

型壳界面反应对铸造 Ti-48Al-2Cr-2Nb 合金表面形貌的影响

张有为¹, 韩鹏江², 包春玲¹, 包有宇³, 郑松翔¹, 杨海涛¹, 赵 军¹, 谢华生¹

(1. 沈阳铸造研究所有限公司 高端装备轻合金铸造技术国家重点实验室, 辽宁沈阳 110022; 2. 空军装备部驻辽阳地区军事代表室, 辽宁辽阳 110043; 3. 北京伊萨科技发展有限公司, 北京 100094)

摘要: 开展了界面反应对熔模铸造TiAl合金影响的研究。研究发现: 试样表面有较明显的富氧污染层, Ti、Al元素在表面层稍有下降, 其余元素未发生明显波动。Y₂O₃陶瓷型壳对TiAl合金液的污染主要是面层中的氧元素扩散至合金中引起的扩散型反应。生成的产物主要为TiO、Al₂O₃等。试样硬度范围在HV333.0~514.2之间, 表层具有相对较高的硬度, 污染层厚度约8~12 μm。

关键词: 界面反应; TiAl合金; 熔模铸造

影响TiAl合金广泛应用的是TiAl合金的本征脆性, 该合金机械加工困难、加工余量大等特点导致其加工成本较高, 限制了该合金的使用。因TiAl合金原材料和机加成本均较高, 为了降低成本, 减少浪费, 熔模铸造、粉末冶金、超塑性成形等终形、近终形制造技术日益备受关注, 特别是随着精密铸造技术的日趋成熟和完善, 熔模铸造技术的应用也日益广泛^[1-2]。TiAl合金中因Ti的加入在熔融状态下非常活泼, 在浇注过程中易与铸型材料发生反应, 严重时会导致产品表面质量不合格导致铸件报废, 因此研究熔模铸造型壳与TiAl合金之间的界面反应机理、反应程度等, 对设计TiAl合金铸造工艺、促进TiAl合金工程化应用具有重要意义。

1 试验材料与方法

1.1 试验材料及制备

本试验中使用的合金名义成分为Ti-48Al-2Cr-2Nb (原子分数, %), 其质量分数含量为Ti-33.3Al-2.67Cr-4.78Nb, 化学成分实测值见表1。采用的原料为零级海绵钛(99.7%)、高纯铝块(99.99%)、NbAl中间合金和纯Cr(99.9%)。原料为多形状(块状、颗粒状和粉状), 且为高、低熔点原料搭配组合, 其中Ti元素熔融状态下较活泼, 需要在真空或惰性气体保护下熔炼。Al元素具有较高的饱和蒸气压, 需要抑制其真空熔炼下的挥发损失, 确保成分的准确性。Nb元素熔点较高, 为保证成分均匀性, 本试验以NbAl中间合金的方式加入。为了使合金具有较好的纯净度, 采用真空悬浮熔炼炉(图1a)进行熔炼, 设备额定熔炼规格为15 kg, 试验过程中熔炼重量为10 kg, 原料熔化后处于半悬浮状态(图1b), 改变了传统熔炼技术熔体温度场分布不均的情况, 其电磁搅拌作用对合金成分的均匀化非常有利。该熔炼方法最高熔化温度可达1 700 °C, 特别适用于钛合金及TiAl合金的洁净化熔炼。为了进一步提

作者简介:

张有为(1988-), 男, 博士生, 研究方向为钛合金成形工艺技术。E-mail: 13840386743@163.com

中图分类号: TG249.5

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977(2022)

07-0893-05

收稿日期:

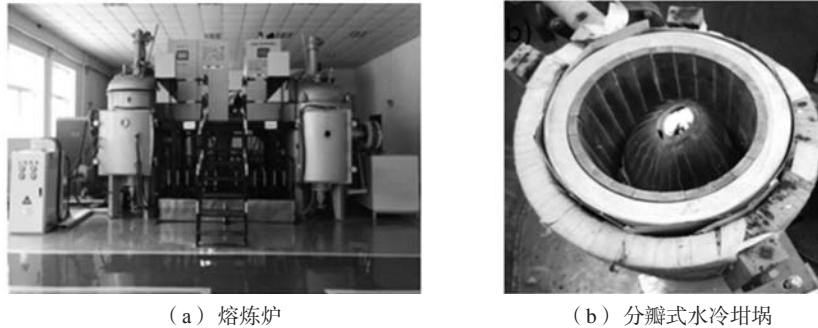
2021-09-27 收到初稿,
2022-01-08 收到修订稿。

表1 Ti-48Al-2Cr-2Nb的化学成分实测值

Table 1 Measured value of chemical composition of the Ti-48Al-2Cr-2Nb

w_B/%

Al	Cr	Nb	Si	Fe	C	N	Ti
33.25	2.67	4.79	0.01	0.022	0.026	0.025	余量



(a) 熔炼炉

(b) 分瓣式水冷坩埚

图1 真空磁悬浮熔炼装置

Fig. 1 Equipment for vacuum magnetic levitation melting

高合金熔炼的成分均匀性,对铸锭进行了两次翻转熔炼,熔炼参数控制为:熔炼电压低于300 V,功率低于200 kW。试样尺寸为 $\Phi 20\text{ mm} \times 200\text{ mm}$ 。

熔炼后坩埚翻转倒入预制作的熔模单铸试样型腔,铸型浇注温度为室温。陶瓷型壳面层采用氧化钇耐火材料,面层粘结剂为醋酸锆。

1.2 检测及方法

用电火花线切割机先将浇注出的试棒沿中心剖开,然后在剖开的试棒上分别切取试样,长度约20 mm,切取的试样如图2所示。先用180#和400#砂纸进行粗打磨,再用1200#砂纸对试样进行细打磨,最后抛光。在6% HF+4% HNO₃+90% H₂O的腐蚀剂中腐蚀后吹干待用。

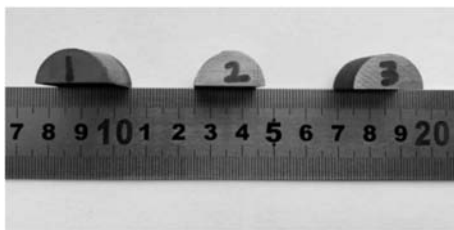


图2 陶瓷铸型浇注试样

Fig. 2 Pouring samples with the ceramic mold

对试样的表层进行分析,采用ZEISS Axio Vert.A1型倒置万能材料显微镜进行显微组织观察;采用ZEISS EVO MA25型扫描电子显微镜进行表层形貌及成分分析;在SHIMADZU XRD-7000型X射线衍射仪上进行物相分析;在MH-50数字式显微硬度计上对试样表层进行显微硬度检测。

2 试验结果与分析

2.1 表层硬度分析

在MH-50数字式显微硬度计上对试样进行显微硬度检测。检测位置示意图见图3所示。

从陶瓷型试样硬度数据(图4)可以看出,试样硬

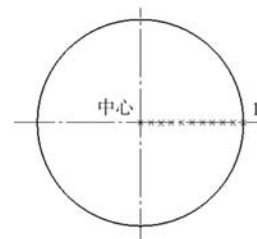


图3 显微硬度测试示意图

Fig. 3 Schematic for microhardness tests

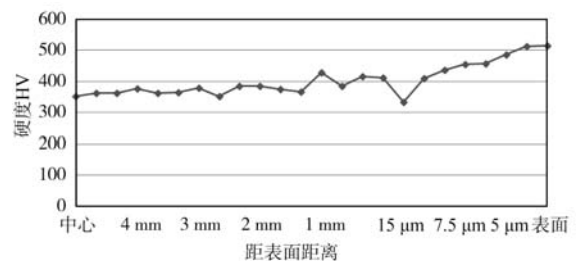


图4 试棒的硬度数据

Fig. 4 Hardness test result

度值基本在HV333.0~514.2之间,表现出明显的表面区偏高的规律性。试样表层最大硬度值达到HV514.2。试样表面区15 μm左右硬度高,一方面可能由界面反应层导致,另一方面与试样表面区域冷速较快,平均 γ 晶粒尺寸较细小有关。越靠近试样中心,硬度值整体上越低;因陶瓷型蓄热能力相对较强,试棒在凝固过程中因补缩不良易存在显微疏松缺陷,导致产品不致密,若硬度检测打在缺陷位置,也易引起硬度检测值的波动。

从显微硬度结果来看,试样表面和中心存在硬度差,初步估计污染层厚度约15 μm左右,为了进一步分析TiAl合金界面反应层厚度及反应机理,进行了显微组织及物相等分析。

2.2 显微组织

在浇注的过程中,熔融TiAl合金金属液与铸型之间发生交互作用。一方面,金属液可能会充入铸型的

缝隙，在铸件表面形成大小不等的“凸起”，即“多肉”；另一方面，铸型材料本身在高温下也可能会发生分解，之后扩散至合金液中，或与合金液发生反应，生成新相。从试棒表面金相组织（图5）可以看出，试棒表面有界面反应层。

金相显微镜下的试样组织整体为双态组织，这是由合金的相转变路径 $\alpha \rightarrow \alpha_2 + \gamma$ 导致的。试样的界面反应与钛合金熔模铸件的界面反应有所不同，TiAl合金试样从表面到内部不存在明显的过渡区域。

为了更进一步分析熔模铸造试样的表面形貌，将试样界面的金相显微组织放大，详见图6所示，陶瓷型浇注的试样组织存在的特点为：越靠近界面边缘，组织越有细小的趋势，平均晶粒尺寸为130 μm 左右，晶粒越靠近中心，尺寸也逐渐增大，经多点测量取平均值，中心区域析出的平均晶粒尺寸达到250 μm 左右。试样表面发现较明显的界面反应层，厚度约8~12 μm 。

2.3 元素扩散情况

高温钛铝合金金属液与铸型发生的反应主要体现在元素的扩散上，为进一步研究熔模铸造钛铝合金的界面反应，采用EDS能谱对浇注的试样逐个进行元素线扫描。

对 Y_2O_3 陶瓷型浇注的试样进行元素线扫描。分别对Y、Ti、Al、O、Cr、Nb元素进行了线扫描。从扫描结果（图7）可以看出，陶瓷型试样表面发现氧元素的含量升高，基体元素Al和Ti在表面含量稍许下降，Al元素在距离表面约12 μm 范围内存在降低现象，Ti元素在距离表面10 μm 范围内存在降低现象。因陶瓷型壳为稀土氧化物型壳，O元素含量较高且原子半径较小，易于扩散，故O元素扩散现象较为明显，形成扩散距离为12 μm 左右的富氧层。线扫结果中没有发现Y元素，因

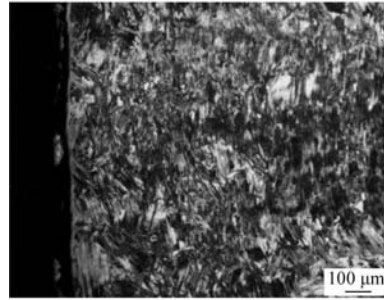


图5 试棒金相组织

Fig. 5 Microstructure of samples

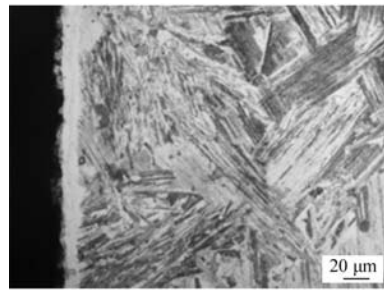


图6 试棒表面形貌

Fig. 6 High magnification microstructure of the samples

其原子尺寸相对较大，并且在Ti和Al中的固溶度较小，因此不易扩散到基体中，其他元素基本没有波动。

2.4 物相分析

为了进一步分析试样反应层的物相组成，对试样进行了XRD分析。结果如图8所示，基体中共含有五相，分别为： γ -TiAl、 α_2 -Ti₃Al、少量的B₂相、微量的Al₂O₃和TiO。基体中能够检测到Ti、Al，但由于Cr和Ni成分偏少，不足2%，因此未能明显检测到。

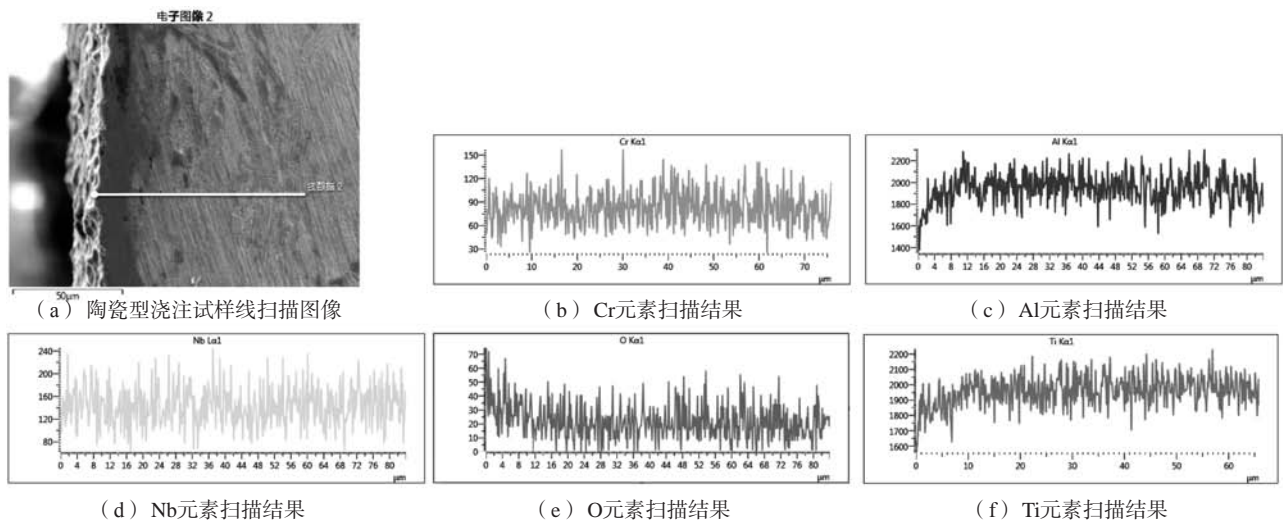


图7 陶瓷型浇注试样线扫描结果

Fig. 7 Line scanning results of the sample obtained with ceramic mold

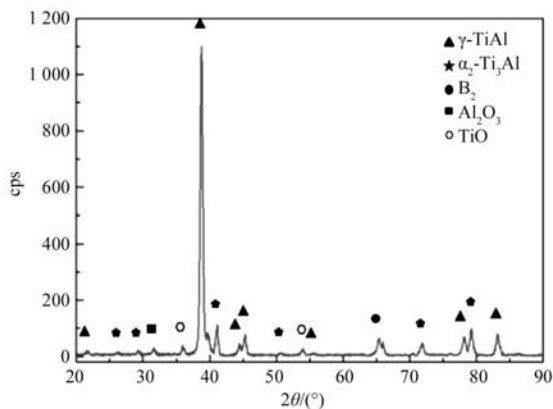
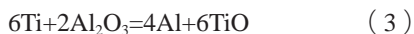
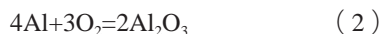


图8 XRD物相分析结果

Fig. 8 XRD analysis results of the phases

陶瓷型模具浇注的样品污染层厚度为8~12 μm左右。根据试样的线扫描结果可知，表面层Al和Ti含量均下降，从图8中可以看出，除TiAl、Ti₃Al，其他的衍射峰强度相对均较弱。样品中含有Ti的氧化物和Al的氧化物：Al₂O₃和TiO，在其中的39.741°析出的主峰下的小峰，为形成的Al₃Ti相。

TiAl合金高温条件下与Y₂O₃陶瓷型壳发生的化学反应如下^[3]：



从图9耐火氧化物生成自由能与温度的关系^[4]可知，TiO的吉布斯自由能低于Al₂O₃的吉布斯自由能，因此式(3)无法自发进行，主要是因为Al₂O₃的熔点为2 100 °C，TiAl合金的液相线温度为1 650 °C左右，在TiAl合金的反应温度小于Al₂O₃的熔点时，由公式(2)生成的Al₂O₃不能与Ti元素继续发生化学反应，这与XRD分析结果一致。

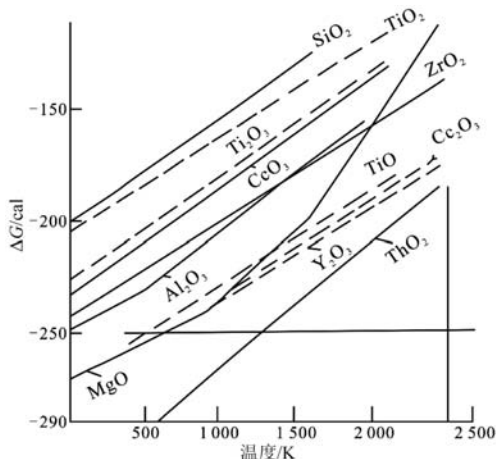


图9 耐火氧化物生成自由能与温度的关系

Fig. 9 Relationship between free energy of refractory oxides and temperature

2.5 Y₂O₃ 陶瓷型壳界面反应机理分析

陶瓷型壳中面层主要材料Y₂O₃化合物在熔融TiAl合金液的高温作用下，分解生成O原子和Y原子，由于Y原子半径相对较大，并且在Ti和Al中的溶解度均很小，扩散到合金基体中的量很少，因此线扫描中未发现Y元素，而O原子半径较小，且在钛液中有限固溶，在扩散的过程中，一部分溶解在合金基体中形成固溶体，另一部分当达到反应条件时（温度、浓度和能量等），在样品表层反应生成新的化合物TiO、Al₂O₃等。

从图6可以看出，陶瓷型壳生产的TiAl合金试棒，其表层的界面反应并非齐头并进匀速进行的，而是在某些高活性区，即反应温度、浓度和能量等反应条件都达到的区域为源头向金属侧逐渐推进，在其带动下，其他反应区的界面反应也逐渐加强。

根据以上分析，Y₂O₃陶瓷型壳对TiAl合金液的污染主要是面层中的O元素扩散至合金中引起的扩散型反应，反应的进行受温度、型壳表面形貌、浓度、活度和成分等影响，若温度较高，与TiAl合金液接触较好的显微区域反应就比较剧烈，其宏观反应机理如图10所示。

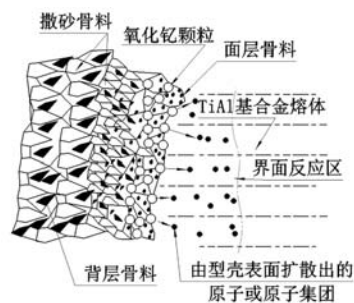


图10 TiAl合金界面反应机理模型

Fig. 10 Model of interface reaction mechanism of TiAl alloy

3 结论

(1) 试样表面发现稍明显的富氧污染层，基体元素Al和Ti在表面含量稍许下降，其余元素未发生明显的波动。Y₂O₃陶瓷型壳对TiAl合金液的污染主要是面层中的O元素扩散至合金液中引起的扩散型反应。生成的产物主要为TiO、Al₂O₃等。

(2) 陶瓷型试样硬度范围在HV333.0~514.2之间，表层具有相对较高的硬度，污染层厚度约8~12 μm。

(3) 陶瓷型试样组织的特点：存在越靠近界面反应层，组织有更为细小的趋势，表层区的最小晶粒尺寸为130 μm左右，中心区域析出的平均晶粒尺寸约250 μm。

参考文献:

- [1] SUNG S Y, KIM Y J. Economic net-shape forming of TiAl alloys for automotive parts [J]. Intermetallics, 2006, 14: 1163-1167.
- [2] BARBOSA J, RIBEIRO C S, MONTEIRO A C. Influence of superheating on casting of γ -TiAl [J]. Intermetallics, 2007, 15: 945-955.
- [3] 崔永双, 唐晓霞, 高明, 等. 高温长时条件下TiAl合金与醋酸锆粘结氧化钼模壳的相互作用 [J]. 稀有金属材料与工程, 2012, 41(7): 1171-1175.
- [4] 贾清. 熔模铸造钛和 γ -TiAl 基金合金用模壳的研制及界面反应分析 [D]. 沈阳: 中国科学院金属研究所, 2004.

Effect of Shell Interface Reaction on Surface Morphology of Cast Ti-48Al-2Cr-2Nb Alloy

ZHANG You-wei¹, HAN Peng-jiang², BAO Chun-ling¹, BAO You-yu³, ZHENG Song-xiang¹, YANG Hai-tao¹, ZHAO Jun¹, XIE Hua-sheng¹

(1. Shenyang Research Institute of Foundry Co., Ltd., State Key Laboratory of Light Alloy Casting Technology for High-End Equipment, Shenyang 110022, Liaoning, China; 2. Liaoyang Military Representative Office of Air Force Equipment Department, Liaoyang 110043, Liaoning, China; 3. Beijing Isa Technology Development Co., Ltd., Beijing 100094, China)

Abstract:

The effect of interface reaction on investment casting TiAl alloy was studied. It was found that there was a slightly obvious oxygen-rich pollution layer on the surface of the sample. Ti and Al decreased slightly in the surface layer, and the other elements did not fluctuate significantly. The contamination of the Y_2O_3 ceramic shell to the liquid TiAl alloy was mainly caused by the diffusion of O element in the surface layer into the alloy. The reaction products generated were mainly TiO, Al_2O_3 , etc. The hardness of the sample ranged from HV 333.0 to 514.2. The surface layer had a relatively high hardness, and the thickness of the contaminated layer was about 8 to 12 μm .

Key words:

interface reaction; TiAl alloy; investment casting