文章编号: 1004-0609(2013)S1-s0248-05

Ti-1100 高温钛合金与氧化钇陶瓷型壳间的界面反应

赵而团^{1,2},杨思一¹,陈宗民¹,孔凡涛²,肖树龙²,陈玉勇²

(1. 山东理工大学 精密制造与特种加工省级重点实验室,淄博 255049;2. 哈尔滨工业大学 金属精密热加工国家级重点实验室,哈尔滨 150001)

摘 要:采用延长界面反应时间的方法,通过 SEM、OM、EDS、XRD 等分析测试手段,研究了 Ti-1100 高温钛 合金与氧化钇型壳间的界面反应。结果表明:在本实验条件下,Ti-1100 合金熔体与氧化钇型壳间的界面比较平 整,没有看到明显的界面反应层存在;界面处的相组成主要为 α-Ti 和 Y₂O₃;从界面处向合金基体内组织比较均 匀,由细小的针状α板条和部分粗大块状α构成,基体内分布有小的氧化钇颗粒。

关键词:高温钛合金;Ti-1100合金;界面反应;氧化钇;型壳

中图分类号: TF 804.3 文献标志码: A

Interfacial reaction between high-temperature titanium alloy Ti-1100 and Y₂O₃ ceramic mold

ZHAO Er-tuan^{1, 2}, YANG Si-yi¹, CHEN Zong-min¹, KONG Fan-tao², XIAO Shu-long², CHEN Yu-yong²

 Shandong Provincial Key Laboratory of Precision Manufacturing and Non-traditional Machining, Shandong University of Technology, Zibo 255049, China;

 National Key Laboratory of Science and Technology on Precision Heat Processing of Metals, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

Abstract: The interfacial reaction between high-temperature titanium alloy Ti-1100 and Y_2O_3 ceramic mold was studied through prolonging reaction time. The morphologies and microstructures of interface were analyzed by XRD, OM and SEM/EDS. The results show that the interface between high-temperature titanium alloy Ti-1100 and Y_2O_3 ceramic mold is flat, wihout any significant reaction layer. The α -Ti and Y_2O_3 phase are found on the interface. The microstructures from the interface to base alloy are homogeneous, consisting of fine needle α phase and massive α phase. Also, some fine Y_2O_3 particles are found in the base alloy.

Key words: high-temperature titanium alloy; Ti-1100 alloy; interfacial reaction; Y₂O₃; ceramic mold

高温钛合金具有较高的使用温度和高温强度以及 较好的抗氧化性能、抗蠕变性能以及抗疲劳性能等, 备受航空航天界材料工作者们的重视,是飞机发动机 和火箭推进系统所用新一代高温结构材料的研究方向 和发展趋势之一^[1-4]。目前,高温钛合金被广泛用于航 空航天领域,多用于制造航空发动机中要求强度高与 耐热性好的重要零部件和飞机机体结构件^[5]。 当前,国内外最具有代表性的 600 ℃高温钛合金 有 Ti-1100、IMI834、BT36、Ti600、Ti60 等合金。Ti-1100 合金是美国 Timet 公司在 Ti-6242S 合金的基础上降低 Mo 含量的同时对其他元素进行调整后的一种高热强 性近 α 合金。有资料报道,美国的 X-33 飞行器背面 的热防护系统(TPS)就是以 Ti-1100 合金作为面板材料 的^[6]。

收稿日期: 2013-07-28; 修订日期: 2013-10-10

通信作者:赵而团,讲师,博士;电话: 0533-2786910; E-mail: zhaoertuan@outlook.com

当前,对高温钛合金的研究多集中在变形方面^[7-9],对高温钛合金熔模铸造及其相关研究较少^[10]。 与其他成形方法相比,熔模精密铸造有较多的优势, 如可以铸造复杂薄壁的构件、铸件尺寸精度高、表面 粗糙度低、生产成本低等^[11]。由于熔融钛的高活泼性, 钛合金在熔模铸造过程中极易与氧化物型壳发生界面 反应^[12-16],而高温钛合金由于其多组元等特性,其界 面反应有自身的特点,因此,有必要开展该方面的研 究。

1 实验

为研究高温钛合金的界面反应特性,了解其反应 过程,采用延长反应时间的方法以获得明显的界面反 应层,即将合金块置于氧化钇陶瓷型壳上,然后放在 U型坩埚内,在真空感应熔炼炉内将试样快速熔化并 保持熔融状态15 s,取型壳与合金熔体界面处进行分 析,如图 1 所示。实验用合金的名义成分为 Ti-6Al-2.75Sn-4Zr-0.4Mo-0.45Si(质量分数,%)。先采 用高真空磁控钨极电弧熔炼炉熔炼纽扣锭,然后,将 熔炼的纽扣锭切割成12 g的小块用于界面反应实验。 实验用陶瓷型壳采用氧化钇粉(≤45 µm)和醋酸锆粘 结剂混合,在电阻炉内在1000℃焙烧2h而成。



图1 界面反应试样制备示意图



2 结果与分析

2.1 界面处合金元素分布

图 2 所示为氧化钇型壳界面处的元素面扫描结 果。从图 2 中看出,氧化钇耐火材料与合金基体间的 界面比较平整,没有看到明显的界面反应层存在。从 Ti、O 的元素分布来看没有发现型壳与基体间的相互 扩散行为。但从 Ti 的元素分布来看,合金界面有部分 的凸起进入到面层型壳中,一方面由于型壳是多孔结构,合金熔体极易渗入;另一方面,是由于合金熔体 对型壳面层材料作用造成的。从背散射照片中可以看 到合金基体中有白亮色颗粒,呈条状分布,结合Y、 Zr的元素分布来看,应为富Y相并含有少量的Zr。 分析认为这些颗粒应为从型壳面层脱落的Y₂O₃颗粒, 然后在合金熔体中发生分解,由于粘结剂采用了锆胶, 因此,这些Y₂O₃颗粒周围看到有微量Zr元素的存在。

2.2 界面处组织形貌

图 3 所示为高温钛合金 Ti-1100 与氧化钇型壳界 面反应形貌。从图 3 中看出,由于型壳为多孔体系, 合金熔体在高温下渗入到型壳面层耐火材料中。由于 面层型壳采用的粘结剂是锆胶,其焙烧后的产物为氧 化锆,氧化锆的稳定性比氧化钇的差,因此,氧化锆 首先在合金熔体作用下分解,导致氧化钇颗粒间失去 粘结而脱落。脱落的氧化钇颗粒在熔融合金熔体中分 解成小的颗粒,然后逐步溶解于合金熔体中。由于粘 结剂在面层型壳耐火材料中占的比例较少,氧化锆分 解后释放出的 Zr 和 O 都能固溶于合金熔体中,因此, 在面扫描结果中界面处并没有看到明显的 Zr、O 浓度 变化。图 3(b)为图 3(a)中 A 处的能谱分析结果,从结 果中看出, 白色颗粒成分为 O 和 Y, 其原子摩尔比为 1:1.2, 而不是氧化钇中的 3:2。这一结果表明, 脱落 于合金熔体中的氧化钇颗粒发生了部分分解,由于 O 原子的原子半径比Y原子的小很多,属于间隙元素, 扩散速度较快所致。

图 4 所示为从界面处向基体内的金相显微组织。 从图 4 中可看出,从界面处向合金基体内组织比较均 匀,变化不明显,其组织为针状 a 相互编织成的网篮 组织,局部处存在粗大的块状 a,而且块状 a 周围多 存在大小不等的黑色颗粒。结合上面的实验结果,图 中黑色颗粒为面层氧化钇耐火材料分解形成的较小氧 化钇颗粒。实验是在感应熔炼条件下进行的,在电磁 搅拌的作用下这些由大的氧化钇颗粒分解成的小颗粒 分布比较均匀,并没有团聚在界面处。由上面的能谱 分析结果可知,氧化钇颗粒在合金熔体的作用下,会 释放出 Y 原子和 O 原子, O 在合金熔体中的固溶度较 大,释放出的O原子固溶到合金熔体中。由于O是 α 稳定元素,当温度降至β相变点时,局部由于氧化钇 颗粒分解而存在高浓度的 Ο 促使粗大块状 α 的形成。 同时,释放出的Y在凝固时会在凝固前沿形成成分过 冷,从而细化组织。局部过饱和的Y和O在凝固过程



图 2 氧化钇型壳界面处的形貌及元素分布面扫描

Fig. 2 Morphology (a) and element distribution maps ((b)~(i)) of interface of Y₂O₃ ceramic mold







中也会析出形成细小氧化钇颗粒,从而细化α层片。 因此,组织中看到的多是细小的针状α,由于晶界α 太细小,因此没有看到明显的原始β晶界。

2.3 界面处相组成

从试样表面及内部取样做 XRD 分析,结果如图 5

所示。从图 5(a)中看出,界面处的相组成主要为 α-Ti 和 Y₂O₃。这是由于合金熔体渗入到型壳耐火材料颗粒 间,包覆耐火材料颗粒形成一个薄的粘砂层所致。

由于该层较薄又靠近合金基体, 衍射结果受基体 合金影响, 因此, *a*-Ti 的峰较强。该处并没有新相生 成, 表明合金熔体与氧化钇耐火材料间没有发生反应 或者反应较弱。从图 5(b)中可以看出,合金基体内部 主要以 *a*-Ti 相为主,并含有少量的 Y₂O₃相。结合上 面的界面组织形貌,这是由于部分脱落的氧化钇颗粒 进入到合金熔体中所致。



图 4 从界面处向合金基体内的金相显微组织

Fig. 4 Optical micrograph of alloy from interface to base alloy



图 5 试样表面及内部的 XRD 谱

Fig. 5 XRD patterns of surface (a) and inner (b) of casting

2.4 界面反应过程分析

图 6 所示为合金熔体与氧化钇型壳间的界面反应 过程示意图。由于型壳的内表面为多孔体系,合金熔 体通过这些孔隙渗入到型壳中。由于粘结氧化钇颗粒 的是焙烧后形成的氧化锆,而氧化锆的稳定性较氧化 纪差,因此容易发生分解。当粘结氧化钇颗粒的氧化 锆在合金熔体作用下分解后,氧化钇颗粒便脱落于合 金熔体中。由于氧化钇颗粒多为尖角形,因此尖角部 位首先发生分解,分解产生的O和Y原子固溶到合金 熔体中。边角溶解后的氧化钇颗粒趋向于圆球形,由 于电熔氧化钇为多孔的块状结构,因此合金熔体极易 沿孔洞进行侵蚀,使氧化钇颗粒分解成更细小的块状 结构。这些细小的氧化钇颗粒在电磁搅拌的作用下均 匀分布到熔体中,并进一步的分解。当合金熔体凝固 时,熔体中的Y可以引起成分过冷,促进形核并限制 已形成晶核的长大,部分过饱和的Y和O原子会形成 较小的氧化钇颗粒沉淀而析出,这些细小的颗粒可以 阻碍晶粒长大从而细化组织。O是α相的稳定元素, 局部过饱和的O会导致粗大α相的形成。



Fig. 6 Schematic illustration of interaction between melt and Y_2O_3 ceramic mold

3 结论

1) 在本研究条件下,Y₂O₃型壳与Ti-1100 合金熔体间的界面比较平整,没有看到明显的界面反应层存在。

 从界面处向基体内的组织比较均匀,由细小的 针状 α 板条和部分粗大块状 α 构成,基体内分布有小 的氧化钇颗粒。

3) 界面处的相组成主要为 α-Ti 和 Y₂O₃。合金基 体中有少量 Y₂O₃颗粒存在。主要是由于粘结 Y₂O₃颗 粒的锆胶焙烧后形成的 ZrO 比 Y₂O₃的稳定性差,在 熔融钛的作用下发生分解导致 Y₂O₃颗粒脱落所致。

REFERENCES

[1] 蔡建明,李臻熙,马济民,黄 旭,曹春晓. 航空发动机用
 600 ℃高温钛合金的研究与发展[J]. 材料导报, 2005, 19(1):
 50-53.

CAI Jian-ming, LI Zhen-xi, MA Ji-min, HUANG Xu, CAO

Chun-xia. Research and development titanium alloys of 600 $^{\circ}$ C high temperature for aeroengine[J]. Materials Review, 2005, 19(1): 50–53.

- [2] 赵永庆. 高温钛合金研究[J]. 钛工业进展, 2001(1): 33-39.
 ZHAO Yong-qing. High temperature titanium alloys[J].
 Titanium Industry Progress, 2001(1): 33-39.
- [3] GOGIA A K. High-temperature titanium alloys[J]. Defence Science Journal, 2005, 55(2): 149–173.
- [4] WILLIAMS J C, STARKE E A. Progress in structural materials for aerospace systems[J]. Acta Materialia, 2003, 51(19): 5775–5799.
- [5] 许国栋, 王风娥. 高温钛合金的发展和应用[J]. 稀有金属, 2005, 32(6): 774-780.
 XU Guo-dong, WANG Feng-e. Development and application on high-temperature Ti-based alloys[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2005, 32(6): 774-780.
- [6] STRAUSS B, HULEWICZ J. X-33 advanced metallic thermal protection system[J]. Advanced Materials & Processes, 1997, 151(5): 55–56.
- [7] 史 科, 郭晓琳, 王猛团. BTi-62421S 高温钛合金的热成形及 超塑成形性能[J]. 中国有色金属学报, 2010, 20(S1): s770-s774.

SHI Ke, GUO Xiao-lin, WANG Meng-tuan. Hot forming and superplastic forming performance of high-temperature BTi-62421S titanium alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2010, 20(S1): s770–s774.

[8] 王小翔, 王韦琪, 马鸿海. 700 ℃时高温高强 BTi-6431S 合金 的组织与力学性能[J]. 中国有色金属学报, 2010, 20(S1): s792-s795.

WANG Xiao-xiang, WANG Wei-qi, MA Hong-hai. Microstructure and mechanical properties of high temperature and high strength BTi-6431S alloy at 700 °C[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2010, 20(S1): s792–s795.

[9] WANJARA P, JAHAZI M, MONAJATI H, YUE S. Influence of thermomechanical processing on microstructural evolution in near-alpha alloy IMI834[J]. Materials Science and Engineering A, 2006, 416(1/2): 300-311.

[10] 赵而团,孔凡涛,肖树龙,陈艳飞,陈玉勇. IMI834 高温钛 合金熔模铸造充型性能[J].中国有色金属学报,2010,20(S1): s843-s846.

ZHAO Er-tuan, KONG Fan-tao, XIAO Shu-long, CHEN Yan-fei, CHEN Yu-yong. Investment casting mold filling capacity of high temperature titanium alloy IMI834[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2010, 20(S1): s843–s846.

- [11] NASTAC L, GUNGOR M N, UCOK I, KLUG K L, TACK W T. Advances in investment casting of Ti-6Al-4V alloy: A review[J]. International Journal of Cast Metals Research, 2006, 19(2): 73–93.
- [12] 刘爱辉,李邦盛,隋艳伟,严丁根,郭景杰. 钛合金与铸型界 面反应的研究进展[J]. 稀有金属材料与工程, 2012, 41(3): 554-558.

LIU Ai-hui, LI Bang-shen, SUI Yan-wei, YAN Ding-gen, GUO Jing-jie. Research progress of interfacial reaction between titanium alloys and molds[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2012, 41(3): 554–558.

- [13] LAI P L, CHEN W C, WANG J C, HUANG T K, HUNG C C. A newly developed calcia/titanium modified magnesia-based investment mold for titanium casting[J]. Materials Science and Engineering C, 2011, 31(2): 144–150.
- [14] SUNG S Y, KIM Y J. Alpha-case formation mechanism on titanium investment castings[J]. Materials Science and Engineering A, 2005, 405(1/2): 173–177.
- [15] KIM M G, KIM S K, KIM Y J. Effect of mold material and binder on metal-mold interfacial reaction for investment castings of titanium alloys[J]. Materials Transactions, 2002, 43(4): 745–750.
- [16] LIN K F, LIN C C. Interfacial reactions between Ti-6Al-4V alloy and zirconia mold during casting[J]. Journal of Materials Science, 1999, 34(23): 5899–5906.

(编辑 杨 华)