

# TiAl 合金定向凝固过程中与坩埚材料的界面反应研究

罗文忠, 沈 军, 闵志先, 傅恒志

(西北工业大学 凝固技术国家重点实验室, 陕西 西安 710072)

**摘 要:** 对定向凝固过程中 Ti-47Al 合金与氧化铝、氧化锆和石墨坩埚之间的界面反应进行实验研究。通过用光学显微镜和扫描电镜对凝固组织观察发现, TiAl 合金与氧化铝坩埚之间的界面反应较为严重, 在凝固组织中形成了大量氧化铝夹杂; TiAl 合金与氧化锆坩埚的界面反应仅发生在试样表面, 但该坩埚在高温下不稳定, 并在试样表面形成一层无法剥离的粘结层; 石墨坩埚中的 C 元素改变了原有 TiAl 合金的凝固路径, 生成了棒状的  $\gamma$ -TiAl 相。

**关键词:** TiAl 合金; 定向凝固; 界面反应

**中图分类号:** TG146.2

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2009)08-1441-05

有序 TiAl 金属间化合物具有低密度、高比屈服强度、高比刚度, 良好的抗氧化性和高温抗蠕变性能, 是极具发展潜力的轻质高温结构材料<sup>[1~3]</sup>, 在航空和汽车部件轻量化设计中有着非常大的优势。对 TiAl 合金凝固组织的研究表明, 由 TiAl( $\gamma$ )相和少量 Ti<sub>3</sub>Al( $\alpha_2$ )相组成的全片层组织断裂韧性好、抗蠕变性优异, 能有效提高合金的综合力学性能<sup>[4]</sup>。对 TiAl 合金 PST (polysynthetically twinned) 晶的研究发现, 全片层组织的力学性能明显地呈现出各向异性, 外加载荷平行于片层方向时, 屈服强度和延伸率可达到最佳组合, 此时室温延伸率达 5%~10%<sup>[5]</sup>。因此, 为了提高 TiAl 合金的力学性能和使用范围, 必须对其凝固组织中的片层取向进行控制。近年来, 有些学者采用定向凝固技术, 利用籽晶的引晶作用在陶瓷坩埚中控制 TiAl 合金的片层取向, 制备出了与生长方向完全平行的定向全片层组织<sup>[6~8]</sup>。但是, TiAl 合金中的 Ti 元素具有很高的化学活性, 几乎与所有的商业坩埚均发生界面反应。因此, 要获得无污染的 TiAl 合金定向凝固样件, 坩埚材料的选择就尤为重要。

本实验以使用广泛且成本较低的氧化铝、氧化锆和石墨坩埚为研究对象, 分析 TiAl 合金定向凝固过程中熔融金属与几种坩埚材料之间的界面反应, 并对其反应机制和夹杂物分布特征进行研究, 以望对制备无污染的 TiAl 合金定向凝固样件提供依据。

## 1 实验方法

实验采用 Ti-47Al 合金, 母锭在真空水冷铜坩埚感应熔炼炉中浇注, 再使用线切割切取直径为 7 mm 的试棒作为定向凝固试样。定向凝固过程采用电磁感应加热定向生长炉, 如图 1 所示。该装置具有升温速度快, 温度梯度高等特点, 且有高真空及充惰性气体装置, 适宜钛合金等活泼金属的定向凝固研究。实验选用的坩埚分别为高纯氧化铝坩埚、氧化钙稳定的氧化锆坩埚和由电极石墨加工的石墨坩埚。为消除杂质

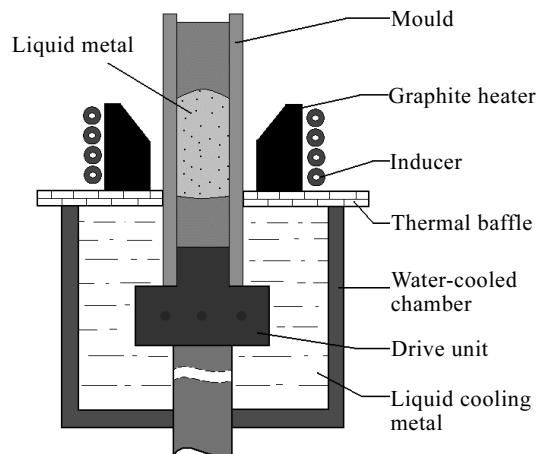


图 1 定向凝固装置示意图

Fig.1 Schematic of directional solidification apparatus

收到初稿日期: 2008-07-28; 收到修改稿日期: 2009-05-13

基金项目: 国家自然科学基金 (50474054)

作者简介: 罗文忠, 男, 1980 年生, 博士生, 西北工业大学凝固技术国家重点实验室, 陕西 西安 710072, 电话: 029-88494708, E-mail: luowz808@yahoo.com.cn

对凝固过程的影响,实验前使用砂纸打磨 TiAl 合金试棒表面,并用超声波清洗仪对打磨后试棒、氧化铝和氧化锆坩埚进行清洗,使用厚棉布清理石墨坩埚内壁。试棒的熔化及凝固过程是在 260 Pa 的氩气气氛中进行,将试棒加热到 1600 °C 以研究不同的坩埚材料与 TiAl 合金之间的界面反应。

对实验所得试样剖切,打磨、抛光后在 5 mL HF+5 mL HNO<sub>3</sub>+90 mL H<sub>2</sub>O 混合溶液中腐蚀。利用 Lecia DM4000M 光学显微镜观察金相组织。在 JSM-6460 扫描电镜上进行 SEM 分析及能谱分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 氧化铝坩埚

图 2 是 TiAl 合金在氧化铝坩埚中定向凝固的微观组织。可以看出,试棒中得到了一次间距细小且与生长方向平行的枝晶组织,但同时出现了大量不规则排列的黑色夹杂物。夹杂物弥散地分布于整个试样之中,不但割裂了合金基体,而且使定向枝晶无法连续生长。为了解夹杂物形成机制,对其进行了成分分析。能谱结果表明,夹杂物中主要含有 Al、O 元素,其原子分数比接近 2:3,因此夹杂物为 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相,这与 Lapin 等人<sup>[9]</sup>的研究结果相吻合。图 3 是 TiAl 合金定向凝固不同阶段夹杂物的 SEM 组织。通过分析凝固不同阶段 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒的形貌认为:由于实验过程中采用区域熔化,凝固初期保温时间较长,氧化铝坩埚在 TiAl 合金熔体的长时间侵蚀下,大量 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒由坩埚壁脱落进入熔体内部,并在熔体中聚集为大尺寸的夹杂物,如图 3a 中的夹杂物由很多较小尺寸的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒组成;随着凝固的进行,稳定生长段 TiAl 合金熔体与坩埚反应时间减少,因此进入熔体内部的夹杂物数量较少且尺寸减小(图 3b);到了凝固末期,合金中的夹杂物主要是由坩埚壁上脱落的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒形成,因此以小颗粒状弥散分布(图 3c)。

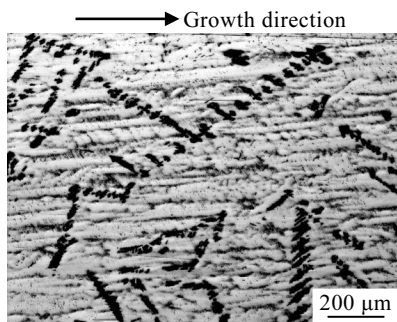


图 2 TiAl 合金在氧化铝坩埚中凝固后的组织(其中黑色相为氧化铝夹杂物)

Fig.2 Microstructure of directionally solidified TiAl alloy in alumina crucible (the black phases are the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particle)

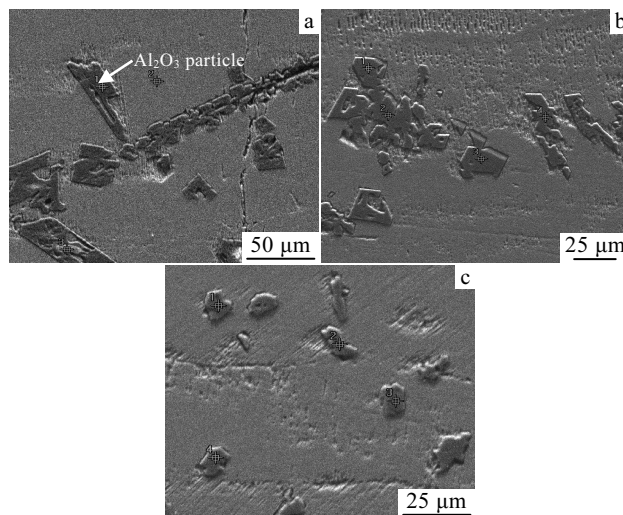


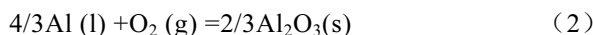
图 3 TiAl 合金在氧化铝坩埚中定向凝固时不同凝固阶段组织中的夹杂物

Fig.3 Secondary electron micrographs taken from different parts of directionally solidified TiAl bar in alumina crucible, the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles with different shapes in different solidification stages: (a) initial stage, (b) steady growth stage, and (c) end stage

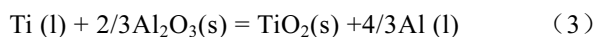
氧化铝坩埚化学稳定性好且使用温度较高,它与 TiAl 合金之间的反应可通过热力学计算获得:



$$\Delta G^0_{\text{TiO}_2} = -585.830 \text{ (kJ/mol)}$$



$$\Delta G^0_{\text{Al}_2\text{O}_3} = -1028.367 \text{ (kJ/mol)}$$



$$\Delta G^0_{\text{F}} = +99.748 \text{ (kJ/mol)}$$

式(1)~(3)中热物性参数来自参考文献[10],根据式(3)可以看出,熔融 Ti 元素与氧化铝之间的反应并不能自发进行。高纯氧化铝的熔点可达 2050 °C,远大于 TiAl 合金的凝固保温温度(1600 °C)。根据夹杂物能谱分析得到氧化铝坩埚与 TiAl 合金熔体之间的反应产物为 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相,因此在低于氧化铝熔点温度下, TiAl 合金与氧化铝坩埚之间发生的界面反应并不是由 Ti 元素直接对 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的化学侵蚀引起的。

氧化铝坩埚制备过程中最主要的添加剂是二氧化硅<sup>[11]</sup>,根据图 4 中氧化物的标准自由能可以看出,就元素与氧的亲合力比较而言: SiO<sub>2</sub><TiO<sub>2</sub><Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><CaO<Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,即凝固过程中 Ti 元素将会与 SiO<sub>2</sub> 发生置换反应,而 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 则是稳定的<sup>[12]</sup>。由于硅化物主要用于坩埚成形的粘结剂,所以 Ti 元素与 SiO<sub>2</sub> 的反应将直接导致坩埚中 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒在低于 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 熔点的温度从坩埚壁脱落而进入熔体内部。TiAl 合金(3.9~4 g/cm<sup>3</sup>)与

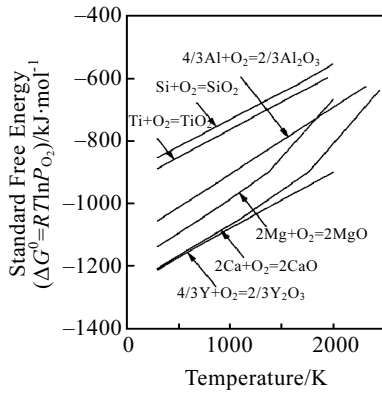


图 4 各种氧化物的标准自由能

Fig.4 Standard free energies of formation of some relevant oxides<sup>[12]</sup>

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (3.9 g/cm<sup>3</sup>) 的密度非常接近, 进入熔体内部的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒在熔体中处于悬浮状态。凝固过程中, 一部分 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒随合金凝固, 另一部分 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒则随着凝固界面的前进而移动, 使夹杂物弥散地分布于整个试样之中。

通过对 TiAl 合金与氧化铝坩埚反应机制的分析发现, 氧化铝坩埚的化学成分和致密度对界面反应程度有着重要的影响。提高氧化铝坩埚的纯度或使用 Al 溶胶作为粘结剂, 增加坩埚致密度和内壁光洁度, 都可以有效降低 TiAl 合金熔体与氧化铝坩埚的界面反应。同时, 合理控制凝固参数如温度梯度和抽拉速率, 尽量减少熔体与坩埚的接触时间, 也将有利于获得无污染的 TiAl 合金定向凝固组织。

### 2.2 氧化锆坩埚

氧化锆具有较高的强度、硬度、韧性和高的耐化学腐蚀性等优良的物化性能, 被广泛应用于材料发展的各个领域。在铸钛工业中, ZrO<sub>2</sub> 是被用于钛和钛合金熔模精密铸造的型壳材料之一<sup>[13]</sup>。由于氧化锆在高温下会发生相变, 因此本研究使用氧化钙稳定的氧化锆坩埚对 TiAl 合金进行定向凝固研究, 以观察 ZrO<sub>2</sub> 和 TiAl 合金熔体之间的界面反应。

实验前的氧化锆坩埚表面光洁, 整体呈黄色, 如图 5a 所示; 定向凝固实验后的氧化锆坩埚完全转变为带有金属光泽的黑色, 且与凝固后合金粘结在一起, 清除试棒外部粘结物时, 黑色的氧化锆发生层状剥落, 如图 5b; 凝固后的 TiAl 合金试棒如图 5c 所示, 试棒外部粘结了一层很厚的黑色组织无法清除, 使表面形状极不规则, 这是高温下氧化锆与 TiAl 合金熔体之间互相浸渗而形成的。

为了进一步观察氧化锆坩埚与 TiAl 合金之间的反应情况, 对图 5c 中试棒的微观组织进行了分析。图

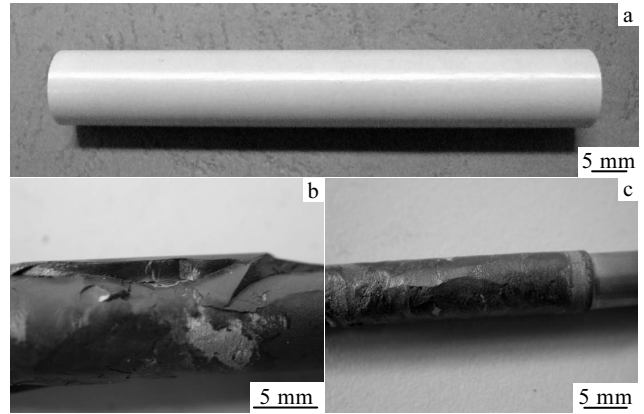


图 5 氧化锆坩埚形貌

Fig.5 Photographs of Zirconia crucible: before melting (a), after directional solidification (b) and surface of TiAl alloy bar after directional solidification (c)

6 是在氧化锆坩埚中凝固后所得 TiAl 合金试棒稳定生长段微观组织。由于试棒与氧化锆坩埚粘结在一起, 所以在试棒边沿可以观察到明显的粘结层, 如图 6 中上部的黑色组织。在氧化锆粘结层的下方与 TiAl 合金接触区域, 有一层与氧化锆粘结层相比对比度更大的黑色相 (箭头所指区域), 该组织隔断了粘结层与 TiAl 合金凝固组织, 并且使沿试棒的表面凹凸不平。分析认为, 该组织是氧化锆与 TiAl 合金互相浸渗形成的。对试棒中组织的整体观察发现, TiAl 合金与氧化锆坩埚的反应仅发生在表面区域, 凝固组织中并未发现反应生成的夹杂物。TiAl 合金的定向凝固是在氩气氛保护下利用石墨发热体加热完成的, 但由于氧化锆坩埚与石墨发热体的间距很小 (约 2 mm), 因此两者之间将产生反应。研究发现, 高温下石墨发热体形成的还原性气氛会使 ZrO<sub>2</sub> 中的氧丢失, 造成大量晶体缺陷, 将可见光全部吸收而转变为黑色的氧化锆<sup>[14,15]</sup>。可以看出, 经氧化钙稳定的氧化锆在高温下并不稳定, 对环境气氛较为敏感, 高温转变后氧化锆脆性较大, 极易发生层状剥落 (如图 5b)。

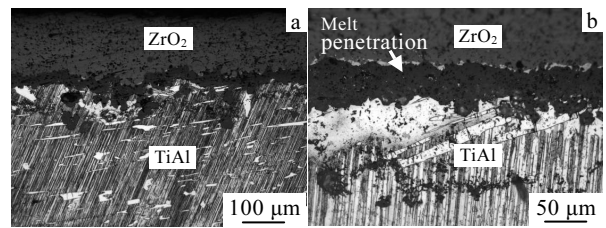


图 6 TiAl 合金在氧化锆坩埚中定向凝固后试棒表面微观组织  
Fig.6 Surface microstructures of directionally solidified TiAl alloy bar in zirconia crucible: (a) low magnification and (b) high magnification

对氧化锆坩埚与 TiAl 合金反应情况的研究表明：氧化锆与 TiAl 合金之间反应较小且仅发生在试样表面区域，因此可以获得低污染的 TiAl 合金凝固组织。但由于氧化锆在试棒表面形成了较厚的无法剥离的粘结层，不利于进一步的机加工和线切割。同时，定向凝固研究所使用的试样尺寸较小，表面粘结层所引起的异质形核作用使得无法获得理想的 TiAl 合金定向凝固组织。考虑到氧化锆坩埚成本较高（是同规格氧化铝坩埚价格的 15~20 倍）且在高温下不稳定，因此氧化锆不适合作为 TiAl 合金定向凝固的坩埚材料。

### 2.3 石墨坩埚

石墨具有耐高温、易加工、抗热冲击性能优良等特点，已成为熔炼难熔金属及其合金普遍采用的坩埚。同时，石墨是首先用于钛合金铸造的铸型材料<sup>[13]</sup>。因此，本实验选用石墨坩埚进行 TiAl 合金的定向凝固研究。由于石墨系多孔材料，为减小孔隙和杂质对凝固过程的影响，本实验采用纯度很高且有良好致密度的电极石墨加工成石墨坩埚，内表面利用细砂纸多次打磨，以获得良好的光洁度。

图 7a 是 TiAl 合金在石墨坩埚中凝固后的宏观照片。试棒外表面完整且十分光洁，无明显反应出现，说明 TiAl 合金与石墨之间基本无界面反应发生。对凝固后 TiAl 合金试棒纵剖后的组织观察发现，凝固组织明显的分为 3 部分（如图 7b）：（1）原始组织；（2）有大量针状组织的初始凝固区；（3）凝固后期等轴晶。试棒中的针状组织在凝固初期大量出现且不同于合金原始组织。分析认为，针状组织的出现由以下原因造成：（1）石墨与 TiAl 合金之间发生界面反应，形成了如 TiC 等相；（2）由于石墨中 C 元素的影响，凝固组织中生成了其它相。为明确新相的类型，利用扫描电镜及其附带的能谱分析仪对针状组织进行了研究，其 SEM 像和相应的能谱分析结果如图 8 所示。根据能谱

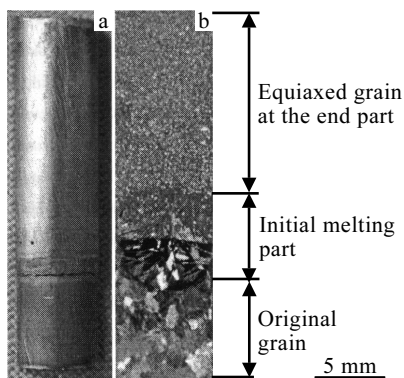


图 7 石墨坩埚中 TiAl 合金的照片 (a) 宏观凝固组织 (b)  
Fig.7 Photograph (a) and macrostructures (b) of directionally solidified TiAl alloy bar in graphite crucible

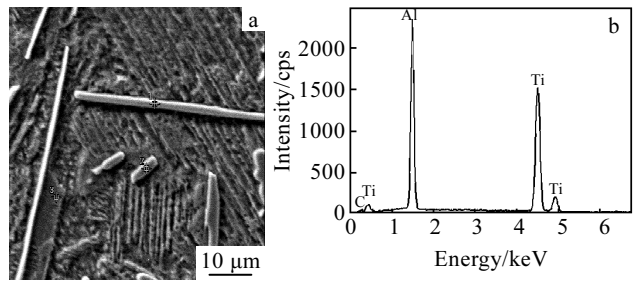


图 8 凝固组织中针状物 SEM 照片及其能谱分析  
Fig.8 SEM micrographs of needle-shaped particles (a) and their energy spectrum analysis (b)

分析可以看出，针状物含有近原子比例的 Ti 元素和 Al 元素，同时有极少量的 C 元素，因此针状组织的组成应为  $\gamma$ -TiAl 相和少量的 TiC 相。根据 TiAl 二元相图，Ti-47Al 合金的初生相为  $\beta$  相，室温凝固组织为  $\alpha_2 + \gamma$  全片层，凝固过程中不会有  $\gamma$ -TiAl 相析出<sup>[16,17]</sup>。因此，凝固组织中  $\gamma$ -TiAl 相的出现与石墨坩埚中所含的 C 元素有关。

研究发现，TiAl 合金中加入第 3 组元可以影响原始合金的凝固路径：加入  $\beta$  相稳定元素，可以使  $\beta$  相区移向相图中富 Al 一侧；加入  $\alpha$  相稳定元素如 Si、C，则会使  $\alpha$  相区移向相图中富 Ti 一侧。表 1 为典型合金元素在 TiAl 基合金中添加 1at% 时其 Al 当量数值的大小<sup>[3]</sup>。由表 1 可知，TiAl 合金中加入 C 元素，可使  $\beta$  和  $\alpha$  相区移向 Al 含量更低的一侧。也就是说，C 的加入等效于增加了合金中的 Al 含量。TiAl 合金定向凝固过程中，由于合金熔体对石墨坩埚内壁的冲刷和侵蚀，使 C 元素进入熔体内部，这就相当于在 TiAl 合金中加入 C 元素。C 的加入改变了合金原有的凝固路径，趋向于形成更高 Al 含量下的凝固组织即  $\gamma$ -TiAl 相，如图 8a 中的针状组织。石墨坩埚中的 C 元素进入 TiAl 合金熔体内部后会发生一定程度的溶解，超过临界溶解度时就会在凝固前沿造成较大的成分过冷，同时在糊状区内形成大量细小的  $Ti_2AlC$  颗粒，为基体合金提供非均匀形核的孕育剂<sup>[18]</sup>，从而在凝固组织中形成了如图 7 中所示的等轴晶组织。根据以上分析，石墨坩埚不适合小尺寸 TiAl 合金的定向凝固研究。

表 1 典型合金元素在 TiAl 基合金中 Al 当量数值  
Table 1 Al-equivalent values of typical alloying elements in TiAl-based alloys<sup>[3]</sup>

C	Si	Cr	V	Nb	Ta	Mo	Re	W
-4.2	-2.8	+0.1	+0.3	+0.3	+0.3	+0.6	+0.8	+1.0

### 3 结 论

1) 氧化铝坩埚中存在  $\text{SiO}_2$  粘结剂, 硅化物与 TiAl 合金之间的反应使  $\text{Al}_2\text{O}_3$  颗粒由坩埚壁脱落进入熔体, 在凝固组织中形成大量夹杂物。

2) 氧化锆坩埚与 TiAl 合金的反应主要发生在试棒表面, 但氧化锆高温下在石墨发热体形成的还原气氛中发生转变, 形成脆性较大的黑色氧化锆且与试样之间有很厚的粘结层, 不利于定向凝固组织的获得。

3) 石墨坩埚与 TiAl 合金之间没有明显的界面反应, 但坩埚中的 C 元素进入合金熔体内部改变了原有成分合金的凝固路径, 形成了大量针状  $\gamma$ -TiAl 相; 同时 C 元素在 TiAl 合金熔体中形成大量碳化物, 使凝固组织中出现等轴晶凝固。

#### 参考文献 References

- [1] Loria E A. *Intermetallics*[J], 2000, 8: 1339
- [2] Johnson D R, Masuda Y, Yamanaka T *et al. Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2000, 31(10): 2463
- [3] Muto S, Yamanaka T, Lee H N *et al. Advanced Engineering Materials*[J], 2001, 3(6): 391
- [4] Dimiduk D M. *Materials Science and Engineering A*[J], 1999, 263(2): 281
- [5] Zhang Yonggang(张永刚), Han Yafang(韩雅芳), Chen Guoliang(陈国良). *Intermetallics Structural Materials*(金属间化合物结构材料)[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2001: 716
- [6] Johnson D R, Masuda Y, Inui H *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 1997, 239~240: 577
- [7] Johnson D R, Inui H, Muto S *et al. Acta Materialia*[J], 2006, 54(4): 1077
- [8] Luo Wenzhong(罗文忠), Shen Jun(沈 军), Li Qinglin(李庆林) *et al. Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2007, 43(12): 1287
- [9] Lapin J, Ondrus L. *Kovove Materialy*[J], 2002, 40(3): 161
- [10] Chase M W, Davies C A, Downey R J *et al. JANAF Thermochemical Tables*[M]. New York: American Chemical Society and American Institute of Physics for the National Bureau of Standards, 1985
- [11] Jia Qing(贾 清), Cui Yuyou(崔玉友), Yang Rui(杨 锐). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2005, 34(Suppl.3): 33
- [12] Kuang J P, Harding R A, Campbell J. *Materials Science and Technology*[J], 2000, 16(9): 1007
- [13] Huang Dong(黄 东), Xie Chengmu(谢成木), Nan Hai(南海) *et al. Special Casting & Nonferrous Alloys*(特种铸造与有色合金)[J], 2004, 3: 47
- [14] Yang Xinmin(杨新民). *Rare Metals Letters*(稀有金属快报)[J], 2007, 26(1): 51
- [15] Zhong Wei(钟 伟), Yu Ligang(于立刚), Li Hongshu(李宏书). *China Patent*, 03129087.6[P], 2003
- [16] Kim M C, Oh M H, Lee J H *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 1997, 239~240: 570
- [17] Jung I S, Kim M C, Lee J H *et al. Intermetallics*[J], 1999, 7: 1247
- [18] Dong Limin(董利民), Cui Yuyou(崔玉友), Yang Rui(杨 锐). *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2002, 38(6): 643

## Investigation of Interfacial Reactions between TiAl Alloy and Crucible Materials during Directional Solidification Process

Luo Wenzhong, Shen Jun, Min Zhixian, Fu Hengzhi

(State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

**Abstract:** Interfacial reactions between Ti-47Al alloy and crucible materials of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ , and graphite during directional solidification process were investigated. By the OM and SEM observation of solidification microstructure, the interfacial reaction between TiAl alloy and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  crucible was serious, and a large number of  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  inclusion formed in the solidification microstructure. The interfacial reaction between TiAl alloy and  $\text{ZrO}_2$  crucible occurred only on the sample surface, but the crucible was not stable at high temperature and a tack coating was formed, clinging tightly with TiAl alloy. C element in the graphite crucible changed the original solidification path of TiAl alloy, and club-shaped  $\gamma$ -TiAl phases formed.

**Key words:** TiAl alloy; directional solidification; interfacial reaction

Biography: Luo Wenzhong, Candidate for Ph. D., State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, P. R. China, Tel: 0086-29-88494708, E-mail: Luowz808@yahoo.com.cn