

## 生长速度对定向凝固 Ti-46Al-8Nb 合金 微观组织及其硬度的影响

刘国怀, 张 元, 李新中, 陈瑞润, 苏延庆, 郭景杰, 傅恒志

(哈尔滨工业大学 材料科学与工程学院, 哈尔滨 150001)

**摘 要:** 在一定的温度梯度下, 采用 Bridgman 定向凝固炉对 Ti-46Al-8Nb 合金进行不同抽拉速度(3~70  $\mu\text{m/s}$ )的定向凝固实验。研究定向凝固过程中的相变过程、微观组织以及微观偏析情况, 并测量枝晶间距  $\lambda$ 、层片间距  $\lambda_L$  和维氏硬度  $H_V$  随凝固条件的变化规律。结果表明: 在生长速度范围内, 初生相为  $\beta$  相, 凝固过程中发生包晶反应, 最终得到  $\alpha_2/\gamma$  层片结构和 B2 相的组织。包晶反应导致较大的偏析, 其中 Al 在枝晶间富集而 Nb 在枝晶心部富集。另外, 随着生长速度的增加, 枝晶间距以及层片间距逐渐减小, 并且分别遵从  $\lambda=719.88v^{-0.21}$  和  $\lambda_L=2.86v^{-0.25}$  关系。而其维氏硬度随着生长速度的增加而增加, 这是由于高的生长速度对应较大的过冷度, 使层片组织细化, 硬度值升高, 其线性拟合函数式为  $H_V=300.2v^{0.08}$ 。并将所得数据与先前的实验结果进行对比和分析。

**关键词:** 钛铝合金; 定向凝固; 微观组织; 层片结构; 硬度

**中图分类号:** TG146.23 TG249.9

**文献标志码:** A

## Effect of growth rate on microstructures and hardness in directionally solidified Ti-46Al-8Nb alloy

LIU Guo-huai, ZHANG Yuan, LI Xin-zhong, CHEN Rui-run, SU Yan-qing, GUO Jing-jie, FU Heng-zhi

(School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

**Abstract:** Ti-46Al-8Nb alloy was studied in directional solidification experiments at different growth rates (3–70  $\mu\text{m/s}$ ) using a Bridgman type directional solidification furnace at a constant temperature gradient. The phase transition, microstructure and microsegregation were investigated during the directional solidification, and the evolution of cellular spacing ( $\lambda$ ), lamellar spacing ( $\lambda_L$ ) and Vickers hardness with the growth rate were measured. The results show that, at the selected growth rates the growth of primary  $\beta$  phase accompanied with the peritectic reaction is observed, and the final microstructure is composed of  $\alpha_2/\gamma$  lamellar structure and B2 phase. The peritectic reaction leads to the distribution of solute inhomogeneous severely, in which Al is rich in the interdendritic region and Nb is rich in the core of the dendrite. Additionally it is obtained that the cellular spacing and the lamellar spacing decreased with the increase of the growth rate in the selected growth rates according to the relationship of  $\lambda=719.88v^{-0.21}$  and  $\lambda_L=2.86v^{-0.25}$ , respectively. While the values of Vickers hardness  $H_V$  increase with the increase of the growth rate according to the relationship of  $H_V=300.2v^{0.08}$ , which could be attributed to the fined lamellar structure due to the high undercooling. The results obtained above were compared with the previous results in this work.

**Key words:** TiAl-based alloy; directional solidification; microstructure; lamellar structure; hardness

TiAl 基合金具有低密度、高的弹性模量以及良好的抗蠕变性能等优点, 作为高温结构材料而受到广泛

的关注<sup>[1-5]</sup>。在其众多组织中, 由 TiAl 和 Ti<sub>3</sub>Al 组成的全片层组织具有较高的室温韧性和高温强度的综合性

能。但由于其室温塑性低, 高温强度较差, 以及在 800 °C 以上抗氧化性不足而限制了其在工程上的应用。目前, 主要是通过控制微观组织细化晶粒以及添加合金元素来提高机械性能<sup>[6-8]</sup>。近些年大量的研究主要集中在通过应用籽晶法定向凝固在柱状晶中制备平行于生长方向的层片组织, 从而实现其较好的强度、塑性以及断裂韧性的综合性能。此外, 大量的研究还集中在 TiAl 基合金的合金化过程, 合金化元素 W、Ta、Nb 和 Si 等的添加能提高其机械性能从而促进工程化应用<sup>[9-10]</sup>。其中, 合金元素 Nb 的加入可以显著提高 TiAl 合金的抗高温能力, 提高层片结构稳定性和抗氧化性<sup>[11-12]</sup>。在欧盟重点发展计划中, Ti-46Al-8Nb 合金因其轻质以及高温抗蠕变性能, 被认为是一种航空发动机和燃气动力部件的先进材料<sup>[13]</sup>。但是, Nb 为  $\beta$  相稳定化元素, Nb 的富集会促使  $\beta$  相在低温下保持稳定, 以 B2 相形式存在。而 B2 相的存在严重的影响合金的机械性能<sup>[14-15]</sup>。因此, 研究定向凝固 Ti-46Al-8Nb 合金中的组织结构, 微观偏析情况及其对力学性能的影响有利于其进一步的工业化应用。

在一定的凝固条件下, 定向凝固技术是研究合金凝固行为的合理方法。凝固条件对定向凝固合金微观结构和力学性能有较大的影响。微观结构参数(枝晶间距和层片间距)是表征 TiAl 基合金力学性能的重要特征<sup>[16-17]</sup>。另外, LAPIN 等<sup>[18]</sup>研究表明: 在定向凝固 TiAl 基合金中, 硬度和屈服应力之间存在线性关系, 使得力学性能可以通过维氏硬度进行预测。相似的线性关系同样发生在锻造 Ti-45.3Al-2.1Cr-2Nb 合金中<sup>[19]</sup>。因此, 微观结构参数和硬度能够表征定向凝固 TiAl 合金的力学性能, 从而有利于控制定向凝固 TiAl 合金的质量, 促进其工业化应用。

本文作者通过淬火定向凝固研究 Ti-46Al-8Nb 合金微观组织以及相组成规律, 并对其组织特征和硬度进行测量表征。首先, 在 3~70  $\mu\text{m/s}$  的生长速度范围内, 对该成分合金的初生相, 微观组织和微观偏析情况进行研究。其次, 研究生长速度对枝晶间距、层片间距以及硬度的影响, 对该合金的力学性能进行表征。

## 1 实验

通过经水冷铜坩真空感应炉熔铸得到实际成分为 Ti-46.3Al-7.6Nb (摩尔分数, %) 的母合金铸锭。采用电火花线切割技术切取直径为 3 mm, 高为 100 mm 的试样待用。采用高真空多功能 Bridgman-type 定向凝固炉制备试样, 其示意图如图 1 所示。在高纯氩气

的保护下, 将试样缓慢加热到 1 980 K, 保温 30 min, 进行不同抽拉速度下(3~70  $\mu\text{m/s}$ )的定向凝固实验, 抽拉 40 mm 后, 在 Ga-In-Sn 冷却液中快速淬火。将制备的试样进行切割和牙托粉镶嵌, 打磨后抛光, 通过金相显微镜以及扫描电镜分析微观组织。金相试样的腐蚀剂为: 10 mL  $\text{HNO}_3$ +10 mL  $\text{HF}$ +100 mL  $\text{H}_2\text{O}$ 。

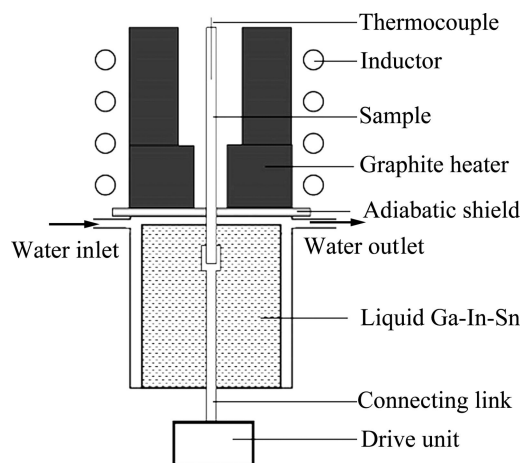


图 1 高真空多功能 Bridgman-type 定向凝固炉示意图

Fig.1 Schematic diagram of Bridgman-type directional solidification furnace

图 2 所示为固/液界面处糊状区横截面的枝晶形态以及相应的稳态区内的层片结构。采用 Olympus-GX-71 倒置式科研级金相显微镜自带的 Olycia-m3 专业软件测量一次枝晶间距。为了保证数据的精准, 应用三角法和面积法在试样的横截面上测量一次枝晶间距的。在稳态生长区分别在横/纵截面采用截线法测量层片间距。在 HVS-1000 型电子显示维氏硬度仪上测量维氏硬度, 载荷为 0.98 N, 保持时间为 10 s, 每个试样至少测量 15 次取平均值。

## 2 结果与讨论

### 2.1 定向凝固微观组织

如图 3 所示为 TiAl-8Nb 合金的相图<sup>[13]</sup>, 由相图可知, 对应的 Ti-46Al-8Nb 合金的凝固过程为完全  $\beta$  相凝固, 最终得到  $\alpha_2/\gamma$  层片结构和 B2 的微观组织。如图 4 所示为定向凝固试样在抽拉速度为 5  $\mu\text{m/s}$  时糊状区以及稳态区内的典型微观组织。在实际的定向凝固实验中, 凝固过程中发生  $L+\beta\rightarrow\alpha$  的包晶反应, 最终得到  $\alpha_2/\gamma$  层片结构和 B2 相的微观组织, 这是由于凝固条件的变化造成该成分合金的非平衡凝固。在凝固过程中, 包晶  $\alpha$  相包裹初生  $\beta$  相, 包晶  $\alpha$  相长大而初

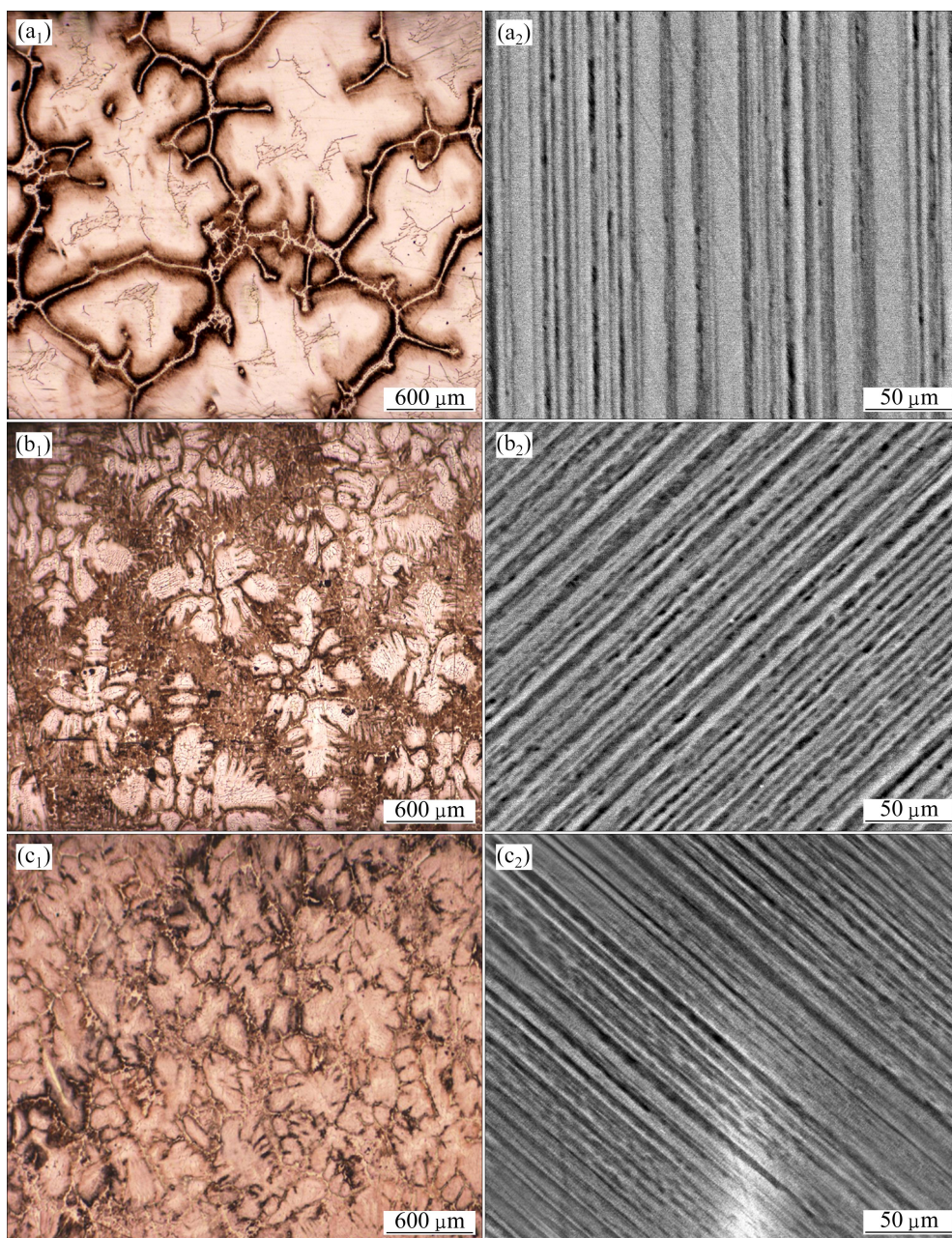


图2 不同速度下糊状区横截面的金相组织照片和相应稳态区内层片结构的BSE像

**Fig.2** Metallographs ( $a_1$ ,  $b_1$ ,  $c_1$ ) of cross section in mushy zone and BSE images ( $a_2$ ,  $b_2$ ,  $c_2$ ) of lamellar structure in final microstructure at different growth rates: ( $a_1$ ,  $a_2$ )  $v=5 \mu\text{m/s}$ ; ( $b_1$ ,  $b_2$ )  $v=30 \mu\text{m/s}$ ; ( $c_1$ ,  $c_2$ )  $v=70 \mu\text{m/s}$

生 $\beta$ 相逐渐被消耗,如图4(a)所示。最终组织由 $\alpha_2/\gamma$ 层片组织和B2相组成,如图4(b)所示,其中灰色的 $\alpha_2/\gamma$ 层片结构是由 $\alpha \rightarrow \alpha_2 + \gamma$ 转变过程中形成,受初生 $\beta$ 相的影响与生长方向呈 $45^\circ$ 夹角。另外,由于Nb为 $\beta$ 相稳定化元素,因此在枝晶心部存在白亮的Nb的富集区。Nb的富集会促进 $\beta$ 相在室温下保持稳定而析出B2相,该B2相主要是在 $\beta \rightarrow \alpha$ 的转变过程中形成,并集中在枝晶心部。另外,枝晶间存在深色的Al的富集区<sup>[20]</sup>。

## 2.2 生长速度对枝晶间距的影响

通过对固/液界面胞枝晶间距的测量统计,获得胞枝晶间距与生长速度的关系。图5所示为固液界面处胞枝晶间距随生长速度变化曲线。在生长速度范围内,随着生长速度的增加,枝晶间距随着生长速度的增加而逐渐下降。对该过程的枝晶间距 $\lambda$ 随生长速度 $v$ 的变化规律进行线性回归分析获得二者之间的关系为:

$$\lambda = 719.88v^{-0.21} \quad (1)$$



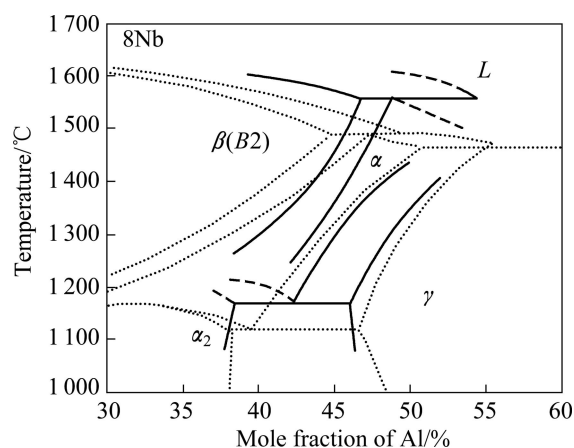


图 3 Nb 含量为 8 % (摩尔分数) 时 TiAlNb 合金相图<sup>[13]</sup>

Fig.3 Phase diagram of Ti-Al-Nb ternary system at 8%Nb (mole fraction)

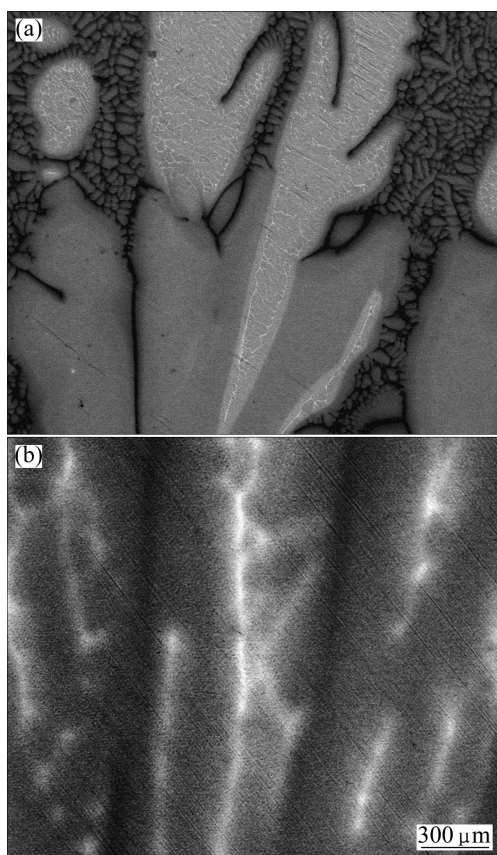


图 4 生长速度为 5  $\mu\text{m/s}$  时定向凝固 Ti-46Al-8Nb 合金典型微观组织 BSE 照片

Fig.4 BSE micrographs of the typical microstructure in directionally solidified Ti-46Al-8Nb alloy at growth rate of 5  $\mu\text{m/s}$

方程中得到的指数系数 0.21 近于 KURZ 和 FISHER<sup>[21]</sup>所计算的枝晶间距模型系数 0.25 和 LAPIN

等<sup>[18]</sup>在 Ti-46Al-0.5W-0.5Si 合金中得到的枝晶间距系数 0.24。但是低于樊江磊等分别在 Ti-49Al<sup>[22]</sup>和 Ti-46Al-0.5W-0.5Si<sup>[16]</sup>中得到的系数(分别为 0.31 和 0.47)。系数值的差异是由成分以及凝固条件不同而引起的。

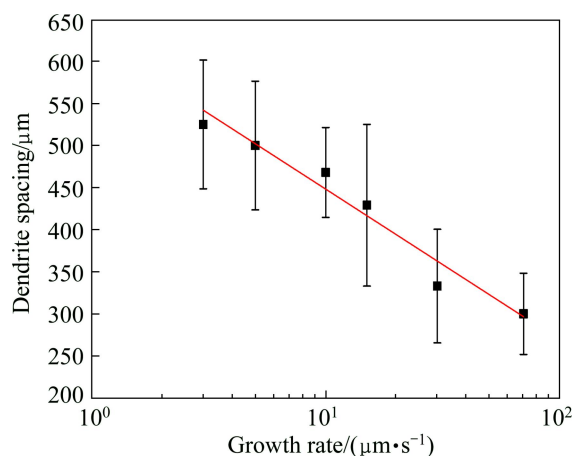


图 5 定向凝固 Ti-46Al-8Nb 合金胞晶间距随生长速度的变化规律

Fig.5 Evolution of cellular spacing with growth rate in directionally solidified Ti-46Al-8Nb alloy

### 2.3 生长速度对层片间距的影响

通过对稳态区横纵界面层片间距的测量统计, 获得枝晶间距与生长速度的关系。图 6 所示为固液界面处层片间距随生长速度变化曲线。

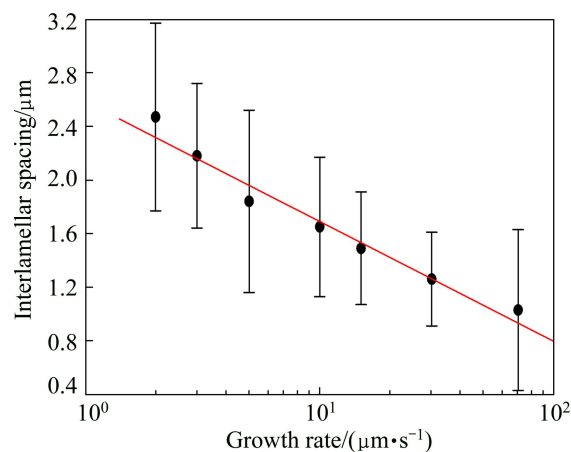


图 6 定向凝固 Ti-46Al-8Nb 合金层片间距随生长速度的变化规律

Fig.6 Evolution of lamellar spacing with growth rate in directionally solidified Ti-46Al-8Nb alloy

可以看出, 在生长速度范围内, 随着生长速度的增加, 层片间距随着生长速度的增加而逐渐下降。这

是由于生长速度的增加引起较大的过冷,使得层片结构细化。对该过程的层片间距 $\lambda_L$ 随生长速度 $v$ 变化规律进行线性回归分析获得二者之间的关系为

$$\lambda_L = 2.86v^{-0.25} \quad (2)$$

方程中得到的指数系数 0.25 与 LAPIN 等<sup>[18]</sup>在定向凝固 Ti-46Al-2W-0.5Si 合金得到的层片间距系数值相一致,而小于 FAN 等<sup>[16]</sup>在定向凝固 Ti-46Al-0.5W-0.5Si 合金中得到的系数 0.41。

## 2.4 生长速度对硬度的影响

硬度表征金属材料的软硬程度,其中维氏硬度表征金属的应变硬化能力和对塑性变形抗力。其间接的显示材料的加工性能。另外,LAPIN 等<sup>[18]</sup>和 DIMIDUK 等<sup>[19]</sup>分别对定向凝固 Ti-46Al-2W-0.5Si 合金和锻造 Ti-45.3Al-2.1Cr-2Nb 合金进行硬度测量,发现合金的屈服强度与硬度之间存在线性关系,因此,通过硬度的测量可以预测定向凝固试样的力学性能。

对于定向凝固材料,凝固参数的变化强烈影响微观组织,进而对力学性能有较大的影响。定向凝固 Ti-46Al-8Nb 合金最终组织中包含有 3 个不同硬度的合金相,分别为 $\alpha_2$ 相, $\gamma$ 相和 B2 相。因此,维氏硬度值的测量应该包括多个层片(低速下至少包括 6 个层片)。如图 6 所示为维氏硬度随生长速度的变化曲线,可以看出,随着生长速度的增加,冷却速度增加,从而使凝固组织中的晶粒尺寸减小、组织细化、硬度值增大。用线性回归分析获得的二者之间的关系为

$$H_V = 300.2v^{0.08} \quad (3)$$

定向凝固 Ti-46Al-8Nb 合金维氏硬度随生长速度

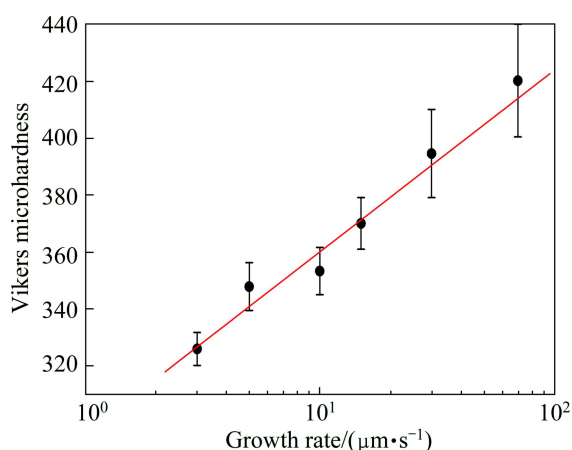


图 7 定向凝固 Ti-46Al-8Nb 合金硬度值随生长速度的变化规律

Fig.7 Evolution of Vickers hardness with growth rate in directionally solidified Ti-46Al-8Nb alloy

的变化指数为 0.08。与本课题组所获得的定向凝固 Ti-43Al-3Si 合金的硬度方程指数 0.1 较为接近<sup>[17]</sup>,而低于 LAPIN 等<sup>[18]</sup>在定向凝固 Ti-46Al-2W-0.5Si 合金中所得到的 0.14 和 FAN 等<sup>[16]</sup>在 Ti-46Al-0.5W-0.5Si 合金中得到的 0.15。这是由于 $\beta$ 型稳定化元素 Nb 的加入促进了 B2 相的析出,BCC 结构的 B2 相的硬度小于 $\alpha_2$ 相和 $\gamma$ 相的硬度,从而使该成分合金的硬度降低。

## 3 结论

1) 定向凝固 Ti-46Al-8Nb 合金在生长速度范围内,初生相为 $\beta$ 相,凝固过程中发生包晶反应,最终得到 $\alpha_2/\gamma$ 层片结构和 B2 相的微观组织。

2) 包晶反应的存在导致较大的偏析。Al 在枝晶间富集而 Nb 在枝晶心部富集。Nb 的富集促进 $\beta$ 相在低温下保持稳定形成 B2 相,该 B2 相主要由 $\beta \rightarrow \alpha$ 转变过程中形成而呈条带状分布在枝晶心部。

3) 定向凝固 Ti-46Al-8Nb 合金的枝晶间距和层片间距随着生长速度的增加而下降,维氏硬度随着生长速度的增加而增加。关系式如下: $\lambda = 719.88v^{-0.21}$ , $\lambda_L = 2.86v^{-0.25}$ , $H_V = 300.2v^{0.08}$ 。

## REFERENCES

- [1] LI Hui-zhong, LI Zhou, ZHANG Wei, WANG Yan, LIU Yong, WANG Hai-jun. High temperature deformability and microstructural evolution of Ti-47Al-2Cr-0.2Mo alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2010, 508(2): 359–363.
- [2] 郭建亭, 周兰章, 李谷松. 高温结构金属间化合物及其强韧化机理[J]. 中国有色金属学报, 2011, 21(1): 1–34.  
GUO Jian-ting, ZHOU lan-zhang, LI Gu-song. High temperature structural intermetallics and their strengthening-softening mechanisms[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2011, 21(1): 1–34.
- [3] 傅恒志, 郭景杰, 苏彦庆, 刘林, 徐达明, 李金山. TiAl 金属间化合物的定向凝固和晶体取向[J]. 中国有色金属学报, 2003, 13(4): 797–810.  
FU Heng-zhi, GUO Jing-jie, SU Yan-qing, LIU Lin, XU Da-ming, LI Jin-shan. Directional solidification and lamellar orientation control of TiAl intermetallics[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2003, 13(4): 797–810.
- [4] 罗文忠, 沈军, 李庆林, 满伟伟, 傅恒志. Ti-47Al 合金籽晶法定向凝固过程中的组织演化[J]. 金属学报, 2007, 43(9): 897–902.  
LUO Wen-zhong, SHEN Jun, LI Qing-lin, MAN Wei-wei, FU Heng-zhi. Microstructural evolution of Ti-47Al alloy during

- directional solidification by seeding method[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2007, 43(9): 897–902.
- [5] LIU Z C, LIN J P, LI S J, CHEN G L. Effects of Nb and Al on the microstructures and mechanical properties of high Nb containing TiAl base alloys[J]. *Intermetallics*, 2002, 10(7): 653–659.
- [6] DIMIDUK D M. Gamma titanium aluminide alloys—An assessment within the competition of aerospace structural materials [J]. *Materials Science and Engineering A*, 1999, 263: 291–288.
- [7] CLEMENS H, KESTLER H. Processing and applications of intermetallic  $\gamma$ -TiAl-based alloys [J]. *Advanced Engineering Materials*, 2000, 2(9): 551–570.
- [8] WU X. Review of alloy and process development of TiAl alloys [J]. *Intermetallics*, 2006, 14(10/11): 1114–1122.
- [9] 杨广宇, 刘咏, 王岩, 李建波, 唐蓓, 李慧中. 微量 B 和 Y 对铸造 Ti-Al-Nb-W 合金显微组织的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2011, 21(4): 777–783.
- YANG Guang-yu, LIU Yong, WANG Yan, LI Jian-bo, YANG Bei, LI Hui-zhong. Effects of trace B and Y elements on microstructures of cast Ti-Al-Nb-W alloy[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2011, 21(4): 777–783.
- [10] JARVIS D J, VOSS D. IMPRESS integrated project-An overview paper [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2005, 413/414: 583–591.
- [11] WOODWARD C, KAJIHARA S. Density of thermal vacancies in gamma-Ti-Al-M, M=Si, Cr, Nb, Mo, Ta or W [J]. *Acta Materialia*, 1999, 47(14): 3793–3798.
- [12] LI X Y, TANIGUCHI S, ZHU Y C, et al. Oxidation behavior of TiAl protected by Si+Nb combined ion implantation [J]. *Intermetallics*, 2001, 9(5): 443–449.
- [13] WITUSIEWICZ V T, BONDAR A A, HECHT U, VELIKANOVA T Y. The Al-B-Nb-Ti System. Iv. Experimental study and thermodynamic Re-evaluation of the binary Al-Nb and ternary Al-Nb-Ti systems[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 472: 133–161.
- [14] FUCHS G E. Effect of W additions to Ti-48Al-2Nb-2Cr alloys [J]. *Materials Science and Engineering A*, 1995, 192/193: 707–715.
- [15] RECINA V, KARLSSON B. High temperature low cycle fatigue properties of Ti-48Al-2Cr-2Nb gamma titanium aluminides cast in different dimensions [J]. *Scripta Materialia*, 2000, 43: 609–615.
- [16] FAN J L, LI X Z, SU Y Q, GUO J J, FU H Z. Dependency of microhardness on solidification processing parameters and microstructure characteristics in the directionally solidified Ti-46Al-0.5W-0.5Si alloy[J]. *Journal Alloys and Compounds*, 2010, 504: 60–64.
- [17] FAN J L, LI X Z, SU Y Q, GUO J J, FU H Z. The microstructure parameters and microhardness of directionally solidified Ti-43Al-3Si alloy[J]. *Journal Alloys and Compounds*, 2010, 506: 593–599.
- [18] LAPIN J, ONDRUS L, NAZMY M. Directional solidification of intermetallic Ti-46Al-2W-0.5Si alloy in alumina moulds [J]. *Intermetallics*, 2002, 10: 1019–1031.
- [19] DIMIDUK D M, HAZZLEDINE P M, PARTHASARATHY T A, et al. The role of grain size and selected microstructural parameters in strengthening fully lamellar TiAl alloys [J]. *Metallurgical Materials Transactions A*, 1998, 29: 37–47.
- [20] LIU Guo-huai, Li Xin-zhong, SU Yan-qing, LIU Dong-mei, Guo Jing-jie, FU Heng-zhi. Microstructure, microsegregation pattern and the formation of B2 phase in directionally solidified Ti-46Al-8Nb alloy[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2012, 541: 275–282.
- [21] KURZ W, FISHER D J. Dendritic growth at the limit of stability: tip radius and spacing [J]. *Acta Materialia*, 1981, 29: 11–20.
- [22] FAN J L, LI X Z, SU Y Q, GUO J J, FU H Z. Effect of growth rate on microstructure parameters and microhardness in directionally solidified Ti-49Al alloy[J]. *Materials and Design*, 2012, 34: 552–558.

(编辑 王超)