

铸造 TiAl - W - Si 合金的组织转变 *

殷为民 郭建亭 V. Lupinc²⁾

1) 中国科学院金属研究所, 沈阳 110015

2) CNR - TEMPE, Via Cozzi 53, 20125 Milan, Italy

摘要 研究了热处理及合金元素 W 对 TiAl 合金显微组织的影响, 探讨了该合金随温度变化发生的相转变规律. 1300 °C 热处理时部分溶解的层片组织在随后冷却过程中由 β 固溶体形成细的层片晶团, 而未溶解部分则发生连续和不连续长大而粗化. 随着 W 含量的增加, 不但有序 β 相增加, 而且以多种形态出现. 同时层片组织不稳定, 易产生双态组织. 从合金加热到熔化, 再冷却至 800 °C 的差热分析, 结合显微组织的研究, 得出该合金的相转变规律为: $L \rightarrow L + \beta + \gamma + \delta + \epsilon$, 最终形成 $\beta + \gamma + \delta + \epsilon + \text{Ti}_5\text{Si}_3$ 的多相组织.

关键词 TiAl 合金, 组织转变, 合金化, DSC 分析

中图法分类号 TG146.2, TG113.12

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(1999)01-0032-36

MICROSTRUCTURE TRANSFORMATION IN CAST TiAl - W - Si ALLOY

YIN Weimin^{1,2)}, GUO Jianting¹⁾, V. Lupinc²⁾

1) Institute of Metal Research, The Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110015

2) CNR - TEMPE, Via Cozzi 53, 20125 Milan, Italy

Correspondent: GUO Jianting, professor, Tel: (024) 23843531 - 55493, Fax: (024) 23891320,

E-mail: jtguo@imr.ac.cn

Manuscript received 1998-07-20, in revised form 1998-09-30

ABSTRACT The effects of heat treatment and tungsten on microstructure in TiAl alloy have been investigated. The part of lamellar structure resolved at 1300 °C transformed from β to fine lamellar structure during cooling, and the unsolved part coarsened continuously and discontinuously. With increasing of tungsten content, the amount of β phase increases and has several kinds of morphology. Lamellar structure in the 1.5%W alloy is more stable than that in the 2.1%W alloy. DSC and microstructure analysis showed the process of phase transformation as: $L \rightarrow L + \beta + \gamma + \delta + \epsilon$.

KEY WORDS TiAl, microstructure transformation, tungsten alloying, DSC analysis

铸造 TiAl 合金作为轻质高温结构材料在燃气轮机和车辆发动机应用方面越来越显示其优越性, 是取代现有的钛合金和高温合金的材料之一. 含 W, Si 的铸造 TiAl 合金是最新设计发展起来的, 它具有很高的蠕变抗力, 已成功地用该合金制造出增压器^[1,2].

目前普遍受关注的 TiAl - V 和 TiAl - Nb 等合金体系的显微组织和相转变规律已有大量的研究工作^[3,4]. 然而, 有关 TiAl - W 体系合金的研究非常有限, 并且研究结果还不一致. Martin 发现 W 可以提高粉末冶金 TiAl 合金的

蠕变强度, 但对铸造合金没有作用^[5]. Fuches 却发现 W 可以进一步改善 TiAl - 2Nb - 2Cr 合金的强度^[6]. 虽然他们都开展了 W 对合金力学性能影响的研究, 但对该合金的显微组织未曾深入研究, 更没有进行过 W, Si 综合合金化后显微组织的研究. 本文作者已分析了铸造 Ti - 47Al - 2W - 0.5Si 合金的显微组织, 发现常温下合金中含有 B2 结构 - Ti(Al, W)^[7]. β 相在合金中有多种形态, 且在块状 β 相中还有 Ti₅Si₃ 和 β 相析出. 单纯认为 W 稳定 β 相并不能解释不同形态 β 相的析出. 只有深入研究合金的组织转变, 才能弄清 β 相的析出规律, 并控制好合金的显微组织, 从而获得具有优异综合力学性能的 TiAl 合金.

本文利用 ABB 公司不同批次合金成分、工艺的差异, 补充一些热处理试验, 结合 SEM, TEM 和 DSC 的分析, 探讨了合金的组织转变规律.

*意大利国际理论物理中心资助项目

收到初稿日期: 1998-07-20, 收到修改稿日期: 1998-09-30

作者简介: 殷为民, 男, 1966年生, 副研究员, 硕士

1 实验材料和方法

TiAl 合金是由瑞士的 ABB 动力设备公司(ABB Power Generation Ltd., Switzerland)提供. 合金经真空感应炉熔炼, 精密铸造造成直径约为 15 mm 的圆棒. 不同批次合金的成分(原子分数, %)为: Ti - 46Al - 0.6Si - (1.5, 2.1) W; Ti - 47Al - 2.1W - (0.3, 0.6) Si. 全部合金均在 1185 °C, 172 MPa 条件下热等静压 3 h 后, 再分别经过 1300 °C, 20 h 均匀化和 913 °C, 4 h 稳定化的热处理.

金相样品用常规方法制备, 浸蚀剂为 Kroll 溶液. 用配有 Polaroid 相机的金相光学显微镜和 Leica S430 扫描电子显微镜对腐蚀和抛光两种状态的金相样品进行分析. 将合金试样用砂轮横向切成薄片, 研磨后, 在含有 10% 高氯酸的乙醇溶液中电解双喷, 操作条件为 -40 °C, 电流强度 10 mA, 电压 35 V. 用配有双倾样品台的 JEOL 2000FX II 分析透射电子显微镜分析观察, 结合微区成分分析, 选区衍射和明暗场技术对合金相进行分析. 用高温定量 Setaram HTDSC 差热分析仪对约 1 g 重的样品从 400 °C 到熔点(约 1540 °C)进行测量, 测量时有流动的氩气保护, 加热和冷却的速率都是 10 °C/min. 数据处理方式同文献[8].

2 实验结果

2.1 层片组织和粗化

所有合金都是由等轴 α 和 β 层片组织构成的双态显微组织. 层片组织有两种形态: 一种是典型的细层片, 另一种是不规则的粗层片. 在一个大的原始晶粒中可以发现不同取向的层片状晶团, 如图 1 所示.

在合金中可以看到 A, B 两个长大的 β 相(图 2). 由图 2a 明场像可见, A, B 相与 β 层片具有相同的衬度; 在 (002) 暗场像中 A 与 B 相的衬度完全相反. 这表明它们具有不同的位向. 粗化的层片组织虽然 β 取向关系保持不变, 但相界面变得很不规则. 很明显, 其形成规律与初生层片组织和等轴 α 晶截然不同. 1.5W 合金为典型的全层片组织.

2.2 等温组织转变

为了研究相转变规律的影响, 进行了几种等温热处理的实验. 1400 °C 固溶处理后水淬, 合金中原来的析出相, 如 Ti(Al, W) 和 Ti_5Si_3 等, 溶解消失, 合金为单相过饱和的固溶体. 随后在 1250—1350 °C 温度范围内热处理后, 原始的枝晶轴区在 SEM 背散射像中较亮, 枝晶间区较暗. 显然, 热处理没能消除合金的显微偏析, 枝晶轴区仍然富集重原子 W. 有块状、条状富 W 的第二相在枝晶轴区析出, 电镜分析表明这些相是有序 β 相.

合金试样分别经 650 °C, 1000 h 和 800 °C, 800 h 长期时效处理, 显微组织进一步等轴化, 等轴 α 晶粒和块状相增多, 层片组织增厚. 合金还是由 α , β , Ti(Al, W) 和 Ti_5Si_3 等相共存的显微组织(图 3).

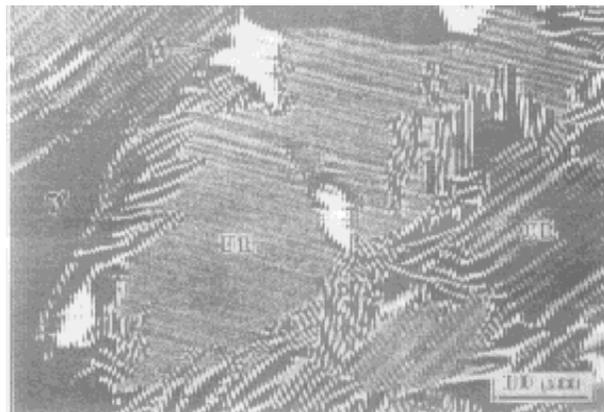


图 1 Ti - 47Al - 2.1W - 0.3Si 合金的层片状组织

Fig. 1 Lamellar structure with different orientations in Ti - 47Al - 2.1W - 0.3Si alloy

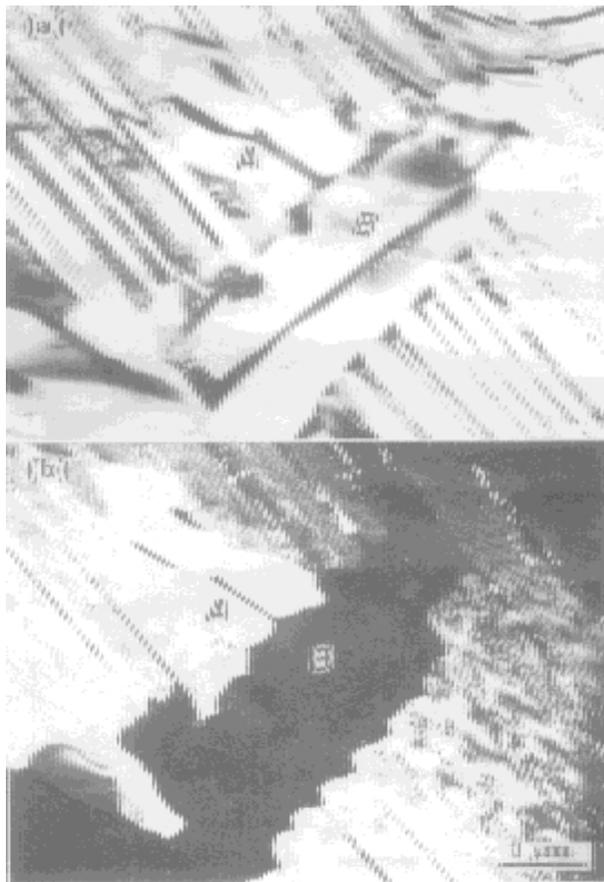


图 2 Ti - 47Al - 2.1W - 0.6Si 合金两种取向的粗化 β 相

Fig. 2 Bright field image (a) of coarsening β phase and dark field image taken by 002 (b)

2.3 随温度变化的组织转变

用差热分析仪对几种 W, Si 含量的 TiAl 合金进行了组织转变的分析. 合金经过加热到熔化再冷却下来的 DSC 测量结果如图 4. 在加热到熔化过程中, 合金发生了 6 个可以分辨的吸热反应变化, 而冷却过程中只有 3 个放热峰(如表 1). 每个热变化都对应着相转变, 所以加热过程中应该

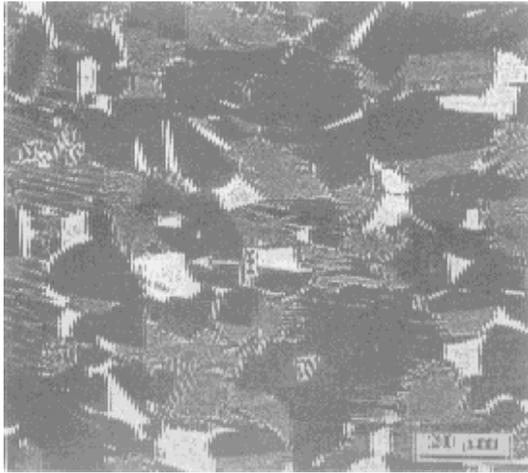


图3 Ti-47Al-2.1W-0.6Si合金650 长期时效1000 h后的显微组织
 Fig.3 Microstructure of Ti-47Al-2.1W-0.6Si alloy aging at 650 for 1000 h

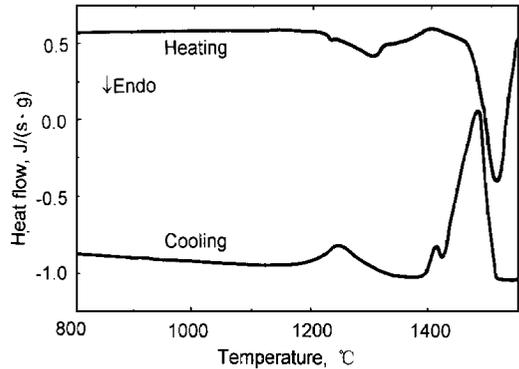


图4 Ti-47Al-2.1W-0.6Si合金加热和冷却过程中的差热分析结果
 Fig.4 DSC results of Ti-47Al-2.1W-0.6Si alloy

表1 合金中的相转变

Table 1 Possible phase transformations in alloy estimated with DSC

Heating			Cooling		
Starting temperature	Completed temperature	Transformation	Starting temperature	Completed temperature	Transformation
1215	-	+ 2	1520	-	Undercooled liquidus
-	1330	solvus	-	1411	dissolution in
-	1385	solvus	1310	1200	precipitation overlapping 2 +
1420	-	Massive start			
1465	-	L +			
	1540	liquidus			

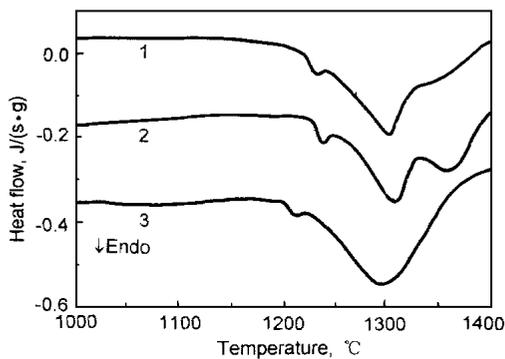


图5 三种成分合金加热过程中局部的DSC曲线

Fig.5 DSC traces for three different alloys

- 1 — Ti-47Al-2.1W-0.6Si
- 2 — Ti-47Al-2.1W-0.3Si
- 3 — Ti-46Al-1.5W-0.6Si

发生了6次相的转变。

图5给出了3种成分合金加热过程中局部的DSC曲线,借助图5可以较容易地确定转变温度.由图5可知,几种W, Si含量合金的DSC曲线峰值温度和强度变化较大,

说明W, Si含量对组织转变具有明显的作用。

3 分析和讨论

3.1 合金的显微组织和组织粗化

在Al含量(原子分数,下同)小于46%时,TiAl合金凝固时经过初生(即)相区后,由转变为,最后形成等轴的/层片状组织晶团.在较高的Al含量合金中,凝固不经过相区,而直接由相区形成粗大的柱状晶层片状组织,对于Al含量超过49%的TiAl合金,凝固时直接形成等轴晶^[9].虽然本合金Al含量不小于46%,但由于加了合金元素W和Si,初生相也发生了变化。

当从相析出时,两相保持一定的位向关系.当发生共析反应 2+ 生成 2+ 层片状组织时,面心立方相与密排六方(2)相有下列位向关系:(111)(0001), 110 1120.由于密排六方(2)相(0001)面是唯一的,在原始的晶粒中只能形成一种排列方式的层片状组织.如果初生相是,而初生枝晶沿0001方向择优生长,所以最后层片状组织与枝晶轴的取向关系只有一种,即/层片垂直于散热方向.当初生相是时,枝晶沿100择优生长,相按(110)(0001), 111

1120 转变为 β 相,形成的层片状组织有 4 种不同的取向^[10]. 从合金最后组织的取向关系可以判定初生相的种类, 1.5W 和 1.9W 合金中每个层片晶团只有一种层片取向, 初生相应为 β 相. 而 2.1W 合金有不只一种层片取向, 故初生相应为 α 相. 2.1W 合金不但 W 含量最高, 而且其 Al 含量最低. 这两个因素都有利于 β 相的形成.

1400 热处理后, 合金为全层片组织. 这是由于在此温度下合金处于 β 固溶区, 组织全部固溶形成过饱和 β . 冷却时 β 发生共析转变, 形成 $\alpha_2 + \beta$ 两相层片组织. 1300 热处理时, 部分组织溶解形成过饱和固溶体, 随后冷却过程中转变为细的层片组织. 未溶解的组织在高温下发生长大, β 相逐渐粗化, 有的形成等轴晶. 粗化过程中包含了连续和不连续两种转变类型. 如图 2 所示, 与原始相有较大位向差的 β 具有较大的尺寸. 可见不同的取向导致了不同的生长驱动力. 大尺寸 β 相进一步长大就形成了等轴晶. 大量组织的粗化是一种不连续长大, 和 α_2 层片同时增厚, β/α_2 界面由笔直变得不规则, 形成粗化的层片状组织.

W 是稳定 β 相的元素, 加入 W 可扩大 β 相区的温度范围, 并可延伸到更高的 Al 含量. 从二元 Ti - Al 相图看, β 相无法在常温下存在. 本实验合金在常温下不但有 β 相存在, 还发现了多种形态的 β 相, 表明它们的析出机制与 Ti - Al 合金有所不同. 而含 W 合金组织结构和相转变的研究到目前为止还极为有限, 难以给出满意的解释.

V, Nb 等合金元素也是强的 β 稳定化元素, W 的作用应与 V, Nb 等元素相似. V, Nb 对 TiAl 组织的影响已开展了大量的研究工作, 获得了一些三元系的等温截面相图. 本文作者综合不同等温截面相图, 得到不同 V 含量的局域伪二元相图. 将部分伪二元相图叠加到 Ti - Al 相图上(图 6), 发现由于 β 稳定化元素 V 的加入, 可由固态反应析出 β 相(即 β') 所以, 在常温下出现两个含 β' 的新相区: $\alpha + \beta'$, $\alpha_2 + \beta'$. 由此可以判定, 加入 W 后的 TiAl 合金也应出现了上述类似的相区.

W 是正偏析元素, 含 W 的 TiAl 合金存在着较重的凝固偏析, 枝晶轴富 W, 而枝晶间富 Al. 由于富 W 的枝晶轴局部成分处于含 β 相的相区之内, 故在冷却过程中析出了 β 相. 有的区域成分进入 $\alpha_2 + \beta$ 相区, 有的进入 $\alpha + \beta$ 相区, 所以析出不同形貌的 β 相.

3.2 合金的组织转变过程

从图 5 DSC 曲线上可知, 合金组织的第一个转变出现在 1215 $^{\circ}\text{C}$, 该转变的峰值温度和强度与合金的 W 和 Si 含量都没有明显的关系, 所以该转变应该与 β 相和 Si 化物无关. 从曲线的形状可知, 该反应很剧烈, 属于三相反应类型. 参考二元 TiAl 相图(图 6)可知, 该反应必然是共析转变: $\beta \rightarrow \alpha + \beta_2$. 接下来的反应比较平缓, 应该与 β 的溶解有关. 到 1330 $^{\circ}\text{C}$ 时, 全部溶入 α 中. 此时 β 相还保持在合金中, 合金为 $\alpha + \beta$ 两相组织. 第三个转变与合金中含

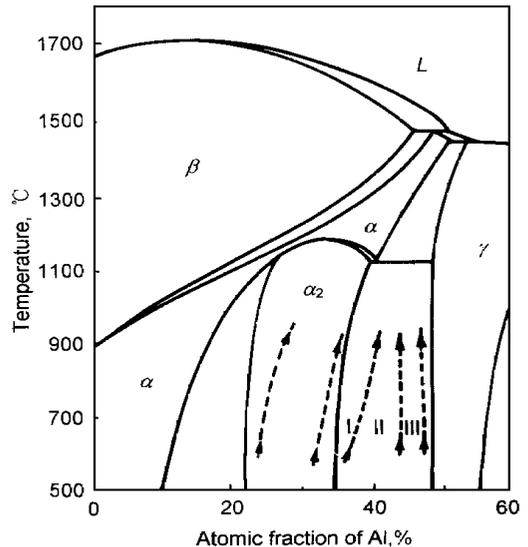


图 6 Ti - Al 和 (Ti, V) - Al 体系的相图

Fig. 3 Phase diagram derived from V - modified Ti - Al alloy, showing new phase zones of $\alpha_2 + \beta$ (zone I), $\alpha + \beta$ (zone II) and $\alpha + \beta'$ (zone III) —Ti --- Ti + 10% V

量关系密切. 在 W 含量极低的 1.5W 合金中几乎看不到该转变(图 5 中曲线 3), 而在含 W 相最多的 2.1W 合金中有很大的热变化(图 5 中曲线 2). 由于 1400 $^{\circ}\text{C}$ 固溶后无 β 相, 而 1350 $^{\circ}\text{C}$ 有 β 相析出, 所以此温度应该对应着低温 β 相(β') 的溶解. 此时, 合金全部转变为 α 过饱和固溶体.

由于 W 的稳定化作用, 高温相区扩大. 继续升高温度, 进入高温 β 相(β'') 和 α 的两相区(图 6). 1420 $^{\circ}\text{C}$ 转变是一个很小的吸热反应, 显然应该是 β'' 的相变. 1465 $^{\circ}\text{C}$ 和 1540 $^{\circ}\text{C}$ 则分别是初熔和液相的温度. 初熔是一个包晶反应类型 $\alpha + L \rightarrow \beta''$, 反应迅速且吸热快, 表现在 DSC 曲线上的“谷”很陡. 到 1540 $^{\circ}\text{C}$ 时, 合金全部熔化. 整个转变过程中没有发现与 Ti_5Si_3 相关的吸热反应.

冷却时, 第一个峰很陡, 说明凝固的速度很快. 这可能是由于在晶体形核时存在着较大的过冷度, 合金一旦发生形核就迅速凝固. 全部凝固后, DSC 曲线明显出现了

β 的转变, 随后是一个相当宽的放热峰. 这是由于 β 转变需要很大的过冷度, 这一特点使 1310—1200 $^{\circ}\text{C}$ 之间的其它反应被 β 转变所掩盖, DSC 曲线表现为单一的放热峰.

4 结论

- (1) 由合金的层片状组织与枝晶轴的取向分析可知, 合金的凝固经过初生 β 相区, 产生了多种取向的层片状组织晶团.
- (2) 等温组织转变研究表明, 合金在 1400 $^{\circ}\text{C}$ 为单相过饱和 β 固溶体. 650 和 800 $^{\circ}\text{C}$ 长期时效后为含有 α , α_2 , β_2 和 Ti_5Si_3 等相的双态组织.
- (3) 在常温下, 合金有分别与 α 和 α_2 相共存的块状、

条状和针状 B2 有序相. 说明在含 W 合金中, W 不但扩大了高温相区, 还产生了常温下的 $\alpha + \beta$, $\alpha_2 + \beta$ 新相区.

(4) DSC 分析表明, 从 400 到熔化共有 6 个可分辨的组织转变. 结合显微组织的研究, 确定了合金凝固过程相转变的规律为: $L \rightarrow L + \alpha + \beta + \alpha_2 + \beta$, 最终形成 α_2 , β 和 Ti_5Si_3 的组织.

感谢 ABB 动力公司 M. Nazmy 先生为本研究提供了试验合金, 第一作者感谢意大利国际理论物理中心在 1996 年 2 月—1997 年 8 月期间提供的经济资助.

参考文献

- [1] Nazmy M, Staubli M. *US Pat* 5286443, 1994; 5207982, 1993; 5342577, 1994
- [2] Nazmy M, Nosedca C, Staubli M, Phillipsen B. In: Stolof N S, Jones R H eds., *Processing and Design Issues in High Temperature Materials*, Switzerland: The Minerals, Metals & Materials Society, 1997: 159
- [3] Ahmed T, Flower H M. *Mater Sci Eng*, 1992; A152: 31
- [4] Chaudhury P K, Long M, Rack H J. *Mater Sci Eng*, 1992; A152: 37
- [5] Martin P L, Mendiratta M G, Lipsitt H A. *Metall Trans*, 1983; 14A: 2170
- [6] Fuches G E. *Mater Sci Eng*, 1995; A192/ 193: 707
- [7] Yin W M, Lupinc V, Guo J T. *Chin J Nonferrous Met*, in press
- [8] Baricco M, Battezzatti L, Rizzi P. *J Alloys Compd*, 1995; 220: 212
- [9] Huang S - C. *Structural Intermetallics*. Champion, PA: TMS, 1993: 299
- [10] Nakai K, Ono T, Ohtsubo H, Ohmori Y. *Mater Sci Eng*, 1995; A192/ 193: 922