

W对Ti-42Al-5Mn凝固组织与元素分配行为的影响

李小兵¹, 赵鹏翔^{2,3}, 陈波^{1,2}, 舒磊¹, 张孟殊¹, 刘奎^{1,2}

(1. 季华实验室, 广东 佛山 528200)

(2. 中国科学院金属研究所, 辽宁 沈阳 110016)

(3. 中国科学技术大学材料科学与工程学院, 安徽 合肥 230026)

摘要: 以低成本、易变形的Ti-42Al-5Mn合金(原子分数,下同)为研究对象,研究了0.5at%~1.0at%W含量对合金凝固组织和元素在相中分配行为的影响。结果表明,采用CaO坩埚一次真空感应熔炼方法制备的合金铸锭不同位置难熔金属W分布均匀且O含量控制在556~660 μg/g。W添加后,合金凝固组织得到明显细化,随着W含量的增加,凝固组织中片层组织尺寸降低、含量减少,且凝固组织显微硬度得到明显提升。通过对不同相合金元素分布行为特征分析发现,Al在合金不同相中的富集顺序为: $\gamma > \alpha_2 > \beta_0$, Ti、Mn、W的为: $\beta_0 > \alpha_2 > \gamma$, W添加不能改变Ti、Al元素在相关相中的分配行为,但会在一定程度上改变Mn元素的分配行为。随着W含量的增加,W在 β_0 和 α_2 相中的分配系数线性增加,分别满足 $k_{\alpha_2/\gamma}^W = 1.4026C_W(\text{at}\%) + 0.4313$, $k_{\beta_0/\gamma}^W = 1.3290C_W(\text{at}\%) + 1.8745$,且W在 β_0 相中的富集倾向约为Mn的5.6倍,在 α_2 相中的富集倾向约为Mn的7.5倍。

关键词: TiAl基金属间化合物; W含量; 凝固组织; 真空感应熔炼; 分配系数

中图分类号: TG146.23

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2022)10-3850-09

β - γ -TiAl合金兼具 γ -TiAl合金低密度、高比强度、高弹性模量、强耐磨的优点,同时该类合金不经过包晶转变,主成分偏析小,且可热加工变形,是极具应用前景的新一代轻质耐高温结构材料。但是作为金属间化合物,TiAl合金的室温脆性和加工条件苛刻带来的成本昂贵一直是限制其部件应用的重要瓶颈^[1-3]。添加 β 相稳定元素是改善TiAl合金热加工性的重要手段。金属Mn是极强的 β 相稳定元素,其稳定作用约为Nb的8/3倍^[4],即达到同等的稳定作用Mn合金化含量将显著低于Nb,同时Mn还可改善TiAl合金的室温塑性^[5],而且金属Mn的成本显著低于Mo、Nb、V等元素^[6]。因此,含锰 β - γ -TiAl合金近年逐渐成为各国学者们的重点关注对象之一^[7]。

在TiAl体系中,虽然Mn添加可显著改善合金热加工性,但是研究证实,Mn添加后也会导致合金的高温氧化抗氧化性减弱,不利于合金的高温应用。如,Shida等^[8]针对二元Ti-48Al合金研究发现,在900℃恒温氧化100h后,添加1.0at%Mn时,合金的氧化增重由 $1.3 \times 10^2 \text{ g/m}^2$ 增加至 $3.6 \times 10^2 \text{ g/m}^2$ 。作者最近针对Ti-42Al-5Mn合金也研究发现,在800℃,以1h循环1次,100周次后,合金氧化脱落十分显著,且Mn会在氧化初期发生选择性氧化,形成 Mn_2O_3 氧化物,

混合在氧化膜表层的 TiO_2 中,导致表层氧化膜粘附性显著降低^[9]。另一方面,Mn强烈的 β 稳定作用,往往会导致合金高温 $\beta \rightarrow \alpha$ 转变不完全,在室温组织中存在大量富锰的有序化 β_0 相,该相在近服役温度下会发生与含Nb体系不同的转变,析出Laves相,影响合金的高温性能^[10]。因此,为了实现含锰 β - γ -TiAl在航空、汽车发动机领域的应用,需要对该类合金存在的上述问题进行解决。

作者最近的研究证实,合金元素W添加不仅对合金高温抗氧化性有明显改善作用^[9],而且还会在很大程度上提高含锰-B2相的热稳定性^[11],减少Laves相的析出,提高含锰 β - γ -TiAl合金组织性能稳定性^[12]。上述研究为含锰 β - γ -TiAl突破高温抗氧化性和组织稳定性2个重要问题提供了一种可行的解决方法。为了进一步明确W在含锰 β - γ -TiAl合金的作用,实现低成本含锰TiAl合金的应用,还需要开展W含量对合金凝固组织和元素分配行为影响的研究。

为此,本工作以Ti-42Al-5Mn合金为对象,采用真空感应炉制备了不同W含量的(0.5, 0.8, 1.0, at%)Ti-42Al-5Mn合金,对铸锭不同位置的W含量进行了系统分析,同时探究了W含量对合金凝固组织特征和合金元素在不同相中的分配行为。

收稿日期: 2021-10-09

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

1 实验

采用配备 CaO 坩埚的真空感应炉一次熔炼制备 Ti-42Al-5Mn- x W ($x=0, 0.5, 0.8, 1.0$) 合金铸锭, 锭重均为 10 kg。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。由于 W 属于高熔点难熔金属, 需要对铸锭关键位置的含量进行分析, 以确定 W 是否均匀分布。考虑合金锭型相对较小, 高温熔体凝固速率高, 重力偏析带来的影响可以忽略, 因此本工作主要对铸锭冒口截取后所在截面沿径向不同位置取样分析合金的化学成分 (图 1)。TiAl 合金中的 O 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, 具体化学成分分析结果见 2.1 节。

采用 JXA-8530F 电子探针 (EPMA) 在背散射电子模式 (BSE) 条件下对铸态的抛光试样组织进行观察。为获得 W 元素在不同相中的分布行为, 对 4 种成分铸态试样 γ 晶粒、 β_0 相和 α_2 相化学成分进行分析, 其中 γ 晶粒和 β_0 相采用 EPMA 条件下的能量色散 X 射线光谱仪 (EDS) 分析获得, α_2 相采用 Tecnai G2 20 型号的透射电子显微镜 (TEM) 条件下的 EDS 分析获得, 每个相的成分至少进行 5 个点分析, 求取平均值和标准差。透射电镜分析试样制取方法为: 用电火花线切割机从合金铸锭上切割截取厚度为 0.6 mm 或稍薄的圆片, 并依次用 400#、800#、1200# 和 2000# 碳化硅砂纸两侧手动研磨至 50 μm 左右。然后, 将前述圆片用透射制样专用的冲孔设备冲孔成直径为 3 mm 的标准规格薄片, 并用 Struers TenuPol-5 双喷减薄仪电解减薄至圆片中央出现薄区。双喷液组成为 10% 高氯酸、30% 正丁醇和 60% 甲醇, 电压为 30 V, 温度为 $-30\text{ }^\circ\text{C}$ 。最后, 用聚焦离子束小角度减薄约 10 min,

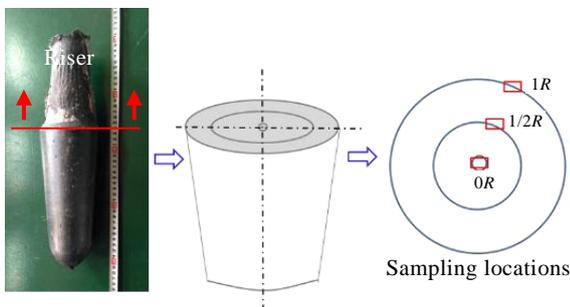


图 1 真空感应铸锭化学成分分析取样示意图

Fig.1 Schematic diagram of sampling from the TiAl ingots produced by VIM for chemical composition analysis

以进一步扩大薄区并去除样品表面污染。为获得不同 W 含量合金的微观偏析行为, 采用波色散光谱仪 (WDS) 线扫描对 4 种成分铸态试样微区进行分析, 线扫描长度约为 0.5 mm。采用 MICROMET-5103 型维氏硬度测试仪对不同 W 含量铸态试样的维氏硬度进行测试, 以了解微观结构差异。测试载荷为 1000 g, 加载时间为 10 s, 每个试样打 10 个点, 求取平均值和标准差。

2 实验结果

2.1 真空感应熔炼铸锭的化学成分

TiAl 合金中 Ti 活性极强, 因此各国熔炼 TiAl 合金普遍沿用钛合金的真空电弧 (VAR)、等离子弧 (PAM)、电子束 (EBHCM) 等熔炼方式。采用上述工艺虽可减少合金中的氧含量, 但此类工艺制备的合金存在均质化程度较低、设备造价昂贵、冶炼成本极高等问题^[13]。为实现 TiAl 合金低成本制备, 本工作采用不锈钢、镍基高温合金广泛采用的成本低廉、成熟度高的真空感应熔炼方式, 为避免高温熔炼时坩埚材料与 TiAl 熔体间强烈的交互反应带来的增氧问题, 冶炼过程中采用热力学稳定性高的 CaO 坩埚。

表 1 是不同 W 含量合金的化学成分分析结果, 不同 W 含量 Ti-42Al-5Mn 合金分别简写为 425、425-0.5W、425-0.8W、425-1.0W。可以看出, 采用真空感应熔炼方式制备的合金铸锭设计名义成分和实际成分吻合度高。W 含量低于 0.8at% 时, 径向不同位置的 W 含量几乎无偏差, 仅当 W 含量为 1.0at% 时, 不同位置出现一些偏差, 但最大偏差仅为 0.04at%。此外, 合金 O 含量普遍位于 556~660 $\mu\text{g/g}$ 相对较低的水平。上述成分分析结果表明, 采用一次真空感应熔炼方式可实现难熔 W 的均匀分布和 O 元素的低量化控制。

2.2 不同 W 含量合金的铸态组织

图 2 是不同 W 含量的 Ti-42Al-5Mn 合金铸态组织 EPMA 照片。从中可以看出, 4 种成分的合金铸态组织中均由灰色的 $L(\alpha_2/\gamma)$ 片层组织和片层组织周围的白色 β_0 相和黑色 γ 相晶粒 (γ_g) 构成, 且 β_0 相和 γ_g 多表现为“魏氏体”形貌, 属于典型的铸态组织特征。对比 50 倍放大条件下的组织形貌发现, 未添加 W 元素的合金, 铸态组织中存在明显的粗大柱状晶团组成 (如图 2a1 中虚线所示)。随着 W 元素的添加, 柱状晶团尺寸明显减小, 表明, W 添加后合金组织有细化的倾向。从 200 倍放大条件下的组织形貌看, W 添加后 $L(\alpha_2/\gamma)$ 片层组织含量有所减少, 且 β_0 和 γ_g 相尺寸有增大的趋势 (图 2a2~2d2)。

表 1 铸锭不同位置的名义和实际化学成分

Table 1 Nominal and actual chemical composition of TiAl ingots

Nominal alloy	Sampling	Element content	Al	Mn	W	O	Ti
425	0R	$\omega/\%$	28.3	6.77	-		Bal.
		at%	41.6	4.87	-		Bal.
	1/2R	$\omega/\%$	28.4	6.83	-	5.56×10^{-2}	Bal.
		at%	41.7	4.91	-		Bal.
	R	$\omega/\%$	28.4	6.87	-		Bal.
		at%	41.7	4.94	-		Bal.
425-0.5W	0R	$\omega/\%$	28.0	6.45	2.24		Bal.
		at%	41.8	4.71	0.49		Bal.
	1/2R	$\omega/\%$	28.0	6.40	2.23	6.60×10^{-2}	Bal.
		at%	41.8	4.67	0.49		Bal.
	R	$\omega/\%$	28.0	6.56	2.24		Bal.
		at%	41.8	4.79	0.49		Bal.
425-0.8W	0R	$\omega/\%$	27.5	6.63	3.53		Bal.
		at%	41.5	4.90	0.78		Bal.
	1/2R	$\omega/\%$	27.5	6.61	3.48	5.60×10^{-2}	Bal.
		at%	41.5	4.88	0.77		Bal.
	R	$\omega/\%$	27.6	6.68	3.47		Bal.
		at%	41.6	4.93	0.77		Bal.
425-1.0W	0R	$\omega/\%$	27.5	6.42	4.42		Bal.
		at%	41.7	4.77	0.98		Bal.
	1/2R	$\omega/\%$	27.4	6.61	4.30	6.40×10^{-2}	Bal.
		at%	41.6	4.91	0.95		Bal.
	R	$\omega/\%$	27.5	6.62	4.25		Bal.
		at%	41.7	4.91	0.94		Bal.

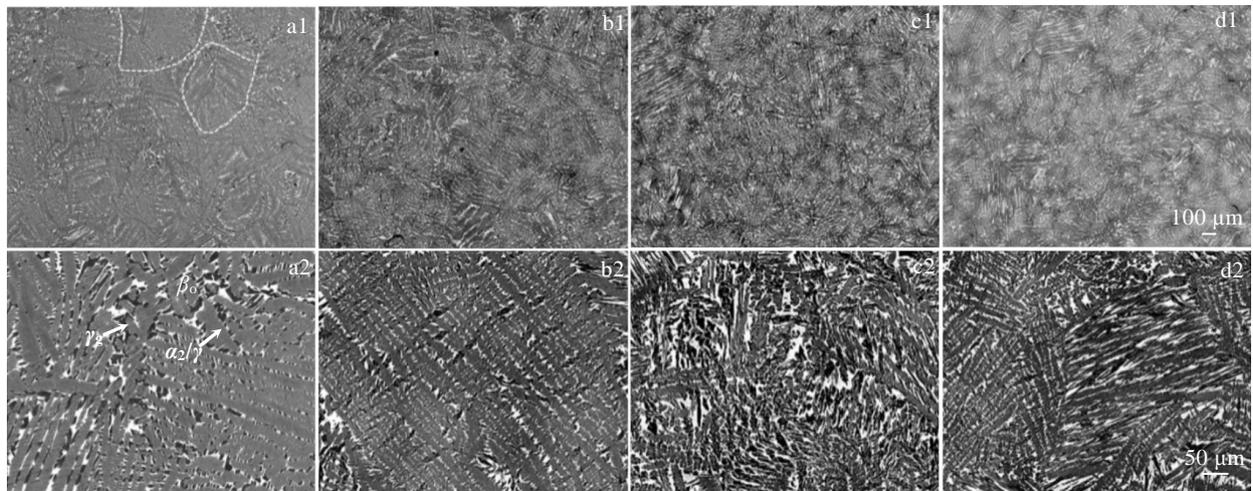


图 2 不同 W 含量 Ti-42Al-5Mn-xW 合金的铸态组织

Fig.2 Microstructures of cast Ti-42Al-5Mn-xW alloy with different tungsten contents: (a1, a2) 425, (b1, b2) 425-0.5W, (c1, c2) 425-0.8W, and (d1, d2) 425-1.0W

2.3 不同 W 含量合金的相中元素分布行为

表 2 示出的是 4 种成分合金铸态组织中 γ 、 α_2 、 β_0 三相化学成分分析结果，其中 γ 和 β_0 相元素含量数据为 EPMA-WDS 所得， α_2 相元素数据为 TEM-EDS 所得。图 3 是 4 种成分合金 γ 、 α_2 、 β_0 相化学成分随 W 含量的直观演变结果。为了便于与图 4 中 EPMA 线分析结果进行对比，表 2 中也给出了对应元素的质量分

数。可以看出，不同相对应元素含量测试数据的偏差并不明显，表明，合金中相的化学成分均匀程度良好。随着 W 元素含量由 0.5at% 增加至 1.0at%，合金 γ 、 α_2 、 β_0 三相中 Ti、Al、Mn、W 元素含量演变行为存在一定差异。具体地，由图 3 可知，对于 Ti，除 γ 相中 Ti 含量保持恒定外， α_2 和 β_0 相对应的 Ti 含量随着 W 含量由 0.5at% 增加至 1.0at%，均呈现略微降低的规律；

表 2 Ti-42Al-5Mn-xW 铸态合金中 γ 、 α_2 、 β_0 相的化学成分

Table 2 Chemical composition of γ , α_2 , β_0 in Ti-42Al-5Mn-xW as-cast alloys

Alloy	Phase or structure	Element content	Ti	Al	Mn	W
425	γ	at%	50.6±0.14	45.8±0.09	3.5±0.08	-
		ω /%	63.0±0.17	32.0±0.06	5.0±0.11	-
	α_2	at%	54.1±0.35	41.8±0.21	4.1±0.20	-
		ω /%	65.8±0.43	28.5±0.14	5.7±0.28	-
	β_0/β_2	at%	56.7±1.72	31.7±0.44	10.7±0.32	-
		ω /%	65.4±1.98	20.5±0.28	14.1±0.42	-
425-0.5W	γ	at%	50.2±0.18	45.9±0.20	3.57±0.07	0.32±0.03
		ω /%	61.8±0.22	31.7±0.14	5.04±0.10	1.51±0.14
	α_2	at%	52.8±0.04	42.3±0.26	4.59±0.21	0.36±0.02
		ω /%	65.5±0.05	29.5±0.18	6.53±0.30	1.71±0.10
	β_0/β_2	at%	56.4±0.34	32.1±0.40	10.7±0.24	0.81±0.08
		ω /%	62.8±0.38	20.1±0.25	13.7±0.31	3.46±0.34
425-0.8W	γ	at%	50.5±0.23	46.2±0.16	2.76±0.07	0.54±0.05
		ω /%	61.8±0.28	31.8±0.11	3.88±0.10	2.54±0.23
	α_2	at%	52.8±0.37	42.4±0.61	3.97±0.26	0.84±0.04
		ω /%	62.6±0.44	28.2±0.41	5.40±0.35	3.82±0.18
	β_0/β_2	at%	57.0±0.21	32.6±0.39	8.81±0.41	1.60±0.12
		ω /%	62.3±0.23	20.0±0.24	11.0±0.51	6.71±0.50
425-1.0W	γ	at%	50.5±0.28	45.9±0.56	3.02±0.24	0.59±0.10
		ω /%	61.6±0.34	31.4±0.38	4.22±0.34	2.76±0.47
	α_2	at%	52.9±0.15	42.4±0.10	3.65±0.05	1.08±0.05
		ω /%	62.2±0.18	28.0±0.07	4.92±0.07	4.87±0.23
	β_0/β_2	at%	56.2±0.38	33.1±0.20	8.82±0.32	1.88±0.21
		ω /%	61.0±0.41	20.2±0.12	11.0±0.40	7.83±0.87

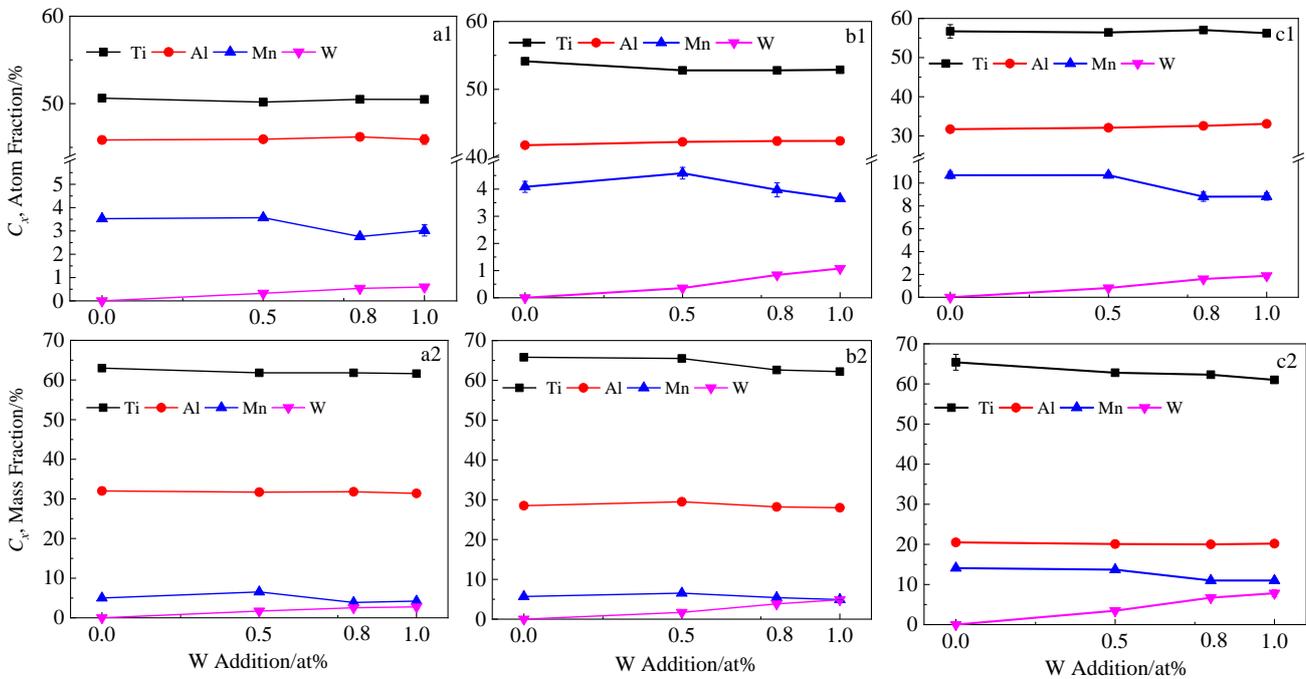


图 3 不同 W 含量合金 γ 相, α_2 相, β_0 相的 Ti、Al、Mn、W 元素含量变化

Fig.3 Concentrations evolution (C_x) of Ti, Al, Mn, W in different phases for Ti-42Al-5Mn-xW alloys: (a1, a2) γ phase, (b1, b2) α_2 phase, and (c1, c2) β_0 phase

对于 Al, γ 、 α_2 、 β_0 三相对应含量几乎保持不变; 对于 Mn, 容易发现, 随着 W 含量的增加, γ 、 α_2 、 β_0 三相对应含量均出现了明显降低; 而对于 W, 其与 Mn 元素呈现的规律相反, 随着 W 含量的增加, γ 、 α_2 、 β_0 三相对应含量存在明显增加的趋势。值得指出的是, W 含量较低时 (如 0.5at%), 除 γ 、 α_2 、 β_0 相中固溶一定 W 元素, 实际上对应相中的 Ti、Mn 二者含量并未发生明显变化, 当 W 含量增至 0.8at% 后, 对应相中的 Ti、Mn 含量才发生较为明显的变化。

2.4 不同 W 含量合金的显微硬度

图 4 是不同 W 含量合金的铸态组织显微硬度对比结果。可以看出, 4 种成分合金铸态条件下显微硬度 ($HV_{1.0}$) 均高于 3430 MPa, 且 W 添加后, 合金的显微硬度得到明显提高, 当 W 含量为 0.5at% 时, 合金的显微硬度平均数值最高为 3744 MPa, 随着 W 含量提高至 0.8at% 和 1.0at% 后, 合金的显微硬度稍有降低。上述显微硬度测试结果表明, W 添加后会影响合金的凝固组织, 进而影响组织的显微硬度。

3 讨论与分析

3.1 W 含量对合金凝固组织元素显微偏析的影响

为了进一步解释 W 对 Ti-42Al-5Mn 合金凝固组织的影响, 对 4 种成分合金凝固组织微区成分演变行为

进行了深入分析。

图 5 是 4 种成分合金铸态组织的 Ti、Al、Mn、W 元素的 EPMA-WDS 线扫描结果。由图可知, 4 种成分合金铸态组织分析的 0.5 mm 长度区域, Ti、Al、Mn、W 元素含量均会出现波动, 其中 Ti 元素含量主要波动幅度范围为 60%~70% (质量分数, 下同), Al 的为 20%~30%, Mn 的为 5%~10%, W 的为 2%~5%。从元素含量波动频率看, 4 种合金对应的 Ti 含量变化频率几乎相当, 但随着 W 的添加, Al、Mn 含量的波

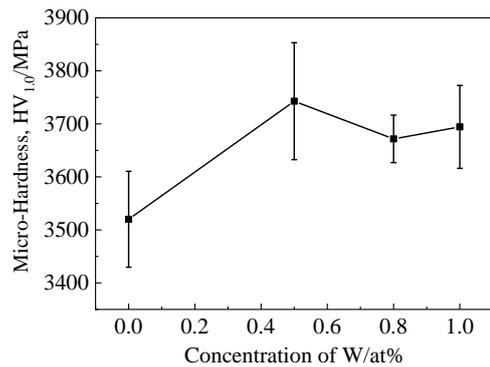


图 4 不同 W 含量合金的显微硬度变化情况

Fig.4 Variation of micro-hardness of Ti-42Al-5Mn-xW alloys with different concentration of W

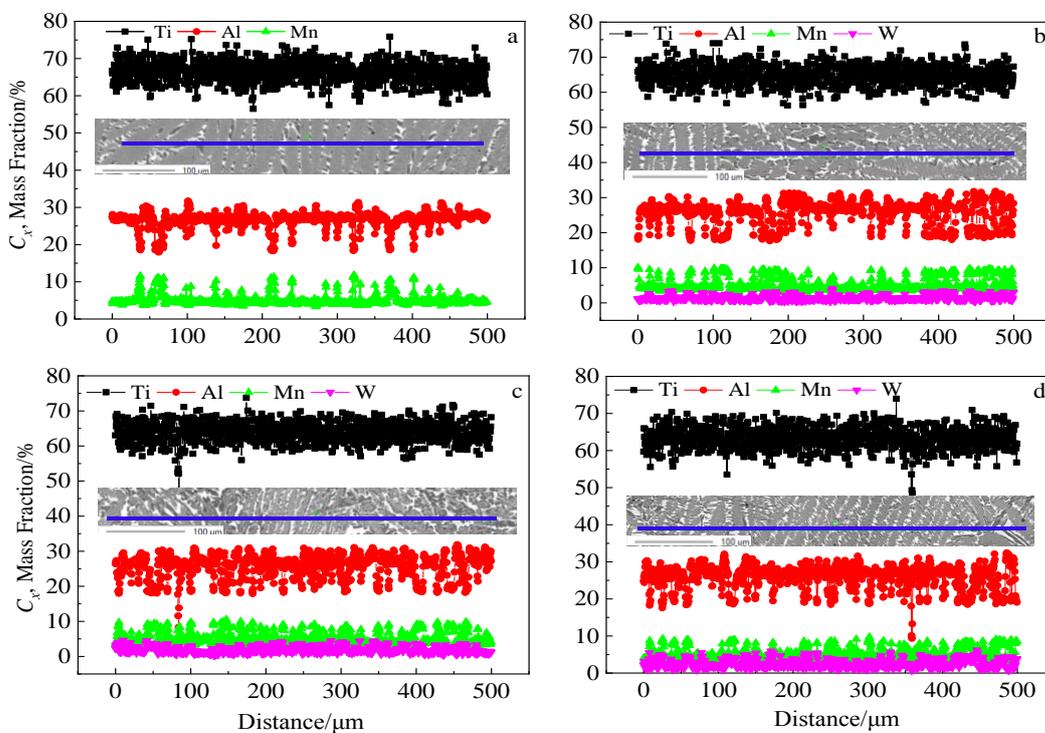


图 5 不同 W 含量合金显微偏析分析结果

Fig.5 Micro-segregation patterns of Ti-42Al-5Mn-xW alloys: (a) 425, (b) 425-0.5W, (c) 425-0.8W, and (d) 425-1.0W

动频率明显增加。具体地, Al 元素含量波动规律是由约 30% 主含量线波动至约 20%, Mn 元素则是由约 5% 主含量线波动至约 10%。结合 2.3 节合金 γ 、 α_2 、 β_0 三相化学成分定量分析结果可知, Al、Mn 元素主含量线对应的数值为 γ 和 α_2 相的含量, 而波动含量则对应 β_0 相的含量。即是说, 当线分析路径遇到 β_0 相 Al、Mn 元素含量随之发生波动, 这从图 5 中线扫描显微区域对应的组织形貌亦可得到证实。因此, 可以认为, Al、Mn 元素含量波动频率增加与合金中出现贫 Al 富 Mn 的 β_0 相有关, 此二者元素含量波动的加剧证明 β_0 相间所跨越的片层组织距离减小和 β_0 相含量体积分数增加, β_0 相体积分数的增加与 W 强烈的 β 稳定作用有关^[12], 此处不再赘述。

对于 β - γ -TiAl 合金显微组织中存在的 β_0 相带来的不同位置成分波动, 业内通常将其定义为“ β 偏析”^[14], 这种偏析是因为一些强 β 稳定元素的作用, 使得高温 β 相稳定性增加, 在冷却过程中只能部分发生 $\beta \rightarrow \alpha$ 转变, 保留下来的 β 相冷却过程有序化为 β_0 相, 因 β_0 相自身富集 Mn、W 等 β 稳定元素, 贫乏 Al 元素, 进而使其存在的位置出现与基体 γ 相成分差异相对明显的现象。通常而言, 所谓的“ β 偏析”与高 Al 条件下的包晶偏析(又称 α 偏析)不同。一般经过包晶反应的 γ -TiAl 合金 Al 含量在 45%~48% 之间。根据合金凝固过程经历的包晶反应可将其细分为 2 种情况^[15]: 当 45% < Al 含量 < 46.5% 时, 路线为 $L \rightarrow L + \beta \rightarrow \beta + \alpha \rightarrow \alpha \rightarrow \alpha + \gamma \rightarrow \alpha_2 + \gamma$, 此时经历的包晶反应是 $L + \beta \rightarrow \alpha$; 当 46.5% < Al 含量 < 48% 时, α 凝固路线为 $L \rightarrow L + \beta \rightarrow L + \alpha \rightarrow \alpha \rightarrow \alpha + \gamma \rightarrow \alpha_2 + \gamma$, 此时经历的包晶反应是 $L + \alpha \rightarrow \gamma$ 。一般地, β 、 α 、 γ 三者 Al 含量顺序为 $\beta < \alpha < \gamma$, 因此无论发生 $L + \beta \rightarrow \alpha$ 还是 $L + \alpha \rightarrow \gamma$ 包晶反应时, 液相 L 均是一个不断富 Al 的过程, 但因产生新固相通常会附着于原有固相之上, 使上述反应难以完全发生, 导致实际液相 L 中 Al 含量比平衡时更高, 最终致使合金室温形成的相自身存在明显的成分偏析, 这种偏析将其定义为包晶偏析^[16]。与其不同的是, 在 β - γ -TiAl 合金中存在的“ β 偏析”, 只是因 β 相稳定元素含量过高, 使得局部 β 相稳定元素富集区保留至室温产生一种新相 β_0 , 这种现象并不影响合金中各相化学成分的均匀性^[11,17]。作者前期研究也证实, 对于 Ti-42Al-5Mn 合金, 若在适宜温度下的长期退火, 该类 β 相稳定元素富集区 (β_0) 会存在明显的元素重新再分配现象, 形成富 Mn 的 Laves 相, 发生 $\beta_0 \rightarrow \alpha_2 + \gamma + \text{Laves}$ 转变, 原有的 β_0 相可完全转变为 α_2 相基体和少量 γ 、Laves 相^[10]。但对于 W 合金化后的 Ti-42Al-5Mn, 因 W 极强的 β 稳定作用, 即使在 800 °C/2160 h 条件下长期扩散退火, 原 β_0 相

只是部分转变为 α_2 、 γ 、Laves 相^[12]。即是说, 若消除含有极强 β 稳定元素的 TiAl 合金中出现的大量 β_0 相, 仅借助热处理手段是难以实现, 需要对该类合金的成分进行综合设计。

另一方面, 含 W 合金凝固组织中 Al 含量波动频率加剧, 结合分析区域显微组织形貌表明, W 添加减小了合金片层组织尺寸, 细化合金凝固组织, 且合金的显微硬度得到明显提升。与 C、B、Si 等可形成第二相粒子钉扎晶粒的细化合金组织机制不同^[18-20], 2.3 节分析表明, W 主要以固溶形式存在于合金不同相中, 因此, W 细化合金组织应是通过影响合金相变行为来实现的。前人研究表明, β 相稳定元素的添加会将 γ -TiAl 合金 β 相区扩大至高铝区, 同时降低 $\beta/\beta + \alpha$ 相界温度^[21], 延缓高温 $\beta \rightarrow \alpha$ 转变, 且随着其含量的增加, 高温 β 相发生 $\beta \rightarrow \alpha$ 转变难度随之增加, 使得合金的 α 相区变窄或几乎不存在, 进而直接发生 $\beta \rightarrow \alpha + \beta \rightarrow \alpha + \beta + \gamma$ 或 $\beta \rightarrow \beta + \gamma$ ^[22-24]。目前的研究表明^[18], β 相稳定元素细化 γ -TiAl 组织主要得益于不完全的 $\beta \rightarrow \alpha$ 转变, 一方面未转变为 α 相的 β 相会发挥钉扎晶粒的作用, 使 α 相长大倾向减弱, 另一方面, β 转变为 α 时原则上可以形成 12 种不同位向的 α 变体, 这种被钉扎过的细小 α 变体在随后冷却过程中会继续形成更细小的片层状结构。因此, 本工作中不同 W 含量合金凝固组织片层结构尺寸减小、含量降低, 主要是因为 0.5at%~1.0at% 含量的 W 具有极强的 β 稳定作用, 它的添加减少了 $\beta \rightarrow \alpha$ 转变量, 最终发生 $\alpha \rightarrow \alpha_2 + \gamma$ 共析转变得到的片层组织含量也就越少。与此同时, 在大量 β 相的钉扎作用下, 析出的 α 相晶粒更为细小, 发生共析转变得到的片层组织尺寸就更为细小。因 4 种合金凝固组织均由片层结构和其周围的 β_0 、 γ_g 构成, 因此, 本研究中即使最高含量的 1at% W 添加条件下, 合金仍发生 $\beta \rightarrow \alpha + \beta \rightarrow \alpha + \beta + \gamma$, 若发生 $\beta \rightarrow \beta + \gamma$ 则需要更高的添加量。

3.2 W 添加对合金各相中合金元素分配行为的影响

通过对不同 W 含量合金铸态组织中 γ 、 α_2 和 β_0 相化学成分定量分析表明(表 2), W 元素对合金相中 Ti、Al、Mn 分布行为影响并不相同, 且影响程度还与 W 添加量有关。为了明确各相中元素的富集行为以及 W 对相关元素分布行为的影响规律, 对 W 元素影响合金各相中合金元素分配行为进行了深入分析。

在表 2 中 γ 、 α_2 和 β_0 相化学成分定量分析结果基础上, 本工作引入了元素在相中的分配系数 $k_{i\gamma}$ 来探究 W 对合金各相中合金元素的分布行为影响, 该分配系数定义为:

$$k_{i\gamma}^j = c_i^j / c_\gamma^j \quad (1)$$

式中, c_i^j 为 j 元素在 i 相中的浓度; c_γ^j 为 j 元素在 γ 相中的浓度。当 $k_{i\gamma}^j > 1$ 时, j 元素倾向富集在 i 相中, 反之, 则富集在 γ 相中。

图 6 是 W 含量对合金中元素在 α_2 和 β_0 相中分配系数的影响规律。可以看出, 除 Al 元素在 α_2 和 β_0 相中分配系数小于 1.0 外, 其余元素对应的分配系数均大于 1.0, 且 Mn、W 两元素在 β_0 相中的分配系数明显大于其在 α_2 相对应数值。表明, Al 元素主要富集在 γ 相, 而 Ti、Mn、W 三元素均倾向富集在 α_2 和 β_0 相中, 且 Mn、W 在 β_0 相中的富集倾向更大, 即 Ti、Mn、W 在 γ 、 α_2 、 β_0 三相中的固溶浓度大小顺序均为 $\beta_0 > \alpha_2 > \gamma$ 。由 4 种成分合金 $k_{\alpha_2/\gamma}^{Al} \approx 0.90$ 和 $k_{\beta_0/\gamma}^{Al} \approx 0.70$ 计算结果可推出, Al 在 γ 、 α_2 、 β_0 三相中的比例约为 1:0.9:0.7, 即 Al 在相中的富集大小顺序为: $\gamma > \alpha_2 > \beta_0$, 且 W 添加后并不能改变 Al 元素在三相中的分配系数。同理可得, Ti 在 γ 、 α_2 、 β_0 三相中的比例约为 1:1.05:1.12, 即 Ti 在相中的富集大小顺序为: $\beta_0 > \alpha_2 > \gamma$, 且 W 添加后也未对 Ti 元素的分配行为产生明显影响。相反, W 添加后对 Mn 在三相中的分配行为产生了一些影响, 因 Mn 在 α_2 、 β_0 相中的分配系数受 W 含量的影响, 因此无法得到 Mn 在 γ 、 α_2 、 β_0 三相中的比例, 但可以发现, W 添加后在一定程度上增加了 $k_{\alpha_2/\gamma}^{Mn}$ 数值, 并使 $k_{\beta_0/\gamma}^{Mn}$ 数值呈现降低趋势, 且 $k_{\beta_0/\gamma}^{Mn}$ 数值约为 $k_{\alpha_2/\gamma}^{Mn}$ 数值的 2.2~2.4 倍。表明, W 添加将诱使部分 β_0 相中的 Mn 富集于 α_2 相, 尽管如此, 因 Mn 为极强的 β 稳定元素, 其绝大部分含量仍富集于 β_0 中。分析认为, W 添加之所以会影响 Mn 在 α_2 和 β_0 相中的分配, 使 Mn 在 β_0 相中含量降低, 而 α_2 相中含量有所增加, 这主要是由于 W 具有的 β 稳定作用强于 Mn 所致。分析 W 自身在相中的分配行为发现, 与 Mn 的相分配系数不同, 随着 W 元素的加入, W 元素在 α_2 和 β_0 相的分配系数 $k_{\alpha_2/\gamma}^W$ 和 $k_{\beta_0/\gamma}^W$ 数值均出现线性增加规律, 由图 7 中二者与 W 含量的线性拟合结果可知, 此二者分别满足 $k_{\alpha_2/\gamma}^W = 1.4026C_W + 0.4313$, $k_{\beta_0/\gamma}^W = 1.3290C_W + 1.8745$ 。可以看出, $k_{\alpha_2/\gamma}^W$ 和 $k_{\beta_0/\gamma}^W$ 拟合直线斜率分别约为 1.40 和 1.33, 即 $k_{\alpha_2/\gamma}^W$ 线性增加速度高于 $k_{\beta_0/\gamma}^W$ 。尽管如此, $k_{\beta_0/\gamma}^W$ 数值普遍高于 $k_{\alpha_2/\gamma}^W$, 约为 $k_{\alpha_2/\gamma}^W$ 数值的 1.7~2.2 倍。值得指出的是, W 含量较低时, 其在 α_2 和 β_0 相中的分配系数低于 Mn 对应分配系数数值, 当 W 含量为 0.8at% 时, W 在 α_2 相中的分配系数将大于 Mn 在 α_2 相的分配系数, 而 W 含量为 1.0at% 时, W 在 β_0 相中的分配系数将大于 Mn 在 β_0 相的分配系数。上述分析表明, 随着 W 含量的增加, W 会不断富集在 β_0 相中, 当 W 含量仅为 0.9at% (图 6b 中 $k_{\beta_0/\gamma}^{Mn} = k_{\beta_0/\gamma}^W$ 时对应的 W 含量), 其在 β_0 相中的分配系数就相当于

5at% 的 Mn, 换言之, W 在 β_0 相中的富集倾向约为 Mn 的 5.6 倍。同理可得, W 在 α_2 相中的富集倾向约为 Mn 的 7.5 倍。据此可推知, 添加极强的 β 相稳定元素 W, 利用 Mn、W 二者的协同作用有望进一步改善含锰 β - γ -TiAl 合金的热加工性, 这将为实现 γ -TiAl 合金常规条件变形提供一种可行的手段。

Kainuma 等^[25]基于相平衡法测量了 Zr、V、Cr、Mo、Ta、W、Mn 等在 Ti-Al 合金体系中 γ 、 α_2 、 β 等相中的分配系数。结果表明, 几乎所有的元素 (除 Zr) 均倾向于富集在 β 相中, 而不是 α_2 和 γ 相, 而且他们

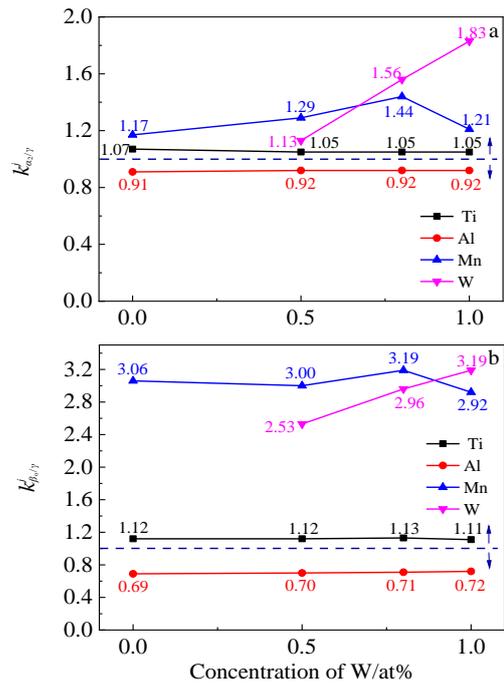


图 6 W 含量对合金元素在 α_2 相和 β_0 相中分配系数的影响
Fig.6 Effect of W contents on the alloying elements partitioning coefficients for α_2 (a) and β_0 (b) calculated according to Eq. (1)

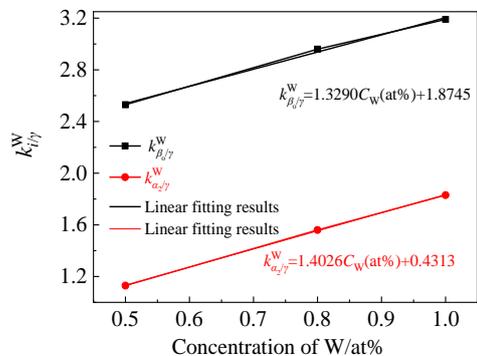


图 7 W 在 α_2 相和 β_0 相中分配系数线性拟合结果
Fig.7 Linear fitting results of the W partitioning coefficients in α_2 and β_0 phases

认为合金元素在相中的分配系数受其含量影响程度很小。针对 Ti-45Al-4Mn 在 1000、1200 和 1300 °C 的 $k_{\beta/\gamma}^{\text{Mn}}$ 数值, 测试结果分别为 4.48、2.40 和 2.16, $k_{\alpha_2/\gamma}^{\text{Mn}}$ 数值分别为 1.45、1.49 和 1.51, 针对 Ti-47Al-2W 在 1000、1200 和 1300 °C 的 $k_{\beta/\gamma}^{\text{W}}$ 数值分别为 12.85、5.35 和 4.45, $k_{\alpha_2/\gamma}^{\text{W}}$ 数值分别为 1.46、1.49 和 1.71。

结合本工作的实验计算结果发现, 除 Kainuma 等^[25]提出的 Zr 元素外, Ti-42Al-5Mn-xW 合金中 Al 也倾向于富集在 γ 相中, 其在各相中的富集顺序为 $\gamma > \alpha_2 > \beta_0$ 。一般认为, TiAl 合金中元素在相中的富集最典型的表现是, 元素在某相中富集程度越高, 越利于该相的形成。即可以认为, Al 含量的增加将会明显促进 γ 相的形成。该结果可从经典的 Ti-Al 二元相图中得到解释^[1], 在 γ -TiAl 所在的 40at%~50at% Al 范围内, 随着 Al 含量的增加 γ 相含量也随之增加。Al 的上述富集行为也可用来解释 Tian 等^[26]发现的 β - γ -TiAl 合金中抗氧化强弱顺序 $\gamma > \alpha_2 > \beta_0$, 因为在高温氧化过程中, 富铝 γ 相表面易形成具有保护性的 Al_2O_3 氧化膜, 而富钛 α_2 相却易形成保护性不足的 TiO_2 氧化膜^[27]。

另一方面, 由 Ti-42Al-5Mn-xW 合金中 W 在 α_2 和 β_0 相中的分配系数数值可以发现, 实际上随着 W 含量由 0.5at% 增加至 1.0at%, 对应的 $k_{\alpha_2/\gamma}^{\text{W}}$ 和 $k_{\beta_0/\gamma}^{\text{W}}$ 数值呈线性增加规律, 表明, 合金元素 W 含量会对其在相中的分配系数产生明显的影响, 这与 Kainuma 等^[25]推论结果并不相同。对比 Kainuma 等获得的不同温度 Mn、W 在 α_2 和 β_0 相中的分配系数发现, 温度对 $k_{\beta/\gamma}^{\text{Mn}}$ 和 $k_{\beta/\gamma}^{\text{W}}$ 影响比较明显, 而对 $k_{\alpha_2/\gamma}^{\text{Mn}}$ 和 $k_{\alpha_2/\gamma}^{\text{W}}$ 影响相对较小。结合本工作中得到的 Mn 在 α_2 和 β_0 相中的分配系数进一步发现, 对于受温度影响较小的 $k_{\alpha_2/\gamma}^{\text{Mn}}$ 和 $k_{\alpha_2/\gamma}^{\text{W}}$ 的数值与 Kainuma 等报道结果相差并不大, 但是对于受温度影响较大的 $k_{\beta_0/\gamma}^{\text{Mn}}$ 和 $k_{\beta_0/\gamma}^{\text{W}}$ 数值却相差较为明显。分析认为, 合金组成、测试条件 (温度、是否为平衡状态) 及有序化的 β 相是出现上述差异的主要原因。

4 结 论

1) 采用 CaO 坩埚一次真空感应熔炼 10 kg 的 Ti-42Al-5Mn-xW ($x=0, 0.5, 0.8, 1.0, \text{at}\%$) 合金可实现难熔金属 W 在铸锭中的均匀分布和 O 含量的低量化控制。

2) 添加 0.5at%~1.0at% W 后, 合金凝固组织得到细化, 随着 W 含量的增加, 凝固组织中片层组织尺寸减小、含量减少, β_0 相含量增多, 显微组织中 Al 元素含量波动频率增加, 且凝固组织显微硬度得到明显提升。

3) Al 在合金不同相中的富集顺序为: $\gamma > \alpha_2 > \beta_0$, Ti、Mn、W 的为: $\beta_0 > \alpha_2 > \gamma$, W 添加不能改变 Ti、

Al 元素的分配行为, 但会在一定程度上改变 Mn 元素的分配行为。

4) 随着 W 含量的增加, W 在 β_0 和 α_2 相中的分配系数线性增加, 线性拟合结果分别为 $k_{\alpha_2/\gamma}^{\text{W}}=1.4026 C_{\text{W}}(\text{at}\%)+0.4313$, $k_{\beta_0/\gamma}^{\text{W}}=1.3290 C_{\text{W}}(\text{at}\%)+1.8745$ 。且 W 在 β_0 相中的富集倾向约为 Mn 的 5.6 倍, 在 α_2 相中的富集倾向约为 Mn 的 7.5 倍。

参考文献 References

- [1] Yang Rui(杨 锐). *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2015, 51(2): 129
- [2] Mayer S, Erdely P, Fischer F D *et al. Advanced Engineering Materials*[J], 2017, 19(4): 1 600 735
- [3] Luo Yuanyuan(罗媛媛), Zhao Bin(赵 彬), Guo Dizi(郭荻子) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2019, 48(8): 2677
- [4] Sun F S, Cao C X, Yan M G *et al. Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2001, 32(7): 1573
- [5] Hanamura T, Uemori R, Tanino M. *Journal of Materials Research*[J], 1988, 3: 656
- [6] Chen L Y, Li C H, Qiu A T *et al. Intermetallics*[J], 2010, 18: 2229
- [7] Tetsui T, Shindo K, Kobayashi S *et al. Scripta Materialia*[J], 2002, 47(6): 399
- [8] Shida Y, Anada H. *Corrosion Science*[J], 1993, 35(5-8): 945
- [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] Tang Hongjian, Xing Weiwei, Li Xiaobing *et al. Intermetallics*[J], 2021, 128: 107 022
- [12] Li Xiaobing, Tang Hongjian, Xing Weiwei *et al. Intermetallics*[J], 2021, 136: 107 230
- [13] Güther V, Allen M, Klose J *et al. Intermetallics*[J], 2018, 103: 12
- [14] Chen G L, Xu X J, Teng Z K *et al. Intermetallics*[J], 2007, 15: 625
- [15] Chen Ruirun, Fang Hongze, Chen Xiaoyu *et al. Intermetallics*[J], 2017, 81: 9
- [16] Imaev R M, Imaev V M, Khismatullin T G *et al. The Physics of Metals and Metallography*[J], 2006, 102(1): 105
- [17] Xu Hao, Li Xiaobing, Xing Weiwei *et al. Journal of Materials Science and Technology*[J], 2019, 35(11): 2652
- [18] Clemens H, Mayer S. *Advanced Engineering Materials*[J], 2013, 15(4): 191

- [19] Schwaighofer E, Rashkova B, Clemens H *et al.* *Intermetallics*[J], 2014, 46: 173
- [20] Kasthuber M, Klein T, Clemens H *et al.* *Intermetallics*[J], 2018, 97: 27
- [21] Zhang Yonggang(张永刚), Han Yafang(韩雅芳), Chen Guoliang(陈国良) *et al.* *Structural Intermetallics*(金属间化合物结构材料)[M]. Beijing: National Defence Industry Press, 2001: 777
- [22] Takeyama M, Kobayashi S. *Intermetallics*[J], 2005, 13(9): 993
- [23] Schmoelzer T, Mayer S, Sailer C *et al.* *Advanced Engineering Materials*[J], 2011, 13(4): 306
- [24] Singh V, Mondal C, Sarkar R *et al.* *Intermetallics*[J], 2021, 131: 107 117
- [25] Kainuma R, Fujita Y, Mitsui H *et al.* *Intermetallics*[J], 2000, 8: 855
- [26] Tian Shiwei, Jiang Haitao, Zhang Guihua *et al.* *Materials Research Express*[J], 2019, 6: 106 595
- [27] Gil A, Hoven H, Wallura E *et al.* *Corrosion Science*[J], 1993, 34(4): 61

Effect of W Addition on the Solidification Microstructure and Element Distribution Behavior in Ti-42Al-5Mn Alloy

Li Xiaobing¹, Zhao Pengxiang^{2,3}, Chen Bo^{1,2}, Shu Lei¹, Zhang Mengshu¹, Liu Kui^{1,2}

(1. Ji Hua Laboratory, Foshan 528200, China)

(2. Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

(3. School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

Abstract: The effects of 0.5at%~1.0at% W contents on the solidification microstructure and element distribution behavior in the β_o , α_2 , γ phases of Ti-42Al-5Mn alloy (at%, the same below) with low cost and good hot workability were studied. The results show that the refractory metal W in different positions of the alloy ingots prepared by one-step vacuum induction melting with CaO crucible is evenly distributed, and the O content is controlled in the range of 556~660 $\mu\text{g/g}$. The solidification microstructure can be refined by W addition, and the size and content of the lamellar structure generally decrease with the increase of W content. The micro-hardness test suggests that the hardness increases with the increase of W content. By analyzing the distribution behavior of alloying elements in different phases, it is found that the enrichment order of Al in different phases is as follows: $\gamma > \alpha_2 > \beta_o$, while those of Ti, Mn and W are all: $\beta_o > \alpha_2 > \gamma$. W addition cannot change the distribution behavior of Ti and Al, but will change the distribution behavior of Mn to a certain extent. The partitioning coefficients of W in α_2 and β_o phases generally increase linearly with the increase of its content, and they meet $k_{\alpha_2/\gamma}^W = 1.4026C_W(\text{at}\%) + 0.4313$, $k_{\beta_o/\gamma}^W = 1.3290C_W(\text{at}\%) + 1.8745$, respectively. In Ti-42Al-5Mn alloy, the enrichment tendency of W in β_o phase is about 5.6 times that of Mn, and the enrichment tendency in phase α_2 is about 7.5 times that of Mn.

Key words: TiAl based intermetallics; W content; solidification microstructure; vacuum induction melting; partitioning coefficient

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