

一种新型 Ti-Al-Mn-W 合金组织与力学性能

李小兵, 舒磊, 潜坤, 陈波, 薛鹏, 张孟殊, 刘奎

(季华实验室, 广东佛山 528200)

摘要: 设计并制备了一种新型低成本、易热变形的 Ti-43Al-3.5Mn-0.5W (at%) 合金锻锭, 并对其组织、室/高温拉伸力学性能、抗高温氧化性、热变形能力进行了系统分析。结果表明, 与 Ti-42Al-5Mn 相比, 研制的合金强度、抗高温氧化性、热变形能力更佳, 且该合金 α_2 和 β_0 相中具有更低的 Mn 含量, 降低了合金近服役温度下富锰 Laves 相的析出倾向。合金的固态相变路线为: $\beta \rightarrow \beta + \alpha \rightarrow \beta + \alpha + \gamma \rightarrow \beta + \beta_0 + \alpha + \alpha_2 + \gamma \rightarrow \beta_0 + \alpha_2 + \gamma$, 其中 γ 相完全溶解的温度 ($T_{\gamma\text{-solv}}$) 约为 1250 °C, β 单相区温度 (T_{β} 或 T_{α}) 约为 1360 °C。锻态合金显微组织为 α_2/γ 片层和片层界面处大量 β_0 和 γ 混合相, 高温强度降低明显。通过两步热处理, 锻态合金的高温强度和稳定性均有一定提升, 这主要归结为片层组织含量的提高和片层晶团尺寸的细化。1260 °C/0.5 h/AC+800 °C/3 h/FC 热处理合金 800 °C 的屈服强度、抗拉强度和延伸率分别为 320 MPa、555 MPa、16%。

关键词: β 凝固 γ -TiAl 合金; 组织; 力学性能; 锻造

中图分类号: TG146.23

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2023)05-1851-10

TiAl 基合金密度低, 弹性模量高, 综合性能指标优于传统高温合金, 韧性又高于普通的陶瓷材料, 在航空、航天及先进汽车的关键热端部件材料中展现出令人瞩目的应用前景, 已成为新一代轻质高温材料的重要代表之一, 被视为高推重比先进飞机发动机高压压气机和低压涡轮叶片的首选材料^[1-2]。在诸多 TiAl 合金中, 变形 TiAl 合金的冶金缺陷和包晶偏析大幅减少, 且具有细小均匀致密的组织、良好的室温和高温强度^[3]。同时良好热机械加工性可保证合金加工出各种形状的变形件^[4]。因此, 近年来变形 TiAl 合金已成为了本领域研究的重点与热点。截止目前, 典型变形 TiAl 包括德国和奥地利研制的 Ti-43Al-4Nb-1Mo-0.1B (TNM)^[5]、日本 NIMS 研制的 Ti-42Al-5Mn^[6]等。在上述变形合金中, Ti-42Al-5Mn 具有最佳的热加工性, 可实现无包套、非等温锻造变形, 且 Mn 元素较 Nb、Mo 等成本低廉, 具有广阔的应用前景^[7-8]。但研究发现, 700 °C 以上服役时, 该合金存在抗氧化性不足^[9]和 Laves 相有害析出^[10], 以及锻态合金室温塑性偏低 (小于 0.5%^[8,11]) 等问题, 在一定程度上影响其将来的应用。

最近, 作者通过研究发现^[9], 合金元素 W 的添加可在一定程度上促进 Ti-42Al-5Mn 高温氧化过程中 Al 的选择性氧化, 抑制 Mn 的氧化, 进而诱使形

成更具保护作用的氧化膜, 达到显著改善合金高温抗氧化性的目的。另一方面, W 的添加也可提高 Laves 相形成能, 降低其析出倾向, 提高合金组织与性能稳定性^[8]。但是 W 元素极强的 β 稳定作用会显著提高高温 β 相的稳定性, 致使合金室温组织中残存的 β_0 (B_2) 相含量大幅增加, 不利于合金室温塑性和高温强度^[12]。

本研究基于前期的系列研究结果, 设计并制备出一种新型的易热变形 Ti-Al-Mn-W 合金 (设计成分 Ti-43Al-3.5Mn-0.5W, 命名为 TMW), 实现了该合金常规条件下的无包套、非等温锻造变形, 分析了合金固态相变行为、锻造合金热处理组织与力学性能演变规律。并对比分析了该新型合金与 Ti-42Al-5Mn 合金的强度、高温抗氧化性、高温变形抗力。论文结果对于掌握多相 β 凝固 γ -TiAl 合金组织与性能间的对应关系具有重要的学术意义, 对于实现低成本、易热变形的 Ti-Al-Mn 系 γ -TiAl 合金工业应用具有重要价值。

1 实验

采用配备 CaO 坩埚的真空感应炉一次熔炼 Ti-43Al-3.5Mn-0.5W 合金, 利用离心浇铸方式获得合金铸锭, 锭重约为 20 kg, 铸锭实物如图 1 所示, 其中

收稿日期: 2022-06-08

基金项目: 国家自然科学基金 (51971215); 季华实验室科研项目 (X210291TL210)

作者简介: 李小兵, 男, 1988 年生, 博士, 副研究员, 季华实验室, 广东佛山 528200, E-mail: lixb@jihualab.ac.cn

每支离心锭尺寸约为 $\Phi 60 \text{ mm} \times 300 \text{ mm}$ ，共计 6 支。Ti 采用 0A 级原料，Al 采用工业纯原料，Mn 为提纯锰，W 为 Al-W 中间合金加入。TiAl 合金中的 O、N 含量采用 TCH600 氧氮氢分析仪分析获得，Al、Mn、W 含量采用电感耦合等离子体原子发射光谱法分析获得，合金铸锭对应的化学成分分析结果如表 1 所示。

从合金铸锭上截取试样，采用差示扫描量热法 (DSC, SETARAM Evolution 18) 测量 TMW 合金的固态相变温度，DSC 实验是在高纯度氩气气氛保护条件下进行，气体流量为 20 mL/min，样品从室温以 20 K/min 的加热速率加热至 1400 °C，然后以 20 K/min 的冷却速率冷却至室温，记录其热流变化。样品取自铸锭，尺寸为 $\Phi 3 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ ，总质量约为 60 mg，表面需经 SiC 砂纸研磨和抛光，以获得最佳导热性能。为进一步验证上述测试结果，辨析不同相变温度对应的特征相变，需要辅助特征温度的水淬实验，水淬实验温度选择 1000~1380 °C，试样尺寸为 $\Phi 8 \text{ mm} \times 8 \text{ mm}$ ，表面机加后分别封管，管内用氩气保护，避免实验过程发生氧化，详细实验方法详见文献[13]。

从合金铸锭上截取系列尺寸 $\Phi 8 \text{ mm} \times 12 \text{ mm}$ 试样，表面经打磨后用乙醇超声清洗。采用 Gleeble-3800 热模拟试验机测试合金高温压缩变形条件下的变形抗力，实验温度选择 1100、1150、1200、1250 和 1300 °C，应变速率选择 1 和 10 s⁻¹，真应变选择 0.7，即 50% 的工程应变。



图 1 制备的离心锭实物图

Fig.1 Actual photographic of the prepared centrifugal ingot

表 1 实验用 TMW 合金的化学成分

Table 1 Chemical composition of the TMW alloy

Element content/at%			Element content, ω/%		
Al	Mn	W	O	N	Ti
42.4	3.51	0.52	0.066	0.014	Bal.

在 800 °C/保温 1 h 的氧化条件下进行循环 300 周次的氧化实验，判定合金的抗高温氧化性能。氧化实验试样尺寸为 10 mm×10 mm×5 mm，试样经砂纸打磨去除表面痕迹，再在丙酮与乙醇中分别超声 20 min 以去除样品表面附着的油污与杂质，晾干后备用。氧化实验用 Al₂O₃ 坩埚，在使用前，将坩埚置于高于氧化实验温度 100 °C 的环境下预焙烧，直至坩埚质量保持恒定。将清洗后的样品置于坩埚中（防止在氧化过程中发生氧化膜的剥落而损失质量），在上方放置另一个坩埚作为盖子（防止实验过程中有灰尘及其它杂质落入坩埚中影响增重称量）。每间隔 10 次循环左右采用感量为 0.01 mg 的 Mettler Toledo XS105 DualRange 电子天平称量一次重量，用于计算合金的氧化增重规律。作为对比，也开展了 Ti-42Al-5Mn 合金同样条件下的氧化实验。

将每支铸锭切除头部冒口后在大气环境、无包裹条件下热锻变形为 33 mm×30 mm×680 mm 长方体试样，每支铸锭锻造变形后的实物样品如图 2 所示。锻造采取两锻两拔变形工艺，每火次始锻温度为 1320 °C，终锻温度大于 1100 °C。采用两步热处理（高温处理+时效处理）方式调控锻造后合金显微组织。高温处理温度选择 1245~1300 °C，保温时间为 0.5 h，处理后空冷 (AC) 至室温；随后经 800 °C 保温 3 h 处理炉冷 (FC) 至室温。依据 GB/T 228.1-2010 标准，针对锻造和热处理试样，沿着锻造拔长方向截取系列 M16× $\Phi 5 \text{ mm}$ 的拉伸试样，测试试样室温、750、800 °C 的屈服强度 ($R_{p0.2}$)、抗拉强度 (R_m)、延伸率 (A_5)。

采用 JXA-8530F 电子探针 (EPMA) 在背散射电子模式 (BSE) 条件下对上述系列试样的抛光组织进行观察。利用能量色散 X 射线光谱仪 (EDS) 分析特定析出相的化学成分特点。在至少 5 个不同位置对选定微域进行能谱分析，用以获取特定相的化学组成，并用代表标准偏差 ($\pm SD$) 的误差线显示平均值。采用 ipp 6.0 图像分析软件对合金显微组织进行定量统计，至少选择 5 个 500 倍视场进行定量统计。



图 2 离心锭锻造后的 TMW 合金试样实物图

Fig.2 Photograph of the forging TMW alloy sample

2 实验结果

2.1 组织与相成分特征

图 3 是 TMW 合金铸态和锻态组织显微。可以看出，铸态条件下，合金为近片层组织，L(α_2/γ)片层含量约为 70%，片层组织形貌呈长条状分布，为典型的魏氏体晶团形貌 (Widmanstätten colonies)，该组织通常是由 $\beta \rightarrow \alpha$ 高温转变后共析反应析出的^[14]。经热锻变形后，合金仍为近片层组织，但 L(α_2/γ)片层含量约为 48%。锻态组织的片层晶团尺寸约 40 μm ，多数为等轴状，部分呈拉长状，且片层存在明显压弯的形貌 (白色箭头处)，这是锻造过程中在锻拔力作用下片层组织变形所致。与传统的近片层不同，铸态和锻态 TMW 合金片层组织周围存在大量不规则形貌的 β_0 和 γ 相， γ 相通常是高温 β 相冷却至 γ 相溶解温度 ($T_{\gamma\text{-solv}}$) 以下形成的析出相^[13]，二者通常 γ 与 β_0 相具有特定的位向关系： $\langle 111 \rangle_{\beta_0} // \langle 110 \rangle_{\gamma}$ ， $\{110\}_{\beta_0} // \{111\}_{\gamma}$ ^[15]，而白色的 β_0 相为高温 β 相残存至室温的有序化相。

表 2 是锻态 TMW 合金 α_2 、 γ 和 β_0 相化学成分，作为对比，表中也给出了锻态 Ti-42Al-5Mn 合金的相关数据^[8]。在相化学成分测定的基础上，引入了元素

在相中的分配系数 $k^j_{i/\gamma}$ 来探究 TMW 合金各相中合金元素的分布行为，该分配系数定义为：

$$k^j_{i/\gamma} = c^j_i / c^j_{\gamma} \quad (1)$$

式中 c^j_i 为 j 元素在 i 相中的浓度； c^j_{γ} 为 j 元素在 γ 相中的浓度。当 $k^j_{i/\gamma} > 1$ 时， j 元素倾向富集在 i 相中，反之，则富集在 γ 相中。

由表 2 可知，与锻态 Ti-42Al-5Mn 合金相比，TMW 合金 α_2 、 γ 和 β_0 相中 Ti、Al 含量变化并不明显，Mn 含量均出现了明显降低，三相降低比例分别为 31.2%、27.3%、33.5%。由成分设计可知，TMW 合金中 Mn 含量由 Ti-42Al-5Mn 的 5at% 降低至 3.5at%，降低比例为 30%。可见，锻态 TMW 合金 α_2 和 β_0 相中 Mn 含量降低比例均高于合金对应的 Mn 名义降低比例，而 γ 相则略低于合金对应的 Mn 名义降低比例。这表明，对比 Ti-42Al-5Mn 合金，TMW 合金中 Mn 元素有从 α_2 和 β_0 相向 γ 相迁移的倾向。上述结论可进一步从表 2 右栏元素的分配系数得以证实，可以看出，2 种合金的 $k^{\text{Ti}}_{\alpha_2/\gamma}$ 、 $k^{\text{Al}}_{\alpha_2/\gamma}$ 均分别近似为 1.06 和 0.91，而 $k^{\text{Ti}}_{\beta_0/\gamma}$ 、 $k^{\text{Al}}_{\beta_0/\gamma}$ 均分别近似为 1.14 和 0.70。相反，TMW 合金的 W 添加对 Mn 在 α_2 、 β_0 相中分布含量有一定的影响， $k^{\text{Mn}}_{\alpha_2/\gamma}$ 由 1.24 降至 1.18， $k^{\text{Mn}}_{\beta_0/\gamma}$ 由 3.08 降至 2.83。表明，在 Ti-42Al-

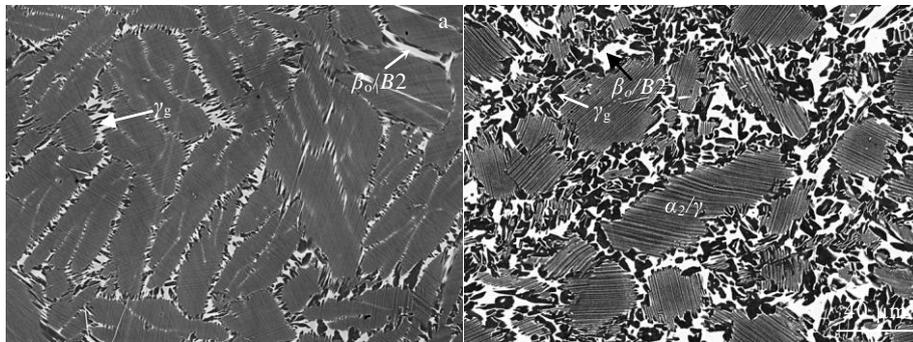


图 3 TMW 合金铸态和锻态显微组织

Fig.3 Microstructures of the as-cast (a) and as-forged TMW alloy (b) by EPMA-BSE

表 2 Ti-42Al-5Mn 和 TMW 合金锻态组织组成相的元素分布规律和 Ti、Al、Mn、W 元素在 α_2 和 β_0 中的分配系数

Table 2 Chemical composition of α_2 , γ and β_0 phases of Ti-42Al-5Mn and TMW alloys and partitioning coefficients for α_2 and β_0 phases calculated according to Eq. (1)

Alloy	Element j	Phase content/at%			$k^j_{\alpha_2/\gamma}$	$k^j_{\beta_0/\gamma}$
		α_2	γ	β_0		
Ti-42Al-5Mn	Ti	53.7 $^{\pm 0.06}$	50.6 $^{\pm 0.11}$	57.5 $^{\pm 0.18}$	1.06	1.14
	Al	42.1 $^{\pm 0.11}$	46.1 $^{\pm 0.11}$	32.4 $^{\pm 0.08}$	0.91	0.70
	Mn	4.10 $^{\pm 0.14}$	3.30 $^{\pm 0.02}$	10.2 $^{\pm 0.06}$	1.24	3.08
	W	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
TMW	Ti	53.3 $^{\pm 0.42}$	50.9 $^{\pm 0.25}$	59.3 $^{\pm 0.14}$	1.05	1.17
	Al	43.5 $^{\pm 0.70}$	46.3 $^{\pm 0.27}$	33.2 $^{\pm 0.22}$	0.94	0.72
	Mn	2.82 $^{\pm 0.28}$	2.40 $^{\pm 0.08}$	6.78 $^{\pm 0.21}$	1.18	2.83
	W	0.42 $^{\pm 0.03}$	0.38 $^{\pm 0.04}$	0.78 $^{\pm 0.05}$	1.11	2.05

5Mn 合金成分基础上, 通过添加 0.5at% W, 提高 1.0 at% Al 可在一定程度上降低合金 α_2 和 β_0 相中的 Mn 含量, 这将有利于降低近服役温度下 Ti-Al-Mn 系合金富锰 Laves 相的有害析出倾向, 提高该类易变形、低成本合金的组织性能稳定性。另一方面, TMW 合金 W 在 α_2 、 γ 和 β_0 相中的固溶浓度大小顺序为: $\beta_0 > \alpha_2 \approx \gamma$, 其中 β_0 相固溶 W 的含量 (0.78 at%) 约为 α_2 和 γ 相的 2 倍, 这与 W 本身极强的 β 相稳定作用有关。

2.2 相变特征

图 4 是 TMW 合金 1100~1400 °C 范围升温时对应的 DSC 加热曲线。根据热流变化可推断, TMW 合金在加热曲线上出现 4 个极小值的吸热峰, 表明合金在吸热峰温度附近可能存在相变反应。值得指出的是, 前 3 个吸热峰均位于 1100~1260 °C 较宽的温度范围内, 表明该温度区间存在的多个相变反应几乎连续发生。结合后文水淬实验结果推断, 1130 °C 吸热峰对应 $\beta_{0,sec} \rightarrow \alpha_2/\gamma$ 相变, 1157 °C 吸热峰对应 $\alpha_2 \rightarrow \alpha$ 和 $\beta_0 \rightarrow \beta$ 有序到无序转变, 1237 °C 吸热峰对应 $\alpha_2/\gamma \rightarrow \alpha$ 和 $\gamma \rightarrow \beta$ 转变, 1304 °C 吸热峰对应 $\alpha \rightarrow \beta$ 转变。

图 5 是 TMW 合金在几个典型温度下保温 0.5 h 水淬试样显微组织。可以看出, 当温度为 1040~1160 °C 时 (图 5a~5e), 合金组织构成类似,

均包括大量黑色的 γ 相晶粒 (γ_g)、白色的 β_0 相、以及少量 α_2/γ 片层。不同的是, 在 1100~1150 °C 温度范围内 (图 5b~5d), 片层组织中均检测到明显的颗粒状 β_0 相, 为了与前述大块状 β_0 相区分, 通常将该类分布于片层组织中的颗粒状 β_0 相定义成二次析出的 β_0 相 ($\beta_{0,sec}$)。随着温度提升至 1160 °C (图 5e), 可以看出, 除片层组织中 $\beta_{0,sec}$ 相含量大幅降低外, 合金相构成并未发生明显变化。据此可以认为, 合金 DSC 曲线中 1130 °C 对应的吸热峰应为 $\beta_{0,sec} \rightarrow \alpha_2/\gamma$ 转变的峰值温度, 转变对应的温度范围为 1100~1150 °C。对于 Ti-42Al-5Mn 合金, 作者前期的研究也证明了

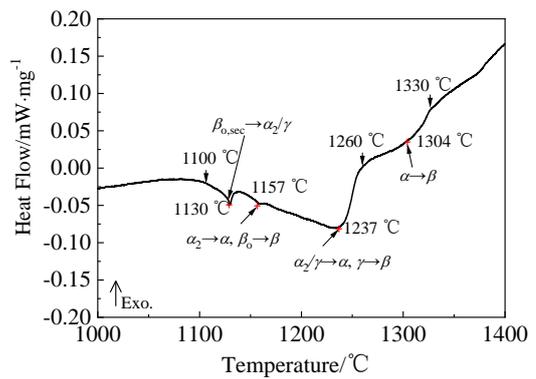


图 4 TMW 合金 DSC 加热曲线
Fig.4 DSC curve of the TMW alloy

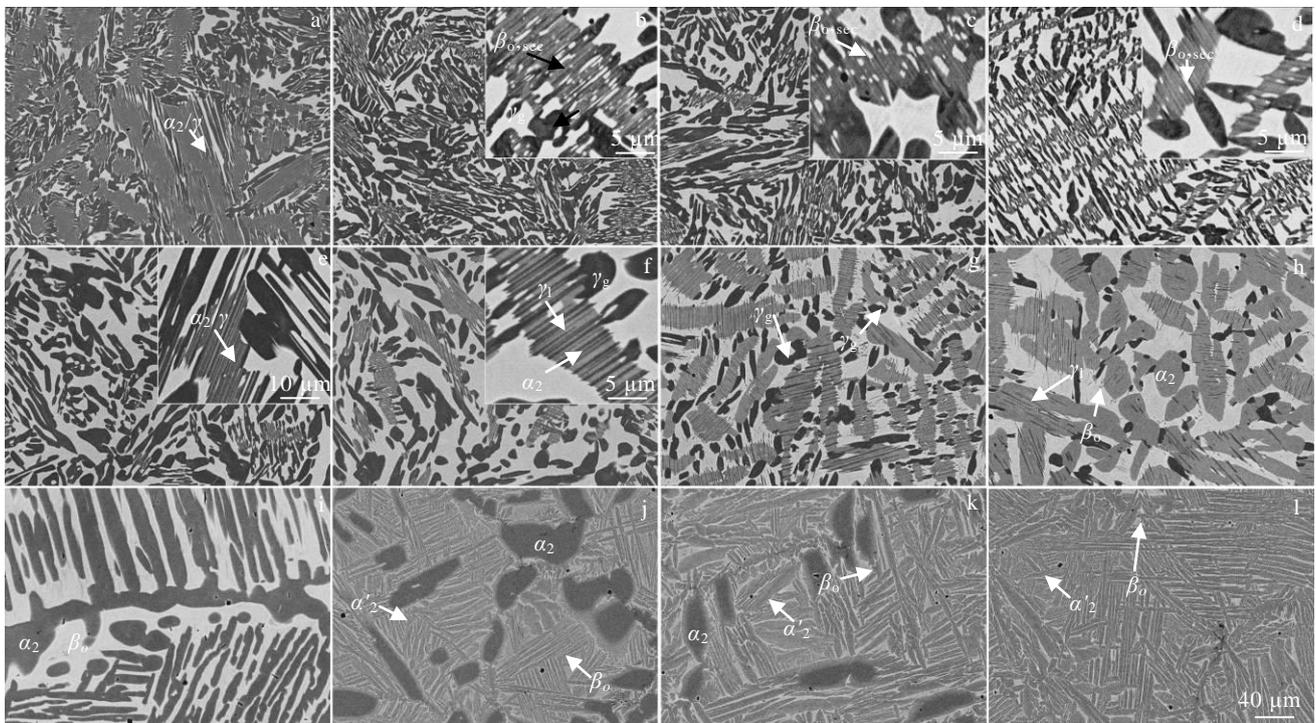


图 5 TMW 合金不同温度保温 0.5 h 水淬后的显微组织

Fig.5 WQ microstructures of TMW alloys held at different temperatures for 0.5 h: (a) 1040 °C, (b) 1100 °C, (c) 1140 °C, (d) 1150 °C, (e) 1160 °C, (f) 1200 °C, (g) 1220 °C, (h) 1240 °C, (i) 1250 °C, (j) 1320 °C, (k) 1340 °C, and (l) 1360 °C

在 918~1024 °C 温度范围内也会存在 $\beta_{o,sec} \rightarrow \alpha_2/\gamma$ 转变^[16]，对比可知，TMW 合金的 $\beta_{o,sec}$ 析出温度有一定提升。值得说明的是，对于 TMW 合金在 1157 °C 附近存在的吸热峰，在水淬实验并未检测到明显的相组成变化，基于典型的 β 凝固 γ -TiAl 合金的相变特点^[17]推测该温度附近为 α 和 β 的有序化转变。另外，前人研究已指出^[18]， α 和 β 相有序化转变对冷却速度并不敏感，换言之，即使在诸如水淬这样的高冷速条件下也难以完全抑制有序-无序化转变，因此在标定组织类型时均以有序相标注。

当温度提高至 1200 °C (图 5f)，与前述组织相比， γ_g 和 β_o 相并未发生明显变化，但能在原 α_2/γ 片层组织区域检测到明显的条状 γ_1 相 (γ -lamellae)，且裸露出部分 α_2 相，尽管如此，该温度下仍存在较多的 γ_1 相。随着温度提高至 1220 和 1240 °C (图 5g~5h)，原片层组织区域的 γ_1 相逐渐减少。表明合金在 1200~1240 °C 温度范围内 α_2/γ 片层组织中 γ_1 已发生了回溶，因此约 1200 °C 温度将对应合金的共析转变温度 (T_{eut})。值得说明的是，在该温度范围内， β_o 相中依然存在大量 γ 相晶粒 (γ_g)，且随着温度的提高， γ_g 相含量有所降低，表明在 γ_1 相不断回溶于 α_2 相的同时， γ_g 相也在不断回溶于 β_o 相；当温度提高至 1250 °C (图 5i)，片层组织中条状 γ_1 相已全回溶于 α_2 相，且 γ_g 相也完全回溶于 β_o 相，合金开始进入 ($\alpha+\beta$) 两相区，因此 1250 °C 左右将对应合金的 γ 相完全溶解的温度 ($T_{\gamma-solv}$)；当温度由 1320 °C 提高至 1360 °C (图 5j~5l)，合金由 $\alpha+\beta$ 两相逐渐演变为 β 单相，即在该温度范围对应 $\alpha \rightarrow \beta$ 转变，该温度范围则对应 β 单相区温度 (T_β 或 T_α)。值得指出的是，在较高的温度 (如 1320~1360 °C) 水淬时，冷却至室温对应的组织中 β_o 相往往存在针状分布类马氏体的组织，该类组织通常认为是快速冷却过程发生 $\beta \rightarrow \alpha_2'$ 的产物^[19]。对比图 4 获得的 DSC 曲线，可以推测 1130、1157、1237、1304 °C 4 个吸热峰值温度应分别对应 $\beta_{o,sec} \rightarrow \alpha_2/\gamma$ 、 $\alpha_2 \rightarrow \alpha$ 和 $\beta_o \rightarrow \beta$ 、 $\alpha_2/\gamma \rightarrow \alpha$ 和 $\gamma \rightarrow \beta$ 、 $\alpha \rightarrow \beta$ ，但由于测试方法的差异致使不同转变对应的温度存在一定偏差 (如表 3)。基于上述结果可知，TMW 合金的固态相变路线为： $\beta \rightarrow \beta + \alpha \rightarrow \beta + \alpha + \gamma \rightarrow \beta + \beta_o + \alpha + \alpha_2 + \gamma \rightarrow \beta_o + \alpha_2 + \gamma$ ，合金并不存在 α 单相区。

2.3 拉伸性能

图 6 是 TMW 合金不同状态对应的拉伸性能。可以看出 (图 6a 和 6b)，在相同时效制度条件下，随着高温处理温度由 1245 °C 升高至 1300 °C，锻态合金的屈服强度和抗拉强度先降低后升高，再降低，最后趋

表 3 DSC 和水淬实验获得 TMW 合金相变温度

Table 3 Phase transformation temperature of TMW alloy obtained by DSC and WQ experiment

Method	Phase transformation temperature range/°C			
	$\beta_{o,sec} \rightarrow \alpha_2/\gamma$	$\alpha_2 \rightarrow \alpha$ and $\beta_o \rightarrow \beta$	$\alpha_2/\gamma \rightarrow \alpha$ and $\gamma \rightarrow \beta$	$\alpha \rightarrow \beta$
DSC	1100-1140	1150-1167	1150-1260	1260-1340
WQ	1100-1150	-	1200-1250	1250-1360

Note: “-” refers to not detected

于不变；而延伸率先趋于不变，再降低，最后再趋于不变。可以认为，高温处理温度为 1255~1265 °C 时，锻态合金具有更高的屈服强度 (650~700 MPa)、抗拉强度 (890~920 MPa) 和延伸率 (约 1.0%)。由图 6c 和 6d 可知，在未经热处理时，随着拉伸温度由室温提高至 750 和 800 °C，锻态合金屈服强度、抗拉强度几乎呈现线性降低的规律，与室温对比，750 和 800 °C 屈服强度降低幅度分别为 53% 和 60%，抗拉强度降低幅度分别为 41% 和 48%。而锻态合金在 750 和 800 °C 的延伸率可达 36%。经 1260 °C/30 min/AC+800 °C/3 h/FC 处理后，合金的屈服强度、抗拉强度均明显提高，分别为 413 和 320 MPa，抗拉强度分别为 699 和 555 MPa。其 750 和 800 °C 屈服强度降低幅度分别为 40% 和 54%，抗拉强度降低幅度分别为 24% 和 40%。可见，相同测试温度条件下，合金 750 和 800 °C 屈服强度和抗拉强度降低幅度均有不同程度的减小。表明，经过两步热处理，锻态合金的高温强度和稳定性均有一定提升。值得指出的是，热处理后合金强度提升的同时，尽管合金的室温延伸率变化并不明显，但 750 和 800 °C 延伸率分别为 5% 和 16%，明显低于锻态合金的延伸率，但是上述延伸率数值仍优于热处理态的 TNM 合金^[17]。

2.4 热处理组织

图 7 是 TMW 合金典型热处理后显微组织及其在拉伸应力作用下裂纹的扩展行为，表 4 是组织定量统计结果。可以看出，高温处理温度为 1245 °C 时，由于合金处于 ($\beta+\alpha+\gamma$) 三相区，热处理后合金显微组织中存在明显的等轴状 γ_g ，且在片层组织中还存在粗大的 γ_1 (如图 7a 白色箭头所指)，片层界面处的 β_o 和 γ 混合组织面积分数高达 52.7%。与锻态合金相比 (图 3b)，在片层周围原 β_o 相中还析出了少许颜色较 γ_g 稍浅的针状 γ_p 相。EPMA-EDS 分析表明 (表 5)，等轴 γ_g 和针状 γ_p 在化学成分上存在一些差异，主要体现在等轴 γ_g 相的 Al 含量更高，而 Ti、Mn、W 含量均更低，由于 Al 原子序数低于 Ti、Mn、W，因此在背散射条件下 γ_p 相呈现的颜色更浅。我们前期

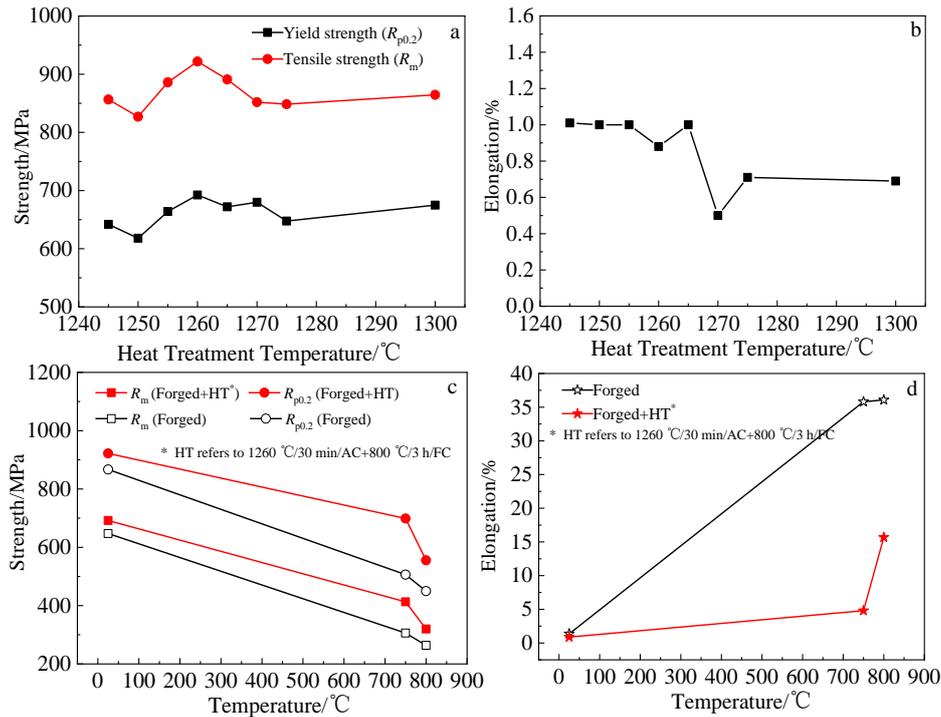


图 6 不同状态下的锻态 TMW 合金拉伸性能

Fig.6 Tensile properties of as-forged TMW alloy subjected to $T/30$ min/AC+800 $^{\circ}\text{C}/3$ h/FC (a, b); comparison of as-forged and heat-treated (c, d)

的研究证实, γ_g 相为锻态组织中未溶 γ 相保留下来所得^[20], 而 γ_p 为时效过程 $\beta_o \rightarrow \gamma_p$ 的产物^[10]。从室温拉伸断口剖面组织中裂纹优先扩展路径可知 (图 7b), 在拉伸应力作用下, 裂纹可优先启裂于片层界面处的 γ 和 β_o 混合组织 (图示白色箭头处), 然后沿着片层组织或片层界面相进行扩展。可以看出, 多数裂纹多终止于 γ_g 相或片层组织。

当高温处理温度为 1260 $^{\circ}\text{C}$ (图 7c), 合金已进入 $(\beta+\alpha)$ 两相区, 热处理后主要为片层和片层界面处 γ 和 β_o 混合组织, 少许片层界面处并不包含 γ 和 β_o 混合组织, 仅存在一些细小点状 γ 和 β_o 相, 片层组织面积分数已提高至 66.1%, 片层晶团尺寸约为 30 μm 。室温拉伸断口剖面组织裂纹扩展行为显示 (图 7d), 在外力作用下裂纹优先沿着片层界面扩展, 且多数片层界面并不存在大量 γ 和 β_o 混合组织, 但裂纹穿过片层传播的现象相对较少。

当高温处理温度为 1270 $^{\circ}\text{C}$ (图 7e), 合金仍在 $(\beta+\alpha)$ 两相区, 但由于处理温度更高, 片层晶团尺寸较上述 2 个热处理制度有了一定提高 (表 4)。定量统计表明, 该制度下的片层组织面积分数与 1260 $^{\circ}\text{C}$ 高温处理近似, 但片层晶团处 β_o 相形貌有了一定变化。对比可知, 片层晶团处除了交错分布的 γ 和 β_o 混合组织, 还出现了一些连续分布的长条状 β_o 相

(图 7e 中箭头所指)。由断口剖面裂纹扩展行为可知 (图 7f), 在拉伸应力作用下, 裂纹同时存在沿片层晶团界面和片层组织内部进行扩展, 需要指出的是晶团周围存在的长条状 β_o 相也易成为裂纹的扩展通道 (图 7f 黄色箭头所指)。由此可见, 该制度下合金具有较低强度和延伸率与其较大的片层晶团尺寸和晶团周围连续分布的长条状 β_o 相有关。

当高温处理温度为 1300 $^{\circ}\text{C}$ (图 7g), 合金的片层晶团进一步粗化 (表 4), 且组织中存在一些非等轴的片层团 (黄色虚线圈所指)。值得说明的是, 与 1270 $^{\circ}\text{C}$ 高温处理不同的是, 在该制度下晶团界面处连续分布的长条状 β_o 相含量相对较少, 主要为交错分布的 γ 和 β_o 混合组织。定量统计表明, 该制度下的片层组织含量约为 60.9%, 比前述 2 个 $(\beta+\alpha)$ 两相区处理的稍有降低, 但降低幅度并不明显。拉伸断口剖面组织裂纹扩展行为分析表明 (图 7h), 裂纹扩展主要沿着片层组织扩展, 少许沿着晶团界面处扩展。

2.5 性能对比

图 8 是 TMW 合金与 Ti-42Al-5Mn 合金性能对比结果。从图 8a 可以看出, TMW 合金室温、750、800 $^{\circ}\text{C}$ 强度均优于 Ti-42Al-5Mn 合金^[21]。由图 8b 可知, 在 Ti-42Al-5Mn 合金成分基础上, 通过添加 0.5at% W, 提高 1at% Al, 降低 1.5at% Mn 后,

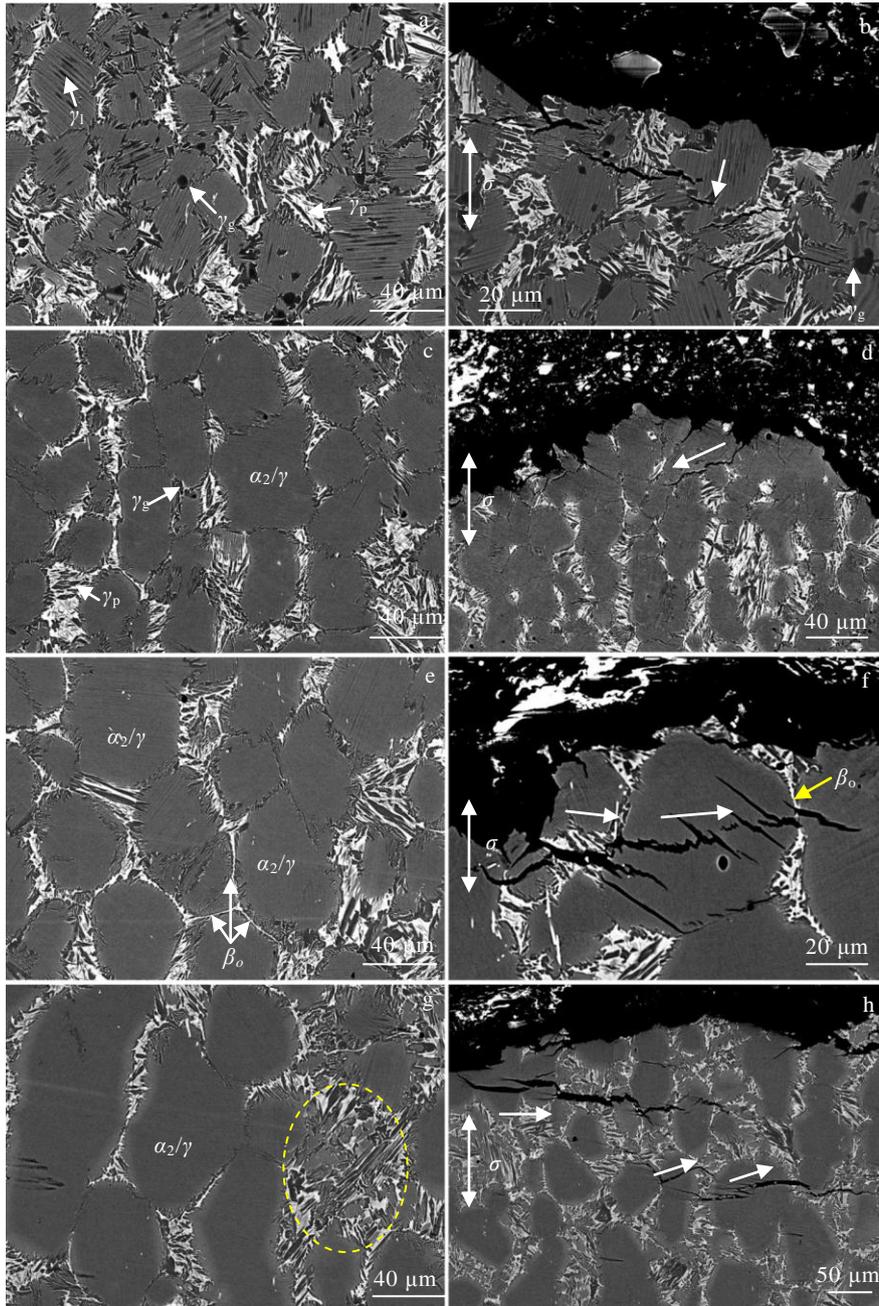


图 7 锻态 TMW 合金热处理组织与裂纹扩展行为

Fig.7 Microstructures and crack propagation behavior of the forged TMW alloy after heat treatment of 1245 °C/0.5 h/AC+800 °C/3 h/FC (a, b); 1260 °C/0.5 h/AC+800 °C/3 h/FC (c, d); 1270 °C/0.5 h/AC+800 °C/3 h/FC (e, f); 1300 °C/0.5 h/AC+800 °C/3 h/FC (g, h)

800 °C/1 h 循环 300 周次条件下，TMW 合金氧化增重为 1.46 mg/cm³，仅约为 Ti-42Al-5Mn 合金的 1/3。从氧化 300 周次试样宏观形貌也可发现，Ti-42Al-5Mn 合金表面氧化严重，且存在大量掉落的氧化膜，而 TMW 合金未见氧化膜掉落。据此表明，TMW 合金具有更优异的高温抗氧化性。

由图 8c 可知，尽管 Al 含量增加，Mn 含量降低，

1100~1300 °C、10 和 0.1 s⁻¹ 应变速率条件下，TMW 合金的最大变形抗力均普遍低于 Ti-42Al-5Mn，尤其是在大应变速率（10 s⁻¹）和低温条件下（1100 °C），TMW 合金变形抗力约为 387 MPa，比 Ti-42Al-5Mn 合金约低 80 MPa。综上所述，与 Ti-42Al-5Mn 合金相比，TMW 合金在具有更佳室/高温强度、高温抗氧化性的同时，还兼具更优异的热加工性。

表 4 热处理 TMW 合金显微组织相分数和尺寸

Table 4 Area fractions and the mean grain sizes (d_{mean}) of the constituents of the heat-treated TMW alloy

Heat-treatment	Area fraction/%		$d_{mean}/\mu\text{m}$
	α_2/γ -colonies	$\beta_o+\gamma$ at colonies boundaries	α_2/γ -colonies
1245 °C/0.5 h/AC+800 °C/3 h/FC	47.3±2.9	52.7±2.9	31.2±3.3
1260 °C/0.5 h/AC+800 °C/3 h/FC	66.1±0.4	33.9±0.4	30.0±4.1
1270 °C/0.5 h/AC+800 °C/3 h/FC	62.8±1.4	37.2±1.4	42.1±4.0
1300 °C/0.5 h/AC+800 °C/3 h/FC	60.9±0.3	39.1±0.3	54.2±7.0

表 5 TMW 合金 1245 °C/0.5 h/AC+800 °C/3 h/FC 处理后 γ 相成分

Table 5 Chemical composition of the γ_g and γ_p for forged TMW alloy after heat treatment of 1245 °C/0.5 h/AC+800 °C/3 h/FC (at%)

Phase	Ti	Al	Mn	W
γ_g	50.2±0.09	47.4±0.12	2.11±0.15	0.27±0.04
γ_p	52.0±0.40	44.6±0.79	2.95±0.34	0.46±0.06

3 分析与讨论

与传统($\gamma+\alpha_2$)两相 γ -TiAl 不同, 所设计的 β 凝固 γ -TiAl 合金在强 β 稳定元素 W、Mn 的作用下, 使合金凝固过程经过 β 单相区, β 相具有较多滑移系, 从而为合金高温热加工提供可能。但是由于固溶 W、Mn 后的高温 β 相具有较高的热稳定性, 冷却过程 $\beta \rightarrow \alpha$ 转变难以完全发生, 从而无法获得 α 单相区, 部分未转变的 β 相将保留至室温成为有序化的 β_o (B2)。即是说, β 凝固 γ -TiAl 合金室温相已由传统 γ -TiAl 合金的($\gamma+\alpha_2$)两相演变为($\gamma+\alpha_2+\beta_o$)三相。虽然强 β 稳定元素添加可确保合金高温具有足量的可变形高温 β 相, 但残留至室温的 β_o 相往往可能还会存在一些不利影响。一方面, 因过量 β 稳定元素固溶而过冷至室温的 β_o 相普遍属于亚稳相, 在热激活条件下可能会发生一些有害转变, 如 Ti-42Al-5Mn 合金中富锰 β_o 相会析出 Laves 相^[10], 而含 Nb 的 TNM 合金中富铌 β_o 相会析出 ω 相^[22]。另一方面, 室温 β_o 相属于脆性相, 而高温又属于韧性相, 因此它的大量存在对合金室温塑性和高温强度均不利^[23]。也就是说, 在对 β 凝固 γ -TiAl 合金成分进行设计时, 往往需要综合考虑合金的热变形能力、组织热稳定性和高温强度, 以优化出最佳的合金成分。

由于 β 凝固 γ -TiAl 合金相构成的变化, 传统 γ -

TiAl 合金定义的近 γ 组织 (NG)、双态组织 (DP)、近片层组织 (NL) 和全片层组织 (FL) 将难以完全适合该类合金。然而, β 凝固 γ -TiAl 合金的相、组织构成较传统 γ -TiAl 变得更加复杂, 目前也未完全建立该类合金组织特征与其力学性能的对应关系。Schwaighofer 等^[17]在对热处理态的 TNM 合金组织系统研究后, 将 β 凝固 γ -TiAl 合金组织分为 FL、NL γ 、NL β 三大类, 其中 FL 即为全片层组织, 但对于无 α 单相区或者 α 单相区范围太窄的 β 凝固 γ -TiAl 往往是很难获得的; NL γ 是由片层和片层组织界面处或片层中存在的等轴 γ (γ_g) 混合而成, 该组织多由($\beta+\alpha+\gamma$)三相区处理获得^[24]; NL β 是由片层和片层组织界面处不规则形状的 β_o 相构成。通常而言, 热处理后获得的 NL β 组织片层界面处相并非单一的 β_o 相, 往往存在形貌、数量、分布等特征不同的 β_o 和 γ 混合相, 该混合相由 ($\alpha_2+\gamma$)_{lamellar} \rightarrow ($\alpha_2+\beta_o+\gamma$)_{cellular} 产生, 因 γ 相 (又称 γ_p) 多来源于 β_o 相, 因此将组织定义成 NL β 。根据片层团周围存在相的大致特征, Leitner 等^[25]又将 NL β 组织分为 NL+ β_1 、NL+ β_2 、NL+high β 3 类。NL+ β_1 片层团周围多为交替的细点状 β_o 和 γ 混合组织, 而 NL+ β_2 片层团周围多为交替的尺寸稍大的 β_o 和 γ 混合组织, 且有时还会存在大块状的 β_o 相。与上述两类组织不同, NL+high β 片层团周围则存在较高含量的 β_o 相, 且多沿着片层团界面呈现连续分布的长条状, 边界存在少许 γ 相。

在上述 β 凝固 γ -TiAl 合金组织定义条件下, 结合锻态 TMW 合金两步热处理后对应的显微组织形貌可以看出, 在相同时效制度条件下 (800 °C/3 h/FC), 高温处理温度 1245 °C 时, 合金处于($\beta+\alpha+\gamma$)三相区, 获得的组织类型为 NL γ , 但该条件下合金的片层组织面积分数较低, 片层组织界面处的 β_o 和 γ 混合相已超过 50%; 高温处理进入($\beta+\alpha$)两相区后, 获得的组织类型为 NL β 。研究发现, 晶团周围的 β_o 和 γ 组织类型会受高温处理温度发生明显变化。在进入两相区以上 10 °C 左右 (1260 °C), 片层组织界面处 β_o 和 γ 混合相多以不规则形状存在, 也有少部分呈现交错的细点状分布特征, 因此该制度获得的组织类型应属于 NL+ β_1 和 NL+ β_2 混合组织。高温处理在两相区以上 20 °C 左右 (1270 °C), 片层组织面积分数稍有降低, 其界面处 β_o 和 γ 混合相含量增加, 细点状 β_o 和 γ 交错分布相减少, 随之出现一定量连续分布的长条状 β_o 相, 因此该制度获得的组织类型应属于 NL+ β_1 、NL+ β_2 、NL+high β 混合组织。高温处理在两相区以上 50 °C 左右 (1300 °C), 组织类型多为

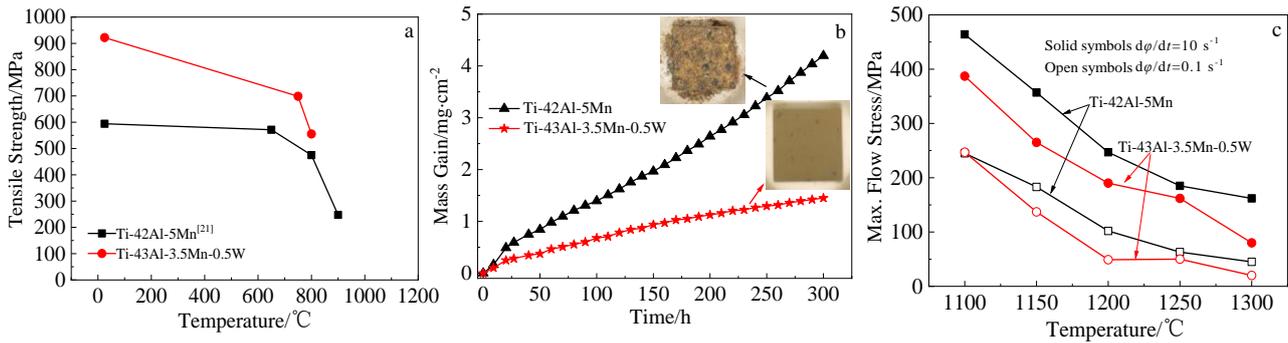


图8 TMW合金与Ti-42Al-5Mn合金性能对比

Fig.8 Comparison of tensile strength (a), oxidation resistance (b), and deformation capacity (c) for TMW and Ti-42Al-5Mn alloys

NL+ β_2 , 以及少许 NL+ β_1 和 NL+high β 混合组织, 但因处理温度较高, 部分位置的片层晶团等轴倾向逐渐变弱, 呈现出铸态组织的形貌。值得指出的是, 锻态 TMW 合金经过不同两步热处理作用后, 并非获得如 TNM 合金具有单一类型组织, 往往是多种类型组织并存的组织。而且该合金不同热处理制度下片层组织最高面积分数仅约为 66.1%, 片层晶团界面处的 β_0 和 γ 混合组织面积分数高达 33.9%。表明, TMW 合金是难以通过两步热处理制度调控出 FL 组织的。这是由于 TMW 合金具有较高含量的 Mn、W 等 β 稳定元素, 且其 Al 含量仍相对较低 (43%), 致使合金固态相变过程不存在 α 单相区, 这也是 TMW 合金具有优异的热加工性能的重要原因。

由 TMW 合金组织与拉伸力学性能结果可发现, 在($\beta+\alpha+\gamma$)三相区高温处理获得的 NL γ 组织, 具有相对较好的延伸率 (约 1.0%)。分析认为, 一方面这与组织中 γ_g 相晶粒弥散分布在片层组织或片层组织界面处, 该相并不易利于裂纹扩展; 另一方面由于高温处理温度较低, 合金片层组织晶团尺寸相对较小。需要说明的是, 本研究结果表明, 在($\beta+\alpha+\gamma$)三相区高温处理获得的片层组织含量较低。在对比拉伸应力作用下不同组织对裂纹扩展行为影响时发现, 不同热处理对应的组织中裂纹均可沿着片层界面 β_0 和 γ 混合组织和穿过片层组织扩展, 但是在($\beta+\alpha$)两相区处理温度不适当时, 会在片层界面处形成一定数量的连续长条状 β_0 相, 该相容易成为裂纹扩展通道, 致使合金强度和延伸率均有不同程度的降低。此外, 研究也发现, 随着高温处理温度的升高, TMW 合金片层晶团尺寸逐渐增加, 该尺寸的增加会不同程度上降低合金的室温强度和延伸率。综上所述, 对于加工性能优异的 TMW 合金, 为了获得拉伸力学性能良好的组织, 要求在($\beta+\alpha$)两相区以上 10 °C 左右处理, 确保合金具

有较高的片层组织含量和细小的片层团尺寸。

4 结论

1) 与 Ti-42Al-5Mn 相比, Ti-43Al-3.5Mn-0.5W 合金室/高温强度、抗高温氧化性、热变形能力更佳, 可在大气环境、无包裹条件下进行无裂纹热锻变形, 且该合金 α_2 和 β_0 相中具有更低的 Mn 含量, 降低了合金近服役温度下富锰 Laves 相的析出倾向。

2) Ti-43Al-3.5Mn-0.5W 合金的固态相变路线为: $\beta \rightarrow \beta+\alpha \rightarrow \beta+\alpha+\gamma \rightarrow \beta+\beta_0+\alpha+\alpha_2+\gamma \rightarrow \beta_0+\alpha_2+\gamma$, 不存在 α 单相区, 其中 γ 相完全溶解的温度 ($T_{\gamma\text{-solv}}$) 约为 1250 °C, β 单相区温度 (T_β 或 T_α) 约为 1360 °C。

3) 热处理后的合金显微组织为片层组织和片层界面处大量 β_0 和 γ 混合相。在 800 °C/3 h/FC 时效制度下, 随着高温处理温度提高, 片层组织晶团尺寸呈现增加的趋势。高温处理温度为 1255 ~ 1265 °C 时, 锻态合金室温具有更高的屈服强度 (650~700 MPa)、抗拉强度 (890~920 MPa) 和延伸率 (约 1.0%)。

4) 通过两步热处理, 锻态合金的高温强度和稳定性均有一定提升, 这主要归结为片层组织含量的提高和片层晶团尺寸的细化。1260 °C/0.5 h/AC+800 °C/3 h/FC 热处理片层组织面积分数为 66.1%, 片层晶团尺寸约为 30 μm , 合金 800 °C 的屈服强度、抗拉强度和延伸率分别为 320 MPa、555 MPa、16%。

参考文献 References

- [1] Chen Guang(陈光), Chen Fengrui(陈奉锐), Qi Zhixiang(祁志祥) *et al.* *Journal of Vibration, Measurement and Diagnosis*(振动、测试与诊断)[J], 2019, 39(5): 915
- [2] Mayer S, Erdely P, Fischer F D *et al.* *Advanced Engineering Materials*[J], 2017, 19(4): 1 600 735

- [3] Kim Y W, Kim S L. *JOM*[J], 2018, 70(4): 553
- [4] Li Xiaobing, Qian Kun, Shu Lei *et al.* *JOM*[J], 2022, 74: 2985
- [5] Clemens H, Wallgram W, Kremmer S *et al.* *Advanced Engineering Materials*[J], 2008, 10(8): 707
- [6] Tetsui T, Shindo K, Kobayashi S *et al.* *Scripta Materialia*[J], 2002, 47: 399
- [7] Xu Hao, Li Xiaobing, Xing Weiwei *et al.* *Advanced Engineering Materials*[J], 2018: 20(5): 1 701 059
- [8] Li Xiaobing, Tang Hongjian, Xing Weiwei *et al.* *Intermetallics*[J], 2021, 136: 107 230
- [9] Zhao Pengxiang, Li Xiaobing, Tang Hongjian *et al.* *Oxidation of Metals*[J], 2020, 93: 433
- [10] Tang Hongjian, Li Xiaobing, Ma Yingche *et al.* *Intermetallics*[J], 2020, 126: 106 932
- [11] Tetsui T, Harada H. *Journal of Materials Processing Technology*[J], 2013, 213: 752
- [12] Li Xiaobing(李小兵), Zhao Pengxiang(赵鹏翔), Chen Bo(陈波) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2022, 5(10): 3850
- [13] Xu Hao, Li Xiaobing, Xing Weiwei *et al.* *Journal of Materials Science and Technology*[J], 2019, 35(11): 2652
- [14] Ahmed T, Rack H J. *Mater Sci Eng A*[J], 1998, 243: 206
- [15] Song L, Xu X, You L *et al.* *Intermetallics*[J], 2015, 65: 22
- [16] Xu H, Li X B, Xing W W *et al.* *Intermetallics*[J], 2018, 99: 51
- [17] Schwaighofer E, Clemens H, Mayer S *et al.* *Intermetallics* [J], 2014, 44: 128
- [18] Yang H W, Lin C. *Metall Mater Trans A*[J], 2006, 37: 3191
- [19] Li Xiaobing, Xu Hao, Xing Weiwei *et al.* *Metals*[J], 2018, 8: 731
- [20] Li Xiaobing, Xu Hao, Tang Hongjian *et al.* *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2022, 32: 2229
- [21] Tetsui T. 4th *GAT (Gammalloys Technology)-2019*[C]. Dunhuang: GAT, 2019
- [22] Schloffer M, Rashkova B, Schöberl T *et al.* *Acta Materialia*[J], 2014, 64: 241
- [23] Luo Changzeng(罗长增), Li Hua(李华), Wei Tao(魏涛) *et al.* *Development and Application of Materials*(材料开发与应用)[J], 2021, 36(3): 50
- [24] Wallgram W, Schmölzer T, Cha L *et al.* *International Journal of Materials Research*[J], 2009, 100: 1021
- [25] Leitner T, Schloffer M, Mayer S *et al.* *Intermetallics*[J], 2014, 53: 1

Microstructure and Mechanical Properties of Novel Ti-Al-Mn-W Alloy

Li Xiaobing, Shu Lei, Qian Kun, Chen Bo, Xue Peng, Zhang Mengshu, Liu Kui

(Ji Hua Laboratory, Foshan 528200, China)

Abstract: A novel thermal-deformable Ti-43Al-3.5Mn-0.5W (at%) alloy was designed and fabricated. The microstructure characterization, room and elevated temperature tensile mechanical properties, oxidation resistance, and deformation capacity of the alloy were investigated. The results indicate that compared with Ti-42Al-5Mn, the developed alloy has better strength, high temperature oxidation resistance and thermal deformation ability. The α_2 and β_0 phases of the alloy have lower Mn content, which reduces the precipitation tendency of Mn-rich Laves phase near the service temperature. The evolution of the phases in the alloy can be generalized as follows: $\beta \rightarrow \beta + \alpha \rightarrow \beta + \alpha + \gamma \rightarrow \beta + \beta_0 + \alpha + \alpha_2 + \gamma \rightarrow \beta_0 + \alpha_2 + \gamma$, with the $T_{\gamma\text{-solv}} \approx 1250$ °C, $T_{\beta} \approx 1360$ °C. The microstructure of the forged alloy is lamellar structure and a large number of β_0 and γ mixed phases at the lamellar interface. The high temperature strength of the forged alloy decreases obviously. Through two-step heat treatment, the high temperature strength and stability of the forged alloy are improved to a certain extent, which is mainly attributed to the increase in lamellar structure content and the refinement size of lamellar colonies. At 800 °C, the yield strength, tensile strength, and elongation of the forged alloy treated with 1260 °C/0.5 h/AC+800 °C/3 h/FC were 320 MPa, 555 MPa, and 16%, respectively.

Key words: β -solidifying γ -TiAl; microstructure; mechanical properties; forging

Corresponding author: Chen Bo, Ph. D., Professor, Ji Hua Laboratory, Foshan 528200, P. R. China, E-mail: chenbo@jihualab.ac.cn