

高温金属间化合物的定向凝固特性*

傅恒志 苏彦庆 郭景杰 徐达鸣
(哈尔滨工业大学材料科学与工程学院, 哈尔滨 150001)

摘要 高温金属间化合物是一类重要的高温结构材料, 其中 Ti-Al 及 Ni-Al 等许多合金系在凝固时都存在连续的包晶反应. 本文就包晶合金凝固的特性从多方面加以总结和分析. 凝固过程中的包晶相变对组成相的生长与取向有不同的影响. 除此之外, 定向凝固包晶反应过程中, 相的竞争与选择及界面形态的演化也将同时对金属间化合物的凝固组织产生重要的影响. 在考虑了界面温度对生长速率的响应后, 可以发现生长速度超过某一值后亚稳相将析出, 而根据凝固条件不同可以以不同的凝固方式进行长大, 形成如带状、浅胞状和枝/胞双相共生等形式的组织, 其中共生组织更有利于提高材料的单向力学性能. 虽然定性的分析已获得某些规律, 但作为工程应用的具有包晶反应特点的高温金属间化合物的定向凝固研究还极不充分, 需进行大量的、基础的理论实验研究.

关键词 高温金属间化合物, 包晶反应, 定向凝固

中图分类号 TG132.32

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2002)11-1127-06

THE SOLIDIFICATION BEHAVIOR OF HIGH TEMPERATURE INTERMETALLICS

FU Hengzhi, SU Yanqing, GUO Jingjie, XU Daming

School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001

Correspondent: FU Hengzhi, academician of CAE, Tel: (0451)6417395, 6417415

Supported by National Key Basic Research and Development Programme of China (No. G2000067202-2)

Manuscript received 2002-04-17, in revised form 2002-07-27

ABSTRACT Intermetallics are a new generation of high temperature structural materials. Many of the alloys solidified through peritectic reaction, for example in Ti-Al and Ni-Al systems. This paper summarized the solidification behaviors of peritectic alloys in several aspects. The peritectic reaction has an important influence on the phase growth and orientation of the solidifying materials. At the same time, the phase competing and the solid/liquid interface evolution will affect the solidification structures significantly. Taking account of growth velocity effect on interface temperature, when the growth velocity is higher than a critical value, metastable phase will grow and the microstructure will take different types, such as banding structure, cellular structure and cellular/dendrite two phases co-growth structure depending on the solidification conditions. Of the three structures, co-growth structure is beneficial to improve the axial mechanical properties. Although some qualitative laws have been achieved through theoretical analysis, the studies on directional solidification behaviors of the intermetallics with peritectic reaction are far from adequate, further detailed theoretical and experimental investigation need to be carried out.

KEY WORDS high temperature intermetallics, peritectic reaction, directional solidification

符号说明

C_0	原始成分, (原子分数, %)	k_n, k_e	非平衡溶质与有效溶质分配系数
C_1^*	固液界面处液相溶质浓度, (原子分数, %)	k_β, k_α	β 和 α 溶质分配系数
C_L^M, C_L^m	稳定相和亚稳相凝固时液相成分点, (原子分数, %)	K	枝晶尖端曲率
G	温度梯度, (K/m)	$k_{TiAl}^\beta, k_{TiAl}^\alpha$	TiAl 合金中 β 相和 α 相溶质分配系数
		L, L	液相, 枝晶长度, (m)
		m_e	液相线有效斜率, (K/atomic fraction)
		m_v	与生长速度对应的液相线斜率, (K/atomic fraction)

* 国家重点基础研究发展规划资助项目 G2000067202-2

收到初稿日期: 2002-04-17, 收到修改稿日期: 2002-07-27

作者简介: 傅恒志, 男, 1929 年生, 中国工程院院士

R_g	气体常数, (kJ/(mol·K))
ΔS_f	熔化熵, (J/mol)
T_d	固体以枝晶方式生长时固液界面温度, (K)
T_d^β, T_d^α	β 相和 α 相固液界面温度, (K)
$T_{eq}^\beta, T_{eq}^\alpha$	β 相和 α 相平衡液相线温度, (K)
T_f	先析出固相固相相线温度, (K)
T_L	液相线温度, (K)
T_L^β, T_L^α	β 相和 α 相液相线温度, (K)
T_M^β, T_M^α	β 和 α 热力学平衡液相线温度, (K)
T_P	固相以平面生长时固液界面温度, (K), 包晶反应温度, (K)
T_S^β, T_S^α	β 相和 α 相固相线温度, (K)
ΔT_{nucl}^α	α 相形核动力, (K)
$\Delta T_N^\beta, \Delta T_N^\alpha$	β 和 α 热力学平衡形核过冷度, (K)
V	固液界面推移速度, (m/s)
V_0	结晶临界速度, (m/s)
V_{is}	等温速度, (m/s)
$V(x)_{steady.st}$	稳定状态时的生长速度, (m/s)
V_{tr}^α	过渡区生长速度, (m/s)
Γ	Gibbs-Thomson 常数, (m·K)
P, B, C	分别代表平面生长、带状生长和胞晶生长

先进高温结构材料在当今航空、航天及能源等领域有着重要的地位。新型高温结构材料的出现, 不仅会提高动力装置的效率, 在环保方面也具有显著的作用。其中金属间化合物由于其优于高温合金的耐温性、高的比强/比寿命、高导热性与抗氧化性及优于陶瓷材料的韧性与可热加工性更是人们关注的重点^[1]。通过对航空航天未来发动机用材的预测可以看出, 在本世纪 20 年代, 仅 TiAl 和 Ni(Fe, Nd)Al 金属间化合物材料的用量就占全部用材的四分之一, 而且有进一步扩大的趋势^[2]。

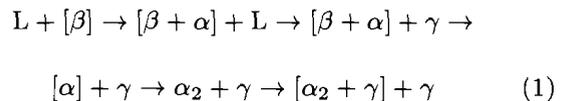
金属间化合物由于含有相当数量的共价键, 滑移面较少, 塑性成形相对困难, 因而发展铸造高温金属间化合物材

料及其凝固成形遂成为当务之急, 特别是对用量很大的压气机叶片来讲, 采用定向凝固技术可以大大提高高温 TiAl 合金的抗蠕变性能和使用温度。Fox 等^[3]对高温 TiAl 合金发展历程的总结表明, 继变形合金之后铸造 TiAl 正开始广泛用于涡轮中的叶片等高温部件。

1 金属间化合物凝固组织的取向

在许多金属间化合物中, 共价键与金属键共存, 其键和特性基本上是由共价键形式与金属键形式所决定的, 因而性能有较强的方向性^[4,5], 如 TiAl 合金在 [001], [1 $\bar{1}$ 0] 和 [110] 方向, 电子云密度均存在差别, 导致结合强度有显著差异^[6]。同时, 显微组织对性能的影响也极为重要, 就 TiAl 而言, 全片层的 $\gamma + \alpha_2$ 相组成及其 γ -(111) 片层平行于生长方向的组织具有最佳的综合性能^[7], 如果片层界面垂直于晶体的生长方向, 材料的脆性会急剧增大, 延伸率几乎为零^[8]。因此对高温金属间化合物材料通过定向凝固获得与生长方向一致的 γ -TiAl 片层组织及按设定取向顺序凝固的 $\gamma + \gamma'$ 共生长对获得优异性能至关重要。

然而金属间化合物凝固过程的液固相变一般均涉及连续的包晶或与共晶复合的相变过程, 凝固过程中的包晶相变对组成相的生长与取向有不同的影响, γ -TiAl 片体的形成不仅受凝固过程的影响, 在很大程度上还受固态相变的左右。比如在非平衡凝固条件下, 对 Ti-(46%—49%)Al 合金 (原子分数)^[9], 其相变顺序为:



γ 相不仅可以由液相析出的 α 母相形成, 还可以由液相中析出的 β 相转变为 α 相的母体形成, 而且从液相中直接析出。这样, γ -TiAl 片体的取向就不仅决定于它本身形成的条件, 也受母相形成条件的影响。图 1 表示

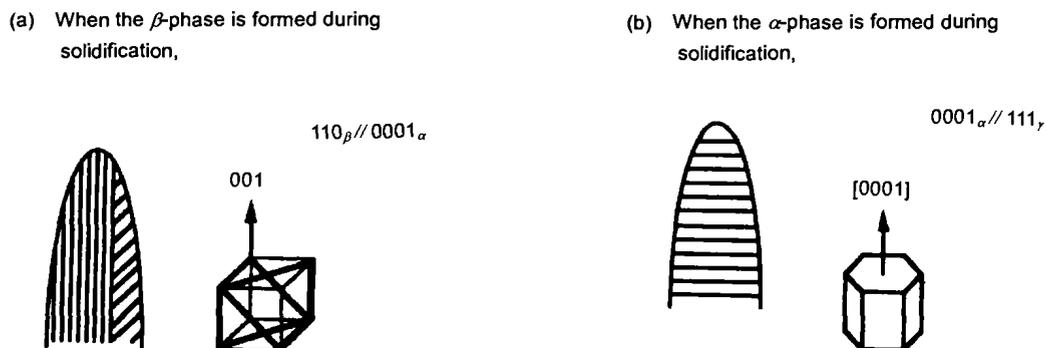


图 1 Ti-Al 系中片层方向与初生相枝晶生长方向的关系^[8]
Fig.1 Lamellar orientations in β and α dendrites in Ti-Al system^[8]
(a) 0° or 45° (b) 90°

初生相分别为 β 或 α 相时，母相凝固生长取向与 γ -TiAl 片体取向的关系 [8]。前者促使 γ -TiAl 片体与生长方向成 0° 或 45° 的交角 (见图 1a)，后者则使 γ -TiAl 片体垂直于母相的晶体择优取向 (见图 1b)。如果凝固过程中 γ 相形成于不同的母相，则总体控制 γ 片层的结构与取向将更为困难。除此之外，定向凝固包晶反应过程中相的竞争与选择及界面形态的演化也将同时对金属间化合物的凝固组织给予重要的影响。

2 金属间化合物包晶合金定向凝固过程相的竞争与选择

凝固过程中相的选择如同组织形态变化一样，决定于相的稳定性，该稳定性既取决于热力学，也取决于动力学。通常在一个给定的凝固条件下，那些在最高温度下生成的相总是优先的 [10]。非平衡凝固的驱动力是相间的自由能差 ΔG ，它由偏离平衡而产生，在相变过程中通常以过冷度表示这一偏离。对定向凝固而言，合金熔体界面温度 (T) 对界面生长速率 (V) 的响应实际上决定性地影响着生长相和凝固形态的稳定。平界面和胞 / 枝晶生长时界面温度 (T_p 和 T_d) 对生长速率的响应关系分别为 [11]

$$T_p = T_f + C_1^* m_v - \left(\frac{R_g T_f}{\Delta S_f} \right) \left(\frac{V}{V_0} \right) \quad (2)$$

$$T_d = T_f + C_1^* m_v - \Gamma K - \left(\frac{R_g T_f}{\Delta S_f} \right) \left(\frac{V}{V_0} \right) \quad (3)$$

在较高生长速率时，凝固过程更大地偏离平衡状态，界面局域平衡失效，则需考虑上式中液相线斜率 (m) 与溶质分配系数 (k) 的非平衡效应

$$\begin{cases} m_v = m_e \left\{ 1 + \frac{k_e - k_n [1 - \ln(k_n/k_e)]}{1 - k_e} \right\} \\ k_n = \frac{k_e + V/V_0}{1 + V/V_0} \end{cases} \quad (4)$$

图 2 显示了按上述响应函数给出的初生稳态相 β 与亚稳包晶相 α (以 TiAl 为例) 的竞争选择的示意图。在 3 种临界速度 V_1, V_{tr}, V_3 处，生长方式会发生改变。当生长

速度大于 V_1 时，由平面生长转向胞晶或枝晶生长；当生长速度大于 V_{tr} 时，由稳定相生长转为亚稳相生长；当生长速度大于 V_3 时，由胞晶或枝晶或枝晶生长转向平面生长。

在近平衡态， β 与 α 均可以平面形态生长 (PF)。在低速的胞 / 枝晶生长 (C/D) 范围，稳态 β 相因其形成温度较高，形核过冷度较小成为领先相并优先生长。然而由于亚稳相的溶质分配系数总是大于稳态相的溶质分配系数 [12]，即 $k_{TiAl}^\alpha > k_{TiAl}^\beta$ ，亚稳相在定向凝固过程中排出的溶质量相对较少，因而随着生长速率的增加，其 $T-V$ 曲线变化较为平缓，这样，在达到某一速率时，就会出现两相的 $T-V$ 曲线相交，亚稳相的界面温度高于初生稳定相而成为领先相而得到优先生长。

图 3a 为图 2 中 V_{tr} 附近的部分，用来说明稳定相来亚稳相析出顺序的改变，即当生长速度长大到 V_{tr} 后，亚稳相将取代稳定相而优先生长。图 3c 为定向生长的试样内组织的变化情况，从左向右生长，当生长到 X_1 位置时，抽拉速度突然增加使其超过 V_{tr} 达到 V_{is} ，此时亚稳相将在稳定相上 (固液界面处即 X_1 的位置) 形核长大。长到 X_2 位置后，由于亚稳相的生长速度已达到了 V_{is} 而进入稳定生长状态。试样内 $X_1 X_2$ 段为亚稳相的过度生长区。亚稳相 (在 TiAl 和 NiAl 合金中均为包晶相) 的竞争领先始于其成核，亚稳 α 相在初生稳定相 β 的基体上形核，其形核温度即是该时 β 相的温度，形核过冷度为 $\Delta T_{nucl}^\alpha = T_{eq}^\alpha - T_d^\beta$ ，见图 3b。亚稳 α 相刚成核时，生长速率为零，在定向凝固条件下，为了达到稳态生长速率 V_{is} ， α 相必须加速生长， α 相液 / 固界面生长速率随试样位置移动而发生变化如图 3d 所示。当达到 X_2 时凝固过程已达到稳态， X_2 的位置就是 $T-V$ 曲线与 V_{is} 的交点通过温度坐标投影到长度坐标轴上对应的点，它对应着定向凝固时动态固液界面 [13]。

定向凝固包晶反应的示意细节可如图 4 所示 [14]。如假设相图为部分 TiAl 合金相图，其初生相为 β ，包晶相为 α 。合金成分为 C_0 的熔体在近平衡凝固过程中，首先在 H 点析出 β 相，其成分应为 $k_\beta C_0$ ，随着温度降低、凝

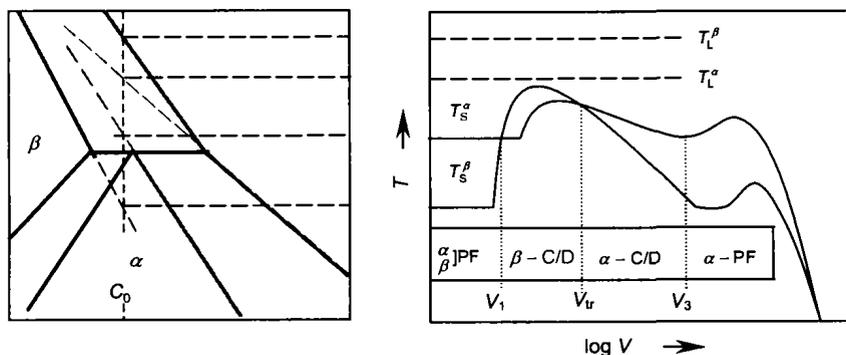


图 2 包晶系中稳定相 β 与亚稳相 α 的界面温度对生长速度的响应 [12]

Fig.2 Interface temperature of stable β and metastable α responded to solidification velocity [12]

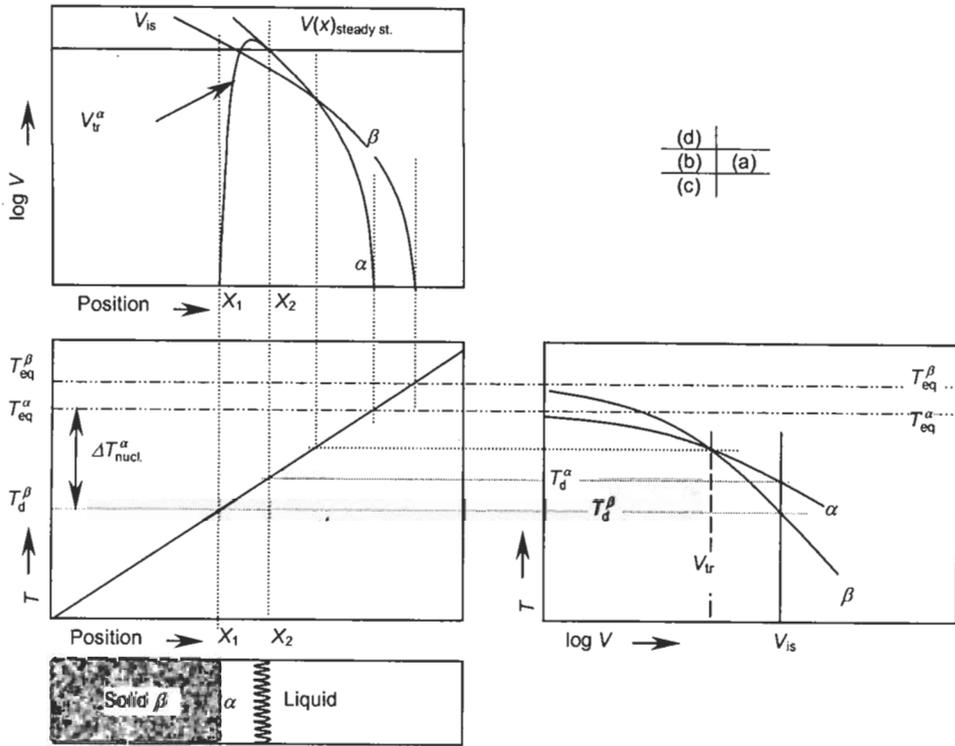


图3 相选择的基本原理^[13]

Fig.3 Principle of phase selection phenomenon^[13]

- (a) interface response functions of α and β
- (b) temperature field distribution in sample
- (c) morphology of metastable phase growing from stable phase
- (d) growing velocities of α and β and the transitional velocity of α

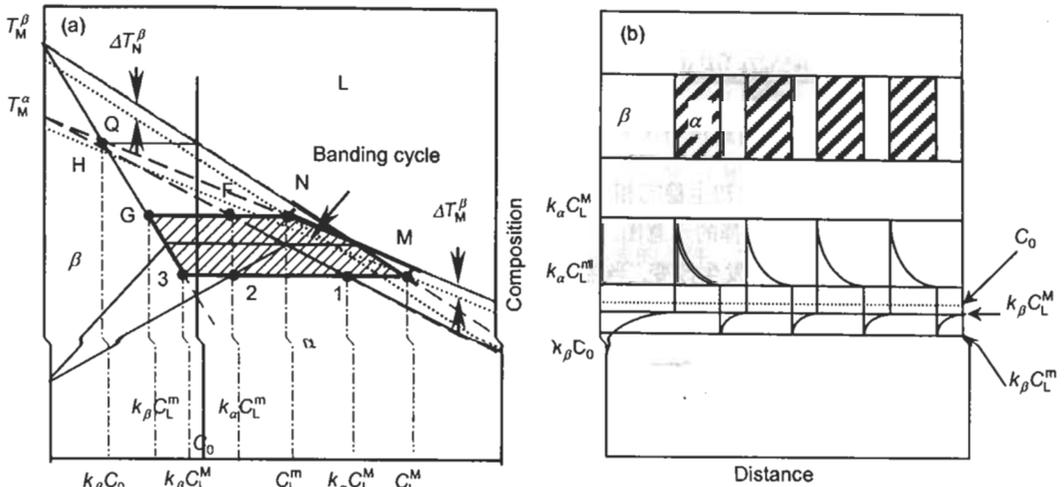


图4 包晶系中带状环及带状组织中成分的变化^[14]

Fig.4 Banding cycle (a) and composition transients of banding structure (b) in peritectic system^[14]

固的进行, 固相成分沿 H-G-3 线降低. 当达到 3 点时, 虽然系统温度已低于包晶反应温度, 但由于在定向凝固过程中, 达到 T_p 温度的初生 β 相与液相 L 不能接触 (见图 5), 而不能发生包晶反应 $L+\beta \rightarrow \alpha$, 因此这一阶段析出相仍是 β 相, 而没有 α 相. 随温度降低, 凝固应继续

向稳态发展, 以使界面固相成分达到 C_0/k_0 . 然而, 定向凝固过程在达到稳态前已发生变化, 当达到 3 点温度时, 与 3 点平衡的液相达到 M 点, 其成分 C_L^M 已经达到析出 α 相所需的液相浓度, α 相即在 β 相的基体上成核生长. 由于 α 相长大需消耗大量的溶质而使液相不断富集

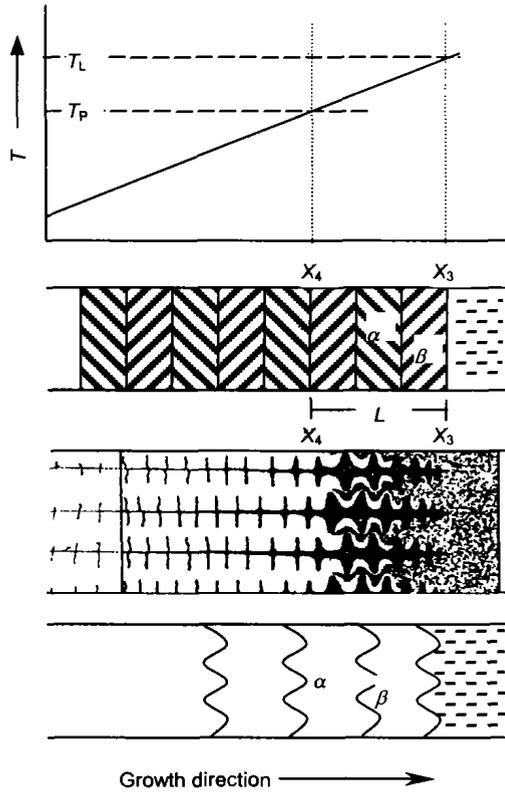


图 5 包晶合金定向凝固相的生长模式

Fig.5 Phase growth model in peritectic alloys during directional solidification

溶剂原子，此时温度与液相成分沿 MN 变化，从而使其液相线熔体温度升高，与之相应的 α 固相成分沿 1F 线变化。当液相线达到 N 点时，其浓度 (C_L^m) 与温度又达到了 β 相析出的条件， β 相遂在 α 相的基底上形核 (G 点)，其相应成分为 $k_\beta C_L^m$ 。这样在定向凝固中就会出现如图 4a 中阴影线所示的温度与成分的周期性循环及相对应的如图 4b 的带状组织。

实际应用中，应力方向与生长方向平行时，带状组织没有优势，人们感兴趣的是定向生长的枝 / 胞共生组织，如 Ni-Al 合金中的 $\gamma + \gamma'$ 及 Ti-Al 合金中的 $\alpha_2 + \gamma$ 双相共生结构。平界面带状或双相枝晶生长模式的选择主要取决于定相凝固的条件。如图 5 所示，对于低速生长，成分过冷很小，界面形态保持近平面或浅胞状，初生相在液固界面达到 T_L 时开始析出。随着凝固的进行 (试样向左移动，生长方向由左向右)，初生相继续生长。当开始的 X_3-X_3 液固界面达到 X_4-X_4 位置时，其温度达到胞晶反应的 T_P 温度，但由于后续生长的初生相 (α 相或 β 相) 的阻隔，在此温度的初生相不能与液相接触，也就不会发生包晶反应，遂形成交替的带状组织。如果凝固过程中有足够的过冷，生长的枝晶有相当宽的液固共存区，其深度 L 大于 $\Delta T/G$ ，则在枝晶根部会产生在 T_P 温度下的 $L+\beta \rightarrow \alpha$ 的反应，就创造了 β 相与 α 相共生长的

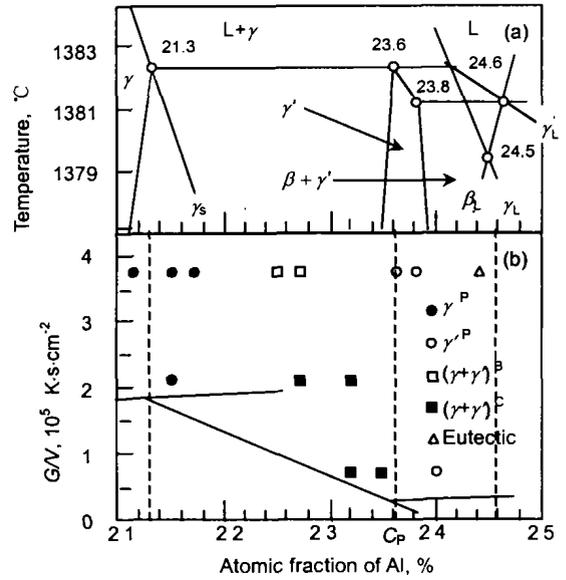


图 6 Ni-Al 合金包晶反应附近析出形态及带状组织向共生组织转变 [15]

Fig.6 Phase diagram (a) and phase selection (b) and morphology of structure transit from band (B area) to co-growth (C area) in Ni-Al system [15]

条件。也就是说，当 $L \ll \Delta T/G$ 时，将形成带状组织；当 $L \geq \Delta T/G$ 时，形成共生枝晶组织，领先相 β 以枝晶方式生长，枝晶间溶质富集，当达到包晶温度后发生包晶反应 $L+\beta \rightarrow \alpha$ ， α 相分布在枝晶之间。当 $L \leq \Delta T/G$ 时，可以形成弯曲的带状组织或共生胞晶组织。图 6a 为 Ni-Al 相图的局部，图 6b 为不同 Al 含量温度梯度 / 生长速度的比值对组织生长方式的影响，其中 γ^P 和 γ'^P 为 γ 和 γ' 相以平面界面 (Planar) 生长， $(\gamma + \gamma)^B$ ， $(\gamma + \gamma)^C$ 为 $(\gamma + \gamma')$ 以带状或共生方式生长。图 6c 是 NiAl 金属间化合物在定向凝固条件下，由于凝固参量变化引起的由单相 γ 组织向弯曲带状 (见图中的 B 处)、继而向 $\gamma + \gamma'$ 共生长 (见图中的 C 处) 转变的显微组织 [15]。

图 7 为 TiAl 合金在不同的条件下得到的定向凝固组织 [16]，根据金相中片层方向的特点以及图 1 可以看出，图 7a 中凝固时初生相为 β ，形成的片层方向与生长方向成 45° ，图 7b 中凝固时析出相为 $\beta + \alpha$ 共生，其中 α 相形成的片层方向与生长方向垂直。

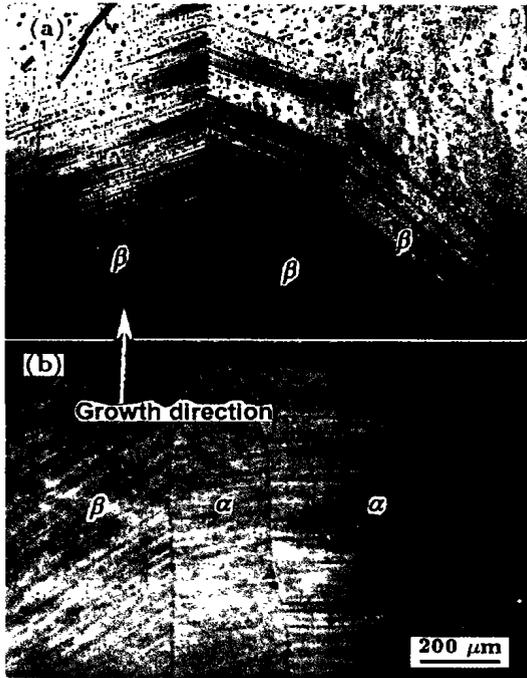


图7 Ti-45Al合金定向凝固组织^[16]

Fig.7 Directional solidified microstructure of Ti-45Al^[16]
(a) only β growth (b) co-growth of $\beta + \alpha$

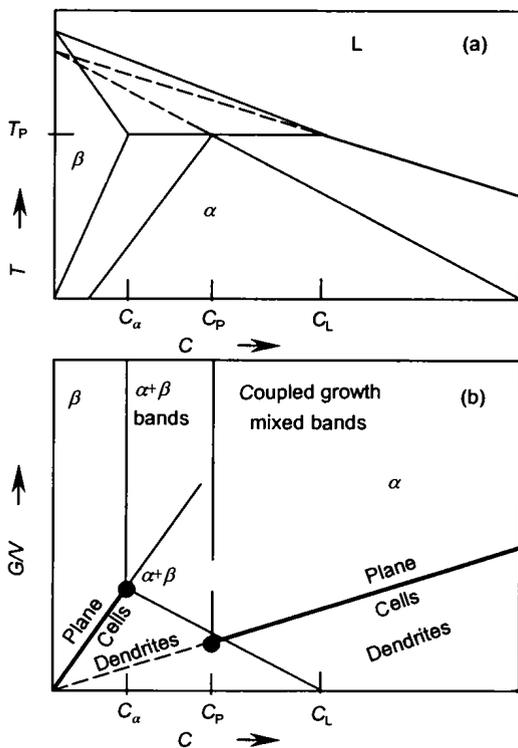


图8 包晶合金相析出受生长条件的影响^[17]

Fig.8 Phase diagram (a) and effect of G/V on predicted microstructure as function of composition (b) in peritectic system^[17]

应用凝固理论通过对典型包晶反应(见图8a)凝固特征的分析,可以建立如图8b所示的包晶合金相析出与合金成分及生长条件关系的基本规律. Lee等人^[15]通过实验所得到的NiAl金属间化合物包晶反应附近相析出受 G/V 影响情况如图6b所示,它与图8b所预示的基本规律大体是吻合的.

3 结语

各类高温金属间化合物平衡体系中大多包含包晶反应,由上面讨论的情况可见,在包晶合金定向凝固过程中所涉及的问题很多,诸如初生稳定相与次生亚稳相在定向凝固过程中的选择与竞争生长、定向凝固过程中界面形态与凝固组织的演化、液固及固固相变中晶体生长的择优取向与热流方向之间的关系以及凝固参量和环境条件对包晶合金定向凝固与晶体生长过程、组织演化的影响等等都还有许多不清楚的问题.虽然定性的分析已获得某些规律,但作为工程应用的具有包晶反应特点的各种高温金属间化合物的定向凝固研究还极不充分,还需进行大量的、基础的理论与实验研究.

参考文献

- [1] Dimiduk D M. *Mater Sci Eng*, 1999; A263: 281
- [2] Li C G, Fu H Z, Yu Q *et al* eds. *Aeronautic and Aerospace Materials*. Beijing: Defend Industry Press, 2001: 103
(李成功,傅恒志,于翹等编. 航空航天材料. 北京: 国防工业出版社, 2001: 103)
- [3] Fox A G, Tabbernor M A. *Acta Metall Mater*, 1991; 37: 669
- [4] Yoo M H, Fu C L. *ISIJ Int*, 1991; 31: 1049
- [5] Loria E A. *Intermetallics*, 2000; 8: 1339
- [6] Huang B Y. *TiAl Intermetallics*. Changsha: Center-South Institute of Technology Press, 1998: 21
(黄伯云. 钛铝基金属间化合物. 长沙: 中南工业大学出版社, 1998: 21)
- [7] Johnson D E, Masuda Y, Shimada Y, Inhi H, Yamaguchi M. In Nathal M V, Darolia R, Liu C T, Martin P L, Miracle D B, Wagner R, Yamaguchi M eds, *Structural Intermetallics*, TMS, 1997: 287
- [8] Yamaguchi M. *Intermetallics*, 2000; 8: 511
- [9] McCullough C, Valencia J J, Levi C G, Mehrabian R. *Acta Metall*, 1989; 37: 1321
- [10] Kurz W, Gilgien P. *Mater Sci & Eng*, 1994; A178: 171
- [11] Trivedi R, Kurz W. *Int Mater Rev*, 1994; 39: 49
- [12] Kurz W, Fisher D J. *Fundamentals of Solidification*. Aedermannsdorf: Trans Tech Publications, 1998: 111
- [13] Umeda T, Okane T, Kurz W. *Acta Mater*, 1996; 44: 4209
- [14] Kurz W, Trivedi R. *Metall Mater Trans*, 1996; 27A: 625
- [15] Lee J H, Verhoeven J D. *J Crys Growth*, 1994; 144: 353
- [16] Liu C. *Master Dissertation*, Harbin Institute of Technology, 2002
(刘畅. 哈尔滨工业大学硕士研究生论文, 2002)
- [17] Kerr H W, Kurz W. *Int Mater Rev*, 1996; 41: 129