

热处理对快速凝固 Ti-48Al-4Cr 合金组织的影响

朱冬冬^{1,2}, 董多^{1,2}, 周兆忠¹, 倪成员¹, 张元祥¹, 王宏伟², 魏尊杰²

(1. 衢州学院, 浙江 衢州 324000)

(2. 哈尔滨工业大学, 黑龙江 哈尔滨 150001)

摘要: 采用单辊旋淬快速凝固设备制备了 Ti-48Al-4Cr(at%)薄带, 并在真空封装后进行热处理, 研究了热处理对快速凝固 Ti-48Al-4Cr 合金组织演变的影响。结果表明, 快速凝固 Ti-48Al-4Cr 合金凝固基体为等轴的 γ 相, 基体中含有少量的 B2 相、 α_2 相颗粒和片层组织; 经 723 °C 保温 1 h 空冷后, 亚稳的 α_2 相颗粒失稳, 但片层组织仍然比较稳定; 热处理温度升高至 932 °C 时, 片层组织中的杆状 α_2 相开始按照“瑞利”分解失稳, 分解成大量短杆状或者颗粒状的 α_2 相; 在 995 °C 保温 1 h 以后, 基体中已较难发现片层组织存在, 但存在着排列方向相同的棒状 α_2 相, 同时在等轴 γ 相晶界处发现了数量较多的颗粒状 B2 相。

关键词: 快速凝固; 热处理; 钛铝金属间化合物

中图分类号: TG146.2

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2016)01-0177-05

TiAl 金属间化合物作为一种新型高温结构材料^[1,2], 不仅具有优良的高温性能和较低的密度, 在一定的应力和温度范围可替换较重的镍基或铁基合金, 而成为目前世界上研究得最为广泛的高温结构材料之一^[3-5]。但 TiAl 金属间化合物室温塑性较差, 严重阻碍了其进一步应用。目前的研究均集中在通过各种方法使 TiAl 基合金铸态粗大层片晶团破碎, 获得细小、均匀的显微组织, 提高其室温塑性^[6,7]。

快速凝固, 可以引起晶体生长速度的变化、形成极大的过冷度、通过缩短扩散时间使整个凝固过程溶质扩散减少^[8,9]; 同时快速凝固还能使合金的初生相发生改变、极大地细化晶粒、抑制合金元素的偏析, 增大溶质元素在合金中的固溶度^[10-13], 有利于提高 TiAl 金属间化合物的性能。但目前对快速凝固 TiAl 金属间化合物组织变化规律的研究主要停留在对不同 Al 含量 TiAl 二元合金的快速凝固组织演变机理的研究, 以及 β 相稳定元素的添加、冷却速度的改变对快速凝固 TiAl 合金最终凝固组织及固相转变影响的研究, 而热处理对快速凝固 TiAl 金属间化合物组织转变影响的研究不够充分, 因此研究热处理对快速凝固组织的影响, 对于探索快速凝固规律, 改善合金性能有着重要意义。

1 实验

以 0 级海绵钛和纯度为 99.99% 铝、99.99%Cr 为

原料, 配制成名义成分为 Ti-48Al-4Cr 合金, 浇入石墨模具得到 150 mm×100 mm×16 mm 的板状试样。利用线切割技术将铸态板件切割成圆柱试样, 再用 5%HF 清洗, 打磨去除表面氧化物后, 采用辊速为 10 m/s 的单辊旋淬快速凝固设备制备了 Ti-48Al-4Cr 快速凝固薄带。对试样进行 DTA 分析发现, 快速凝固 Ti-48Al-4Cr 薄带的相转变温度分别为 723、932 和 995 °C, 故选定这 3 个温度作为热处理温度。将薄带试样进行真空封装, 待热处理炉升到指定温度, 装入试样, 保温 15 min 后空冷。

合金物相分析采用日本理学 D/max-RB X 射线衍射仪进行。显微组织观察在 Hitachi S-570 扫描电子显微镜和 CM12 型透射电子显微镜上进行。透射电镜试样经双喷电解抛光制备而成, 电解抛光液配方为 34% 正丁醇, 6% 高氯酸, 60% 甲醇。

2 结果与讨论

2.1 热处理对快速凝固 Ti-48Al-4Cr 合金相组成的影响

图 1 所示为未处理及不同温度热处理后快速凝固 Ti-48Al-4Cr 合金的 XRD 图谱。由其 XRD 图谱可以观察到, 未经热处理辊速为 10 m/s 的 Ti-48Al-4Cr 合金薄带中 α_2 相的衍射峰相对较强, 经 723 °C/1 h 空冷后, 其 α_2 相的衍射峰强度明显降低, 即在该温度热处

收稿日期: 2015-01-20

基金项目: 浙江省自然科学基金 (LQ13E050014); 衢州市科技计划 (2014Y014)

作者简介: 朱冬冬, 男, 1986 年生, 博士, 讲师, 衢州学院机械工程学院, 浙江 衢州 324000, 电话: 0570-8026634, E-mail: zhudd@163.com

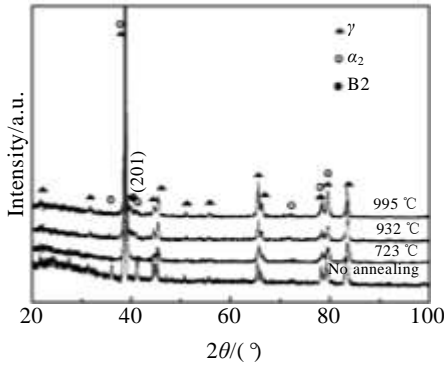


图 1 快速凝固 Ti-48Al-4Cr 合金不同温度热处理后的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of rapidly solidified Ti-48Al-4Cr alloy annealed at different temperatures

理时， α_2 相开始不稳定，热处理后该合金主要由 γ 相组成。进一步提高热处理温度至 932 °C 时， α_2 相的(201)面衍射峰强度较 723 °C 热处理时略有增强，表明进一步提高热处理温度后，合金中会析出 α_2 相。当热处理温度增高至 995 °C 时，Ti-48Al-4Cr 合金的 XRD 图谱

中有 B2 相衍射峰存在，即 995 °C 保温 1 h 后新的 B2 相开始析出。

2.2 Ti-48Al-4Cr 合金的凝固组织

图 2 所示为 Ti-48Al-4Cr 合金的铸态及快速凝固组织。可以看出，铸态组织中 Cr 元素主要以 B2 相的形式存在，大量 B2 相分布在晶界处及片层组织内部。经快速凝固后，其基体转变为等轴的 γ 相组织，基体中含有大量的白色 B2 相颗粒。对其基体进行能谱分析发现，基体成分中 Cr 元素含量 3.78%，即快速凝固大幅增加了 Cr 元素的固溶度，使基体中 Cr 含量接近于 Cr 元素的实际含量，只有少量富 Cr 的高温 β 相转变为 B2 相。关于 Cr 元素的存在形式及对组织演变的作用在之前的研究中已进行了详细的说明^[2, 13]，此处不再赘述。

对快速凝固 Ti-48Al-4Cr 合金进行透射电镜分析，结果如图 3 所示。可以看出，其组织主要由等轴的 γ 相和颗粒的 α_2 相组成。图 3b 为基体的选区电子衍射花样。且在 γ 相的界面处发现了片层组织的存在。通过分析 Ti-48Al-4Cr 合金相图^[14]，可知其初生相为 β 相，在随后的凝固过程中由于冷却速度极快，因而动力学过冷度迅速增加，使合金到达 α 相形核温度，大量 α 相



图 2 Ti-48Al-4Cr 合金的凝固组织

Fig.2 Microstructures of Ti-48Al-4Cr alloy: (a) conventional cast alloy, (b) γ matrix of rapidly solidified Ti-48Al-4Cr alloy, and (c) B2 phase particles of rapidly solidified Ti-48Al-4Cr alloy

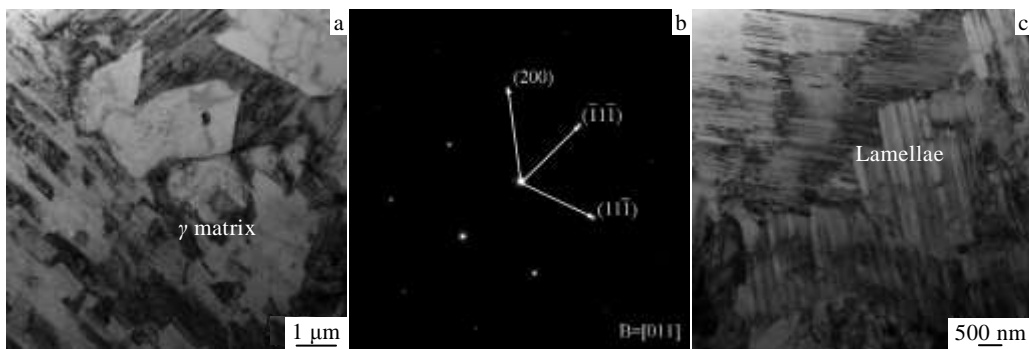


图 3 Ti-48Al-4Cr 合金快速凝固后的透射电镜显微组织

Fig.3 TEM images of rapidly solidified Ti-48Al-4Cr alloy ribbons: (a) γ phase, (b) SAED pattern of γ phase, and (c) lamellar structure in the γ phase matrix

开始附着在初生的 β 相上形核,大量的 β 相核心来不及长大,直接有序化转变为颗粒状 B2 相保存下来。 α 相形核后,在进一步冷却过程中大部分转变为等轴的 γ 相组织,少量转化为 α_2 相颗粒以及片层组织。

2.3 热处理对快速凝固 Ti-48Al-4Cr 合金组织的影响

图 4 所示为快速凝固 Ti-48Al-4Cr 合金薄带经过 723 °C/1 h 时效后的组织。由图 4a, 图 4b 可以分别观察到 723 °C/1 h 热处理后合金仍主要由等轴 γ 晶粒和弥散分布的颗粒相构成。对其进行选区电子衍射分析发现,该颗粒相为 α_2 相(图 4c),由图 4a, 4b 均可以观察到颗粒状的 α_2 相数目极少, α_2 相颗粒尺寸约为 50.33 nm,即 723 °C 退火后快速凝固 Ti-48Al-4Cr 合金组织中的亚稳的 α_2 相失稳。从图 4d 中还可以观察到片层组织较完整,即在 723 °C 退火的 Ti-48Al-4Cr 薄带中片层组织仍然比较稳定。

图 5 所示为经 932 °C 保温 1 h 退火后的 Ti-48Al-4Cr 合金薄带的透射电镜显微组织。图 5a 表明,随着退火温度升高, γ 相基体中颗粒状的 α_2 相体积分数较 723 °C 热处理时增加,在 γ 相基体中还发现长条状的相,对其进行选区电子衍射分析确认为 α_2 相。对退火后薄带中的片层组织进行观察发现,退火后片层间距增加,大量片层中的 α_2 相分解,最终转化为 γ 相,片层组织体积分数减少,甚至在片层组织中间的 α_2 相整体分解,出现中部整体中断的片层组织,如图 5b 所示。

图 6 所示为 995 °C/1 h 退火后的 Ti-48Al-4Cr 合金薄带的透射电镜组织。可以观察到,随着退火温度提高到 995 °C 时,基体中片层组织基本消失,但存在着排列方向相同的棒状 α_2 相和弥散分布的颗粒状 α_2 相,即组织中仍保留了片层组织分解的特征,如图 6a, 6b 所示。同时在等轴 γ 相晶界处发现了数量较多的颗粒状 B2 相,这与前面的 X 射线衍射分析相一致。

通过以上对不同退火温度条件下快速凝固 Ti-

48Al-4Cr 合金薄带的组织分析可以得出, Ti-48Al-4Cr 合金在辊速为 10 m/s 条件下快速凝固后,其组织中含有较多亚稳的 α_2 相。在 723 °C 退火后,亚稳 α_2 相开始失稳。由于退火温度较低,所能提供的驱动力有限,因而在该温度下快速凝固 Ti-48Al-4Cr 合金组织中的片层组织仍保持较高的稳定性。

退火温度升高到 932 °C 时, γ 相基体中含有大量的颗粒状和棒状的 α_2 相组织,且片层组织开始分解,中断,最终热处理组织中保持大量片层 α_2 相分解的特征,存在着大量条状和杆状的 α_2 相颗粒,即在 932 °C 时片层组织开始失稳,因而 γ 相基体中会有大量 α_2 相存在。由片层组织中 α_2 相分解的特征可以看出,快速凝固 Ti-48Al-4Cr 合金中片层组织的转变符合“瑞利”分解的基本特征。因此,片层间距越细越有利于“瑞利”分解过程的进行。以往的分析表明,快速凝固会引起合金组织中的位错以及层错等缺陷增多^[15],从而导致热处理过程中组织更易向稳定态转变,即片层组织分解的驱动力增加,引起片层组织的“瑞利”分解会优先在 α_2 片层组织中的缺陷处产生,最终组织中会有这种条状的 α_2 相或颗粒状的 α_2 相存在。

退火温度提高到 995 °C, α_2 相的 X 射线衍射峰较 932 °C 时增加不大,即 932 °C 退火后 α_2 相体积分数不变, α_2 相趋于稳定态。同时在 Ti-48Al-4Cr 合金的 X 射线衍射分析中发现了 B2 峰,即快速凝固 Ti-48Al-4Cr 合金中的 B2 相在退火温度低于 995 °C 时处于稳定状态,且体积分数低于 X 射线所能检测到的水平。能谱分析测得快速凝固使得在 Cr 元素在 γ 相中的固溶度约为 3.6%,较热处理前有所降低,但仍远高于在常规凝固条件下的水平。主要是由于退火温度达到 995 °C 后,过饱和的 Cr 元素将引起原有的 B2 相长大以及新的 B2 相析出引起的。

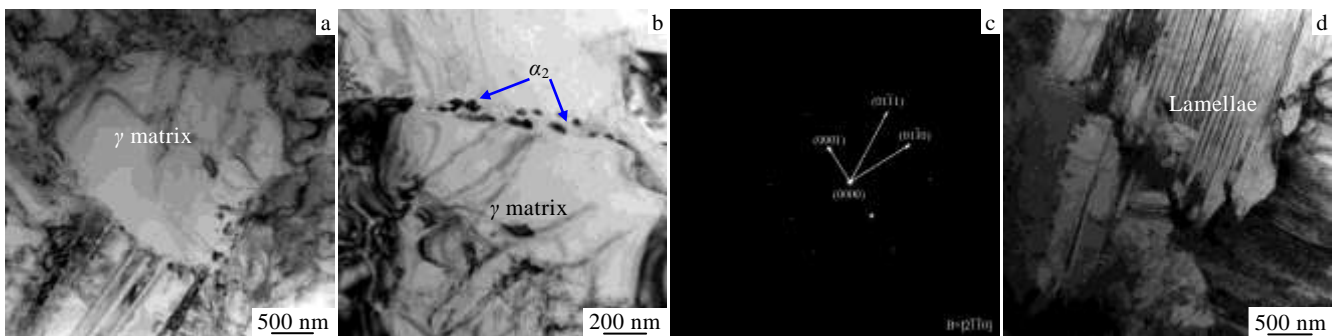


图 4 快速凝固 Ti-48Al-4Cr 合金经 723 °C/1 h 退火后的透射电镜组织

Fig.4 TEM images of rapidly solidified Ti-48Al-4Cr alloy annealed at 723 °C/1 h: (a, b) γ matrix with α_2 particles embedded, (c) SAED pattern of the α_2 particles, and (d) lamellar structures

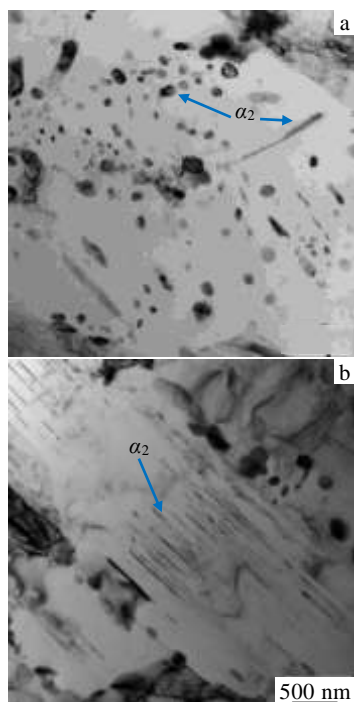


图 5 快速凝固 Ti-48Al-4Cr 合金 932 °C/1 h 退火后的透射电镜组织

Fig.5 TEM images of rapidly solidified Ti-48Al-4Cr alloy annealed at 932 °C/1 h: (a) α_2 particles and (b) lamellar structure

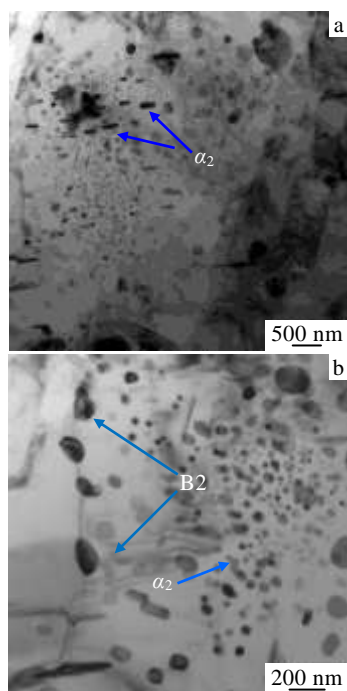


图 6 快速凝固 Ti-48Al-4Cr 合金 995 °C/1 h 退火后 TEM 组织

Fig.6 TEM images of rapidly solidified Ti-48Al-4Cr alloy annealed at 995 °C/1 h: (a) rod shaped α_2 particles and (b) α_2 particles at the grain boundary and B2 phase

3 结 论

1) 快速凝固 Ti-48Al-4Cr 合金基体主要由等轴 γ 相组成，基体中有少量的 α_2 相、B2 相颗粒以及片层组织存在。

2) 快速凝固 Ti-48Al-4Cr 合金在 723 °C 保温 1 h 后，亚稳的 α_2 相颗粒失稳，但片层组织仍然比较稳定。

3) 热处理温度升高至 932 °C 时，片层组织中的 α_2 相以“瑞利”分解的方式开始失稳，分解后形成大量短杆状或者颗粒状的 α_2 相。

4) 温度提高到 995 °C 以后，基体中颗粒状的 α_2 相体积分数进一步提高，基体中已较难发现片层组织存在，但存在着排列方向相同的棒状或短杆状 α_2 相。同时新的 B2 相在 995 °C 时效后在等轴 γ 相晶界开始析出。

参考文献 References

[1] Schwaighofer E, Clemens H, Mayer S *et al. Intermetallics*[J], 2014, 44: 128

[2] Zhu Dongdong, Wang Hongwei, Qi Jiqu *et al. Materials Science and Technology*[J], 2012, 28(12): 1385

[3] Qin Gaowu(秦高梧), Hao Shiming(郝士明). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 1995, 24(2): 1

[4] Ramanujan R V. *International Materials Review*[J], 2000, 45: 217

[5] Cao Guoxin(曹国鑫), Lin Jianguo(林建国), Sun Zhipeng(孙志鹏) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2000, 29(3): 172

[6] Wang Hongwei(王宏伟), Zhu Dongdong(朱冬冬), Zou Chunming(邹鹑鸣) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(1): 42

[7] Gomes F, Barbosa J, Ribeiro C *et al. Intermetallics*[J], 2008, 16: 1292

[8] Qu H P, Wang H M. *Materials Science and Engineering A*[J], 2007, 466(1-2): 187

[9] Baster D, Takasaki A, Kuroda C *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2013, 580: 238

[10] Nayak S, Pabi S, Kim D *et al. Intermetallics*[J], 2010, 18: 487

[11] Liu Z, Chai L, Chen Y *et al. Intermetallics*[J], 2011, 19: 160

[12] Vujic D, Li Z, Whang S *et al. Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 1988, 19(10): 2445

[13] Zhu D, Duo D, Ni C *et al. Materials Characterization*[J], 2015, 99: 243

- [14] Mccullough C, Valencia J, Mateos H *et al.* *Acta Metall*[J], 1989, 37(5): 1321
Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)[J], 2004, 33(8): 835
- [15] Xu Jinfeng(徐锦锋), Zhai Qiuya(翟秋亚). *Rare Metal*

Effect of Heat Treatment on Microstructures Evolution of Rapidly Solidified Ti-48Al-4Cr Alloy

Zhu Dongdong^{1,2}, Dong Duo^{1,2}, Zhou Zhaozhong¹, Ni Chengyuan¹, Zhang Yuanxiang¹, Wang Hongwei², Wei Zunjie²

(1. Quzhou University, Quzhou 324000, China)

(2. Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

Abstract: The effect of heat treatment on microstructure of Ti-48Al-4Cr (at%) alloy rapidly solidified at the wheel speed of 10 m/s was investigated by the single roller melt-spinning technique. The results indicate that after rapid solidification, the microstructures mainly consist of equiaxed γ phase, and a few volume fraction of α_2 , B2 phase particles and lamellar structures exist in the γ phase matrix. After heat treatment at 723 °C/1 h, α_2 particles become unstable, but the lamellar structure is still stable. Annealing at 932 °C for 1 h, the α_2 plate in lamellar structures becomes unstable. The α_2 plate in the lamellar structures is subdivided into rod-shaped α_2 phase and α_2 particles. Annealing at 995 °C/1 h, lamellar structures of large volume fraction are dissolved; however, rod shaped α_2 phase still exists. B2 phase is precipitated at the grain boundary.

Key words: rapid solidification; heat treatment; TiAl intermetallics

Corresponding author: Dong Duo, Master, School of Mechanical Engineering, Quzhou University, Quzhou 324000, P. R. China, Tel: 0086-570-8026634, E-mail: dongduohit@163.com