

# VAR 熔炼 TiAl 铸锭的成分分布及显微偏析

李晓磊, 李金山, 钟宏, 寇宏超, 张铁邦, 常辉

西北工业大学凝固技术国家重点实验室, 西安 710072

**摘要** 采用 XRD、SEM 和化学成分分析方法, 分析了 VAR 二次熔炼获得的 Ti-46Al-2Cr-2Nb 铸锭的成分分布、微观组织及显微偏析, 研究了其形成的规律。结果表明, 沿铸锭径向, Al 元素在  $R/2$  处质量分数最高, 边缘及中心质量分数较低, Cr 元素由边缘向中心质量分数逐渐增多, Nb 元素从铸锭边缘到中心质量分数逐渐减少; 沿铸锭轴向, Al 元素自底部到顶部质量分数逐渐降低, Cr 元素分布遵循正偏析元素规律, Nb 元素偏析规律与 Al 元素相似。铸锭大部分区域为由  $\alpha_2+\gamma$  片层团及晶界处少量等轴状  $\gamma$  相组成的近全片层组织, 在铸锭中心偏上的区域存在由  $(\alpha_2+\gamma)$  片层团组成的全片层结构。铸锭中显微偏析主要存在于片层团交界处, 其中 Cr 元素的显微偏析比较严重。

**关键词** TiAl; 偏析; VAR; 凝固组织

中图分类号 TG146.2

文献标识码 A

doi 10.3981/j.issn.1000-7857.2012.06.002

## Composition Distribution and Microsegregation in TiAl Ingot by Using VAR Process

LI Xiaolei, LI Jinshan, ZHONG Hong, KOU Hongchao, ZHANG Tiebang, CHANG Hui

State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China

**Abstract** A Ti-46Al-2Cr-2Nb alloy ingot was prepared by the process of double vacuum arc melting. The composition distribution and microsegregation in Ti-46Al-2Cr-2Nb alloy were studied. The microstructure and phase composition of the alloy were investigated by means of back scattered electron imaging, X-ray diffraction, energy dispersive spectrometry, and chemical composition analysis. The main results in detail are as follows: In the transverse sections, the content of Al is at the highest level in the place of  $R/2$ , however, the content of Al is low on the edge and radial zone of the ingot. The content of Cr is increased and the content of Nb is gradually decreased from the fringe to the center of the ingot, respectively. Along the longitudinal sections, the content of Al is gradually decreased from the bottom to the top of the ingot, the distribution of Cr is following the law of positive segregation elements, and the segregation law of Nb is similar to that of the Al element. The microstructure of the ingot mainly consists of  $\alpha_2$  and  $\gamma$  phases. Most areas of the ingot are composed of  $\alpha_2+\gamma$  lamellar groups and a small amount of equiaxed  $\gamma$  phases at the colony boundaries, what is called nearly fully lamellar. The areas in the centre of the upper part ingot have a full lamellar structure composed of  $\alpha_2+\gamma$  phase. The microsegregation of the ingot exists around colony boundaries, where the microsegregation of Cr element is quite serious.

**Keywords** TiAl; microsegregation; VAR; solidification

### 0 引言

作为高温结构材料的 TiAl 基合金, 在航空和汽车等工业的应用需求逐步增大<sup>[1-4]</sup>, 这对 TiAl 基合金母合金铸锭的工业

化生产提出了更高的要求。目前, 在 TiAl 基合金主要的生产手段中, 真空自耗电弧熔炼炉 (VAR) 以工业化成本低、工艺易掌握等优点被广泛应用<sup>[5-7]</sup>。由于组织遗传性的存在, 铸锭组

收稿日期: 2011-09-16; 修回日期: 2011-12-20

基金项目: 国家重点基础研究发展计划 (973 计划) 项目 (2011CB605502); 国家自然科学基金项目 (51001086); 西北工业大学基础研究基金项目 (JC201007)

作者简介: 李晓磊, 博士研究生, 研究方向为钛及钛铝合金铸造, 电子信箱: xleili@163.com; 钟宏 (通信作者), 讲师, 研究方向为钛铝合金、凝固理论与组织控制、精密铸造技术, 电子信箱: zhonghong123@nwpu.edu.cn

织影响到铸件的最终性能,因而本研究针对 VAR 熔炼二次铸锭展开,研究其铸锭中成分分布、合金组织及显微偏析,为后续熔炼工艺的制定、成分的控制提供可靠数据。

### 1 实验材料和方法

本研究中所熔炼合金铸锭的实际成分为 Ti-46Al-2Nb-2Cr(原子比),采用的原料是 0 级海绵钛和高纯铝豆,以中间合金 Nb47Ti 作为 Nb 元素的加入方式,元素 Cr 以高纯颗粒形式加入。

在配料过程中,考虑到 Al 元素自身的蒸汽压比其他元素低很多,所以熔炼过程中元素的挥发以 Al 元素挥发最为严重,故在电极配料过程中,应该充分考虑 Al 元素的烧损。而对 Nb、Cr 元素来说,其烧损可以不计。

将合金原材料通过小型混料机混合均匀后放入电极模具中,采用 YQ32-500 型油压机压制为直径为 50mm,长 330mm 的电极,然后用钨极氩弧焊机将 8 块电极 2 块一组焊接成一次熔炼自耗电电极。通过真空自耗电弧熔炼炉获得直径为 90mm 的 4 根柱状一次铸锭,经去除氧化层后焊接成一根二次自耗电弧熔炼电极,并经二次自耗电弧熔炼炉熔炼获得直径为 140mm,长 310mm 的二次铸锭。

本研究以该二次铸锭为研究对象,取样方案如图 1 所示,首先从完整铸锭中取出角度为 30°的扇形块体,然后在 12 个不同位置取出试样作为成分检测和组织观察使用,成分检测使用 ICP 光谱法对试样中 Al、Cr 和 Nb 元素质量分数进行了检测;对磨制好的组织观察试样使用成分配比为 HF:HNO<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>O=1:1:8 的腐蚀液腐蚀,采用光学显微镜(Optical Microscopy, OM)、X 射线衍射(X-ray Diffraction, XRD)和扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope, SEM)等方法对试样进行了测试。

### 2 实验结果与讨论

#### 2.1 TiAl 基金属铸锭外观形状

图 2(a)为经真空自耗电弧炉二次熔炼后获得的铸锭照片,铸锭表面质量良好,没有明显缺陷,可见金属液在冶金过程中流动良好。图 2(b)为铸锭轴向截面的低倍组织照片,铸

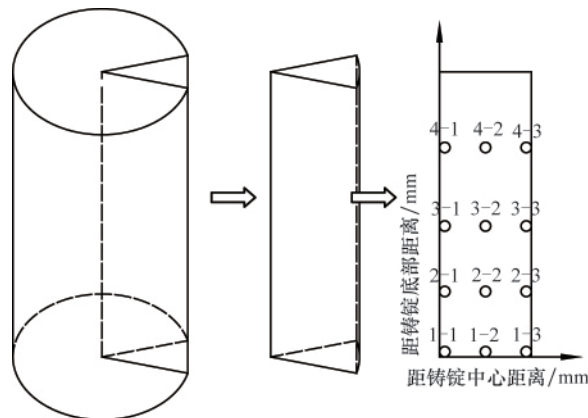


图 1 VAR 铸锭成分检测及低倍组织取样方案  
Fig. 1 Plan for the component test and microstructure sampling of VAR ingot

锭组织随着在水冷坩埚中凝固的先后顺序而发生激冷区细小晶粒—中间柱状晶区—中心粗大等轴晶区的转变,其中冒口高度大约为 40mm,铸锭中心下部可以观察到 1#、2#、3# 3 处亮斑,其 X 射线能谱仪(Energy Dispersive Spectrometer, EDS)分析结果分别对应图 3(a)、(b)、(c),该 3 处亮斑均为电极原料夹杂,形成原因应为一次电极熔化接近完成时高熔点原料颗粒未经完全熔化落入熔池所致。能谱结果显示,1# 为 TiNb 中间合金未熔物,2# 为钛夹杂,3# 为高纯 Cr 块夹杂。

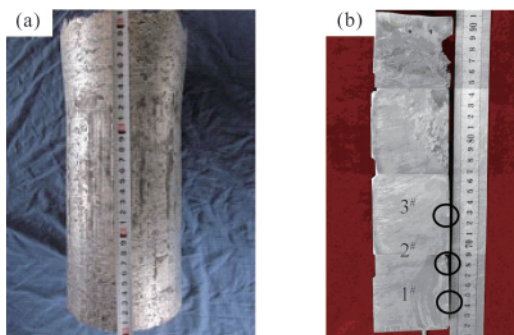


图 2 自耗电弧熔炼制备的  $\Phi=140\text{mm}$  TiAl 铸锭  
Fig. 2 Photo of  $\Phi=140\text{mm}$  TiAl ingot by VAR process

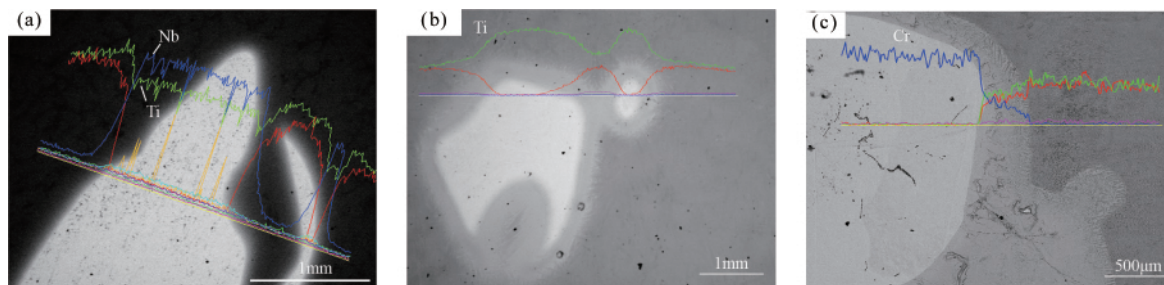


图 3 铸锭芯部夹杂的背散射电子图像及 EDS 结果  
Fig. 3 Back scattered electron microscopy images of undissolved materials

2.2 TiAl 基合金铸锭成分分布规律

2.2.1 沿铸锭径向成分分布规律

图 4 为 Al、Nb、Cr 3 种元素在铸锭中从底端到顶端不同位置沿铸锭横截面的成分分布。

图 4(a)为二次铸锭底端各元素沿横截面的成分分布,Al 元素在铸锭底端中心质量分数最低,而在铸锭 R/2(在铸锭半径方向上与铸锭中心的距离为铸锭半径长度的一半)处的质

量分数为最高,边缘处的质量分数次高。底端中心质量分数最低,一方面是由于开始熔炼时引弧料为纯 Ti,而且初始熔化是 Al 元素的损失最为严重,造成了在坩埚底部中心部位最先凝固的液相中 Al 质量分数相对最少;另一方面是由于 Al 元素的溶质分配系数  $k < 1^{[8-9]}$ ,在初始凝固阶段,凝固速度非常快,低熔点的 Al 元素被富含高熔点溶质的  $\beta$  相树枝晶推向未凝固的液相,使铸锭四周先凝固的固相 Al 质量分数少。

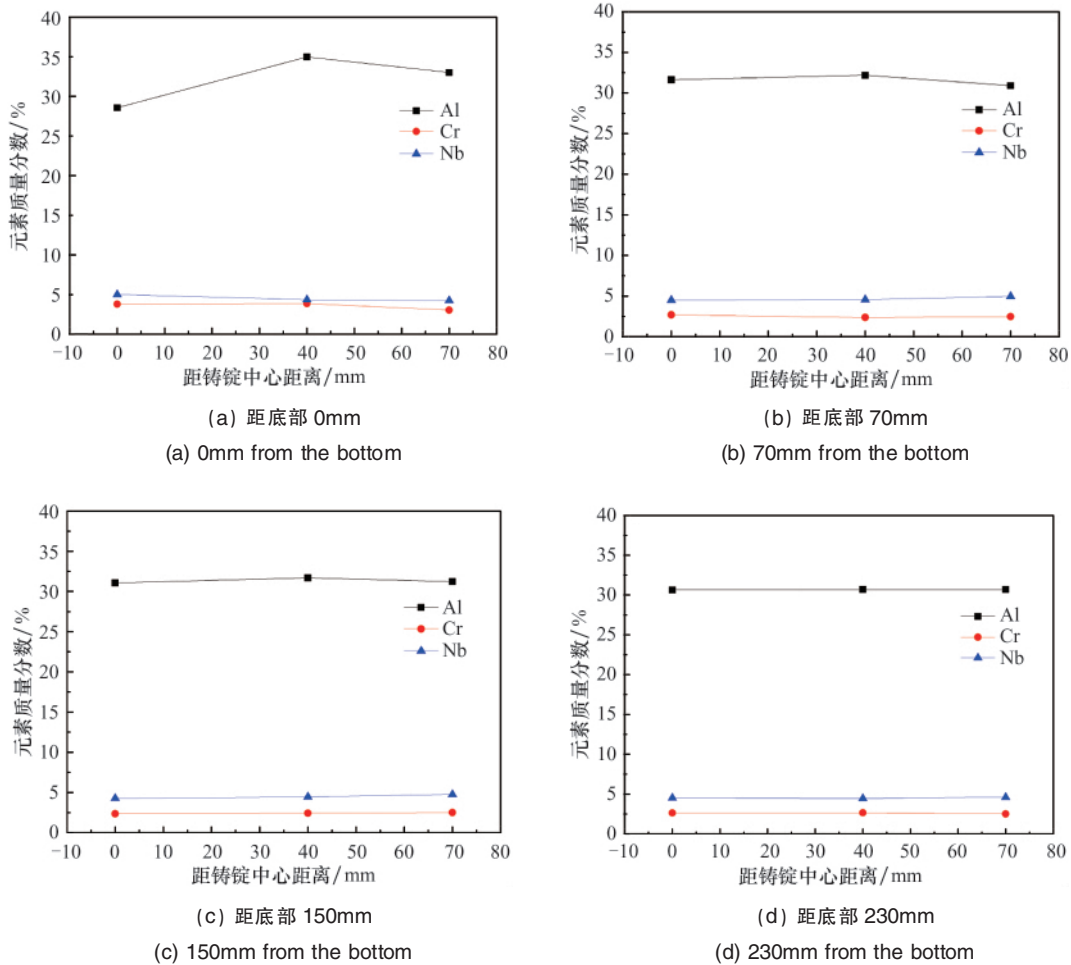


图 4 距离铸锭底端不同距离处合金元素的径向分布

Fig. 4 Radial distribution of alloying elements at the various distances from the bottom of the ingot

随着辅助引弧料的消耗,以及炉腔内 Al 元素蒸汽压达到稳定值,液相中 Ti、Al 元素质量分数逐渐趋于合金平均水平,此时固相从铜坩埚底部以及四周向铸锭内部生长。Al 元素由于反偏析的缘故,总体表现为负偏析元素的性质<sup>[10]</sup>,即在凝固完成后,先凝固的固相中 Al 元素质量分数高、后凝固的固相中 Al 元素质量分数低;随着熔池液相体积的增加,液相对流增强,Al 密度较小,在液相对流作用下进行对流扩散,熔池中心温度较高的液相中 Al 上浮,在熔池边缘较冷的液相中 Al 元素下降并富集。

在反偏析以及液相对流的双重作用下,Al 元素在铸锭 R/2 处质量分数最高,铸锭中心处 Al 元素质量分数的稀疏。

这也是在铸锭 R/2 处其他各个界面 Al 元素质量分数最高的原因。其他横截面 Al 元素分布情况与上述描述基本相似,即随着凝固的进行,Al 元素在铸锭各个横截面中表现为沿凝固方向质量分数由低到高再到低的变化过程,只是随横截面在铸锭中位置的上升而分布的更加均匀一些。

Cr 元素密度较大,受液相对流作用很小,其溶质分配系数  $k < 1^{[11]}$ ,为正偏析元素,在先凝固的固相中 Cr 元素质量分数少,后凝固的固相中 Cr 元素质量分数高。图 4(a)中 Cr 元素质量分数远远高于其名义成分,而且边缘处质量分数最低,铸锭 R/2 处的次高,中心处质量分数最高。分析其原因是:VAR 熔炼中,为了使成分均匀,二次电极焊接时要将一次铸

锭头尾倒置后焊接成二次熔炼电极,因而二次熔炼中先熔化的电极部分是一次铸锭的顶部,其中 Cr 元素在先熔化的液相中质量分数高,因而造成了 Cr 元素在二次铸锭底部质量分数偏高的现象。在沿铸锭横截面上, Cr 元素的分布符合正偏析元素规律,从边缘到中心质量分数逐渐增加。

对于 Nb 元素,其溶质扩散系数  $k > 1$ , 表现为负偏析,其在凝固过程中表现为先凝固的固相中质量分数相对后凝固固相中质量分数高,故表现出图 4(a)中铸锭底部边缘处、 $R/2$  处和中心处的质量分数逐渐降低的现象。

图 4(b)为距离铸锭底部 70mm 处沿铸锭径向的成分分布,此时铸锭已经达到了一定的高度,熔池逐渐加深,呈锥形,靠近轴心部位晶粒的生长方向是垂直于坩埚底部向上,靠近坩埚壁的晶粒生长方向变为与坩埚壁成一定角度向里。在此横截面上, Al 元素扩散规律与图 4(a)相类似,液相对流以及反偏析双重作用使 Al 元素在铸锭  $R/2$  处质量分数最高,而边缘和中心较低。Nb 元素在此横截面成分分布与图 4(a)中情况相似,边缘质量分数最高而中心最低。

图 4(c)为距离铸锭底部 150mm 处成分分布,此时晶粒仍然以一定角度从铸锭四周向内部生长,只是角度稍微平缓, Al 元素从边缘到铸锭中心质量分数仍然铸锭  $R/2$  处最高,边缘和中心较低,但分布已较为均匀; Cr 元素和 Nb 元素分布比较均匀。

图 4(d)为距铸锭底端 230mm 处,此时铸锭圆周的冷却强度比底部施加的冷却强度大,柱状晶的生长方向逐渐过渡为水平方向,并且整体的结晶速度降低,在铸锭最中心部位,整个固液界面沿液相浓度梯度减小,成分过冷度减小,导致柱状晶生长速度减慢,从而引发柱状晶到等轴晶转变,这一过程中使溶质元素扩散充分, Al、Cr、Nb 3 种元素分布都较为均匀。

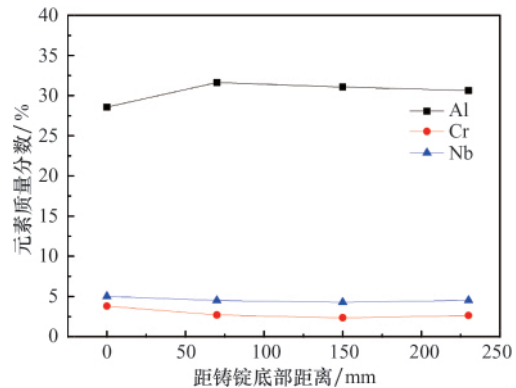
### 2.2.2 沿铸锭轴向成分分布规律

图 5(a)为沿铸锭中心轴各个位置元素质量分数的分布, Al 元素质量分数除底端外,其总体趋势是按照凝固先后顺序质量分数由高到低,这正是 Al 元素的反常偏析造成的。

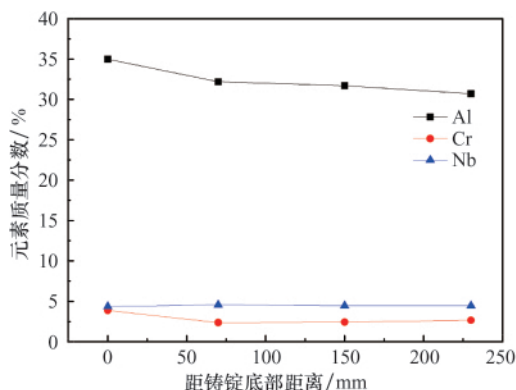
作为正偏析元素,铸锭中 Cr 元素有向中心及顶部富集的趋势,但受一次铸锭中 Cr 元素富集到铸锭顶部的影响,二次铸锭在铸锭底部首先凝固的固相中 Cr 元素质量分数水平最高;熔池较深以后,逐渐降低,凝固的固相中 Cr 元素质量分数也逐渐降低;液相中 Cr 元素质量分数达到合金平均水平并保持稳定后, Cr 元素其受在合金体系中溶质分配系数的影响,随着凝固的进行,在固相中质量分数升高。

Nb 元素在铸锭中心轴上的分布符合负偏析元素分布规律,从先凝固区域到后凝固区域,质量分数由高到低。受到一次铸锭成分分布的影响, Nb 元素在二次铸锭轴向上整体分布均匀。图 5(b)为距铸锭中心 40mm 处各元素的分布,可以看到 3 种元素分布规律与图 5(a)中相似, Al 元素从底部到顶部质量分数由高到低趋势明显; Cr 元素在铸锭底部和顶部质量

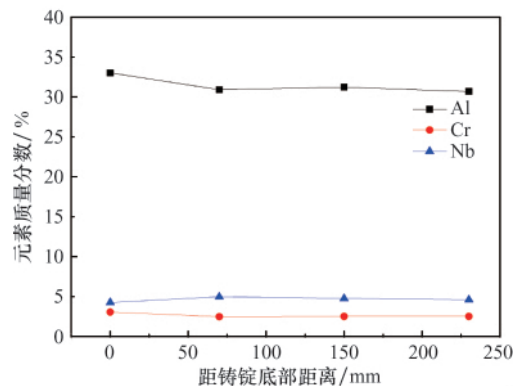
分数较高、在铸锭中部质量分数较低的规律; Nb 元素分布更为均匀。图 5(c)为距铸锭中心轴 70mm 各元素的分布, 3 种元素的变化趋势与图 5(b)相似。



(a) 中心轴  
(a) 0mm from the central axis



(b) 距中心 40mm  
(b) 40mm from the central axis



(c) 距中心 70mm  
(c) 70mm from the central axis

图 5 距铸锭中心不同距离处合金元素的轴向分布  
Fig. 5 Axial distribution of alloying elements at the various distances from the axial line of the ingot

### 2.3 TiAl 基合金铸锭的显微组织分析

图 6 为铸锭同一横截面上不同位置的光学显微组织照片。在铸锭外侧接近坩埚壁的金属液凝固时,由于散热系数大,液态金属很快凝固,晶粒来不及长大,且溶质来不及充分扩散,所以得到的组织一般为较为细小的近片层组织,图 6 (a)为铸锭 3-1# 试样边缘处光学组织,通过截线法测得其片层团大小为  $303\mu\text{m}$ ;在铸锭  $R/2$  处附近区域的金属液在凝固过程中冷却速度较缓慢,当温度在  $\alpha\rightarrow\gamma$  转变线内停留时间

较长时会得到近片层组织,当温度在  $\alpha+\gamma$  两相区停留时间较长时得到双态组织,此时的晶粒都较为粗大,片层团比铸锭边缘部位也较为粗大,3-2# 试样中片层团尺寸为  $360\mu\text{m}$ ;到了铸锭中心处时,散热更加缓慢,温度可能在  $L\rightarrow\beta+L\rightarrow\beta+\alpha\rightarrow\alpha$  长期停留,从而使得晶粒生长的非常粗大,并最终得到全片层的组织,3-3# 试样组织为较为粗大的全片层组织,其片层团尺寸为  $540\mu\text{m}$ 。

对铸锭横截面试样进行 XRD 衍射分析,结果表明,铸锭

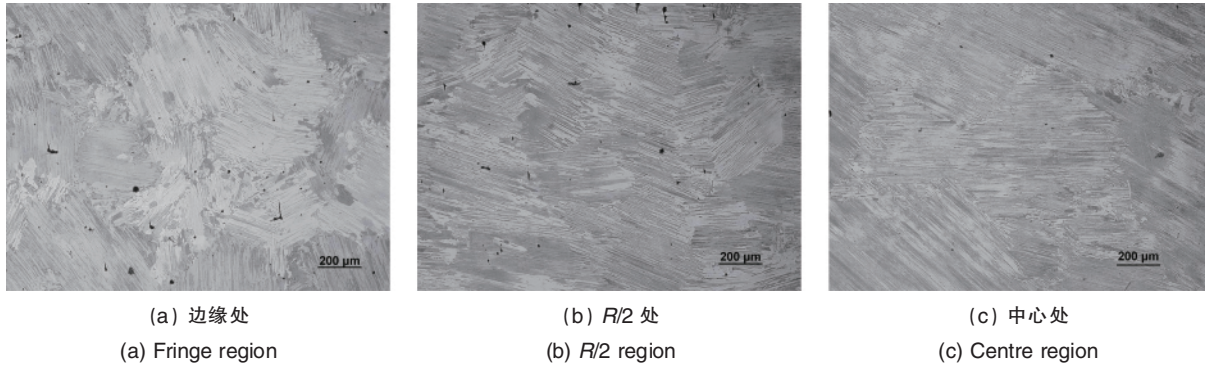


图 6 铸锭光学显微组织

Fig. 6 Metallographic photos of ingot in different areas

整体是由  $\alpha_2+\gamma$  两相组成。 $\beta$  相在衍射图谱中未能显示,这是由于  $\beta$  相在铸锭质量分数较少,XRD 衍射分析不能检测出  $\beta$  相的存在。

### 2.4 TiAl 基合金铸锭的显微偏析

图 7 为距离铸锭底部 230mm 的第 4 组试样的 SEM 照片,铸锭中心以及铸锭边缘的试样中片层团交界处均有显示

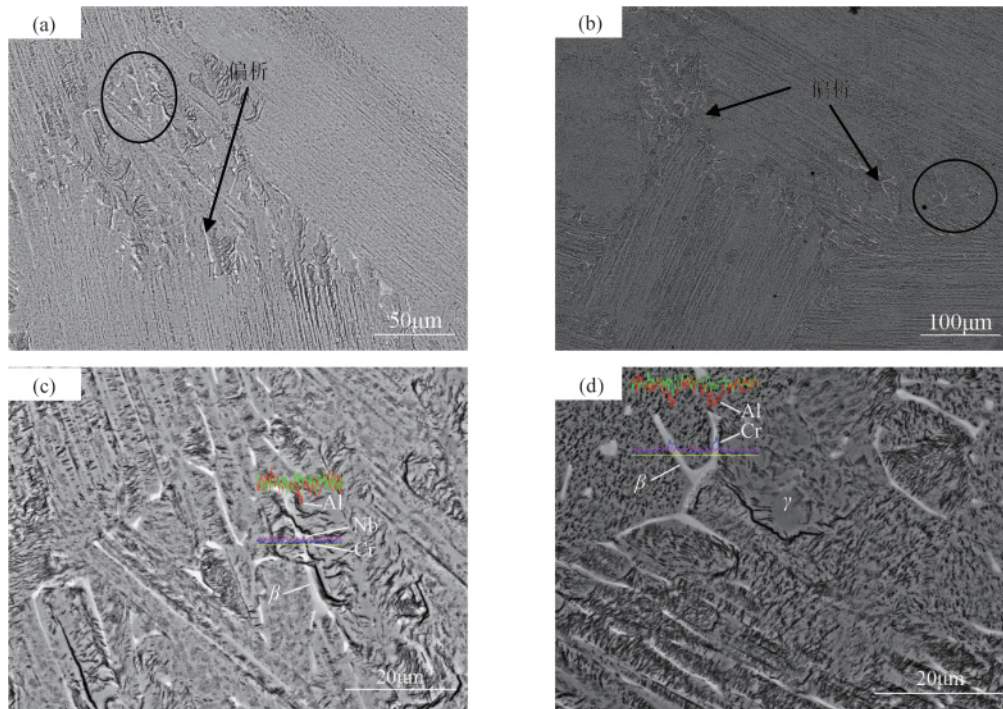


图 7 铸锭  $\beta$  偏析形貌

Fig. 7 Morphologies and EDS profiles of the microsegregation

为白色的相的存在,而铸锭  $R/2$  处试样未发现该相。图 7(c)、(d)分别为图 7(a)、(b)白色区域线扫描能谱结果,均存在 Al 元素质量分数降低而 Cr 元素质量分数升高的情况,证明该白色区域内存在元素偏析,有研究表明<sup>[12]</sup>,在 SEM-BSE 下,TiAl 合金中  $\alpha_2$  相  $\beta$  相和  $\gamma$  相因其各自元素质量分数不同而衬度不同,分别显示为灰色、白色和黑色,因而初步判断该白色区域为  $\beta$  相。

图 7 中偏析形成过程应为:当凝固过程中,液态金属发生  $\beta$  凝固<sup>[13-14]</sup>,当温度从  $\beta$  相区降低到  $\alpha$  相区时,将发生  $\beta \rightarrow \alpha$  转变, $\alpha$  相将从  $\beta$  晶粒中形核并长大,在这一转变过程中 Al 元素会富集到  $\alpha$  相中,而  $\beta$  稳定元素 Nb、Cr 将向  $\beta$  相与  $\alpha$  相界面处富集,这样就导致了  $\alpha$  相界面处 Nb、Cr 元素富集而 Al 元素贫乏的情况,当转变完成时, $\alpha$  晶粒之间富集了 Nb、Cr 元素。随后  $\alpha$  晶粒继续发生固态相变,将转变成全片层组织或者近片层组织,此时对于富集 Nb、Cr 元素的区域,当偏析区域中  $\beta$  稳定元素质量分数较低时,将转化为  $\beta+\alpha+\gamma$ ,当偏析区域中  $\beta$  稳定元素质量分数较高时( $\sim 10\text{at}\%$ ),发生  $\beta+\gamma$  转变,这样就在片层团边界处产生了偏析。

表 1 为线扫描区域进行逐点能谱定量分析结果,相对铸锭平均质量分数,图 7(c)偏析区域中 Al 元素质量分数下降了 0.3%(61.2%—60.9%),而 Cr 和 Nb 元素质量分数分别增加了 1.4%(2.8%—4.2%)和 0.7at%(4.6%—5.3%), $\beta$  相呈长条状分布于片层团界内,没有观察到明显的块状  $\gamma$  相;图 7(d)偏析区域中 Al 和 Cr 元素质量分数变化较大,Al 元素质量分数下降到 24.1%,而 Cr 元素质量分数增加到 15.8%, $\beta$  相以不规则形状分布在靠近片层团的一侧,且在其附近可以明显观察到块状  $\gamma$  相。

表 1 铸锭与偏析区域中元素质量分数

Table 1 Contents of elements in the ingot and white areas

元素	Ti	Al	Nb	Cr
铸锭平均质量分数/%	61.2	31.4	4.6	2.8
图 7(c)质量分数/%	60.9	29.6	5.3	4.2
图 7(d)质量分数/%	55.8	24.1	4.3	15.8

由以上分析可以看出,本研究中铸锭的显微偏析主要存在于片层团交界处,且  $\beta$  稳定元素 Cr 的显微偏析比较严重,是造成铸锭中  $\beta$  相存在的主要因素。

### 3 结论

(1) 沿铸锭轴向,Al 元素自铸锭底部到顶部其质量分数逐渐降低,沿径向,Al 元素在  $R/2$  处质量分数最高;Cr 元素和 Nb 元素在轴向的分布均受一次铸锭成分分布影响,在径向,Cr 元素表现为正偏析规律,Nb 元素表现为负偏析规律。

(2) 铸锭显微组织大部分为近全片层组织,在铸锭上部

中心处为全片层组织。

(3) 在铸锭显微组织中的显微偏析主要存在于片层团交界处,为  $\beta$  相稳定元素的偏析。当  $\beta$  相稳定元素质量分数较低时, $\beta$  相呈条状分布于交界;当  $\beta$  相稳定元素质量分数较高时,能明显观察到块状的  $\gamma$  相, $\beta$  相以不规则形状分布于界内。

### 参考文献 (References)

- [1] Lasalmonie A. Intermetallics: Why is it so difficult to introduce them in gas turbine engines[J]. *Intermetallics*, 2006, 14(10-11): 1123-1129.
- [2] Harding R A, Wickins M, Wang H, et al. Development of a turbulence-free casting technique for titanium aluminides[J]. *Intermetallics*, 2011, 19(6): 805-813.
- [3] 陈玉勇, 陈艳飞, 田竞, 等. TiAl 基合金熔模精密铸造技术的发展现状[J]. 稀有金属材料与工程, 2009(3): 554-558.  
Chen Yuyong, Chen Yanfei, Tian Jing, et al. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2009(3): 554-558.
- [4] 李飞, 王飞, 陈光, 等. 熔模精密铸造 TiAl 基金属间化合物研究进展[J]. 中国材料进展, 2010(2): 24-30.  
Li Fei, Wang Fei, Chen Guang, et al. *Materials China*, 2010(2): 24-30.
- [5] 高帆, 王磊, 王新英, 等. 真空自耗方法冶炼工业尺寸 TiAl 合金铸锭的冶金质量分析[J]. 中国有色冶金, 2010(1): 65-68.  
Gao Fan, Wang Lei, Wang Xinying, et al. *China Nonferrous Metallurgy*, 2010(1): 65-68.
- [6] 王孟光, 孙建科, 陈志强. TiAl 基合金的熔炼与铸造成形工艺研究现状[J]. 钛工业进展, 2010(4): 1-4.  
Wang Mengguang, Sun Jianke, Chen Zhiqiang. *Titanium Industry Progress*, 2010(4): 1-4.
- [7] Loria E A. Gamma titanium aluminides as prospective structural materials[J]. *Intermetallics*, 2000, 8(9-11): 1339-1345.
- [8] 杨治军. 钛合金 VAR 过程多场耦合及其对凝固行为的影响[D]. 西安: 西北工业大学, 2011.  
Yang Zhijun. Coupling of multi-fields in VAR proce of titanium alloy and its effects on the olidification behaviors [D]. Xi'an: Northwestern Polytechnical University, 2011.
- [9] Nastac L. CFD modeling of macro-segregation and shrinkage during solidification of superalloy castings [J]. *Isij International*, 2010, 50(12): 1829-1834.
- [10] 高平, 赵永庆, 于兰兰, 等. TB6 钛合金铸锭中的偏析[J]. 热加工工艺, 2009(17): 13-16.  
Gao Ping, Zhao Yongqing, Yu Lanlan, et al. *Hot Working Technology*, 2009(17): 13-16.
- [11] Daloz D, Hecht U, Zollinger J, et al. Microsegregation, macrosegregation and related phase transformations in TiAl alloys[J]. *Intermetallics*, 2010, 19(6): 749-756.
- [12] Chen G L, Xu X J, Teng Z K, et al. Microsegregation in high Nb containing TiAl alloy ingots beyond laboratory scale [J]. *Intermetallics*, 2007, 15(5-6): 625-631.
- [13] Hu D, Botten R R. Phase transformations in some TiAl-based alloys[J]. *Intermetallics*, 2002, 10(7): 701-715.
- [14] Xu X J, Lin J P, Teng Z K, et al. On the microsegregation of Ti-45Al-(8-9)Nb-(W, B, Y) alloy[J]. *Materials Letters*, 2007, 61(2): 369-373.

(责任编辑 岳臣)