

离心熔模精铸 TiAl 合金与 ZrO₂ 型壳的界面反应

陈艳飞, 陈玉勇, 田 竟, 肖树龙, 徐丽娟

(哈尔滨工业大学 材料科学与工程学院, 哈尔滨 150001)

摘 要: 选用 CaO 增强的 ZrO₂ 作为 TiAl 熔模精密铸造用陶瓷型壳的面层材料, 通过 OM、SEM、EDS 和 XRD 对 TiAl 合金界面反应处进行形貌分析和元素线扫描分析, 研究离心熔模铸造 TiAl 合金与 ZrO₂ 型壳的界面反应。结果表明: 在较低的转速(200 r/min)条件下, ZrO₂ 陶瓷与 TiAl 合金的反应层厚度较小, 大约为 5 μm; 而在较高的转速(400 r/min)情况下, ZrO₂ 陶瓷与 TiAl 合金的反应层厚度约为 20 μm, 界面有轻微粘砂。

关键词: TiAl 合金; 离心熔模铸造; ZrO₂ 型壳; 界面反应

中图分类号: TF 804.3

文献标志码: A

Interfacial reactions between TiAl alloys and ZrO₂ mould under centrifugal investment casting conditions

CHEN Yan-fei, CHEN Yu-yong, TIAN Jing, XIAO Shu-long, XU Li-juan

(School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

Abstract: ZrO₂ (CaO stabilized) was chosen as the face coat materials for the investment casting of TiAl alloys. The interfacial reaction between TiAl alloys and ZrO₂ ceramic mould under centrifugal investment casting conditions was analyzed through morphological analysis and elemental lines scanning by OM, SEM, EDS and XRD. The results demonstrate that the thickness of reaction layer is relatively small of about 5 μm at low rotational speed of 200 r/min. When the rotational speed increases to 400 r/min, the thickness of reaction layer is estimated to be about 20 μm and the surface exhibits slight metal penetration defect.

Key words: TiAl alloys; centrifugal investment casting; ZrO₂ mould; interfacial reaction

TiAl 合金具有较高的比强度和比模量以及良好的高温抗蠕变和抗氧化能力, 是一种极具应用前景的轻质耐高温结构材料, 有望用于航空、航天领域的飞机发动机涡轮叶片及汽车工业排气阀和涡轮增压器等部件的制作^[1-9], 大大降低发动机噪音, 提高利用率, 节省燃油, 减少废气排放量, 引起世界各国足够重视^[10-12]。但由于 TiAl 合金室温塑性低、成形性差, 所以, 采用熔模精密铸造技术是制作 TiAl 合金构件最可行的方法之一。与其它方法相比, 熔模精密铸造可以一次制备形状复杂、薄壁的零件, 并且铸件具有较高的尺寸精度和较低的表面粗糙度, 成本较低, 适于批量生产。

近年来, 采用熔模精密铸造方法制备形状复杂的 TiAl 合金铸件日益受到科研工作者和工程化应用的重视^[13-19]。熔融状态下 TiAl 合金具有较高的化学活性, 几乎与所有的耐火材料发生化学反应, 导致合金氧含量增大, 恶化铸件的内在和外观质量, 影响铸件尺寸精度, 严重时甚至造成铸件的报废。钛合金熔模精密铸造的发展历史, 从某种程度上说就是型壳的发展历史^[20]。可以说, 型壳的制备是整个 TiAl 合金熔模铸造工艺的最大难点, 在制壳工艺已相对成熟的情况下, 选用合适的面层和临面层涂料显得尤为重要。

国内外学者就氧化物陶瓷型壳面层和临面层材料如: CaO、ZrO₂、Y₂O₃ 和 ThO₂ 等进行过细致的研

究^[18, 21-25]。

ZrO₂ 是一种较为稳定的氧化物, 具有较高的熔点 (2 715 °C), 耐火度也高达 2 500 °C, 具有良好的化学稳定性和较小的比热容和导热系数, 并且与钛液的润湿性能较差, 是 TiAl 合金熔模精铸用型壳的主要耐火材料。

考虑到 TiAl 合金熔模精铸的特点, 在施加离心力的作用下, 可以获得薄截面型腔的精细轮廓。另外, 可在型壳中形成抛物线型液态金属自由面, 提高金属的利用率。

基于此, 本文作者将研究 TiAl 合金与 ZrO₂ 陶瓷型壳面层材料的界面反应, 讨论以二醋酸锆作粘结剂, ZrO₂ 作型壳材料, 采用 SEM、XRD 等分析方法, 分析熔模精铸件表面的成分组成、TiAl 合金与 ZrO₂ 型壳材料的界面反应情况, 合理选择适于该合金的型壳材料, 从而制备优质的 TiAl 合金铸件具有重要的理论意义和实际工程应用背景。

1 实验

实验用合金名义成分为 Ti-47Al (摩尔分数, %), 采用 ISM 熔炼 TiAl 合金铸锭, 用电火花线切割切取

试样, 在 Linn 铸钛机上进行离心熔模浇注, 离心铸钛机结构示意图如图 1 所示。整个熔炼和浇注过程采用抽真空后充氩气保护气氛。选用的陶瓷型壳面层材料是 CaO 稳定的 ZrO₂, 其制备工艺如表 1 所列, 制得的型壳及显微形貌如图 2 所示。线切割离心浇注后的 TiAl 合金试样后, 用 Olympus 金相显微镜和 QUANTA-200 扫描电镜观察试样界面组织变化和界面反应情况。

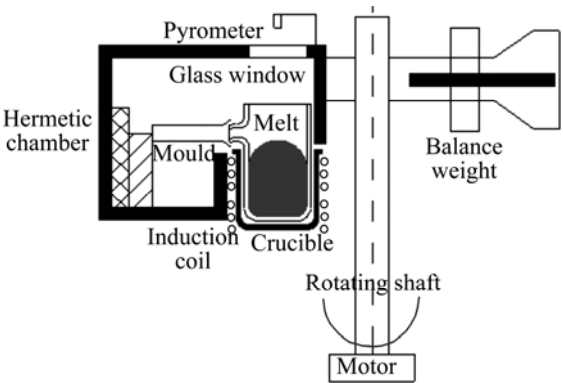


图 1 离心铸钛机结构示意图

Fig.1 Schematic diagram of titanium centrifugal casting machine

表 1 ZrO₂ 陶瓷型壳的制备工艺

Table 1 Fabrication technology of ZrO₂ ceramic mould

Coating	Slurry		Stucco	Dip time/s	Drain time/s	Dry time/h
	Type	Material				
1	Primary	25%, zirconium diacetate, fine powder with size of less than 47 μm, minor antifoam and wetting agent	ZrO ₂ powder, 140-165 μm	20	40	24
2-6	Secondary	45%, silica sol, with size of less than 47 μm, aluminous soil	Aluminous soil, 198-230 μm	20	40	8
7	Secondary	45%, silica sol, with size of less than 47 μm, aluminous soil	-	20	40	24

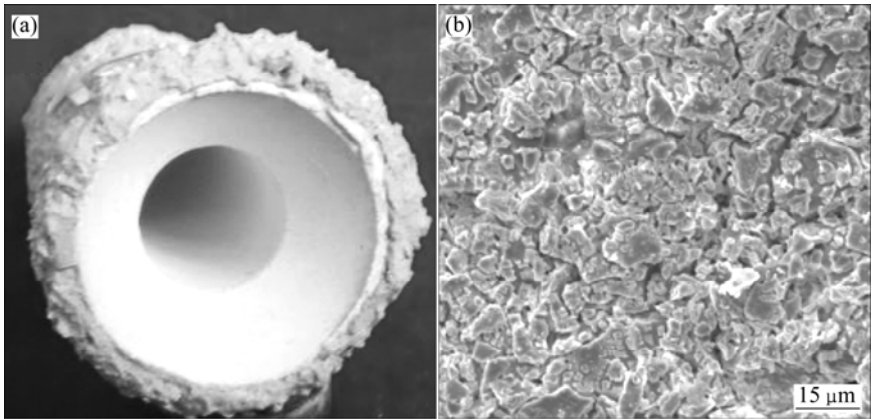


图 2 TiAl 合金离心浇注用 ZrO₂ 陶瓷型壳照片及内表面的显微形貌

Fig.2 Photo of ZrO₂ ceramic mould (a) and microstructure of inner face (b) used for centrifugal investment casting of TiAl alloy

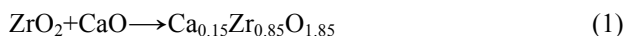
2 结果与讨论

2.1 型壳形貌

图 2 所示为采用表 1 所示的制备工艺制得的 ZrO_2 陶瓷型壳照片及内表面的显微形貌。由图可知, 型壳轮廓清晰, 内表面光洁、平整, 无明显裂纹和孔洞, 这就保证了离心浇注时型壳能经受住 TiAl 合金熔体的冲刷, 从而制备出表面质量良好的 TiAl 合金铸件。

2.2 浇注前及浇注后型壳内表面的相组成

图 3 所示为浇注前后 ZrO_2 陶瓷型壳内表面的 XRD 谱。从图 3(a)可以看出, 型壳经过制备焙烧后, ZrO_2 陶瓷型壳内表面全部为 $\text{Ca}_{0.15}\text{Zr}_{0.85}\text{O}_{1.85}$ 相。 $\text{Ca}_{0.15}\text{Zr}_{0.85}\text{O}_{1.85}$ 相是在型壳焙烧过程中形成的^[26],



从图 3(b)可以看出, ZrO_2 陶瓷型壳经过浇注 TiAl

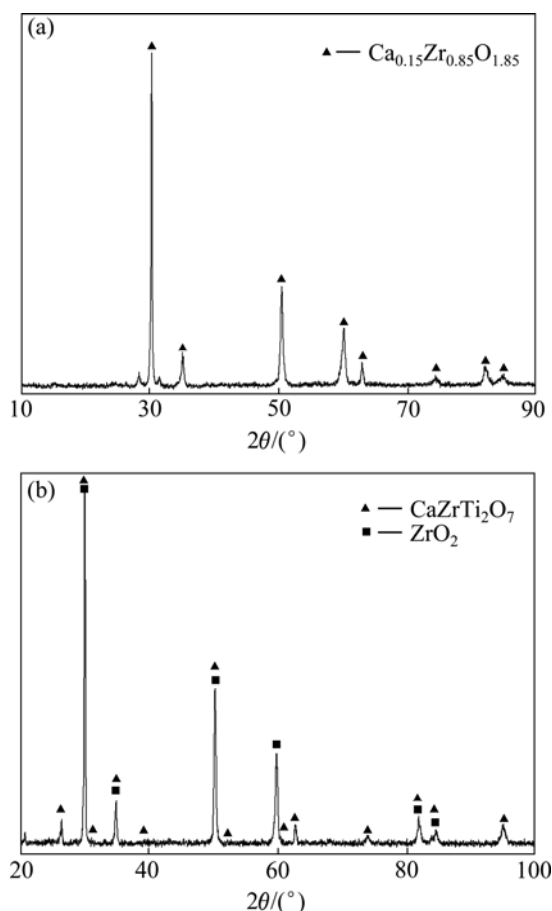
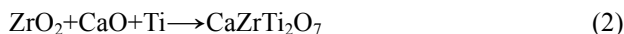


图 3 浇注前及浇注后型壳内表面的 XRD 谱

Fig.3 XRD patterns of ZrO_2 mould before(a) and after(b) pouring

合金后, 型壳内产物主要为 $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$ 和 ZrO_2 , 其中 $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$ 具有较高的热力学稳定性^[27]。



2.4 离心浇注 TiAl 合金与 ZrO_2 陶瓷型壳的界面反应

图 4 所示为 TiAl 合金与 ZrO_2 陶瓷型壳界面反应层的金相照片。由图 4 可以看出, 在转速为 200 r/min 条件下, TiAl 合金界面处有少量粘砂, 界面较平直, 反应层的厚度较小, 即污染层的深度很小。而在 400 r/min 的离心浇注下, 界面粘砂较严重, 厚度几乎是前者的两倍, 且呈明显的锯齿状。可以看出, 虽然材料自身的耐火度没有改变, 但是随着离心力的增加, 铸件的污染层会进一步增大。 ZrO_2 型壳材料在高温下溶解而产生二者元素间的相互扩散。

在离心铸造条件下, 铸件处于一个旋转的体系中, 铸件上所有的点在受到重力作用的同时, 还受到离心力的作用。同时, 由于熔体相对于旋转中心有径向流动。根据运动合成的原理, 熔体还受到柯氏力的作用。由于合金液的冲刷作用, 型壳表面可能会有少量的微粒脱落, 因此也加剧了界面反应。

图 5 所示为界面反应处的元素线扫描分析结果。从图 5(a)可以看出, O、Zr 和 Ca 元素在界面处大约有

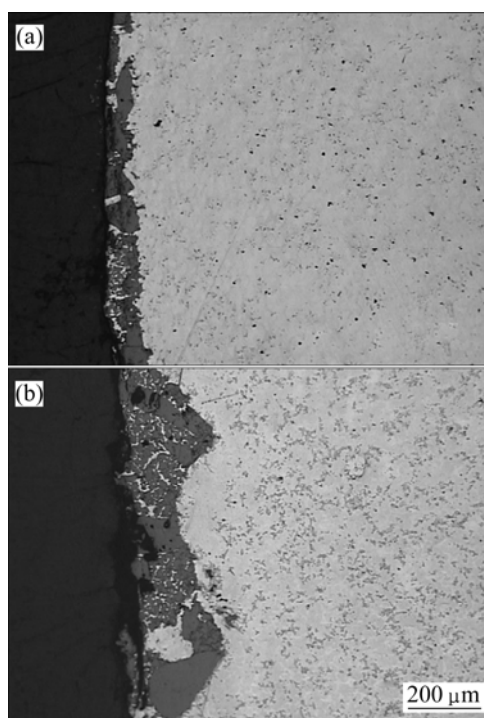


图 4 不同离心转速下 TiAl 合金与 ZrO_2 陶瓷型壳界面反应的金相组织

Fig.4 Optical microstructures of interfacial reactions between TiAl alloys and ZrO_2 ceramic mould under different rotational speeds: (a) 200 r/min; (b) 400 r/min

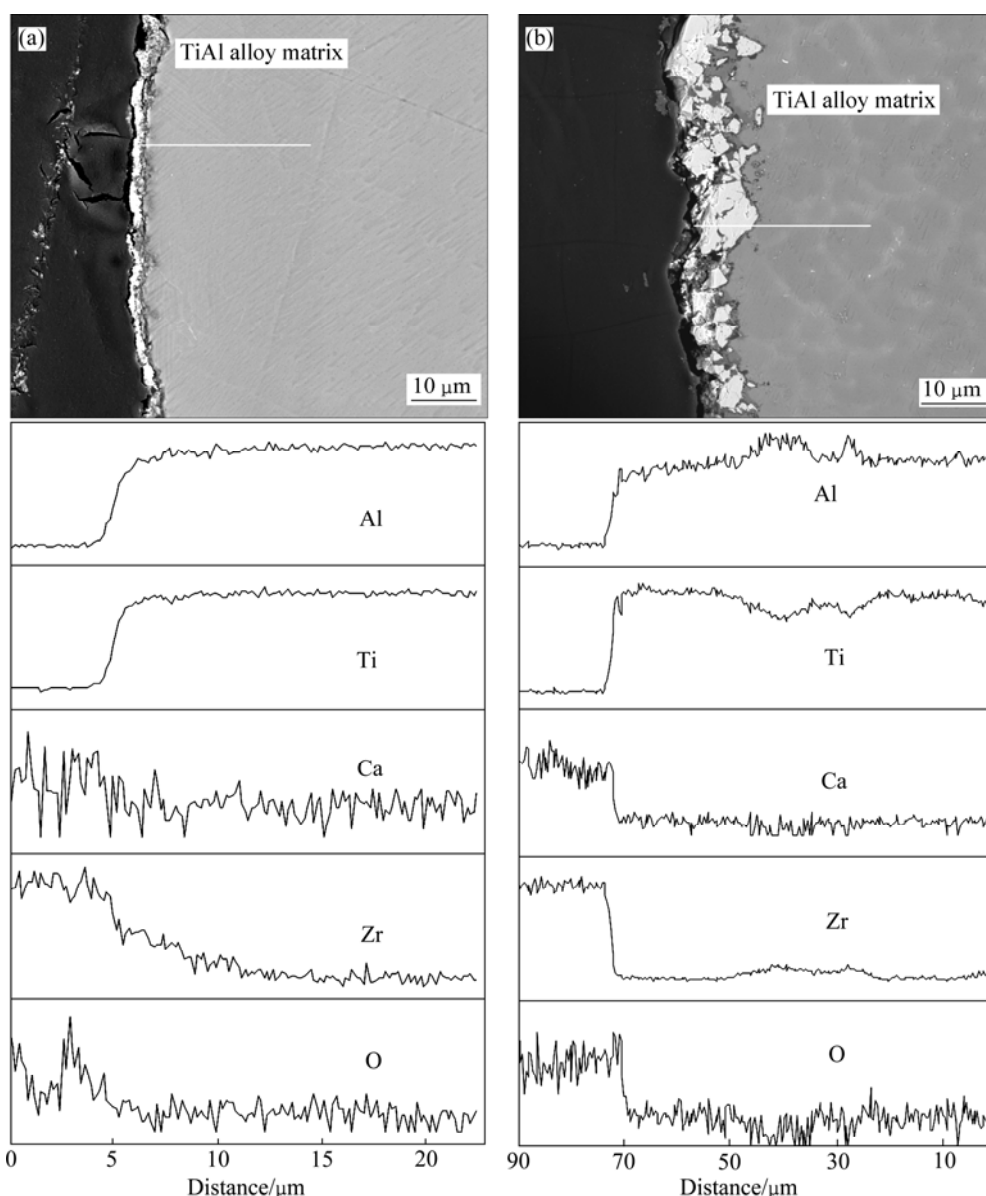


图 5 不同转速浇注下 TiAl 合金与 ZrO_2 陶瓷型壳的界面反应线扫描分析

Fig.5 Line scanning on interfacial reactions between TiAl alloys and ZrO_2 ceramic mould at different rotational speed: (a) 200 r/min; (b) 400 r/min

$5\text{ }\mu\text{m}$ 的扩散层。这与钛合金浇注的界面层厚度相比较小^[28-29]。这可以归因于如下因素：一方面，TiAl 合金引入了大量的 Al 元素，降低了钛合金熔体的活性；另一方面，铸钛机浇注的小尺寸试样，冷却较快，且在较低的离心转速(200 r/min)下，TiAl 合金的表面反应层较小。当离心转速增大至 400 r/min 时(见图 5(b))，O、Zr 和 Ca 元素的扩散层厚度增大至 $20\text{ }\mu\text{m}$ 。这是由于在浓度梯度的驱动下，O、Zr 和 Ca 等元素向基体扩散，形成含有 O、Zr 和 Ca 等元素的固溶体扩散层。在较大离心力的剧烈冲刷作用下，少量的 ZrO_2 陶瓷颗粒被 TiAl 合金熔体冲刷裹挟在其中，在 TiAl 合金铸件表层形成弥散分布的氧化物夹杂质点，从而恶化

TiAl 合金铸件的力学性能，因此应在实际生产中设法避免^[30]。

3 结论

- 1) 制备的 TiAl 合金熔模精铸用 ZrO_2 陶瓷型壳轮廓清晰，内表面光洁、平整，无明显的裂纹和孔洞。
- 2) ZrO_2 陶瓷型壳经过焙烧， ZrO_2 陶瓷型壳内表面全部为 $\text{Ca}_{0.15}\text{Zr}_{0.85}\text{O}_{1.85}$ 相，浇注 TiAl 合金后，型壳内产物主要为 $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$ 和 ZrO_2 。
- 3) 在 200 r/min 转速条件下，TiAl 合金铸件的表

面污染层厚约 5 μm , 无明显氧化物颗粒夹杂。而在 400 r/min 转速条件下, O、Zr 和 Ca 元素的扩散层厚度增大至 20 μm , 且在界面处存在 ZrO_2 陶瓷颗粒弥散分布。

REFERENCES

- [1] TETSUI T. Development of a TiAl turbocharger for passenger vehicles[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2002, 329/331: 582–588.
- [2] KIM Y W. Intermetallic alloys based on gamma titanium aluminide[J]. *JOM*, 1989, 41(7): 24–30.
- [3] LORIA E A. Gamma titanium aluminides as prospective structural materials[J]. *Intermetallics*, 2000, 8(9/11): 1339–1345.
- [4] LORIA E A. Quo vadis gamma titanium aluminide[J]. *Intermetallics*, 2001, 9(12): 997–1001.
- [5] NODA T. Application of cast gamma TiAl for automobiles[J]. *Intermetallics*, 1998, 6(7/8): 709–713.
- [6] WU X. Review of alloy and process development of TiAl alloys[J]. *Intermetallics*, 2006, 14(10/11): 1114–1122.
- [7] TETSUI T. Application of TiAl in a turbocharger for passenger vehicles[J]. *Advanced Engineering Materials*, 2001, 3(5): 307–310.
- [8] JOVANOVIĆ M T, DIMČIĆ B, BOBIĆ I, ZEC S, MAKSIMOVIĆ V. Microstructure and mechanical properties of precision cast TiAl turbocharger wheel[J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2005, 167(1): 14–21.
- [9] BLUM M, JARCZYK G, SCHOLZ H, PLEIER S, BUSSE P, LAUDENBERG H-J, SEGTRUP K, SIMON R. Prototype plant for the economical mass production of TiAl-valves[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2002, 329/331: 616–620.
- [10] JARVIS D J, VOSS D. IMPRESS integrated project—An overview paper[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2005, 413/414: 583–591.
- [11] HEPPENER M, MINSTER O, JARVIS D J. First results of ESA's IMPRESS project[J]. *Acta Astronautica*, 2008, 63(1/4): 20–23.
- [12] EGRY I, BROOKS R, HOLLAND-MORITZ D, NOVAKOVIC R, MATSU-SHITA T, RICCI E, SEETHARA-MAN S, WUNDERLICH R, JARVIS D. Thermo-physical properties of γ -titanium aluminide: The European IMPRESS project[J]. *International Journal of Thermo-physics*, 2007, 28(3): 1026–1036.
- [13] SUNG S Y, KIM Y J. Economic net-shape forming of TiAl alloys for automotive parts[J]. *Intermetallics*, 2006, 14(10/11): 1163–1167.
- [14] NAN H, HUANG D, LI Z X, J.Q. Z. Research on investment casting of TiAl alloy agitator treated by HIP and HT[J]. *China Foundry*, 2007, 4(2): 112–115.
- [15] HARDING R. Recent developments in the induction skull melting and investment casting of titanium aluminides[J]. *Kovove materialy*, 2004, 42(4): 225–241.
- [16] CHEN Y Y, XIAO S L, KONG F T, WANG X. Microstructure and interface reaction of investment casting TiAl alloys[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2006, 16: S1910–S1914.
- [17] LARSEN J D E. Status of investment cast gamma titanium aluminides in the USA[J]. *Materials Science and Engineering A*, 1996, 213(1/2): 128–133.
- [18] KUANG J P, HARDING R A, CAMPBELL J. Examination of defects in gamma titanium aluminide investment castings[J]. *International Journal of Cast Metals Research*, 2000, 13(3): 125–134.
- [19] BARBOSA J, PUGA H, RIBEIRO C S, TEODORO O, MONTEIRO A C. Characterisation of metal/mould interface on investment casting of gamma-TiAl[J]. *International Journal of Cast Metals Research*, 2006, 19(6): 331–338.
- [20] 李 飞, 王 飞, 陈 光, 万柏方, 戴炎麟, 陆 敏. 熔模精密铸造 TiAl 基金属间化合物研究进展[J]. *中国材料进展*, 2010(2): 24–30.
LI Fei, WANG Fei, CHEN Guang, WAN Bo-fang, DAI Yan-lin, LU Min. Review of the investment casting of TiAl based intermetallic alloys[J]. *Materials China*, 2010(2): 24–30.
- [21] JIA Q, CUI Y, YANG R. A study of two refractories as mould materials for investment casting TiAl based alloys[J]. *Journal of Materials Science*, 2006, 41(10): 3045–3049.
- [22] YANG R, CUI Y Y, DONG L M, JIA Q. Alloy development and shell mould casting of gamma TiAl[J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2003, 135(2/3): 179–188.
- [23] BARBOSA J, RIBEIRO C S, MONTEIRO A C. Influence of superheating on casting of gamma-TiAl[J]. *Intermetallics*, 2007, 15(7): 945–955.
- [24] GOMES F, BARBOSA J, RIBEIRO C S. Induction melting of gamma-TiAl in CaO crucibles[J]. *Intermetallics*, 2008, 16(11/12): 1292–1297.
- [25] SAHA R L, NANDY T K, MISRA R D K, JACOB K T. On the evaluation of stability of rare earth oxides as face coats for investment casting of titanium[J]. *Metallurgical Transactions B*, 1990, 21(3): 559–566.
- [26] MALGHE Y S, DHARWADKAR S R. $\text{Ca}_{0.15}\text{Zr}_{0.85}\text{O}_{1.85}$ powder from oxalate precursor: Microwave aided synthesis and thermal characterization[J]. *Thermo-chimica Acta*, 2008, 476(1/2): 66–68.
- [27] P M L P, GEISLER T, KONINGS R J M. High-temperature heat capacity of zirconolite ($\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$)[J]. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 2006, 38(8): 1013–1016.
- [28] SUNG S, KIM Y. Alpha-case formation mechanism on titanium investment castings[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2005, 405(1/2): 173–177.
- [29] BOETTINGER W, WILLIAMS M, CORIELL S, KATTNER U, MUELLER B. Alpha case thickness modeling in investment castings[J]. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2000, 31(6): 1419–1427.
- [30] TEODORO O M N D, BARBOSA J, NAIA M D, MOUTINHO A M C. Effect of low level contamination on TiAl alloys studied by SIMS[J]. *Applied Surface Science*, 2004, 231/232: 854–858.

(编辑 龙怀中)