

冷却速度对快速凝固 Ti-48Al-4Cr 合金组织转变规律及力学性能

朱冬冬^{1,2}, 董多^{1,2}, 周兆忠¹, 倪成员¹, 贺庆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: 采用单辊旋转快速凝固设备制备了不同辊速条件下的 Ti-48Al-4Cr(原子分数, %)薄带, 研究冷却速度对快速凝固 Ti-48Al-4Cr 合金的组织及力学性能变化规律。结果表明, 快速凝固 Ti-48Al-4Cr 合金凝固在辊速为 10 和 20 m/s 时, 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; 辊速进一步增加至 30 m/s 时, 基体转变为 α_2 相, 片层组织消失。快速凝固 Ti-48Al-4Cr 纳米硬度随着冷却速度的增加而增加, 纳米硬度由常规凝固时的 5.04 ± 0.09 GPa 增加至辊速为 30 m/s 时的 10.48 ± 0.13 GPa。该结果为研究 TiAl 合金组织转变, 减少 TiAl 合金偏析, 提高其力学性能提供了基础。

关键词: 快速凝固; 组织; 钛铝金属间化合物

中图分类号: TG146.2+3

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2016)07-1745-04

TiAl 金属间化合物不仅具有优良的高温力学性能、较低的密度和良好的抗氧化性能^[1,2], 在一定的应力和温度范围可替换较重的高温合金, 大幅提高推重比和燃油效率, 而成为目前世界上研究得最为热门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, 是限制其应用的主要瓶颈, 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、少偏析的显微组织, 提高其室温塑性^[6-8]。

快速凝固, 通过对合金熔体的快速冷却可以形成极大的过冷度并大大增加生长速度, 使合金的初生相发生改变并细化合金组织^[9,10]; 同时还可以大幅抑制合金元素的偏析, 形成新的亚稳相^[11-13], 并提高 TiAl 金属间化合物的性能, 但目前快速凝固对 TiAl 金属间化合物变化规律的研究主要是固定冷速来研究快速凝固同常规凝固之间的组织差别^[14,15], 而忽略了采用不同冷速的快速凝固也会对合金最终获得的凝固组织产生较大影响, 因此研究不同冷速的快速凝固 Ti-48Al-4Cr 合金组织转变规律, 对探索快速凝固规律, 降低 TiAl 合金偏析有着重要的意义。

1 实验

以 0 级海绵钛和纯度 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 $\Phi 8$ mm×10 mm 圆柱试样, 再用 5%HF 清洗, 打磨表面氧化物后, 将圆柱试样装入底部开有 $\Phi 1$ mm 喷嘴的石英试管中, 将石英管放入带有真空罩的铜辊顶部, 试样位置处于感应线圈的中下部后, 再用分子泵将炉内真空抽至 5×10^{-3} Pa, 加热感应线圈使得试样逐渐熔化, 待其完全熔化后在一定压力的高纯氩气作用下, 石英管内的熔融金属克服表面张力射向高速旋转的铜辊轮上, 形成金属液熔池, 铜辊依靠粘性切应力的作用, 从合金熔潭中拉出 TiAl 合金薄带, 本实验通过控制单辊旋转快速凝固设备的铜辊旋转速度来获得不同冷却速度下的 Ti-48Al-4Cr 快速凝固薄带。

合金物相分析采用日本理学 D/max-RB X 射线衍射仪, 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技术制备而成, 电解抛光液配方为: 34% 正丁醇, 6% 高氯酸, 60% 甲醇。合金的显微硬度用 Nano Indenter XP 纳米硬度仪进行测定。

2 结果与讨论

2.1 冷却速度对 Ti-48Al-4Cr 合金相影响

图 1 为常规凝固以及不同辊速条件下快速凝固 Ti-48Al-4Cr 合金的 XRD 图谱。由图可以看出, 合金

收稿日期: 2015-07-30

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51501100); 衢州市科技计划项目 (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

在常规条件下凝固时有明显的 B2 相衍射峰存在。经快速凝固条件后，B2 相衍射峰均消失，即经过快速凝固后 B2 相消失或者 B2 相含量极低，这主要是由于快速凝固条件极大增加了 Cr 元素在 Ti-48Al 基合金中的固溶度，这与作者之前的研究规律类似^[16]。从图中还可以观察到 α_2 相体积分数呈逐渐增加的趋势，在辊速为 30 m/s 时， α_2 相已代替 γ 相成为基体。

2.2 冷却速度对快速凝固 Ti-48Al-4Cr 合金组织的影响

图 2 为 Ti-48Al-4Cr 合金在常规凝固以及不同辊速的快速凝固条件下的 SEM 照片。由图可以观察到，常规凝固时，Cr 元素主要存在于 B2 相中，分布在晶界处及片层组织内部，分布于片层组织内部的 B2 相主要以平行于片层组织方向排列。经快速凝固后，Ti-48Al-4Cr 合金晶粒尺寸随冷却速度的增大而减小。在放大 5000 倍的扫描组织照片中还观察到，经快速凝固后，B2 相呈细小的颗粒状弥散析出，且随着冷却速度的增大 B2 相尺寸亦呈逐渐减小的趋势。

为进一步分析冷却速度对 Ti-48Al-4Cr 合金的组织演化规律，分别对 3 种不同辊速条件下的快速凝固 Ti-48Al-4Cr 合金进行了透射电镜分析。

图 3 是辊速为 10 m/s 时的透射电镜组织形貌，其主要由等轴的 γ 相和颗粒状的 α_2 相颗粒组成，对基体进行 SAED 分析如图 3b 所示，证实基体为 γ 相，此外在其组织中还可以观察到片层组织和不同位向的黑色 B2 相颗粒存在，如图 3c 所示。

当辊速提高至 20 m/s 时，其组织与辊速为 10 m/s 时类似，如图 4a 所示，对基体进行 SAED 分析如图 4b 所示，证实基体为 γ 相， γ 相中存在着颗粒状的 B2 相和 α_2 相颗粒。辊速为 20 m/s 时，透射电镜组织中仍有片层组织存在，如图 4c 所示。

图 5 为当辊速达到 30 m/s 时所获得的 Ti-48Al-4Cr 合金的透射电子显微组织。由图可以看出当合金的冷

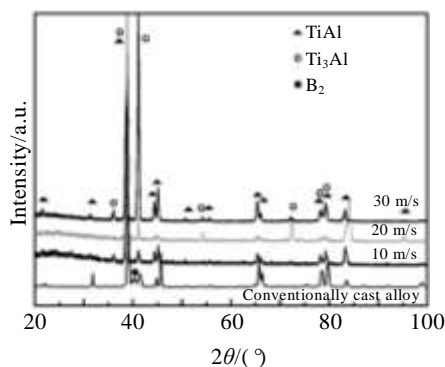


图 1 不同冷却速度条件下的 Ti-48Al-4Cr 合金 XRD 图谱
Fig.1 XRD patterns of Ti-48Al-4Cr alloy solidified at different wheel speeds

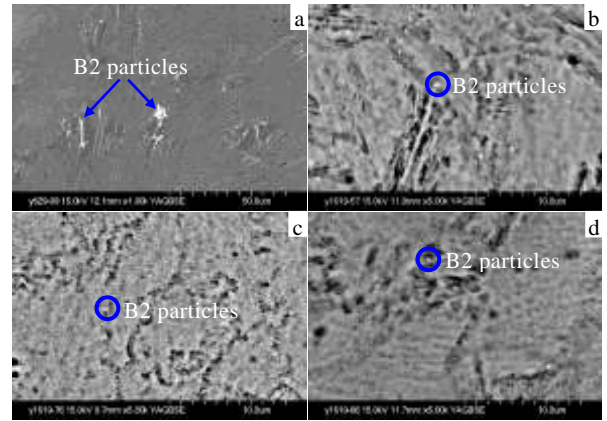


图 2 常规凝固以及不同辊速条件下 Ti-48Al-4Cr 合金显微组织
Fig.2 BSE images of Ti-48Al-4Cr alloy at various wheel speeds: (a) conventionally cast alloys, (b) 10 m/s, (c) 20 m/s, and (d) 30 m/s

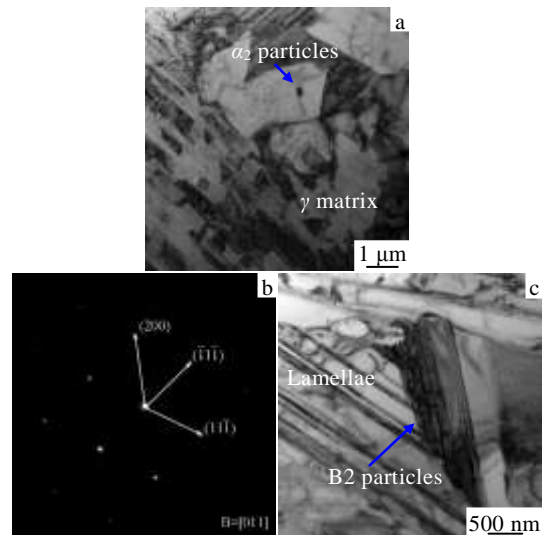


图 3 Ti-48Al-4Cr 合金快速凝固后的透射电镜显微组织
Fig.3 TEM images of rapidly solidified Ti-48Al-4Cr alloy ribbon: (a) γ phase matrix with α_2 phase embedded, (b) SAED of γ phase, and (c) lamellae with B2 phase particles embedded

却速度进一步提高后，其最终凝固组织仍为等轴晶，对等轴晶基体进行透射电子衍射分析发现，辊速增加至 30 m/s 时，Ti-48Al-4Cr 合金的基体由 γ 相转变为 α_2 相。在等轴晶的晶界处以及晶粒内部都存在颗粒析出相，经选区电子衍射斑点分析确定该析出相为 B2 相。

通过以上对不同辊速条件下 Ti-48Al-4Cr 合金的显微组织分析可知，在辊速为 10 和 20 m/s 时，Ti-48Al-4Cr 合金的最终凝固组织均是以等轴的 γ 相为基体，且组织中有片层组织存在，当辊速增加到 30 m/s 时，在其最终凝固组织中并未发现片层组织的存在，这主要

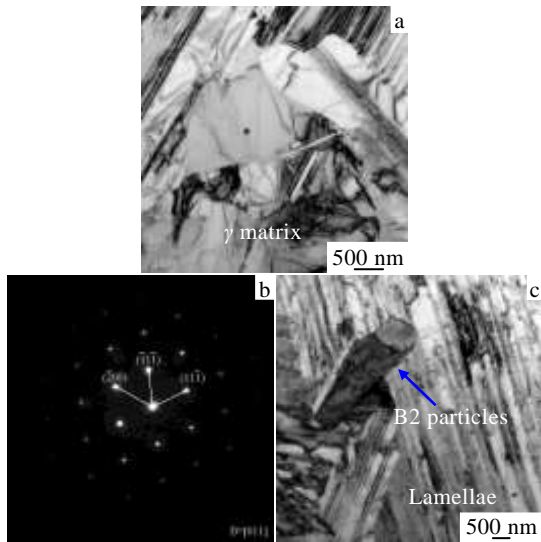


图 4 辊速为 20 m/s 条件下凝固 Ti-48Al-4Cr 合金透射电镜组织
Fig.4 TEM images of rapidly solidified Ti-48Al-4Cr alloy with the wheel speed of 20 m/s: (a) γ matrix with B2 particles embedded, (b) SAED of γ phase, and (c) lamellar structures with B2 phase embedded

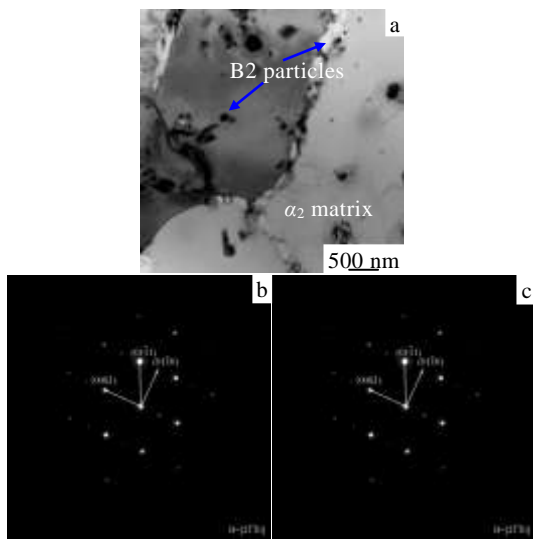


图 5 Ti-48Al-4Cr 合金在辊速为 30 m/s 条件下快速凝固后的透射电镜组织
Fig.5 Microstructures of rapidly solidified Ti-48Al-4Cr alloy at the wheel speed of 30 m/s: (a) B2 particles embedded in the α_2 matrix, (b) SAED pattern of α_2 phase, and (c) SAED pattern of the matrix

是 Cr 元素可使 α 相向 γ 相转变的温度进一步降低^[17], 转变更难发生, 同时冷却速度的增加有利于 α 相向 α_2 相有序化转变, 而 Ti-48Al-4Cr 凝固过程中有序化转变一旦发生, 则片层组织几乎不可能形成。同时 Ti-48Al-4Cr 合金在辊速为 30 m/s 条件下凝固时在等

轴 α_2 相晶界处仍发现了少量 B2 相存在, 对其基体进行能谱分析发现, Cr 元素含量约为 3.70%, 略低于 4%, 因而晶界处会富 Cr 元素, 有利于 B2 相的形成。

2.3 冷却速度对快速凝固 Ti-48Al-4Cr 合金力学性能影响

因为冷却速度的变化引起 Ti-48Al-4Cr 合金基体发生变化, 因此在研究其纳米硬度时, 在常规凝固条件以及辊速为 10、20 m/s 的情况下均选择 γ 相, 在辊速为 30 m/s 条件下选择 α_2 相基体进行研究。不同辊速条件下所获得 Ti-48Al-4Cr 等轴晶的纳米硬度随着位移变化的曲线如图 6 所示, 并获得相应的硬度值如表 1 所示。

可以看出, 从常规凝固到辊速为 10 m/s 快速凝固条件时合金的硬度值增加较大, 约为 3.16 GPa, 进一步增加冷却速度硬度值增加幅度有所降低。这主要是由快速凝固引起的细晶强化以及基体中会有呈颗粒状存在的 B2 相引起弥散强化共同引起的。对辊速为 30 m/s 时的快速凝固组织进行能谱分析发现, 基体中 Cr 元素含量约为 3.70%, 即快速凝固会引起 Cr 元素在基体中的固溶度增加引起固溶强化效果; 另外, 在辊速为 30 m/s 的条件下, Ti-48Al-4Cr 合金的基体由较低辊速条件下的 γ 相转变为 α_2 相, 有研究表明 α_2 相的硬度要高于 γ 相^[18], 因而 30 m/s 条件下的纳米硬度会进一步提高。

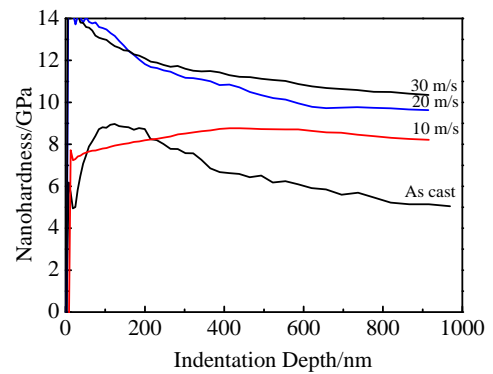


图 6 Ti-48Al-4Cr 合金常规凝固条件下的 γ 相以及快速凝固条件下基体的硬度随压入深度的变化曲线

Fig.6 Nanohardness-depth curves of the γ phase of the as-cast Ti-48Al-4Cr alloy and the matrix of rapidly solidified Ti-48Al-4Cr alloy

表 1 Ti-48Al-4Cr 合金铸态 γ 相硬度及不同辊速下的基体硬度
Table 1 Average nanohardness of the γ phase of the as-cast Ti-48Al-4Cr alloy and the matrix of rapidly solidified Ti-48Al-4Cr alloy with 10, 20, 30 m/s

Wheel speed/m s ⁻¹	Nanohardness/GPa
As cast	5.04±0.09
10	8.2±0.16
20	9.62±0.10
30	10.48±0.13

3 结 论

1) 冷却速度的增大使得快速凝固 Ti-48Al-4Cr 合金的基体发生转变, 在辊速为 10 和 20 m/s 时, 基体组织为 γ 相, 基体中有片层组织, B2 相以及 α_2 颗粒存在, 辊速增至 30 m/s 后, 基体转变为 α_2 相, 片层组织消失。B2 相颗粒尺寸随着冷却速度的增大而减小。

2) 冷却速度增大引起的 Ti-48Al-4Cr 合金的细晶强化、固溶强化以及基体发生变化等的综合作用, 使其纳米硬度由常规凝固时的 5.04 ± 0.09 GPa 增加至辊速为 30 m/s 时的 10.48 ± 0.13 GPa。

参考文献 References

- [1] Schwaighofer E, Clemens H, Mayer S *et al. Intermetallics*[J], 2014, 44: 128
- [2] Liu Aihui(刘爱辉), Li Bangsheng(李邦盛), Nan Hai(南海) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2008, 37(6): 956
- [3] Zhu Dongdong *et al. Materials Science and Technology*[J], 2012, 28(12): 1385
- [4] Ramanujan R V. *International Materials Review*[J], 2000, 45: 217
- [5] Zhu Chunlei(朱春雷), Zhang Xiwen(张熹雯), Li Sheng(李胜) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2014, 43(9): 2124
- [6] Wang Hongwei(王宏伟), Zhu Dongdong(朱冬冬), Zou Chunming(邹鹤鸣) *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 S *et al. Intermetallics*[J], 2008, 16(11):1292
- [8] Fan Jianglei, Liu J, Tian S *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2015, 650: 8
- [9] Baster D, Takasaki A, Kuroda C *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2013, 580(S1): S238
- [10] Wang Haifeng, Galenko P K, Zhang X *et al. Acta Materialia* [J], 2015, 90(6): 282
- [11] Kundin J, Mushongera L, Emmerich H *et al. Acta Materialia* [J], 2015, 95: 343
- [12] Kenel C, Leinenbach C. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2015, 637: 242
- [13] Castellero A, Kang D H, Jung I H *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2012, 536(38): S148
- [14] Mccullough C, Valencia J J, Levi C G *et al. Acta Metall*[J], 1989, 37(5): 1321
- [15] Chai Lihua(柴丽华), Chen Yuyong(陈玉勇), Liu Zhiguang(刘志光) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40(11): 1976
- [16] Zhu D D, Dong D, Ni C *et al. Materials Characterization*[J], 2015, 99: 243
- [17] Huang S C, Hall E L, Huang S C *et al. Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 1991, 22(11): 2619
- [18] Kempf M, Gökten M, Vehoff H *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2002, s 329-331(329):184

Effect of Cooling Rates on Microstructures Evolution and Nanohardness of Rapidly Solidified Ti-48Al-4Cr Alloy

Zhu Dongdong^{1,2}, Dong Duo^{1,2}, Zhou Zhaozhong¹, Ni Chengyuan¹, He Qing¹, Wang Hongwei², Wei Zunjie²

(1. Quzhou University, Quzhou 324000, China)

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

Abstract: The effect of cooling rates on microstructure of Ti-48Al-4Cr (at%) alloy rapidly solidified at different wheel speeds were experimentally investigated by the single roller melt-spinning technique. The results indicate that after rapid solidification at the wheel speed of 10 and 20 m/s, the microstructures mainly consist of equiaxed γ phase, a few volume fraction of α_2 , B2 phase particles and lamellar structures in the γ phase matrix. At the wheel speed of 30 m/s, the matrix changes to α_2 phase and the lamellar structures disappear. The nanohardness increases with the cooling rate increasing. It enhances from 4.98 ± 0.10 GPa under normal pressure to 7.48 ± 0.16 GPa under 4 GPa. The nanohardness increases from 5.04 ± 0.09 GPa of conventional cast Ti-48Al alloy to 10.48 ± 0.13 GPa of rapidly solidified Ti-48Al-4Cr alloy with the wheel speed of 30 m/s. This research has provided the basis of further study on the microstructures, reducing the segregation and enhancing the mechanical properties of TiAl alloy.

Key words: rapid solidification; microstructures; 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