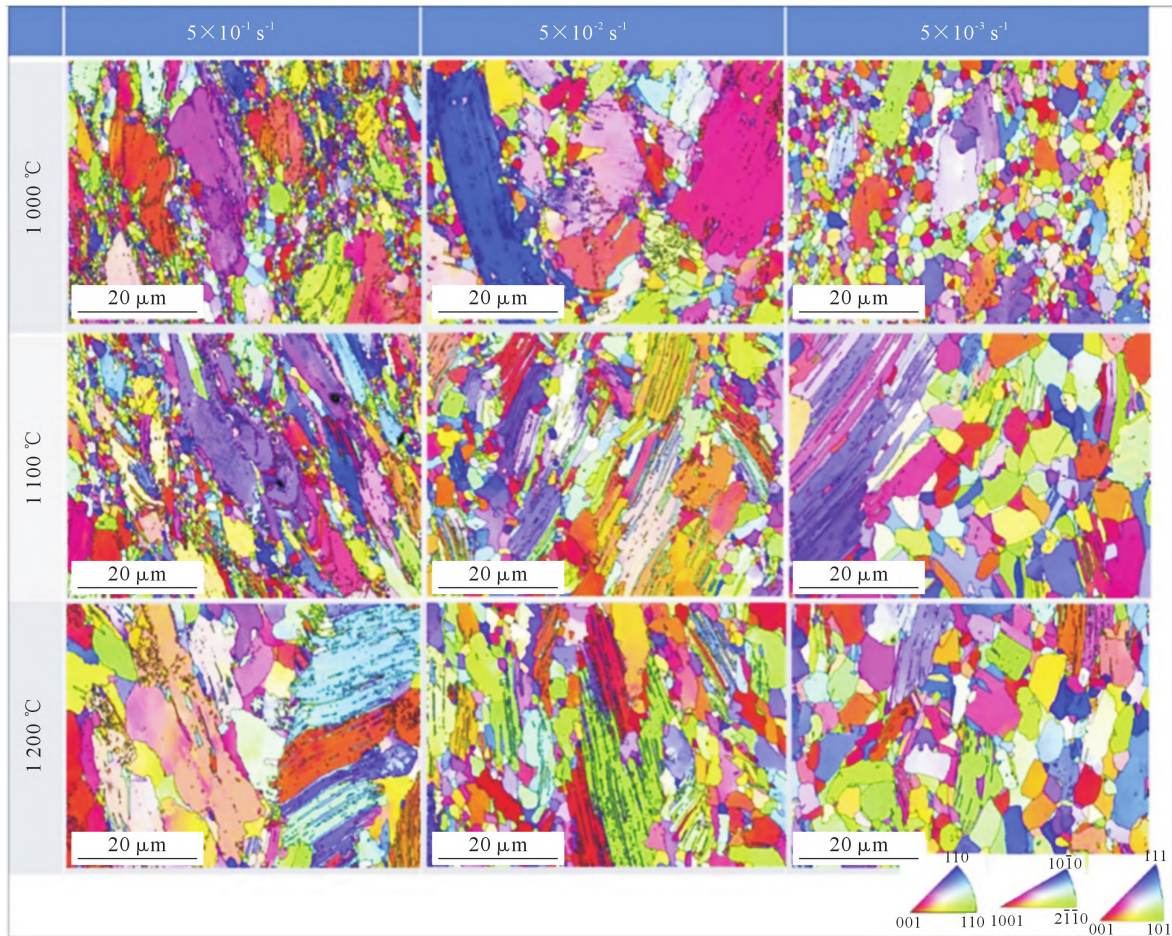
段。且细晶组织具有各向同性和利于塑性加工的优势,拥有最好的综合性能,已成为研究的方向和重点。材料工作者试图从热加工和循环热处理两个方向消除铸造偏析、破碎 γ -TiAl 合金粗大晶粒。

2.1 热加工法

通常热加工法主要选择 Al 含量较低的 β 凝固和亚包晶凝固类型 TiAl 合金,利用变形[44-45]、再结晶[46]和相变[47-48]等原理使熔铸或粉末冶金获得的坯料实现破碎凝固组织、弥合凝固缺陷、控制织构、细化晶粒。热加工法按变形温度可分为 2 种类型。

(1)经 α 单相区热加工 Yang 等[49]将 4822 合金在 1 400 °C 进行变形量为 20%的热压,经 1 250 °C 等温退火处理,由于在 α 单相区直接破碎晶粒,结合退火时发生动态再结晶,获得晶粒尺寸 40 μm 近片层组织。而经过 10%的少量热变形的 4822 合金,由于再结晶程度低,合金在空冷后析出了亚稳态的块状组织,即热变形导致的位错滑移和扭曲改变内部晶格结构,降低了析出亚稳组织所需要的冷速,产生应力诱导亚稳组织相变的现象。此时由于变形温度高,再结晶晶粒易粗化,在工业应用上对设备条件要求更高。

(2)经 $\alpha+\gamma$ 两相区热加工 对于热加工方法细化晶粒的研究主要集中在 $\alpha+\gamma$ 两相区。Singh 等[50]将铸造 Ti-45Al-8Nb-2Cr-0.2B 合金在 1 000~1 200 °C 进行变形量 0.005~0.500 s^{-1} 的热变形,如图 5 所示,随着变形量增加,在弯曲的片层或者晶界处发生了不连续再结晶,获得均匀且细小的再结晶晶粒,提高

图5 变形温度和应变速率与显微组织演化规律的 IPF 图^[50]Fig.5 IPF maps showing post-deformation microstructural development as a function of deformation temperature and strain rate^[50]

力学性能的同时,改善合金的可加工性能。而Kou 等^[51]证实变形后的再结晶主要发生在 α 片层处,尽管在碎断的 γ 片层处也可以发生再结晶,而再结晶的 γ 晶粒在保温过程中将发生 $\gamma \rightarrow \alpha$ 相变,随后被再结晶 α 晶粒消耗。因此, γ -TiAl 在热加工时,其相含量和组织形貌跟热变形温度、速率和变形量相关^[52-53],这些参数决定了动态再结晶程度。例如,随着变形量的增加, α_2 晶粒动态再结晶程度越高;随着变形温度的增高, γ 晶粒大角度晶界的数量增加,同样增加了动态再结晶程度。然而,当变形温度过高或者变形速率过慢,导致再结晶晶粒粗化。

另外,借助热加工方法能显著消除添加 β 相稳定元素带来的铸造偏析^[54]。然而,由于 γ -TiAl 合金热加工塑性差,在热变形中尤其是大变形量条件下易于开裂,使热加工法直接应用于晶粒细化上面面临诸多挑战。

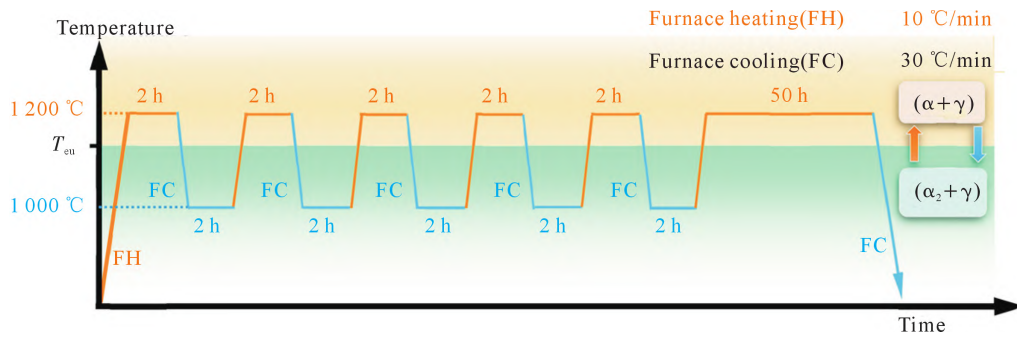
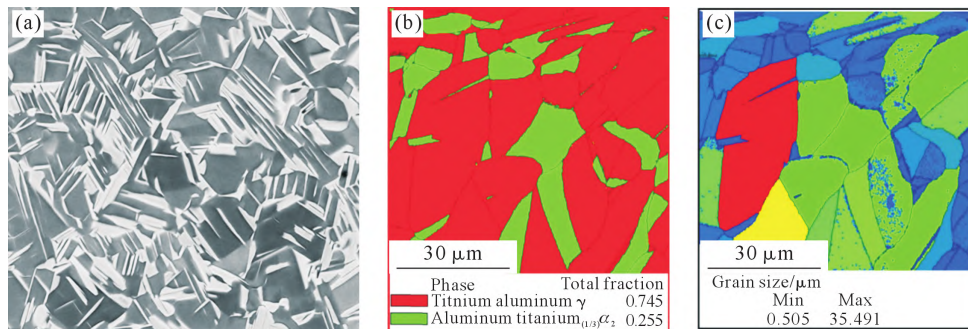
2.2 循环热处理法

通常循环热处理法(cycle heat treatment, CHT)的研究主要集中于 Al 含量较高的包晶凝固类型 γ -TiAl 合金,该类合金铸造后具有粗大的全片层组织,CHT法利用晶格结构的往复转变(back-and-forth

transformation)产生的大量缺陷来破坏热稳定性极强的片层晶团,在温度和位错运动的双重作用下,片层晶团尺寸发生显著细化。其中 CHT 法按循环温度可具体分为两种类型:

(1)经 $\alpha+\gamma$ 两相区循环热处理 Cao 等^[55]将 Ti-46Al-1Cr-2V 合金在 $\alpha+\gamma$ 两相区共析温度附近进行 CHT 处理,指出不连续粗化时从等轴 γ 晶粒内析出四种第二相 α_s 变体,这种取向各异的 α_s 变体破坏了片层晶团的稳定性,并且由于相邻 α_s 变体的生长受到压杆位错(lomer-cottrell dislocation)的约束而相互制约。最终经 70 h 的 CHT 处理(具体工艺过程如图 6 所示),使晶粒尺寸细化至 40 μm ,细化后合金呈现双态组织,如图 7 所示。可以发现该细化方法耗时较长,细化程度有限。

(2)经 α 单相区循环热处理 Wang 等^[56]和 Hu 等^[57]采用快速加热/冷却+时效的 CHT 方法,分别将 Ti-46Al-2Cr-2Nb 合金、Ti-48Al-2Cr-2Nb-0.3Ru 合金从 α 单相区快速冷却,目标获得具有细小亚晶粒的亚稳组织来破坏片层晶团的稳定性。利用再加热过程中析出的细小第二相 α_s 板条,稳定亚稳组织的同时获得细小的晶粒,将亚稳组织“变废为宝”,显著细

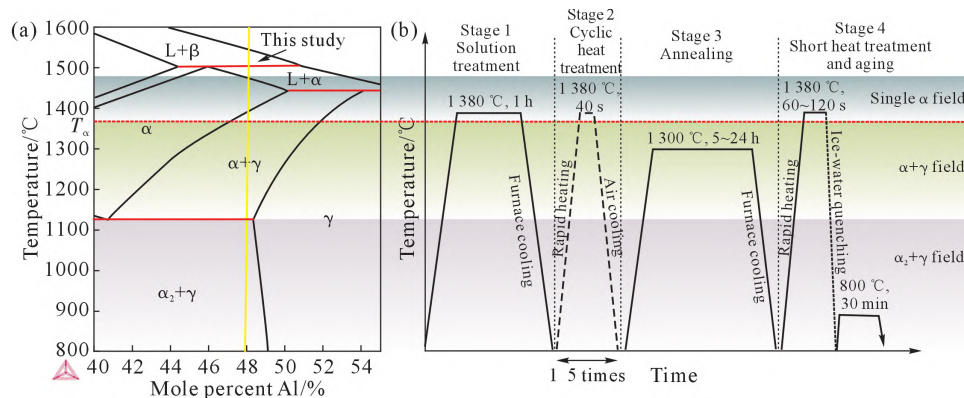
图 6 Ti-46Al-1Cr-2V 合金循环热处理工艺示意图^[55]Fig.6 Cycle heat treatment (CHT) process parameters of Ti-46Al-1Cr-2V alloy^[55]图 7 Ti-46Al-1Cr-2V 合金经 CHT+HT 热处理后显微组织:(a) SEM 形貌,(b) 相分布图,(c) 晶粒尺寸图^[55]Fig.7 Microstructure of Ti-46Al-1Cr-2V alloy after cycle heat treatment+heat treatment (CHT+HT) processes: (a) SEM microstructure, (b) phase fraction image, (c) grain size image^[55]

化晶粒尺寸至 40 μm 以下。Yim 等^[43]采用快速加热+空冷的 CHT 方法,借助羽毛组织的连续转变,将 Ti-48Al-2Cr-2Nb 合金晶粒细化至 191 μm ,后经约 24 h 的退火+时效处理(具体工艺过程如图 8 所示),将晶粒尺寸进一步细化至 25 μm (图 9)。陈林等^[58]研究表明,快速冷却或者加热增加合金中缺陷,这些缺陷在后续回火中提供了大量的形核位置,加速晶粒的细化。

然而上述经 α 单相区循环热处理的方法都采用了快速加热或者快速冷却的方法,增加了合金热裂的倾向,并使循环热处理法面临可重复性差、晶粒细化分布不均的现状。

2.3 γ -TiAl 合金亚稳组织析出及对晶粒细化影响规律

上述经 α 单相区循环热处理的方法中,亚稳组织独特的结构为 γ -TiAl 合金的细化提供了途径。亚组织是由晶粒几十纳米至几微米的取向各异的亚晶粒构成,其析出需要特殊的冷速或合金成分。具体来说,当 γ -TiAl 合金从 α 单相区冷却时,随着冷却速度的增加,组织形貌不断发生演变^[59-61],分别析出: α_2/γ 全片层组织、亚稳组织(魏氏组织 γ_w 、羽毛组织 γ_f 、块状组织 γ_m)以及过冷保留的 α_2 相。具体的当冷速较低时(<50 $^{\circ}\text{C}/\text{s}$),析出稳定的 α_2/γ 全片层组织;中等冷速(~100 $^{\circ}\text{C}/\text{s}$)时析出亚稳 γ_w 和 γ_f ;快速冷却

图 8 TiAl 合金晶粒细化流程:(a) TiAl 合金二元相图,(b) Ti-48Al-2Cr-2Nb 合金多步热处理工艺示意图,其中 $*T_{\alpha}$ 代表在 α 单相区的 1365 $^{\circ}\text{C}$ ^[43]Fig.8 The grain refinement process of TiAl alloy: (a) binary phase diagram of TiAl alloy, (b) schematic of multistage heat treatment for refining the microstructure of Ti-48Al-2Cr-2Nb, where $*T_{\alpha}$ is the α transus temperature of 1365 $^{\circ}\text{C}$ in Ti-48Al-2Cr-2Nb^[43]

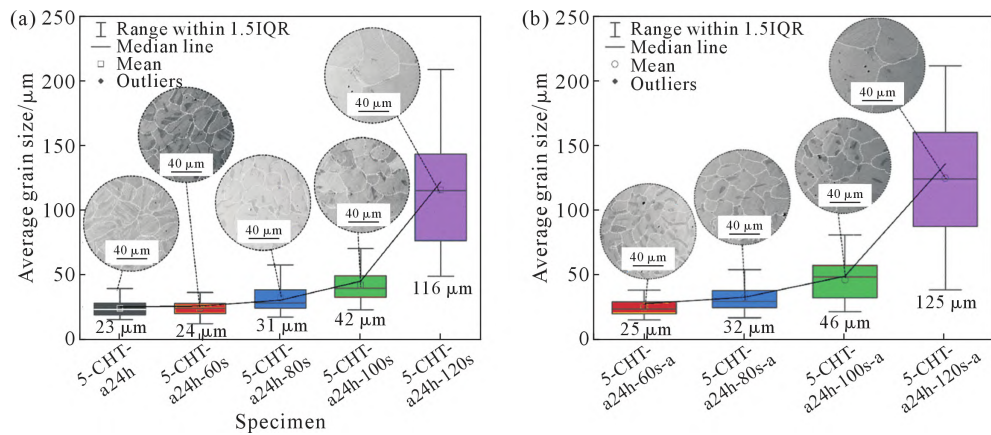


图9 合金平均晶粒尺寸:(a) 经 1300 °C 保温 24 h 退火和 1380 °C 保温 60~120 s SHT(short heat treatment)处理,(b) 经 800 °C 保温 30 min 时效处理^[43]

Fig.9 Average grain size of alloys: (a) annealed at 1300 °C for 24 h and subjected to SHT at 1380 °C for 60~120 s, (b) aged at 800 °C for 30 min^[43]

后(>200 °C/s)亚稳 γ_m 甚至 α_2 相随之形成。

不同于 α_2/γ 片层的形核与生长严格遵循 Blackburn 位向关系^[62-63],本团队研究证实亚稳的 γ_m 相无论以何种方式形核,都是以台阶方式生长。这些台阶的引入可以降低由错配引起的晶格畸变,从而降低界面能。因此沿着 6 种 $\{111\}_\gamma$ 密排面台阶状生长使 γ_m 内亚晶粒逐渐偏离 Blackburn 位向关系^[64],形成具有真孪晶、伪孪晶、反相畴界、120°旋转界面关系的亚晶粒,具体界面关系及其原子排列如图 10 所示^[65]。上述特定界面转变能够优化合金的晶界结构,避免晶界处存在空位、位错、杂质、畸变等缺陷,为获得界面稳定的 γ -TiAl 合金提供可能。同时,冷却速度还会影响亚晶粒的尺寸,由于冷却速度较快,亚晶粒来不及生长使其尺寸由纳米到微米不等,尤其经冰冷(>300 °C/s)后析出的 γ_f 和 γ_m 中亚晶粒的尺寸通常只有几十纳米。但是,过快的冷速导致亚稳组织析出数量急剧降低^[61],限制了亚稳组织的应用范围。

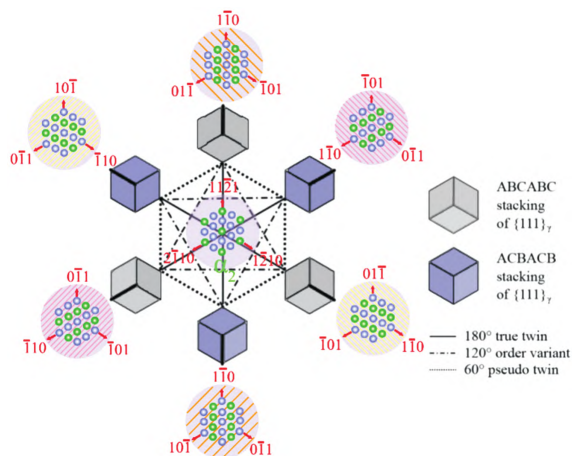


图 10 γ 相 6 种变体的晶体学关系^[65]

Fig.10 Crystallographic relationships of six variants of the γ phase^[65]

亚稳组织的析出除了受冷速控制外,VB 族元素中 Nb、Ta 等 β 相稳定元素的添加同样影响亚稳组织的析出行为^[33,37,66],即 Nb、Ta 作为慢扩散元素降低形成亚稳组织所需要的冷却速度,在较低冷速甚至空冷条件即可下促进无扩散控制的亚稳组织析出^[33]。英国伯明翰大学 Loretto 等^[33]和斯洛伐克科学院 Lapin 等^[37]证实“空冷强化(air-hardenable)”Ti-46Al-8Ta 合金仅需从 α 单相区空冷即可获得 100%的 γ_m 相,避免了因冷速过快导致的淬火裂纹,而 Ti-46Al-8Nb 合金则需要更快冷速的盐浴淬火来获得 100% γ_m 相。澳大利亚莱奥本矿业大学 Clemens 等^[67]研究表明 Ti-46Al-8Ta 和 Ti-46Al-8Nb 合金 γ_m 相经 $\alpha+\gamma$ 两相区退火后,发生 $\gamma_m \rightarrow \alpha_s$ 的稳定化转变,将晶粒尺寸细化至 50 μm 。两种合金不同之处在于含 Ta 合金 α_s 晶粒尺寸更加细小、析出量更多。近年来,本团队^[68-69]采用第一性原理计算和实验相结合的方法证实 Ta 原子通过降低 γ 相的界面能来促进亚稳组织的析出,当 Ta 含量低于 2%时,即可拓宽亚稳组织析出窗口。另外,Ta 元素还能细化亚稳组织中亚晶粒尺寸至纳米级。

基于上述研究,本团队考虑在 γ -TiAl 合金中少量添 Ta 元素,使其在空冷条件下析出大量亚稳组织^[70]。经 α 单相区空冷后的 Ti-48Al-3Nb-1Ta 合金均匀化充分,形成了粗大的片层团组织,片层团尺寸约为 400 μm ,在片层团的边界处析出大量魏氏和羽毛组织,如图 11a 所示。对均匀化后的合金进行了一次循环空冷热处理后,如图 11b 所示,可以看到在粗大片层团晶界之间析出了大量的细小片层团,同时这些细小片层团与粗大片层团的界面处同样观察到了魏氏组织和羽毛组织。采用循环空冷热处理的方法,将经过合金粗大片层团组织被切割成晶粒尺寸 40 μm 左右的细晶全片层组织,如图 11c 所示。室温

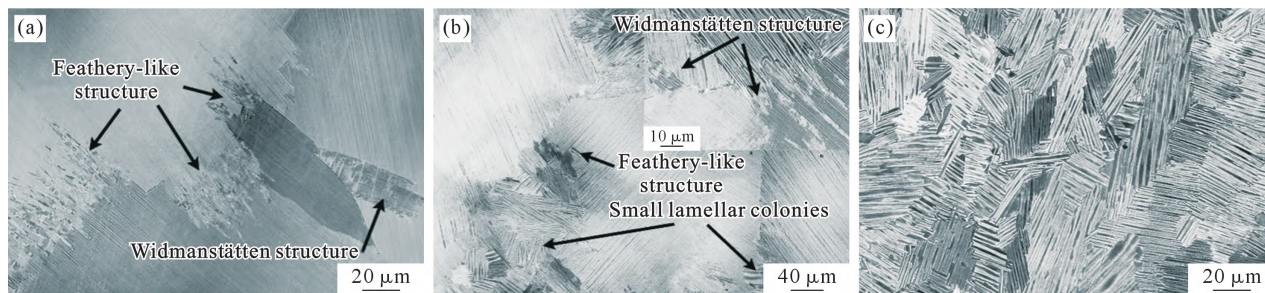


图 11 Ti-48Al-3Nb-1Ta 合金的 SEM-BSE 显微形貌:(a) 均匀化之后,(b) 经过 1 次循环空冷热处理,(c) 经过 5 次循环空冷热处理^[70]

Fig.11 SEM-BSE microstructures of Ti-48Al-3Nb-1Ta alloy: (a) after homogenization, (b) after one cycle of air-cooling heat treatment, (c) after five cycles of air-cooling heat treatment^[70]

伸长率从 0.4 % 提升到 1.7 %, 抗拉强度从 353 MPa 提升至 544 MPa, 极大地提高了合金的室温塑性和强度。因此, 含 Ta 元素能够拓宽 TiAl 合金的热处理窗口, 从而获得 $\gamma+\alpha_2$ 细晶片层组织。可见 Ta 元素降低了循环热处理时获得亚稳组织所需的冷速, 为该晶粒细化方法进一步工业化应用打下了良好的基础。

3 总结与展望

铸造 γ -TiAl 合金因具有低的密度、高的强度和优异的高温性能是具有良好的应用前景的新型轻质高温结构材料。合金元素的添加影响铸造 γ -TiAl 合金的凝固路径的同时, 增加合金偏析倾向, 而粗大的铸造组织和严重的微观偏析降低了该合金的力学性能。因此 γ -TiAl 合金的晶粒细化技术得到了广泛关注。针对铸造 γ -TiAl 合金的晶粒细化的研究主要集中于 $\alpha+\gamma$ 两相区热加工和经 α 单相区循环热处理, 虽然这两种方法细化流程简便、细化程度更高, 未来仍存在进一步研究空间: ①对于热加工方法, 由于 γ -TiAl 合金热加工塑性差, 在热变形中尤其是大变形量条件下易于开裂, 未来针对降低变形抗力的研究如降低铝含量或少量添加 β 相稳定化元素是热加工方法亟须解决的问题, 合金元素的配比仍有待进一步评估; ②循环热处理方法虽然操作简便、成本低, 但是由于循环次数多、保温时间过短, 在实际工业应用中面临工艺细化组织不均匀的现状。由于借助亚稳组织细化晶粒使该方法具有细化程度高的先天性优势, 可通过细化亚稳组织的亚晶粒来提高细化程度, 即亚稳组织的精确控制方法仍有待进一步揭示。

综上所述, 针对 γ -TiAl 合金热变形抗力大和细化组织不均匀的现状, 可发展热加工方法和循环热处理相结合的方法, 借助微量塑性变形, 避免开裂的同时, 引入的应力在循环热处理时可促进亚稳组织析出, 从而缩短循环次数, 提高晶粒细化程度。这些

问题的进一步突破将对 γ -TiAl 合金使用温度的提高有着重要的意义。

参考文献:

- [1] CHEN G, PENG Y B, ZHENG G, et al. Polysynthetic twinned TiAl single crystals for high-temperature applications[J]. Nature Materials, 2016, 15: 876-881.
- [2] KIM J Y, PARK E S, LEE T, et al. Origin of enhanced room temperature ductility in TiAl alloys: Reducing activation difference of deformation mechanism of γ phase[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2022, 899: 163307.
- [3] CLEMENS H, MAYER S. Design, processing, microstructure, properties, and applications of advanced intermetallic TiAl alloys[J]. Advanced Engineering Materials, 2013, 15(4): 191-215.
- [4] KIM Y W, KIM S L. Advances in gammalloy materials-processes-application technology: Successes, dilemmas, and future[J]. JOM, 2018, 70: 553-560.
- [5] 朱春雷, 李胜, 张继, 等. TiAl 合金增压器涡轮的耐久性试验研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2020, 49(3): 980-984.
ZHU C L, LI S, ZHANG J, et al. Evaluation of endurance for turbocharger wheel of TiAl based alloy[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2020, 49(3): 980-984.
- [6] SCHMIEDEL A, BURKHARDT C, RUDOLPH S M, et al. Very high cycle fatigue properties at 973 K of additively manufactured and conventionally processed intermetallic TiAl 48-2-2 alloy[J]. Materials Science and Engineering: A, 2023, 862: 144507.
- [7] XU X S, DING H S, HUANG H T, et al. Microstructure and elevated temperature tensile property of Ti-46Al-7Nb-(W,Cr,B) alloy compared with binary and ternary TiAl alloy[J]. Materials Science and Engineering: A, 2021, 807: 140902.
- [8] DI T D, ZHAO Y H, SONG C C, et al. Mechanism of grain refinement and mechanical property enhancement of Ti-45Al-8Nb alloy by directed laser deposition[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2023, 939: 168729.
- [9] IMAYEV R M, IMAYEV V M, OEHRING M, et al. Alloy design concepts for refined gamma titanium aluminide based alloys[J]. Intermetallics, 2007, 15(4): 451-460.
- [10] YU Y H, KOU H C, JIA M Y, et al. Formation of α -segregation and its impact on grain refinement in Ti-47.5Al-5Nb-2.5V-1Cr alloy[J]. Scripta Materialia, 2022, 211: 114510.
- [11] SCHUSTER J C, PALM M. Reassessment of the binary Al-

- minum-Titanium phase diagram[J]. Journal of Phase Equilibria and Diffusion, 2006, 27: 255-277.
- [12] LEONARD K J, MISHYRDA J C, VASUDENVAN V K. Examination of solidification pathways and the liquidus surface in the Nb-Ti-Al system [J]. Metallurgical and Materials Transaction B, 2000, 31: 1305-1321.
- [13] LIANG H, DING H S, XU X S, et al. Effect of variation in Zr content on microstructure and high-temperature tensile properties of a γ -TiAl alloy[J]. Materials Science and Engineering: A, 2024, 893: 146085.
- [14] GLICKSMAN M E. Principles of solidification[M]. New York: Springer, 2011.
- [15] FERNÁNDEZ M C, ZALOŽNIK M, COMBEAU H, et al. Thermosolutal convection and macrosegregation during directional solidification of TiAl alloys in centrifugal casting[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2020, 154: 119698.
- [16] 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(5-6): 625-631.
- [17] ZHANG F Q, SONG Y, DING X F, et al. Twinned dendrites in TiAl alloys[J]. Materials Characterization, 2023, 206: 113399.
- [18] KENEL C, LEINENBACH C. Influence of cooling rate on microstructure formation during rapid solidification of binary TiAl alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2011, 637: 242-247.
- [19] WANG L, SHEN C, ZHANG Y L, et al. Investigation on microstructure characteristics and mechanical properties of twin wire-directed energy deposition-arc fabricated TiAl alloy regulated by the line energy[J]. Intermetallics, 2024, 165: 108144.
- [20] NATH P, BAR H N, BHATTACHARJEE A, et al. Designing of novel microstructure and its impact on the improved service temperature mechanical performance of 2nd and 3rd generation advanced intermetallic TiAl alloys[J]. Materials Science and Engineering: A, 2024, 893: 146108.
- [21] HUANG D N, YAO X Y, ZHOU Y H, et al. Tailoring microstructure and mechanical properties of β -solidifying TiAl alloy fabricated by laser-engineered net shaping through heat treatment [J]. Additive Manufacturing, 2023, 67: 103502.
- [22] SINGH V, MONDAL C, SARKAR R, et al. Effects of Cr alloying on the evolution of solidification microstructure and phase transformations of high-Nb containing γ -TiAl based alloys[J]. Intermetallics, 2021, 131: 107117.
- [23] MCQUAY P A, DIMIDUK K M, LIPSITT H A, et al. The effect of chromium on the kinetics of alpha decomposition in gamma TiAl alloys[M]//FROES F H, CAPLAN I L. Titanium'92: Science and technology. Warrendale: The Minerals, Metals & Materials Society, 1993: 1041-1048.
- [24] APPEL F H, PAUL J D H, OEHRING M. Gamma titanium aluminide alloys: Science and technology[M]. Weinheim: WILEY, 2011.
- [25] PRASAD U, XU Q, CHATURVEDI M C. Effect of cooling rate and manganese concentration on phase transformation in Ti-45 at.% Al based alloys [J]. Materials Science and Engineering: A, 2002, 329-331: 906-913.
- [26] WANG Q, WU X L, LIU X W, et al. Effects of heat treatment on the microstructures and mechanical properties of as-cast Ti-45Al-2Nb-2Cr-(0.2, 0.5)C alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2023, 947: 169420.
- [27] LI P, CHEN Y, LIU X, et al. Strengthening in gradient TiAl alloys [J]. Journal of Materials Science & Technology, 2023, 166: 98-105.
- [28] CAO J, GUO Z C, SUN T L, et al. Microstructure evolution and mechanical properties of a high Nb-TiAl alloy via HIP and heat treatment [J]. Materials Science and Engineering: A, 2023, 884: 145517.
- [29] JOHNSON D R, INUI H, MUTO S, et al. Microstructural development during directional solidification of α -seeded TiAl alloys[J]. Acta Materialia, 2006, 54(4): 1077-1085.
- [30] JARVIS D J, VOSS D. IMPRESS integrated project - an overview paper[J]. Materials Science and Engineering: A, 2005, 413-414: 583-591.
- [31] MCCULLOUGH C, VALENCIA J J, LEVI C G, et al. Solidification paths of Ti-Ta-Al alloys[J]. Acta Metallurgica et Materialia, 1991, 39(11): 2745-2758.
- [32] SINGH S R, HOWE J M. Effect of Ta on twinning in TiAl [J]. Scripta Metallurgica et Materialia, 1991, 25(2): 485-490.
- [33] LORETTO M H, WU Z, CHU M Q, et al. Deformation of microstructurally refined cast Ti46Al8Nb and Ti46Al8Ta [J]. Intermetallics, 2012, 23: 1-11.
- [34] MITORAJ M, GODLEWSKA E M. Oxidation of Ti-46Al-8Ta in air at 700 °C and 800 °C under thermal cycling conditions[J]. Intermetallics, 2013, 34: 112-121.
- [35] LAPIN J, GABALCOVÁ Z. Solidification behaviour of TiAl-based alloys studied by directional solidification technique [J]. Intermetallics, 2011, 19(6): 797-804.
- [36] MA X M, SUN W. Characterization of deformation localization in cold-rolled metastable β -Ti-Nb-Ta-Zr alloy [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2011, 509: S294-S298.
- [37] LAPIN J, MAREK K. Effect of continuous cooling on solid phase transformations in TiAl-based alloy during Jominy end-quench test [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 735: 338-348.
- [38] WU X H. Review of alloy and process development of TiAl alloys [J]. Intermetallics, 2006, 14(10-11): 1114-1122.
- [39] ZHANG S K, TIAN N, LI D Y, et al. Microstructure evolution and fracture mechanism of a TiAl-Nb alloy during high-temperature tensile testing [J]. Materials Science and Engineering: A, 2022, 831: 142094.
- [40] 曹鹏, 芮执元, 付蓉, 等. 晶粒尺寸对 γ -TiAl 合金力学性能影响的纳米压痕研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2021, 50(6): 2052-2060.
- CAO P, RUI Z Y, FU R, et al. Effect of grain size on mechanical properties of γ -TiAl by nanoindentation[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2021, 50(6): 2052-2060.
- [41] XU R R, LI M Q, ZHAO Y H. A review of microstructure control and mechanical performance optimization of γ -TiAl alloys [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2023, 932: 167611.
- [42] 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.
- YANG R. Advances and challenge of TiAl base alloys [J]. Acta

- Metallurgica Sinica, 2015, 51(2): 129-147.
- [43] YIM S K, BIAN H K, AOYAGI K, et al. Effect of multi-stage heat treatment on mechanical properties and microstructure transformation of Ti-48Al-2Cr-2Nb alloy[J]. Materials Science and Engineering: A, 2021, 816: 141321.
- [44] ZHU L, LI J S, TANG B, et al. Dynamic recrystallization and phase transformation behavior of a wrought β - γ TiAl alloy during hot compression[J]. Progress in Natural Science: Materials International, 2020, 30(4): 517-525.
- [45] SONG L, APPEL F, WANG L, et al. New insights into high-temperature deformation and phase transformation mechanisms of lamellar structures in high Nb-containing TiAl alloys[J]. Acta Materialia, 2020, 186: 575-586.
- [46] ZHENG G M, TANG B, ZHAO S K, et al. Evading the strength-ductility trade-off at room temperature and achieving ultrahigh plasticity at 800 °C in a TiAl alloy[J]. Acta Materialia, 2022, 225: 117585.
- [47] CHEN X F, TANG B, WEI B B, et al. Investigation on recrystallization behavior of Ti-47Al-1.5Re-X (Cr, Mn, V, Nb) alloy during hot deformation[J]. Materials Letters, 2023, 331: 133484.
- [48] YAN M J, YANG F, ZHANG H T, et al. Fine duplex Ti-48Al alloy with high strength produced by forging based on near- γ microstructure[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2023, 942: 169058.
- [49] YANG J R, GAO Z T, LIANG Y F, et al. Microstructure refinement assisted by α -recrystallization in a peritectic TiAl alloy[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2021, 11: 1135-1141.
- [50] SINGH V, MONDAL C, SARKAR R et al. Dynamic recrystallization of a β (B2)-Stabilized γ -TiAl based Ti-45Al-8Nb-2Cr-0.2B alloy: The contributions of constituent phases and Zener-Hollomon parameter modulated recrystallization mechanisms[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 828: 154386.
- [51] YU Y H, KOU H C, XU X X, et al. Quasi-in-situ investigation on complete lamellar fragmentation of β -solidified TiAl alloy during uniaxial isothermal compression[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2024, 186: 132-141.
- [52] XU R R, LI H, LI M Q. Dynamic recrystallization mechanism of γ and α phases during the isothermal compression of γ -TiAl alloy with duplex structure[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 844: 156089.
- [53] XU R R, LI M Q. Quantitative characterization of β -solidifying γ -TiAl alloy with duplex structure[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2021, 31(7): 1993-2004.
- [54] CHEN X F, TANG B, WEI C, et al. Effect of inter-pass annealing on the deformation microstructure of Ti-48Al-2Cr-2Nb alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2023, 934: 167751.
- [55] CAO S Z, HAN J C, WANG H F, et al. Effects of cycle heat treatment on the microstructure and mechanical property of as-cast γ -TiAl alloy[J]. Materials Science and Engineering: A, 2022, 857: 144053.
- [56] WANG J N, YANG J, XIA Q F, et al. On the grain size refinement of TiAl alloys by cyclic heat treatment[J]. Materials Science and Engineering: A, 2002, 329-331: 118-123.
- [57] HU R, WU Y L, YANG J R, et al. Phase transformation pathway and microstructural refinement by feathery transformation of Ru-containing γ -TiAl alloy[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2022, 18: 5290-5300.
- [58] 陈林, 梁永锋, 林均品. 快速冷却细化 TiAl 合金组织研究进展[J]. 中国材料进展, 2020, 39(9): 627-633.
- CHEN L, LIANG Y F, LIN J P. Research progress on microstructure refinement of TiAl alloys by rapid cooling[J]. Materials China, 2020, 39(9): 627-633.
- [59] DEY S R, HAZOTTE A, BOUZY E. Crystallography and phase transformation mechanisms in TiAl-based alloys-A synthesis[J]. Intermetallics, 2009, 17(12): 1052-1064.
- [60] GAO Z T, HU R, HUANG Z J, et al. Metastable transformation behavior in a Ta-containing TiAl-Nb alloy during continuous cooling[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2022, 904: 164088.
- [61] DEY S R, BOUZY E, HAZOTTE A. Features of feathery γ structure in a near- γ TiAl alloy[J]. Acta Materialia, 2008, 56(9): 2051-2062.
- [62] DUAN B H, YANG Y C, HE S Y, et al. History and development of γ -TiAl alloys and the effect of alloying elements on their phase transformations[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2022, 909: 164811.
- [63] JIANG H, ZHANG K, HAO X J, et al. Nucleation of massive gamma during air cooling of Ti46Al8Ta[J]. Intermetallics, 2010, 18(5): 938-944.
- [64] ZHANG K R, HU R, YANG J R, et al. The phase transformation behavior between γ lamellae and massive γ in a Ta containing TiAl-based alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 821: 153290.
- [65] ZGHAL S, NAKA S, COURET A. A quantitative TEM analysis of the lamellar microstructure in TiAl based alloys[J]. Acta Materialia, 1997, 45(7): 3005-3015.
- [66] GAO Z T, HU R, GAO X Y, et al. Characterization of the Widmanstätten structure in γ -TiAl alloy using an EBSD-FIB-TEM combined process[J]. Scripta Materialia, 2023, 222: 115001.
- [67] CLEMENS H, BARTELS A, BYSTRZANOWSKI S, et al. Grain refinement in γ -TiAl-based alloys by solid state phase transformations[J]. Intermetallics, 2006, 14(12): 1380-1385.
- [68] PAN H P, ZHANG K R, CHEN J M, et al. Variant selection of massive γ subgrains and corresponding mechanical properties in Ta containing γ -TiAl-based alloys[J]. Materials Letters, 2023, 333: 133689.
- [69] ZHANG K R, HU R, LEI T C, et al. Refinement of massive gamma phase with enhanced properties in a Ta containing γ -TiAl-based alloys[J]. Scripta Materialia, 2019, 172: 113-118.
- [70] ZHANG K R, HU R, LI J G, et al. Grain Refinement of 1 at.% Ta-containing cast TiAl-based alloy by cyclic air-cooling heat treatment[J]. Materials Letters, 2020, 274: 127940.