

Ti₃Al 基合金与氧化物铸型界面反应的研究

罗倩, 南海, 朱郎平, 李建崇
(北京航空材料研究院, 北京 100095)

摘要: Ti₃Al 基合金是一种轻质高温合金, 在航空航天领域具有明显的应用前景。熔融状态 Ti 具有很强的活泼性, 在熔模铸造过程中易与铸型材料发生反应, 在铸件表面形成反应层, 恶化了铸件的表面质量和性能。因此, 研究 Ti₃Al 基合金与铸型的界面反应机理很有必要。本文采用熔模铸造制取 Ti-24Al-15Nb-1Mo 合金和 ZrO₂(Y₂O₃ 稳定) 铸型的界面反应试样, 借助光学显微镜、扫描电镜 (SEM) 及其能谱分析系统、显微硬度仪等分析方法, 对其界面反应的组织及元素分布进行了研究, 并探讨其反应机理。结果表明: Ti-24Al-15Nb-1Mo 合金和 ZrO₂(Y₂O₃ 稳定) 铸型发生界面反应, 属于典型的双向扩散机制。Zr、Y、O 元素向熔体内部扩散而基体元素向铸型扩散形成反应层, 界面反应在整个界面上不连续的非均匀发展。铸件壁薄的部位界面反应厚度较薄, 铸件壁厚的部位界面反应厚度较厚。

关键词: Ti₃Al 基合金; 熔模铸造; 界面反应; 双向扩散机制

1 引言

Ti₃Al 基合金是一种具有潜力的高温结构材料, 其强度高、密度低、弹性模量高、抗氧化和蠕变性能好, 在飞机发动机、飞行器等上将具有广泛的应用^[1-4]。成为近年来航空航天材料领域中迅速发展的一类合金。钛合金的制备技术有很多, 包括粉末冶金、精密锻造、机械加工、铸造技术等, 钛合金铸造技术以其高的成形灵活性和低的制造成本, 而受到国内外的广泛关注^[5-9]。然而, 由于钛及其合金有很高的活性和高熔点, 在高温熔融状态下具有很高的化学活性, 几乎与所有的耐火材料发生化学反应, 形成脆性反应层, 造成铸件表面污染, 恶化了铸件的表面质量和力学性能^[10-12]。随着精密铸造技术的发展, 氧化物陶瓷熔模铸造工艺在钛合金精密铸件生产中的应用越来越广泛, 研究氧化物陶瓷铸型与钛合金熔体的相互作用具有重要的现实意义。大多数关于界面反应的文章中, 熔融合金与铸型的界面试样都是在实验条件下, 采用熔滴法或者是熔融法。文献报告中, 直接针对实际浇注条件下的界面化学反应所进行的研究还很少。

Ti-24Al-15Nb-1Mo 合金是一种典型的 Ti₃Al 基合金^[13], 本文针对 Ti-24Al-15Nb-1Mo 合金, 采用 ZrO₂(Y₂O₃ 稳定) 陶瓷熔模铸造工艺, 实际浇注了铸件制备 Ti-24Al-15Nb-1Mo 合金与 ZrO₂(Y₂O₃ 稳定) 铸型的界面反应试样, 借助光学显微镜, 扫描电子显微镜 (SEM) 及其能谱分析仪和显微硬度仪等分析手段, 通过检测界面反应元素的分布、反应层的厚度以及各个元素的扩散情况对 Ti-24Al-15Nb-1Mo 合金/ZrO₂(Y₂O₃ 稳定) 铸型间的界面反应机理进行了研究。同时研究了不同壁厚条件下, 合金熔体与铸型之间的界面反应情况。

2 试验材料与方法

采用氧化钇稳定的氧化锆粉作为面层耐火材料制备了氧化物陶瓷铸型, 铸型经高温焙烧后随炉冷至室温。ZrO₂(Y₂O₃ 稳定) 铸型进行预热后, 在真空自耗电极电弧凝壳熔炼炉中浇注 Ti-24Al-15Nb-1Mo 合金铸件, 保温半小时后取出在空气中冷却, 水清壳后部分铸件如图 1。为保留铸件表面反应层, 铸件不采取喷丸、喷砂、酸洗等处理, 仅清除型壳后, 直接将铸件沿垂直截面采用电火花线切割切取试样, 对界面反应试样进行金相试样磨制, 抛光后在显微硬度仪上进行维氏显微硬度测试, 测试范围为从界面向合金基体 10μm 处变化, 试样的显微硬度在 50g 负载下以最小 30μm

的间隔进行测量，加载时间为 15s，每个位置测量 3 次取平均值，研究液态金属/铸型的界面反应层厚度；然后采用钛合金铸件表面污染层专用腐蚀液进行腐蚀，腐蚀时间为 30~40s，采用徕卡 2000 光学显微镜和扫描电镜(CS3100 型)观察界面组织形貌，利用其自带的 EDS 能谱仪进行成分分析，研究界面上各种元素扩散情况，综合分析界面反应的机理。

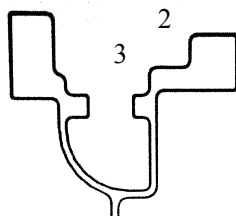


图 1 铸件及试样图

3 结果与分析

3.1 金属侧界面反应层组织分析

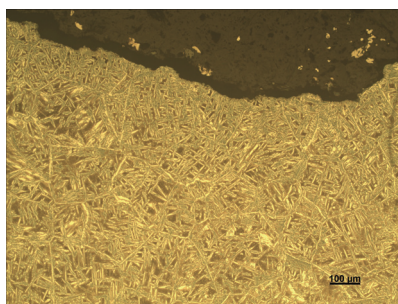


图 2 铸件反应层组织

图 2 是铸件与铸型反应严重处的反应层组织形貌图。从图 2 中可以看出，通过 $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3 \text{ 稳定})$ 陶瓷铸型浇注出的铸件表面均没有出现严重的粘砂情况，说明 $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3 \text{ 稳定})$ 陶瓷铸型对 Ti-24Al-15Nb-1Mo 合金熔体有较好的化学稳定性。图 2 中显示铸件表面有一层不连续的反应层，同时发现对于同一铸件界面处的不同区域，反应层的厚度有差异，但并不明显，说明界面反应具有不均匀性，且位置效应不明显。

氧化物陶瓷铸型保温效果明显，在氧化物铸型中浇注高温熔融合金时，合金液的温度下降速度慢，凝固冷却速度减慢。熔融合金与不同地方氧化物铸型的润湿角度不同，导致熔融合金与氧化物铸型的相互接触程度不同。因此，熔融合金与铸型的界面反应程度不同，局部区域会发生一定的粘砂，反应层不均匀。

图 3 是界面反应严重处的合金元素和型壳元素的面扫描图。从图 3 中可以看出，铸型侧白亮的物质是残余陶瓷铸型，在其上零星分布一些陶瓷颗粒。从铸型材料元素 Zr、Y、O 的面扫描可以看出，Zr、Y、O 元素主要分布在氧化物陶瓷铸型颗粒区，基本上未向金属基体扩散。但是 Y 元素基本上没有扩散，Zr、O 元素向集体扩散也不明显，但是可以看出 Zr、O 元素的扩散距离大于 Y 元素，而 O 元素的扩散距离大于 Zr 元素；从 Ti、Al 元素的面扫描可以看出，Ti、Al 原子向铸型侧扩散了一定深度。

$\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3 \text{ 稳定})$ 陶瓷铸型对 Ti-24Al-15Nb-1Mo 合金熔体有较好的化学稳定性，不易分解产生 Zr、Y、O 原子向 Ti-24Al-15Nb-1Mo 合金熔体中扩散。Y 原子的化学活性很稳定，不易于其他合金元素发生反应；Zr、O 原子具有一定的化学活性，与合金元素发生一定的化学反应，但是 O 原子的原子半径比较小，容易扩散，所以 O 原子的扩散距离大于 Zr 元素。由于 Ti 具有很高的化学活性，即使是 $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3 \text{ 稳定})$ 的铸型材料，Ti 元素也可以与铸型材料发生反应，这与 Ti 的性质一致。

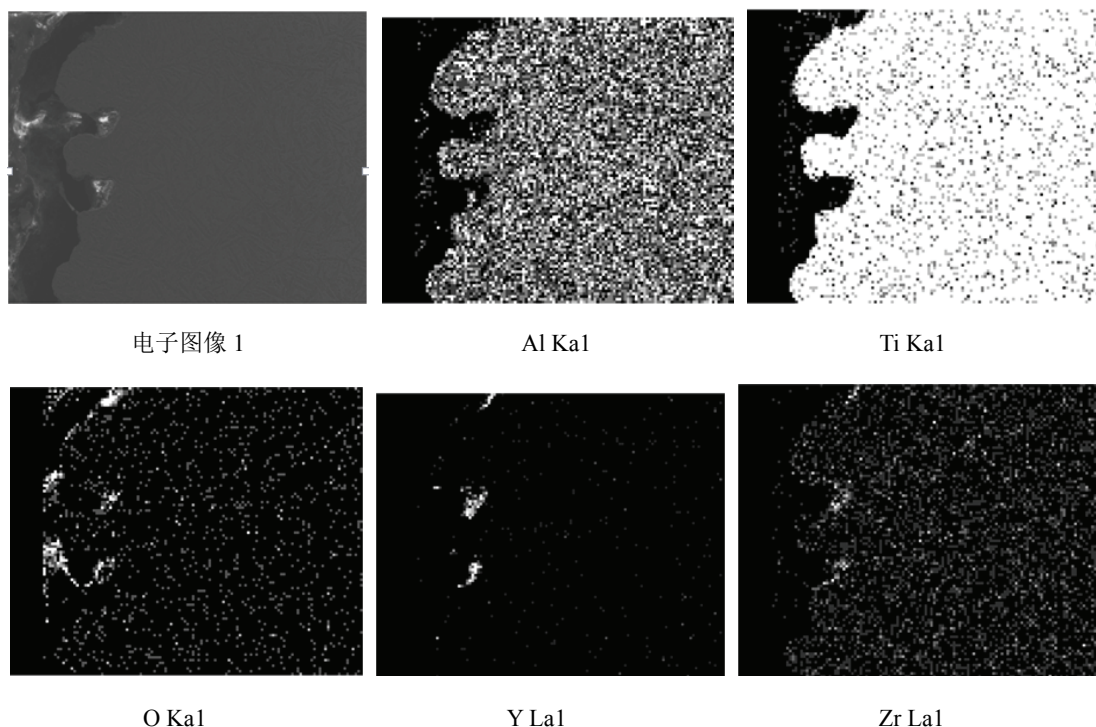


图3 界面反应处的面扫描

图4是界面反应的SEM线扫描图。从图中可以发现,界面处Ti、Al等元素的分布曲线走势与Zr、Y、O元素的不同,Ti、Al等元素从合金基体到型壳面层显著降低,而O、Zr、Y元素的分布从型壳面层到合金基体明显降低。各个元素的分布呈现典型的双向扩散型机制,在距界面大约为40 μm 处发生转变。

由于合金熔体的冷却较快,凝固时间很短,Ti在合金熔体中的扩散能力远远大于在固相中的扩散能力,所以Ti元素在反应界面处浓度明显降低;而浇注和冷却过程中Al的严重挥发,Al元素在界面处存在明显的降低;由于铸型材料元素的化学活性,O、Zr、Y元素在靠近铸型侧的界面处存在明显的降低,而因为Zr的原子半径大,O的原子半径小,Zr扩散能力小于O,所以O元素的扩散距离比Zr大。Ti-24Al-15Nb-1Mo合金与 $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3\text{稳定})$ 的氧化物陶瓷型壳的界面反应层厚度大约为40 μm 。

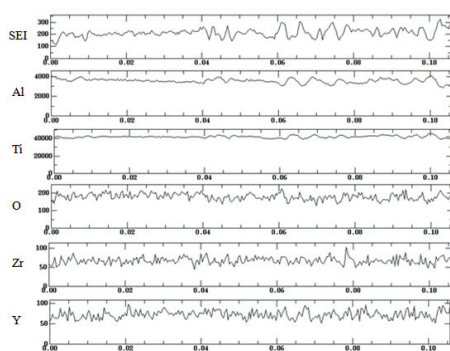


图4 界面反应的线扫描

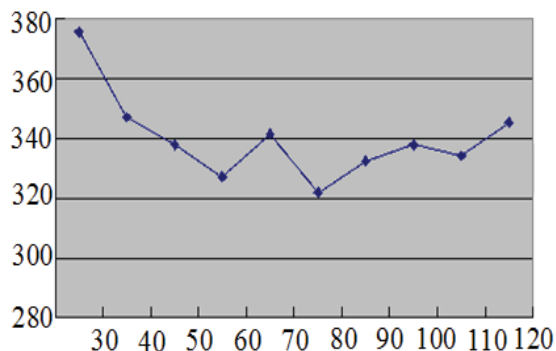


图5 界面反应层的显微硬度

图5是界面显微硬度图。由于高温条件下,型壳材料与熔融Ti、Al元素发生反应,会对 Ti_3Al 基合金造成污染,最后在界面处形成硬化层,因此,可以通过显微硬度的测量可以较准确地得到界面反应层的厚度。从图5的铸件界面上显微硬度随深度变化的显微硬度(HV)分布曲线可以看出,从合金

基体到型壳面层存在一个硬度梯度,而在合金基体内部的显微硬度存在波动。

由于浇注过程中铸件与铸型材料发生反应,铸型表面受到型壳面层材料的污染造成界面层硬度增加,通过硬度(HV)梯度的分析得到的界面反应层宽度与图 4 中显示的反应层厚度基本一致。由于基体中不同相有不同的硬度,所以合金基体中显微硬度的波动。

3.2 尺寸、形貌对界面反应的影响

在相同浇注条件下,尺寸较厚部位(图 1 中 2 号位置)的界面反应厚度大约 50 μm ,而尺寸较薄部位(图 1 中 3 号位置)的界面反应厚度大约 20 μm ,两者相比差别很明显。

浇注充型过程中,金属液进入型腔与铸型面层材料相互接触,金属液温度高,铸型温度低,两者之间形成温度差,金属液迅速凝固,凝固过程中高温金属液与铸型发生反应。壁厚的 2 号部位由于壁厚,金属液与铸型材料的接触时间长,金属液温度下降慢,金属液冷却速度相对较慢,使界面反应更能充分进行,因此 2 号位置的界面反应层较厚;而相反的壁薄的 3 号部位由于壁薄,金属液与铸型材料的接触时间短,界面反应层较薄。

3.3 界面反应机理

根据 SEM 面扫和线扫检测结果可得出 Ti-24Al-15Nb-1Mo 合金熔体与氧化物铸型的界面反应机理是:在 Ti-24Al-15Nb-1Mo 合金熔体与 $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3 \text{ 稳定})$ 氧化物铸型的反应过程中,在界面处化学反应并非齐头并进。在铸型与液态金属结合紧密的区域, $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3 \text{ 稳定})$ 颗粒受到金属熔体的热作用而分解出 Zr、Y 元素,处于高温阶段的 Zr、Y 元素活性很高,向金属基体扩散,Ti、Al 元素与扩散过来的 Zr、Y 在界面处发生强烈的化学反应;而在铸型材料与金属结合弱的区域,熔融合金与铸型材料的相互接触较弱,Zr、Y 元素扩散需要一个孕育时间,所以此处的界面反应较弱。也就是说,界面反应是以某些强接触区为源头向金属侧推进,带动其它较弱接触区的反应。

4 结论

(1) Ti-24Al-15Nb-1Mo 合金熔体与 $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3 \text{ 稳定})$ 氧化物铸型的界面反应是不连续非均匀的,界面反应严重处的反应层厚度大约为 40 μm 。

(2) 不同壁厚试样反应层的厚度不同,在相同条件下,壁厚部位的界面反应层厚度大约为 50 μm 而壁薄部位的反应层厚度大约为 25 μm 。

(3) Ti-24Al-15Nb-1Mo 合金和 $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3 \text{ 稳定})$ 铸型间的反应是一种典型的双向扩散机制。

参考文献:

- [1] H A Lipsitt. Titanium Aluminides-Future Turbine Materials. Advanced High Temperature Alloys, Proceeding of Nicholas J Grant Symposium. eds., S M Pelloux and R. Widemer. ASM. 1986: 157-164.
- [2] D M Dimiduk, D B Miracle and C H Ward. Development of intermetallic Materials for Aerospace Systems [J]. Material science and Technology. 1982. 8(4): 367-375.
- [3] Y-W Kim and F H Froes. Physical Metallurgy of Titanium Aluminides, High Temperature Aluminides and Intermetallics, edited by S H Whang, C T Liu, D P Pope and J O Stiegler, TMS,1990: 465-492.
- [4] James C. Williams, Edgar A. Starke, Jr. Progress in structural materials for aerospace systems. Act a Materialies. 2003;51:5775-5799.
- [5] Dimiduk D M. Intermetallics[J], 1998, 6: 709.
- [6] Loria E A. Intermetallics[J], 2000, 8: 1339.
- [7] Noda T. Intermetallics[J], 1998, 6: 709.
- [8] Yamaguchi M, Inui H, Ito K. *Acta Mater*[J], 2000, 48: 307.
- [9] Li Chenggong(李成功), Fu Hengzhi(傅恒志), Yu Qiao(于翹). *Aeronautic and Aerospace Materials*(航空航天材料)[M]. Beijing: Defend Industry Press, 2001: 103.
- [10] Dippel J D, Klingensmith L G. Factors Which Affect the Quality of Titanium Casting. 17th Nationals SAMPE

- Technical Conference[C]. New York: SAMPE, 1985: 151.
- [11] Krone K Herstellung, Eigenschaften und Verwenden von Titangus Z. Metall[J], 1976, 67: 30
- [12] Colley R H. In Lutkering G, Zwicker U, Bunk W eds. *Titanium* Science and Technology, Proceedings of the Fifth International Conference on Titanium[C]. Hamburg: FRG, 1984: 151.
- [13] 曹春晓, 孙育峰, 孙福生, 等. 新一代 Ti_3Al 基合金的研究[J], 钢铁研究学报, 1997(9): 32-37.