

# TiAl 基合金/金属型界面反应规律研究

## Study of the Reaction at TiAl Based Alloy/Permanent Mold Interface

盛文斌, 李 东, 杨 锐, 刘羽寅 (中科院金属所钛合金研究室, 沈阳 110016)

郭景杰, 贾 均 (哈尔滨工业大学材料科学与工程学院, 哈尔滨 150001)

SHENG Wen-bin, LI Dong, YANG Rui, LIU Yu-yin (Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

GUO Jing-jie, JIA Jun (School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

**摘要:** 利用感应凝壳熔炼 (ISM) 法, 在金属型中离心浇铸了 Ti-48Al-2Cr-2Nb (at%) 合金汽车排气阀, 并利用 SEM, XRD 和 EMPA 等检测方法对排气阀的表面层结构进行了分析。结果表明, 排气阀表面上的铁含量约为 0.3wt%, 渗铁层厚度为  $3\mu\text{m}$  左右。由于金属型与合金熔体之间的反应, 以及铸型的强冷却作用, 使得排气阀表面上出现了一定厚度的硬化层, 其厚度要远大于渗铁层, 这对于提高铸件表面的耐磨性和强度是非常重要的。

**关键词:** 金属型; 离心浇铸; 排气阀; 表面层结构

**中图分类号:** TG146.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381 (2001) 08-0011-03

**Abstract:** Ti-48Al-2Cr-2Nb (at%) alloy exhaust valves were formed in permanent mold during centrifugal casting process with Induction Skull Melting (ISM) method, and the reaction at TiAl alloy/permanent mold interface were analyzed by SEM, XRD and EMPA. The results show that the content of Fe on valve surface is about 0.3wt%, which thickness is about  $3\mu\text{m}$ . Certain thick hardness layer exists on the cast valve surface because of the reaction at alloy/mold interface and the powerful heat conduction of the mold, which thickness is more larger than that of Fe-diffusion layer. It is very important to improve the resistance and intensity of the cast surface.

**Key words:** permanent mold; centrifugal casting; exhaust valve; surface layer

现代汽车工业面临的一个重要问题是汽车排放出的尾气对环境所造成的污染, 解决这一问题的根本途径是提高燃料的燃烧率, 而构件材质的改变是燃料的燃烧率得以提高的有效手段之一。

TiAl 基合金具有高的比强度和比模量, 并具有良好的抗蠕变、抗氧化和抗氢脆能力<sup>[1-6]</sup>, 是一种极具潜力的轻型高温结构材料。将 TiAl 基合金用作汽车排气阀的主体材料, 不仅可以降低排气阀与汽缸之间的摩擦, 减小噪音, 还使燃料的燃烧率提高近 30%<sup>[2]</sup>, 极有可能在不久的将来取代钢质排气阀。但是, 由于合金的熔炼、成形方法以及后续处理等诸多因素的影响, 使得其成本要明显高于钢质排气阀。一般认为, 采用合理的成形方法及工艺是降低排气阀成本的最佳途径。目前, 应用于 TiAl 基合金的主要成形方法有快速凝固<sup>[4, 5]</sup>、粉末冶金<sup>[6]</sup>、熔模铸造<sup>[7]</sup>以及金属型铸造<sup>[8-12]</sup>等, 其中金属型离心铸造过程由于其设备简单、成本相对较低及生产周期短等特点, 为 TiAl 基合金

排气阀的批量生产提供了可能<sup>[8]</sup>。德国学者的研究成果表明, 如果对排气阀不进行热等静压 (HIP) 处理, 将极大地降低成本。而且, 通过合理地改善成形工艺, 排气阀性能仍可满足要求。

金属型离心铸造 TiAl 基合金排气阀具有较好的表面质量, 而且铸件表面耐磨性好, 强度高<sup>[3, 9, 10]</sup>。因此, 了解 TiAl 合金/金属型截面反应规律, 对于 TiAl 基合金铸件的直接应用具有重要的意义。本研究利用感应凝壳熔炼 (ISM) 方法, 在金属型中离心浇铸了 Ti-48Al-2Cr-2Nb (at%) 合金排气阀, 并通过 X 射线衍射 (XRD), 能谱分析等分析方法, 对 TiAl 合金/金属型界面反应规律进行了研究。

### 1 试验方法

采用感应凝壳熔炼 (ISM) 法, 在金属型中离心浇铸了 Ti-48Al-2Cr-2Nb (at%) 合金汽车排气阀。采用排气阀水平放置、由菌部注入的浇铸方式, 每次可

浇铸两个排气阀。铸型外部的主体材料为铸铁, 排气阀型腔部分采用嵌入式结构, 构成材料为低碳钢, 可以避免因变形而导致铸型使用寿命的降低。铸型整体上采用对分式结构, 底部可固定在离心转台上, 试验中使用的铸型和浇铸所得的排气阀见图1。浇铸过程中, 转台转速为300r/min, 浇注时功率为220kW, 真空室压力为0.18Pa。

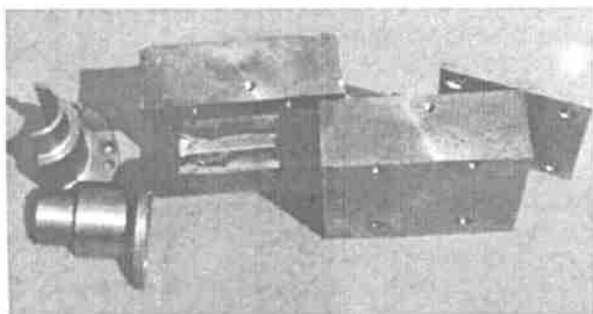


图1 金属型和Ti-48Al-2Cr-2Nb排气阀

Fig. 1 Permanent mold and Ti-48Al-2Cr-2Nb exhaust valves

如图2所示在排气阀杆部的始端(1-1)和中间(2-2)两个位置选取横截面, 利用XRD, SEM和能谱分析等手段对所得排气阀/金属型截面反应情况进行检测。

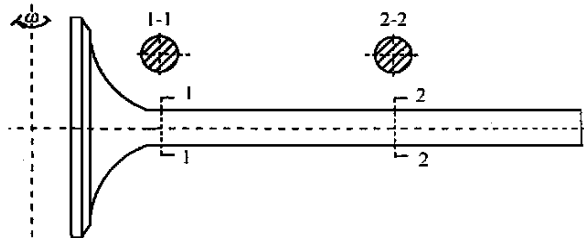


图2 截面选取示意图

Fig. 2 Schematic diagram of cross-sections chosen

## 2 结果与讨论

金属型与高温TiAl基合金熔体的作用结果, 将使铸件表面渗入少量的铁, 因此, 首先对阀体表面区域的含铁量进行了分析。由铸件表面向内依次等距地选取点测定成分, 见图3。始端截面表面上的含铁量约为0.38wt%, 而中部截面的含铁量要略低一些, 约为0.30wt%, 上述测量结果的精度主要取决于仪器设备, 最大测量误差小于1%。渗铁层厚度分别为3μm和1.5μm, 最大误差值为0.02μm。

关于铸件内Fe元素的作用, 一般认为, TiAl基合金中含有Fe元素, 会降低合金的粘性。由于排气阀上的Fe元素仅存在于铸件表面的一定厚度内, 不会

对铸件的内部产生影响。相关研究结果表明<sup>[1]</sup>, 当TiAl基合金中的Fe元素含量超过1.06wt%时, 会降低铸件的室温拉伸强度和高温持久性能, 产生不良影响; 而当含量少于这个值时, 却对以上性能有一定的提高。

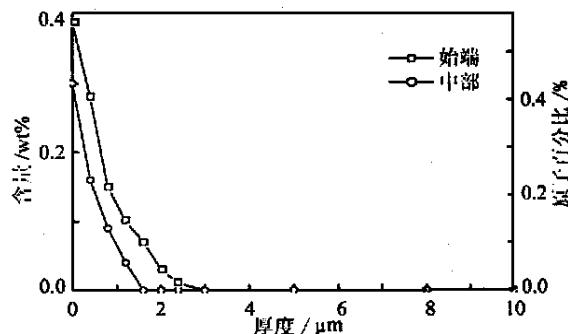


图3 排气阀表面含Fe量

Fig. 3 Content of Fe on valve surface

可见, 由于金属型与合金之间的反应, 铸件表面上将产生一定厚度的渗铁层, 而铁元素的渗入, 可以硬化铸件的表面层。对于排气阀而言, 这是十分有益的, 因为排气阀的往复运动对其表面的耐磨性要求很高。表面渗铁层的存在, 对于铸件的直接应用具有十分重要的意义, 也是金属型离心铸造过程的优势之一。

渗铁层厚度与初始浇铸温度, 铸型工艺参数和转台转速等因素有关, 但主要取决于合金熔体的初始浇铸温度, 因为这直接决定着Fe原子与熔体之间的扩散温度。实际浇铸过程中, 熔体的初始浇铸温度并非越高越好。从目前的研究情况来看, 要直接应用原始铸件表面, 对于实际浇铸过程的可控性要求是相当高的。

将铸件从型腔内取出后, 型腔内表面上会生成一些白色物质。为确定合金/金属型之间反应生成情况, 对型腔内表面上存在的白色生成粉末进行了X射线衍射(XRD)分析, 衍射谱线见图4。

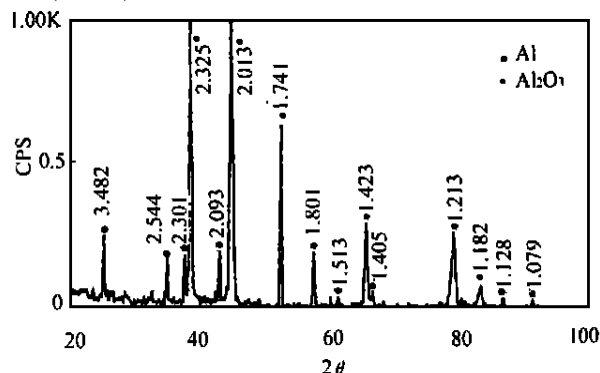


图4 金属型/合金界面处反应产物的XRD衍射谱线

Fig. 4 XRD pattern of production at the permanent mold/alloy interface

结果表明, 反应产物的主要成分为  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和 Al 单质。可见, 高温熔体与金属型接触后, 主要是熔体中的 Al 元素与型腔内壁之间发生了反应。一部分由于铸型的激冷作用以单质形式析出, 另一部分则与型腔内表面所吸附的氧元素结合, 形成  $\text{Al}_2\text{O}_3$  相。这样, 铸件表面将出现一定厚度的贫 Al 层 (富 Ti 层), 近而导致界面处成分分布的变化。贫 Al 层的存在对铸件表面性能的影响, 还有待于进一步的研究。

利用扫描电子显微镜观察样品截面发现, 除渗铁

层外, 在铸件表面上还存在硬化层, 其厚度要明显大于渗铁层。硬化层内部, 逐渐生长出典型的 TiAl 基合金铸态片层组织。硬化层的形成主要是由于金属型的激冷作用, 使得组织中的  $\gamma$  和  $\alpha$  相在未发生层叠的情况下便已经凝固完全, 组织非常致密。随着凝固层厚度的逐渐增大, 才慢慢体现出片层结构的特征。将离心浇铸排气阀始端和中部截面 (位于型腔的后壁处) 上的硬化层进行对比, 中间截面硬化层厚度可达始端截面的二倍, 其值分别约为 15 和  $30\mu\text{m}$ , 见图 5a 和 b。

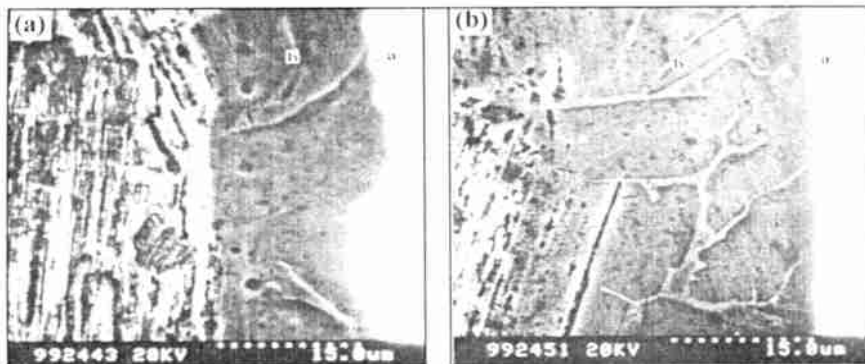


图 5 排气阀截面表面附近 SEM 形貌 (a) 始端; (b) 中部

Fig. 5 SEM photographs of cross-section near the valve surface (a) beginning; (b) middle

对于两截面之间所存在的含铁量以及硬化层厚度之间的差别, 是由于离心力场下, 高温熔体在充型过程中对铸型冷却能力的影响造成的。由于熔体对铸型的预热, 使得型腔额定不同部位之间产生一定的温差, 从而导致铸型冷却能力上的差异。有关这部分内容, 将在以后详细讨论。总体上来讲, 距离型腔入口越近, 熔体的预热能力越强, 此处的熔体冷却速度越慢, 所形成的硬化层厚度也越小。

从 TiAl 基合金/金属型的界面结构特征来看, 铸件表面主要存在渗铁层和硬化层, 参考图 5。渗铁层 (a 区) 比较薄, 仅有几个微米; 而硬化层 (b 区) 相对较厚, 而且其厚度随着型腔填充顺序的变化而改变。在硬化层的内部, 可以看到典型的 TiAl 基合金铸态组织逐渐生长。渗铁层和硬化层的存在, 不仅极大地提高了排气阀表面的耐磨性, 而且在一定程度上增加了阀体的强度。排气阀杆部的耐磨性和强度的增加, 对于 TiAl 基合金铸件的应用非常重要, 因为排气阀后序处理工艺, 如表面涂覆等工艺等, 所需的花费要占排气阀成本的 70% 以上。德国研究者<sup>[7]</sup>尝试着将未经特殊表面处理的排气阀直接进行测试试验, 取得了较为满意的结果, 其中铸件表面渗铁层和硬化层的存在起到了不可忽视的作用。

通过增加铸型的冷却能力来增大铸件表面硬化

层的厚度, 进而增大铸件的强度和耐磨性, 对于降低 TiAl 合金铸件的成本, 促进 TiAl 基合金铸件的直接应用, 都具有重要的意义。

### 3 结论

(1) 由于金属型的激冷作用, 使得熔体内的 Al 元素一部分以单质形式析出, 一部分与氧元素化合, 近而导致铸件表面与内部相比 Al 含量偏低。

(2) 由于 TiAl 基合金与铸型之间的反应, 使铸件表面存在一定厚度的渗铁层, 其厚度一般为  $1.5 \sim 3\mu\text{m}$ , 有利于提高铸件表面的耐磨性和强度。

(3) TiAl 基合金/金属型的界面结构特征来看, 铸件表面存在主要由渗铁层和硬化层构成; 渗铁层比较薄, 仅有几个微米; 而硬化层厚度要远远大于渗铁层, 一般在  $15 \sim 30\mu\text{m}$  范围内, 因铸件位置的不同而不同。

#### 参考文献

- [1] D M Dimiduk, D B Miracle, C H Ward. Development of Inter-metallic Materials for Aerospace Systems[J]. Materials Science and Technology, 1992, 8 (3): 367-375.
- [2] F H Froes. Structure Intermetallics [J]. JOM, 1989, 41 (9): 6-7.

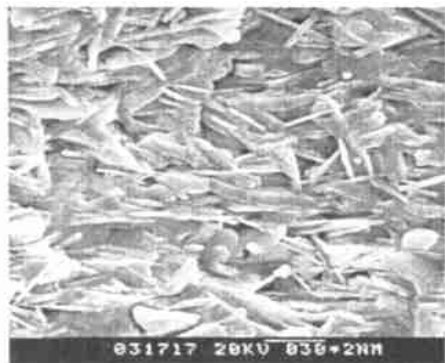


图5 1500 氧化铝瓷体断口显微结构照片

Fig. 5 Fractured surfaces of alumina sintered at different temperature

方向的晶面能相差不多,在烧结过程中,如果没有外界条件诱导,氧化铝晶粒沿各个方向的生长发育速度相差不多,从而导致氧化铝烧结后呈等轴状晶粒结构。本实验首先通过引入晶种,在烧结过程中可以诱发氧化铝晶粒的各向异性生长;其次,采用热压烧结方式,在烧结过程中,单方向的外界压力会在某些方向抑制氧化铝晶粒的界面扩散和长大过程,而在另一些方向则对界面扩散和晶粒长大起推动作用,从而诱发氧化铝晶粒沿某些特定方向生长,形成长柱状晶粒。同时,煅烧后获得的氧化铝粉料中存在的第二相氧化铝和杂质元素也会对氧化铝晶粒的生长产生一定影响。此外,长柱状晶粒在生长过程中也起到相互制约的作用。

### 3 结论

(1) 通过球磨方法向初始原料氢氧化铝粉中添加氧化铝磨耗作为晶种,煅烧后获得氧化铝粉。然后,通过热压烧结获得氧化铝瓷体。采用这种工艺过程可改变氧化铝晶粒的生长发育过程,获得长柱状氧化铝晶粒结构,起到了显著的增韧效果。

(2) 具有长柱状显微结构的氧化铝瓷体具有较高的断裂韧性。本研究获得的氧化铝瓷体的断裂韧性最高可达到  $6.70 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ ,此时,瓷体的抗弯强度最高达到  $677 \text{ MPa}$ ,断裂韧性比一般氧化铝陶瓷材料提高一倍以上。

(3) 氧化铝长柱状晶粒的形成同晶种的引入、热压烧结方式以及杂质的存在有密切的关系。

(4) 合理的控制烧结温度对长柱状氧化铝晶粒的生长和提高增韧效果有着重要作用。

#### 参考文献

[1] Yu-ichi Yoshizawa, et al. Low Temperature Sintering of (alu-

mina with the Aid of Abrasive Powder in Wet Grinding[J], Advanced Powder Technol, 1997, 8 (2): 163-173.

- [2] J Will, Z P Xie, et al. Direct Coagulation Casting: Processing [C]. Proceedings of Materials, 1996, 28-31.
- [3] Masaki Yasuoka, et al. High-strength and High-Fracture-Toughness Ceramics in the  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$  Systems[J]. J Am Ceram Soc, 1995, 78 (7), 1853-56.
- [4] Debra S Horn, et al. Anisotropic Grain Growth in  $\text{TiO}_2$ -Doped Alumina [J]. Mat Sci & Eng, 1995, A195: 169-178.
- [5] Byung-Koog Jang, Teruo Kishi. J Ceram Soc Jpn, 1998, 106 (8), 739-743.
- [6] Yu-ichi Yoshizawa, et al. J Ceram Soc Jpn, 1998, 106(2): 1172-1177.
- [7] 崔国文. 缺陷、扩散与烧结[M]. 北京: 清华大学出版社, 1990.

收稿日期: 2000-04-17

作者简介: 刘彤 (1975-), 女, 汉, 河北省, 硕士, 主要从事陶瓷材料的制备工艺和断裂韧性的研究工作, 联系地址: 清华大学材料科学与工程系 (100084)。

\* \* \* \* \*

(上接第 13 页)

- [3] Jia Jun, et al. Thermodynamic Calculation of Interface Reactions between Titanium Melt and Special Mild Materials [J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 1999, 9 (2): 218-222.
- [4] Y W Kim. Intermetallic Alloys Based on Gamma Titanium Aluminides [J]. JOM, 1989, 41 (7): 24-30.
- [5] V R Parameswaran. High-Temperature Aluminides and Intermetallics [J]. JOM, 1992, 44 (6): 41-43.
- [6] F H Froes, C Suryanarayana, D Eliezer. Synthesis, properties and applications of titanium aluminides[J]. Journal of Materials & Science, 1992, 27: 5113-5140.
- [7] P E Jones, W J Porter III, D Eylon, et al. Development of a Low Cost Permanent Mold Casting Process for TiAl Automotive Valves. Gamma Titanium Aluminides, 1995: 53-62.
- [8] 曲选辉, 黄伯云, 吕海波等. TiAl 有序合金研究综述 [J]. 稀有金属材料与工程, 1991, 20 (4): 3-14.
- [9] 盛文斌, 郭景杰, 苏彦庆等. 浇注时功率 (ISM) 对 TiAl 基合金铸件表面质量的影响[J]. 特种铸造及有色合金, 1998, 6: 4-7.
- [10] Guo jingjie, et al. Analysis of Overflow Critical Value for TiAl Based Alloy during the Process of Centrifugal Casting [J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 1999, 9 (2): 207-212.
- [11] 谢成木, 王新英. 铸造钛合金及其铸造技术的发展和应[ J]. 金属学报, 1999, 35 (1): 550-556.
- [12] 乔凤岐, 曹浩林. 离心铸球工艺研究 [J]. 特铸造及有色合金, 1998 (2): 20-23.

收稿日期: 2000-09-19

作者简介: 盛文斌 (1973-), 男, 吉林人, 博士, 主要从事钛合金成形的研究, 联系地址: 沈阳市沈河区文化路 72 号中科院金属所十一室 (110016)。