

真空铜模吸铸高 Nb-TiAl 合金快速凝固 显微组织演化及凝固路径

柳 翊^{1, 2}, 朱德荣³, 闵志宇^{1, 2}, 李妙玲³, 陈智勇³, 李 豪^{1, 2}, 张 伟^{1, 2}

(1. 洛阳理工学院材料科学与工程学院, 河南洛阳 471023; 2. 河南省建筑型材智能制造工程技术研究中心, 河南洛阳 471023; 3. 洛阳理工学院机械工程学院, 河南洛阳 471023)

摘要: 采用真空铜模吸铸技术制备了尺寸为 $\Phi 5 \text{ mm} \times 90 \text{ mm}$ 的Ti-45Al-8.5Nb-(W, B, Y) (at.%)合金棒状试样, 研究了急冷快速凝固显微组织演化及凝固路径。结果表明: 基于Ti-Al-8.5Nb三元合金系的变温截面图与铸态凝固组织特征, 该铸态合金凝固路径是单一 β 相凝固, 初生相为 β 相, 其主要相组成为 α_2 相、 γ 相及B2相以及少量硼化物和氧化钇颗粒; 与铸态相比, 表面急冷区凝固组织具有明显的单一 β 相凝固特征, 而糊状区枝晶形貌明显且存在包晶晕, 为典型的包晶凝固, 从急冷区至糊状区, 其凝固方式由单一 β 相凝固向包晶凝固转变; 在表面急冷区, 脉络状B2相、针状硼化物、氧化钇颗粒以及片层结构($\alpha_2 + \gamma$)的形成一定程度上被抑制, 随着冷却速率的提高, α_2 相(002)和 γ 相(111)面的衍射峰向高角度偏移约 0.6° 。

关键词: 吸铸; 凝固路径; β 相凝固; 糊状区; 包晶凝固

作者简介:

柳 翊 (1981-), 男, 讲师, 博士, 研究方向为合金非平衡凝固和铸造及其组织演化。E-mail: lyapplely@126.com

通讯作者:

朱德荣, 男, 副教授, 博士。E-mail: zderong@163.com

中图分类号: TG146.2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977(2021)07-0823-05

基金项目:

河南省高等学校重点科研项目(21B430012、16A430020); 河南省科技攻关项目(212102210285、212102210284、212102210588); 洛阳理工学院高层次人才科研启动项目(2017BZ05)。

收稿日期:

2021-03-02 收到初稿,
2021-04-14 收到修订稿。

β 相稳定元素的添加成为 γ -TiAl合金成分设计的重要发展趋势之一, Nb元素是主要的 β 相稳定元素。高Nb-TiAl合金因其良好的抗蠕变性能、高温抗氧化性能、高温强度被广泛应用于航空航天以及汽车工业等领域, 其使用温度明显高于传统 γ -TiAl合金的使用温度^[1-3]。高Nb-TiAl合金被认为是第三代 γ -TiAl合金, 也是我国研发的TiAl合金, 其中Ti-45Al-8.5Nb-(W, B, Y)合金就是我国研发的高钽TiAl合金之一, Nb元素是该合金中主要添加的 β 相稳定元素^[3]。除Nb元素外, W元素与Y元素均为 β 相稳定元素^[4-5], Nb元素不仅能使TiAl合金相图向高Al含量和高温方向发生偏移, 而且扩大 β 相区且缩小 α 相区, 当Nb元素含量大于9.5at.%时, 相图中会出现 $\beta + \alpha + \gamma$ 三相区^[3]。此外, 凝固路径对高Nb-TiAl合金的相变过程、显微组织形貌甚至性能都有明显的影响, 合金成分是高Nb-TiAl合金的凝固路径直接的影响因素之一^[6], 而冷却速率会影响 γ -TiAl合金不同区域凝固组织的合金成分分布, 从而影响凝固路径。Liu^[7]和Daloz等^[8]研究表明, 冷却速率对Ti-46Al-8Nb合金的凝固路径有重要影响, 但冷却速率相对较低, 仅有20 K/s左右^[8], 而在高的冷却速率条件下凝固路径的变化仍需要进一步深入研究。采用真空铜模吸铸技术能够借助铜模的快速急冷作用, 能够获得高的冷却速率, 便于研究冷却速率对高Nb-TiAl合金急冷快速凝固显微组织演化及凝固路径影响。

因此, 以Ti-45Al-8.5Nb-(W, B, Y)合金为研究对象, 采用真空铜模吸铸技术制备了该合金棒状试样($\Phi 5 \text{ mm} \times 90 \text{ mm}$)。研究铸态和吸铸Ti-45Al-8.5Nb-(W, B, Y)合金凝固路径和显微组织特征以及相组成, 分析冷却速率对Ti-45Al-8.5Nb-(W, B, Y)合金的显微组织演化及凝固路径的影响机制。

1 试验方法

试验所用合金的名义成分为Ti-45Al-8.5Nb-0.2W-0.2B-0.02Y(原子分数, at.%,

下同), 简称: Ti-45Al-8.5Nb-(W, B, Y)。钮扣铸锭(约30 g)是在真空非自耗电弧炉中反复熔炼3次以上制备而成, 为了降低成分不均匀性, 铸锭质量损失小于0.3%, 确保了实际成分和名义成分一致。图1为真空铜模吸铸设备示意图, 通过真空铜模吸铸技术获得棒状吸铸试样的尺寸为 $\Phi 5 \text{ mm} \times 90 \text{ mm}$ 。铸态试样从铸锭纵截面中心部位取样^[9], 同时吸铸试样沿纵截面剖开, 随后预磨、抛光和腐蚀(腐蚀剂为: 10 mL HNO_3 +10 mL HF +80 mL H_2O)。采用EVO 18、ZEISS型扫描电镜(SEM)进行显微组织观察, 并采用能谱分析仪(EDS)对试样不同区域进行元素分布分析。借助X射线衍射(XRD)进行相组成分析。

2 试验结果与讨论

2.1 相图及凝固路径分析

因Ti-45Al-8.5Nb-(W, B, Y)合金中添加的W元素和Y元素含量相对较少, 在变温截面相图计算过程中, 可忽略W元素和Y元素对相图的影响。依据Ti-Al-Nb合金的相关参数^[10], 利用Thermo-Calc软件计算Ti-xAl-8.5Nb ($x=30 \text{ at.}\% \sim 60 \text{ at.}\%$)合金变温截面相图, 如图2所示。依据Ti-(30-60)Al-8.5Nb变温截面相图可知, 8.5 at.%Nb添加后, 单一 β 相凝固的成分区间为 $C_\beta < 46.7 \text{ at.}\%$, 该合金的初生相为 β 相, 凝固路径是单一 β 相凝固, 如图2中点划线所示。

2.2 铸态凝固组织

图3为铸态钮扣锭Ti-45Al-8.5Nb-(W, B, Y)合金的凝固组织形貌。图3a呈现出均匀细化的凝固组织形貌且无明显的凝固偏析, 在灰色基体存在白色不规则脉络状相, 呈现出典型的单一 β 相凝固的特征^[11]。图3b为高倍铸态凝固组织形貌。图3b中除白色不规则的脉络状相外, 也可以观察到针状相和颗粒相。EDS分析结果表明: 灰色基体中Al含量明显偏高(45.67at.%), 灰色基体为 α 相, 部分 α 相还明显观察到片层结构($\alpha_2 + \gamma$)。而白色不规则的脉络状相的Al含量明显偏低(34.50at.%), 而Nb

元素(12.50at.%)、W元素(0.48at.%)以及Y元素(0.51at.%)含量相对较高, 均明显高于该合金的名义成分, 如表1所示。白色不规则的脉络状相是高温 β 相经过持续凝固冷却至室温后残余的室温B2相; 同时发现少量针状相和白色的颗粒相。依据文献[12-13]可以推断出这些针状为硼化物, 而白色的颗粒相为氧化钇颗粒。由以上显微组织特征可知, 该合金具有典型的单一 β 相凝固特征, 也进一步验证了相图及凝固路径分析结果。

2.3 真空吸铸凝固组织

图4为真空吸铸Ti-45Al-8.5Nb-(W, B, Y)合金($\Phi 5 \text{ mm} \times 90 \text{ mm}$)棒状试样不同区域的凝固组织形

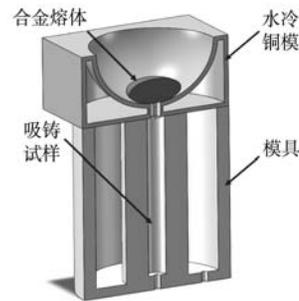


图1 真空铜模吸铸设备示意图

Fig. 1 Schematic diagram of suction casting furnace

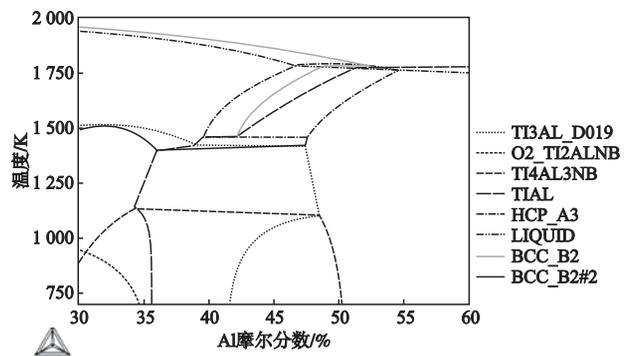
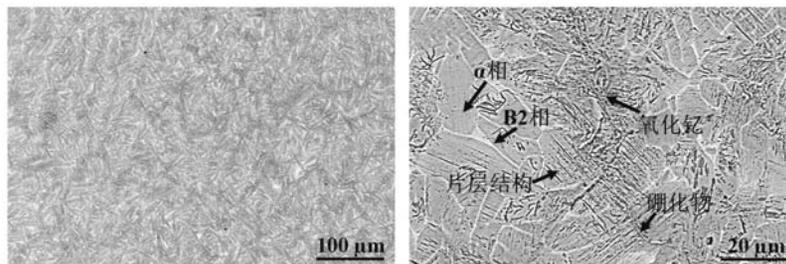


图2 Ti-Al-8.5Nb三元合金系的变温截面相图

Fig. 2 Vertical section diagram of Ti-Al-8.5Nb ternary system



(a) 低倍

(b) 高倍

图3 铸态钮扣锭Ti-45Al-8.5Nb-(W, B, Y)合金凝固组织

Fig. 3 Microstructure of as-cast Ti-45Al-8.5Nb-(W, B, Y) alloy button ingot

貌。图4a是该合金棒状试样边缘部位的表面急冷区凝固组织形貌。仍可以观察到白色脉络状B2相，与铸态组织相比，该B2相Al含量有所提高（38.75at.%），而Nb含量（11.67at.%）有所降低，显微组织明显更为均匀细化，但硼化物和氧化钇不易观察，如表1所示。此外，由于在试样表面的急冷作用，部分残余 α 相中未能观察到片层结构（ $\alpha_2 + \gamma$ ），这表明在高的冷却速度下，不仅能够细化显微组织，一定程度上抑制了硼化物和氧化钇以及片层结构（ $\alpha_2 + \gamma$ ）的形成，从以上凝固组织形貌特征分析，该区域具有明显的单一 β 相凝固特征。图4b是该合金在棒状试样过渡区域的凝固组织形貌，因远离表面急冷区，冷却速率逐渐降低，可以观察到明显的暗灰色区域，已有文献表明这是凝固偏析^[14-15]，依据EDS分析结果，凝固偏析处Al含量偏高（45.81at.%），如表1所示。同时凝固偏析区域存在针状的硼化物，B元素不属于 β 相稳定元素，也不属于 α 相稳定元素，B元素在液相中的分配率较高，在凝固界面前沿的液相中会形成富B层，有效阻止液相中固相的生长，最终细化凝固组织^[16-18]。图4c是该合金在棒状试样的糊状区的凝固组织形貌，糊状区因远离表面急冷区，冷却速率进一步降低，凝固偏析更为严重，呈现明显的枝晶形貌，Al含量较高，在枝晶上存在脉络

状的白色B2相且观察到包晶晕的存在，呈现出典型的包晶凝固特征。枝晶间发现了针状硼化物和氧化钇颗粒。依据以上凝固组织特征分析，随着冷却速率的逐步降低，凝固方式从单一 β 相凝固向包晶凝固转变。

2.4 不同凝固条件下相组成分析

图5为铸态和吸铸条件下Ti-45Al-8.5Nb-（W，B，Y）合金凝固组织的XRD衍射图谱，观察发现两者存在一定的差异，主要相组成均为 α_2 相和 γ 相及B2相，同时发现 2θ 为 39° 左右铸态B2相的衍射峰较吸铸条件下的

表1 铸态和吸铸Ti-45Al-8.5Nb-（W，B，Y）合金中B2相、 α 相以及凝固偏析区的各元素原子百分含量（EDS）

Table 1 EDS analysis results of B2 phase, α phase and solidification segregation zone in as-cast and suction-cast Ti-45Al-8.5Nb-（W，B，Y） alloys at.%

相	Ti	Al	Nb	W	B	Y
B2相（铸态）	52.03	34.50	12.50	0.48	-	0.51
α 相（铸态）	44.23	45.67	9.85	0.24	-	-
B2相（吸铸）	48.80	38.75	11.67	0.54	-	0.24
α 相（吸铸）	45.40	44.94	9.46	0.20	-	-
凝固偏析（吸铸）	44.59	45.81	9.35	0.25	-	-

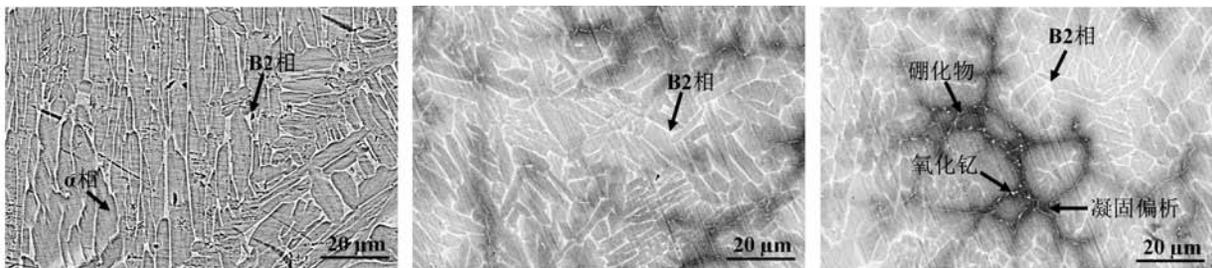


图4 真空吸铸Ti-45Al-8.5Nb-（W，B，Y）合金（ $\Phi 5\text{ mm} \times 90\text{ mm}$ ）棒状试样的凝固组织

Fig. 4 Microstructure of Ti-45Al-8.5Nb-（W，B，Y） alloy sample（ $\Phi 5\text{ mm} \times 90\text{ mm}$ ） under vacuum suction-cast condition

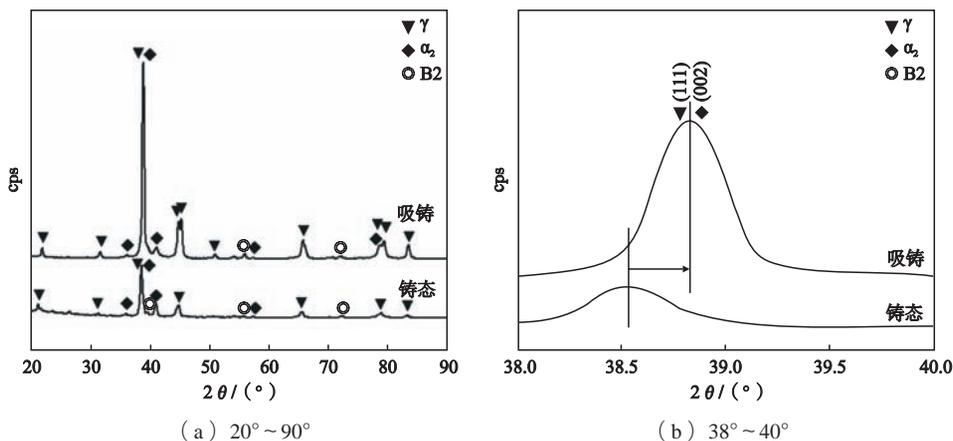


图5 Ti-45Al-8.5Nb-（W，B，Y）合金不同凝固条件下的XRD衍射图谱

Fig. 5 XRD pattern of Ti-45Al-8.5Nb-（W，B，Y） alloy under different solidification conditions

明显,这也表明在铜模快速急冷的作用下一定程度上抑制了B2相的形成,这与显微组织观察结果一致。另外,由于该合金仅添加了少量的B元素和Y元素,XRD衍射图谱并未呈现出明显的衍射峰,如图5a所示。为了便于观察衍射峰的变化,取铸态和吸铸条件下 $38^{\circ}\sim 40^{\circ}$ 之间的衍射图谱进行对比分析发现,随着冷却速率的提高, α_2 相(002)和 γ 相(111)面的衍射峰向高角度偏移约 0.6° ,如图5b所示,这表明在吸铸试样的凝固过程中由于铜模快速急冷作用,会产生一定的内应力,相关文献也已证实了急冷快速凝固过程中内应力的存在^[19],导致晶格发生畸变,减小了晶格参数和晶面间距,从而造成衍射峰向高角度一定程度的偏移。

3 结论

(1) 基于Ti-Al-8.5Nb三元合金系变温截面图计算

结果以及铸态凝固组织分析,铸态多元Ti-45Al-8.5Nb-(W, B, Y)合金凝固路径是单一 β 相凝固,初生相为 β 相,其主要相组成为 α_2 相、 γ 相、B2相以及少量针状硼化物和氧化钇颗粒。

(2) 与铸态组织相比,在高的冷却速率下,表面急冷区不仅凝固组织细化,且具有明显的单一 β 相凝固特征;而糊状区冷却速率相对较低,枝晶形貌明显,呈现典型的包晶凝固,从急冷区至糊状区,其凝固方式由单一 β 相凝固向包晶凝固转变。

(3) 在铜模快速急冷的作用下,一定程度上抑制了脉络状B2相、针状硼化物、氧化钇颗粒以及片层结构($\alpha_2+\gamma$)的形成,随着冷却速率的提高, α_2 相(002)和 γ 相(111)面的衍射峰向高角度偏移约 0.6° 。

参考文献:

- [1] 林均品,陈国良. TiAl基金属间化合物的发展[J]. 中国材料进展, 2009(1): 31-37.
- [2] 杨锐. 钛铝金属间化合物的进展与挑战[J]. 金属学报, 2015, 2(51): 129-147.
- [3] APPEL F, PAUL J D H, OEHRING M. Gamma titanium aluminide alloys [M]. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011.
- [4] ZHANG F Q, DING X F, NAN H, et al. Microstructures and phase transformation in directionally solidified TiAl-Nb alloys [J]. China Foundry, 2020, 17(6): 402-408.
- [5] JOHNSON D R, INUI H, MUTO S, et al. Microstructural development during directional solidification of α -seeded TiAl alloys [J]. Acta Materialia, 2006, 54(4): 1077-1085.
- [6] LIU Y, HU R, KOU H C, et al. Solidification characteristics of high Nb-containing γ -TiAl-based alloys with different aluminum contents [J]. Rare Metals, 2015, 34(6): 381-386.
- [7] LIU G, WANG Z, FU T, et al. Study on the microstructure, phase transition and hardness for the TiAl-Nb alloy design during directional solidification [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 650: 45-52.
- [8] DALOZ D, HECHT U, ZOLLINGER J, et al. Microsegregation, macrosegregation and related phase transformations in TiAl alloys [J]. Intermetallics, 2011, 19(6): 749-756.
- [9] XU Q, FANG H Z, WU C, et al. Microstructure evolution and its effect on mechanical properties of cast Ti48Al6Nb_xSi alloys [J]. China Foundry, 2020, 17(6): 30-36.
- [10] WITUSIEWICZ V T, BONDAR A A, HECHT U, et al. The Al-B-Nb-Ti system: III. Thermodynamic re-evaluation of the constituent binary system Al-Ti [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2008, 465: 64-77.
- [11] LI Z P, XIA H Y, LUO L S, et al. Effect of growth rate on microstructure and microhardness of directionally solidified Ti-44Al5Nb-1.5Cr-1.5Zr-1Mo-0.1B alloy [J]. China Foundry, 2020, 17(4): 293-300.
- [12] YANG G, KOU H C, ZHANG Y, et al. Origin of inhomogeneous microstructure in as-cast Ti-45Al-8.5Nb-(W, B, Y) alloy at different cooling rates [J]. Advanced Engineering Materials, 2016: 1645-1650.
- [13] CAO B, YANG J, WANG X, et al. Microstructure evolution and mechanical properties of a Ti-45Al-8.5Nb-(W, B, Y) alloy obtained by controlled cooling from a single β region [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017: 1140-1148.
- [14] SUN H L, HUANG Z W, ZHU D G, et al. Dendrite core grain refining and interdendritic coarsening behaviour in W-containing γ -TiAl based alloys [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2013, 552: 213-218.
- [15] 胡海涛, 张熹雯, 朱春雷, 等. 铸造TiAl合金的凝固偏析特征[J]. 铸造, 2019, 68(7): 740-745.
- [16] HU D W. Role of boron in TiAl alloy development: a review [J]. Rare Metals, 2016, 35(1): 1-14.
- [17] HAN J, XIAO S, TIAN J, et al. Grain refinement by trace TiB₂ addition in conventional cast TiAl-based alloy [J]. Materials Characterization, 2015, 106: 112-122.
- [18] 杨光, 田普建, 葛正浩, 等. β 型 γ -TiAl合金中硼化物的取向及其对 α 相的影响[J]. 材料导报, 2020, 34(8): 117-122.
- [19] 尚尔峰, 段双, 甄广北, 等. 快速凝固Ni₅₃Mn₂₅Ga₂₂合金薄带的马氏体转变和热致形状记忆效应[J]. 铸造, 2017, 66(7): 735-738.

Microstructural Evolution and Solidification Paths of Rapidly Solidified High Nb-Containing TiAl Alloy Prepared by Vacuum Suction Casting

LIU Yi^{1,2}, ZHU De-rong³, MIN Zhi-yu^{1,2}, LI Miao-ling³, CHEN Zhi-yong³, LI Hao^{1,2}, ZHANG Wei^{1,2}

(1. School of Materials Science and Engineering, Luoyang Institute of Science and Technology, Luoyang 471023, Henan, China; 2. Henan Intelligent Manufacturing Engineering Technology Research Center for Building Profile, Luoyang 471023, Henan, China; 3. School of Mechanical Engineering, Luoyang Institute of Science and Technology, Luoyang 471023, Henan, China)

Abstract:

Rod samples ($\Phi 5$ mm \times 90 mm) of Ti-45Al-8.5Nb-(W, B, Y) (at.%) alloy were prepared by Cu-mold vacuum suction casting to investigate the effects of cooling rates on the microstructural evolution and solidification paths of high Nb-containing TiAl alloy. By vertical section diagram of Ti-Al-8.5Nb ternary system and its as-cast microstructure characteristics, it can be determined that the solidification path of the alloy is a single β -phase solidification and primary solidification phase is β phase. The microstructure of the alloy is composed of α_2 phase, γ phase and B2 phase as well as small amounts of borides and yttrium oxide particles. Compared with as-cast alloy, the solidification microstructure in quenched zone has obvious solidification characteristics of single β -phase, while the dendrite morphology in mushy zone is obvious and there is peritectic halo, which shows typical peritectic solidification. From quenched zone to mushy zone, the solidification mode changes from single β -phase solidification to peritectic solidification. The formation of vein-like B2 phase, acicular borides, yttrium oxide particles and lamellar structures ($\alpha_2+\gamma$) is inhibited, to a certain extent, due to rapid cooling in the surface quenching zone. With an increase in the cooling rate, the diffraction peaks of α_2 phase (002) and γ phase (111) planes shift to a higher angle by about 0.6° .

Key words:

suction casting; solidification path; β -solidification; mushy zone; peritectic solidification