

文章编号: 1004-0609(1999)04-0683-05

缓冷和快冷条件下 Ti-55 合金中 稀土相的凝固特征^①

李阁平 李 东 刘羽寅 王青江 关少轩

(中国科学院金属研究所, 沈阳 110015)

摘 要: Ti-55 高温钛合金在缓冷(1000 kg 铸锭冒口)条件下, 正常凝固区中稀土相呈弥散分布状态, 初始补缩区中稀土相聚集成团, 正常补缩区中稀土相颗粒沿平行于凝固界面方向规则排列; 在快冷(锤砧薄片)条件下, 稀土相除弥散分布在合金中外, 出现稀土相颗粒排列成行的现象。两种凝固条件下均出现颗粒规则排列现象的原因是凝固界面的平面长大。

关键词: Ti-55 高温钛合金; 稀土相; 凝固特征

中图分类号: TG111.4

文献标识码: A

钛合金中稀土相具有弥散分布、稳定性好的特点^[1,2]。稀土元素的加入在细化晶粒、提高热稳定性及热强性等方面表现出良好的作用^[3~6]。在 Ti-55 高温钛合金(Ti-5Al-4Sn-2Zr-1Mo-0.25Si-1Nd)中加入稀土元素 Nd 可形成椭球形、弥散分布的稀土相。作为 Ti-55 合金中重要组成部分的稀土相的形貌对凝固条件非常敏感。因此, 研究稀土相的凝固特征成为研究 Ti-55 合金高温性能的重要基础之一。

1 实验方法

采用真空自耗电弧炉, 经二次熔炼制得成分均匀的 1000 kg Ti-55 合金铸锭, 其成分见表 1。切割约 100 cm 高的冒口部分, 切下的冒口经打磨、抛光, 用 Kroll's 腐蚀剂腐蚀后进行显微组织观察。

将常规熔炼并经轧制后的棒材, 切割成 3 mm × 3 mm 的小块。在锤砧法快速凝固装置上制成约 10~60 μm 厚的快凝薄片, 取其中 10~

表 1 Ti-55 合金成分(质量分数, %)

Table 1 Composition of Ti-55 titanium alloys

Al	Sn	Zr	Mo	Si	Nd	O	Ti
5	4	2	1	0.25	1	0.1	Bal.

30 μm 厚的区域进行分析。

快速凝固透射电镜样品采用电解双喷的方法。电解液组成为: 30 mL 高氯酸, 170 mL 正丁醇, 300 mL 甲醇。在温度-35℃以下, 电流密度为 20~40 mA/cm² 的条件下进行穿孔。

实验用主要设备包括电位差计控制的热处理炉、Neophot-21 金相显微镜、及配置 EDAX 装置的 EM-420 分析电镜。

2 结果与讨论

本文从缓冷(铸锭冒口)和快冷(锤砧薄片)两种极端凝固条件, 观察和分析 Ti-55 合金中稀土相的凝固特征。

2.1 缓冷(1000 kg 铸锭冒口)条件下的稀土相
Ti-55 合金铸锭冒口包括正常的凝固区和

① 国家自然科学基金资助项目 59601010 及中国博士后科学基金资助项目 LRZ951010

收稿日期: 1998-10-12; 修回日期: 1999-01-15

李阁平(1965-), 男, 博士, 副研究员

补缩区, 两个区域之间存在一条明显的分界线(冒口金相照片见文献[4])。正常凝固区中的颗粒尺寸约为 $6\text{ }\mu\text{m}$, 基本上均匀分布在晶粒内。对于补缩区, 由于合金补缩时, 凝固速度突然放慢, 产生粗大的与凝固方向垂直排列的树枝晶, 稀土相颗粒的分布出现新特点。在初始补缩区中几十个稀土相聚集成团(图 1); 在正常补缩区(远离分界线区域), 树枝晶内稀土相颗粒排列成行, 行与行之间相互平行, 其排列方向垂直于枝晶晶界方向, 即垂直于凝固方向, 平行于固液界面(图 2)。

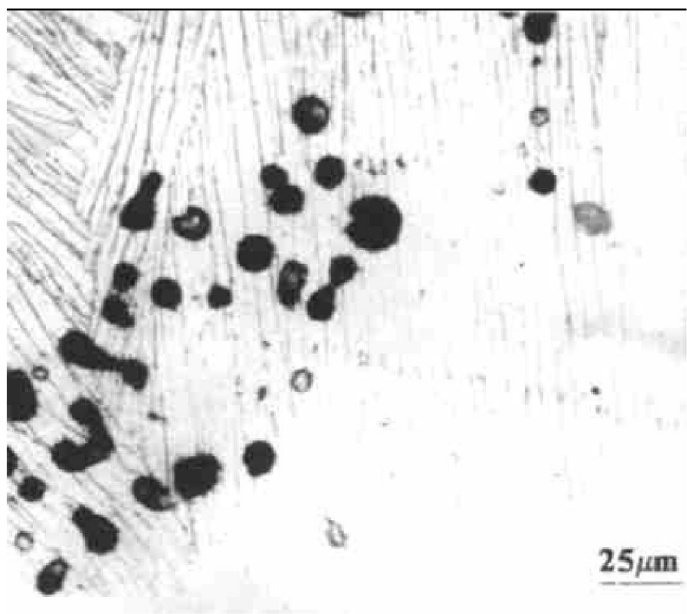


图 1 Ti-55 合金冒口初始补缩区出现几十个稀土相聚集成团现象

Fig. 1 Optical micrograph of as-cast Ti-55 alloy in initial shrinkage zone containing aggregated particles

稀土相是在凝固过程中形成的, 在这个过程中存在着稀土相颗粒与固液界面的交互作用, 即稀土相被凝固界面推移或捕获。Uhlmann 等^[7]提出一个判据, 即存在一个临界速率, 实际凝固速度高于这个临界速率时, 第二相颗粒被捕获; 低于这个临界速率时, 被推移。临界速率的表达式为

$$v_c = \frac{(n+1)(\Delta H_F \alpha_0 V_a D_L)}{2(kT(d/2))^2} \quad (1)$$

式中 n 为常数, 在 5~6 之间; ΔH_F 为固相

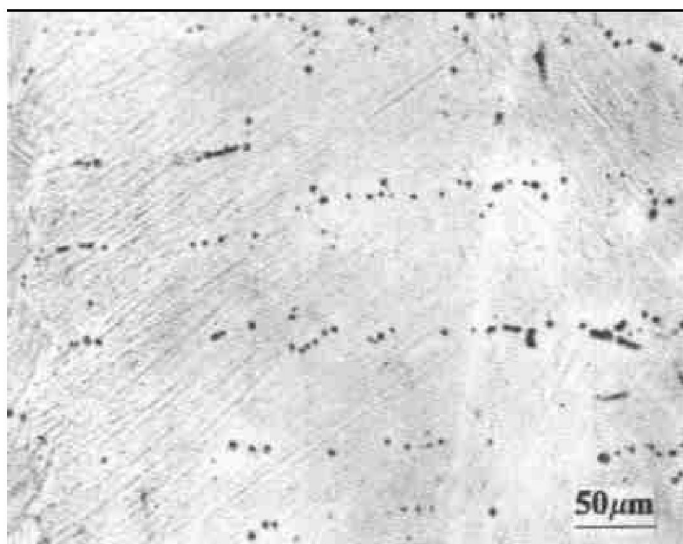


图 2 Ti-55 合金冒口正常补缩区出现稀土相规则排列现象

Fig. 2 Optical micrograph of as-cast Ti-55 alloy in normal shrinkage zone

形成潜热; α_0 为原子半径; V_a 为原子体积; D_L 为液相溶质扩散系数; k 为气体常数; T 为第二相熔点; d 为第二相颗粒直径。

对于正常凝固区, 根据临界速率表达式, 选择颗粒尺寸约为 $6\text{ }\mu\text{m}$, 则临界速率约为 $2.1\text{ }\mu\text{m/s}^{[2]}$ 。正常凝固区的界面速度约为 0.33 mm/s , 这个值要比临界速率大 3 个数量级, 因此稀土相被不断向前移动的凝固界面捕获, 最后弥散地分布在合金基体内。

稀土相的分布对于 Ti-55 合金的性能是至关重要的, 因为稀土相与基体具有完全不同的晶体结构和热膨胀系数等物理化学参数。如果稀土相颗粒聚集成团, 必将极大地影响合金的性能。以上研究结果表明, 在目前的熔炼条件下, 不会出现稀土相的大面积聚集现象。

在铸锭冒口的补缩区, 因补缩需要控制熔池大小, 需大幅度降低凝固速度, 估计凝固速度要下降几个数量级, 因此, 有可能在补缩开始区域(分界线附近)的凝固速度接近、甚至小于稀土相与固液界面交互作用的临界速率。那么, 在这样的区域中, 稀土相将被固液界面排斥而同界面一起向前移动。在固液界面向前移动的过程中, 又有新的稀土相形核长大, 新旧

稀土相相遇,一同随凝固界面前移,颗粒逐渐增多,最后由于颗粒聚集物过大,被凝固界面捕获,陷在基体内,形成几十个稀土相颗粒聚集分布。

在正常补缩区,凝固速度又有所提高。当稀土相长大到一定程度时,将被固液界面捕获,由于凝固条件改变,出现了条状排列的现象。由于 Ti-Nd 属于彼此强烈排斥的体系,必然导致 Nd 与 Ti 液相分离及 Nd 在 Ti 液中相当低的固溶度^[8],因此, Nd 将被排斥到凝固界面前的液相中。随着凝固过程的进行,不混溶的溶质不断被排斥到液相中,并形成溶质富集的扩散边界层,这也是稀土相形核的准备阶段。随着凝固界面前移,扩散边界层内的溶质浓度不断增加,当溶质浓度达到稀土相形核的临界浓度时,稀土相便析出(见图 3)。以上描述的是 t_1 时刻内的过程。在冒口补缩区,凝固速度大幅度下降,粗大的树枝晶内的固液界面前沿可近似看作波动式平界面(如图 4),稀土相形核并长大到一定尺寸后被固液界面捕获,得到一排平行于凝固界面、垂直于凝固方向的稀土相颗粒条带。然后,凝固机制重复进行,形成相互平行的另一条带(t_2 时间内),于是出现了稀土相规则排列现象。

铸锭冒口补缩区中稀土相出现聚集状态及规则排列条带,不利于保证 Ti-55 合金良好

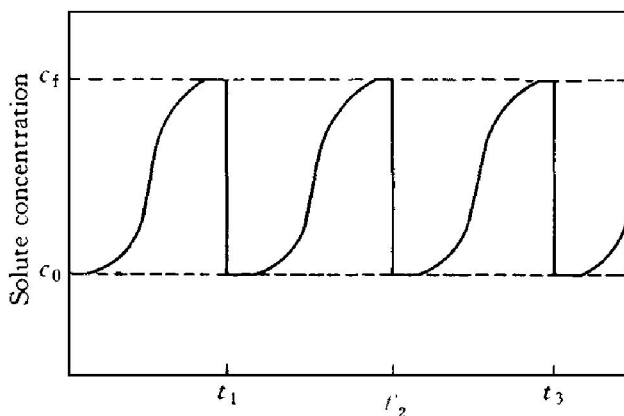


图 3 固液界面前液相中扩散边界层的溶质分布图
Fig. 3 Illustration of solute concentration profiles in diffusional boundary layer in liquid phase during formation of three successive particles

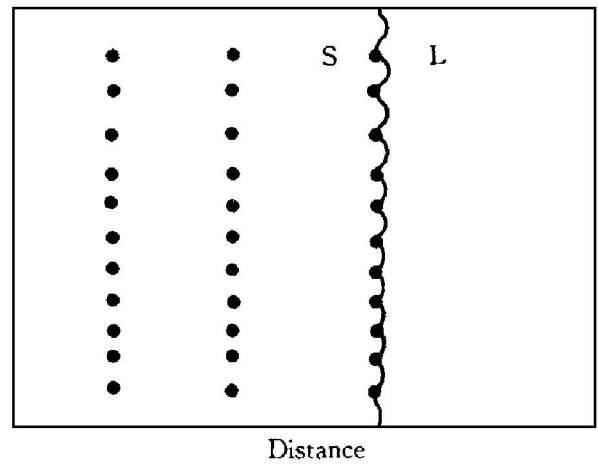


图 4 稀土相规则排列形成示意图

Fig. 4 Idealized illustration showing formation of bands of second phase particles

的性能,因此,缩孔及其以上的冒口部分必须切掉。研究铸锭冒口中稀土相的分布,不仅揭示了合金凝固速度决定稀土相分布状态这一重要结论,而且为分析稀土相的形成机制提供了强有力的实验证据。

2.2 快速凝固(锤砧薄片)条件下的稀土相

图 5 为典型的快速凝固 Ti-55 合金透射电镜明场相。可见,稀土相颗粒尺寸为 6~15 nm,呈椭球形及球形。晶内稀土相弥散分布(出现在锤砧样品厚区)在合金基体中(图 5(a)),同时发现相互平行的稀土相颗粒条带(出现在锤砧样品薄区),条带上的稀土相多为圆球形,尺寸相近,颗粒条带与凝固方向垂直,与凝固界面平行(图 5(b))。

同样利用 Uhlmann 等^[7]提出的判据,选择颗粒尺寸约 8 μm ,则计算的临界速率约为 0.15 m/s ^[8],而实际界面移动速度远大于临界速率,所以稀土相颗粒将被移动的凝固界面捕获。锤砧法快速凝固的冷却速度可达 $10^6 \sim 10^7 \text{ K/s}$ ^[8],是目前快速凝固技术中最快的。在这样的冷速下,凝固界面按平面前移^[9]。由于凝固界面按平面生长,稀土相沿凝固界面被捕获,形成与固液界面平行的稀土相条带。以上凝固机制重复进行,形成与上一个条带相平行的新条带。

快冷条件下稀土相的分布现象与 1 000 kg

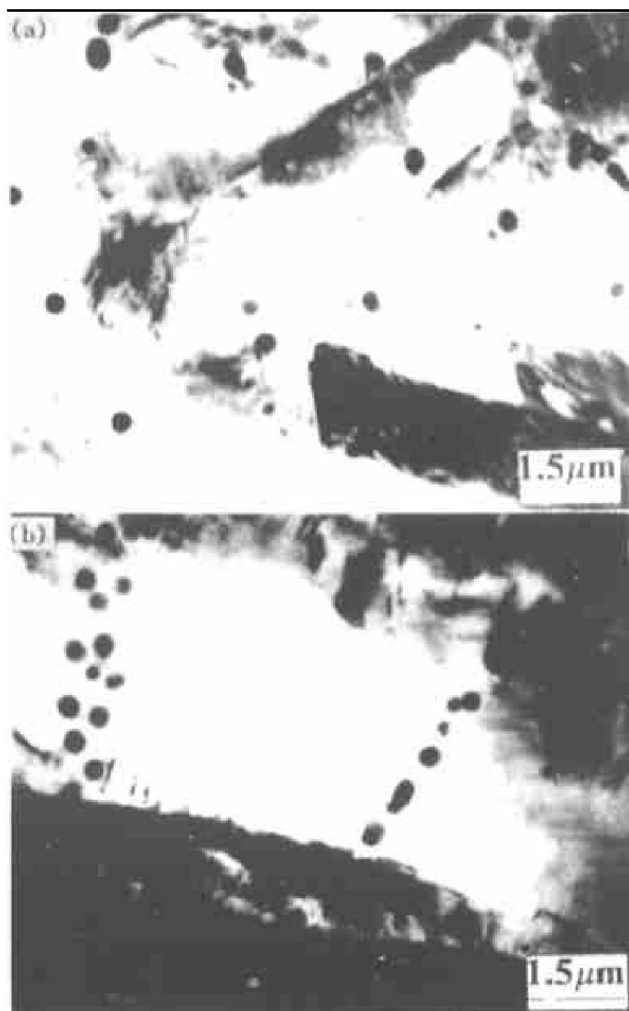


图 5 快速凝固 Ti-55 合金的透射电子明场相

Fig. 5 TEM images of as-quenched Ti-55 alloy containing second phase particles

铸锭冒口补缩区发现的情况非常类似,但不同的是,补缩区中的颗粒尺寸为微米级,而快速凝固的颗粒尺寸为纳米级,相差三个数量级。

以上现象是二种极端凝固条件下的结果。冒口补缩时,由于自耗电极移动速度突然放慢,凝固速度大幅度降低,固液界面以平面向前缓缓推移,或者说,一个粗大树枝晶范围内的固液界面以平面长大,这样在粗大枝晶内形成与枝晶晶界(即凝固方向)垂直又彼此平行的稀土相颗粒条带。当凝固速度增加时,凝固平面失稳,处于随机波动状态,凝固方式由粗大的枝晶生长转变成等轴晶生长,稀土相弥散分布在晶粒内,因此,颗粒条带消失。这时处

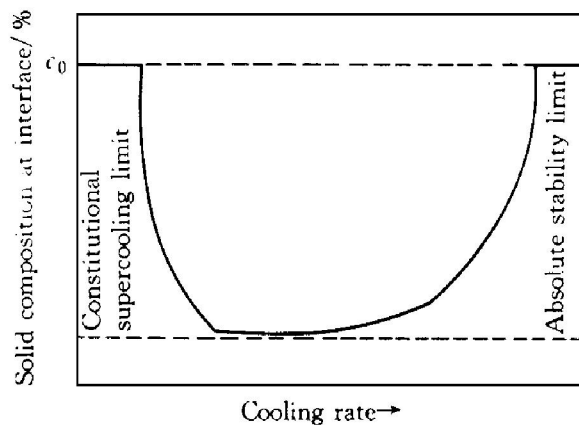


图 6 不同冷却速度下的界面稳定性

Fig. 6 Schematic diagram showing domain of solid composition of interface as a function of cooling rate^[10]

于常规熔炼的凝固状态,稀土相弥散分布在合金基体中。采用锤砧法快速凝固技术制备 Ti-55 合金薄片时,其较薄区域(厚约 10~30 μm)的冷却速度可达 $10^6 \sim 10^7$ K/s 左右,在这样高的冷却速度下,凝固界面接近绝对稳定极限 (absolute stability limit)^[10],凝固界面重新回到平面长大状态(见图 6),于是稀土相颗粒条带又重新出现。

3 结论

(1) 在 Ti-55 合金铸锭冒口正常凝固区,稀土相弥散分布在合金基体中,不会出现大面积聚集的现象;补缩区中,部分稀土相聚集在一起,部分稀土相平行于凝固界面排列成行,因此铸锭冒口必须切除。

(2) 锤砧法快速凝固 Ti-55 合金中稀土相除弥散分布在晶内外,也出现颗粒规则排列的现象。

(3) 在快冷及缓冷条件下均出现稀土相颗粒规则排列现象的根本原因是两种极端情况下出现同样的凝固界面平面长大现象。

REFERENCES

- 1 Bhaskaran T A. Int J Rapid Solidification, 1992, 7:

- 127.
- 2 Li Geping (李阁平). PhD Dissertation. Shenyang: Institute of Metal Research of Chinese Academy of Sciences, 1995.
- 3 Li G P, Li D, Liu Y Y *et al.* Metall Mater Trans, 1997, 28A: 1595.
- 4 Li G P, Li D, Liu Y Y *et al.* Acta Metall Sinica, 1994, 7: 215.
- 5 Li Geping (李阁平), Li Dong (李东) and Hu Zhuangqi (胡壮麒). Sciences Bulletin (科学通报), 1995, 40: 664.
- 6 Li G P, Liu Y Y and Hu Z Q. J Mater Sci Technol, 1998, 14: 41.
- 7 Uhlmann D R and Chalmers B. J Appl Phys, 1964, 35: 2986.
- 8 Suryanarayana C, Froes F H and Rowe R G. Int Mater Rew, 1991, 36: 85.
- 9 Satry S M L, Meschter P J and O' Neal J E. Metall Trans, 1984, 15A: 1451.
- 10 Langer J S and Muller-Krumbhear H. Acta Metall, 1978, 26: 1681.

Solidified characterization of rare earth-rich phase in slowly and rapidly cooled Ti-55 alloy

Li Geping, Li Dong, Liu Yuyin, Wang Qingjiang, Guan Shaoxuan

Institute of Metal Research, The Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110015, P. R. China

Abstract: The solidified characterization of rare earth-rich phase in slowly and rapidly cooled Ti-55 alloy was observed and analyzed. After the ingot of Ti-55 alloy solidifies slowly, the rare earth-rich phase particles are uniformly distributed in the coarse dendritical matrix within normal solidification zone. However, for the shrinkage area, lots of aggregated particles appear in the initial shrinkage zone, in addition, the particles in the normal shrinkage zone formed bands and are aligned parallel to the advancing solidification front. Rapid solidification produces fine rare earth-rich phase particles, of which some particles are uniformly distributed in the α -Ti matrix, others are lined up to be rows of band. The reason for the formation of the band both in the ingot-riser area and in the rapid solidification flakes is that the advancing liquid-solid interface remains planar.

Key words: Ti-55 high temperature titanium alloy; rare earth-rich phase; solidified characterization

(编辑 袁赛前)