

硅元素在 TiAl 合金熔模铸造界面反应中的扩散行为

贾 焱^{1,2}, 肖树龙^{1,2}, 徐丽娟², 田 竞², 陈玉勇^{1,2}

(1. 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;

2. 哈尔滨工业大学 材料科学与工程学院, 哈尔滨 150001)

摘 要: 通过在 TiAl 合金熔模铸造用陶瓷型壳 ZrO_2 面层中添加纯 Si 元素粉末, 研究 Ti-46Al 和 Ti-46Al-7Nb 两种合金与纯 ZrO_2 面层与含有 Si 面层的反应界面。结果表明: 4 种界面的界面反应扩散层的厚度都约为 200 μm , 但是 Si 元素的扩散能力远大于 Zr 的, 并与 Ti 发生反应, 可见最深处的反应物离界面约为 50 μm 。

关键词: TiAl 合金; 熔模铸造; 界面反应; Si; 元素扩散

中图分类号: TG249.5

文献标志码: A

Diffusion of Si in interfacial reactions between TiAl castings and ceramic moulds

JIA Yi^{1,2}, XIAO Shu-long^{1,2}, XU Li-juan², TIAN Jing², CHEN Yu-yong^{1,2}

(1. National Key Laboratory of Science and Technology on Precision Heat Processing of Metals, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

Abstract: The interfacial reactions between TiAl castings and ceramic moulds were investigated. The reaction interface between two kinds of alloys as Ti-46Al and Ti-46Al-7Nb and two kinds of ceramic moulds as pure ZrO_2 and ZrO_2 and Si were employed. The results show that the thicknesses of the four kinds of interfacial reaction layers are almost of about 200 μm . The diffusion ability of Si is higher than that of Zr, and the Ti-Si can be found 50 μm away from the interface between the alloy and ceramic mould.

Key words: TiAl alloy; investment casting; interfacial reactions; Si; element diffusion

TiAl 合金具有较好的抗氧化性能和抗蠕变性能, 同时具有优良的抗疲劳性能, 更重要的是 TiAl 合金的密度仅为镍基高温合金的一半^[1]。因此, TiAl 合金作为耐热结构材料, 在航空航天及汽车领域具有广阔的应用前景^[2-4]。同时, 由于 TiAl 合金的室温塑性低, 成形较困难, 因此, 熔模铸造是制备 TiAl 合金构件最可行的方法之一。

TiAl 合金熔体具有较高的化学活性, 这就导致了铸造过程中其与耐火材料发生反应, 在铸件表面形成污染层, 该污染层会严重影响 TiAl 合金铸件的尺寸精度和表面光洁度, 缩短铸件的服役寿命, 在情况严重时甚至造成铸件的失效报废。因此, 在进行 TiAl 合金熔模铸造时, 选用合适的面层耐火材料至关重要。

研究者们选取了氧化钙(CaO)^[5]、莫来石($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$)^[6]、锆英石($ZrSiO_4$)^[7]、氧化锆(ZrO_2)^[8-10]、氧化铝(Al_2O_3)^[11]和氧化钇(Y_2O_3)^[12-13]等耐火材料进行研究。目前的研究主要集中于如何减轻 TiAl 合金熔体与陶瓷面层的反应, 而本文作者则利用这种界面反应在 TiAl 合金铸件表面形成一层特定元素的扩散反应层, 以期能改善 TiAl 合金铸件的某些性能。

1 实验

实验中所使用的原料为海绵钛(99.9%, 质量分数, 下同)、高纯铝(99.99%)、铝铌中间合金(Nb 含量为

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: 肖树龙, 副教授, 博士; 电话: 0451-86418802; E-mail: xiaoshulong@hit.edu.cn

52.59%), 型壳面层浆料所用粘结剂为醋酸锆, 型壳面层耐火材料为粒径约 $45\ \mu\text{m}$ ZrO_2 粉末, 添加元素材料为粒径约 $45\ \mu\text{m}$ 高纯 Si 粉(99.99%)。使用 DHL-400 型非自耗真空电弧炉熔炼 Ti-46Al 合金和 Ti-46Al-7Nb 合金, 铸锭质量为 50 g。采用直径为 12 mm、长度为 40 mm 的蜡棒制备型壳, 型壳面层分别采用纯 ZrO_2 和 $\text{ZrO}_2+10\%\text{Si}$ 两种, 在 LZ5 离心铸钛机上浇铸。在浇铸所得的 TiAl 合金棒上线切割出直径为 12 mm、高度为 5 mm 的试样, 用环氧树脂镶样后打磨抛光, 采用 CLEMEX 全自动显微硬度计来测试试样的维氏硬度值。经离子溅射仪在其表面进行喷碳处理后, 采用美国 FEI 公司 Quanta 200FEG 型扫描电子显微镜观察样品的形貌、反应界面组织和元素线分布曲线, 分析界面反应及其附近区域元素的扩散情况。

2 结果与讨论

2.1 纯 ZrO_2 陶瓷型壳与 TiAl 合金的反应界面

TiAl 合金铸件与陶瓷型壳之间发生化学反应和型壳材料在高温下溶解而导致二者之间的元素相互扩散。对于纯 ZrO_2 陶瓷型壳, 主要是型壳中的氧元素向铸件中扩散, 为此对铸件表面进行元素分析。纯 ZrO_2 陶瓷型壳与 Ti-46Al 合金和 Ti-46Al-7Nb 合金的反应界面显微组织形貌及元素线扫描结果如图 1(a)和(b)所示, Al、O、Zr 和 Ti 元素在反应界面附近的波动较大, 而 Nb 元素波动较小, 这是因为 Nb 元素熔点高, 在合金中的扩散速度很慢, 因而, 元素在界面波动不大; 而 Zr、O 元素向合金内部扩散, 同时, 铸件的表层存在一个贫 Al 层。根据元素线扫描结果, 靠近反应界面的型壳中白色块状物质中 Zr、O 含量很高, Ti、Al 和 Nb 含量很低, 可推测这种物质应该为 ZrO_2 粉。

界面反应会导致 TiAl 合金铸件表层中的 O、Zr、Ti 等元素的含量发生变化, 从而造成表面层相的变化, 形成与基体有较大差异的相, 出现分层界面, 而且生成的新相往往硬度较大, 从而表现出较高硬度的反应层。图 1(c)所示为铸件表面显微硬度随深度的变化曲线。可以看到, 表面层中发现了硬度较 TiAl 合金铸件明显的反应层, 此反应层的厚度较大, 约为 $180\sim 200\ \mu\text{m}$ 。硬度提高的主要原因是型壳材料中 Zr 和 O 元素发生迁移扩散并溶解在 TiAl 合金熔体中, 发生了界面反应。该界面反应层以一定的强度附着于 TiAl 合金铸件表面, 不利于进一步的机加工和线切割。

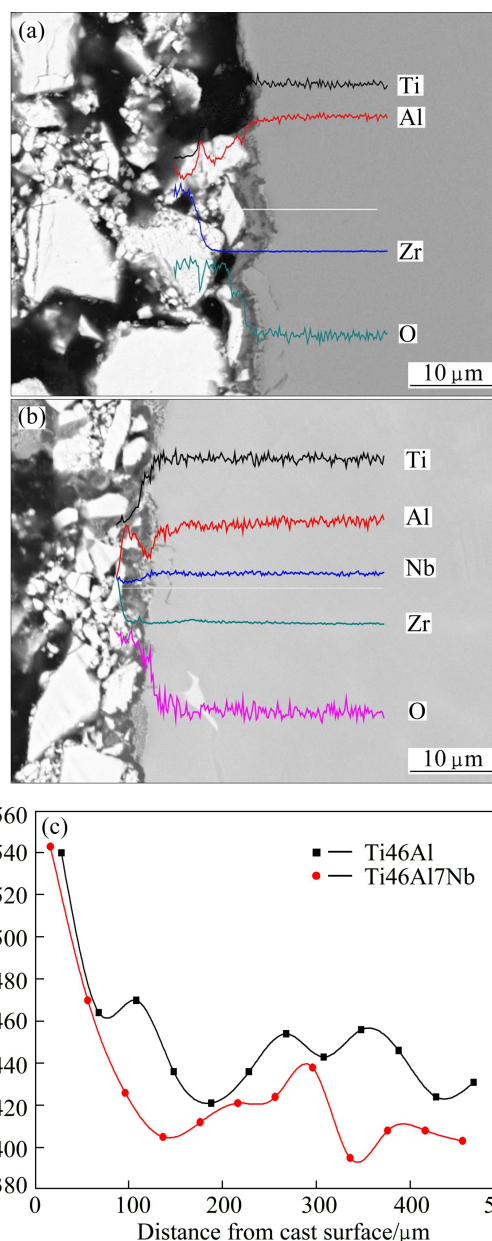


图1 界面反应层的 SEM 像及元素线扫描结果、显微硬度变化曲线

Fig.1 SEM images and elemental distribution profiles of surface of Ti-46Al (a) and Ti-46Al-7Nb (b) and microhardness curves of TiAl casting surface (c)

2.2 添加 Si 的 ZrO_2 陶瓷型壳与 TiAl 合金的反应界面

添加 Si 的 ZrO_2 陶瓷型壳与两种合金的界面反应层的显微组织形貌及元素线扫描结果如图 2(a)和(b)所示。从图 2(a)和(b)可以看出, 添加 Si 后, 界面附近型壳一侧出现了相间分布的白色块状物与灰色块状物, 白色块状物中 Zr、O 含量较高, 而 Al、Ti 含量较低。在基体中可以看到许多暗白色的长条状组织, 这些组

织处的 Si 含量显著增加, Al 含量下降, 而其他元素含量基本不变, 之所以出现白条状组织是因为 Si 的扩散能力很强, 扩散到基体内部, 并与 Ti 发生反应, 可见最深处的反应物离界面约为 50 μm 。

应界面向合金基体内的变化趋势为逐渐下降, 说明 Zr 元素和 O 元素的浓度分布对显微硬度有着明显的影响, 反应层厚度大约为 200 μm 。

3 结论

1) 浇注过程中, TiAl 合金熔体渗入氧化锆陶瓷型壳表面, 在界面处 Zr、Ti、O 和 Al 相互扩散, 界面反应扩散层的厚度大约为 200 μm 。

2) 添加 Si 元素的氧化锆陶瓷型壳表面与 TiAl 合金的界面反应扩散层的厚度大约为 200 μm , Si 元素的扩散能力远大于 Zr 的, 并与 Ti 发生反应, 可见的最深处的含硅反应物离界面约为 50 μm 。

REFERENCES

- [1] BARTOLOTTA P A, KRAUSE D L. Titanium aluminide applications in the high speed civil transport[R]. Cleveland: Glenn Research Center, 1999: 1-9.
- [2] DONALD E, LARSEN J. Status of investment cast gamma titanium aluminides in USA[J]. Materials Science and Engineering A, 1996, 213: 128-133.
- [3] MIA J, HARDING R A, WICKINS M, et al. Entrained oxide films in TiAl castings[J]. Intermetallics, 2003(11): 377-385.
- [4] 彭小敏, 夏长清, 王志辉, 黄 珍, 王金惠. TiAl 基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.
- [5] TSUKIHASHI F, HATTA T, TAWARA E. Thermodynamics of calcium and oxygen in molten titanium and titanium-aluminum alloy[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 1996, 27(6): 967-972.
- [6] KUANG J P, HARDING R A, CAMPBELL J. Microstructures and properties of investment castings of γ -titanium aluminide[J]. Materials Science and Engineering A, 2002, 329: 31-37.
- [7] KIM M G, KIM Y J. Investigation of interface reaction between titanium alloys and mold materials[J]. Metals and Materials International, 2002, 8(3): 289-293.
- [8] JIA Q, CUI Y, YANG R. Intensified interfacial reactions between gamma titanium aluminide and CaO stabilized ZrO_2 [J]. International Journal of Cast Metals Research, 2004, 17(1): 23-28.
- [9] 陈艳飞, 肖树龙, 田 竟, 徐丽娟, 陈玉勇. 粉料的粒度分布对 TiAl 合金熔模精密铸造用氧化锆陶瓷型壳性能的影响[J].

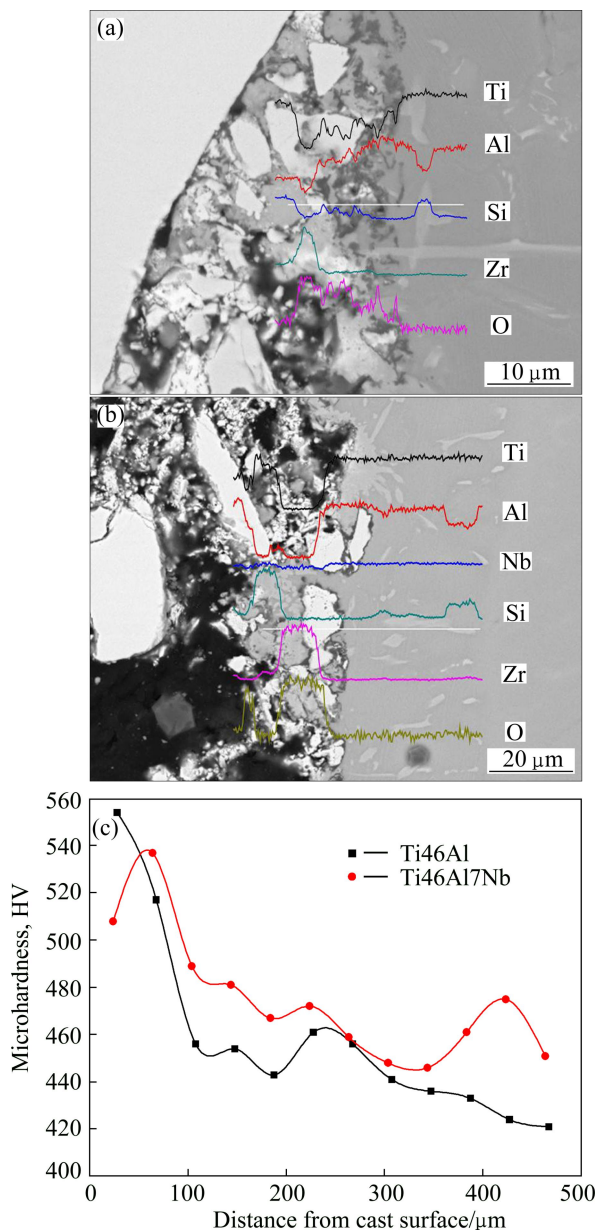


图 2 界面反应层的 SEM 像及元素线扫描结果、显微硬度变化曲线

Fig.2 SEM images and elemental distribution profiles of surface of Ti-46Al (a) and Ti-46Al-7Nb (b) and microhardness profile of surface of TiAl casting (c)

图 2(c)所示为添加 Si 的 ZrO_2 陶瓷型壳离心浇注 Ti-46Al 合金和 Ti-46Al-7Nb 合金后的界面反应层显微硬度变化曲线。可以看出, 硬度变化趋势与反应界面附近的元素分布有着很好的对应关系, 显微硬度从反

- 中国有色金属学报, 2010, 20(S1): s342-s347.
- CHEN Yan-fei, XIAO Shu-long, TIAN Jing, XU Li-juan, CHEN Yu-yong. Effect of particle size distribution on properties of zirconia ceramic mould for TiAl investment casting[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2010, 20(S1): s342-s347.
- [10] 陈艳飞, 陈玉勇, 田 竟, 肖树龙, 徐丽娟. 离心熔模精铸 TiAl 合金与 ZrO_2 型壳的界面反应[J]. 中国有色金属学报, 2010, 20(S1): s198-s202.
- CHEN Yan-fei, CHEN Yu-yong, TIAN Jing, XIAO Shu-long, XU Li-juan. Interfacial reactions between TiAl alloys and ZrO_2 mould under centrifugal investment casting conditions[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2010, 20(S1): s198-s202.
- [11] BARBOSA J, RIBEIRO C S, MONTEIRO A C. Influence of superheating on casting of gamma-TiAl[J]. Intermetallics, 2007, 15(7): 945-955.
- [12] CUI Ren-jie, GAO Ming, ZHANG Hu, GONG Sheng-kai. Interactions between TiAl Alloys and yttria refractory material in casting process[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2010, 210(9): 1190-1196.
- [13] 崔仁杰, 张花蕊, 唐晓霞, 马立敏, 张 虎, 宫声凯. γ -TiAl 合金定向凝固过程中与氧化钇陶瓷材料的界面反应[J]. 中国有色金属学报, 2011, 21(11): 2415-2420.
- CUI Ren-jie, ZHANG Hua-rui, TANG Xiao-xia, MA Li-min, ZHANG Hu, GONG Sheng-kai. Interactions between γ -TiAl melt and Y_2O_3 ceramic material during directional solidification process[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2011, 21(11): 2415-2420.

(编辑 龙怀中)