

Al₂O₃ 型壳与 DD6 单晶合金的界面反应

姚建省, 李 鑫, 王丽丽, 牛书鑫, 刘晓光, 唐定中, 曹春晓

(北京航空材料研究院 先进高温结构材料重点实验室, 北京 100095)

摘 要: 采用 SEM、EDS、XRD 等手段研究了 DD6 单晶合金与陶瓷型壳的界面反应。结果表明, DD6 高温合金与 Al₂O₃ 型壳的黑色界面反应产物主要是 α -Al₂O₃, 并伴有 FeCr₂O₄、(Fe, Ni)固溶体等多种成分相, 界面反应层的厚度一般为 5~6 μm ; 界面反应后陶瓷型壳内表面出现了 TaO、NiO、HfO₂ 等多种反应产物; 降低表面粗糙度、控制型壳矿化剂中的 Fe₂O₃ 杂质含量, 能够有效抑制界面反应的产生。

关键词: DD6 单晶合金; Al₂O₃ 陶瓷型壳; 界面反应

中图分类号: TG249.5

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)03-0840-06

精密铸造技术是高温合金成型的重要手段之一。在航空发动机涡轮叶片制备过程中, 陶瓷型芯/型壳材料在 1500 °C 以上的高温下浸泡在合金熔体中, 时间长达数十分钟甚至一小时以上, 尤其是单晶高温合金叶片, 陶瓷型芯/型壳所处的工作环境更加恶劣。随着高温合金成分设计的越来越复杂, 工艺要求越来越苛刻, 高温合金熔体与陶瓷型芯/型壳的界面反应问题逐渐显现出来, 高温合金与陶瓷材料的界面反应研究报道陆续出现^[1-4]。D. R. Taarea 等人^[5]研究了 CMSX-4 单晶合金与陶瓷材料的界面反应问题, 认为合金中的 Cr 元素在界面反应过程中扮演了非常重要的角色, Cr 元素的氧化物通过气相传递的方式掺杂到陶瓷表面, 而非与陶瓷组分发生氧化还原反应; E. H. Wang 等人^[6]也对 CMSX-4 单晶高温合金的界面反应问题进行了系统研究, 认为合金中的 Hf、Al、Ti、C 等活性元素在界面反应中起到了至关重要的作用, 但没有提到 Cr 元素对界面反应的影响; Q. Li 等人^[7]研究了 Cr、Hf 及温度对高温合金与陶瓷型芯界面反应的影响, 认为含 Hf 合金主要反应产物为 HfO₂ 及 Al₂O₃, 不含 Hf 高温合金的反应产物为氧化铝, 同时指出 Cr 在 1500 °C 以上的反应温度下大大加速了界面反应的进行; 陈晓燕等人^[8]研究了 Hf 对一种单晶高温合金与陶瓷材料润湿性及界面反应的影响, 认为 Hf 元素含量显著影响合金熔体与陶瓷材料的润湿性, 并通过计算, 得出 Hf 与 SiO₂ 满足发生置换反应的热力学条件。

DD6 单晶高温合金是我国自主研发的第 2 代单晶高温合金, 具有高温强度高、综合性能好、组织稳定

及铸造工艺性能好等优点^[9-15]。DD6 单晶合金铸件成型过程中, Al₂O₃ 陶瓷型壳材料与合金材料的界面反应, 是导致铸造过程中的涡轮叶片表面出现粘砂、内部出现夹杂等问题的重要原因之一。如何控制单晶合金与陶瓷材料的界面反应, 消除界面反应带来的不利影响, 是精密铸造工艺研究人员的重点研究方向之一。本工作选取了工程应用过程中 2 种典型界面反应样本, 分析了界面反应产物的成分、物相组成以及反应层厚度, 探讨了界面反应机理, 对控制型壳原材料成分、减少陶瓷型壳与合金熔体的界面反应、提高叶片质量等具有重要的指导意义。

1 实 验

本实验采用 DD6 单晶高温合金及氧化铝陶瓷型壳进行浇注试验。DD6 单晶合金的化学成分见表 1^[16]。

试验采用电熔白刚玉粉作为陶瓷型壳的面层材料, 并加入一定比例的矿化剂调节型壳室温、高温性能。白刚玉粉主要成分如表 2 所示。

采用实际浇注法在真空定向凝固炉内按照高温合金浇注工艺进行浇注、凝固冷却, 在室温下提取反应界面分析试样(如图 1a、图 1b 所示)。采用型号为 FEIQUANT600 型的扫描电子显微镜对高温合金试样与陶瓷型壳的界面反应层进行形貌分析; 在 D/max-2500 型 X 射线衍射仪上进行物相分析; 用 Oxford 的 Link ISIS 6498 型能谱分析系统对试样的反应界面进行成分分析; 选用 MicroNano-1 型光谱色散形貌仪对型壳表面粗糙度进行分析。

收稿日期: 2017-03-15

作者简介: 姚建省, 男, 1982 年生, 博士, 高级工程师, 北京航空材料研究院先进高温结构材料重点实验室, 北京 100095, 电话: 010-62498233, E-mail: tju-yjs@163.com

表 1 DD6 单晶高温合金成分

Table 1 Nominal composition of DD6 superalloys ($\omega/\%$)

C	Cr	Co	W	Mo	Al	Ti	Fe	Nb	Ta	Re	Hf	B	Ni
0.001~0.04	3.8~4.8	8.5~9.5	7.0~9.0	1.5~2.5	5.2~6.2	≤ 0.10	≤ 0.30	0~1.2	6.0~8.5	1.6~2.4	0.05~0.15	≤ 0.02	Bal.

表 2 白刚玉粉的化学成分

Table 2 Chemical composition of the white fused alumina powders ($\omega/\%$)

Al_2O_3	Na_2O	Fe_2O_3	SiO_2
≥ 98.5	≤ 0.5	< 0.1	~ 0.2

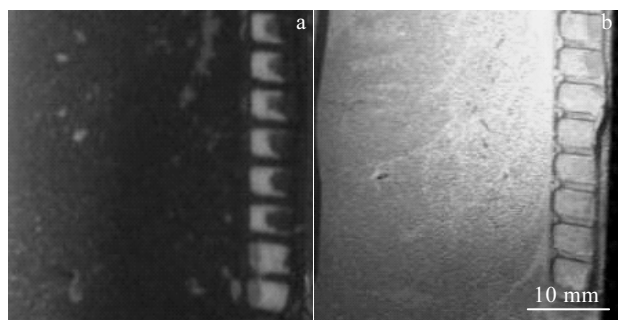


图 1 界面反应宏观样本

Fig.1 Macro-morphology of interface reaction (a) and normal metal interface (b) between DD6 alloy and ceramic mold (surface)

2 结果与分析

2.1 实验结果

图 2 为叶片表面黑色界面反应产物的微观形貌。从图 2a 上可以看出,浇注结束后,金属叶片表面呈现出黑色致密的反应层,同时存在大量的白色圆斑。将图 2a 进一步放大,可以看到白色圆斑不规则的分布在黑色反应层表面,尺寸普遍小于 $5\ \mu\text{m}$ (图 2b、2c),同时可以看到棒状、层片状的界面反应产物(图 2d)。由图 3 的能谱分析结果可以看出,图 2b 中白色圆斑的主要成分为 Fe、Ni、Si、Co 等元素组成的混合相;黑

色的反应层主要成分为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$,微观形貌呈层片状及棒状。黑色 Al_2O_3 反应层的形成主要是由于合金中的 Al 元素与型壳材料 SiO_2 等发生置换反应 $\text{Al}+\text{SiO}_2\rightarrow\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Si}$,形成氧化膜。 Al_2O_3 反应层的存在,一定程度上抑制了高温合金进一步被氧化。Fe 元素富集区的形成,可能是由于型壳材料中的 Fe_2O_3 与合金中的某些元素发生化学反应,生成 Fe 的化合物。

图 4 为黑色界面反应产物截面的微观形貌。为保护界面反应产物,制样前对试样进行了化学镀镍处理。由扫描电镜照片可以看出,黑色反应层的厚度为 $5\sim 6\ \mu\text{m}$ 。同时,可以观察到表面分析时的圆形白斑(Fe 元素富集产物)镶嵌在 Al_2O_3 反应层的表面,反应层内部未发现该反应产物。图 5 黑色反应表面的 XRD 物相分析结果表明,反应后金属表面形成了 Al_2O_3 、 FeCr_2O_4 、(Fe, Ni)固溶体等多种成分相。 Fe_2O_3 杂质含量的增加,一定程度上加剧了 Al 元素的氧化,使得 Al_2O_3 反应层厚度增加。能谱分析及 XRD 物相分析中均存在一定量的 C,这可能是叶片表面呈现黑色的主要原因。

图 6 为正常金属色叶片表面的显微形貌。由图 6a 可以看出,正常金属色的叶片表面呈现出致密的龟裂状反应层,未发现圆斑状反应产物。能谱分析结果表明,该反应层主要成分依然是 Al_2O_3 。但该反应层相对较薄,厚度约 $2\ \mu\text{m}$ (图 6b)。正常金属色表面的氧化铝层也起到了阻碍界面反应进一步进行的作用,该反应层能够通过表面腐蚀等处理清除掉,因此不会对叶片本身产生不利影响。而黑色反应层的形成,应该是因为型壳表面引入了部分 Fe_2O_3 杂质,该成分与合金中的 Al 反应,形成 Al_2O_3 ,使得 Al_2O_3 反应层厚度达到 $5\ \mu\text{m}$ 以上,完全掩盖了正常的单晶合金本身的颜色。

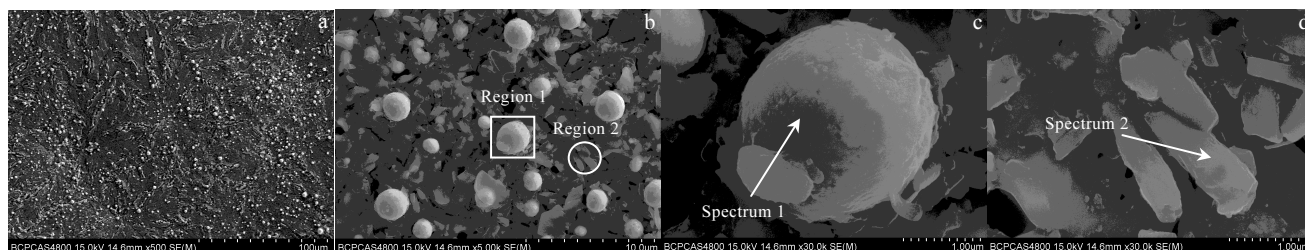


图 2 黑色表面的微观形貌

Fig.2 SEM images of black surface: (a) low magnification; (b) high magnification; (c) region 1 in Fig.2b; (d) region 2 in Fig.2b

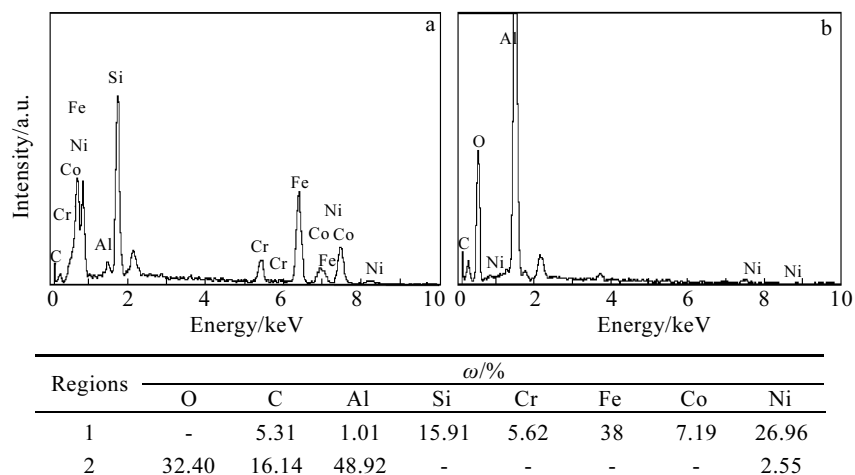


图 3 图 2 中界面反应产物 EDS 能谱

Fig.3 EDS analysis of spectrum 1 (a) and spectrum 2 (b) in Fig.2

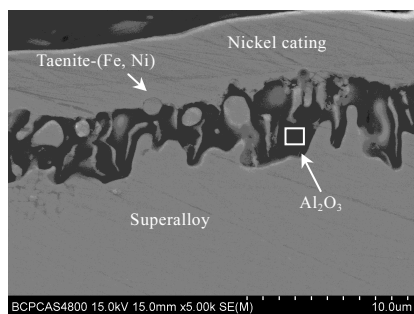


图 4 界面反应截面 SEM 照片

Fig.4 SEM image of interface reaction (cross-section)

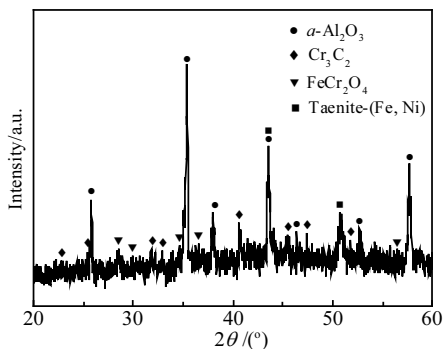


图 5 黑色反应表面的 XRD 图谱

Fig.5 XRD pattern of black surface

图 7 为型壳内表面界面反应照片。从图上可以看出, 浇注后的型壳内表面出现了大量灰白色反应产物。灰白色反应产物呈现出层片状, 不规则的分布在型壳内表面。经 EDS 能谱分析可知, 区域 1 层片状反应产物为

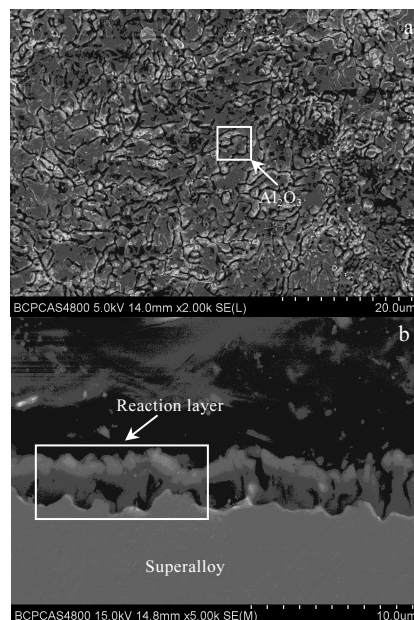


图 6 正常金属色叶片表面及界面反应层截面的 SEM 照片

Fig.6 SEM images of interface reaction surface (a) and cross-section (b)

Nb、Ta 等合金元素的富集区, 并存在一定的氧化。区域 2 网格状的背底为型壳材料, 主要成分为 Al_2O_3 , 并含有一定的 Ni、Hf 等金属元素。不规则的黑色斑状区域 3 是由于金属与型壳发生反应, 浇注结束后的清壳过程中, 由于型壳材料与合金液的相互物理渗透及化学界面反应, 部分型壳内表面脱落或粘附在金属铸件上, 留下黑色凹坑, 该位置同样也发现了大量 Hf 的氧化物。

为弄清型壳表面反应物的相组成, 实验对反应后的型壳内表面进行了 XRD 物相分析(图 8)。由图 8 物相分

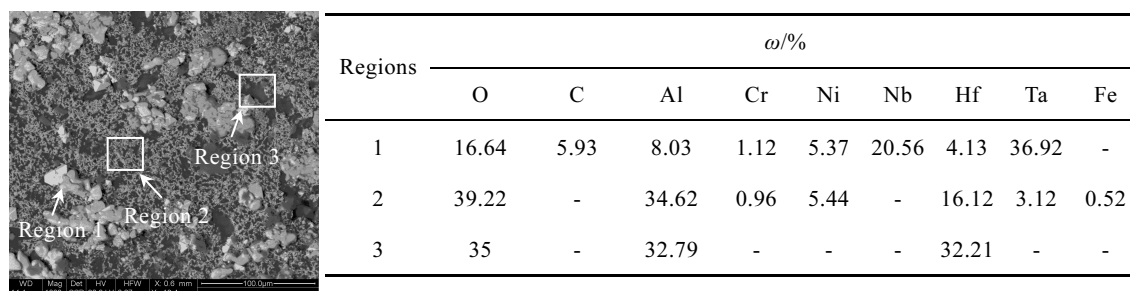


图7 反应后型壳内表面照片及不同区域的 EDS 能谱分析

Fig.7 SEM image and EDS analysis of ceramic mould surface after reactions (different regions)

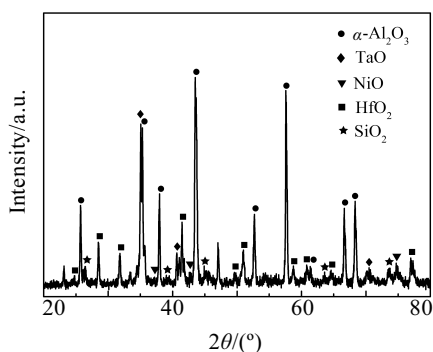


图8 界面反应后型壳内表面 XRD 图谱

Fig.8 XRD pattern of ceramic mould after reactions

析结果可以看出,型壳内表面主要物相有 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 TaO 、 NiO 、 HfO_2 、 SiO_2 。实验用型壳材料主要由 90%左右的 Al_2O_3 及 10%左右的 SiO_2 组成,因此物相分析中绝大部分 Al_2O_3 及 SiO_2 为型壳本身材料。由热力学反应的吉布斯自由能计算可知, Ta、Ni、Hf 等元素能够与型壳材料中的 SiO_2 、 Fe_2O_3 等成分发生化学反应,生成 TaO 、 NiO 、 HfO_2 等氧化物。由于 Al 具备与型壳成分反应的条件,合金中的 Al 含量为 5.2%~6.2%,因此,物相分析中会有少量的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 来自于界面反应产物。

2.2 分析与讨论

2.2.1 界面反应的热力学分析

由能谱分析及 XRD 物相分析的结果可以看出,合金中的成分与型壳材料发生反应,生成一定量氧化物及碳化物。在精密铸造过程中,氧的可能来源只能有 3 个:合金本身、型壳材料或者真空炉内的气氛。一般 DD6 高温合金的氧含量少于 $40 \mu\text{g/g}$,界面反应产生的氧化物仅出现在合金/型壳的接触面,合金内部未发现氧化物。因此可以断定,氧化反应中的氧来源于陶瓷型壳基体。而在型壳脱蜡过程中,形成叶片形状的蜡模通过渗透作用残留到型壳中,型壳焙烧时由于燃烧不充分会在内表面形成一定量的残碳。DD6 高温合金与陶瓷型壳可能发生

表3 相关界面反应的吉布斯自由能 (ΔG_f)Table 3 Gibbs free energy (ΔG_f) of related interface

Reactions	
Reactions	ΔG_f at 1800 K/ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
$\text{Al} + 3/4\text{SiO}_2 \rightarrow 1/2\text{Al}_2\text{O}_3 + 3/4\text{Si}$	-105.8
$\text{Al} + 1/2\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow 1/2\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}$	-355.1
$\text{Hf} + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{HfO}_2 + \text{Si}$	-234.6
$\text{Hf} + 2/3 \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{HfO}_2 + 4/3\text{Al}$	-92.8
$\text{Ni} + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{NiO}$	-80.9
$\text{Cr} + \text{C} \rightarrow \text{Cr}_3\text{C}_2$	-109.9
$\text{Cr} + 1/2 \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow 1/2 \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Fe}$	-143.8
$\text{Cr} + 3/2 \text{Na}_2\text{O} \rightarrow 1/2 \text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{Na}$	-193.8

的界面反应如表 3 所示。通过查询纯物质吉布斯自由能手册^[17],并通过热力学分析可知,合金中的 Al、Cr、Hf 等活性元素可以跟型壳材料中的 SiO_2 、 Fe_2O_3 、残炭等发生化学反应,生成 Al_2O_3 、 Cr_3C_2 、 HfO_2 等反应物。

2.2.2 界面反应的动力学分析

热力学分析结果反映出合金中的活性元素等与陶瓷型壳基体材料及杂质元素发生化学反应的可能性、进行的方向和限度,而实际的界面反应是一个相当复杂的物理、化学变化过程,型壳表面粗糙度、反应物浓度、反应温度等均会对界面反应的进行产生显著影响。由图 9 表面粗糙度色散形貌可以看出,型壳内表面并不均匀,存在着凹凸起伏、毛细孔等多种不可避免的缺陷,表面粗糙度 R_a 在 $1.6\sim 3.2 \mu\text{m}$ 范围内波动。浇注过程中,高温熔体与型壳内表面必然存在着润湿、毛细作用、化学反应等多种相互作用,且由于活泼元素在高温熔体中瞬时分布不均匀,导致界面反应程度不一,部分区域反应剧烈,部分区域反应轻微;挥发性的金属元素与型壳材料等亦有可能发生化学反应,固/液/气三相之间发生的多相反应产物形成了最终的界面反应层(图 10)。

2.2.3 杂质含量对界面反应的贡献

黑色反应层的出现,同时伴随着大量的 FeCr_2O_4 、 (Fe, Ni) 固溶体等多种物相的产生,而正常金属色反应界面仅有 Al_2O_3 一种反应产物。可见,在界面反应中 Fe 元素发挥了重要作用。在型壳材料体系中,面层材料电熔白刚玉粉的 Fe_2O_3 含量一般低于 0.1%,而高岭土类矿化剂的 Fe_2O_3 杂质含量达到 1% 甚至更高。因此,严格控制矿化剂中的 Fe_2O_3 含量至关重要。试验用型壳采用的 2 种矿化剂成分可以看出(表 4),出现黑色反应层的型壳所用矿化剂 Fe_2O_3 含量近 1.5%,高出正常金属色叶片型壳所用矿化剂近 1 倍。当 Fe_2O_3 含量低于 1%,同时控制矿化剂的加入比例,能够显著降低界面反应程度,避免对叶片表面质量产生不利影响。

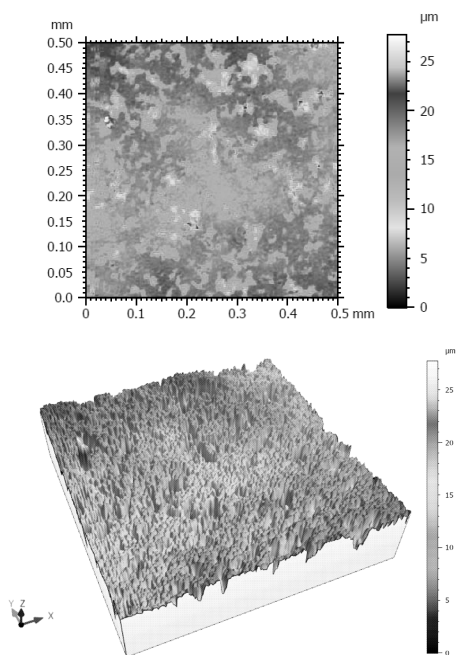


图 9 型壳内表面粗糙度光谱色散形貌

Fig.9 Spectral dispersion morphology of surface roughness

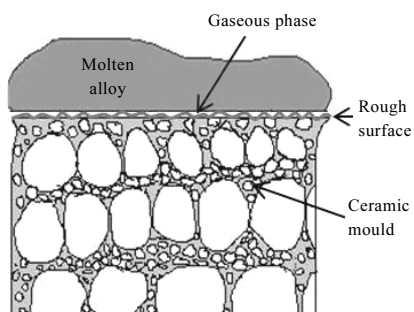


图 10 高温合金与陶瓷型壳相互作用界面

Fig.10 Reaction surface between superalloy and ceramic mould

表 4 2 种矿化剂化学成分对比

Sample	Al_2O_3	SiO_2	Na_2O	Fe_2O_3	MgO	Others
1	45.95	50.98	0.05	1.42	0.09	-
2	46.82	51.82	0.10	0.73	0.06	-

3 结 论

1) DD6 合金与陶瓷型壳的黑色界面反应产物为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 并伴有 FeCr_2O_4 、 (Fe, Ni) 固溶体等多种成分相,黑色反应层厚度为 5~6 μm ; 而正常金属色界面主要反应产物为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。

2) 界面反应后陶瓷型壳内表面出现了 TaO 、 NiO 、 HfO_2 等多种反应产物。

3) 表面粗糙度及矿化剂中 Fe_2O_3 含量对界面反应程度影响很大,降低表面粗糙度、严格控制矿化剂的杂质含量能够有效降低界面反应程度。

参考文献 References

- [1] Virieux X Y, Desmaion J, Labbe J C *et al. Materials Science* [J], 1997: 925
- [2] Yao J S, Tang D Z, Liu X G *et al. Materials Science Forum*[J], 2012, 747-748: 765
- [3] Valenza F, Muolo M L, Passerone A. *Journal of Materials Science*[J], 2010, 45: 2071
- [4] Zheng Liang(郑 亮), Xiao Chengbo(肖程波), Zhang Guoqing (张国庆) *et al. Journal of Aeronautical Materials*(航空材料学报)[J], 2012, 32(3): 10
- [5] Taarea D R, William F *et al. Proceedings from Joining of Advanced and Specialty Materials*[J], 2003(10): 13
- [6] Wang E H. *Metal-Mold Reactions in CMSX-4 Single Crystal Superalloy Castings*[D]. Reno: University of Nevada, 2009
- [7] Li Q, Song J X, Wang D G *et al. Rare Metals*[J], 2011, 30(6): 405
- [8] Chen Xiaoyan(陈晓燕), Zhou Yizhong(周亦胄), Zhang Chao-wei(张朝威) *et al. Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2014, 50(8): 1019
- [9] Li J R, Jin H P, Liu S Z. *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2007, 36(10): 1784
- [10] Li J R, Zhong Z G, Tang D Z *et al. Superalloys 2000*[C]. Warrendale, Pennsylvania: TMS, 2000
- [11] Shi Zhenxue(史振学), Li Jiarong(李嘉荣), Liu Shizhong(刘世忠) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40(12): 2117
- [12] Shi Zhenxue(史振学), Li Jiarong(李嘉荣), Liu Shizhong(刘

- 世忠) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2010, 39(3): 490
- [13] Xiong J C, Li J R, Liu S Z *et al. Materials Characterization*[J], 2010, 61: 749
- [14] Fang Y W, Li Y H. *Journal of Materials Engineering and Performance*[J], 2013, 22(6): 1565
- [15] Shi Z X, Li J R, Liu S Z *et al. Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2010, 39(8): 1334
- [16] The Editorial Board of China Aeronautical Materials Handbook (《中国航空材料手册》编辑委员会). *China Aeronautical Materials Handbook*(中国航空材料手册, 第2版)[M]. Beijing: Standards Press of China, 2002: 812
- [17] Ihsan B. *Thermochemical Data of Pure Substances*[M]. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH, 1995

Interface Reactions Between DD6 Single Crystal Superalloy and Al_2O_3 Molds

Yao Jiansheng, Li Xin, Wang Lili, Niu Shuxin, Liu Xiaoguang, Tang Dingzhong, Cao Chunxiao

(Science and Technology on Advanced High Temperature Structural Materials Laboratory,
Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China)

Abstract: The interface reactions between DD6 single crystal superalloy and ceramic shells were investigated by scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS) and X-ray diffraction analysis (XRD). The results show that the black reaction products are $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, accompanied by FeCr_2O_4 and taenite-(Fe, Ni) at the same time. The thickness of the interface reaction layer is about 5~6 μm . The reaction products TaO, NiO, and HfO_2 appear on the prime coat of the ceramic shell. The interface reactions can be inhibited by reducing the surface roughness and controlling the content of Fe_2O_3 in the mineralizer.

Key words: DD6 single crystal superalloy; Al_2O_3 ceramic mold; interface reaction

Corresponding author: Yao Jiansheng, Ph. D., Senior Engineer, Science and Technology on Advanced High Temperature Structural Materials Laboratory, Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, P. R. China, Tel: 0086-10-62498233, E-mail: tju-yjs@163.com