

液钛与氧化锆陶瓷型壳的相互作用^①

蒋海燕 李邦盛 李志强 安阁英

(哈尔滨工业大学金属精密热加工国防科技重点实验室, 哈尔滨 150001)

摘 要 借助于X射线衍射、电子探针和扫描电镜等测试手段,研究了液钛与氧化锆陶瓷型壳的相互作用。结果表明,界面反应一方面基于型壳中的 ZrO_2 分解和Zr、O原子向钛基体的扩散,形成 $CaZrTi_2O_7$ 相;另一方面液钛也向氧化锆型壳中扩散,形成 $Ca_2Zr_5Ti_2O_{16}$ 相。阐述了液钛与氧化锆陶瓷型壳相互作用的双向扩散机制。指出降低浇注温度可减弱钛与型壳的界面反应。

关键词 钛 氧化锆 型壳 相互作用

中图法分类号 TG249.5

钛合金的密度小,高温和室温比强度高,抗腐蚀性好,是一种优良的结构材料,在航空、航天以及国防工业等领域获得了广泛应用;目前,钛及其合金的用量已经成为这些领域发展水平的重要标志之一^[1, 2]。但钛是一种极为活泼的金属元素,与N, C, O等原子的亲和力很强,高温下几乎与所有的造型材料都有不同程度的化学反应^[3, 4]。液钛与铸型之间的化学反应,不仅导致钛合金铸件表面存在污染层,影响其使用性能,而且恶化铸件的表面质量,使钛合金在铸造成形过程中存在较大困难。针对液钛与各种造型材料之间的相互作用问题所做的研究^[5]表明,氧化物陶瓷材料对钛有一定的高温化学稳定性,是钛合金精密铸造用的理想材料,有取代石墨型壳和金属钨面层型壳的趋势,其中以 ZrO_2 , Y_2O_3 和一些稀土氧化物为最好,如美国P. C. C公司采用氧化钍(ThO_2)型壳工艺,成功地生产出各种大型复杂钛精密铸件,但由于存在型壳放射性问题,难以用于生产钛铸件。随后,德国TITAL公司采用电熔氧化钇(Y_2O_3)制壳,浇注出薄壁钛铸件,但因成本太高,该技术未能在生产中获得推广和应用^[6, 7]。为了降低

成本,目前在钛及其合金的精密铸造技术中广泛使用 ZrO_2 型壳工艺,采用该技术已经成功地制备出表面光滑、尺寸精度高的薄壁钛铸件。但是,迄今为止,人们对液钛与氧化锆陶瓷型壳的相互作用机理还不甚清晰,从而限制了该技术的发展和应用。本文将介绍采用实际浇注法和充分反应法对液钛与氧化锆陶瓷型壳之间的相互作用机理进行研究的情况。

1 实验材料及方法

1.1 实际浇注法

采用熔模精铸方法。面层涂料由粒度为320目的 ZrO_2 (CaO稳定)粉作骨料,与本实验室开发的LJ-8型粘结剂共同配制而成。撒砂材料为60~80目的 ZrO_2 砂,第二、三层的撒砂材料分别为60目和45目的白刚玉砂,涂料仍为前述的面层涂料。其余背层涂料由硅酸乙酯水解液和320目煤矸石粉配制而成,撒砂材料为16目的石英砂。型壳制备工艺参数详见文献[8]。

将4kg海绵钛放入德国ALD公司生产的水冷铜坩埚真空感应炉中,抽真空至0.1Pa下,加

① 国防科工委重点科研项目(97J18.0.0HT0126) 收稿日期:1998-09-21;修回日期:1998-12-10

蒋海燕,男,28岁,博士研究生

功率熔炼, 熔炼好的钛液浇入型壳中, 成形后的铸件如图 1 所示。分析试样分别取自铸件表面、浇注前型壳表面(焙烧过的)和浇注后的型壳表面。



图 1 钛精铸件

Fig. 1 Titanium investment casting

1.2 充分反应法

将 ZrO_2 (CaO 稳定) 粉经热压烧结后, 割成 $10\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 4\text{ mm}$ 的陶瓷片后抛光, 将纯金属钛粒 ($4\text{ mm} \times 4\text{ mm} \times 4\text{ mm}$) 抛光后置于陶

瓷片上, 共同放入真空钼片加热炉中加热, 真空度为 0.01 Pa , 加热速率为 $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, 并在 $1695\text{ }^\circ\text{C}$ 下保温 1 h , 随炉冷却至室温取下金属粒, 观察与陶瓷接触的钛粒表面。

微观组织分析采用 S-570 型扫描电镜和 JEOL733+ EPMA 电子探针显微镜; 相结构分析采用 Philips PW1700 X 射线衍射仪。

2 实验结果及分析

实际浇注出的钛铸件, 表面光洁, 无缺陷, 光洁度达 $Ra=2.6\text{ }\mu\text{m}$, 污染层的平均厚度小于 $30\text{ }\mu\text{m}$ 。对浇注前后的型壳内表面进行 X 射线衍射分析, 结果如图 2 所示, 浇注前的型壳表面只有 ZrO_2 和 $Ca_{0.15}Zr_{0.85}O_{1.85}$ 两相, 基本为原材料的成分, 而浇注后的型壳表面发现有 $Ca_2Zr_5Ti_2O_{16}$ 新相出现, 表明钛元素已扩散进入型壳内部, 并与型壳发生化学反应。

液钛与型壳之间的作用是相互的, 既有钛原子向型壳内的扩散, 也有型壳中各相的分解并向钛液中的扩散^[9]。图 3(a) 为钛铸件表面形貌, 图 3(b) 为纵断面的显微组织形貌。在图 3(b) 中, 右侧的白色亮条是保护试样的环氧树脂, 靠近亮条处是铸件表面, 左侧组织与图 3(a) 中左侧组织均为 α 钛; 针状 α 钛是在冷却过程中由 β 钛转变而成的, 它沿着原始的 β 晶粒择优结晶惯析面上形核长大, 是最常见的转

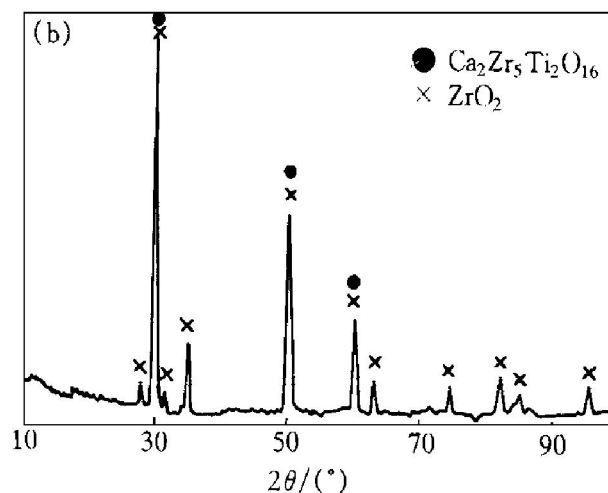
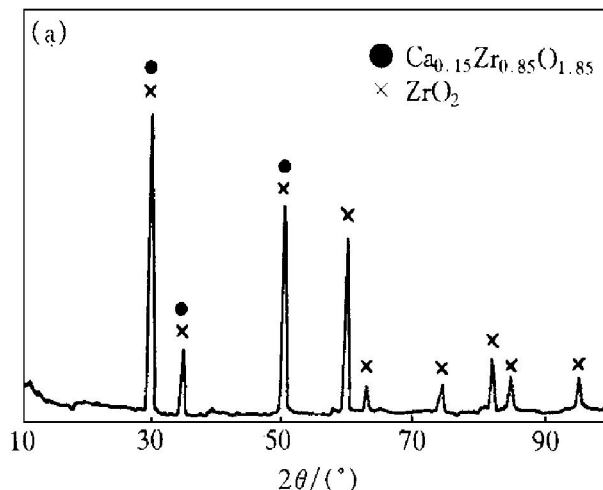


图 2 浇注前(a)和浇注后(b)型壳表面的 X 射线衍射谱

Fig. 2 XRD patterns of shell mould surface before casting(a) and after casting(b)

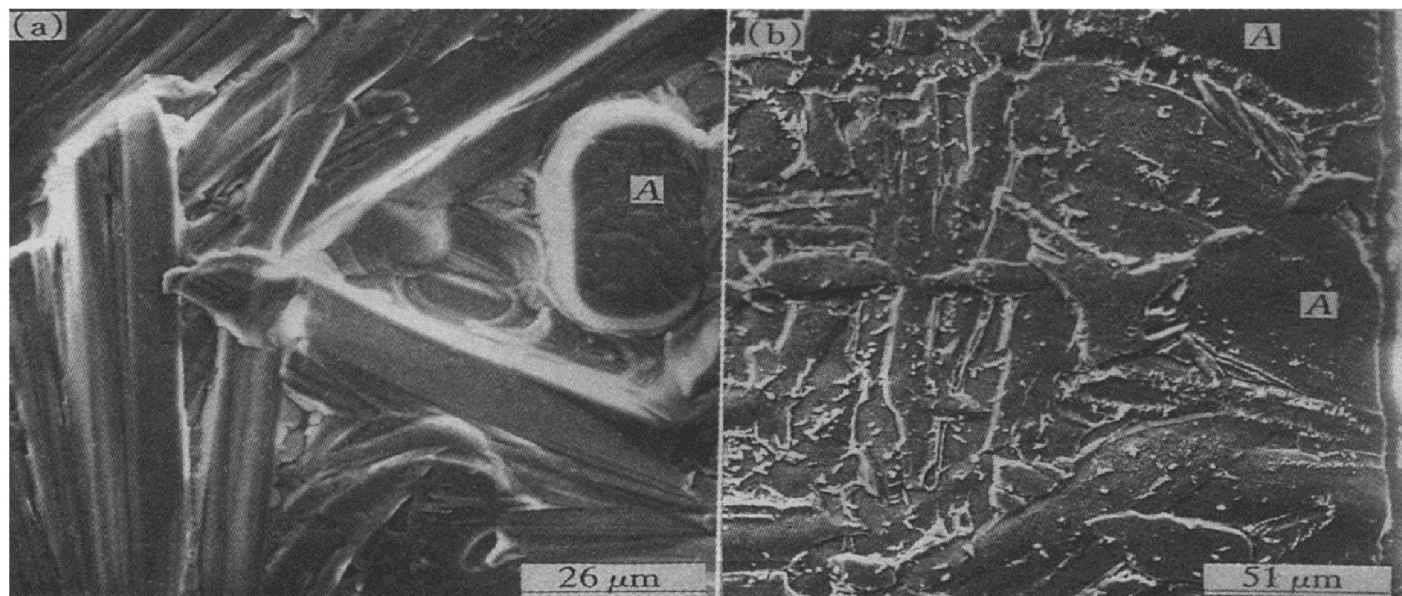
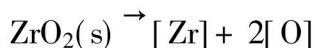


图3 钛铸件表面(a)和纵断面(b)的SEM照片

Fig. 3 SEM morphology of surface (a) and defective layer (b) of titanium investment casting

变产物。图3(a)中的A是型壳与钛液反应形成的复杂区。从图3(b)可以看出,从铸件表面向内大约有30 μm左右的距离,是铸件表面的污染区。本实验采用的型壳的主要成分是ZrO₂,在浇注钛液的过程中,可视为氧化锆分解为氧和锆^[10],并以下式表示:



Zr, O原子在高温下向钛液中扩散,一部分固溶在钛基体中形成固溶体。因为O在钛中有一定的固溶度,而Zr则与Ti无限固溶,当O的浓度超过其在Ti中的极限固溶度时,一部分Zr原子和另一部分O原子与钛形成了新相CaZrTi₂O₇,见图4。在钛与型壳的界面处,并

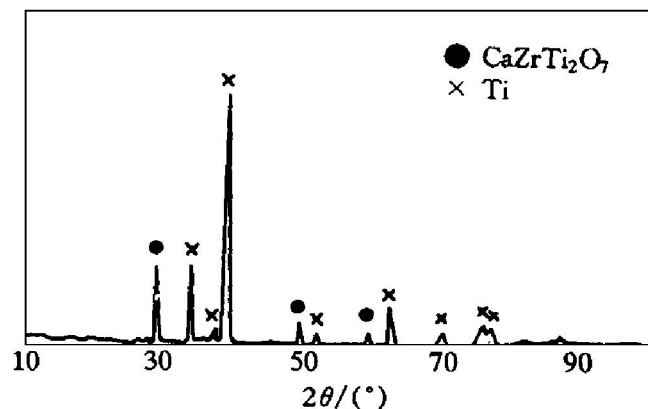


图4 铸件表面的X射线衍射谱

Fig. 4 XRD pattern of casting surface

非整个表面都均匀地受到Zr, O等原子的污染,而是由于温度起伏、浓度起伏等原因,型壳内表面有些地方的ZrO₂优先被热激活,完成了分解、扩散、固溶等过程,而有些地方的ZrO₂还未被激活,钛液已经凝固,此处的反应极弱,甚至基本无反应。因此,反应只能发生于部分区域。

此过程可从充分反应法中得以证实,图5为ZrO₂(CaO稳定)和钛充分反应后,在钛表面所获得的一组照片。在反应初期,陶瓷中的一部分ZrO₂优先被激活,并向钛中扩散,与钛发生反应,此处优先形核,并生长成为小晶粒,如图5(b)中的小黑点。随着反应的进行,晶粒逐渐长大,初为团状,后呈放射状生长,接着横向生长成为较规则的六角形状,如图5(a)所示;随着长大过程的进行晶粒之间彼此碰触,以致停止生长,如图5(b)所示;随着保温时间延长,晶粒开始粗化并逐渐铺展,如图5(c)所示。在实际浇注条件下,钛液凝固很快,反应只能进行到初期,形成团状的反应产物,如图3(a)A所示,其它地方的钛未能与型壳发生反应,凝固后为α钛,如图3(a)所示。

另外,在实际浇注过程中,型壳经干燥、焙烧后,粘结剂中的有机物和水等都已全部被除去,留下一些孔隙,所以型壳表面并非绝对致

密, 由于钛液与 ZrO_2 不润湿, 在型壳表面的孔隙处, 钛与型壳之间基本无相互作用。

图 6 为 Zr 元素在钛界面上的浓度分布, 呈现出明显的不均匀特征。Zr 浓度的大小取决于液钛是否与 ZrO_2 颗粒接触和颗粒中的 ZrO_2 是否被激活, 被激活并发生反应处 Zr 的浓度高。

基于以上分析, 本文提出了钛液与氧化锆陶瓷型壳相互作用的双向扩散机制, 如图 7 所示。当钛液充填型壳时, 点 A, B, C 和 E 处的能量起伏达到了可以使 ZrO_2 分解的程度, 分解出的 Zr 和 O 原子扩散进钛液形成近似球形的污

染区, 而 D 和 F 处的 ZrO_2 由于条件不满足未能被激活, 而使钛液在微区内保持纯洁状态, 此处型壳未对钛液造成污染, M 和 N 处钛液与型壳无接触, 基本上无反应。钛与型壳接触处均有钛向型壳中的扩散。

3 结论

(1) 氧化锆陶瓷型壳适用于钛合金熔模精铸, 浇出的铸件表面光洁度达 $Ra=2.6\mu\text{m}$, 表

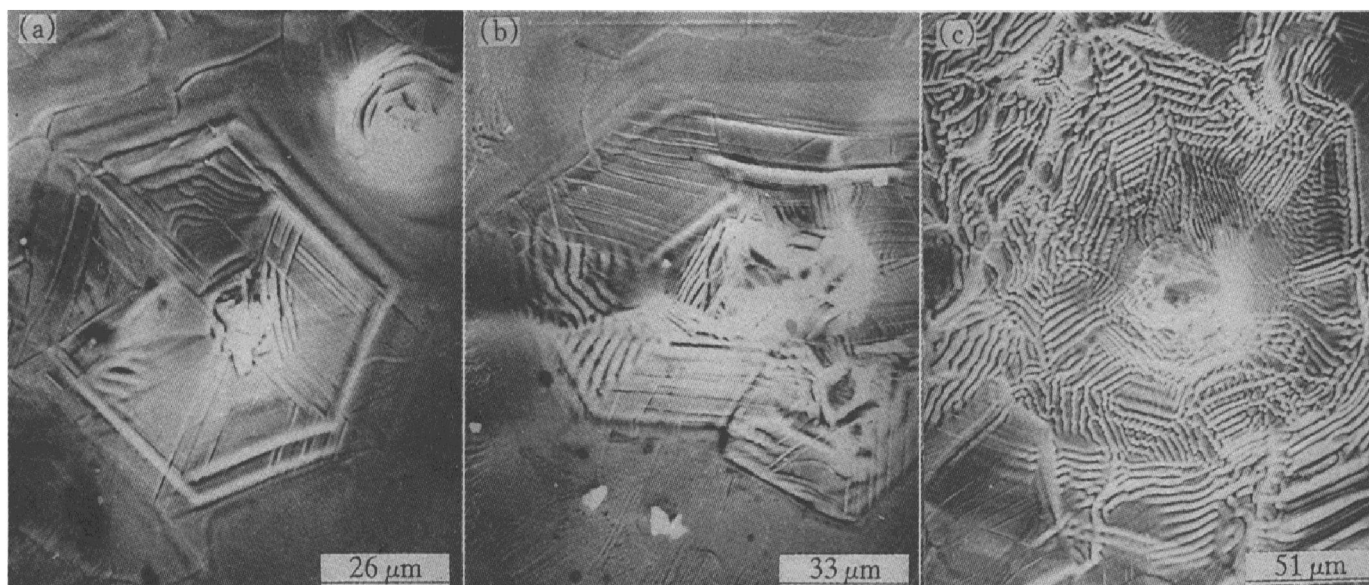


图 5 铸件表面的反应产物

Fig 5 Reaction compounds on casting surface

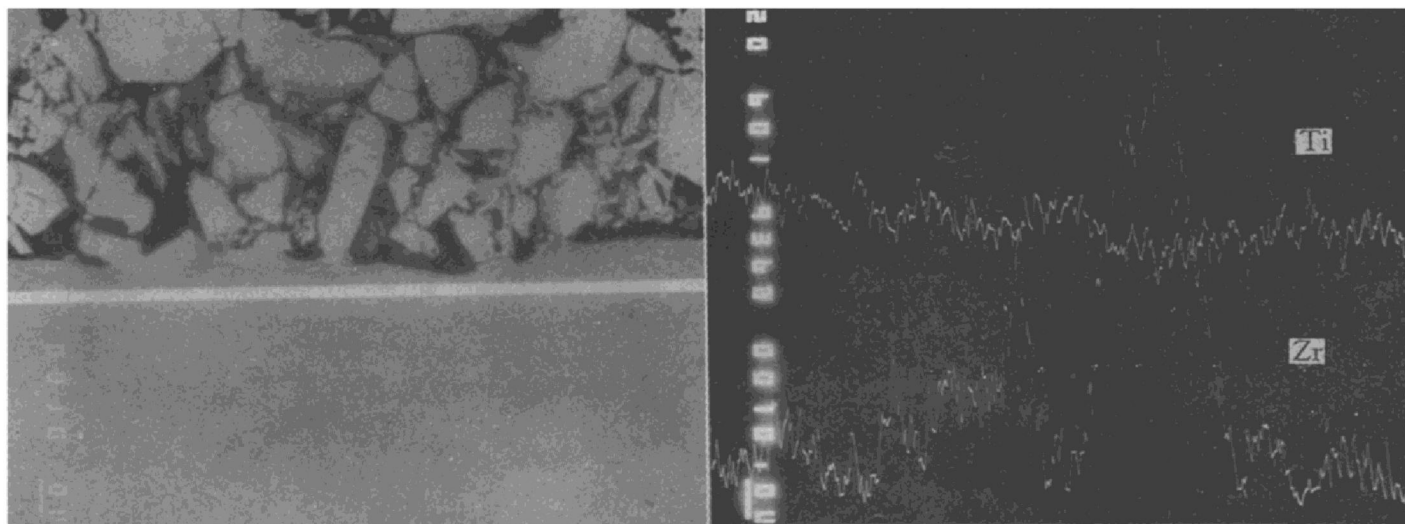


图 6 界面前沿的 EPMA 分析

Fig 6 EPMA photograph of defective layer

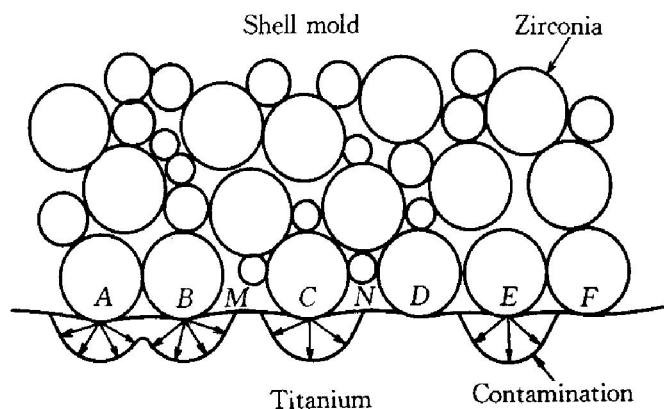


图7 界面反应模型

Fig. 7 Model of boundary interaction

面污染层厚度小于 $30\mu\text{m}$ 。

(2) 钛与 ZrO_2 陶瓷型壳的相互作用为双向扩散机制, 一方面钛向型壳中扩散, 形成 $\text{Ca}_2\text{Zr}_5\text{Ti}_2\text{O}_{16}$ 相; 另一方面 ZrO_2 分解并向钛液中扩散, 形成 $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$ 相。

(3) 型壳表面与钛合金液接触的 ZrO_2 , 其分解和扩散是有条件的, 受能量起伏制约, 只有部分 ZrO_2 在液钛浇注过程中被激活, 完成溶解、扩散和固溶的过程。

REFERENCES

- 1 Hauzaur F. Foundry Trade Journal, 1988, 7: 568 – 570.
- 2 Boyer P R. JOM, 1992, 44 (5): 23– 24.
- 3 Garfinkle M and Davis H M. Transactions of the ASM, 1965, 58: 521– 530.
- 4 Wictorin L. Cast Metals, 1992, 4: 182.
- 5 Frueh C. Int J Cast Metals Res, 1996, 9: 233– 239.
- 6 Zhou Yanbang(周彦邦). Journal of Materials Engineering (材料工程), 1995, 5: 43– 45.
- 7 Tong Tianfu(佟天夫). Technology of Investment Casting (熔模铸造工艺). Beijing: Mechanical Industry Press, 1991: 449.
- 8 Li Bangsheng(李邦盛) and Jiang Haiyan(蒋海燕). Foundry(铸造), 1998, 7: 4– 6.
- 9 Saha R L. AFS Transactions, 1990, 16: 253– 260.
- 10 Saha R L. Metallurgical Transactions B, 1990, 6: 559 – 566.

METAL-MOULD INTERACTIONS DURING CASTING OF TITANIUM IN ZIRCONIA SHELL MOULD

Jiang Haiyan, Li Bangsheng, Li Zhiqiang and An Geying

School of Materials Science and Engineering,

Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, P. R. China

ABSTRACT The metal-mould interactions during casting of titanium in zirconia shell mould has been studied by means of SEM, EPMA and XRD. The results showed that the interface reaction is based on the dilution of the ZrO_2 and the diffusion of Zr and O in titanium matrix, and a new $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$ phase is formed in titanium investment casting surface; at the same time, Ti diffuses into the zirconia ceramic mould and forms another new compound $\text{Ca}_2\text{Zr}_5\text{Ti}_2\text{O}_{16}$. An interface reaction model was founded and it was pointed out that the metal-mould interaction can be weakened by lowering the pouring temperature.

Key words titanium zirconia shell mould interaction

(编辑 彭超群)