

文章编号: 1004-0609(2003)04-0797-14

TiAl 金属间化合物的定向凝固和晶向控制^①

傅恒志^{1, 2}, 郭景杰¹, 苏彦庆¹, 刘 林², 徐达鸣¹, 李金山²

(1. 哈尔滨工业大学 金属精密热加工国防科技重点实验室, 哈尔滨 150001; 2. 西北工业大学 凝固技术国家重点实验室, 西安 710072)

摘 要: 在航空航天及能源领域有重要应用价值的 TiAl 基合金, 由于其 $\gamma + \alpha_2$ 片层结构的特点, 采用定向凝固技术控制片层方向可以更好地发挥其潜能。从相与组织选择及晶体择优生长特性角度, 讨论了具有包晶反应的高温 γ -TiAl 合金的定向凝固与晶向控制, 分析了晶向控制中引晶、合金化、调节成分与凝固参量及它们的综合作用所得到的结果与存在的问题, 并提出了此领域今后应注意的方面。

关键词: TiAl 金属间化合物; 定向凝固; 晶向控制

中图分类号: TG 132.32

文献标识码: A

在众多的金属间化合物中, γ -TiAl 基合金不仅具有良好的耐高温、抗氧化性能, 而且其弹性模量、抗蠕变性能均比钛合金好得多, 甚至优于 Ti_3Al 基合金, 而与 Ni 基高温合金相当, 但其密度还不到 Ni 基合金的一半, 是一种在航空航天及地面燃气轮机上应用的比较理想的材料。按照美国综合高性能涡轮技术计划(IHPTET)和高速民航计划(HSCT)及未来可重复使用的航天飞机需求, γ -TiAl 可使燃烧室及高温蒙皮结构使用的工作温度大增而无需 Ni 基高温合金, 它还可使喷气发动机推重比提高 50% 以上^[1, 2]。

图 1 所示为作为发动机候选材料的金属间化合物与高温合金和高温陶瓷材料的比较及几类金属间化合物系之间的对比^[2]。可以看出 TiAl 基合金的比强度/比寿命、导热性、韧性及可加工性均优于或接近于高温合金, 而密度大为减少, 是在 650~1 000 °C 下使用的最佳候选材料。图 2 所示为 γ -TiAl 合金的比强度在各种温度下与其它合金系的对比^[3]。图 3 则给出 γ -TiAl 与 Ti 基和 Ni 基合金内在抗疲劳性能的比较^[3], 其中内在抗疲劳性能定义为最大疲劳应力与最大抗拉强度的比值。从图 3 也可看出 γ -TiAl 合金优于 Ti 基和 Ni 基合金系。由于 TiAl 合金的优势, 在航空航天未来发动机用材中, 它受到了高度重视。据美国航空航天局预测, TiAl 金属间化合物在 2020 年可能约占发动机全部用材量的 1/5^[4]。

1 TiAl 合金的显微组织与其各向异性

TiAl 合金有 4 种典型的室温显微组织, 即全

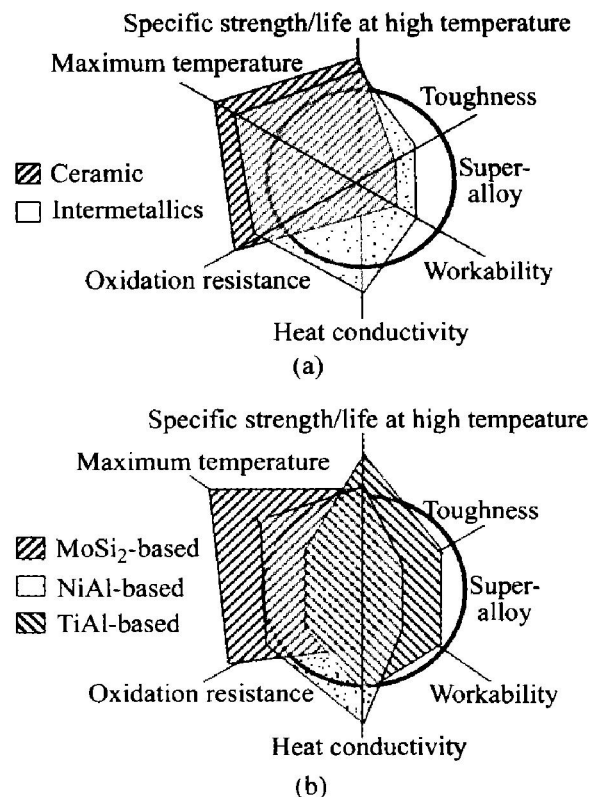


图 1 涡轮发动机用材料所需性能六坐标平衡图及替换材料与高温合金性能的对比如^[2]

Fig. 1 Comparison of super-alloy and candidate materials in six-ordinates map used for turbine engine materials

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50291012, 50271020)

收稿日期: 2002-10-30; 修订日期: 2003-02-08

作者简介: 傅恒志(1929-), 男, 中国工程院院士。

通讯联系人: 苏彦庆, 教授; 电话: 0451-86418415; E-mail: suyq@hit.edu.cn

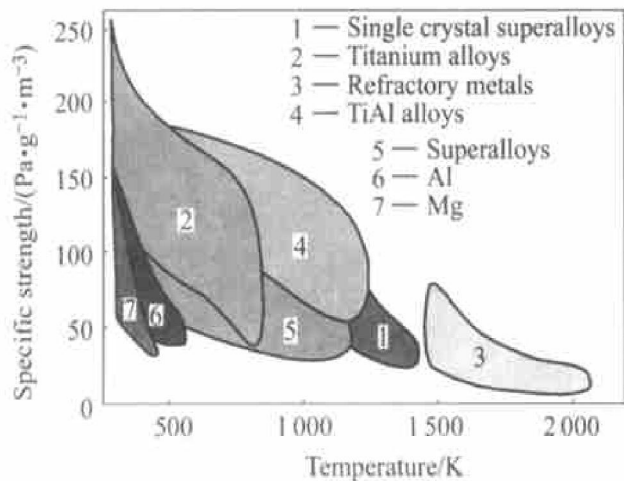


图 2 结构材料及金属间化合物
比强度随温度的变化^[3]

Fig. 2 Relationship of specific strength and temperature for structural alloys and selected intermetallics

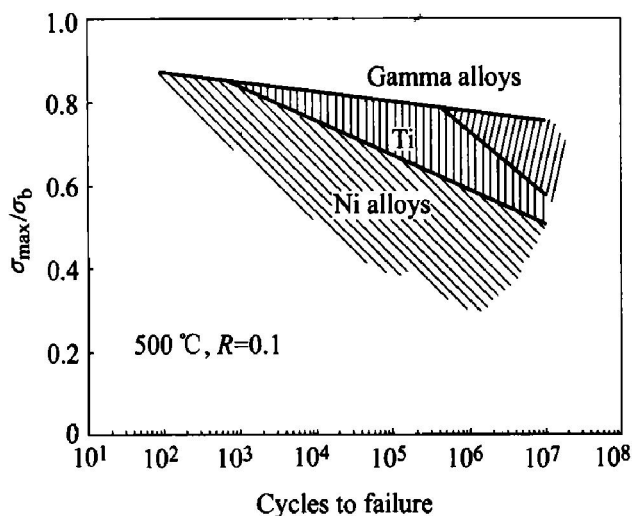


图 3 镍、钛及 TiAl 合金抗疲劳性能的比较^[3]

Fig. 3 Comparison of fatigue properties for nickel, titanium and gamma titanium aluminide alloys

片层、近片层、双态和近粒状。不同的显微组织具有各异的性能。表 1 给出钛铝合金的典型组织与性能间的关系^[5]。

作为含有相当多份额共价键的金属间化合物结构材料， γ -TiAl 的断裂韧性至关重要。由于全片层组织具有远较其它组织形态为高的断裂韧性，因而多趋向于选择全片层组织。全片层的高断裂韧性是由于该组织能够产生较大的裂纹尖端应变，从而增大了抗裂纹扩展的能力。同时，层片相界面两侧如果存在不同的晶体位向及晶体结构，也会造成对滑移带和解理裂纹跨越界面的阻碍。这就是人们设计由 γ 及 α_2 交错形成片层结构的基本思路^[6]。图 4

所示为 TiAl 合金片层结构的示意图^[7]，它由 γ 孪晶与 α_2 组成，其位向遵循 Blackburn 关系， $(0001)_{\alpha_2} \parallel \{111\}_{\gamma}$ 和 $\langle 0001 \rangle_{\alpha_2} \parallel \langle 110 \rangle_{\gamma}$ ^[5, 8]。

表 1 钛铝合金组织与室温拉伸性能
及断裂韧性的关系^[5]

Table 1 Relationship of tensile properties and toughness of TiAl with different microstructures

Material (mole fraction, %)	State of microstructure	$\sigma_{0.2}/$ MPa	$\sigma_b/$ MPa	$\delta/$ %	$K_{IC}/$ (MPa·m ^{1/2})
Ti-46.5Al-2.5V-1.0Cr	FL	399	428	1.6	24.6
	NL	420	460	1.4	23.0
	DP	450	535	4.8	11.0
	NG	369	427	1.5	10.8
Ti-48Al-2Cr-2Nb	FL	454		0.5	20.0~30.0
	DP	480		3.1	11.0~15.0
Ti-46Al-2Cr-3Nb-0.2W	FL	473	473	1.2	20.0~22.0
	DP	462	462	2.8	11.0

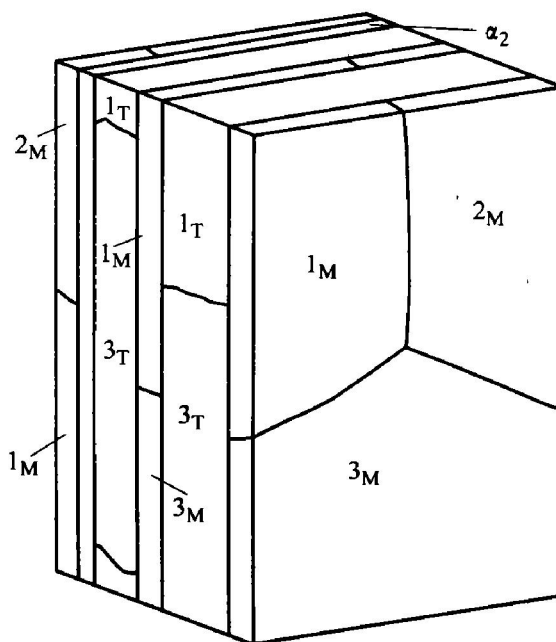


图 4 TiAl 合金片层内结构示意图^[7]

Fig. 4 Schematic illustration of lamellar structure of TiAl-based alloys ($1_M, 2_M, 3_M$ —Matrix; $1_T, 2_T, 3_T$ —Twin variants)

双相 γ -TiAl 合金的强度明显优于单相 γ -TiAl 合金，如 Ti-48Al 合金，其组织位于 α_2 (Ti_3Al) + γ (TiAl) 两相区，其强度明显高于单相 γ -TiAl 合金^[8]。

高温 γ -TiAl 片层结构的力学性能有很强的方向性。为了揭示片层取向与性能的关系，Yamaguchi 等人制备了具有单一取向的全片层 PST (polysynthetically twinned) 晶体，经系统研究发现：合金强度与塑性的明显各向异性，取决于承载方向与片层取向的角度 ϕ 和 ψ ，其中 ψ 的影响较小， ϕ 则起决定性

作用(见图5)。

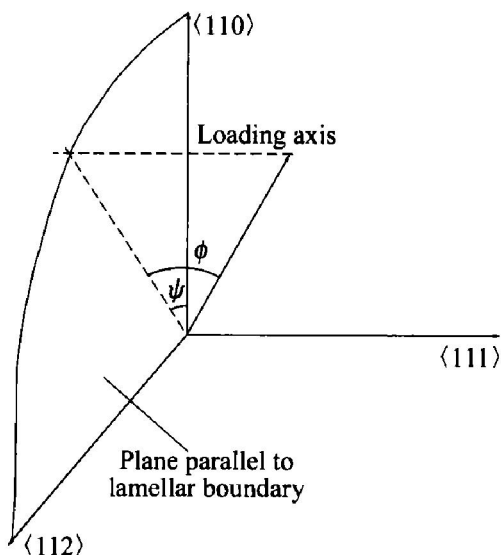


图 5 载荷方向与 PST 晶体相对方位^[9]

Fig. 5 Loading axis orientation for polysynthetically twinned (PST) crystal

图 6 所示为用 PST 晶体所测定的屈服强度与塑性随片层取向与承载方向夹角的变化^[7]。可以看出, 当外加载荷垂直于片层时屈服强度虽最高, 而延伸率极低。综合而言, 外加载荷平行于片层界面可以获得最佳的强度与塑性的综合。这种明显的力学性能的各向异性是由于片层界面平行或垂直于外加应力时, γ 相沿{111}面的剪切形变与片层界面相截(硬形变), 剪切形变必须通过孪晶界、 α_2/γ 界面和 α_2 片层, 造成大的形变阻力^[7, 9]。

2 定向凝固 TiAl 合金

用 PST 晶体所做的试验表明, 用定向凝固技术获得具有平行于生长方向的, 以片层取向方式排列的柱晶材料具有很大的优势^[7, 10]。比如 Ti-46Al-1.5Mo-0.2C(摩尔分数, %)的具有定向凝固片层组织的铸锭可以获得在 210 MPa, 750 °C下, 经 200 h, 蠕变变形仅为 0.15%、稳态蠕变率接近 10^{-10} s^{-1} 的优异性能, 其持久寿命也远高于 GE、ABB 和 Howmet 等公司开发出的并已进入使用状态的多种铸造 γ -TiAl 合金的水平^[5]。1993 年美国 GE 公司已将普通铸造 Ti-47Al-2Cr-2Nb 合金制作低压压气机叶片装在 CF6-80C2 上做了 1 000 次模拟飞行周次考核, 叶片完整无损; 1996 年又制作 GE-90 发动机 5 级和 6 级低压压气机叶片以取代 Rene77 镍基高温合金, 取得了成功, 仅此项目就降低压气机叶片质量 80 kg。如果将普通铸造 γ -TiAl 合金叶片发展为定向或单

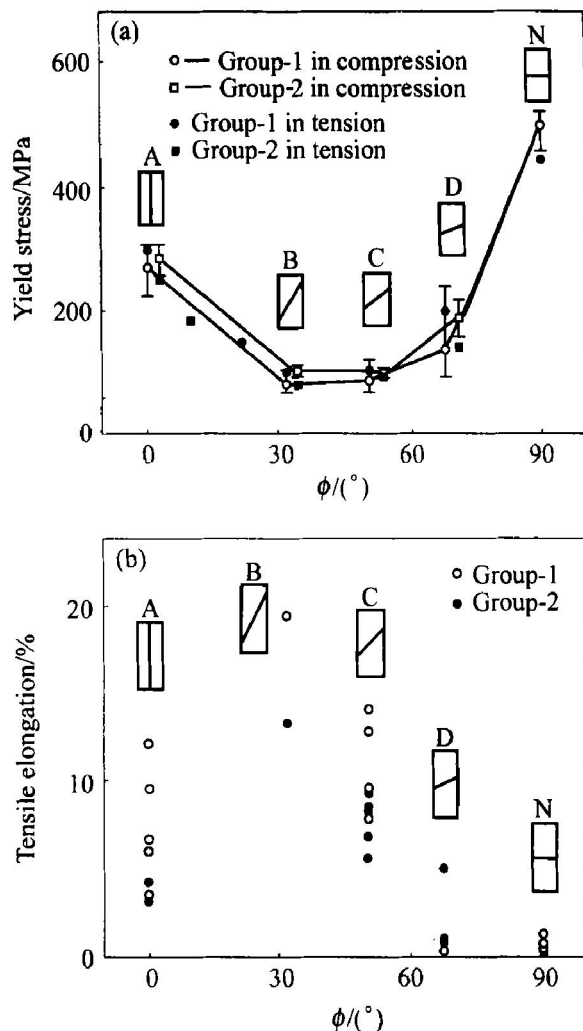


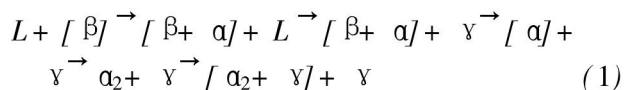
图 6 PST 结构屈服强度及塑性随片层与应力轴方向夹角的变化^[7]

Fig. 6 Yield stress and elongation of PST crystals at room temperature as function of angle ϕ between loading axis and lamellar boundary

(Lamellae in specimens of group 1 and group 2 are differently oriented)

晶叶片, 可以设想, 将可能大大提高压气机的性能水平^[2, 11, 12]。

但是用常规的定向凝固的方法难以获得平行于生长方向的 γ/α_2 层片界面的定向排列组织。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。由于 γ/α_2 片层结构一般是在固态相变中由 α 母相形成, 它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(摩尔分数)合金, 其相变顺序为^[13]



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 相的母体中形成, 而且还可以由液相中直接析出。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 7 所示为 γ -TiAl 相图中初生相分别为 β 或 α 相时, 母相凝固生长取向与 γ -TiAl 片体取向的关系^[14, 15]。前者促使 γ -TiAl 片体与生长方向成 0° 或 45° 的交角, 后者则使 γ -TiAl 片体垂直于母相的晶体择优取向。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 γ -TiAl 的凝固组织给予重要的影响。

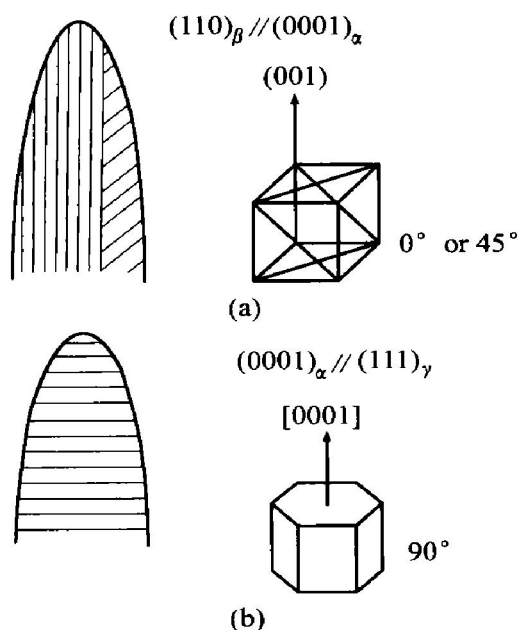


图 7 Ti-Al 系中片层方向与初生相枝晶生长方向的关系^[14, 15]

Fig. 7 Lamellar orientations in β and α dendrites in Ti-Al system
(a) — β -phase; (b) — α -phase

图 8 示出对应于 Ti-Al 相图当 Al 含量为 x_0 的合金在定向凝固条件下初生稳态相 β 与亚稳相 α 在竞争选择中界面温度对定向生长速度的响应^[16, 17]。在近平衡态, β 与 α 均可以平面形态生长。在低速的胞/枝晶生长范围, 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^[18], 即 $k^\alpha(\text{TiAl}) > k^\beta(\text{TiAl})$, 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 $T-v$ 曲线的变化较为平缓。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态相成为领先而

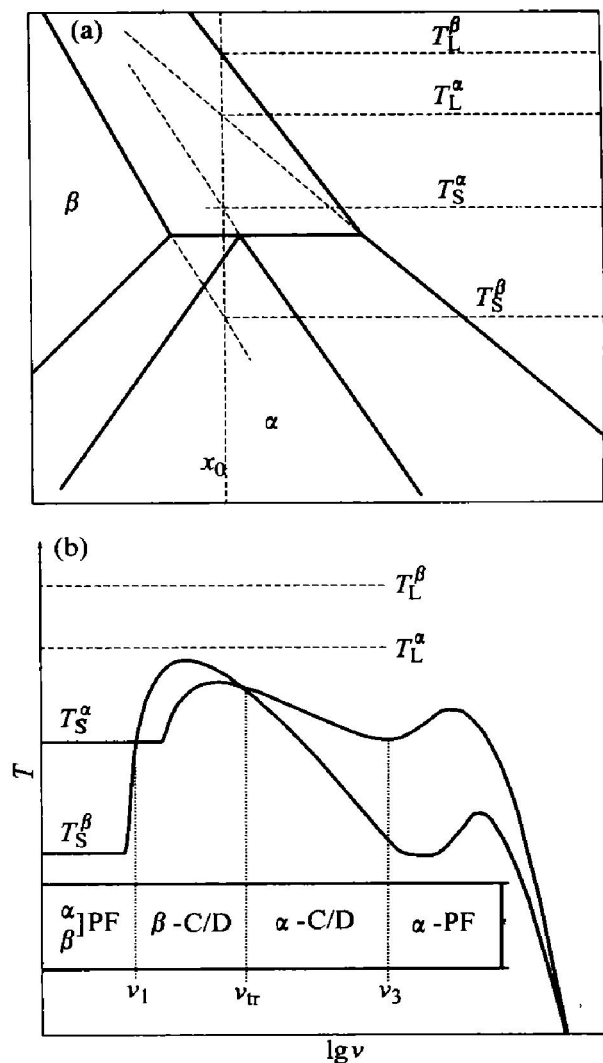


图 8 包晶系中稳定相 β 与亚稳相 α 的界面温度对生长速度的响应^[16, 17]

Fig. 8 Interface temperature response of stable β and metastable α to solidification velocity

得到优先生长。

亚稳相(在 TiAl 合金中为包晶相)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 $\Delta T^\alpha = T_{\text{eq}}^\alpha - T_d^\beta$ (如图 9 所示)。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_{isot} , 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(见图 9)。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_{isot} 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的动态固液界面^[19]。

由于凝固过程中的偏析及领先相 (Leading phase) 的动态竞争, 实际定向凝固中往往有 β 与 α 或者 α 与 γ , 甚至 β , α 与 γ 多相的凝固组织出现。

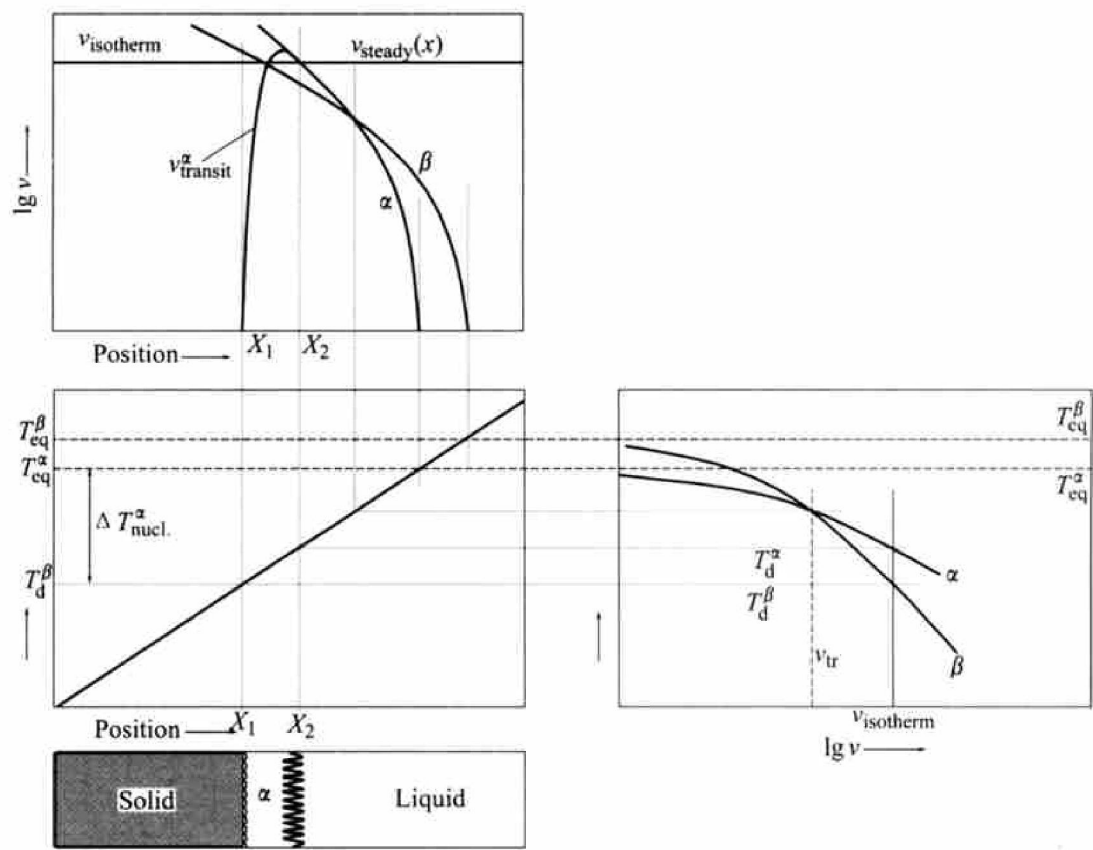


图 9 相选择的基本原理^[19]

Fig. 9 Principle of phase selection phenomenon

这样, 固态相变后形成的 $\gamma + \alpha_2$ 片层, 就会呈现出与凝固生长方向有多种取向差异的结果。图 10 所示为在实验室获得的 Ti-45% Al 的定向凝固组织^[20]。可以看出: 当初生相为 β 时, 片层方向与生长方面成 45° 夹角, 凝固析出共生的 β 与 α 时, 其中从 α 相形成的片层与生长方向垂直。可以用图 11^[21]示意地描述初生相分别为 β 或 α 的不同成分的合金在凝固和冷却过程中在近平衡情况下, 经历不同相域晶体生长和取向的变化。前者在经历了 $L + \beta \rightarrow \beta \rightarrow \alpha + \beta \rightarrow \alpha \rightarrow \alpha + \gamma$ 形成了平行或与生长方向成 45° 的 $\gamma + \alpha_2$ 片层; 后者则由 $L + \alpha \rightarrow \alpha \rightarrow \gamma + \alpha$ 形成垂直于生长方向的片层组织。

3 γ -TiAl 合金的凝固取向与晶向控制

由前面的分析可以看出, γ 片层组织的取向除受凝固中相的竞争选择及非平衡效应影响之外, 合金的固态相变甚至起了更重要的作用。所以, 仅靠在凝固过程中控制 TiAl 合金的片层在实践上是有困难的, 主要是由于以下原因。

1) 片层组织不是从液相中形成, 而是通过固态相变形成。

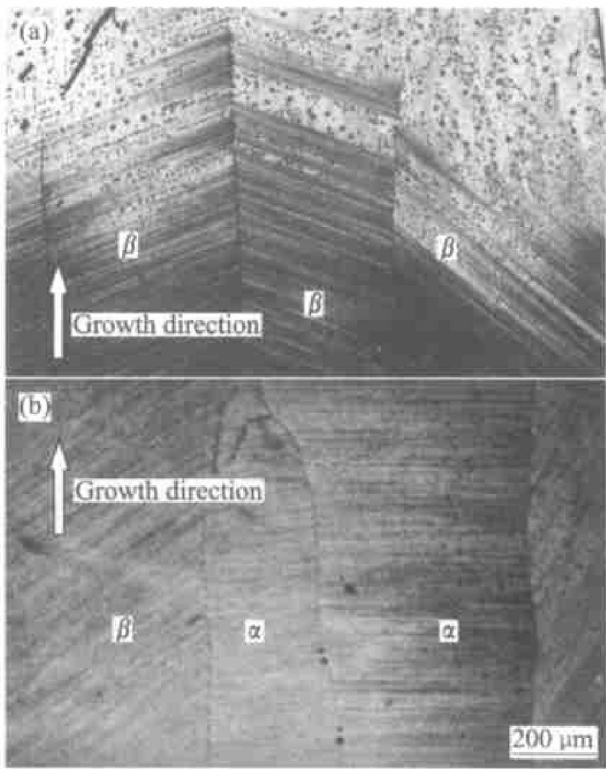


图 10 Ti-45Al 合金定向凝固组织^[20]

Fig. 10 Directional solidified microstructure of Ti-45Al

(a) —Only β growth; (b) —Co-growth of $\beta + \alpha$

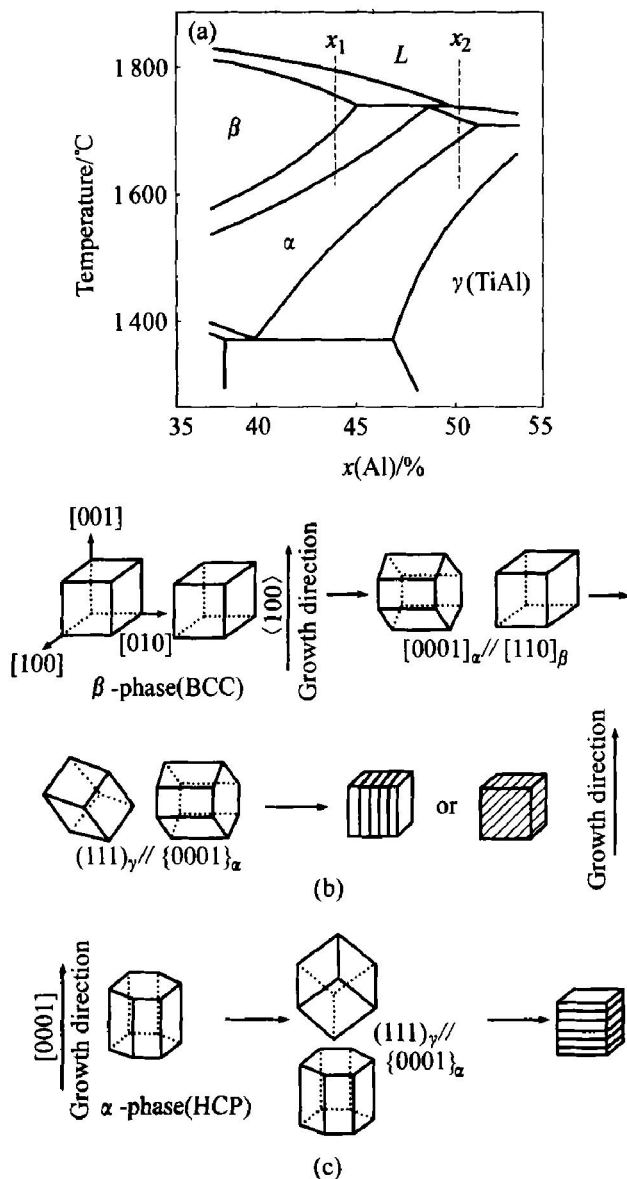
图 11 TiAl 二元合金凝固过程^[21]

Fig. 11 Solidification procedure of binary TiAl alloy

(a) —TiAl phase diagram; (b) —Composition c_1 ;
(c) —Composition c_2

2) 液固相变中形成的相的生长取向与界面形态又影响固相相变及相变产物的晶体结构与取向。

3) 片层组织系由 $\gamma + \alpha_2$ 组成，它们之间有确定的晶向关系 $(111)_\gamma / (0001)_{\alpha_2}$ ，及 $\langle 1120 \rangle_{\alpha_2} // \langle 110 \rangle_\gamma$ ，要控制片层组织，首先必须控制高温 α 相，然而 α 相的枝晶择优生长方向垂直于 (0001) 面。

4) 如凝固中有初生 β 相析出，片层边界与 β 择优生长的 $[001]$ 晶体成 45° 或 0° 。

因此，常规的定向凝固技术不能保证获得平行于凝固方向的 γ 片层组织。

为了获得 γ 片层与凝固生长方向一致的显微组织，Yamaguchi^[14, 15] 提出了改进的籽晶法来控制凝固取向。其基本思路是：控制合金成分使定向凝

固中初生相为 α ，生成与热流方向一致的 α 柱晶并浇注成母锭，切取 α 晶体并转动 90° 作为供随后合金材料定向凝固的籽晶。这样，母锭中 α 柱晶择优生长的 $[0001]$ 取向就与随后定向凝固的热流方向垂直，而新的与热流一致的择优生长方向就与 γ 片层的取向一致。图 12 所示为改进籽晶法的示意图。

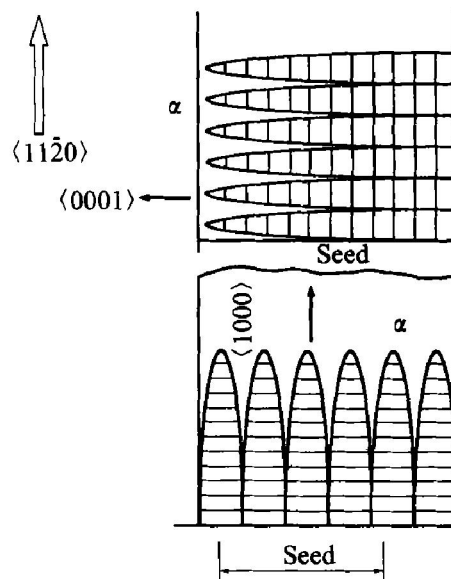
图 12 柱状晶粒内片层方向与子晶选择示意图^[14]

Fig. 12 Schematic illustration of columnar grains and their lamellar microstructure by seeding

用改进的籽晶法制备定向凝固 γ -TiAl 也常常是失败的，其主要原因是原来 α 相与 γ 片层的晶向关系及 α 相本身的位向关系在重熔加热中可能丧失。实践证明，用二元 TiAl 合金作为籽晶，简单地将原定向母锭截取并转动 90° 进行定向凝固是不行的。因为， β 相极限(图 13)^[14] Al 含量 x_2 高于 γ 相的最低 Al 含量 x_4 ，籽晶在重熔加热时必然先要经过 γ 单相区，再进入 γ/α 两相区，此时 α 相是在 γ 相母体上成核析出，其晶体学位向决定于 γ 相。虽然籽晶中 γ 片体与 α 相有确定的位向关系，但在加热进入 γ 单相时，由于 γ 相有 4 个晶体结构等同的而取向不同的 $\{111\}$ 面，它可能取其中任一个使 α 相在其上析出，这样就可能形成不同的形核取向，从而使新形成的 α 片体具有与原来片体取向不同的晶向组织。

为此，采用籽晶法控制 γ 片层取向时必须注意以下问题：

- 1) α 相必须是初生相。
- 2) 加热至 $\alpha_2 + \gamma \rightarrow \alpha$ 共析温度，片层组织是稳定的。

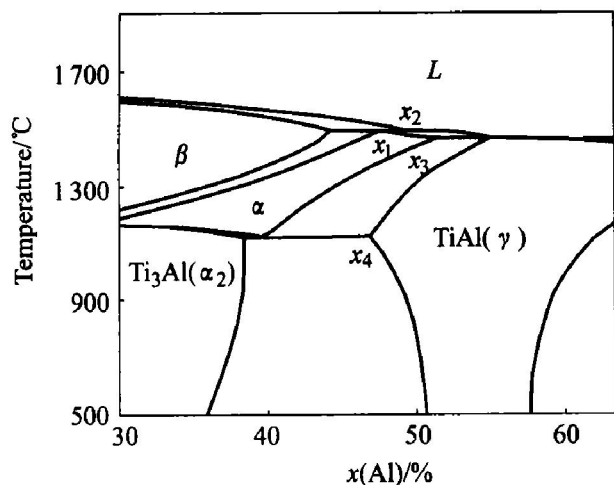


图 13 Ti-Al 二元系中 α_2 - γ 部分相图^[14]

Fig. 13 α_2 - γ portion of Ti-Al phase diagram

3) 加热时, α 相是热力学稳定的, 且 α 相体积分数的增加是通过增厚 α 片层而不是形核为新的 α 片层。这样可使高温 α 相有与原始片层组织中的 α_2 片层同样的取向。

4) 冷却时, 此过程是可逆的, 片层组织原来的取向可保存。

由上面的讨论可以看出, 要想满足定向籽晶的要求, 必须适当改变相图中某些临界点, 如 x_2 , x_4 的位置(图 13), 使所选合金在加热时既不要进入单相 γ 相区, 在凝固时又不要有 β 相析出。

经过大量的实验研究, 发现选用 Ti-Al-Si 系的合金作为籽晶材料可以满足前述的要求。在加热和冷却时 γ + 硅化物的两相区始终存在, 片层组织一直到进入 α + 硅化物的高温始终是稳定的。由于 α 相直到熔点均保持稳定, 用单一取向的该材料作为籽晶在比较慢的生长速率近于平界面的凝固形态可以获得很好的定向试样, 如图 14^[14] 所示。

研究发现^[22-24]: 作为籽晶材料, Al+ Si 量的控制非常重要, 如果超过 47%, 可能有 γ 相从液相中形核析出, 如果 Al+ Si 量较低, 又会有 β 初生相析出, 最终设定为 Ti-43Al-3Si, 其溶质摩尔分数相当于二元系中稍大于 49% Al(摩尔分数) 的含量。母合金成分则为过包晶的 TiAl 合金($x_1 < x < x_2$)。

组装的籽晶及母合金棒定向凝固时, 由于两者成分不同, 局部籽晶由于溶质浓度较高, 先于母合金熔化, 局域熔区液相的成分不会达到 β/α 液相线边界而只析出 α 相, β 相不会析出。凝固继续, 液相逐渐接近并达到 β/α 液相线交点 x_2 (图 13), 将有 β 相在 α 相上成核析出。而随温度降至包晶温度, 液相与少量析出的 β 相发生包晶反应, $L + \beta \rightarrow$

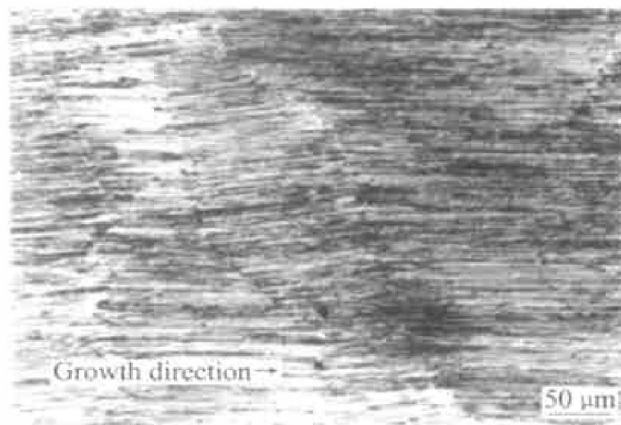


图 14 Ti-47Al 合金以 40 mm/h 定向凝固后内部片层方向^[14]

Fig. 14 Microstructure showing variation in orientation of lamellar microstructure for

Ti-47Al ingot directionally solidified at 40 mm/h

α , 原初生的 α 相继续生长, 同时包晶反应产生的 α 相也不断长大。由于 β 相是在初生 α 上形核长大, 所以包晶反应产物的 α 相与初生 α 相有相同的取向关系。此项籽晶法的特点是合金成分虽在 x_4 左侧($x_2 > x_4$), 位于 β 相区, 但阻止了 β 相的成核与生长, 得到完全的 α 相, 为 γ 片层的定向生长创造了条件。

4 TiAl 合金的引晶化与合金化

γ -TiAl 合金的工程化需要多种强韧化合金元素的加入, 其中就包括有稳定 β 相的元素, 如 Mo, Cr, Nb 等。为此还必须探索初生相为 β 并含有一定数量、且有工程应用价值的 γ -TiAl 合金, 其晶体定向生长的可能性。适当地加入稳定 β 相元素对相变过程的影响首先表现在出现了 $L + \alpha + \beta$ 相区, 这是与二元 Ti-Al 相图的重要区别, 如图 15 所示。

此三相相区使得 α 相有可能引晶化(Seeding), 即接受籽晶特定晶向生长的影响。研究发现, 定向凝固时 β 枝晶作为初生相先形成并沿 [001] 晶向生长。随定向凝固的继续, 由于有 α , β 与液相的共存, β 相前沿液体中逐渐富集溶质元素, 促使 α 相也自液相中析出。如果此 α 相能够在籽晶 α 的基底上成核并生长, 作为籽晶的 α 相的晶体取向将影响由液相析出的 α 相的成核, 使得从液相形成的 α 相也具有与作为籽晶的枝晶间的 α 同样的取向。显然, 这里有 2 个必备的条件: 一是应存在有 α , β 及 L 的共存区, α 相也可自液相直接析出; 二是液相

与 α 籽晶接触, 使由液相析出的新相 α 相能够在籽晶 α 上形核。图 16 示出了 TiAl 合金系中有部分 β 相析出情况下定向生长的过程。值得注意的是, 这种定向凝固的条件应有较高的生长速率, 使初生 β 相的界面形态为枝晶, 即试样中液固共存区的长度 L 应大于合金的温度结晶间隔与温度梯度的比值 ($L > \Delta T/G$)^[25], 以使由液相析出或通过包晶反应 ($L + \beta \rightarrow \alpha$) 生成的 α 相有可能与籽晶接触, 并在其上成核。

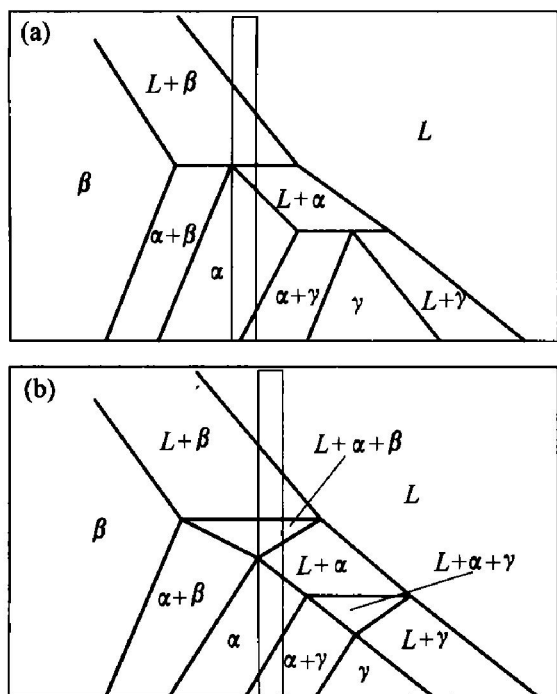


图 15 Ti-Al (a) 和 Ti-Al-M (b) 系相图示意图^[22~24]

Fig. 15 Schematic phase diagrams of binary Ti-Al (a) and ternary Ti-Al-M (b) systems over composition range of interest (M — β stabilizing element)

为使引晶化成功, 还必须注意在加热和冷却时合金不能进入 γ 单相及 $\beta + \alpha$ 两相区。如果加热时进入了这 2 个区域, 片层组织会形成具有不同的片层取向。

5 凝固过程的调节与晶向控制

采用调节凝固参数, 如生长速率和温度梯度, 来控制 γ -TiAl 合金的晶体取向, 一直是人们关注的问题。Kim^[21] 的一些实验结果表明, 改变生长速率有可能影响晶体的取向。他们用加入了 β 相稳定化元素的三元合金 Ti-47.5Al-2.5Mo 进行定向凝固实验, 当生长速率为 90 mm/h, 片层界面以 0° 和 45° 的取向, 生长速率增加到 180 和 360 mm/h 时, 取向的

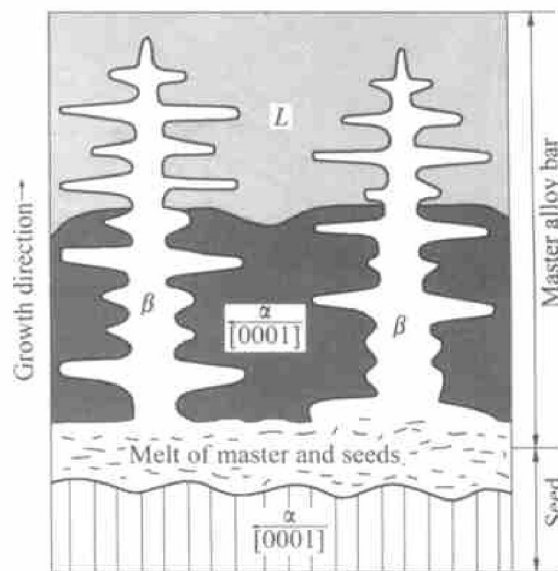


图 16 TiAl 合金定向凝固 α 和 β 相的可能生长模式^[25]

Fig. 16 Possible growth morphology for α and β phases during directional solidification of TiAl-based alloys

角度变成与生长方向垂直。组成相晶体生长取向变化受生长速率变化影响的机制还有待进一步研究, 但从生长速率增加造成的非平衡效应对相图临界点的影响来看已经可以部分地解释晶体取向变化的原因。即如图 17 所示, 生长速率的增加使 $L + \beta \rightarrow \beta$ 的相变线 (β 的液固相线) 向左和向下偏移, 使得更利于 α 相的形成。对不同速率下组成相结构的测定也表明, 90 mm/h 的生长速率下形成的是 β 相, 而在 360 mm/h 则主要是 α 相。这主要是由于相图位置的改变 (图 17) 还是相选择的作用所致尚不清楚。但定向凝固中温度梯度和生长速率对晶体定向生长的作用, 即使对用籽晶法生长的 γ -TiAl 片层组织的影响也是明显的。如用 Ti-43Al-3Si 的籽晶定向制备同成分的 TiAl-Si 合金, 可成功获得与生长方向一致的片层组织。但是随生长速率由 5 mm/h 增加到 20 mm/h 及 100 mm/h, 较好地取向平行于生长方向的试样的长度不断减短^[26, 27]。这一方面意味着随定向凝固的进行, 液/固界面前沿的温度梯度在逐渐降低, 同时, 随抽拉速率的增大, 决定界面形态的参量 G/R 以更快的速度减少, 从而使定向凝固中成功籽晶化所需要的平界面遭到破坏, 形成了枝晶。如果枝晶凝固占优势的 α 枝晶按平行于生长方向的 $\langle 0001 \rangle$ 取向择优生长, 结果是 γ 片层的取向垂直于定向的生长方向。

图 18 和 19 所示为 Ti-43Al-3Si 合金籽晶化定向凝固的显微组织^[26]。图 18 所示为试样取向较好

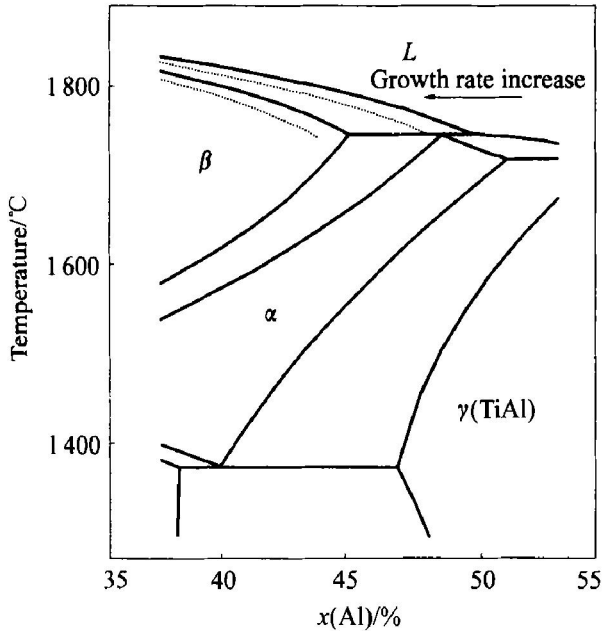


图 17 生长速度对二元相图的影响^[21]

Fig. 17 Binary phase diagram according to growth rates

的部分, 图 19 所示为抽拉一段时间后, 由于平界面失稳出现 α 枝晶生长的片层显微组织。经计算, 取向较好的部分正好对应于平界面的凝固条件, 而对应于图 18 显微组织的是枝晶的界面形态。人为的用引晶技术使 α 相的非择优生长晶向 $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 在定向凝固中与热流方向平行生长造成了过程的不稳定。在较慢的生长速率下, 原子或原子团簇在液/固界面上的堆积将按预设晶面的晶体结构进行, 但此结构与过程环境条件的匹配是热力学不稳定的。在高的生长速率下, 动力学因素将占越来越大的比例, 热力学的不稳定性也愈趋严重, 达到一定程度时 $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 取向的非择优生长遂被破坏, 恢复到原来 $\langle 0001 \rangle$ 取向的择优生长。

这种强制性的非择优生长及向稳定的择优生长的变化, 在定向凝固中就体现为 G/R 的减小及相应的界面形态由平面向胞及向枝晶的过渡。一旦界面由平面转为胞/枝形态, α 相晶向的非择优生长 $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 就变为 $\langle 0001 \rangle$ 择优生长。从图 19(a) ~ (c) 可以看出, 随生长速率的增大, 保持平行于生长方向 γ 片层的区域越来越少。这意味着, 在较高生长速率下, α 相中有更多的部分由非择优取向转变为择优取向(γ 片层垂直生长方向)。

在实验的基础上估算了 γ -TiAl 合金中初生相 β 和亚稳相 α 在定向凝固条件下, 随生长速率增加, 其相的选择与界面形态的演化。图 20 所示为此演化过程的示意图^[25]。

x_0 成分的合金在液相线开始析出 β 相, 温度降至与 α 相延伸的液相线相交时, α 相析出。两者的凝固均暂时处在过渡态。值得注意的是, 随温度降低, 亚稳 α 相先达到稳态, 并在低生长速率取平界面形态而且可维持到较高的生长速率。初生相 α 达到稳态时的温度低于 α 相, 平界面的失稳发生在较低的生长速率。在稳态(定态), 随生长速率的增大, β 及 α 相的界面温度、生长形态均发生相应的变化, 由平面到胞晶再到枝晶。在不同生长速率范围界面形态和相的选择特性列于表 2。

表 2 图 20 中不同部位界面形态和相的选择特性

Table 2 Interface morphologies and phase selections of different regions in Fig. 20

Region	State	Phase selection	Morphology
A	Transient	β -Leading	Planer
B	Transient	α -Leading β -Second	Planer Planer
C	Steady	α -Leading β -Second	Planer Planer
D	Steady	α -Leading β -Second	Planer Cellular
E	Steady	β -Leading α -Second	Cellular/ Dendrite Planer
F	Steady	β -Leading α -Second	Cellular/ Dendrite Cellular/ Dendrite
G	Steady	β -Leading α -Second	Cellular/ Dendrite Cellular/ Dendrite
H	Steady	α -Leading β -Second	Cellular/ Dendrite Cellular/ Dendrite

6 多向柱晶的定向凝固

定向取向的全片层组织虽然具有较高的高温强度和断裂韧性, 但通常呈现粗大的晶粒尺寸, 于塑性非常不利, 而且用籽晶制备的 PST 晶体只由一个单向片层晶粒构成(图 21(a)), 其片层组织在力学性能上的各向异性太强, 承载方向对片层界面方向的某些偏离, 即引起性能的明显下降。解决此问题的一个途径是通过非引晶法的定向凝固, 即使所有片层平行于承载方向, 同时, 使每个柱晶晶粒沿锭纵轴转动, 使其具有不同的在 $X-Y$ 面上的侧向取向以改善偏轴的(Off-axis)性能, 如图 21(b) 所示。

图 22 所示为 TiAl 合金用 PST, PLD(PST-Like DS) 和 DS 方法制备的片层与试验缺口的结构示意图^[26, 28]。图中数据均是实测数据的平均值。结果表明, 定向凝固方法所得到的片层结构, 在缺口垂直于片层条件下, 具有最高的断裂韧性。

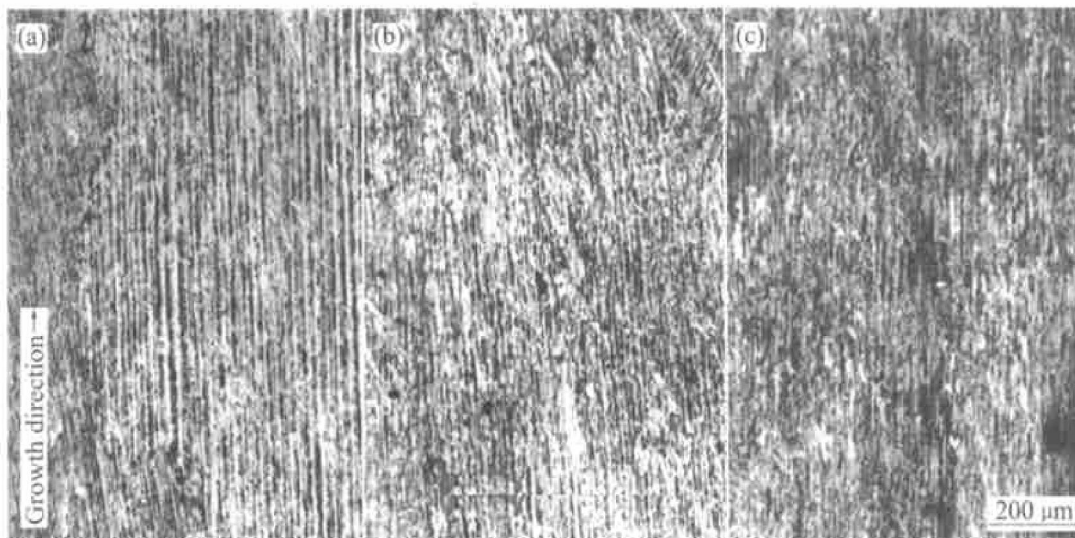


图 18 各种定向生长条件下的组织^[26]

Fig. 18 Lamellar microstructures of well-aligned part in directionally solidified ingots grown at different velocities

(a) -5 mm/h ; (b) -20 mm/h ; (c) -100 mm/h ;

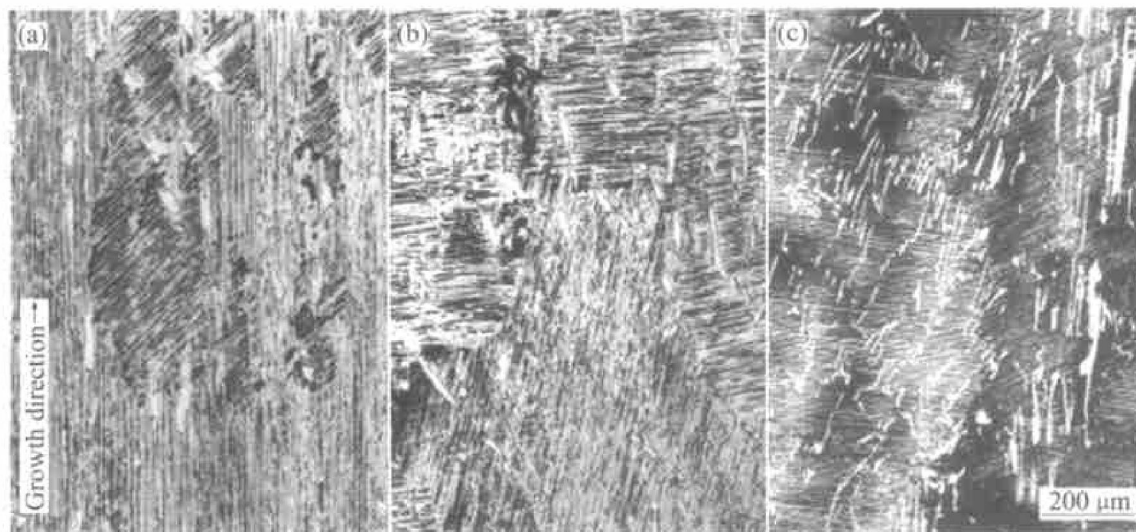


图 19 各种定向生长条件下的过渡区组织^[26]

Fig. 19 Lamellar microstructures close to transition point ($P \rightarrow D$)

in directionally solidified ingots grown at different velocities

(a) -5 mm/h ; (b) -20 mm/h ; (c) -100 mm/h ;

用没有籽晶的常规定向凝固方法制备平行于生长方向的具有细化组织全片层的 γ -TiAl 坯锭, 如前所述, 在一般的情况下是不可能的, 当前的研究主要集中于通过微量元素的合金化改变凝固途径进行探索^[29, 30]。由于合金固溶强化加入 Mo, Nb 等稳定 β 相的元素, 在实用的 Ti-Al 合金成分范围实际上难以避免 β 相的形成。图 23 所示为加入摩尔分数为 2% Mo 的 Ti-Al 合金中根据 Scheil 方程计算得到的不同 Ti-Al 成分的 β , α 及 β 的相对固相体积分数^[29]。比如商业用 Ti-46.5Al-1.5Mo 合金, 计算析出的初生 β 相的体积分数在 50% 以上。微量硼的加

入改变了由液体形成的次生 α 相的形态, 但却对合金主要组成相的区域及数量无明显影响。

Ti-46.5Al-1.5Mo-0.6B 合金在准多元相图, Ti-Al-B 投影面上位于 ① 的位置(图 24)。随凝固进行, β 相首先析出并生长, 导致枝晶间液体富硼。合金成分遂沿液相面变化(由 ① $\rightarrow$ ②), 一旦合金成分变至 $L \rightarrow \text{TiB}_2 + B$ 单变量线, TiB_2 将成核并形成颗粒。凝固继续, 合金成分沿 $L \rightarrow \text{TiB}_2 + B$ 相变线右移, 直到液相成分达到 ③ 点, 发生 $L + B \rightarrow \alpha + \text{TiB}_2$ 反应, 这时 α 相将形核析出。这里应注意的是枝晶间液相中硼化物颗粒的形成应先于 α 相的凝固析出。这

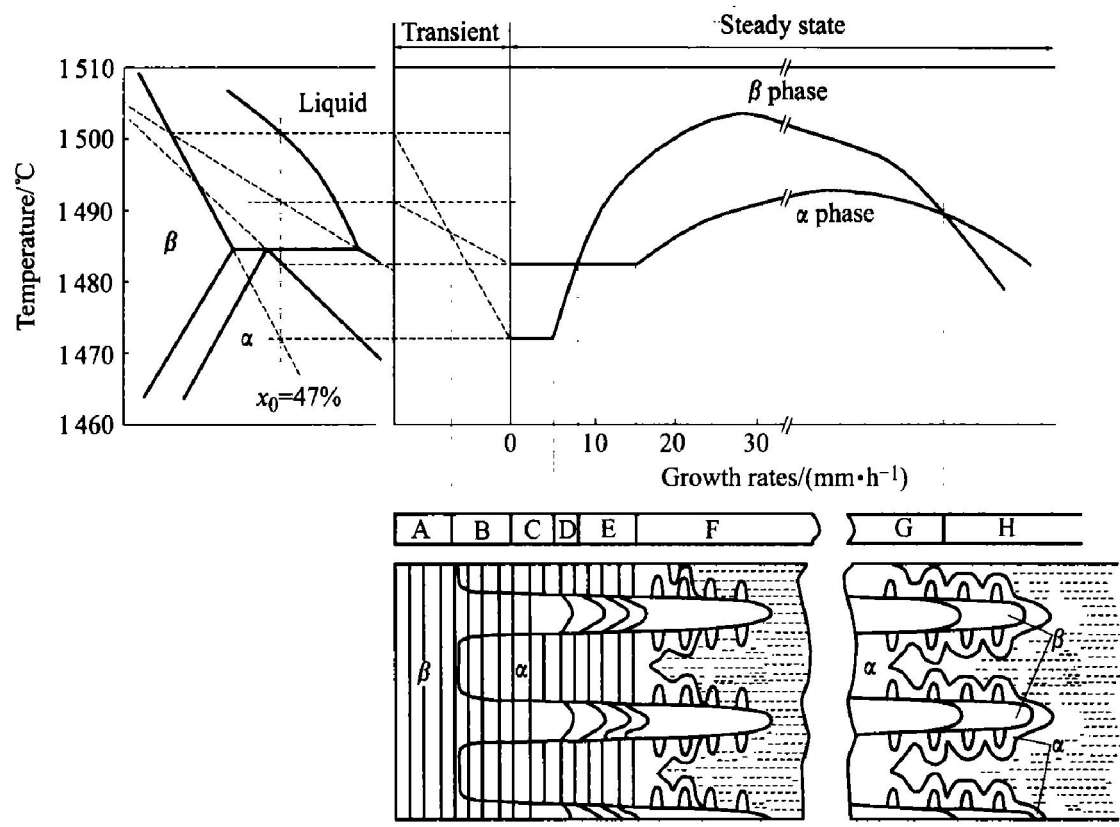


图 20 生长速度对相形貌及竞争生长的影响^[25]
Fig. 20 Effect of growth rate on phase competing and morphology

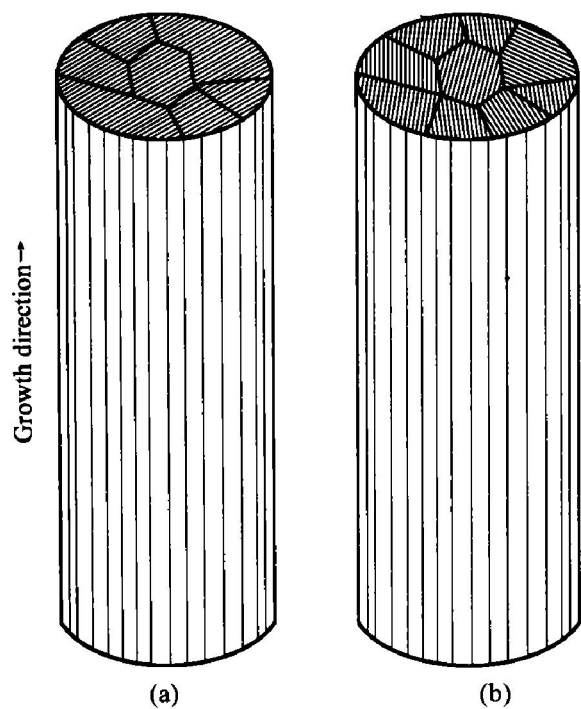


图 21 TiAl 合金 2 种定向凝固组织示意图^[8]
Fig. 21 Schematic representation of directionally solidified TiAl ingots with one orientation of columnar grains(a) and rotation about longitudinal axis(b)

样, 硼化物颗粒在凝固中就可以对 α 相的成核起到活化催化剂的作用, 并使等轴的 α 相有可能生长。

图 25^[29]所示为对此生长形态的示意图描述^[29]。新析出的 α 相是在硼化物上成核并且可以连续进行, 这样就形成许多小的不同取向的 α 晶粒生长竞争。结果是平行于 $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ 生长的 α 晶体取得优势。这些 $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ 取向的等轴 α 相将导致原来具有与从初始 $[100]$ 取向的 β 枝晶上形成的按 Burgers 取向关系的等轴(也形核并取 $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ 的方向。实际上这是通过硼的加入, 在基本不改变合金主要成分及 β 与 α 相的相对含量的基础上, 使 α 相依靠 TiB_2 获得使 $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ 取向的晶粒择优生长, 从而得到 $[100]$ 取向的柱状 β 枝晶和 $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ 取向的柱晶/等轴 α 晶的凝固组织。再冷却之后得到部分与生长方向平行或成 45° 的由 $\beta \rightarrow \alpha \rightarrow \gamma + \alpha_2$ 片层, 及平行于生长方向的由 $\langle 10\bar{1}0 \rangle_\alpha$ 相转变形成的 $\gamma + \alpha_2$ 片层组成的混合定向组织。对含有此类组织合金性能的测定表明, 该类合金室温及在 $1\,000\text{ }^\circ\text{C}$ 的抗压屈服强度分别达 600 及 400 MPa 以上。

应指出的是, 该类合金定向凝固中既要控制 β 及 α 的相对含量, 又要使 β 相以枝晶、 α 相以等轴晶形态生长, 同时还必须使硼化物的成核与生长先于 α 相, 这都造成凝固过程控制中的困难。图 26^[29]所示为 TiAl-Mo-B 合金 α 及 β 相的生长形态与生长速率和温度梯度的关系。可以看出要达到上述

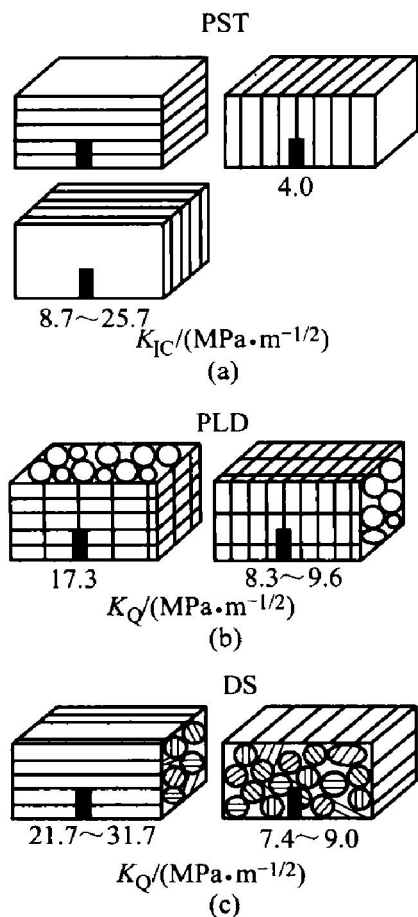


图 22 TiAl PST 晶体抗弯试验时试样缺口与片层相对位置示意图^[26, 28]

Fig. 22 Schematic illustrations of notch geometry with respect to lamellar orientation in bend test specimens of binary TiAl PST alloy

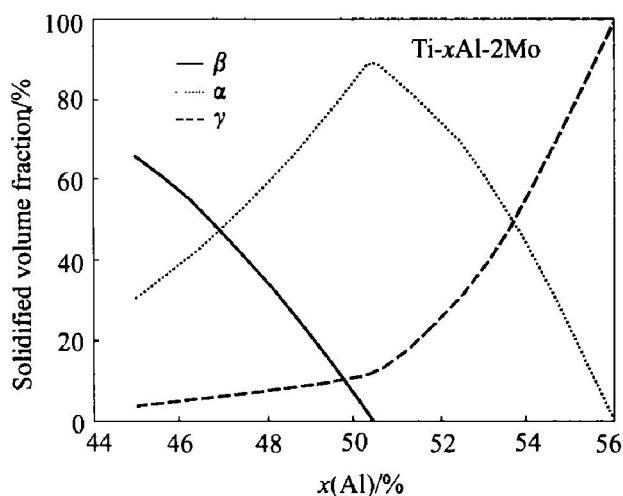


图 23 TiAlMo 合金中各种相相对含量 Scheil 模型预测^[29]

Fig. 23 Relative amounts calculated by Scheil model for each phase solidified in TiAlMo alloys

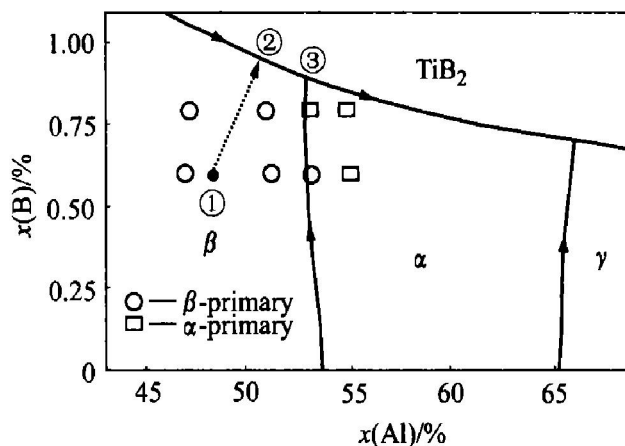


图 24 TiAl-B 三元相图液相面投影^[29]

Fig. 24 Projected view of TiAl-B liquidus surface

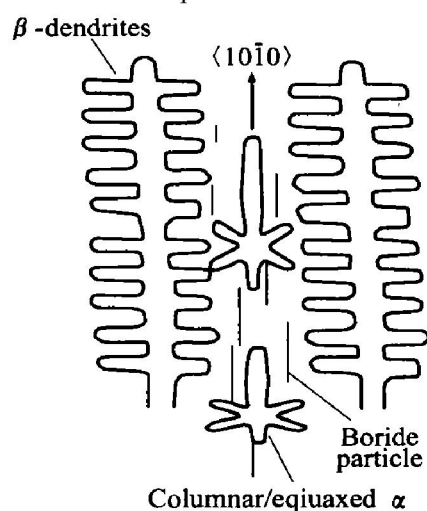


图 25 枝状 β 与等轴 α 的 $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ 方向竞争生长示意图^[14]

Fig. 25 Schematic view of dendrite growth of β and competitive growth of $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ oriented equiaxed α

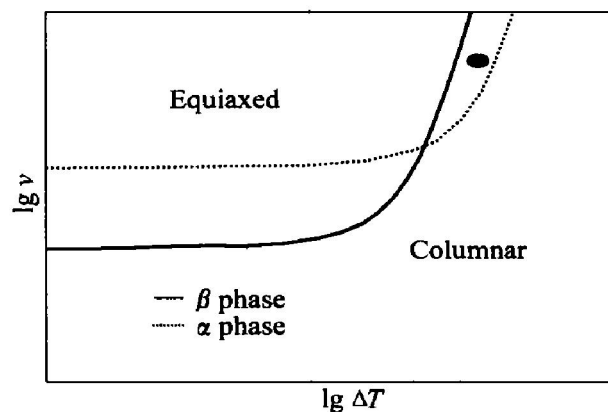


图 26 温度梯度 ΔT 及生长速度 v 对相形态的影响^[29]

Fig. 26 Schematic representation of columnar/equiaxed transition for α and β phases in TiAlMo-B alloy

显微组织的要求, 凝固参量(温度梯度与生长速率)与合金成分可调节的窗口是很小的。实验过程中往往偏离该窗口范围, 其凝固组织就得不到预期的结果。

7 结语

γ -TiAl 合金的片层取向不仅受固态相变的制约, 而且与液固相变中的本质特点、以及定向凝固过程中的各组成相显微组织的演化和它们各自之间的竞争选择等复杂因素密切相关, 迄今对此仍很难把握, 并处在继续研究探索之中。对具有复杂包晶反应的化合物型合金, 从过去所作的大量工作中, 人们已碰到了许多尚不清楚但又必须解决的问题。诸如相图中初生相液/固相线向其他相区延伸的合理性及其结构涵义; 晶体择优取向的可变性; 定向凝固中包晶反应物共生生长与带状生长的关系^[30-32], 以及引晶化作用的有效性及对凝固参量的响应规律等。

总之, 对于具有复杂包晶反应合金的定向凝固与晶向控制, 一方面涉及许多环境、过程及材料本身结构的物理参量, 而且多在动态变化之中; 另一方面它又关联于一系列基础性的物理和冶金问题^[33, 34]。同时, 随先进材料发展又迫切需要研究出可以有效控制组织结构, 获得高性能水平的加工技术。对 TiAl 合金的定向凝固和组织控制虽然近年来已进行了不少研究和探索, 取得了长足的进展, 但从揭示相关的基本规律和形成比较成熟有效的实用技术来看, 还有很长的路要走。特别是在我国, TiAl 合金的开发应用方在起步阶段, 如果能够在研究解决工艺技术问题的同时, 注意关键基本规律的研究, 并使两者紧密结合, 可能会取得事半功倍的效果。

REFERENCES

- [1] Loria E A. Gamma titanium aluminides as prospective structural materials[J]. *Intermetallics*, 2000, 8: 1339 - 1345.
- [2] 李成功, 傅恒志, 于翹. 航空航天材料[M]. 北京: 国防工业出版社, 2002. 16 - 18.
LI Cheng-gong, FU Heng-zhi, YU Qiao. *Aeronautic and Aerospace Materials*[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2001. 16 - 18.
- [3] Dimiduk D M. Gamma titanium aluminide alloys —An assessment within the competition of aerospace structural materials[J]. *Mater Sci Eng A*, 1999, 263: 281 - 288.
- [4] Buhl H. *Advanced Aerospace Materials*[M]. German: Springer-Verlag, 1992. 10 - 12.
- [5] 陈国良, 林均品. 有序金属间化合物结构材料[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1998. 35 - 38.
CHEN Guo-liang, LIN Jun-pin. *Ordered Intermetallics Structural Materials*[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1998. 35 - 38.
- [6] 黄伯云. 钛铝基金属间化合物[M]. 长沙: 中南工业大学出版社, 1999. 288 - 314.
HUANG Bai-yun. *TiAl Intermetallics*[M]. Changsha: Central South University of Technology Press, 1999. 288 - 314.
- [7] 张永刚, 饰雅芳, 陈国良. 金属间化合物结构材料[M]. 北京: 国防工业出版社, 2001. 716 - 718.
ZHANG Yong-gang, SHI Ya-fang, CHEN Guo-liang. *Intermetallics Structural Materials*[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2001. 716 - 718.
- [8] Yamaguchi M, Inui H I K. High-Temperature Structural Intermetallics[J]. *Acta Mater*, 2000, 48: 307 - 322.
- [9] Johnson D R, Masuda Y, Shimasi Y, et al. Directional solidification of TiAl-based alloys[A]. Nathal M V. *Structural Intermetallics*[C]. Warrendale, PA: TMS, 1997. 287 - 294.
- [10] Johnson D R, Inui H, Yamaguchi M. Crystal growth of TiAl alloys[J]. *Intermetallics*, 1998, 6: 647 - 652.
- [11] Kishida K, Johnson D R, Shima Y, et al. Characteristics, benefits and applications of PST TiAl crystal[A]. Kim Y W. *Gamma Titanium Aluminide*[C]. Warrendale, PA: TMS, 1995. 219 - 229.
- [12] Keller M M, Jones P E, Porter W J, et al. Effects of processing variables on the creep behavior of investment cast Ti-48Al-2Nb-2Cr[A]. Kim Y W. *Gamma Titanium Aluminide*[C]. Warrendale, PA: TMS, 1995. 441 - 450.
- [13] McCullough C, Valencia J J, Levi C G, et al. Phase equilibria and solidification in Ti-Al alloys[J]. *Acta Mater*, 1989, 37: 1321 - 1336.
- [14] Yamaguchi M, Johnson D R, Lee H N, et al. Directional solidification of TiAl-base alloys[J]. *Intermetallics*, 2000, 8: 511 - 517.
- [15] Inui H, Oh M H, Nakamura, et al. Room-temperature tensile deformation of polysynthetically twinned (PST) crystals of TiAl[J]. *Acta Mater*, 1992, 40: 3095 - 3104.
- [16] Kurz W, Gilgien. Selection of microstructures in rapid solidification processing[J]. *Mater Sci Eng A*, 1994, 178: 171 - 178.
- [17] Trivedi R, Kurz W. Dendritic growth[J]. *International Materials Reviews*, 1994, 39: 49 - 74.
- [18] Kurz W, Fisher D J. *Fundamentals of Solidification*[M]. Aedermannsdorf Switzerland: Trans Tech, 1998. 111 - 115.
- [19] Umeda T, Okame T, Kura W. Phase selection during solid-

- ification of peritectic alloys [J]. *Acta Mater*, 1996, 44 : 4209 - 4216.
- [20] 刘 畅. Ti-45Al 合金定向凝固组织研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2002.
LIU Chang. Directionally Solidified Microstructure of Ti-45Al [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2002.
- [21] Kim M C, Oh M H, Lee J H, et al. Composition and growth rate effects in directionally solidified TiAl alloys [J]. *Mater Sci Eng A*, 1997, 239 - 240 : 570 - 576.
- [22] Johnson D R, Inui H, Yamaguchi M. Directional solidified and microstructural control of the TiAl/Ti₃Al lamellar microstructure in TiAl-Si alloys [J]. *Acta Mater*, 1996, 44: 2523 - 2535.
- [23] Johnson D R, Masuda Y, Inui H, et al. Alignment of the TiAl/Ti₃Al lamellar microstructure in TiAl alloys by directional solidification [J]. *Mater Sci Eng A*, 1997, 239 - 240: 577 - 583.
- [24] Johnson D R, Masuda Y, Inui H, et al. Alignment of the TiAl/Ti₃Al lamellar microstructure in TiAl alloys by growth from a seed material [J]. *Acta Mater*, 1997, 45: 2523 - 2533.
- [25] 傅恒志, 苏彦庆, 郭景杰, 等. 高温金属间化合物的定向凝固特性[J]. *金属学报*, 2002, 38 : 1127 - 1132.
FU Heng-zhi, SU Yan-qing, GUO Jing-jie, et al. The solidification behavior of high temperature intermetallics [J]. *Acta Metall Sinica*, 2002, 38: 1127 - 1132.
- [26] Kim S E, Lee Y T, Oh M H, et al. Directional solidification of TiAl-Si alloys using a polycrystalline seed [J]. *Intermetallics*, 2000, 8: 399 - 405.
- [27] Lee H N, Johnson D R, Inui H. Microstructural control through seeding and directional solidification of TiAl alloys containing Mo and C [J]. *Acta Mater*, 2000, 48: 3221 - 3233.
- [28] Kishida K, Johnson D R, Masuda Y, et al. Deformation and fracture of PST crystals and directionally solidified ingots of TiAl-based alloys [J]. *Intermetallics*, 1998, 6: 679 - 683.
- [29] Johnson D R, Chihara K, Inui H, et al. Microstructural control of TiAl-Mo-B alloys by directional solidification [J]. *Acta Mater*, 1998, 46: 6529 - 6540.
- [30] Yamanaka T, Johnson D R, Inui H, et al. Directional solidification of TiAl-Re-Si alloys with aligned γ/α_2 lamellar microstructures [J]. *Intermetallics*, 1999, 7: 779 - 784.
- [31] Trivedi R. Theory of layered structure formation in peritectic systems [J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 1995, 26: 1583 - 1590.
- [32] Laria V J, Heuer A H. Metastable eutectic reactions in peritectic systems: possible applications to TiAl alloys [J]. *Scripta Metallurgica Materialia*, 1991, 25: 2803 - 2808.
- [33] Kerr H W, Kurz W. Solidification of peritectic alloys [J]. *International Materials Reviews*, 1996, 41: 129 - 164.
- [34] Boettinger W J, Coriell S R, Greer A L, et al. Solidification microstructures: recent developments, future directions [J]. *Acta Mater*, 2000, 48: 43 - 70.

Directional solidification and lamellar orientation control of TiAl intermetallics

FU Heng-zhi^{1, 2}, GUO Jing-jie¹, SU Yan-qing¹, LIU Lin², XU Da-ming¹, LI Jin-shan²
(1. State Key Laboratory of Precision Hot Processing of Metals, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China;
2. State Key Laboratory for Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: The directionally solidified microstructure of TiAl-based alloys which have potential applications in aerospace and energy industry is very helpful for improving its mechanical properties with respect to the orientational characteristic of $\gamma + \alpha_2$ lamellar. The orientation controlling of γ -TiAl during peritectic reaction or transformation was discussed from the view of the selection of phase and structure and the selected growth of crystal. The effects of seeding, alloying and adjusting of solidification parameters on the structure were analyzed. Many problems were revealed and that must be overcome in the future in order to get an optimum structure.

Key words: TiAl intermetallics; directional solidification; crystal orientation control

(编辑 陈爱华)