

定向凝固技术在金属材料凝固与相变过程中的应用

丁贤飞^{1,2,3} 黄 宏^{1,2,3} 冯 新^{1,2,3} 胡海涛^{1,2,3} 南 海^{1,2,3}
(1.中国航发北京航空材料研究院; 2.北京市先进钛合金精密成型工程技术研究中心;
3.北京航空材料研究院有限公司)

摘 要 基于定向凝固快淬技术,通过研究淬火糊状区及附近的显微组织与相特征,获得了合金凝固行为与相变过程规律。结果表明,该技术的应用可以为金属材料凝固过程与相变过程研究提供重要手段,以期对其他金属材料凝固与组织控制的研究提供参考。
关键词 定向凝固;凝固行为;凝固路径;相转变
中图分类号 TG111.4;TG146.23 **文献标志码** A
DOI:10.15980/j.tzzz.2021.08.001 **开放科学(资源服务)标识码(OSID):**



Application of Directional Solidification Technology on Solidification and Phase Transition of Metal Materials

Ding Xianfei^{1,2,3}, Huang Hong^{1,2,3}, Feng Xin^{1,2,3}, Hu Haitao^{1,2,3}, Nan Hai^{1,2,3}
(1.AECC Beijing Institute of Aeronautical Materials; 2.Beijing Engineering Research Center of Advanced Titanium Alloy Precision Forming Technology; 3.BIAM Co., Ltd, Beijing)

Abstract:Based on the directional solidification and rapid quenching technology, the solidification behavior and phase transformation law of the alloys were obtained by investigating the microstructure and phase characteristics in or near the quenched mushy zones. The results reveal that the application of the technology can provide a significant way for the investigation of solidification process and phase transition process of metal materials, which is expected to provide reference for the investigation of solidification and microstructure control of other metal materials.
Key Words: Directional Solidification, Solidification Behavior, Solidification Path, Phase Transition

定向凝固技术可以利用凝固时对热传导方向的控制,在凝固金属与未凝固熔体中建立起特定方向的温度梯度,精细且独立地调节凝固过程中液固前沿温度梯度(G)和晶体生长速度(V)等参数,不仅可以控制晶体取向,成为单晶和定向柱晶材料的一种重要制备工艺方法,还可以调控凝固路径和相转变过程,成为研究合金凝固行为的重要手段之一。在合金凝固过程中,冷却速度 $R(R=GV)$ 影响微观组织形态和尺寸,冷却速度越大,合金的微观组织越细小,成分过冷度(G/V)影响微观组织形貌发展方式(平面、胞状、枝状),成分过冷度越大,固液界面前沿溶质浓度起伏越大。

定向凝固快淬技术通过在定向凝固过程中快速淬火,可以冻结凝固前沿固液糊状区附近由于温度梯度作用而形成的处于不同温度的液相和固相,从而获得相和组织结构形态等重要凝固过程特征信息。沿温度降低

方向顺序观察并分析相与组织结构形态演变,可确定合金凝固过程和相变顺序。由于快淬过程冷却速度快,溶质来不及扩散,可结合溶质成分分布,综合分析合金凝固过程中溶质分凝和相变规律。进一步利用凝固参数(G 、 V)调节可控制凝固过程,通过对凝固行为和相变规律的综合研究,理解合金凝固与相变的本质,从而实现对合金凝固组织的控制。定向凝固技术的应用为金属材料凝固行为研究提供了广阔的应用前景。

本课题以铸铁、耐热钢、钴基高温合金和TiAl金属间化合物等材料为例,介绍了定向凝固技术在金属材料凝固与相变过程研究中的应用。通过定向凝固过程中快淬冻结糊状区及其附近组织形态,采用光学显微镜(OM)、扫描电镜的背散射(BSE)和二次电子模式(SE)对定向快淬试样横截面组织形貌的观察,并结合X射线能谱仪(EDS)对相成分的检测,研究上述各类金属材料

收稿日期:2021-04-15
基金项目:国家自然科学基金资助项目(51671026);国家高技术研究发展计划(863计划)资助项目(2012AA03A511);美国福特 URP 项目(20145121R)
第一作者简介:丁贤飞,男,1980 年出生,高级工程师,北京(100095),E-mail: xianfeimail@gmail.com
引用格式:丁贤飞,黄宏,冯新,等. 定向凝固技术在金属材料凝固与相变过程中的应用[J]. 特种铸造及有色合金, 2021, 41(8): 925-931.
DING X F, HUANG H, FENG X, et al. Application of directional solidification technology on solidification and phase transition of metal materials[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2021, 41(8): 925-931.

料的凝固路径和相转变规律,旨在为合金凝固和铸态组织控制提供借鉴。

1 铸 铁

1.1 研究背景

铸铁已应用于桥梁、铁轨、管道以及汽车等工业领域,成为金属材料中最为广泛的基础材料之一。灰铸铁性能好、成本低,已被广泛应用于刹车盘、飞轮等汽车部件。灰铸铁能够快速消散部件中产生的多余热量,使部件保持在较低温度,维持部件尺寸稳定性和减少内部应力。

在灰铸铁中,热传导性能和强度是相互矛盾的,均与灰铸铁件中石墨的析出密切相关^[1]。一方面,提高灰铸铁热传导性能主要通过增加灰铸铁显微组织中 A 型片状石墨的体积分数,并使片状石墨的尺寸变大、长度增加,使热量能迅速沿着石墨片传导,从而增强石墨的导热效果;另一方面,增加灰铸铁的强度势必要降低石墨的体积分数,并减小石墨的尺寸,特别是减小石墨片的长度,避免较长的直片状石墨形成,以减小灰铸铁在受力过程中内部在石墨片上产生的应力集中,减小裂纹源的产生及其扩展通道。因此,控制石墨析出的形态、数量、尺寸,以获得优异的高导热性能和力学性能,成为高性能灰铸铁铸态组织控制的重要内容^[2]。通过定向凝固淬火技术应用,研究灰铸铁凝固、相变路径以及石

墨的析出过程,理解石墨形态与冷却速度的关系,对灰铸铁中石墨析出的控制十分重要。

1.2 研究结果

图 1 为灰铸铁定向凝固淬火试样的横截面显微组织。可以看出,组织主要分为 4 个不同的区域,温度由高到低依次为 L (液相)、 $L+\gamma$ (奥氏体)、 $L+\gamma+G$ (石墨)、 $\gamma+G$ 和 P (珠光体, $\alpha+\text{Fe}_3\text{C}$) + $G+\alpha$ (铁素体) 4 个相区,各相区界面附近背散射显微组织见图 2。灰铸铁凝固和冷却过程中,立方 γ 奥氏体相首先从液相析出,随后,石墨 G 和 γ 相同时从液相中共晶析出(见图 2a);当液相 L 完全消耗, G 开始从过饱和 γ 奥氏体中析出(见图 2b);最后,伴随着石墨的连续析出, γ 奥氏体转变为珠光体(P)(见图 2c),图 2c 组织中亮灰色和深灰色衬度分别对应 γ 奥氏体基体和珠光体,同时还发现部分石墨相的周围还通过 $\gamma\rightarrow G+\alpha$ 共析转变产生了 α 铁素体。固相中石墨的析出可以通过在热流方向

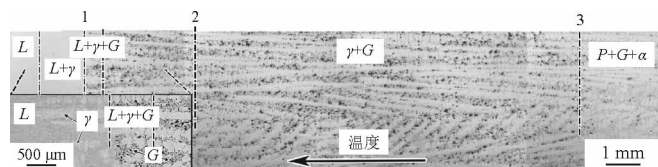
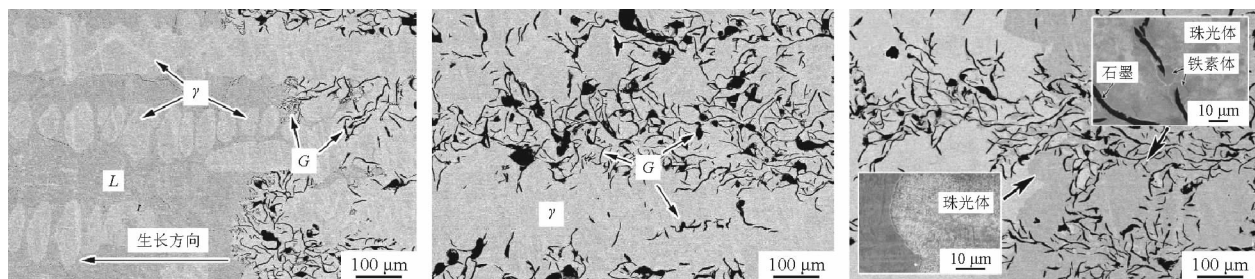


图 1 灰铸铁定向凝固淬火试样横截面的显微组织^[3]
(左下角为背散射电子显微组织,其余为光学显微组织,
虚线 1、2、3 为各相区的界面)

Fig.1 Cross section microstructure of gray cast iron specimens quenched by directional solidification



(a) 图 1 中 1 处

(b) 图 1 中 2 处

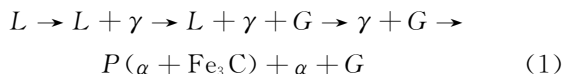
(c) 图 1 中 3 处

图 2 试样各相区界面附近背散射电子显微组织^[3]

Fig.2 BSE microstructure near the interface of each phase region

上石墨体积分数的增加确定。

从显微组织变化分析可知,灰铸铁的凝固和相变过程为:



石墨析出可以通过以下 3 个途径:①直接通过共晶反应析出, $L\rightarrow\gamma+G$;②从过饱和 γ 奥氏体中析出, $\gamma\rightarrow\gamma+G$;③通过共析转变析出, $\gamma\rightarrow G+\alpha$ 。

图 3 为不同生长速度下的灰铸铁定向凝固试样横截面显微组织。可以看出,随着生长速度的增加,石墨的体积分数和长度均减小。根据 EN ISO 945-1,低生长速度条件下析出的石墨为 A 型石墨,而高生长速度条件下析出的为 D 型石墨。低生长速度条件下,石墨可以在枝晶间和枝晶干区域析出,但在高生长速度下,由于偏离平衡凝固,枝晶干区域直接形成碳元素过饱和固溶体,导致石墨仅在枝晶间位置析出。

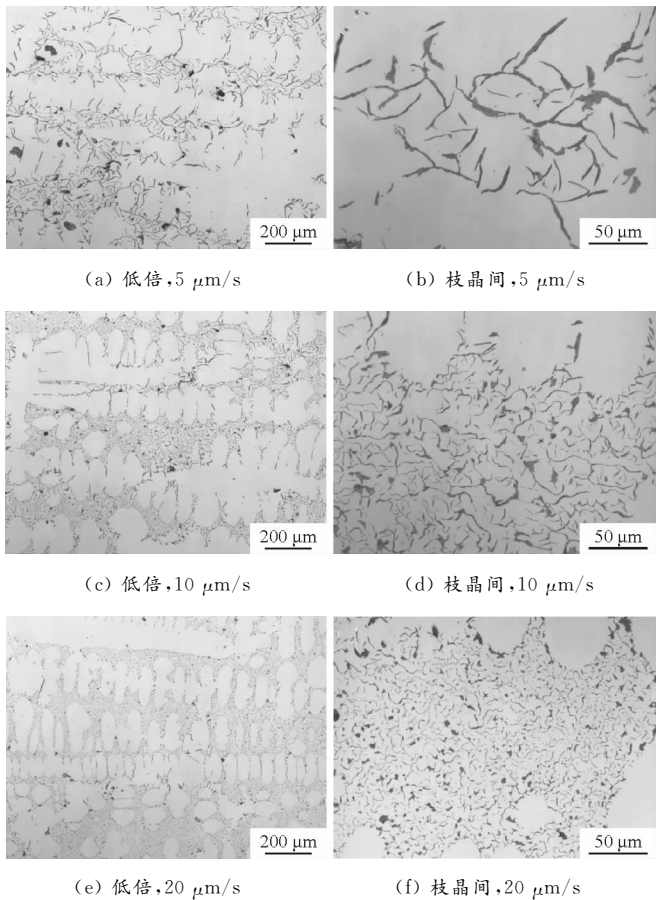


图3 不同生长速度下的灰铸铁定向凝固试样纵截面光学显微组织形貌^[3]

Fig.3 Longitudinal section OM microstructure of gray cast iron quenched by directional solidification at various growth rates

2 耐热钢

2.1 研究背景

耐热钢具有优异的高温性能,已成为钢铁、化工和热电行业的工业高温炉装置的关键材料之一。HH40(Cr25Ni12)和 HK40(Cr25Ni20)是两种典型的奥氏体基体的 Fe-Cr-Ni 系耐热钢,由于合金的成分差异,导致两种合金表现出不同的凝固特性和铸造性能。受材料冶金特性的影响,相对于 HH40 合金,尽管不断调整工艺条件, HK40 合金铸件在铸造生产过程中极易形成缩孔、缩松等缺陷^[4,5],这不仅极大地降低了此类铸件的合格率,而且影响铸件的力学性能,严重威胁合金铸件的使用安全,成为 HK40 合金铸件长期以来一直存在的难题。

对于 Fe-Cr-Ni 系合金的凝固与相转变路径,理论上一般基于 Cr 和 Ni 的当量比值(Cr_{eq}/Ni_{eq})来预测,然而实际凝固过程中由于偏离平衡条件以及其他元素的影响,导致实际凝固与相转变与预测的结果存在较大的差异。采用定向凝固淬火技术手段,进一步明确 HH40

和 HK40 合金的凝固行为和特性,比较两种合金产生铸造缺陷的倾向性,掌握 HK40 合金极易产生铸造缩孔、缩松等缺陷的原因,对控制 HK40 合金铸造缺陷具有积极意义。

2.2 研究结果

图 4 为 HK40 和 HH40 合金定向凝固淬火糊状区纵截面显微组织^[6]。对于 HK40 合金,体心立方 γ 奥氏体相为初始凝固相,随着温度降低,分别呈现 $L, L + \gamma$ 和 γ 等 3 个相区。值得注意的是,初始凝固 γ 枝晶均沿着相互间夹角为 60° 且与温度梯度方向呈 30° 方向生长,可能由于该合金具有立方晶系隐性对称性^[7],导致枝晶在非择优方向上快速生长,从而在枝晶干区域形成编织网状形貌;而对于 HH40 合金,体心立方 δ 铁素体相为初始凝固相,随着凝固的进行,依次出现 $L + \delta, L + \delta + \gamma$ 和 $\delta + \gamma$ 相区, $L + \delta + \gamma$ 三相区的出现说明合金在凝固过程中发生 $L + \delta \rightarrow \gamma$ 包晶反应。

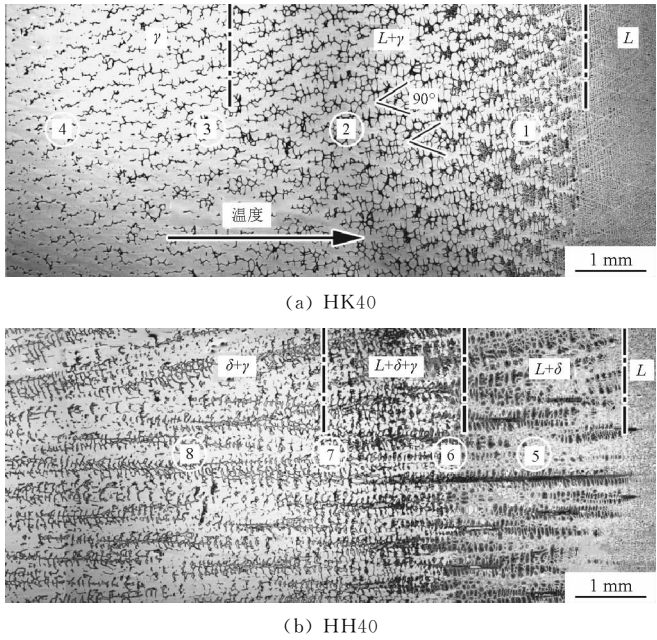
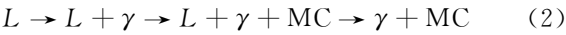


图4 合金定向凝固淬火糊状区纵截面光学显微组织形貌^[6]
Fig.4 Longitudinal section OM microstructure on mushy zone of alloys quenched by directional solidification

图 5 为图 4a 中位置 1~4 处的显微组织。对于 HK40 合金,由于枝晶在非择优方向上快速生长,导致初始凝固 γ 枝晶干将枝晶间的液相完全包围,形成枝晶桥接,见图 5a。这种现象可能导致合金在铸造过程中枝晶间液相无法补缩,具有缩松与缩孔等缺陷的倾向性,这与该合金铸件铸态组织中观察到的现象相互印证。随着温度降低,枝晶间液相区域析出碳化物 MC 与 γ 共晶组织,见图 5b。随着枝晶间液相逐渐消耗完,枝晶间碳化物逐渐粗化形成骨架状形貌,见图 5c 和图 5d。由此可见, HK40 合金的凝固过程为:



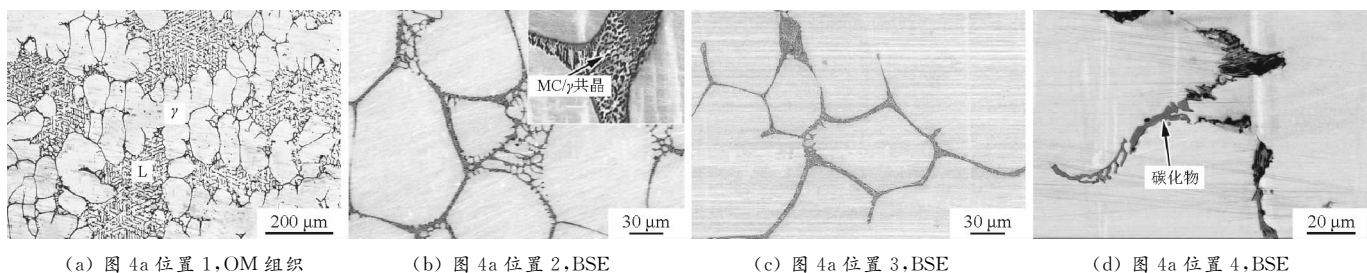

 图 5 HK40 合金定向凝固淬火糊状区纵截面不同位置处的显微组织形貌^[6]

Fig.5 Longitudinal section microstructure in mushy zone of HK40 alloy quenched by directional solidification

图 6 为 HH40 合金定向凝固淬火糊状区纵截面不同位置处的显微组织形貌。对于 HH40 合金,先凝固 δ 相枝晶生长择优方向与温度梯度方向相同,二次枝晶臂垂直于一次枝臂,与立方结构晶体特征一致,见图 6a。 γ 相首先在 δ 和 L 相界面产生,并快速向液相 L 与固相 δ 内部生长, δ 和 L 相体积分数不断减小,直到枝晶

间液相完全消耗,少量 δ 相残余,见图 6b 和图 6c。网状碳化物最终在残余 δ 相中析出,而非液相,导致残余 δ 相体积分数进一步减小,见图 6c 和图 6d。因此,HH40 合金凝固过程为:

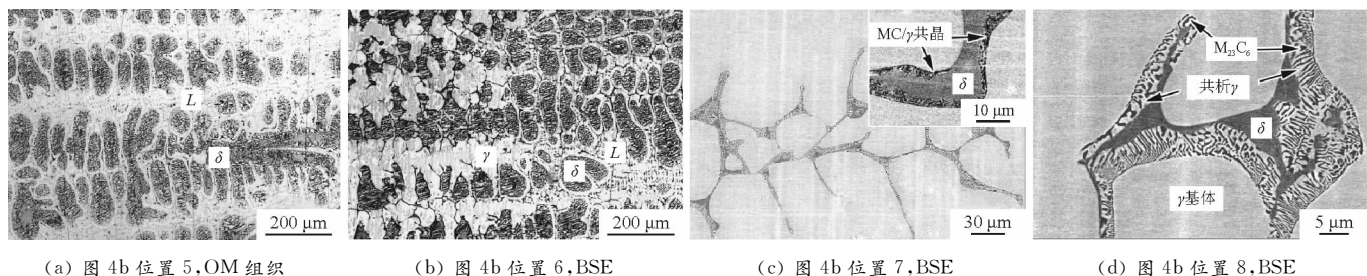
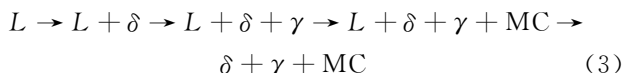

 图 6 HH40 合金定向凝固淬火糊状区纵截面不同位置处的显微组织形貌^[6]

Fig.6 Longitudinal section microstructure in mushy zone of HH40 alloy quenched by directional solidification

3 钴基高温合金

3.1 研究背景

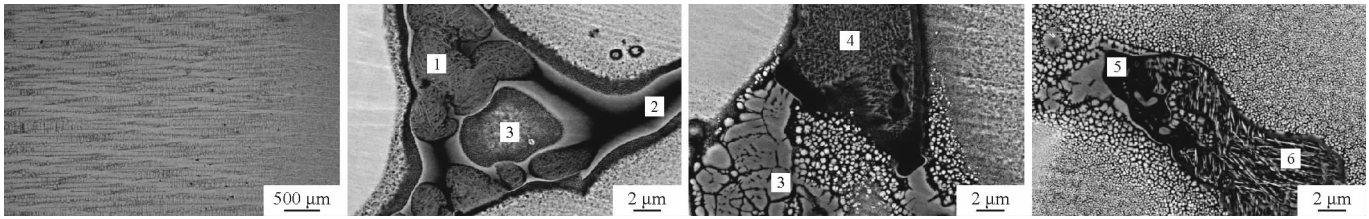
钴基高温合金抗热腐蚀性优异、热导率高、热膨胀系数低、焊接性能好,是航空发动机涡轮叶片和导向叶片等热端结构部件首选材料。传统钴基高温合金强化方式主要为固溶强化与碳化物强化,近年来,新型 γ' 相强化钴基高温合金的发现为航空航天高温结构材料研究开辟了新的方向,有望成为新一代高温结构材料^[8]。

定向凝固技术是钴基高温合金重要的成形工艺之一,相比于镍基高温合金,新型 γ' 相强化钴基高温合金凝固行为与相变过程尚未深入认识,需要明确合金凝固组织形成机理并评估定向凝固合金缺陷形成的倾向性,以促进该类合金的工程化应用。定向凝固过程中缺陷形成的难易程度通常与难熔元素偏析密切相关。先进单晶镍基高温合金需要加入高含量的 W、Mo、Re 等难熔强化元素,由于 W、Re 偏析于枝晶干,Al、Ti 等正偏析元素逐渐富集于枝晶间。难熔元素的密度较大,糊状区的液体将会形成一个从上至下的密度梯度,促使枝晶间熔体发生对流,这会对初始枝晶形成冲刷,使其溶解和断裂,从而形成新的等轴枝晶,并引起雀斑、杂晶缺

陷^[9]。难熔元素的偏析系数越大,熔体的对流越强,雀斑与杂晶的形成倾向性越大^[10]。因此,利用定向凝固技术,掌握新型 γ' 相强化钴基高温合金凝固偏析与相转变过程,对控制合金凝固组织与铸造缺陷具有积极意义。

3.2 研究结果

图 7 为 Co-Al-W-Ti 钴基高温合金定向凝固淬火糊状区纵截面不同位置显微组织^[11]。表 1 为图 7 中标识的不同位置相组成类型及其 EDS 成分分析。对于 Co-Al-W-Ti 高温合金,立方 γ 相为初始凝固相,与图 7a 中淬火液固前沿一次枝晶与二次枝晶相互垂直的对称性特征吻合。图 7b 中位置 2 为枝晶间淬火液相,图 7b~图 7d 中位置 1、4、6 相对应,其相形态演变显示了自由形核的 β -Co₂AlTi 和 γ' -Co₃(Al, W, Ti) 组成的共晶团优先从枝晶间液相中形核析出的过程。位置 4 与位置 1 处成分组成接近且处于位置 5 和位置 6 处成分的中间值,说明共晶反应过程中通过共晶团析出发生了元素再分配。在位置 3 处,初始 γ' 相在枝晶间液相中直接形核长大。块状的灰色衬度 γ' 相和黑色衬度 β 相从枝晶间剩余液相中析出。所有组成相及相反应均与非平衡状态下共晶共存相区 $L + \beta$ 、 $L + \gamma'$ 和 $\beta + \gamma'$ 相对应。随着温度降低,细小白色衬度的 γ' 相颗粒首先从



(a) 淬火液固前沿枝晶形貌 (b) 糊状区高温段枝晶间典型显微组织 (c) 糊状区中温段枝晶间典型显微组织 (d) 糊状区低温段枝晶间典型显微组织

图 7 Co-Al-W-Ti 合金定向凝固淬火糊状区纵截面不同位置处的背散射电子显微组织形貌^[11]

Fig.7 BSE images of longitudinal section microstructure of mushy zone of Co-Al-W-Ti alloy quenched by directional solidification

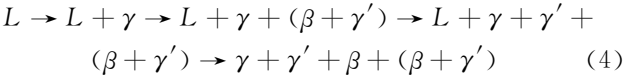
表 1 图 7 中不同位置相组成类型及 EDS 成分分析^[11]

Tab.1 Phase composition and EDS results at different positions in Fig.7

位置	w _B / %				相组成
	Al	Ti	Co	W	
1	17.52	14.55	63.36	4.57	β -Co ₂ AlTi+ γ'
2	3.90	15.56	76.81	3.73	L
3	4.88	12.46	76.54	6.12	γ' -Co ₃ (Al, W, Ti)
4	18.17	14.10	62.74	4.99	β + γ'
5	20.78	18.03	58.07	3.12	β
6	8.25	12.18	73.24	6.33	β + γ'

块状 β 相周围, 逐渐到 γ 枝晶干区域析出, 且位置越靠近 β 相周围, γ' 相尺寸越大。

综上, Co-Al-W-Ti 钴基高温合金凝固过程中可以通过 3 种方式形成不同形貌的 γ' 相, 分别为: ①共晶反应形成共晶团聚合物, $L \rightarrow (\beta + \gamma')$; ②直接凝固形成块状相, $L \rightarrow \gamma'$; ③过饱和析出细小弥散颗粒, $\gamma \rightarrow \gamma + \gamma'$ 。因此, 该合金的高温相变路径可以表示为:



钴基高温合金中枝晶间共晶团的形貌与镍基高温合金中有明显的区别。WARNKEN N 等^[12]指出, 在镍基高温合金中, 共晶团在邻近的初凝 γ 枝晶上外延形核并向扇形外放射性长大, 最终在枝晶间液中形成扇形粗共晶岛。然而, 在 Co-Al-W-Ti 合金中, 在凝固末期枝晶间区域形成 $(\beta + \gamma')$ 共晶而不是 $(\gamma + \gamma')$ 共晶。共晶核 $(\beta + \gamma')$ 中不存在已有凝固相, 见图 7b, 因而共晶聚合物可以从枝晶间液中随机形核并呈块状, 共晶团从内部向四周生长。与镍基高温合金相比, 钴基高温合金共晶 β 和 γ' 分布均匀, 且自由形核。

定向凝固过程用于单晶生长时的一个主要问题是晶粒缺陷的形成。通常, 晶粒缺陷, 如斑点和错取向晶粒, 是由枝晶偏析和糊状区中形成的密度梯度引起的热溶质对流不稳定性导致的, 与合金元素的偏析比密切相关。图 8 为定向凝固 Co-Al-W-Ti 合金中各溶质元素的偏析比。Co-Al-W-Ti 合金中 Co、Al 和 W 的偏析系数接近 1。只有 Ti 更倾向于枝晶间液相分离, 这可能导致对流不稳定。但由于其含量较低且密度较小, 对流不稳定性受到富 W 共晶团和初生 γ' 相生长的限制, 初

生 γ' 相在无限制的位置上形核, 导致 Ti 消耗增加。终凝初期析出的共晶团和初生 γ' 相限制了液相的自由流动, 隔离了液池, 降低了枝晶间液相的相对运动。因此, 共晶团的作用与镍基高温合金中的碳化物相同^[13]。独特的凝固特性表明, Co-Al-W-Ti 合金溶质元素的枝晶偏析较小, 熔体的密度梯度较低, 熔体对流较弱, 与镍基高温合金相比, 钴基高温合金凝固过程中较难形成雀斑和杂晶等高温合金中常见的缺陷, Co-Al-W-Ti 合金具有抗晶粒缺陷的能力, 适合于制备大尺寸单晶, 这对 Co-Al-W 基合金的进一步发展具有重要意义。

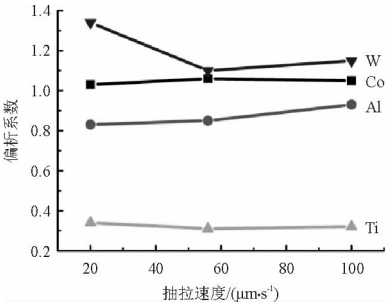


图 8 不同抽拉速度下定向凝固 Co-Al-W-Ti 合金中各溶质元素的偏析比^[14]

Fig.8 The segregation ratios of each solute element in directionally solidified Co-Al-W-Ti alloys at different withdraw rates

4 TiAl 金属间化合物

4.1 研究背景

TiAl 金属间化合物由于具有低密度、高比强度、优异的高温性能等特点, 兼具镍基高温合金高温性能优势和钛合金轻质优点, 是使用温度为 600~900 °C 时密度最小的高温结构材料, 在国外已经大量应用于民用航空发动机低压涡轮叶片, 也成为当前国内最具应用潜力的航空航天耐热构件用轻质高温结构材料之一。

定向凝固技术可以控制 TiAl 合金晶体取向, 消除横向晶界, 获得柱状晶组织或特定的片层方向的目的, 从而提高 TiAl 合金室温塑性和抗蠕变等性能, 获得优异的取向性能, 克服 TiAl 合金本身室温塑性低、热加工难度大等缺点, 促进其在先进航空发动机涡轮叶片等转

动部件上的应用。然而, TiAl 合金是典型的包晶合金, TiAl 合金室温 $\alpha_2 + \gamma$ 片层组织由包晶相变的产物再通过固相转变生成, 因此控制定向凝固 TiAl 合金显微组织不仅要控制合金的凝固过程和凝固路径, 同时还要控制固相转变过程^[15~17]。因此, 利用定向凝固淬火手段, 研究 TiAl 合金凝固和相转变过程规律, 对控制定向凝固合金晶体取向与显微组织具有积极意义。

4.2 研究结果

图 9 为不同抽拉速度下定向凝固 TiAl-Nb 合金纵截面淬火糊状区及附近背散射电子显微组织。在低抽拉速度(10 $\mu\text{m/s}$)下, 立方 β 相为初始凝固相, 存在一个明显的 $L + \beta + \alpha$ 三相共存区, 在此共存相区内发生包晶转变 $L + \beta \rightarrow \alpha$, 见图 9a。通过包晶反应, 初始 β 相枝晶干头部靠后位置被包晶 α 相包围, 随着温度的下降, 亮灰色衬度的 β 相枝晶逐渐通过包晶转变为灰色衬度的 α 相, 直到枝晶间液相完全消耗完, 最终枝晶干还剩余少量 β 相残留。但在高抽拉速度(100 $\mu\text{m/s}$)下, 随着温度的降低, 分别出现 L 、 $L + \beta$ 和 β 3 个相区, 见图 9b。仅在 β 枝晶的边缘位置发生极少量的包晶转变, 在 β 枝晶干位置, 发生 $\beta \rightarrow \alpha$ 固态转变, 导致亮灰色衬度的网状 β 偏析。因此, 在不同抽拉速度下 TiAl-Nb 合金可以形成两种凝固过程:

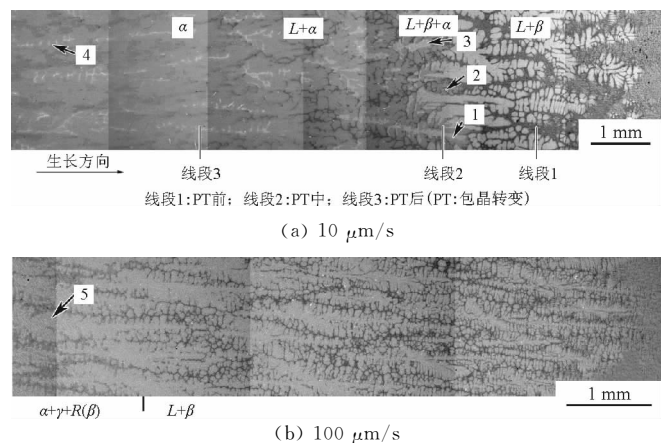


图 9 不同抽拉速度条件下定向凝固 TiAl-Nb 合金纵截面淬火糊状区及附近背散射电子显微组织^[18]

Fig.9 BSE images of longitudinal section microstructure on and near mushy zone of TiAl-Nb alloy quenched by directional solidification at different withdraw rates

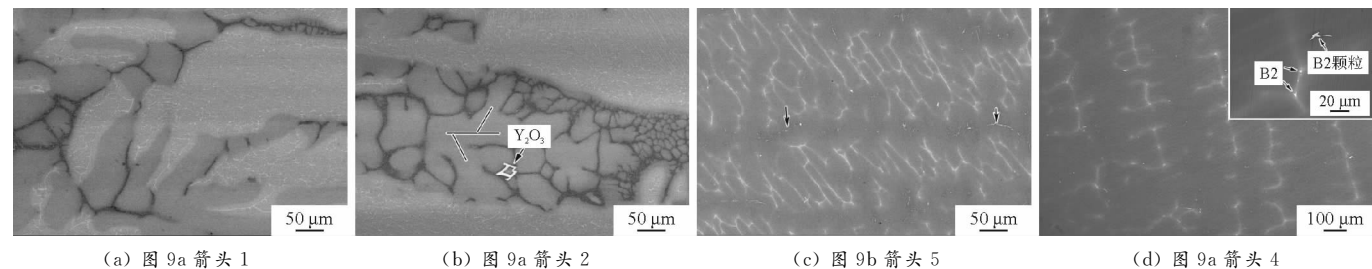


图 11 定向凝固 TiAl-Nb 合金淬火糊状区及附近不同位置背散射电子显微组织^[18,19]

Fig.11 BSE microstructure in and near mushy zone of TiAl-Nb alloy quenched by directionally solidification

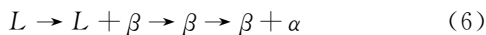
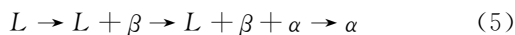


图 10 为定向凝固 TiAl-Nb 合金包晶相变过程示意图, 对应实际包晶相变过程, 即图 9 中线段 2 附近相变情况。随着温度的降低, β 枝晶间的液相首先在 β/L 界面上与 β 发生包晶反应。当包晶 α 相完全隔离初凝固 β 枝晶和液相的接触, 便进入包晶相变的第二阶段, 即包晶转变阶段。包晶转变时, 包晶 α 相可以同时向液相与 β 枝晶干内部生长, 其过程主要通过穿越包晶 α 相的溶质扩散控制, 对应图 9a 中的箭头 3 处。包晶转变发生的温度区间很窄, 由于固相扩散系数随温度的降低急剧下降, 其包晶转变速度迅速降低, 致使包晶转变过程一般难以发生完全转变, 最终在枝晶干心部区域形成少量残留 β 相。

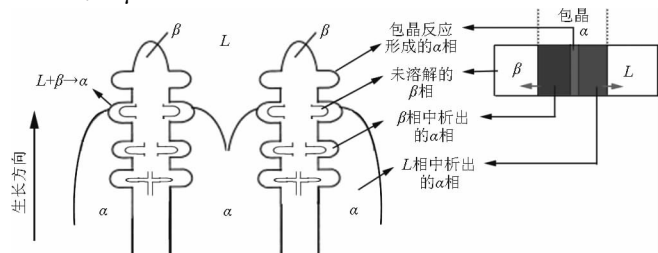


图 10 初始 β 相 TiAl-Nb 合金定向凝固过程中包晶相变过程示意图^[19]

Fig.10 Schematic diagram of the peritectic phase transition process of the primary β -phase in TiAl-Nb alloy during directional solidification

图 11 为定向凝固 TiAl-Nb 合金淬火糊状区及附近不同位置的显微组织。可以看出, 在包晶相变过程中, 包晶 α 相既可以通过从固相 β 中包晶转变形成, 还可以通过从液相中直接凝固形成。CHEN G L 等^[20]发现, $\beta \rightarrow \alpha$ 转变可导致多个 α 晶粒在单个 β 晶粒中形核, β 晶粒与 α 晶粒之间的界面形成 β 偏析。包晶转变中的剩余 β 相在淬火过程中也会导致随后的 $\beta \rightarrow \alpha$ 固态转变。图 11a 中的淬火剩余 β 相区域显示了 β 偏析形貌, 这与图 9b 箭头 5 处和图 11c 中的 β 偏析形貌相似。因此, 通过观察有无 β 偏析形貌可以推断定向凝固过程中经历的相转变过程。当白色偏析集中在枝晶干心部时, 枝晶干无偏析位置发生了包晶转变; 当白色偏析呈网状分布于枝晶干区域时, 枝晶干产生 $\beta \rightarrow \alpha$ 转变; 而液相中

直接凝固的 α 相也不存在 β 偏析,有时可以观察到其二次臂与一次枝晶干成 60° 角倾斜(图 11b),这与密排六方结构 α 相的结构相对应。

TiAl 合金室温片层($\alpha_2 + \gamma$)组织从 α 相析出时遵循 Blackburn 取向关系 $(0001)_\alpha // (111)_\gamma$ 和 $\langle 11\bar{2}0 \rangle_\alpha // \langle 110 \rangle_\gamma$ ^[21],因此,如果可以控制高温 α 相取向,即可以控制室温片层组织方向。对于 β 凝固 TiAl 合金, $\beta \rightarrow \alpha$ 固态转变过程遵循 Burgers 取向关系 $\{110\}_\beta // \{0001\}_\alpha$ 和 $\langle 111 \rangle_\beta // \langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle_\alpha$ ^[22],这导致从 1 个 β 晶粒内部可以产生 12 个不同取向的 α 变体,最终导致定向凝固 β 枝晶干区域形成多个内部片层方向不同的片层团晶粒,难以控制定向凝固 TiAl 合金片层方向。然而对于包晶相变过程,遵循 Burgers 关系的一种 α 变体通过 $L + \beta \rightarrow \alpha$ 包晶反应在 L/β 界面形核,并向 β 枝晶干和液相中生长。如果发生完全包晶转变,该 α 变体将占据整个 β 枝晶干区域,致使形成一致取向的高温 α 相,从而达到控制片层方向的目的。

图 11d 为图 9a 中箭头 4 处显微组织。可以看出,极少量的 β 偏析出现在枝晶干核心位置,而枝晶干其他位置均无偏析产生。根据上述分析, $\beta \rightarrow \alpha$ 固态转变过程可导致不同 α 相变体和变体间 β 偏析,最终致使片层方向在 β 偏析位置可能发生改变,然而图 11d 中片层方向穿过偏析区未发生变化,这说明枝晶干位置发生了近似完全包晶转变过程,而不是 $\beta \rightarrow \alpha$ 固态转变过程。因此,通过定向凝固参数的调整可以控制 TiAl 合金凝固与相转变过程,获得近似完全包晶转变,最终达到控制定向凝固 TiAl 合金片层方向的目的。

5 结 语

基于定向凝固快淬技术,通过研究金属材料淬火糊状区及附近的显微组织与相特征,可以研究合金凝固行为与相变过程。分别运用该技术对灰铸铁、Fe-Cr-Ni 系耐热钢、Co-Al-W-Ti 钴基高温合金和 TiAl-Nb 金属间化合物凝固与相变过程的研究,揭示了灰铸铁凝固与相变路径以及石墨的析出过程,研究了 HH40 和 HK40 耐热钢凝固行为和特性,明确了 Co-Al-W-Ti 钴基高温合金凝固组织形成机理,实现了 TiAl-Nb 合金凝固和相转变过程调控及片层取向控制。该技术的应用可以为金属材料凝固过程与相变过程研究提供重要手段,旨在为其他金属材料凝固与组织控制的研究提供参考。

参 考 文 献

- [1] DING X F, HUANG H, MATTHIAS W, et al. Development of high performance cast iron with combination of improved mechanical and thermal properties through Mo addition[J]. Metallurgical and Materials Transactions, 2018, A49(8): 3 173-3 177.
- [2] DING X F, LI X Z, HUANG H, et al. Effect of Mo addition on as-

- cast microstructures and properties of grey cast irons[J]. Materials Science and Engineering, 2018, A718: 483-491.
- [3] DING X, LI X Z, FENG Q, et al. Microstructure evolution in grey cast iron during directional solidification[J]. International Journal of Minerals Metallurgy and Materials, 2017, 24(8): 884-890.
- [4] 丁贤飞,刘东方,郑运荣,等. B 微合金化对 HK40 合金铸造疏松的影响[J]. 金属学报, 2015, 51(9): 1 121-1 128.
- [5] 刘东方,孟宇,张华夏,等. HK40 和 HH40 耐热合金辐射管弯头铸造组织与缺陷分析[J]. 铸造技术, 2020, 41(7): 616-621.
- [6] DING X F, LIU D F, GUO P L, et al. Solidification microstructure formation in HK40 and HH40 alloys[J]. International Journal of Minerals Metallurgy and Materials, 2016, 23(4): 442-448.
- [7] HAXHIMALI T, KARMA A, GONZALES F, et al. Orientation selection in dendritic evolution[J]. Nature Materials, 2006: 660-664.
- [8] SATO J, OMORI T, OIKAWA K, et al. Cobalt-base high-temperature alloys[J]. Science, 2006, 312(5 770): 90-91.
- [9] BECKERMAN C, GU J P, BOETTINGER W J. Development of a freckle predictor via Rayleigh number method for single-crystal nickel-base superalloy castings [J]. Metallurgical and Materials Transactions, 2000, A31(10): 2 545-2 557.
- [10] TIN S, POLLOCK T M. Stabilization of thermosolutal convective instabilities in Ni-based single-crystal superalloys: Carbide precipitation and Rayleigh numbers[J]. Metallurgical and Materials Transactions, 2003, A34 (9): 1 953-1 967.
- [11] DING X F, MI T, XUE F, et al. Microstructure formation in γ - γ' Co-Al-W-Ti alloys during directional solidification[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2014, 599: 159-163.
- [12] WARNKEN N, MA D, MATHES M, et al. Investigation of eutectic island formation in SX superalloys[J]. Materials Science and Engineering, 2005, A(413-414): 267-271.
- [13] WANG L, XIE G, LOU L H. Effect of carbon content on the recrystallization of a single crystal nickel-based superalloy[J]. Materials Letters, 2013, 109: 154-157.
- [14] 米涛. Co-Al-W-(Ti/Ni)四元合金组织演变与力学性能研究[D]. 北京:北京科技大学, 2013.
- [15] DING X F, LIN J P, ZHANG L Q, et al. Microstructural control of TiAl-Nb alloys by directional solidification[J]. Acta Materialia, 2012, 60(2): 498-506.
- [16] DING X F, LIN J P, ZHANG L Q, et al. Lamellar orientation control in a Ti-46Al-5Nb alloy by directional solidification[J]. Scripta Materialia, 2011, 65(1): 61-64.
- [17] 傅恒志,郭景杰,苏彦庆,等. TiAl 金属间化合物的定向凝固和晶向控制[J]. 中国有色金属学报, 2003, 13(4): 797-810.
- [18] DING X F, LIN J P, ZHANG L Q, et al. Microstructure development during directional solidification of Ti-45Al-8Nb alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2010, 506(1): 115-119.
- [19] DING X F, LIN J P, ZHANG L Q, et al. A closely-complete peritectic transformation during directional solidification of a Ti-45Al-8.5Nb alloy[J]. Intermetallics, 2011, 19(8): 1 115-1 119.
- [20] 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.
- [21] BLACKBURN M. Science, Technology and Application of Titanium[M]. London: Pergmon Press, 1970.
- [22] BURGERS W G. On the process of transition of the cubic-body-centered modification into the hexagonal-close-packed modification of zirconium[J]. Physica, 1934, 1(7-12): 561-586.

(编辑:彭瑾)