

细晶 TiAl 基铸造合金的制备及其凝固特征

肖代红, 黄伯云

(中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 湖南 长沙 410083)

摘 要: 采用非自耗电弧熔炼铸造方法, 制备了 Ti-Al-Nb 基铸造合金。通过 X 射线衍射、金相观察、扫描电镜及透射电镜等实验方法, 研究了 Al 含量对基体合金显微组织与凝固特征的影响。结果表明, 适当降低铸造合金中铝的含量, 能制备出晶粒细小的 Ti-44Al-2Nb-1Cr-1W-1B 合金, 其平均晶粒尺寸为 50 μm 。细晶 TiAl 基铸态合金中 β 相与 γ 相存在“伴生”现象; 同时, 该合金中一定量 β 相稳定元素 W 和 Nb 的加入, 使高温 β 相得以在凝固过程中保留到室温, 这种少量 β 相的存在也限制了 α 相晶粒的长大。

关键词: 钛铝基合金; 制备; 显微组织; 凝固特征

中图法分类号: TG146.2⁺3

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)06-0982-05

TiAl 基合金具有较低的密度, 高的比强度和比模量, 以及良好的抗高温蠕变和抗氧化等优良特性^[1~5], 已引起航空、航天和汽车工业的极大重视。作为高温结构材料, TiAl 基合金正趋向于应用。亟待解决的关键问题是如何通过控制显微组织和合金成分, 提高综合力学性能以及如何以比较简单的工艺途径来实现这一目的。

目前被广泛研究的 TiAl 合金多为传统的 α 相合金, 其铸态组织主要是粗大的柱状枝晶, 这种组织存在以下不足^[5]: (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。正是由于这些不足, 人们研究开发了热机械处理细化^[5~7]和热处理细化^[8,9]等方法来达到细化组织、提高性能的目的。研究也显示, α 相凝固路线合金由于柱状晶的存在, 若在预处理过程中未被破坏, 在后续热处理过程中很容易出现试样的变形现象^[10], 这种变形对于形状要求较高且加工余量较小的铸件是非常有害的。为此, 本研究采用非自耗电弧熔炼方法, 制备含高铌的 Ti-Al-Nb 基合金, 并对其显微组织与凝固特征进行探讨。

1 实 验

以高铌 Ti-Al-Nb 合金为基础, 通过添加少量微合金化元素, 设计了 3 种不同成分的合金 (表 1)。合金在非自耗电弧熔炼炉中熔炼, 熔炼过程在氩气保护下进行。为提高合金成分的均匀性, 合金反复熔炼 3~4

表 1 试验合金的名义成分

Table 1 The nominal composition of the present alloys (at%)

Alloy	Al	Nb	Cr	W	B	Ti
Alloy 1	46	2	1	1	1	Balance
Alloy 2	45	2	1	1	1	Balance
Alloy 3	44	2	1	1	1	Balance

次, 经熔炼后, 于钢模中浇成圆柱锭。

样品经预磨、抛光和侵蚀后在 Polyvar-MET 型光学显微镜下进行组织观察, 相分析利用 RIGAKU-3014X 型 X 射线衍射仪、J-6360 型扫描电子显微镜 (SEM) 和 H-800 型透射电子显微镜 (TEM) 进行。

2 实验结果

3 种铸态合金的显微组织如图 1 示。合金 1 的铸态组织中存在明显的柱状晶, 在低倍光镜下无法观察到清晰的 $\alpha_2+\gamma$ 片层析出 (图 1a)。随着合金中的铝含量的降低, 在合金 2 和合金 3 中已不存在粗大柱状晶组织, 晶粒明显发生细化。同时也看到, 合金 2 中虽然不存在柱状晶组织, 但其组织均匀性较合金 3 要稍差, 有部分区域的晶粒尺寸仍在 100 μm 以上 (图 1b)。而合金 3 中的组织则更细小均匀, 由类短棒状组织交错排列组成, 晶粒尺寸在 50 μm 左右 (图 1c)。与合金 1 相似, 在合金 2 与合金 3 的低倍光镜显微组织照片中, 同样无法观察到清晰的 $\alpha_2+\gamma$ 片层组织。

收稿日期: 2008-06-30

基金项目: 中南大学博士后科学基金项目 (20070401)

作者简介: 肖代红, 男, 1971 年生, 博士, 副研究员, 中南大学粉末冶金国家重点实验室, 湖南 长沙 410083, 电话: 0731-8836773

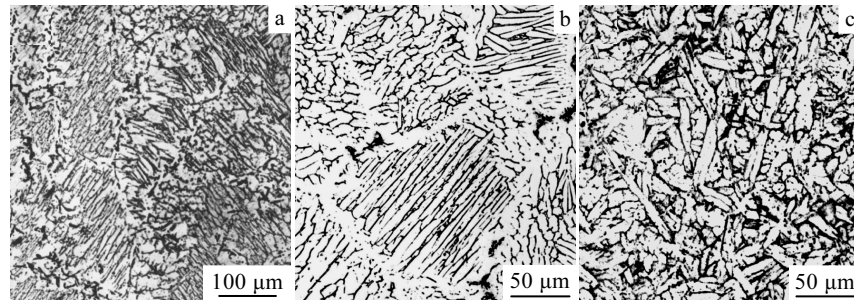


图1 3种合金的铸态显微组织

Fig.1 Microstructure of as-cast alloys 1 (a), 2 (b), and 3 (c)

对铸态合金 3 进行 X 射线衍射物相定性分析(图 2)的结果表明,合金 3 中含有 α_2 、 γ 以及 β (B2)等 3 种相。

铸态合金 3 的背散射电子形貌如图 3 示。从中能较清晰地看到相组成及其分布。试样中大量存在的是 α_2 和 γ 相,它们以 $\alpha_2+\gamma$ 片层团的形式存在。在晶界(见图 3 中“1”号位置)上可以观察到一种高亮度相,结合 X 射线衍射结果推测这一高亮度相可能是 β 相。除了晶界位置,在少数片层团晶内也能观察到这种高亮度相(图 3 中“2”所示位置)。相对 $\alpha_2+\gamma$ 片层团组织来说,这种高亮度相的体积分数比较小。

TEM 分析显示,铸态合金 3 中 $\alpha_2+\gamma$ 片层结构层间距为 0.1~0.2 μm (图 4a), α_2 相与 γ 相之间满足位向

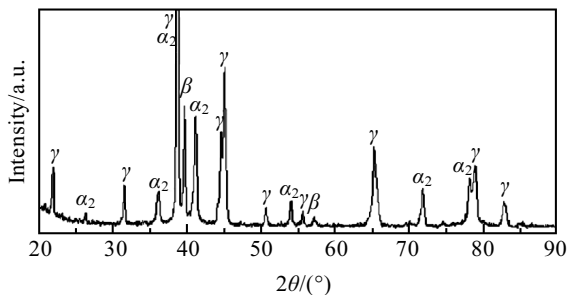


图2 合金 3 的 X-Ray 衍射图谱

Fig.2 X-Ray diffraction graph of the alloy 3

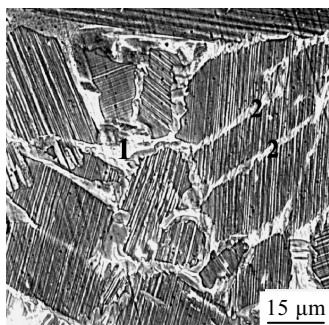


图3 铸态合金 3 的背散射电子像

Fig.3 Backscattered electron image of as-cast alloy 3 (1: β phase at grain boundary, 2: β phase in grain)

关系 $\langle 11\bar{2}0 \rangle_{\alpha_2} // \langle 011 \rangle_{\gamma}$ 。对晶界的 TEM 分析显示,合金 3 中晶界上存在有 2 种相(图 4b),选区衍射表明这 2 种相分别为 γ 相和 β 相。在对铸态组织进行 TEM 形貌观察时发现,基本上晶界中都同时存在 γ 相和 β 相。

除了观察到分布在晶界上的 β 相外,还看到分布在片层团内穿插于 $\alpha_2+\gamma$ 片层组织的 β 相。 β 相周围存在少量 γ 相,并且 β 相被 γ 相分隔开(图 5a)。同时,图中显示有部分 γ 片层延伸入 β 相,也有少量 γ 相被 β 相所

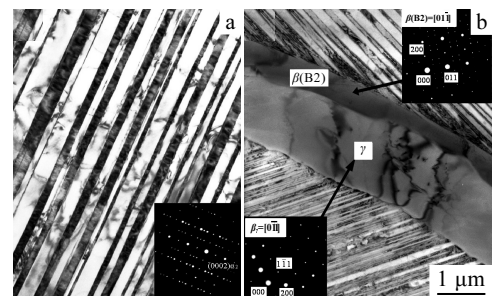
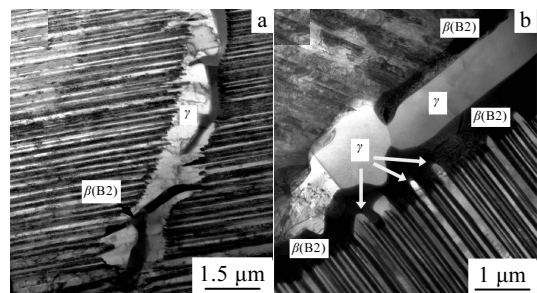
图4 合金 3 的铸态组织中 $\alpha_2+\gamma$ 片层和其晶界 TEM 形貌及其对应的选区衍射花样

Fig.4 TEM images SAD patterns of the lamellar structure (a) and grain boundary (b) in the as-cast alloy 3

图5 合金 3 的铸态组织中存在于片层团内的 β 相与 γ 相,以及晶界上的 β 相及 γ 相Fig.5 TEM images of as-cast alloy 3: (a) β phase and γ phase inside LS of the alloy 3, (b) β phase and γ phase in the grain boundary, some coarsened γ laths extending into the β grain of the alloy 3

包围,表明 β 相与 γ 相存在“伴生”现象(图 5b)。

因合金 3 中的 β 相衍射斑中有大量小斑点(图 4b),推测其中可能有析出相产生。TEM 证实在 β 相中观察到了这种类似析出物的组织(图 6),其与基体的边界在高倍下仍较难分辨(图 6b)。Cheng 等人研究认为这是 β 相在冷却至低温时发生了分解形成一种被称为 ω 相的组织^[10],一般认为 ω 相是 β 相的衍生物^[5],本文统一以 β 标注。

3 分析与讨论

3.1 细晶铸态组织形成机理

试验结果显示,在传统 TiAl 基合金 α 相凝固基础上,通过成分的设计,利用常规铸造方法制备能获得具有细晶铸态组织的 TiAl 基合金 3 (Ti-44Al-2Nb-Cr-W-B),其晶粒尺寸在 50 μm 左右。该合金细晶组织的主要形成原因是获得了 $\beta/\alpha+\beta$ 凝固路线,并且由于 β 相稳定元素的存在,高温 β 相得以部分保留至室温,一定程度上起到了抑制晶粒长大的作用。

图 7 显示出 Ti-Al 二元相图的中间部分及 β 相单胞结构示意图。合金“A”的 β 相凝固路线为: $L \rightarrow L+\beta \rightarrow \beta \rightarrow \beta+\alpha \rightarrow \alpha \rightarrow \alpha+\gamma \rightarrow \alpha_2+\gamma$ (图 8a)。因凝固时由液相中先析出一定量的 β 相, β 相的析出具有 3 个等同的 $\langle 100 \rangle$ 择优取向,所以柱状晶特征会明显减弱。 α 相从 β 相中析出时两者之间满足位向关系: $\{1\bar{1}0\}_{\beta} // (0001)_{\alpha}$ 和 $\langle 111 \rangle_{\beta} // \langle 11\bar{2}0 \rangle_{\alpha}$ (图 7b),在每一个体心 β 单胞中,存在 6 个等同的 $\{110\}$ 晶面,而每 1 个 $\{110\}$ 晶面上又有 2 个等同的 $\langle 111 \rangle$ 方向,这样从理论上说从 β 相中析出可以得到 12 种不同方向的 α 相变体,从而大大减弱各向异性,细化组织。合金“B”的凝固过程为: $L \rightarrow L+\beta \rightarrow \beta+\alpha \rightarrow \alpha \rightarrow \alpha+\gamma \rightarrow \alpha_2+\gamma$ (图 8b),该类合金凝固过程中不经过 β 相区,仅经过 $\alpha+\beta$ 双相区。 α 相通过包晶反应: $L+\beta \rightarrow \alpha$ 生成, β 相对随后的固溶体 α 的析出及生长有一定影响,使 α 相在单一方向的生长遇到更多阻力,这样可以避免柱状晶的形成,从而形成较多的

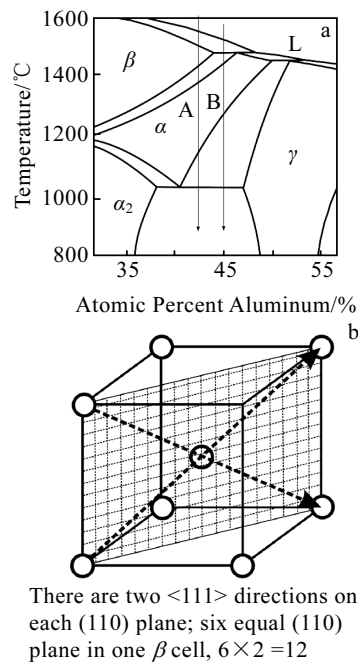


图 7 TiAl 二元合金相图的中间部分(a)和 β 相晶胞(b)示意图

Fig.7 Central part of Ti-Al binary phase diagram (a) and structure of β phase (b)

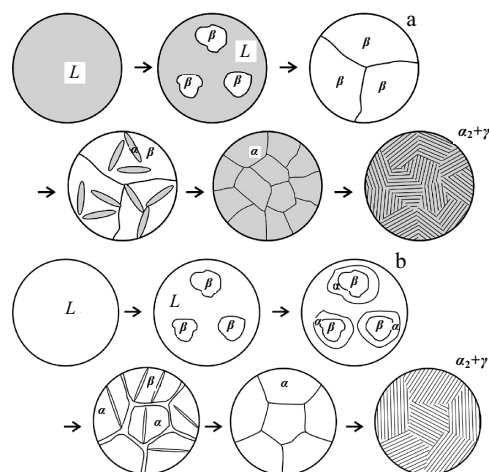


图 8 β 相(a)与 $\alpha+\beta$ 相(b)的凝固组织演变示意图

Fig.8 Schematic diagrams of microstructure evolution of the solidification between β phase (a) and $\alpha+\beta$ phase (b)

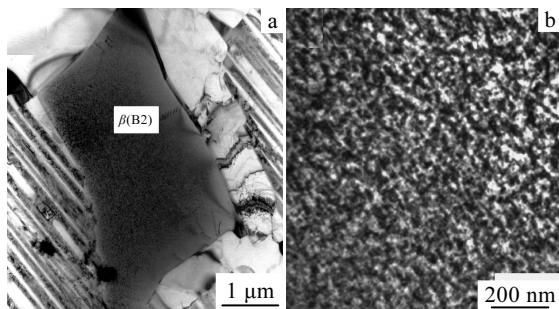


图 6 合金 3 的铸态组织晶界中 β 相(a)及其高倍形貌(b)

Fig.6 (a) TEM image of β phase in the grain boundary of the alloy 3 and (b) enlarged detail of β

等轴 α 相,最终也能得到各向异性较小的细晶组织。

因此,不论合金是 β 相凝固还是 $\alpha+\beta$ 相凝固,只要先析出的 β 相含量达到一定水平,都可以有效避免传统粗大柱状晶组织的形成和出现。试验结果表明合金 3 的铸态组织细小均匀,存在一定数量的 β 相且大多均匀地分布在晶界上,由这些组织特征能断定该合金通过成分设计已获得了上述的 $\beta/\alpha+\beta$ 相凝固路线,从而在铸态组织中消除了粗大的柱状晶,细化了晶粒。同时,由于在合金 3 中加入了 β 相稳定元素(Nb 和 W),使得在凝固过程中, β 相较难分解而保留下来,部分 β

相的保留会较大程度地限制 α 相晶粒的过度长大, 这对形成细晶铸态组织同样有贡献。凝固路线的改变及残留 β 相对晶粒长大的抑制作用, 使合金在凝固中获得了细小均匀的等轴 α 相颗粒, α 相在随后的降温中析出 γ 片层并发生有序化转变而形成 $\alpha_2+\gamma$, 由于 β 相得以保留到室温, 所以最终将得到铸态细晶近全层状组织, 如图9所示, 其相组成为 $\alpha_2+\gamma+\beta$ 。

由图5可知, 合金3的铸态组织中 β 相与 γ 相存在“伴生”现象, β 与 γ 相的这种“伴生”, 可能是在凝固过程中 γ 相通过不连续粗化和在 β 相中直接形核产生的。图10所示为这一组织演变过程的示意图^[11]。合金熔液在凝固冷却过程中进入固态双相区($\alpha+\beta$)相区后, β 相会在冷却过程中逐渐被相邻的 α 相晶粒消耗, 这种相变主要是通过 α/β 界面向 β 相的迁移来实现。继续冷却过程中, α 相中将析出 γ 片层($\alpha \rightarrow \alpha+\gamma$), 形成 $\alpha+\gamma$ 片层组织, 而晶界残余 β 相则会部分地转变成 γ 相。这种转变可通过2种途径来实现, 一是在 α 相中形成的 γ 片层通过不连续粗化长入相邻的 β 相颗粒中; 二是 γ 相直接在 β 相内形核长大。前人通过对 TiAl 基合金从 $\alpha+\beta$ 相区的连续冷却过程的研究认为, 这2种相变是存在的, 相变的发生与冷却速度有一定关系^[11], 在较慢冷却速度下, 前一种转变是 β 相转化为 γ 相的主要方式。随着 γ 相不连续粗化的继续进行, 相邻的粗化 γ 片层可能会互相吞并, 而结合成新的 γ 相颗粒, 从而形成铸态下观察

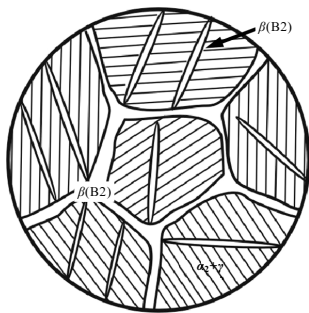


图9 $\beta/\alpha+\beta$ 凝固路线铸态组织示意图

Fig.9 Schematic microstructure of $\beta/\alpha+\beta$ solidification alloy (some β phases retained)

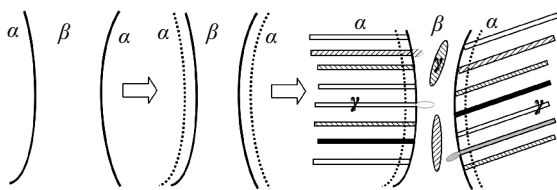


图10 凝固过程固态相的演变示意图

Fig.10 Schematic diagrams illustrating the evolution of γ by discontinuous coarsening and direct nucleation within prior β ^[11]

到的两相“伴生”现象(图5b)。而在较快冷速下, γ 相可直接形核于 β 相内部。

3.2 成分对凝固路线及铸态组织形态的影响

由文献可知, 合金成分对于 TiAl 合金的凝固路线有较大的影响。一般认为 Al 含量低于 45 at% 即可获得 β 相凝固路线^[5], 或者添加一定含量的 β 相稳定元素如 W、Fe、Cr、Mo、Nb 等^[12]。图1显示出铝含量的不同导致了显微组织存在较大差异, 铝含量为 46% 的合金1中, 铸态组织中仍可见柱状晶组织, 说明该合金的凝固遵循传统的 α 相凝固路线; 当 Al 含量降至 45% 时, 合金2的凝固路线发生改变, $\beta/\alpha+\beta$ 相凝固组织特征出现, 其铸态试样中粗大柱状晶消失, 但部分区域的晶粒大小仍不均匀。虽然凝固路线向贫铝方向移动, 但熔液在开始凝固阶段形成的 β 相较少。尽管 β 相也能抑制粗大 α 柱状晶的形成, 但因数量少而无法较大程度的抑制 α 相晶粒的长大, 从而形成了这种晶粒大小不均匀的铸态组织。而在铝含量仅为 44% 的合金3中, 这种组织不均匀现象有较大幅度的减弱, 晶粒大小变得均匀, 可能是由于弥散初生 β 相含量已较多, 除限制 α 柱状晶形成, 还可均匀地抑制 α 晶粒长大。

研究显示^[12], W 是 β 相的强稳定元素, 它的加入可以使合金的凝固路线向贫铝方向偏移, 一般认为含 2% 的 W 才可获得 β 相凝固特征, 因此本实验中 W 含量不足以形成 β 相凝固组织, 这在图1a中也可较清楚地看到。Nb 的加入除可以较大的提高合金的强度外, 也具有一定的 β 相稳定作用。在凝固过程中, 若在 α 相的晶界上有少量 β 相存在, 可以在一定程度上抑制 α 相晶粒长大, 达到细化组织的目的。另外, B 在 TiAl 合金中的加入有细化晶粒和提高合金铸造性能的作用^[13,14]。众多的文献报道认为, B 元素的加入必须达到一定量才可以获得晶粒的细化效果, 一般认为须超过 0.5 at% 的含量才能对铸态组织产生细化^[15], 而实验中加入 B 元素含量较少, 故由此产生的细化效果可能较弱。由于 B 对于合金的凝固路线并没有影响作用, 虽然合金1的铸态组织中仍存在柱状晶, 但已可看到少量的 $\beta/\alpha+\beta$ 凝固的特征, 所以作者认为导致这种不同的主要原因是 Nb+W 元素的加入。

在合金试样的铸态组织中, 并没有见到 TiB_2 条带组织的出现, 说明 B 元素的加入量是较合适的。研究认为, 过多 B 元素的加入会在铸态组织中形成 TiB_2 , 该相一般呈条带状存在于晶界或片层中间, 易成为裂纹源, 导致 TiAl 合金延性的降低^[13~15]。

在理想平衡状态下, 按 $\alpha+\beta/\beta$ 凝固路线凝固, β 相在冷却过程中会逐渐分解而消失。但在实际条件中, 由于 β 相稳定元素 W 和 Nb 的稳定作用及凝固冷却条

件与理想的平衡凝固状态之间存在差异, β 相并不能完全分解为 α 相或是 γ 相, 而是有少量的 β 相会在冷却过程中残留下来, 分布在晶界及晶间。铸态组织中 β 相的含量应该与合金的成分及凝固条件相关, 这有待于进一步的研究。

4 结 论

1) 通过合金成分的调整可以达到对合金凝固路线的控制, 从而获得具有均匀细晶起始组织的 Ti-44Al-2Nb-Cr-W-B 合金。这种凝固路线主要是通过合金成分中铝含量的降低和微量元素的合金化而得到。由于在液相中存在一定数量的 β 相将抑制 α 相的择优生长, 从而减弱铸态组织中的柱状晶特征, 得到细小、均匀、各向异性小的铸态起始组织。

2) 合金中一定量 β 相稳定元素 W 和 Nb 的加入, 使高温 β 相得以在凝固过程中保留到室温, 这种少量 β 相的存在也限制了 α 相晶粒的长大, 成为控制晶粒尺寸的第二因素。

参考文献 References

- [1] Kim Y W. *Acta Metallurgica*[J], 1992, 40 (6): 1121
- [2] Kim Y W. *Journal of the Japan Institute of Metals*[J], 1994, 46: 30
- [3] Li Zhenxi(李臻熙), Cao Chunxiao(曹春晓). *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2000, 29(2): 73
- [4] Su Jilong(苏继龙). *Rare Metals Letters*(稀有金属快报)[J], 2005, 24(4): 1
- [5] Zhang Yonggang(张永刚), Han Yafang(韩雅芳), Zhang Guoliang (张国良) *et al. Intermetallic Structure Materials*(金属间化合物结构材料)[M]. Beijing: Defense Industry Press, 2001
- [6] Kim Y W. *Journal of the Minerals Metals and Materials Society*[J], 1989, 41 (7): 24
- [7] Kim Y W. *Journal of the Minerals Metals and Materials Society*[J], 1994, 46 (7): 30
- [8] Yang J, Wang J N, Xia Q F *et al. Intermetallics*[J], 2003, 11 (9): 971
- [9] Peng Chaoqun(彭超群), Huang Boyun(黄伯云). *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2004, 33(4): 363
- [10] Xia Q F, Wang J N, Yang J *et al. Scripta Materialia*[J], 2000, 43 (9): 825
- [11] Cheng T T, Loretto M H. *Acta Materialia*[J], 1998, 46 (13): 4801
- [12] Naka S, Thomas M, Sanchez C *et al. In: Nathal M V, Darolia R, Liu C T eds. Structural Intermetallics 1997*[C]. OH: TMS, 1997: 313
- [13] Nakagawa Y G, Yokoshima S, Mastuda K. *Materials Science and Engineering A*[J], 1992, A153(1~2): 722
- [14] Huang S C, Hall E L. *Scripta Metallurgica et Materialia*[J], 1991, 25(8): 1805
- [15] Kim Y W, Dimiduk D M. In: Hemker K J, Dimiduk D M, Clemens H eds. *Structural Intermetallics*[C]. OH: TMS, 2001

Synthesis and Solidification Characterization of TiAl Based Alloy with Fine Grain Structure

Xiao Daihong, Huang Boyun

(State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Ti-Al-Nb based alloys were prepared by a non consumable skull melting. The effect of Al content on the microstructure and the solidification characterization of as-cast alloys were investigated using X-ray diffraction, optical microscope, scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM). It is shown that a fine grain structure Ti-44Al-2Nb-1Cr-1W-1B alloy with average grain size 50 μm could be got by proper decreasing of Al content, and the companion phenomenon of co-existence of β and γ phases in the fine grain structure as-cast alloy was found. Moreover, the proper additions of alloying elements such as W and Nb increased the stability of β phase, and thus β phase was retained to low temperature. The presence of β phase was found to restrict α grain growth at the temperatures above the α transus temperature.

Key words: TiAl alloy; synthesis; microstructure; solidification characterization

Biography: Xiao Daihong, Ph. D., Associate Researcher, State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, P. R. China, Tel: 0086-731-8836773, E-mail: daihongx@mail.csu.cn.