

熔模铸造 TiAl 基合金界面反应和抗氧化性能

曹守臻^{1,2}, 徐丽娟¹, 肖树龙^{1,2}, 贾 焱^{1,2}, 陈玉勇^{1,2}

(1. 哈尔滨工业大学 材料科学与工程学院, 哈尔滨 150001;
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: 采用熔模铸造工艺制备 ZrO_2 面层的型壳, 离心浇注 Ti-47Al 和 Ti-48Al-2Cr-2Nb 合金, 采用扫描电镜和显微硬度计研究两种合金的界面反应程度; 将浇注的合金试样进行 800 °C 高温氧化实验, 并通过扫描电镜分析两种合金抗氧化能力的强弱。结果表明: 对于 Ti-48Al-2Cr-2Nb 合金, 其界面层处锯齿状起伏小, 粘砂层较薄, 反应层硬化程度较低, 其在高温氧化后氧化层表面致密, 氧化层较薄; Ti-48Al-2Cr-2Nb 合金在界面的反应程度和抗氧化性能均优于 Ti-47Al 合金的。

关键词: TiAl 合金; 熔模铸造; 界面反应; 抗氧化性能

中图分类号: TG249.5

文献标志码: A

Interface reaction and oxidation resistance properties of investment casting TiAl-based alloys

CAO Shou-zhen^{1,2}, XU Li-juan¹, XIAO Shu-long^{1,2}, JIA Yi^{1,2}, CHEN Yu-yong^{1,2}

(1. School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China;
2. National Key Laboratory for Precision Hot Processing of Metals, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

Abstract: Ti-47Al and Ti-48Al-2Cr-2Nb alloys were cast in mould shells whose surface refractory material was ZrO_2 , and the interface reaction of these two kinds of alloys were analyzed by SEM and microhardness tester. The high temperature oxidation resistance of the cast samples at 800 °C was studied. The high temperature oxidation resistances of these two alloys were also analyzed by SEM. The results show that Ti-48Al-2Cr-2Nb alloy has thinner burnt-on sand layer, less ups and downs of surface and lower reaction hardening. Ti-48Al-2Cr-2Nb alloy has denser and thinner oxidation layer. Ti-48Al-2Cr-2Nb alloy has better property in interface reaction and oxidation resistance than Ti-47Al alloy.

Key words: TiAl alloy; investment casting; interface reaction; oxidation resistance

TiAl 合金具有密度低、比强度高、蠕变抗性高和耐高温氧化性能好等优点, 在航空航天领域具有广阔的应用前景^[1-3]。但是其室温塑性不足, 850 °C 以上耐高温氧化能力不足, 阻碍了 TiAl 合金的实用化进程。添加合金化元素在 TiAl 合金性能的改善中具有广泛的应用, 如在 TiAl 合金中添加 Cr、Nb 元素熔炼的 Ti-48Al-2Cr-2Nb 合金, 其在室温力学性能和高温抗氧化性能上均优于一般 TiAl 合金的^[4-5]。

熔模铸造在 TiAl 合金铸件的生产中应用广泛, 是一种近净成形工艺, 可实现小加工余量或零加工余量, 且在成形形状复杂件时具有无可比拟的优势^[2,6]。但 TiAl 合金在高温下极为活泼, 几乎与所有化学元素能发生化学反应, 浇注后合金与模具接触的表面会形成一层界面反应层^[7-8]。在 TiAl 合金熔模铸造的研究中, 界面反应一直是一个重要研究方向, 研究者在型壳材料、浇注工艺及合金成分等方面进行研究, 以降低界

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51001040; 51371064); 国家重点基础研究发展计划资助项目(2011CB605502)

收稿日期: 2013-07-28; **修订日期:** 2013-10-10

通信作者: 徐丽娟, 工程师, 博士; 电话: 0451-86402451; E-mail: xljuan@hit.edu.cn

面反应的程度, 改善铸件性能^[9-10]。

本文作者采用 ZrO_2 面层的型壳浇注 Ti-47Al 和 Ti-48Al-2Cr-2Nb 合金, 研究两种合金的界面反应和抗氧化能力。

1 实验

实验用合金是在 DHL-400 非自耗电弧真空熔炼炉中熔炼制取, 铸锭质量为 50 g, 经线切割分成均匀大小的两块用来浇注圆棒试样和片状试样。

制备型壳所选择的粘结剂为锆溶胶, 面层耐火材料为粒径为 $45\ \mu\text{m}$ 的 ZrO_2 粉(CaO 稳定), 背层粘结剂为硅溶胶, 耐火材料则用莫来石粉和石英砂。蜡模为 $d10\ \text{mm} \times 40\ \text{mm}$ 的圆棒和 $30\ \text{mm} \times 50\ \text{mm} \times 1\ \text{mm}$ 的蜡片。

浇注的试样在经过切割、磨样、抛光和喷碳处理后, 采用 CLEMEX 全自动显微硬度计测试反应界面的显微硬度, 并采用扫描电镜(SEM)对反应界面进行观察。

将由蜡片型壳浇注的试样进行喷砂处理后, 切割成 $15\ \text{mm} \times 15\ \text{mm} \times 1\ \text{mm}$ 的片状在高温电阻炉中进行抗氧化实验, 温度为 $800\ ^\circ\text{C}$, 采用扫描电镜(SEM)对氧化表面及剖面进行观察分析。

2 结果与分析

2.1 界面反应

图 1 所示为 TiAl 合金界面层形貌及元素线扫描分析。图中左侧区域为未参与界面反应 ZrO_2 型壳, 其中颗粒大小不均匀, 大颗粒主要是由直接添加的 ZrO_2 组成, 而小颗粒中则有相当一部分是由锆溶胶在焙烧分解时生成。由于型壳表面不是完全光滑致密的而有许多气孔, 且 ZrO_2 与 TiAl 合金的表面润湿性差, 熔融 TiAl 在与型壳接触时, 液体凸向型壳。故 TiAl 合金的界面反应不是平滑推进的, 而是有强有弱, 反应后界面呈锯齿状。界面反应程度越剧烈, 粘砂层越厚, 表面锯齿状的起伏程度也越剧烈。对比分析两种合金的界面反应层可以看出, Ti-47Al 合金的界面反应层的粘砂层相对于 Ti-48Al-2Cr-2Nb 合金的要厚, 其表面锯齿状的起伏程度也较大。

TiAl 合金界面反应层会发生硬化, 硬化机制主要由化学反应、元素扩散及合金浇注激冷造成。图 2 所示为 TiAl 合金界面层显微硬度变化趋势。Ti-47Al 合

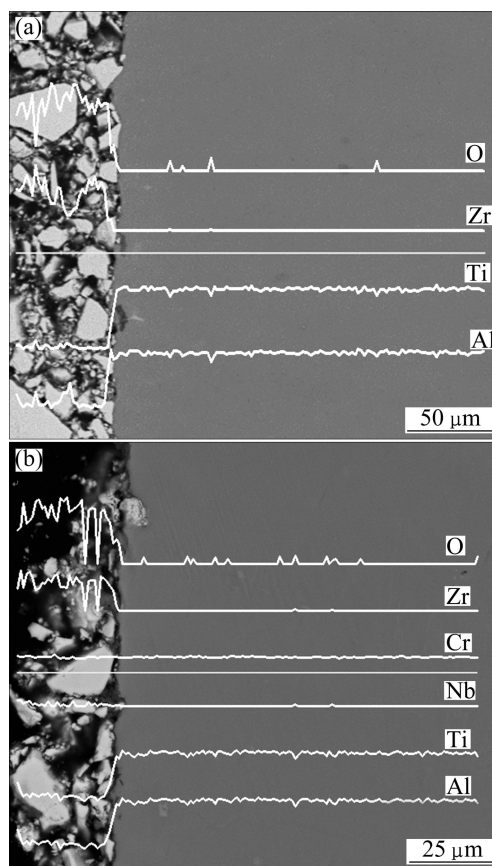


图 1 TiAl 合金反应界面层的 SEM 像及元素线扫描曲线

Fig.1 SEM images and elemental line scanning curves of interface reaction layer for TiAl alloys: (a) Ti-47Al; (b) Ti-48Al-2Cr-2Nb

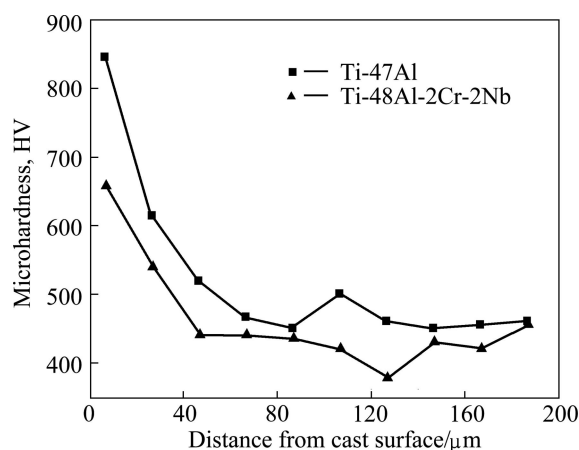


图 2 TiAl 合金界面反应层显微硬度

Fig.2 Microhardness of interface reaction layers of TiAl alloys

金反应层在距离边界 $6.5\ \mu\text{m}$ 处的硬度值为 846HV , Ti-48Al-2Cr-2Nb 合金反应层在距离边界 $7\ \mu\text{m}$ 处的硬度值为 658HV 。根据硬度的变化趋势可以看出, 两种

合金基体内部的硬度值相近,而离边界的距离越近,合金的硬度值相差越大。分析可知,Ti-47Al合金相对于Ti-48Al-2Cr-2Nb合金界面层化学反应和元素扩散的程度要强。

2.2 高温氧化

研究表明,TiAl合金在高温条件下不能在表面形成一层致密的保护膜是其抗高温氧化性不足的主要原因。正常使用条件下TiAl合金氧化层由外及里由 $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3$ 几部分组成,外层 TiO_2 和内层混合层一般致密性较差,不能阻碍O元素的扩散,若中间的 Al_2O_3 层能形成连续致密的保护层,则能阻碍O元素的扩散,从而对合金基体起到保护作用^[11]。

图3所示为Ti-47Al合金在800℃下氧化后氧化层的SEM像。在低倍SEM下观察,氧化50 h后,合金表面平整光亮;氧化100 h后,表面有均匀颗粒出现。在高倍SEM下观察后可明显看出,合金在氧化50 h后,其表面仍是较为光滑;氧化100 h后合金表面由较为粗大的棱柱形氧化物组成,其截面跨度约为

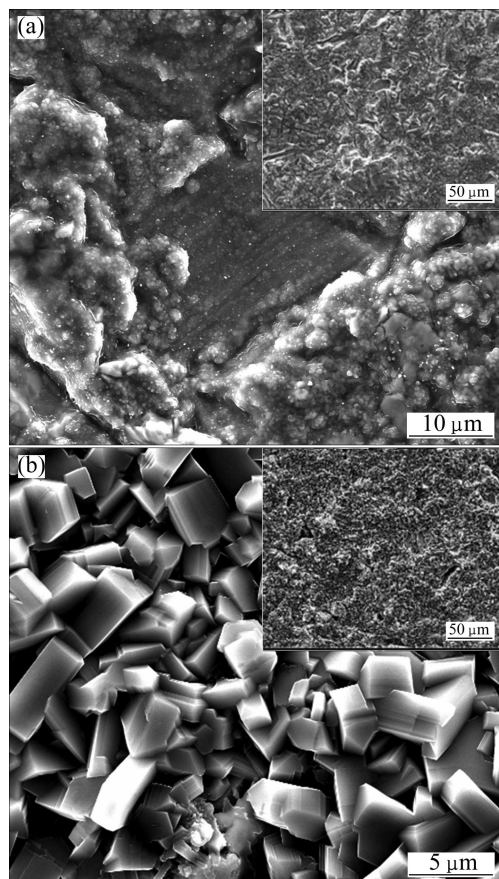


图3 ZrO₂面层型壳浇注的Ti-47Al合金800℃氧化后氧化层的SEM像

Fig.3 SEM images of oxidation layer of Ti-47Al alloy at 800 °C for different times: (a) 50 h; (b) 100 h

5 μm,各个棱柱之间并不致密,存在较大的间隙,该间隙使得大气中的O元素进入合金表面,不能起到保护基体作用。经EDS测定其成分主要有Ti与O,故其应为金红石型 TiO_2 ,微观特征为阶梯状,晶体特征为四方晶系^[10]。

图4所示为Ti-48Al-2Cr-2Nb合金在800℃下氧化后氧化层的表面形貌。经过800℃氧化50 h后,低倍SEM下观察,Ti-48Al-2Cr-2Nb合金的表面都出现了微细颗粒,不再光滑;高倍SEM下观察,氧化后合金表面主要由细棒状的 TiO_2 组成,其中掺杂有极少量的棱柱状 TiO_2 。经过100 h氧化后,部分棒状 TiO_2 长大为棱柱状,但是其表面大部分 TiO_2 仍以棒状的形式存在,尺寸均在纳米级,少量的棱柱状 TiO_2 其截面跨度也在1 μm以下, TiO_2 的尺寸相对于Ti-47Al合金要微细,氧化后合金表面氧化层的致密程度显著提高。

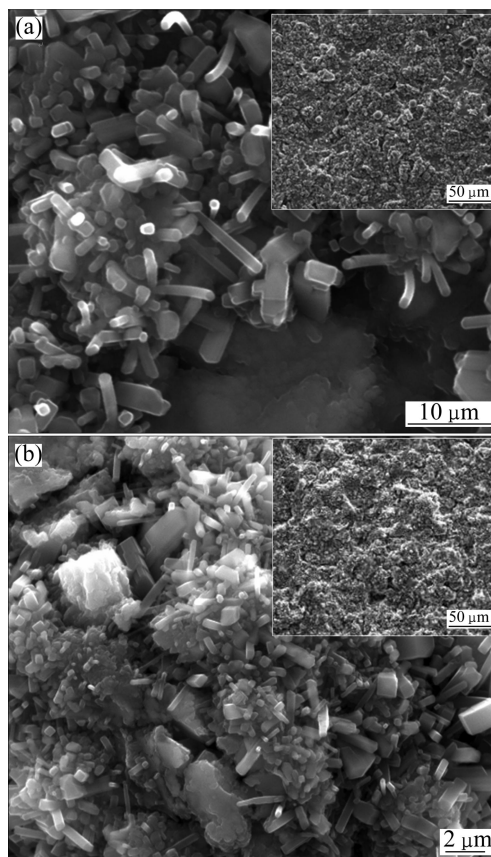


图4 ZrO₂面层型壳浇注的Ti-48Al-2Cr-2Nb合金800℃氧化后氧化层的SEM像

Fig.4 SEM images of oxidation layer of Ti-48Al-2Cr-2Nb alloy at 800 °C for different times: (a) 50 h; (b) 100 h

图5所示为Ti-47Al合金和Ti-48Al-2Cr-2Nb合金经800℃氧化50 h后氧化层的SEM像及元素线扫描曲线。由图5可知,经过50 h氧化后,Ti-47Al合金

出现明显的衬度发亮的氧化层, 由各元素的分布分析可知, 其氧化层的厚度约为 $6\ \mu\text{m}$ 。Ti-48Al-2Cr-2Nb 合金在氧化 50 h 后, 氧化层相对较不明显, 其氧化层的厚度约为 $4\ \mu\text{m}$ 。

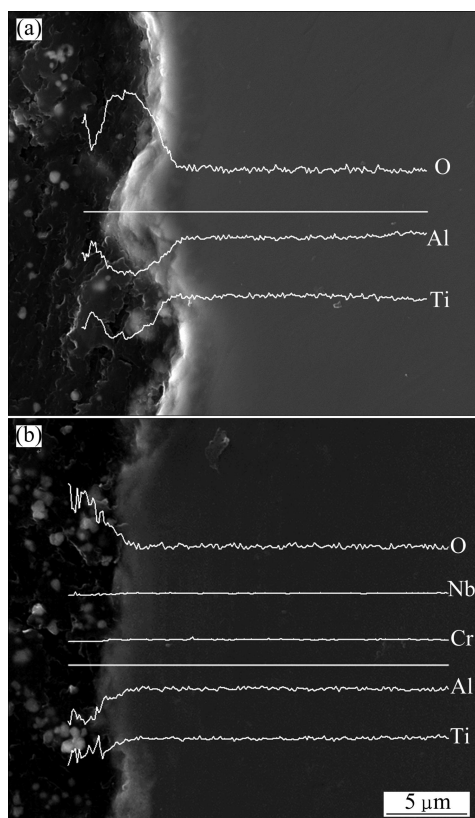


图 5 ZrO_2 面层型壳浇注的 TiAl 合金 $800\ ^\circ\text{C}$ 氧化 50 h 后氧化层的 SEM 像及元素线扫描曲线

Fig.5 SEM images and elemental line scanning curves of TiAl alloys after oxidation at $800\ ^\circ\text{C}$ for 50 h: (a) Ti-47Al; (b) Ti-48Al-2Cr-2Nb

3 结论

1) Ti-47Al 合金和 Ti-48Al-2Cr-2Nb 合金在浇注后都与型壳面层发生一定程度的界面反应, Ti-48Al-2Cr-2Nb 合金相对于 Ti-47Al 合金粘砂层较薄, 界面起伏程度低, 显微硬度较低, 总体来说其界面反应的程度要低于 Ti-47Al 合金的。

2) 经过 $800\ ^\circ\text{C}$ 的高温氧化后, Ti-47Al 和 Ti-48Al-2Cr-2Nb 合金均发生一定程度的氧化, Ti-48Al-2Cr-2Nb 合金在氧化 50 h 后的形貌与 Ti-47Al 合金的相近, 但其氧化层厚度相对 Ti-47Al 合金的要薄; 经过 100 h 氧化后, Ti-48Al-2Cr-2Nb 合金氧化层表面为致密微细的细棒状 TiO_2 , Ti-47Al 合金氧化层

表面为疏松粗大的棱柱状 TiO_2 。总体来说, Ti-48Al-2Cr-2Nb 合金的抗氧化性能优于 Ti-47Al 合金的。

REFERENCES

- [1] WILLIAMS J C, STARKE E A. Progress in structural materials for aerospace systems[J]. Acta Materialia, 2003, 51(19): 5775–5799.
- [2] IMMARIGEON J P, HOLT R T, KOUL A K, ZHAO L, WALLACE W., BEDDOES J C. Lightweight materials for aircraft applications [J]. Materials Characterization, 1995, 35(1): 41–67.
- [3] LUTJERING G. Property optimization through microstructural control in titanium and aluminum alloys[J]. Materials Science and Engineering A, 1999, 263(2): 117–126.
- [4] SHYHCHIN H, EMEST L. Hall plastic deformation and fracture of binary TiAl-base alloys[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 1991, 22(2): 427–439.
- [5] 彭小敏, 夏长清, 王志辉, 黄 珍, 王金惠. TiAl 合金高温氧化及防护的研究进展[J]. 中国有色金属学报, 2010, 20(6): 1116–1130.
PENG Xiao-min, XIA Chang-qing, WANG Zhi-hui, HUANG Zhen, WANG Jin-hui. Development of high temperature oxidation and protection of TiAl-based alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2010, 20(6): 1116–1130.
- [6] THORNE J K, BARICE W J. Advances in titanium alloy casting technology[J]. Ssmpe Quarterly, 1988, 10: 24–27.
- [7] 王家芳, 王健农, 杨 杰. TiAl 基合金与陶瓷界面反应的研究[J]. 特种铸造及有色合金, 2002, 5: 40–42.
WANG Jia-fang, WANG Jian-nong, YANG Jie. Study of the reaction between TiAl alloys and mould shells[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2002, 5: 40–42.
- [8] LI Jun-tao, LI Shi-qiong, ZHANG Ji. Application research of centrifugal investment cast TiAl component used for advanced aircraft engine[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2002, 12(8): 625–628.
- [9] RAHMEL A, SCHUTZE M, QUADAKKERS W J. Fundamentals of TiAl oxidation critical review[J]. Materials and Corrosion, 1995, 46(5): 271–285.
- [10] 陈玉勇, 肖树龙, 徐丽娟, 韩杰才. 不同型壳材料条件下钛合金显微组织及界面反应[J]. 中国有色金属学报, 2010, 5(4): 269–273.
CHEN Yu-yong, XIAO Shu-long, XU Li-juan, HAN Jie-cai. Microstructure and interface reaction of titanium alloys casting into different mould shells[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2010, 19(4): 269–273.
- [11] 成晓玲, 胡社军, 匡同春. 影响二氧化钛薄膜晶体结构的因素及研究进展[J]. 材料导报, 2005, 19(5): 51–54.
CHENG Xiao-ling, HU She-jun, KUANG Tong-chun. Research progress and effect factors on microstructure on nanometer TiO_2 thin film[J]. Materials Review, 2005, 19(5): 51–54.

(编辑 龙怀中)