

热稳定处理时间对 TNM 合金糊状区组织的影响

李志平¹, 骆良顺¹, 孙雄凯¹, 杨慧敏², 刘桐¹, 王亮¹, 张东徽¹, 苏彦庆¹,
郭景杰¹, 傅恒志¹

(1. 哈尔滨工业大学 金属精密热加工国家级重点实验室, 黑龙江 哈尔滨 150001)

(2. 黑龙江工程学院 材料与化学工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150001)

摘要: 利用真空非自耗电弧炉制备了 TNM (Ti-44Al-4Nb-1Mo-0.1B, 原子分数, %) 合金锭, 研究其铸态组织形貌, 并利用 Bridgeman 定向凝固装置对 TNM 合金进行热稳定处理实验, 分析热稳定处理时间对合金定向凝固糊状区的影响。结果显示, 其铸态组织是以($\alpha_2+\gamma$)片层团为主体, 网络状 B2 相、细小的 γ 相及硼化物分布于片层团间的近片层组织。热稳定处理时, 热稳定时间越长、TNM 合金固/液界面越平整, 界面前沿温度场和溶质场趋向均匀, 但从减少坍塌对熔体污染的角度考虑, 热稳定处理时间不宜过长, 30~60 min 的热稳定时间即可提供平整的定向凝固启动界面。热稳定处理影响着 TNM 合金固/液界面附近固液两相中 Al 元素的分布, 进而影响硼化物的分布。

关键词: TNM 合金; 热稳定处理; 糊状区; 显微组织; 组织演化

中图分类号: TG146.23

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2020)11-3938-05

TiAl 金属间化合物材料因兼具金属材料的韧性和陶瓷材料的高温性能, 且其密度不到镍基合金的 50%^[1-4]。具有轻质、高比强度、高比刚度、耐蚀、耐磨、耐高温以及优异的抗氧化性能等优点, 成为 700~1000 °C 最佳候选高温结构材料, 可以广泛应用于汽车工业、航空航天等领域^[5-8]。但是, 传统 TiAl 合金的铸态组织为粗大的($\alpha_2+\gamma$)片层结构, 成分不均匀、偏析严重、铸造织构强烈, 严重影响了 TiAl 合金的性能及后续的热加工过程。

对于 TiAl 基合金而言, β 单相凝固可以使合金避免以包晶转变的形式凝固, 减少了元素偏析和成分不均匀^[9,10]。并且为了使 TiAl 合金能以 β 单相的形式凝固, 大量的 β 相稳定元素如 Nb、Cr、W、Mo、W 等元素被加入, 使 β 单相区向高铝成分方向移动, 从而使 TiAl 合金在高温下获得大量无序 β 相。由于无序的 β 相具有体心立方结构, 能够提供足够的独立滑移系, 所以以 β 单相凝固的 TiAl 合金的热加工性能得到了很大提高^[11-14]。

TNM 合金 (Ti-44Al-4Nb-1Mo-0.1B 原子分数, %) 是目前研究最热的几种新型 β 相稳定的 γ -TiAl 合金之一, 其不仅具有传统 TiAl 合金的优良力学性能, 还具有较好的热加工性能。目前, 对铸态和热处理后的

TNM 合金研究已有一定的成果^[15], 但对 TNM 合金在定向凝固过程中的凝固行为与微观组织调控方面的研究还无详细的报道。在定向凝固启动前, 对试样进行适当时间的热稳定处理 (即在定向凝固启动前, 对熔化的试样进行保温处理), 能确保试样中的温度场和溶质场均匀分布, 达到近热力学平衡条件, 是对 TNM 合金进行定向凝固试验前所需的一项处理手段。由于在试样中存在纵向温度梯度, 必然在试样中形成固液共存的糊状区, 而该区组织形态的形成与合金中的相在稳态和初始过渡区的形核与竞争生长有关。有研究表明^[16,17], 热稳定处理的时间对初始过渡区经处理后形成的固/液界面形态及界面前沿的溶质分布有着很大的影响。理论上认为进行定向凝固实验之前, 起始界面是平整的, 界面前沿熔体的溶质元素分布是均匀的, 但实际上是不平整不均匀的。在定向凝固之前对合金进行一段时间热稳定处理, 使糊状发生温度梯度区熔现象 (TGZM), 使糊状区内的溶质元素充分扩散, 趋于均匀。定向凝固启动时的起始凝固界面与初始过渡阶段和稳态生长阶段中晶粒的形核和竞争生长具有紧密的联系, 所以热稳定处理后形成的起始固/液界面对 TiAl 合金定向凝固组织的形成有着很大的影响。而热稳定时间是控制热稳定处理过程的重要参数, 是调

收稿日期: 2019-11-15

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2016YFB0301201); 国家自然科学基金项目 (51671073); 云南省重大科技专项计划 (2018ZE002); 云南稀贵金属基因工程一期项目 (2018ZE013)

作者简介: 李志平, 男, 1995 年生, 博士生, 哈尔滨工业大学材料科学与工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150001, 电话: 0451-86413910, E-mail: hit_lizhiping@163.com

控定向凝固起始界面的关键因素。

因此, 本研究利用 Bridgeman 定向凝固装置对 TNM 合金进行热稳定处理试验, 探究热稳定处理时间对 TNM 合金糊状区的影响规律, 为 TNM 合金的定向凝固实验的进行确定工艺参数, 奠定理论基础。

1 实验

本实验所用制备的 TNM 合金的名义成分为 Ti-44Al-4Nb-1Mo-0.1B。实验材料采用海绵钛(纯度 99.96%)、铝条(纯度 99.99%)、钼片(纯度 99.9%)、Al-70Nb 合金(质量分数, %)、Al-5Ti-1B 合金(质量分数, %), 利用真空非自耗电弧炉制备出质量约为 150 g, 尺寸为 60 mm×30 mm×10 mm 的母合金锭, 如图 1a 所示。为了确保 TNM 合金锭的成分熔配均匀, 熔炼过程中要对其翻转、重熔 3 次。然后, 使用电火花线切割装置从母合金锭上切取尺寸为 $\Phi 6$ mm×55 mm 的圆棒试样, 如图 1b 所示, 用 80 #砂纸将圆棒试样上的氧化皮打磨干净, 在无水乙醇中超声波清洗 30 min 后, 晾干, 用于进行热稳定处理试验。采用 Bridgeman 定向凝固装置对试样进行热稳定处理试验, 热稳定处理时间分别为: 0、30、60 min。

利用 Olympus GX71 型金相显微镜观察 TNM 合金的显微组织, 对组织观察试样的腐蚀采用 Kroll 试剂, 具体成分为 HF:HNO₃:H₂O=1:1:18 (体积比)。利用



图 1 TNM 合金试样

Fig.1 TNM alloy samples: (a) the ingot of TNM alloy and (b) TNM alloy bars for thermal stabilization test

配备了 EDS 功能的 Quanta 200FEG 场发射扫描电子显微镜, 观察热稳定试样的糊状区组织并分析糊状区的成分分布规律。

2 结果与分析

2.1 TNM 合金铸态微观组织

图 2 为 TNM 合金铸态组织的 BSE 像。由图可见, TNM 合金的铸态组织是典型的近层片组织(NL)。白色相分布在浅灰色的($\alpha_2+\gamma$)片层团之间, 而且在片层团之间还分布着线状的硼化物。各片层团的片层取向多样且取向角度分布均匀, 这就使得铸态 TNM 合金的力学性能呈现出各向同性的特点。图中白色相为含 Nb、Mo 等原子序数较大元素的 B2 相。这些 B2 相的存在是因为 TNM 合金中添加了大量的 β 相稳定元素 Nb、Mo, 使得在凝固过程中产生的一部分 β 相保留至 β/α 转变温度以下, 并且在冷却过程中通过 $\beta \rightarrow \beta_0$ 的有序化过程在合金中产生大量的白色 B2 结构有序相。而且 Nb、Mo 等重元素在合金凝固过程中扩散较慢, 容易在最后凝固的熔体里富集, 在晶界处形成富 β 相稳定元素成分的偏析。基体成分通过 β/α 转变与共析转变形成 ($\alpha_2+\gamma$) 片层组织, 而晶界处富 β 相稳定元素成分形成了这种分布于片层团间的网状 B2 相组织。B2 相除了少量析出在片层内部外, 主要以网络状分布于各片层团的界面处, 并且被细小的 γ 相等轴晶粒分割。根据 Clemens 等人^[15] 利用高能 X 射线对 TNM 合金相变进行原位研究的结果, 这种呈网络状分布的 B2 相和细小的 γ 相等轴晶粒组成的混合物可能是由于在较低温度下稳定的 β 相在 γ 溶解温度附近通过 $\beta \rightarrow \beta_0 + \gamma$ 反应析出 γ 相等轴晶粒, 并完成结构有序化转变而形成的。

2.2 热稳定时间对糊状区组织演变的影响

图 3 是经过不同时间热稳定处理后的 TNM 合金试样的糊状区及附近区域的宏观组织。由图可见, 每

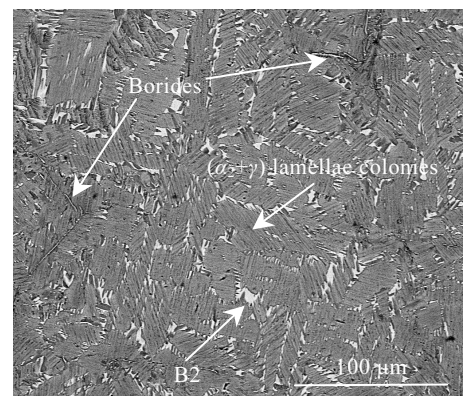


图 2 TNM 合金铸态组织的 BSE 像

Fig.2 BSE image of as-cast microstructure of TNM alloy

个试样自下而上可分为以下几个区域：铸态组织区→糊状区→固/液界面→淬火区。由于实验过程中一部分试样处于 Ga-In 冷却液中，使得这部分组织保留了铸态下的组织形貌。因此，该部分属于铸态组织区。当试样加热到预设温度熔化后，在试样中形成了一定大小的温度梯度，从而形成了较宽的糊状区，在此区域，晶界与溶质富集处较先熔化，形成了固/液共存的糊状区。因此，糊状区的形成主要是由于原始合金中低熔点成分熔化，是凝固过程的逆过程，糊状区的长度受温度梯度和固/液两相区的区间大小的影响。糊状区前沿为完全液相区，快速淬火后，可以清晰地观察到糊状区与完全液相区的界面，也就是定向凝固启动界面。

通过对比不同热稳定处理时间试样的糊状区的组织可知，当热稳定处理时间 $t=0$ min 时，糊状区较长，凝固启动界面模糊，固/液界面犬牙交错，在糊状区内存在着大量的孤立液相和液相通道；当热稳定处理时间 $t=30$ min 时，凝固启动界面较为明显，糊状区变短，固/液界面整体轮廓明显较为平整，但仍存在凹陷与凸起，其内部的液相变少，只存在极少数的液相通道；当热稳定处理时间 $t=60$ min 时，固/液界面十分平整，在固相区域内观察不到液相通道和孤立液相，糊状区几乎消失。

热稳定处理时间对糊状区内晶粒的特征尺度和取向有着影响。由图 3 可见，随着热稳定处理时间的增加，在热稳定处理过程中液相所形成的淬火区组织由生长方向杂乱的树枝晶逐渐转变为单一生长方向的树枝晶。而固/液界面前沿淬火区晶粒的生长方向与固/液界面上的固相的晶粒取向有着密切的联系。按照晶体形核长大理论，处于固/液界面上的 β 相晶粒沿 $\langle 001 \rangle$ 方向生长能量最低。故淬火区树枝晶生长方向的变化表明，随着热稳定处理时间的增加，固/液界面处固相晶粒取向由铸态杂乱无序的取向转变为单一取向。说明在热稳定处理过程中，该区域晶粒发生了长大与吞并现象，固/液界面处的晶粒取向多样性减少，这对定向凝固的选晶过程不利。

实验结果表明，热稳定处理时间对糊状区的组织形貌有着很大影响。固/液界面是由许多晶粒组成，在热稳定处理试样加热及保温过程中，母合金凝固偏析所造成的富 Al 成分会首先熔化，形成分布与低熔点成分分布相关的孤立液相。这些孤立液相彼此接触形成液相通道，将固相分割，从而造成了固/液界面的不平整。随着热稳定处理时间的增加，固/液界面附近区域内固相、液相内的各元素进行了扩散，由母合金凝固所导致的偏析现象逐渐消失，固/液界面附近固液两相成分趋于均匀，从而使固/液界面处的晶粒个数和纵向通道逐渐减少，整个界面变得光滑平整。

由文献[18]可知，热稳定处理过程中形成的糊状区长度受 2 个因素的影响：温度梯度和该成分合金的固/液两相区的长度。对于 TNM 合金来说，液/固两相区的区间较小，热稳定处理过程中形成的糊状区较短，从糊状区内扩散出的溶质原子和迁移出的富 Al 液滴对界面前沿的液相影响较小，从而导致随着热稳定处理的进行，界面前沿的液相成分变化不大。只在热稳定处理的初期，界面前沿有少量的溶质富集，但富集的程度不高，随热稳定处理时间的增加，界面前沿的溶质分布很快变得均匀，在温度梯度区域熔化效应作用下^[19,20]，糊状区内部的液相体积分数减小，糊状区的长度也将会逐渐降低。

2.3 热稳定时间对固/液界面元素分布影响

图 4 为不同热稳定处理时间的固/液界面处微观组织形貌。由图可见， $t=0$ min 时，糊状区内分布着大小不一的针状 B2 相，界面轮廓模糊不清，但界面前沿淬火组织内仍分布着针状 B2 相；而 $t=30$ min 时，糊状区内的 B2 相呈网状分布，液相通道和孤立液相凝固组织为片层组织，其中夹杂着硼化物析出相；当 $t=60$ min 时，糊状区几乎消失，其界面附近呈网状分布的 B2 相取向趋于一致，与热流方向约成 45° 。由图 4d 与表 1 中的能谱分析结果可知，EDS 测试点的 B 含量偏高，而 B 元素在 α 与 β 相中的溶解度都非常低并主要以硼化物的形式存在，因此可以定性推断出测试点区域内有硼化物生成。通道中富含 Al 原子，而在富 Al 液相中，硼的溶解度会相应的减少^[21]，从而在界面前析出硼化物，为合金的异质形核提供了核心，促进凝固过程中的形核过程，达到细化晶粒的目的。在热稳定处理后的界面附近中的部分组织中没有形成片层组织，可能是由于 β 相为领先相时，凝固过程需要在相变温度有所停留，给予固态相变充足的反应时间，使得 $\beta \rightarrow \alpha$ 这个固态相变充分进行，否则， β 相快速降温后，会直接通过有序化转变为硬脆的 B2 相^[22]。

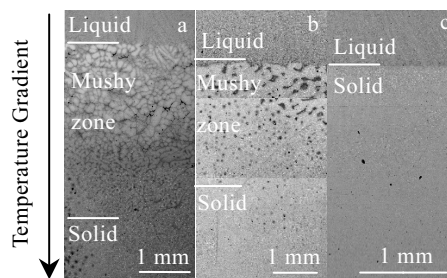


图 3 TNM 合金经不同时长热稳定处理后的固/液界面宏观组织
Fig.3 Solid/liquid interface macrostructure of TNM alloy at different thermal stabilization time: (a) $t=0$ min, (b) $t=30$ min, and (c) $t=60$ min

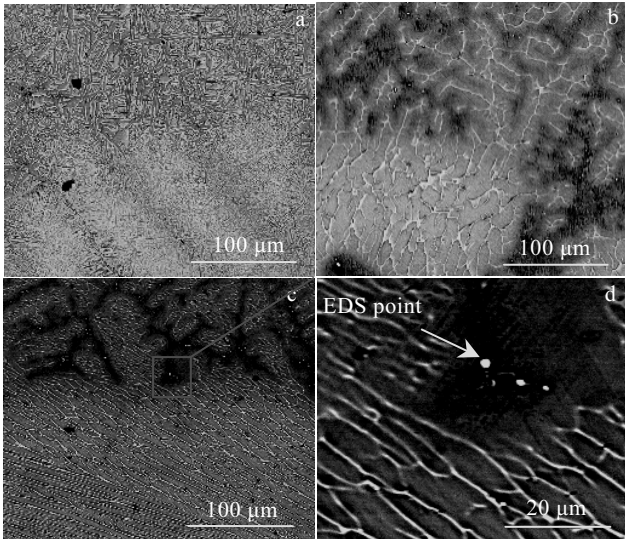


图 4 不同热稳定处理后试样的固/液界面形貌

Fig.4 SEM images of solid/liquid interface after different thermal stabilization time: (a) $t=0$ min, (b) $t=30$ min, and (c, d) $t=60$ min

表 1 图 4d 中 EDS 点成分分析结果

Table 1 EDS analysis of the selected point in Fig.4d

Element	$\omega/\%$	at%
B	7.71	22.2
Al	40.7	71.0
Nb	6.4	2.1
Mo	2.5	0.8
Ti	42.7	27.8

图 5 及表 2 为热稳定处理 60 min 时固/液界面两侧区域的 EDS 分析。结果表明，糊状区底部成分（a 区域）与液相淬火后的成分（b 区域）相比 Al 元素含量较低，而 Nb、Mo 等高熔点元素含量较高。这主要是由于糊状区是固相熔化后在热稳定过程中形成的，是凝固过程的逆过程，在达到液相线温度后，即进入了相图中的液固两相共存区，此时液相原子向固相的迁移和固相原子向液相迁移同时进行，是个动态的过程。在该过程中随温度的升高，溶质原子再分配，高熔点的成分先进行凝固，导致液相中的溶质 Al 原子浓度偏高。当其达到 α 相为领先相的成分时，再进行淬火，就会生成片层组织。而那些先凝固的 β 相，还没来得及进行固态相变转化为 α 相就有序化为 B2 相。相较糊状区，液相淬火成分含有更多的 B 元素，这与固/液界面前沿熔体富 Al 有关，Al 的偏高导致较多的硼化物析出，在该区域内表现为 B 元素偏高。

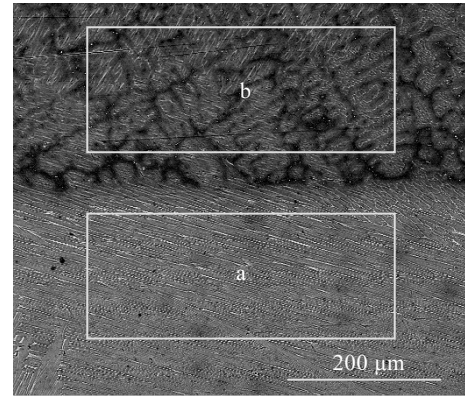


图 5 热稳定处理 $t=60$ min 时界面前后的 EDS 分析

Fig.5 EDS analysis of interface of the front and the back after thermal stabilization for 60 min

表 2 图 5 中 EDS 区域成分分析结果

Table 2 EDS analysis of the selected areas in Fig.5 (at%)

Element	Area a	Area b
B	0.0	3.1
Al	40.8	42.1
Nb	4.8	3.8
Mo	1.6	1.2
Ti	52.9	49.7

总而言之，对于经过适当时间热稳定处理的试样，固/液界面处晶粒数量减少，溶质成分平均分布，温度梯度稳定，界面前沿的溶质富集层消失。因此，在以后的定向凝固过程中，以热稳定界面为形核界面，定向的柱状晶沿温度梯度方向生长，在界面前沿较少有新核的析出，使晶体取向减少，晶粒竞争生长激烈程度降低，成分分布均匀，宏观偏析减少，从而使试样具有良好的定向凝固效果。但当热稳定处理时间较长时，由于晶粒的长大与吞并，固/液界面转变为光滑的平界面，当以此界面进行定向凝固时，将造成晶粒粗大，层片取向单一，不利于定向凝固的选晶过程^[23]。此外，较长的热稳定处理时间将增加熔体与坩埚的反应时间^[24]及定向凝固的准备时间，所以应该在保证获得稳定的温度场和溶质场的同时，使热稳定处理时间越短越好。

3 结 论

- 1) 随着热稳定处理时间增加，TNM 合金固/液界面趋于平整，糊状区长度减小，糊状区内孤立液相减少。
- 2) 对于 TNM 合金定向凝固，热稳定处理时间应控制在 30~60 min，可获得溶质成分均匀、温度梯度稳定、平整的固/液界面。

3) 热稳定处理可以对糊状区附近的液相与固相进行溶质再分配, 使其成分趋于均匀。

参考文献 References

- [1] Kim S, Hong JK, Na Y *et al. Materials & Design*[J], 2014, 54: 814
- [2] Khan N, Usman A. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2010, 491(1-2): 209
- [3] Zhang Laiqi(张来启), Song Xiping(宋西平), Ye Feng(叶丰) *et al. Materials China*(中国材料进展)[J], 2010, 29(2): 1
- [4] Henaff G, Gloanec A L. *Intermetallics*[J], 2005, 13(5): 543
- [5] Chen Guoliang(陈国良). *Materials Reports*(材料导报)[J], 2000, 14(9): 1
- [6] Dong Chengli, Yu Huichen, Jiao Zehui. *Rare Metals*[J], 2016, 35(1): 106
- [7] Cui Ning, Wang Xiaopeng, Kong Fantao *et al. Rare Metals*[J], 2016, 35(1): 42
- [8] Hao Yanjun(郝彦君), Liu Jinxu(刘金旭), Li Jianchong(李建崇) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程) [J], 2017, 46(3): 754
- [9] Huber D, Werner R, Clemens H *et al. Materials Characterization*[J], 2015, 109: 116
- [10] Kastenhuber M, Rashkova B, Clemens H *et al. Intermetallics*[J], 2015, 63: 19
- [11] Chen Yuyong(陈玉勇), Zhang Shuzhi(张树志), Kong Fantao(孔凡涛) *et al. Rare Metals*(稀有金属)[J], 2012, 36(1): 154
- [12] Tan He, Rui Hu, Jun Wang *et al. Acta Metallurgica Sinca*[J], 2015, 28(1): 58
- [13] Luo Liangshun, Liu Tong, Li Kun *et al. China Foundry*[J], 2016, 13(2): 107
- [14] Peng Yingbo(彭英博), Wang Guangfu(王广甫), Chen Feng(陈锋) *et al. Materials Science and Technology*(材料科学与工程)[J], 2014, 22(5): 91
- [15] Schwaighofer E, Clemens H, Mayer S *et al. Intermetallics*[J], 2014, 44: 128
- [16] Tong Liu, Liangshun Luo, Nana Guo *et al. Materials & Design*[J], 2016, 97: 392
- [17] Liu Guohuai(刘国怀), Zhang Yuan(张元), Li Xinzhong(李新中) *et al. Acta Metallurgica Sinca*(金属学报)[J], 2014, 50(3): 329
- [18] Buchmann M, Rettenmayr M. *Journal of Crystal Growth*[J], 2005, 284(3-4): 544
- [19] Löffler A, Reuther K, Engelhardt H *et al. Acta Materialia*[J], 2015, 91: 94
- [20] Liu Dongmei, Li Xinzhong, Su Yanqing *et al. Applied Physics A*[J], 2014, 116(4): 1821
- [21] Hu D. *Intermetallics*[J], 2001, 9(12): 1037
- [22] Clemens H, Chladil H F, Wallgram W *et al. Intermetallics*[J], 2008, 16(6): 827
- [23] Su Yanqing, Liu Tong, Li Xinzhong *et al. China Foundry*[J], 2014, 11(4): 219
- [24] Sui Yanwei, Feng Kun, Cheng Cheng *et al. Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2016, 45(12): 3062

Effect of Thermal Stabilization Time on Microstructure of Mushy Zone of TNM Alloy

Li Zhiping¹, Luo Liangshun¹, Sun Xiongfai¹, Yang Huimin², Liu Tong¹, Wang Liang¹, Zhang Donghui¹, Su Yanqing¹, Guo Jingjie¹, Fu Hengzhi¹

(1. National Key Laboratory for Precision Hot Processing of Metals, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

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

Abstract: The ingots of TNM alloy (Ti-44Al-4Nb-1Mo-0.1B, at%) were obtained by a non-consumable electric arc melting furnace. As-cast microstructure of TNM alloy was investigated. Liquid metal cooling Bridgman-type apparatus was employed in the heat stabilization experiment of TNM alloy and the effect of thermal stabilization time on the mushy zone of TNM alloy during directional solidification was investigated. The results show the as-cast microstructure of TNM alloy consists of a major of ($\alpha_2+\gamma$) lamellar colonies, network-like B2 phase, small γ phase and boride at the interface of colonies. With the thermal stabilization time increasing, the solid/liquid interface comes to a planar one and the field of temperature and solute in the melt in front of solid/liquid interface becomes more homogenous in thermal stabilization test. However, overmuch thermal stabilization time will make the melt contaminated by the crucible. The study shows the thermal stabilization time of 30~60 min is sufficient to provide a planar starting interface for directional solidification. Thermal stabilization affects the distribution of Al in solid and liquid phases near the solid/liquid interface of TNM alloy, and further affects the distribution of borides.

Key words: TNM alloy; thermal stabilization time; mushy zone; microstructure; structure evolution

Corresponding author: Luo Liangshun, Ph. D., Associate Professor, School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, P. R. China, Tel: 0086-451-86413910, E-mail: luols@hit.edu.cn