

微晶钛合金薄板粉末包埋渗铝及铝硅共渗研究

卢亮¹ 李明伟² 赫晓东¹

(1 哈尔滨工业大学复合材料研究所, 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)

文 摘 采用粉末包埋法对电子束物理气相(EB-PVD)制备钛合金薄板在 620℃ 分别进行 6 h 渗铝及铝硅共渗, 采用 XRD、SEM 等对 EB-PVD 制备钛合金薄板显微组织以及粉末包埋法渗铝及 Al-Si 共渗后的钛合金薄板显微组织结构进行研究。结果表明, 微晶合金可以在 620℃ 实现渗铝和铝硅共渗。渗铝层的相结构主要为 Al₃Ti 相, 但由于渗层 Al₃Ti 相为脆性相, 在渗后冷却过程中热应力的作用下, 易产生裂纹。铝硅共渗层的相结构主要为 Al₃Ti 和 Ti₅Si₃ 相, 由于 Si 存在渗层中, 渗层中不存在裂纹。

关键词 渗铝, 铝硅共渗, 微晶, 钛合金薄板

Pack Aluminized and Silicon Aluminized on Microcrystal Ti-Alloy Sheets

Lu Liang¹ Li Mingwei² He Xiaodong¹

(1 Center for Composite Materials, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001)

(2 National Key Lab for Precision Heat Processing of Metal, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001)

Abstract The pack aluminized and silicon aluminized at 620℃ for 6 hours on Ti-alloy sheet fabricated by electron beam physical vapor deposition (EB-PVD) technique was investigated. Surfaces and cross-sections of the aluminized specimens were studied by scanning electron microscopy (SEM). Phase identification of the oxide scale was performed by X-ray diffraction (GAXRD) and energy dispersive analysis of X-rays (EDAX). The results show that aluminizing could be carried out at 620℃. The phase construction of the aluminized coating is Al₃Ti. However, as Al₃Ti phase is brittle, it is easy to create crack in the cooling process due to the heat stress. After Al-Si co-infiltration at 620℃, the phases of the coating are Al₃Ti and Ti₅Si₃. The interface is clear but unsmooth.

Key words Aluminized, Silicon aluminized, Microcrystal, Ti-based alloy sheet

0 引言

钛合金具有比强度高、抗蚀性优异、低温及高温性能高、生物相容性好等突出优点, 在航空、航天、海洋、石油、化工等领域中广泛应用。但钛合金高温抗氧化性能低, 大大限制了它的应用范围。在高温下使用的钛合金的氧化和氧脆成为影响热稳定的主要因素。一方面钛合金氧化形成 TiO₂ 膜, 保护能力差; 另一方面氧渗透到基体中与钛形成固溶体使合金塑性明显下降。当工作温度超过 600℃, 氧化将对钛合金的性能产生明显的破坏作用^[1]。

粉末包埋扩散渗铝是一种提高钛合金高温抗氧化性能的有效方法, 在钢、镍基合金等材料中广泛应用。钛合金表面渗铝形成的 Al₃Ti 扩散涂层氧化后可生成连续致密的 Al₂O₃ 膜^[2], 具有优良的高温抗氧化特性。传统的渗铝工艺大都在 800℃ 以上高温下

进行^[3-4]。EB-PVD 制备钛合金薄板具有微晶组织, 可以实现较低温度的渗铝和铝硅共渗。本文主要介绍微晶钛合金薄板粉末包埋渗铝及铝硅共渗。

1 实验

基体材料采用电子束物理气相沉积(EB-PVD)制备 Ti6Al4V 薄板。线切割加工成尺寸为 10 mm×10 mm 的片状试样, 表面经砂纸研磨到 800[#], 在无水乙醇中超声清洗、干燥。采用粉末包埋法在 620℃ 进行渗铝及铝硅共渗, 渗铝时间为 6 h。渗铝剂配比为: Al 30wt%, Al₂O₃ 60wt%, AlCl₃ 4wt%, Fe 6wt%。

铝硅共渗剂为: Al 30wt%, Al₂O₃ 60wt%, AlCl₃ 4wt%, Si 6wt%; 活化剂为 AlCl₃, 活化剂添加量为总质量的 4%。采用 Hitachi S-型扫描电子显微镜(SEM)对制备态和渗层组织形貌进行观察, 利用能谱仪 EDS 对合金薄板截面渗层进行微区成分分析和线扫描分析。采

用日本理学电机 D/max-r B X 射线衍射仪(XRD)对相组成进行分析。

2 结果分析

2.1 制备态 Ti6Al4V 薄板组织与结构

通过 X 荧光光谱分析 EB-PVD 制备的钛合金薄板成分其结果见表 1。

表 1 EB-PVD 制备钛合金薄板化学成分
Tab. 1 Chemical composition of Ti-alloy sheet fabricated by EB-PVD technique wt%

Ti	Al	V	其他
bal	6.04	4.03	0.55

采用 EB-PVD 技术制备 Ti-Al-V 合金薄板,其表面组织形貌如图 1 所示,可以看出,薄板组织均匀致密细小。

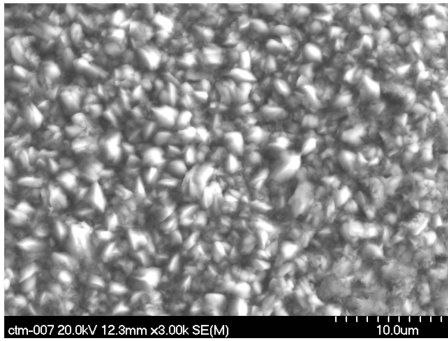
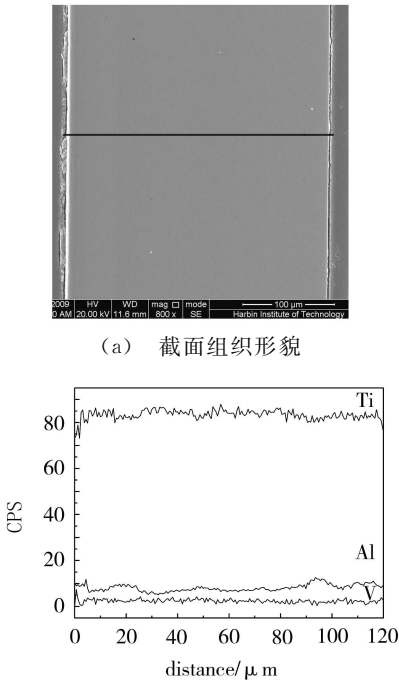


图 1 制备态 Ti-Al-V 合金薄板表面组织形貌

Fig. 1 Surface morphology of Ti-Al-V alloy sheet

图 2 为 EB-PVD 制备态 Ti-Al-V 合金薄板截面组织形貌及线扫描元素分布。



(a) 截面组织形貌

(b) 线扫描

图 2 制备态 Ti-Al-V 合金薄板截面及线扫描
Fig. 2 Cross-section morphology and element distribution of Ti-Al-V alloy sheet

可以看出沿截面无裂纹、无宏观缺陷,成分沿截面分布均匀。图 3 为制备态钛合金 XRD 衍射分析结果。可以看出,制备态钛合金为 α -Ti 固溶体。

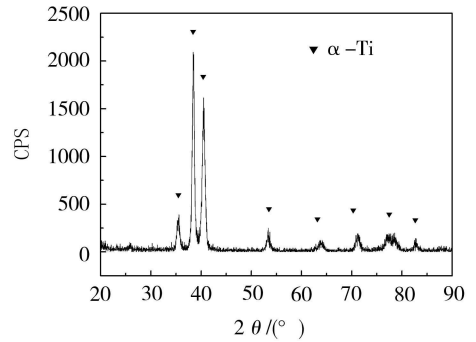
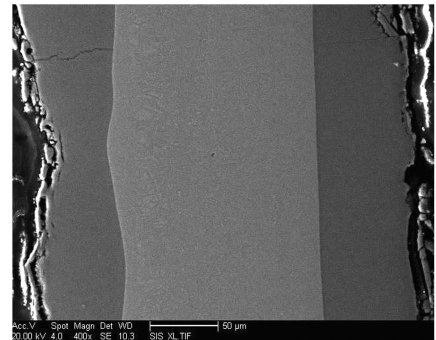


图 3 制备态钛合金 XRD 衍射图谱

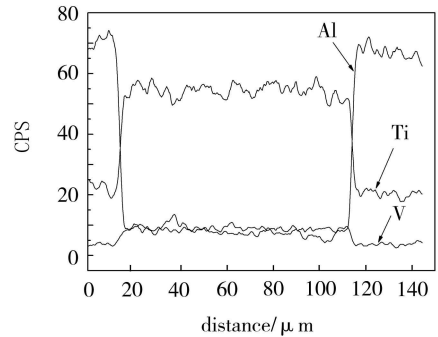
Fig. 3 X-ray diffraction pattern of Ti-Al-V alloy sheet

2.2 渗铝层的组织形貌

图 4 为 620°C 渗铝 6 h 截面组织形貌和元素分布。从图 4(a)中可以看出,渗层的厚度约为 68 μm , 渗层的厚度均匀,与基体平直相接,渗层与基体的界面清晰,表明渗铝过程是一个反应扩散过程,而且微晶钛合金可以在 620°C 实现渗铝。在渗层上有裂纹的存在,从渗层表面贯穿至渗层和基体的界面处,在裂纹的顶端处,无新相存在,说明这是由于基体和渗层的线胀系数差异较大,在渗铝后冷却过程中产生的。



(a) 截面组织形貌



(b) 线扫描

图 4 620°C 渗铝 6 h 截面组织形貌及线扫描

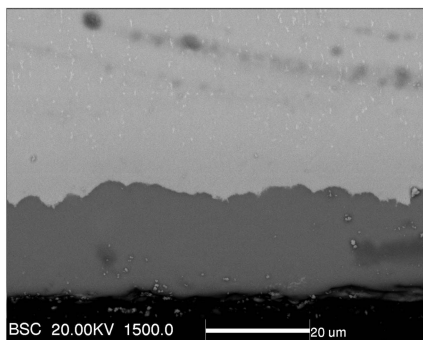
Fig. 4 Cross-section morphology and element distribution of Ti-Al-V alloy sheet after Al infiltration at 620°C for 6 h

从图 4(b)可以看出渗层中的 Al、Ti 和 V 的含量分布趋势。渗层中含有大量的 Al,而且其含量在渗宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2011 年 第 6 期

层中基本保持一定的数值,在渗层与基体的界面处发生突变;Ti的含量从基体到渗层急剧减少,在渗层中也保持一个相对稳定;V在渗层中含量很少,在基体中也基本保持不变。可以看出Al、Ti和V元素都是在基体和渗层的界面处发生突变,无过渡层的出现。

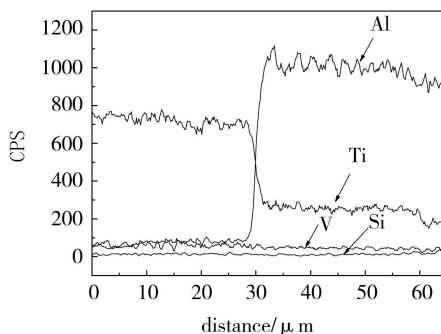
2.3 铝硅共渗层的组织形貌

图5(a)为620℃Al-Si共渗6h截面组织形貌,可以看出渗层和基体界面清晰,但不平直,渗层的厚度约为25 μm,低于渗铝层的厚度,表明依然是反应扩散过程,但硅的存在降低了渗层的生长速率,但EP



(a) 截面组织形貌

—PVD制备的微晶钛合金在620℃下依然可以得到铝硅共渗层。图5(b)为620℃Al-Si共渗6h截面线扫描的结果,可以看出渗层中的Ti、Al、V和Si的含量分布趋势。Al的含量在渗层中基本保持不变,在渗层和基体的界面处急剧减少,到基体后保持一定值。从Al-Si共渗的渗层元素分布来看,渗层中的Si的含量很少,主要在渗层的表明,在渗层中的含量只有几个原子百分比,但在观察渗层组织时,未发现渗层中存在裂纹。因此涂层中Ti-Si化合物的形成对于防止Al₃Ti渗层中出现裂纹是有益的。



(b) 线扫描

图5 620℃Al-Si共渗6h截面组织形貌及线扫描

Fig. 5 Cross-section morphology and element distribution of Ti-Al-V alloy sheet after Al-Si co-infiltration at 620℃ for 6 h

2.4 渗层相结构

图6为620℃渗铝6hXRD衍射图谱。

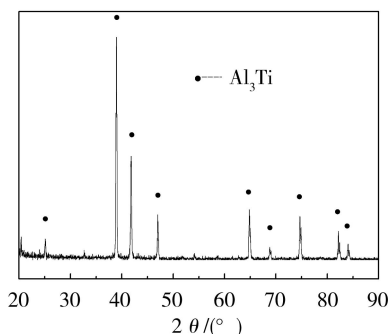


图6 620℃渗铝6hXRD衍射图谱

Fig. 6 X-Ray diffraction pattern of Ti-Al-V alloy sheet after Al infiltration at 620℃ for 6 h

可以看出,在620℃渗铝后,渗层的主要相结构为Al₃Ti,此外还有少量的TiAl,但是TiAl的衍射峰很弱,很难辨别。根据热力学分析,在钛合金基体上形成Al₃Ti的同时也应在Al₃Ti涂层与基体之间形成TiAl等中间过渡相,但实验结果表明,所形成的渗铝层基本上是单一的Al₃Ti相,而TiAl相非常少,检测不到。这可能是由于微晶合金钛合金在620℃渗铝过程中,大量的晶界等为Al的扩散提供了快速扩散通道,而且低温下Al的活度比Ti活度高,渗铝过程中铝穿过初始形成的表层向内扩散的速率高于Ti向外扩散,在合金表面反应扩散形成了Al₃Ti相,涂层生长机制为渗剂中铝向内扩散,从而也没有出现Kirkendall孔洞。

图7为620℃Al-Si共渗6hXRD衍射图谱。渗层的相结构主要为Al₃Ti和Ti₅Si₃。

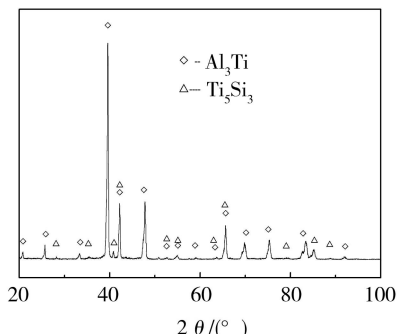


图7 620℃铝硅共渗6hXRD衍射图谱

Fig. 7 X-Ray diffraction pattern of Ti-Al-V alloy sheet after Al-Si co-infiltration at 620℃ for 6 h

此外还有少量TiAl,但是由于其含量很少,与Al₃Ti和Ti₅Si₃相比,衍射峰很弱,很难辨别。这表明,Al-Si共渗过程是由气态铝的氯化物通过渗剂向基体表面的扩散过程所控制^[5]。Si在液态钛中的溶解焓(-211 kJ/mol)低于Al在液态钛中的溶解焓(-137 kJ/mol)^[6],说明Si与Ti结合能力比Al与Ti结合能力强,在铝硅共渗过程中Si原子将与Ti将发生反应,生成Ti-Si化合物。同时Al与Ti也反应生成Al₃Ti^[6]。Al-Si共渗涂层中存在Ti₅Si₃化合物,少量的第二相存在缓解了渗层中的应力,虽然从图5(b)可以看出渗层中Si的含量很少,但渗层中未发现裂纹存在,可见Al-Si共渗可以避免渗铝层中出现裂纹。

(下转第69页)