

特约专栏

TiAl 合金有序 ω 相和正交相相变规律研究进展

宋霖¹, 张铁邦¹, 林均品²

(1. 西北工业大学 凝固技术国家重点实验室, 陕西 西安 710072)

(2. 北京科技大学 新金属材料国家重点实验室, 北京 100083)

摘 要: 轻质高强 TiAl 合金作为用于先进航空发动机减重的高温结构材料, 近年来表现出了巨大的市场前景。含有一定量 β 相的变形 TiAl 合金是未来合金研发的重要方向。为在高温下充分利用一定量的 β 相进行热变形, β 相稳定元素的加入使得合金在中温区, 也即服役温度区间内出现多种复杂相变, 如 ω_o 相演变、正交相演变及亚稳 α_2 相的分解等。这些相变对合金的显微组织稳定性具有重要影响, 从而深刻影响合金的长时服役性能。另外, 外加应力对这些中温相变也会产生明显的影响, 加速合金的显微组织演变。总结了近年来关于 ω_o 相和正交相的研究成果, 主要从显微组织分析角度对 β_o 相区域内相变、 ω_o 相和正交相在 α_2 相内析出以及应力对上述相变的影响规律等几个方面进行了综述, 总结了上述相变对 TiAl 合金的中温显微组织稳定性的影响, 并对未来的研究方向进行了展望。

关键词: TiAl 合金; 有序 ω 相; 正交相; 相变规律; 显微组织

中图分类号: TG146. 23 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2020)09-0634-08

Progress in the Phase Transformation Mechanisms of Ordered ω and Orthorhombic Phases in TiAl Alloys

SONG Lin¹, ZHANG Tiebang¹, LIN Junpin²

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

(2. State Key Laboratory for Advanced Metals and Materials, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: Light-weight high-strength TiAl alloys have gained great expectation in the aerospace market as high-temperature structural materials for the weight reduction of advanced aeroengines. Wrought TiAl alloys containing certain amount of β phase are important categories for future development of these alloys. In order to facilitate hot deformation, β phase is stabilized by β stabilizing elements, leading to a number of complex phase transformations at intermediate temperatures, *i. e.*, the application temperatures, such as ω_o and orthorhombic phase transformations as well as the decomposition of metastable α_2 phase. These phase transformations have crucial effects on the stability of the microstructures, which are essentially related to the long-term service properties of the alloys. On the other hand, the applied stress also directly affects these phase transformations at intermediate temperatures, accelerating the evolution of the microstructures. In this article, the recent researches on the ω_o and orthorhombic phases are summarized in perspective of microstructure characterization. Mechanisms of the phase transformations in the β_o phase region, the precipitation of ω_o and orthorhombic phases from α_2 phase as well as the effects of stress on these phase transformations are reviewed. The effects of the above-mentioned phase transformations on the microstructure stability are summarized and the future research directions are prospected.

Key words: TiAl alloys; ordered ω phase; orthorhombic phase; phase transformation mechanisms; microstructure

1 前 言

TiAl 基金合金具有低密度、高熔点、高比模量的特点, 且其抗氧化、抗蠕变以及抗燃烧性能优异, 是一种理想的航空发动机低压涡轮叶片等热端部件材料^[1]。早在 2006 年, GE 公司就将 Ti-48Al-2Nb-2Cr 合金 (4822) 成功用于 GEnx-1B 发动机低压涡轮 6、7 级叶片。近年来,

收稿日期: 2019-08-15 修回日期: 2019-12-19

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (51971175, 51601146, 51831001)

第一作者: 宋霖, 男, 1988 年生, 副教授, 博士生导师,

Email: songlin@nwpu.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.201908027

TiAl 合金得到了快速发展, 变形 TNM 合金 (Ti-43.5Al-4Nb-1Mo-0.1B) 和 4822 合金已于 2016 年分别应用在 PW1100GTF 和 LEAP 发动机中^[2]。2019 年世界钛会的最新报道表明, TiAl 合金已经成功实现铸造余料回收。GE 公司已经建立 3D 打印 TiAl 合金叶片的生产线, 并计划在 2021 年将 3D 打印 TiAl 合金叶片投入使用。这表明, 未来 TiAl 合金仍有巨大的市场应用前景。图 1 是 Kim 博士回顾 TiAl 合金研发历史后所作的 TiAl 合金应用历史及服役温度发展过程示意图^[3], 可以看出, 航空发动机用 TiAl 合金的应用温度区间目前仍在 650~750 °C 范围内, TiAl 合金仍具有应用于更高温度甚至 900 °C 的潜力。其中, TNM 合金的应用是变形 TiAl 合金的巨大成功, 在热加工温度区间内, 由于 β 相的含量比较高, 使得合金热加工性良好, 而后续的热处理又可以将脆性的室温 β_0 相 (也称 B2 相) 的含量控制在较低水平来保证塑性。变形 TiAl 合金的研发及应用推广是未来 TiAl 合金的重要发展方向^[4, 5]。由

于添加了多种 β 相稳定元素来提升合金的高温变形性能, 合金的凝固初生相为 β 相; 室温则呈现出以 β_0 相和 γ 相为主、另有少量 α_2 相的组织, 因此这类合金被称为 β - γ -TiAl 合金。在目前开发的多种不同成分的 β - γ -TiAl 合金中, 凝固及热加工后的合金显微组织通常处于热力学非平衡态, 在合金的期望服役温度区间 (650~850 °C) 内显微组织缓慢向平衡态演变。这主要表现为过饱和 α_2 相的溶解以及有序 ω 相、正交相的析出。同时, 由于 β_0 相的不稳定性, 有序 ω 相非常容易自合金的 β_0 相内部产生。而上述多种相变又随着合金成分的不同而表现迥异。尽管可以从相图计算角度对 TiAl 合金的中低温相平衡进行预测, 然而由于数据库的缺乏以及实际相变进行得非常缓慢等原因, 人们难以从相变机理及动力学角度对其进行深刻理解。以下将从 β_0 相区域内的组织演变、 ω_0 相自片层组织中的析出、正交相演变以及应力对上述相变的影响规律等 4 个方面, 简要总结近年来的研究进展。

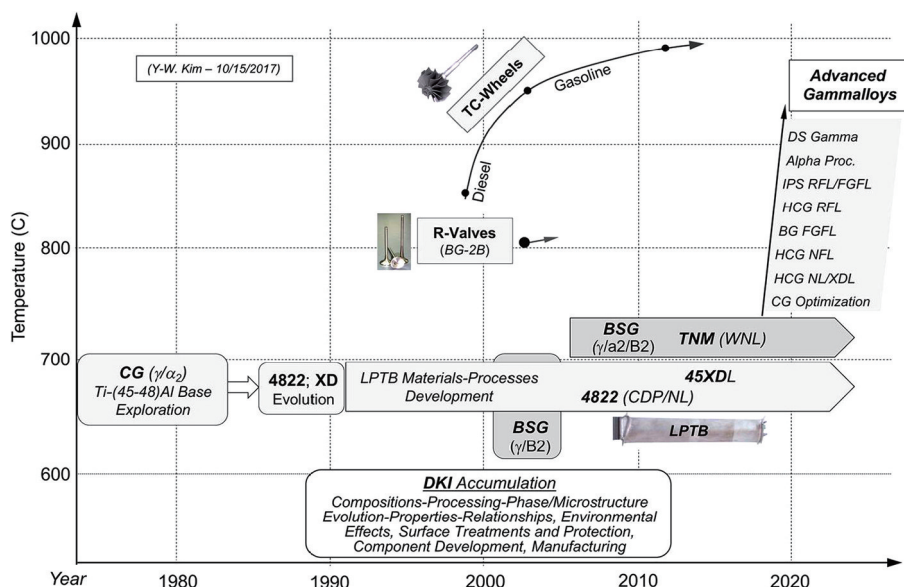


图 1 TiAl 合金应用历史及服役温度发展过程的示意图^[3]

Fig. 1 Schematic diagram of the application history and service temperature development of TiAl alloys^[3]

2 主要研究进展

2.1 β_0 相区域内的组织演变

由于 β - γ -TiAl 合金凝固过程中的显微偏析, 凝固组织中的片层团周边一般会存在富集 β 相稳定元素的 β_0 相区域。与无序 ω 相自 β 相转变而来不同, TiAl 合金中的有序 ω 相由于是从 B2 结构的 β_0 相转变而来, 其将产生不同种类原子的有序排列。根据 Bendersky 等早期的报道^[6], 有序 ω 相根据原子占位的不同, 存在 ω' 、 ω'' 、 $B8_2$ - ω 和 $D8_8$ - ω 几种结构, 其中 ω' 相通常不能稳定存在, ω'' 、 $B8_2$ - ω 和 $D8_8$ - ω 相较为常见。有序 ω 相和基体 β_0 相

保持 $\langle 111 \rangle \beta_0 // \langle 0001 \rangle \omega$; $\{110\} \beta_0 // \{11\bar{2}0\} \omega$ 的位向关系。根据合金成分和热处理工艺的不同, 这几种有序 ω 相结构可以互相转变。其中, ω'' 相在较低温度下存在, $D8_8$ - ω 的形成则需要一定量的空位缺陷, 因此在 700~900 °C 温度范围内, $B8_2$ 结构最为多见, 一般称之为 ω_0 相 (ordered ω)^[7]。除非加入特定的元素加以抑制, 淬火也很难抑制有序 ω 相衍射条纹的出现。Stark 等^[8]发现, 在较快的冷却速度条件下, ω'' 相可通过原子跨越相邻晶面的短程扩散产生, 而有序度更高的 ω_0 相在较慢冷却速度下才可出现。由于 TiAl 合金熔炼或热加工后一般都要经

过缓冷过程, 因此可以认为在含有 β_0 相的 TiAl 合金中, ω_0 相极有可能已经析出长大。在对快冷后的 TiAl 合金短时保温后发现, ω_0 相在 β_0 相内部可以快速长大, 这表明其形成主要由长程扩散控制, 因此界面往往成为 ω_0 相非均匀形核的有利位置^[6, 9, 10]。Stark 等^[11] 利用原位同步辐射高能 X 射线衍射 (*in-situ* HEXRD) 的方法对三元 Ti-45Al-10Nb 合金研究后发现, ω'' 相和 ω_0 相存在于不同温度区间, 且 ω_0 相的溶解温度达 870 °C 左右。我国学者对高铌 TiAl 合金中有序 ω 相的研究有较多报道, 在 Ti-45Al-8Nb-0.2W-0.2B-0.02Y 合金中 ω_0 相的溶解温度甚至高于 900 °C^[12, 13]。在目前已经进入应用的 TNM 合金中, 在其服役温度 750 °C 同样发现了大量的 ω_0 相颗粒在 β_0 相内部析出, 且随着温度的提高, ω_0 相颗粒尺寸增大, 而体积分数逐渐减小, 如图 2a 所示^[7]。与含 Mo 的 TNM

合金中 β_0 和 ω_0 相共存状况不同的是, Ti-45Al-8.5Nb-0.2B 合金在 850 °C 长时间保温后, ω_0 相完全取代了 β_0 相 (图 2b)。基于 β_0 相和 ω_0 相之间的位向关系, ω_0 相自 β_0 相析出时将同时产生 4 种变体, 因而每个 ω_0 相晶粒的尺寸一般不会超过 10 μm ^[14]。除 ω_0 相的长大外, β_0 相部位经长时间保温后一般也会析出 γ 相, 这些 γ 相与 ω_0 相保持 $\langle 110 \rangle_{\gamma} // \langle 0001 \rangle_{\omega_0}$; $\{111\}_{\gamma} // \{11\bar{2}0\}_{\omega_0}$ 的位向关系, 然而 γ 相的析出是否与 ω_0 相直接相关还不确定^[7, 15]。在 β 钛合金中, 通常认为无序 ω 相的尺寸非常细小且难以通过保温来使其长大到相当的尺寸^[16], 而较大尺寸的晶粒是研究单相变形行为的前提条件。目前看来, 这一点对于 TiAl 合金的 ω_0 相来说更容易实现。因此, 尝试制备较大尺寸的 ω_0 相并探究其变形行为是未来基础研究的一个方向。

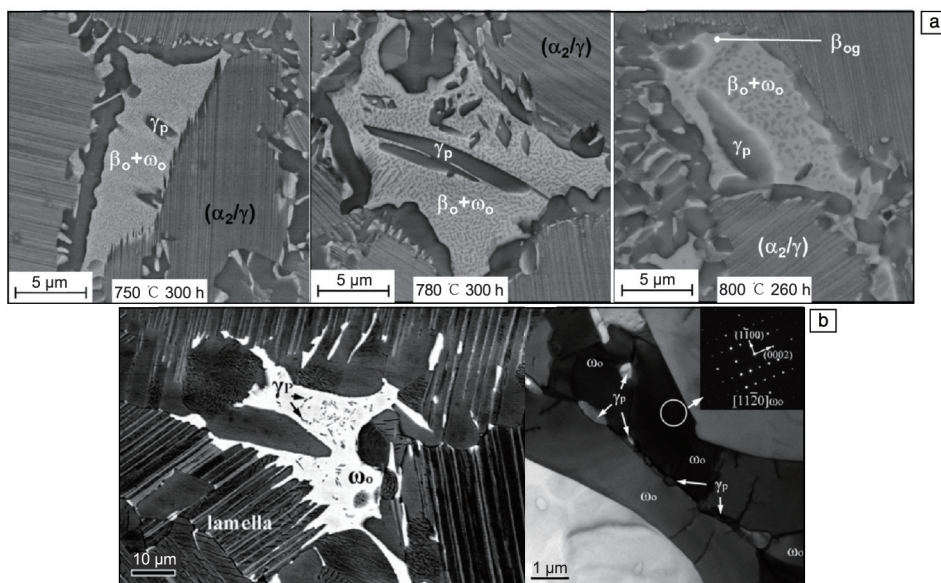


图 2 TNM 合金中不同温度条件下 ω_0 相大小及体积分数不同 (a)^[7]; Ti-45Al-8.5Nb-0.2B 合金在 850 °C 长时间保温后 ω_0 相完全取代了 β_0 相, γ 相在不同合金的 β_0 相区域中均有析出 (b)^[14]

Fig. 2 The size and volume fraction of ω_0 phase varies with the annealing temperatures in TNM alloy (a)^[7]; ω_0 phase has replaced β_0 phase in Ti-45Al-8.5Nb-0.2B alloy after annealing at 850 °C, note the precipitation of γ phase in the β_0 phase areas (b)^[14]

对比含 Mo 的 TNM 合金与不含 Mo 的高铌 TiAl 合金可以发现, 微量 Mo 元素可以对 ω_0 相的形成产生较大的抑制作用, 这在多组实验以及计算研究中均得到了证实^[7, 17, 18], 这表明 ω_0 相可以通过添加合金元素进行一定程度上的调控。Jiang 等^[19] 指出, Zr 是一种强有序 ω 相稳定元素。Huang 等^[20] 和 Song 等^[21] 发现 W 元素可明显抑制 ω_0 相的长大, ω_0 相在长大过程中将 W 元素排出至 β_0 相基体中。在三元 Ti-45Al-9Nb 合金中, ω_0 相可以长大至微米级, 且富含 Nb 元素。因此可认为 Mo, W 会稳定 β_0 相, 而 Nb 会促进 ω_0 相的形成。最近的报道表明, Mn 也

可以强烈抑制 ω_0 相的形成; 与之相反的是, Ni 可以大幅促进铸态组织中 ω_0 相的形成; 与此同时, 在含有 Mn, Ni 合金的 β_0 相区域内经保温可形成 Laves 相^[22, 23]。其它元素如 Ta, Cr, Hf 等对 β_0/ω_0 相稳定性的影响也均有报道, 且发现 ω_0 相析出后合金的强度和塑性均有下降^[24]。事实上, 合金元素的添加在中低温区间内不能再仅仅认为将对 β_0 相稳定性产生影响, 而应该将其对 β_0 相稳定性与 ω_0 相稳定性的影响规律区分开来。总体来看, VIB 族的元素均对 ω_0 有抑制作用。需要指出的是, 研究表明 H 和 C 等轻质元素对 ω_0 相的形成也有一定的抑制作用^[25], 然而

包括相关热力学计算等在内的系统研究尚待进行。

2.2 ω_0 相、正交相在片层组织中的析出

与 β_0 相区域内的组织演变相比,片层组织作为 TiAl 合金中最主要的组织构成部分,其分解产生 ω_0 相、正交相则显得更为重要。Huang 等对添加多种高含量合金元素的 TiAl 合金进行了长时间热暴露($\sim 10\,000\text{ h}$)实验,观察到粗大 α_2 片层分解为纳米级 γ 相片层,如图 3a 所示,同时 $\beta_0(\omega_0)$ 相也会出现^[26, 27]。相图计算的结果表明,在高钒 TiAl 合金成分范围内,700~850 °C 温度区域内存在 ω_0 相相区,而 α_2 相含量却很低^[28],这说明通常观察到的片层组织中 α_2 相的含量高于平衡态,在保温过程中将向 ω_0 和 γ 相转变,这也在实验中得到证实^[29]。对于多组元合金,根据成分的不同,在 700~900 °C 范围内, α_2 相的分解产物可以是 β_0 相、 $\beta_0(\omega_0)$ 相和 ω_0 相,同时片层细化为纳米级 $\alpha_2+\gamma$ 片层。如无外加应力的存在,上述相变通常进行得比较缓慢,经过长时间热暴露才会在显微组织中观察到 Nb 等重元素的富集现象。透射电镜观察发现, α_2 相和 ω_0 相之间有两种不同的位向关系: $[11\bar{2}0]\alpha_2//[0001]\omega_0$; $(0002)\alpha_2/(11\bar{2}0)\omega_0$ 和 $[10\bar{1}0]\alpha_2/[\bar{2}243]\omega_0$; $(0001)\alpha_2/(01\bar{1}2)\omega_0$,二者之间保持共格或半共格界面,这将导致多种 ω_0 相变体的形成。除长时间热暴露的样品外,在不同成分的蠕变样品中也发现了 ω_0 相在片层中的形成。Ye 等^[30]认为形成的 ω_0 相颗粒可以阻碍裂纹的扩展(图 3b)。目前还没有单相 ω_0 相合金力学性能的报道,但硬度测试的结果表明 ω_0 相的硬度约为 11.2 GPa,明显高于 α_2 相和 γ 相^[7]。虽然大量的观察表明 ω_0 相是自 α_2 相中产生,然而目前尚无直接证据表明存在 $\alpha_2 \rightarrow \omega_0$ 的直接相转变,因为长时间的热暴露并不能排除过渡相的存在。从晶体结构角度看,无序合金中报道的切变机制在有序 α_2 相与 ω_0 相结构中并不适用,因此相变形核机制以及能量变化等科学问题还有待进一步澄清。需要指出的是,热暴露过程中除片层组织中有 ω_0 相析出外,片层团边界同样有大量的 ω_0 相或 β_0 相生成(图 3c)^[31],析出相往往与其中一侧的晶粒保持特定的位向关系。另外, Lapin 等报道了富 Ta 的 τ 相在含 Ta 的合金中的存在,如图 3d 所示,从晶体结构角度看, τ 相与 ω_0 相均为 $B8_2$ 结构,因此 τ 相非常可能是 Ta 元素将 ω_0 相中的 Nb 元素替代形成^[32, 33]。结合其他的报道来看, Appel 等^[34]在其专著及 Witusiewicz 等^[35]在其相图计算中将 τ 相视同为 ω_0 相。除 τ 相外, Lapin 等还报道了 $L1_2$ 结构的 Ti_3Al 相析出现象,同样的结论在 Cao 等的研究结果中也有所体现^[36]。而关于 $L1_2$ 结构的确定则需要更系统的晶体学衍射数据的支持。

近年来,高钒 TiAl 合金中关于正交相析出的报道获

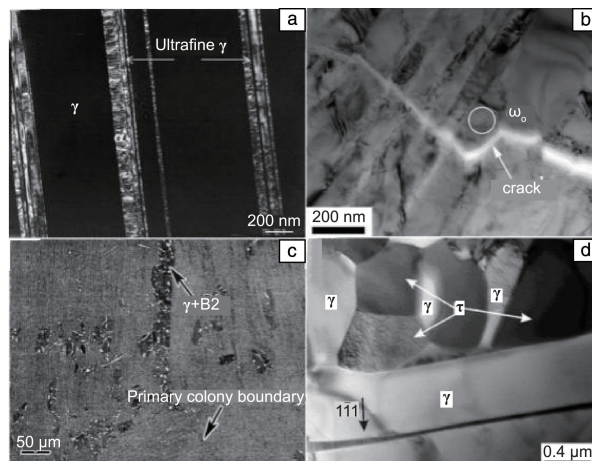


图 3 α_2 片层在长时间热暴露后分解为纳米级 γ 片层 (a)^[26]; ω_0 相阻碍蠕变裂纹扩展 (b)^[30]; 片层团边界处的 $\beta_0(\omega_0)$ 析出 (c)^[31]; 高 Ta-TiAl 合金在长时间蠕变后析出了 τ 相 (d)^[32]

Fig. 3 The α_2 lath decompose into nano-sized γ laths after long-term thermal exposure (a)^[26]; the creep crack is hindered by the precipitated ω_0 phase (b)^[30]; the precipitation of $\beta_0(\omega_0)$ phase at the lamellar colony boundaries (c)^[31]; the precipitation of τ phase in high Ta containing TiAl alloys after long-term creep test (d)^[32]

得越来越多的关注,原因之一在于人们普遍认为具有正交结构的 O 相(Ti_2AlNb)具有良好的塑性,其出现可以为 TiAl 合金塑性的提升提供新的途径。事实上,正交相的析出在早期的 TiAl 合金研究中就有提及^[37],然而由于其含量极低且表征困难,没有得到深入探究。近年来,高钒 TiAl 合金的发展使人们重新注意到正交相的存在。首先的系统报道来自于 Appel 等^[38-40],该团队在 Ti-(40-44)Al-8.5Nb 系列合金中观察到一种类似珠光体的局部组织,如图 4a 所示。经过细致的透射电镜分析,认为这种片层组织是由 β_0 相的相邻 $\{110\}$ 面沿相反 $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ 方向切变得到的 B19 相片层和 γ 片层交替构成的,其对合金的蠕变性能以及室温强度有重要的提升作用。Appel 等将含有这种组织的高钒 TiAl 合金称为“ γ -Md”合金。根据 Appel 等的观点, B19 相是由 β_0 相转变而来的,而在实际合金组织中, β_0 相一般不会以片层的形式广泛分布。由于这种条纹状组织在不同合金中被大量观察到,部分学者一度认为 B19 相是由 α_2 相转变而来的^[41, 42]。这主要是因为许多 TiAl 合金的片层团内部的 α_2 相片层中出现了与“ γ -Md”合金相同的组织形貌,其体积分数非常高,如图 4b 所示^[43]。Musil 等通过 HEXRD 发现 B19 相可作为 $\alpha_2 \rightarrow \gamma$ 相变的过渡相,这一点也被其他学者所证实;在快冷的 α_2 相马氏体结构中同样观察到了正交相的存在^[44]。然而, Bendersky 等曾指出, B19 相不能由 α_2 相结

构通过切变直接产生^[45], 因此快冷组织中正交相的形成仍需要进一步的理论及实验研究。Rackel 等通过原位加热 HEXRD 及模拟衍射的方法证明了 Ti-42Al-8.5Nb 合金中的正交相并非 B19 结构, 而更接近于 Ti_2AlNb 结构, 因此直接将其称为 O 相^[46]。随后, O 相研究被连续报道。Gabrisch 等通过高分辨透射电镜发现 O 相在 $\langle 11\bar{2}0 \rangle$

α_2 晶带轴下的衍射斑点与基体 α_2 相完全重合, 只有在 $\langle 1\bar{1}00 \rangle \alpha_2$ 方向下才可根据 O 相的 $\{131\}$ 斑点来判断其存在, 如图 5a 所示^[47]。Gabrisch 等认为 O 相在形成初期没有长程扩散, 是通过原子短程位移实现的, 而 Ren 等同样利用球差电镜却发现了长程成分波动(图 5b), 并认为 O 相实际上具有 $O1$ 结构(Ti 和 Nb 原子随机占据 8g 和 4c2

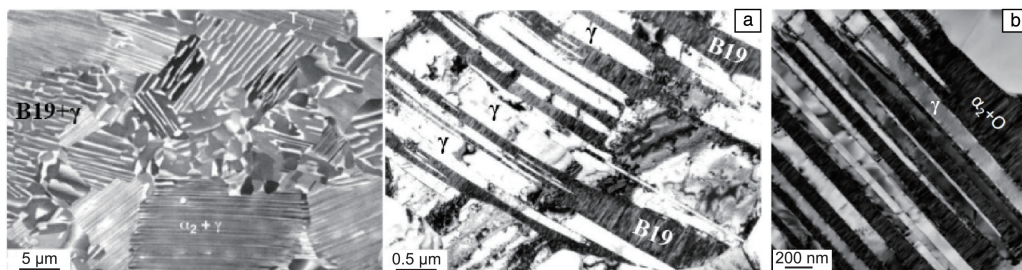


图 4 Ti-(40-44)Al-8.5Nb 系列合金中观察到的 B19 相, 与 γ 相形成片层结构 (a)^[38]; α_2 片层组织中广泛存在正交 O 相, α_2/γ 片层组织实际上为 $(\alpha_2+O)/\gamma$ 组织 (b)^[43]

Fig. 4 The existence of B19 phase observed in Ti-(40-44)Al-8.5Nb alloys, forming lamellar structures with γ phase (a)^[38]; the existence of orthorhombic O phase in the α_2 laths, the original α_2/γ lamellar structure has changed to $(\alpha_2+O)/\gamma$ structure (b)^[43]

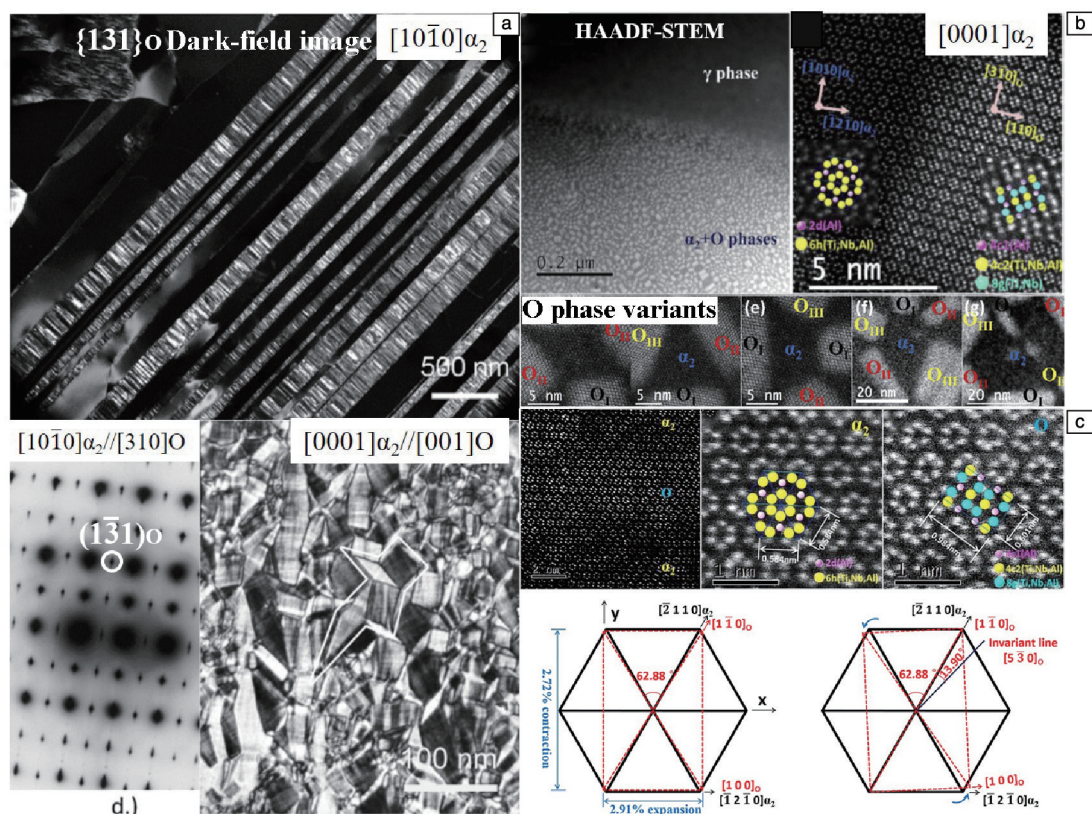


图 5 Ti-42Al-8.5Nb 合金 550 °C 保温后 α_2 相中析出大量 O 相, 在 $[10\bar{1}0]\alpha_2$ 晶带轴下可以观察到 O 相衍射斑点, 在 $[0001]\alpha_2$ 晶带轴下可以看出 O 相呈薄片状且存在多种取向的变体 (a)^[47]; HAADF-STEM 观察表明 O 相的析出伴随明显的成分变化, O 相自 α_2 相析出时存在 6 种变体 (b)^[49]; Ren 等将 O 相与 α_2 相的位向关系修正为 $[\bar{1}10]O//[\bar{2}110]\alpha_2$; $(001)O//(\bar{0}001)\alpha_2$ (c)^[48]

Fig. 5 O phase precipitation inside the α_2 phase in Ti-42Al-8.5Nb alloy after annealing at 550 °C, the diffraction spots of O phase can be seen in $[10\bar{1}0]\alpha_2$ direction while multiple variants are seen in $[0001]\alpha_2$ direction (a)^[47]; six variants of O phase form from the α_2 phase, accompanied by composition redistribution observed by HAADF-STEM (b)^[49]; new orientation relationship between the O and α_2 phase $[\bar{1}10]O//[\bar{2}110]\alpha_2$; $(001)O//(\bar{0}001)\alpha_2$ proposed by Ren *et al* (c)^[48]

位置)^[48, 49]。他们将 O 相与 α_2 相的位向关系做出了修正(图 5c), 并指出 O 相的析出存在 6 种变体。Ren 等最近的报道指出, O 相的析出是由以 Nb 元素扩散为主导的 α_2 相内部的相分离机制导致的, 其析出可以使硬度明显提升, 电镜表征结果与早期的分子动力学模拟结果十分吻合^[49]。综合目前的结果, O 相的稳定存在温度在 550~650 °C 之间, 且短时间保温难以使其长大, 而 700 °C 以上较短时间保温即可完全消除 O 相, 因而可以认为 O 相不会存在于 β - γ -TiAl 合金的期望服役温度区间内。 O 相的析出应该是 β - γ -TiAl 合金中 Al 含量降低和 Nb 含量升高共同作用的结果, 但是合金成分的影响规律目前还缺少系统研究。值得注意的是, 在部分高铌 TiAl 合金高温压缩变形的样品中也观察到了 O 相形貌, 表明高温变形过程中 α_2 相内部存在形变诱导相变^[50]。

2.3 应力对 ω_o 相及正交相相变的影响

相对于热暴露研究, ω_o 相和正交相在应力作用下的中温析出行为目前研究较少, 因此它们对 TiAl 合金服役性能的影响尚未有定论。Stark 等^[8]和 Bystrzanowski 等^[51]的研究表明, 应力会促进高铌 TiAl 合金 ω_o 相析出, 因为在实验样品的变形部位处发现了大量 ω_o 相的析出, 而在只经历热暴露的夹持端则未发现这种现象, 如图 6a 和 6b 所示。他们同时观察到了 α_2 相体积分数的下降, 因此认为 ω_o 相是由 α_2 相转变而来。徐向俊^[52]也在蠕变 Ti-45Al-8.5Nb-(W, B, Y) 合金的变形区域中观察到 ω_o 相大量析出, 并认为 ω_o 相的析出是由于服役温度区间存在有序 ω 相区和蠕变过程中再结晶导致的, 这与 Huang 等的结论一致。相反, Schloffer 等^[7]在 Ti-43.5Al-4Nb-1Mo-0.1B 合金 700~800 °C/150 MPa 蠕变过程中发现样品变形区 ω_o 相的体积分数较未变形区没有明显变化, 据此他们认为应力对 ω_o 相的析出没有明显影响。最近的研究明确了应力的存在可以促进 ω_o 相的析出, Hu 等的实验结果表明当样品在热暴露之前经历室温变形而存在较高内应力时, ω_o 相的形成速度要明显高于未变形样品^[53]。Fang 等的研究表明, 即使是循环热处理导致的热应力也可以加速片层周围 β_o 相的形成^[31]。从 HEXRD 的结果来看, 高温变形组织中的大部分内应力集中在 α_2 相中, γ 相和 β_o 相由于具有相对较好的变形能力而织构表现更强^[54]。Ding 等发现在疲劳变形过程中 ω_o 相将自 α_2 相中析出, 且一直承受拉应力^[55], 而 α_2 相和 γ 相的应力状态则随着疲劳阶段的不同而变化。目前的报道均集中在对蠕变或热暴露结束样品的组织观察上, 对于显微组织具体的演化过程尚缺乏原位研究。原位 HEXRD 虽然可以将各相在变形中的应力状态及各向异性分别讨论^[56], 但仍很难将其与局部组织相联系。因此, 如何将

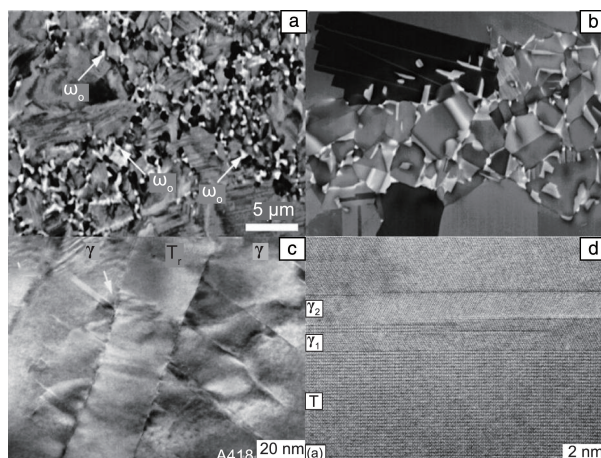


图6 Ti-46Al-9Nb 蠕变样品受力端出现了大量 ω_o 相析出(a), 而未受力的仅热暴露的夹持端析出 ω_o 相的体积分数要明显小于受力段(b)^[51]; “ γ -Md” 合金 700 °C/300 MPa 蠕变 790 h 后 B19 板条与 γ 板条界面成为诱发孪晶形核位置(c), 部分 B19 板条内部发生了 B19 $\rightarrow\gamma$ 相转变(d)^[40]

Fig. 6 Large volume fraction of ω_o phase precipitates at the gauge section of creep sample in Ti-46Al-9Nb alloy (a), whereas in the holder section the volume fraction of ω_o phase precipitation is lower (b)^[51]; the interface between B19 and γ phase facilitate the twinning nucleation in the creep sample of γ -Md alloy after creep at 700 °C/300 MPa for 790 h (c), the B19 $\rightarrow\gamma$ transformation appears (d)^[40]

局部内应力与微观组织状态及相变直接联系起来是表征的难点。

相对于 ω_o 相研究, 应力作用下 TiAl 合金中的正交相演变则报道较少。这主要是由于正交相的存在温度区间往往低于研究者所设定的实验温度。Appel 等^[40]在对高铌 TiAl 合金的 700 °C 蠕变样品观察后发现, B19 相不仅大量存在而且有利于孪晶形核, 同时在蠕变和 550 °C 低周疲劳实验中发现了应力诱导 B19 $\rightarrow\gamma$ 相转变, 如图 6c 和 6d 所示。他们认为半共格或共格界面导致的晶格应力是合金内应力的来源之一。与之类似, Bendersky 等在早期对 O 相变体形貌的描述中就提出 O 相变体之间将形成一种类似多重孪晶的界面形貌来降低弹性应变能^[57]。最近, 作者课题组报道了 α_2 相在短时高应力加载条件下的形变孪生现象^[50]。通常认为不会发生孪生变形的 α_2 相由于固溶了较高含量 Nb 元素和大应力集中从而出现了孪生形貌。同时在 α_2 相内部残余了一定量的 O 相, 因此具体是 α_2 相还是 O 相发生了孪生还有待进一步的证明。由于 Nb 元素的扩散, 孪晶界、孪晶与片层交截处又可成为 ω_o 相的非均匀形核点, 这就形成了孪生诱导相变从而又加速 α_2 相分解的过程。需要指出的是, 虽然报道指出 O 相的稳定存在温度区间较低^[46-49], 然而不排除(高应力条

件下)其与 α_2 相孪生的激发温度重叠,从而同时引发 O 相再结晶形成多重孪生。Kazantseva 等指出,如果 O 相自 α_2 中形成,则不会存在 $\{221\}$ 孪生;而自 β_0 相内析出时,其孪生则应该来自 $B19$ 相结构的伪孪生^[58]。由此可见, α_2 相在应力加载条件下的分解是一个集位错、孪晶等变形机制和扩散相变及原子短程迁移机制的复杂过程。由于 α_2 相与 O 相在结构上的相似性,在 O 相存在的条件下很难将变形归结为某一相的行为,需要结合分子动力学模拟和高分辨电镜表征才可将相关的过程解释清楚。根据变形温度的不同,可能发生 α_2 孪晶、 $\alpha_2 \rightarrow \omega_0$ 、 $\alpha_2 \rightarrow O$ 相变等一种或多种共存的状态。这说明 β - γ -TiAl 合金片层组织的中低温变形微观机理实际上非常复杂,正如前文所述,这主要是由于 α_2 相远离其名义成分而处于亚稳态从而极易相变分解导致的。

3 结语与展望

近年来, β - γ -TiAl 合金的发展有望能够进一步提高 TiAl 合金的使用温度。多种合金元素的添加导致 β_0 相不能通过热处理消除,在长期服役过程中其内部将析出 ω_0 相。除此之外,片层组织中的 α_2 相由于处于过饱和态将发生分解,在 $550 \sim 650$ °C 范围内 α_2 相将向正交 O 相转变,在 $700 \sim 850$ °C 则会析出 ω_0 相。在应力作用下上述相变的进行速度将会加快。 α_2 相的分解转变可以认为是 TiAl 合金在应力和热暴露共同作用下影响显微组织稳定性的最重要的因素,且必定发生。因此, β - γ -TiAl 合金的显微组织稳定性问题需要引起研究者的重视。对于有序 ω 相演变,尽管其相变机制与无序 ω 相不尽相同,但仍可以用研究无序 ω 相相变的思路来研究有序结构演变,如等温和非热 ω 相与 ω'' 相和 ω_0 相的异同;不同有序 ω 相之间的相互转变过程中的原子短程扩散机制;升温过程中的有序 ω 相结构演变及相变动力学等。此外,可以利用高镍 TiAl 合金能够析出较大尺寸 ω_0 相晶粒的特点来探究 ω_0 相的力学性能,甚至探索制备单相 ω_0 相的方法,以上均是需要继续深化基础研究的方向。对于 O 相演变,虽然其处于较低温度,但其出现往往完全取代 α_2 板条,因此仍需要进行合金元素影响规律、形变诱导相变及力学性能相关性等方向的研究。同时,先进的组织表征手段如原位同步辐射高能 X 射线衍射和球差高分辨透射电镜等将非常有助于直观解释相变机理。与之相关的第一原理计算及分子动力学模拟等工作也有待深入开展。正如 Kim 博士指出, TiAl 合金目前已经步入特定构件性能需求-特定成分合金-特定加工工艺的研发阶段。只有在充分掌握上述相变规律的基础上,才能对合金成分优化及力学性能提升等工作有

更深入的理解,继而提升合金研发效率,加快 β - γ -TiAl 合金走向新的应用的步伐。

参考文献 References

- [1] 杨锐. 金属学报[J], 2015, 51(2): 129-147.
YANG R. Acta Metallurgica Sinica[J], 2015, 51(2): 129-147.
- [2] GÜTHER V. Presentation on the 14th World Conference on Titanium [R]. Nantes, France: [s. n.], 2019.
- [3] KIM Y W, KIM S L. JOM[J], 2018, 70(4): 553-560.
- [4] 张继. 航空材料学报[J]. 2014, 34(4): 119-125.
ZHANG J. Journal of Aeronautical Materials[J], 2014, 34(4): 119-125.
- [5] 孔凡涛, 崔宁, 陈玉勇, 等. 金属学报[J], 2013, 49(11): 1363-1368.
KONG F T, CUI N, CHEN Y Y, et al. Acta Metallurgica Sinica[J], 2013, 49(11): 1363-1368.
- [6] BENDERSKY L A, BOETTINGER W J, BURTON B P, et al. Acta Metallurgica et Materialia[J], 1990, 38(6): 931-943.
- [7] SCHLOFFER M, RASHKOVA B, SCHOBEL T, et al. Acta Materialia[J], 2014, 64: 241-252.
- [8] STARK A, BARTELS A, CLEMENS H, et al. Advanced Engineering Materials[J], 2008, 10(10): 929-934.
- [9] YE T, SONG L, GAO S B, et al. Journal of Alloys and Compounds [J], 2017, 701: 882-891.
- [10] WANG X Y, YANG J R, SONG L, et al. Journal of Materials Science [J], 2018, 53(7): 5287-5295.
- [11] STARK A, OEHRING M, PYCZAK F, et al. Advanced Engineering Materials[J], 2011, 13(8): 700-704.
- [12] 张树志, 张长江, 侯赵平, 等. 稀有金属材料与工程[J], 2016, 45(7): 1903-1909.
ZHANG S Z, ZHANG C J, HOU Z P, et al. Rare Metal Materials and Engineering[J], 2016, 45(7): 1903-1909.
- [13] 徐向俊, 宋霖, 梁永锋, 等. 材料热处理学报[J], 2015, 36(8): 79-83.
XU X J, SONG L, LIANG Y F, et al. Transactions of Materials and Heat Treatment[J], 2015, 36(8): 79-83.
- [14] SONG L, XU X J, YOU L, et al. Intermetallics[J], 2015, 65: 22-28.
- [15] KLEIN T, RASHKOVA B, HOLEC D, et al. Acta Materialia[J], 2016, 110: 236-245.
- [16] SIKKA S K, VOHRA Y K, CHIDAMBARAM R. Progress in Materials Science[J], 1982, 27(3/4): 245-310.
- [17] KLEIN T, SCHACHERMAYER M, HOLEC D, et al. Intermetallics [J], 2017, 85: 26-33.
- [18] HU Q M, VITOS L, YANG R. Physical Review B[J], 2014, 90(5): 054109.
- [19] JIANG H, HU D, WU X. Journal of Alloys and Compounds[J], 2009, 475(1/2): 134-138.
- [20] HUANG Z W, VOICE W E, BOWEN P. Materials Science and Engineering: A[J], 2002, 329-331: 435-445.

- [21] SONG L, XU X J, YOU L, *et al.* Journal of Alloys and Compounds [J], 2014, 616: 483–491.
- [22] SONG L, LIN J P, LI J S. Materials & Design[J], 2017, 113: 47–53.
- [23] LI X B, TANG H J, XING W W, *et al.* Presentation on the 14th World Conference on Titanium[R]. Nantes, France: [s. n.], 2019.
- [24] 韩涛, 黄泽文. 材料科学与工艺[J], 2013, 21(2): 90–95.
HAN T, HUANG Z W. Materials Science & Technology[J], 2013, 21(2): 90–95.
- [25] WEN D S, ZONG Y Y, XU W C, *et al.* International Journal of Hydrogen Energy[J], 2014, 39(30): 17404–17415.
- [26] HUANG Z W, LIN J P, SUN H L. Intermetallics[J], 2017, 85: 59–68.
- [27] HUANG Z W, LIN J P, ZHAO Z X, *et al.* Intermetallics[J], 2017, 85: 1–14.
- [28] XU Y, LIANG Y F, SONG L, *et al.* Presentation on Gammalloys Technology 2019[R]. Dunhuang, China: [s. n.], 2019.
- [29] SONG L, XU X J, YOU L, *et al.* Acta Materialia[J], 2015, 91: 330–339.
- [30] YE T, SONG L, LIANG Y F, *et al.* Materials Characterization[J], 2018, 136: 41–51.
- [31] FANG L, LIN J P, DING X F. Materials Chemistry and Physics[J], 2015, 167: 112–118.
- [32] LAPIN J, PELACHOVÁ T, DOMÁNKOVÁ M. Intermetallics [J], 2018, 95: 24–32.
- [33] LAPIN J, PELACHOVÁ T, WITUSIEWICZ V T, *et al.* Intermetallics [J], 2011, 19: 121–124.
- [34] APPEL F, PAUL J D H, OEHRING M. Gamma Titanium Aluminide Alloys: Science and Technology[M]. Germany: Wiley-VCH, 2011.
- [35] WITUSIEWICZ V T, BONDAR A A, HECHT U, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2009, 472: 133–161.
- [36] CAO S, XIAO S, CHEN Y, *et al.* Materials & Design[J], 2017, 121: 61–68.
- [37] ABE E, KUMAGAI T, NAKAMURA M. Intermetallics[J], 1996, 4: 327–333.
- [38] APPEL F, OEHRING M, PAUL J D H. Advanced Engineering Materials[J], 2006, 8(5): 371–376.
- [39] APPEL F, OEHRING M, PAUL J D H. Materials Science and Engineering: A[J], 2008, 493: 232–236.
- [40] APPEL F, PAUL J D H, OEHRING M. Materials Science and Engineering: A[J], 2009, 510/511: 342–349.
- [41] SONG L, XU X J, YOU L, *et al.* Journal of Alloys and Compounds [J], 2015, 68: 305–310.
- [42] SCHMOELZER T, STARK A, SCHWAIGHOFER E, *et al.* Advanced Engineering Materials[J], 2012, 14(7): 445–448.
- [43] ZHANG S Z, KONG F T, CHEN Y Y, *et al.* Intermetallics[J], 2012, 31: 208–216.
- [44] MUSI M, ERDELY P, RASHKOVA B, *et al.* Materials Characterization[J], 2019, 147: 398–405.
- [45] BENDERSKY L A, ROYTBURD A, BOETTINGER W J. Acta Metallurgica et Materialia[J], 1994, 42(7): 2323–2335.
- [46] RACKEL M W, STARK A, GABRISCH H, *et al.* Acta Materialia[J], 2016, 121: 343–351.
- [47] GABRISCH H, LORENZ U, PYCZAK F, *et al.* Acta Materialia[J], 2017, 135: 304–313.
- [48] REN G D, SUN J. Acta Materialia[J], 2018, 144: 516–523.
- [49] REN G D, DAI C R, MEI W, *et al.* Acta Materialia[J], 2019, 165: 215–227.
- [50] SONG L, WANG L, OEHRING M, *et al.* Intermetallics [J], 2019, 109: 91–96.
- [51] BYSTRZANOWSKI S, BARTELS A, STARK A, *et al.* Intermetallics [J], 2010, 18: 1046–1055.
- [52] 徐向俊. 大尺寸高铌钛铝合金的工艺、组织和性能研究[D]. 北京: 北京科技大学, 2007.
XU X J. Study on the Processing, Microstructures and Properties of High Nb-TiAl Alloys on Large Scale [D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2007.
- [53] HU X G, LI J S, SONG L, *et al.* Materials & Design[J], 2018, 148: 135–144.
- [54] SONG L, APPEL F, WANG L, *et al.* Presentation on Gammalloys Technology 2019[R]. Dunhuang, China: [s. n.], 2019.
- [55] DING J, ZHANG M H, YE T, *et al.* Acta Materialia[J], 2018, 145: 504–515.
- [56] ERDELY P, STARON P, STARK A, *et al.* Acta Materialia[J], 2019, 164: 110–121.
- [57] BENDERSKY L A, BOETTINGER W J. Acta Metallurgica et Materialia[J], 1994, 42(7): 2337–2352.
- [58] KAZANTSEVA N V, DEMAOKOV S L, POPOV A A. The Physics of Metals and Metallography[J], 2007, 103(4): 378–387.

(编辑 吴锐)