

烧结温度对锆酸钙型壳与 TA15 钛合金界面反应研究

李昕祺*, 刘时兵, 张家硕, 王伟龙, 邱伟宸, 刘泊良, 李鸿举

(中国机械总院集团沈阳铸造研究所有限公司, 高端装备铸造技术全国重点实验室, 辽宁 沈阳 110022)

*通讯作者: 李昕祺, 男。E-mail: 2018300940@mail.nwpu.edu.cn

摘 要: 以 CaZrO_3 为耐火材料, 醋酸锆为粘结剂制备面层涂料, 通过不同烧结温度制备成不同精密铸造型壳并进行 TA15 钛合金浇铸。分析了浇铸得到的铸件界面组织, 研究了不同烧结温度 CaZrO_3 型壳与 TA15 钛合金之间的界面反应规律。结果表明, 当烧结温度高于 1100°C 后, 随着型壳烧结温度的提高, 型壳面层陶瓷化程度提高, 锆酸钙发生晶向改变, 导热性下降同时与 TA15 之间的界面反应增强, 最终导致表面组织粗大区增厚, 而且污染层也随之增厚。当烧结温度低于 1400°C 时, 元素扩散较弱, 而当烧结温度高于 1400°C 后, 元素扩散快速增强。

关键词: 钛合金; 精密铸造; 界面反应; CaZrO_3 ; 烧结温度

A Study on the Effect of Sintering Temperature on the Interfacial Reaction Between Calcium Zirconate Shells and TA15 Titanium Alloy

LI Xin-qi*, LIU Shi-bing, ZHANG Jia-shuo, WANG Wei-long, Qiu Wei-chen, LIU Bo-liang,

LI Hong-ju

(China Academy of Machinery Shenyang Research Institute of Foundry Co., Ltd, National Key Laboratory of Advanced Casting Technologies, Shenyang 110022, China)

Abstract: In this study, a face coat slurry was prepared using calcium zirconate (CaZrO_3) as the refractory material and zirconium acetate as the binder. Investment casting shells were fabricated at different sintering temperatures and subsequently used for casting TA15 titanium alloy. The interfacial microstructures between the castings and shells were analyzed to investigate the interfacial reaction behavior between the CaZrO_3 -based shells and TA15 alloy under varying sintering temperatures. The results show that when the sintering temperature exceeds 1100°C , the degree of ceramic consolidation of the shell surface increases with temperature. This is accompanied by a crystal orientation change in CaZrO_3 , leading to reduced thermal conductivity and enhanced interfacial reactions with TA15. Consequently, the thickness of the coarse-grained surface layer increases, and the contamination layer also becomes thicker. When the sintering temperature is below 1400°C , element diffusion remains relatively weak; however, once the temperature exceeds 1400°C , elemental diffusion significantly intensifies.

Keywords: Titanium Alloy; Investment Casting; Interfacial Reaction; CaZrO_3 ; Sintering Temperature

1 前言

钛合金零部件具有轻质、高强、耐高温、耐腐蚀等优异特性, 大量应用于航空航天航海等领域^[1-3]。而随着这些领域的发展, 也对钛合金零件提出了薄壁、复杂内腔等各种各样的难题。为了解决这些问题, 无加工余量、可成形复杂内腔结构的熔模精密铸造

已经成为钛合金的最主要的铸造成形工艺^[4]。

熔融钛合金具有极高的化学活性^[5,6], 在浇铸过程中极易与冶炼时使用的铸型发生反应, 对合金性能产生严重影响。在已有的熔炼条件下, 钛合金会和 SiO_2 、 MgO 等氧化物耐火材料发生化学反应, 对熔融钛合金造成严重污染。而 Y_2O_3 、 ZrO_2 和 CaO

等耐火材料则对钛熔体呈现出高热力学稳定性^[7], 反应相对较弱。Gui 等^[8]发现 Y_2O_3 在 TiAl 中的溶解度约为 0.06wt%-0.1wt% 之间, 污染层厚度仅为 10 μm , 是一种优秀的钛合金精密铸造面层材料, 但是其固有的易产生颗粒夹杂、成本高、抗热震性差等问题一直都限制着 Y_2O_3 型壳的使用。Lin 等^[9]研究 ZrO_2 面层型壳材料与 TC4 之间的界面反应, 发现 ZrO_2 会和熔融钛反应生成 α -Ti(Zr_3O), 污染铸件。而 CaO 容易水化, 难以运输与保存, 还会对合金成分产生影响^[10]。此外还有 AlN、Bn 以及石墨等非氧化物耐火材料也具有耐高温、抗热冲击以及高温化学惰性优异特性, 能够作为钛合金铸件冶炼的坩埚、铸型材料使用, 是目前熔钛用的重要发展方向^[11,12]。Kartavykh 等^[13]对 AlN 与熔融钛合金之间的反应进行了研究, 发现两者之间的界面反应层较薄, 仅为 6.4 μm , 对钛合金基本无污染, 但成本高、烧结后疏松多孔等缺陷限制了 AlN 使用。张生庭^[11]等对 BN/AlN 混合耐火材料与 TiAl 之间的界面反应进行了研究, 发现 TiAl 表面的界面反应层仅为 9.5 μm , 但是二者之间的润湿性较差难以完成面层涂挂。此外, 国内外学者在单体耐火材料的基础上, 通过掺杂改性、表面涂层等手段发展了种类众多的复合耐火材料, 其中以吉布斯自由能较低的 CaO、 Y_2O_3 、BaZrO₃ 等为主要复合材料^[14-16]。

CaZrO₃(锆酸钙)是由 CaO 和 ZrO_2 经过固相反应所生成的具有极高热稳定性的耐火材料, 其熔点高达 2200℃ 以上, 并且和熔融钛具有较高的反应惰性, 是一种很有潜力的钛合金熔模铸造耐火材料。根据 Ellingham 图中 CaZrO₃ 的低自由能, 可以发现, CaZrO₃ 是一种很有潜力的钛合金熔模铸造耐火材料, 和熔融钛具有极高的反应惰性, 与钛铸件之间的反应可以忽略不计^[18], 而且其造价低廉, 能够有效节约生产成本^[18,19]。目前, 李重河等^[21,22]使用 CaZrO₃ 作为坩埚进行 Ti-Al 合金冶炼, 发现在铸件表面存在 30.94 μm 的污染层, 反应层呈现出“三明治”形状, 耐火材料与金属熔体之间没有明显的元素扩散。

基于 CaZrO₃ 的高温化学惰性、高耐热性以及其低廉的成本, 现有的研究多集中于 CaZrO₃ 坩埚使用, 而以 CaZrO₃ 作为型壳面层耐火材料, 通过不通烧结温度制备型壳浇铸钛合金界面的微观形貌、化学成分、物相组成研究较少。通过 X 射线衍射仪 (XRD)、扫描电子显微镜 (SEM)、能谱仪 (EDS) 等手段, 分析钛合金界面的反应情况, 揭示 CaZrO₃

型壳烧结温度对 TA15 钛合金界面反应的影响, 为后续低成本 CaZrO₃ 型壳钛合金精密铸造研究提供理论支撑。

2 实验

实验中使用醋酸锆作为粘结剂, 325 目锆酸钙作为面层耐火材料, 以粉液比 1.75:1 制备面层涂料, 涂挂后撒 100 目锆酸钙砂。背层使用 280 目铝矾土作为耐火材料, 醋酸锆为粘结剂以 2:1 制备背层涂料, 背层撒砂则依次采用 100 目、60 目和 30 目铝矾土粗砂。脱蜡后型壳后分别以 1000℃、1100℃、1200℃、1300℃、1400℃ 和 1500℃ 进行焙烧。

1) 使用 80kg 自耗凝壳电弧炉在真空条件下浇铸 TA15 钛合金, 浇铸前对型壳进行预热, 浇铸充型时采用离心工艺, 离心转速为 200r/min, 保证铸件充型性良好, 浇铸后分别在四种不同面层的铸件表面切取试样, 取样编号依次为 A0 (1000℃)、A1 (1100℃)、A2 (1200℃)、A3 (1300℃)、A4 (1400℃) 和 A5 (1500℃)。

2) 采用 ZEISS Axio Vert.AI 型倒置万能材料显微镜进行试样的微观形貌观察, 在打磨、抛光后使用体积分数 5% HNO_3 +3% HF +92% H_2O 的腐蚀液对试样进行腐蚀。采用 ZEISS EVO/MA25 型扫描电子显微镜对试样的表层形貌进行观察, 同时采用附带的牛津 EDS 对铸件表层进行线扫描分析。

3) 采用日本理学 Smart Lab 型 X 射线衍射仪分析铸件表层物相, 具体参数为: 铜靶, 石墨单色滤波, 功率 9kw, 加速电压 45kv, 加速电流 200mA, 衍射范围 20°~90°, 步长 5°/min, 试样分析前经过超声波清洗。

4) 采用热分析仪对型壳面层材料进行 DSC 与 TG 分析, 将锆酸钙与醋酸锆按照 1.75:1 制备成涂料, 经干燥后制备成 DSC 试样, 在 900℃ 前升温速度为 50℃/min, 900-1500℃ 升温速度为 10℃/min, 热分析环境为大气下。

3 试验结果及分析

经过不同焙烧温度型壳浇铸试样金相如图 1 所示。铸件的组织结构为层片状魏氏体组织, 但是在表层区域存在明显的组织分界, 过渡区内组织为等轴柱状晶组织, 相较于内部明显粗大。可以发现, 随着烧结温度提高, 表面组织过渡区增厚, 依次为 140 μm 、240 μm 、330 μm ; 同时柱状晶组织相对于内部组织变得更加粗大, 柱状晶晶粒宽度依次增大, 但各组表层组织与内部组织均差异较小。

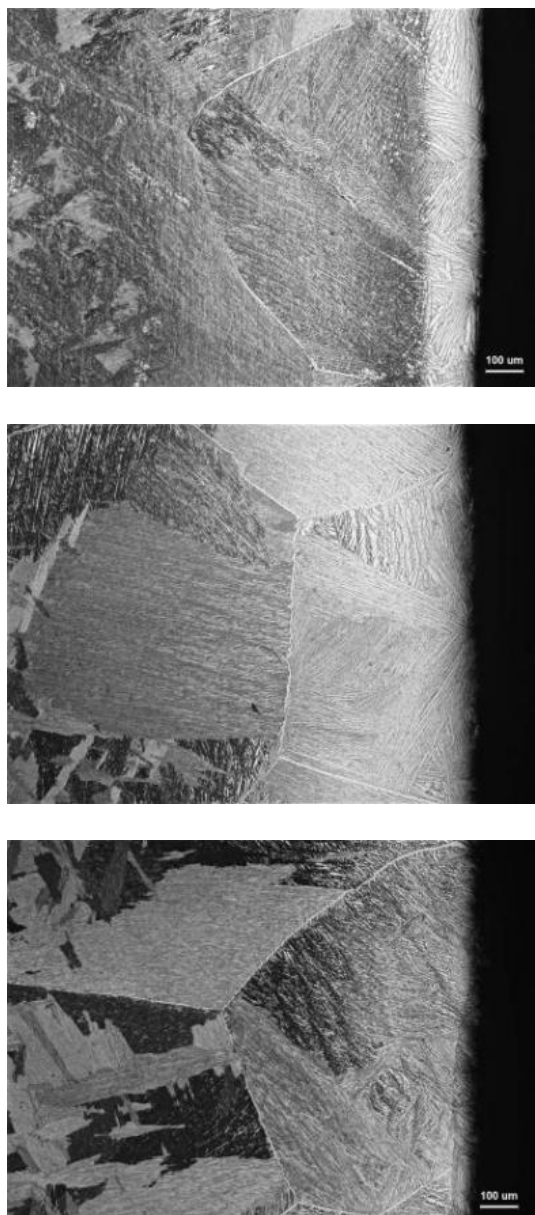


图 1 不同焙烧温度型壳浇铸试样金相组织：(a) 1000℃、(b) 1100℃、(c) 1200℃

由于在浇铸过程中熔融钛与型壳接触过程中的激冷效应以及后续钛液对其的热效应，会在铸件表面出现一个组织相对粗大的组织过渡区，同时又由于边缘存在大量的优质型核，在熔融钛凝固过程中晶粒多以这些型核为起点沿温度梯度方向生长，最终形成柱状晶组织。烧结温度会对型壳面层的成分和组织形貌产生影响，随着烧结温度升高，型壳面层组织陶瓷化反应更加彻底，所以更加平滑，优质型核点数量减少，进而导致铸件表面在浇铸过程中柱状晶组织粗大且数量相对较少。同时随着烧结温度提高型壳的致密性提高，所以导热性下降，铸件表面所受到的热效应增强，因此试样表层的组织粗

大区增厚。

不同焙烧温度型壳浇铸试样 SEM 与 EDS 如图 2 所示，可以看到 A0 边缘反应层较厚，达到了 160μm，O 在边缘 90μm 内扩散较为严重，而 Zr 则是在 115μm 内也出现富集点。A1 中存在 15μm 反应层，O 在 150μm 内出现多出富集，而 Zr 在 90μm 内含量略高于基体。A2 中存在 40μm 反应层，O 在表层 70μm 内无变化，但是在 70-130μm 内出现富集，Zr 在整个扫描区域内无明显起伏。

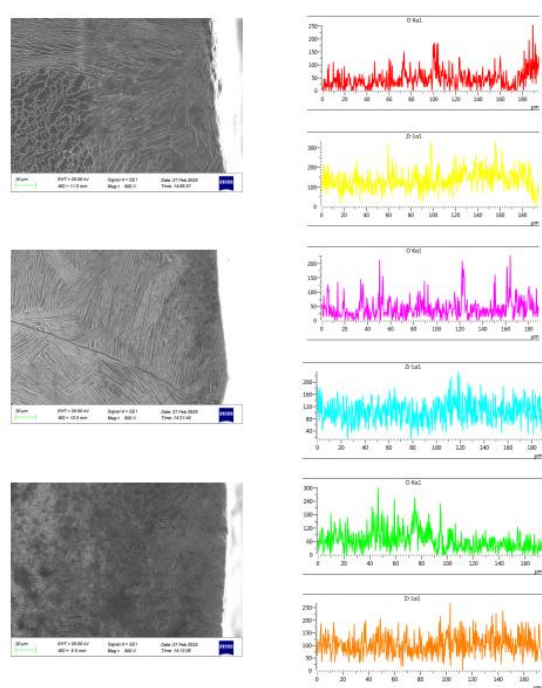


图 2 不同焙烧温度型壳浇铸试样 SEM 与 EDS：(a) 1000℃、(b) 1100℃、(c) 1200℃

这一现象的产生主要受到焙烧温度对型壳陶瓷化程度、氧化物稳定性及界面反应活性的影响。 CaZrO_3 陶瓷化温度在 1400℃-1500℃。当温度低于 1200℃时锆酸钙进入陶瓷化初级阶段，此时 CaZrO_3 发生较多固相变化，致密度较低，形成的组织较为稳定，组织多以大颗粒形式存在，所以此时形成的型壳面层元素难以发生扩散，与熔融钛之间的界面反应较弱。

可以发现，经过 1100℃焙烧的锆酸钙型壳所浇铸出的 TA15 能够获得最佳界面反应，为了探究其中原因，对型壳面层试样进行 DSC 和 TG 分析。如图 3 所示。可以发现，在焙烧过程中，600℃出现放热峰，此时为醋酸锆分解生成 ZrO_2 ，1000-1500℃范围内共出现三个陶瓷化吸热峰，第一个陶瓷化吸热峰出现在 1069℃。

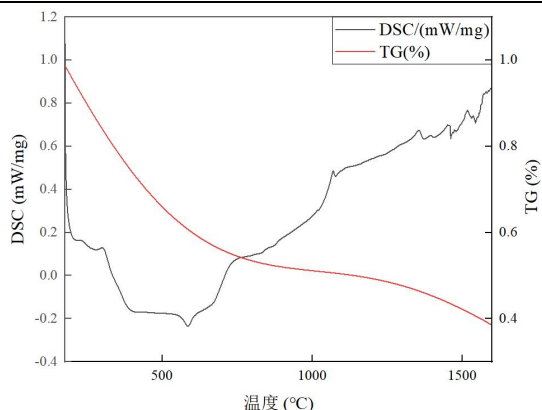


图 3 锆酸钙与醋酸锆混合 DSC 与 TG 曲线

所以在烧结温度为 1000℃时, 锆酸钙-氧化锆型壳陶瓷化进程并未开始, 此时型壳面层致密性较差, 而且强度较低, 内部组织稳定性较差, 晶格能较低, 易于发生元素剥离和扩散, 导致 A0 试样表面 O 和 Zr 均扩散较深, 且反应层较厚。而当烧结温度为 1100℃时, 锆酸钙-氧化锆型壳完成了初步陶瓷化, 晶粒快速生长, 型壳面层致密性突增, 所以表层组织粗大区厚度也大幅度提高, 此时组织较为稳定, 氧化锆由单斜相向四方相转变, 锆酸钙以正交相为主, 晶格能提高, 具有较好的组织稳定性, 难以发生剥离或元素扩散。

4 结果或结论

锆酸钙作为钛合金精密铸造耐火材料进行 TA15 钛合金浇铸, 具有较高的熔点和高温稳定性, 虽然其在陶瓷化后稳定性大幅提高, 但是并非陶瓷化程度越高越有利于界面反应。因为高温下锆酸钙不仅发生了陶瓷化反应, 同时也发生了晶型的转变, 转变后的晶型长大反而加剧了 Zr 和 O 在铸件中的扩散与反应。

1. 随着锆酸钙型壳烧结温度的提高, TA15 表面的组织粗大区随烧结温度升高而变厚, 依次为 140μm、240μm、330μm; 且组织粗大区内的晶粒直径也随之增大。

2. 随着锆酸钙型壳烧结温度的提高, TA15 表面的反应层先变薄后增厚, 当烧结温度为 1100℃时, 试样表面污染层最薄, Zr 和 O 在试样中的扩散最弱, 扩散范围最窄。

3. 锆酸钙-醋酸锆型壳最佳烧结温度在 1000-1100℃之间, 即进行了初步陶瓷化时最好, 此时浇铸的试样表层组织粗大区最薄, 且污染层也最薄, 元素扩散范围最窄。

参考文献:

- [1] 赵永庆, 陈永楠, 张学敏, 等. 钛合金相变及热处理[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2012.
- [2] C. 莱茵斯, M. 皮特尔斯, 陈振华, 等. 钛与钛合金[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- [3] Zhao Q Y, Sun Q Y, Xin S W, et al. High-strength titanium alloys for aerospace engineering applications: A review on melting-forging process[J]. Materials Science & Engineering A, 2022, 845.
- [4] 常辉, 董月成, 淡振华, 等. 我国海洋工程用钛合金现状和发展趋势[J]. 中国材料进展, 2020, 39(Z1): 585-590.
- [5] Lutjering G, Williams J C. Titanium[M]. Berlin: Springer, 2007: 1 - 2.
- [6] Kroll W. The production of ductile titanium[J]. Trans Electrochem Soc, 1940, 78(1): 35 - 47.
- [7] 张有为, 韩鹏江, 包春玲, 等. 型壳界面反应对铸造 Ti-48Al-2Cr-2Nb 合金表面形貌的影响[J]. 特种铸造, 2022, 7(71): 893-897.
- [8] Cui Renjie, Gao Ming, Zhang Hu, et al. Interactions between TiAl alloys and yttria refractory material in casting process[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2010, 210(9): 1190-1196.
- [9] Lin K F, Lin C C. Interfacial reactions between Ti6Al4V alloy and zirconia mold during casting[J]. J Mater Sci, 1999, 34(23): 5899 - 5906.
- [10] 张喜燕, 赵永庆, 白晨光. 钛合金及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 21 - 24.
- [11] 张生庭, 张卫文, 李宁, 等. BN 对 AlN 耐火材料烧结性能及抗钛熔体侵蚀性能的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2023, 52(08): 2919-2925.
- [12] Szkliniarz W, Szkliniarz A. Microstructure and Properties of TiAl-Based Alloys Melted in Graphite Crucible[J]. Metals. 2021, 11(4), 669.
- [13] A.V. Kartavykh, V.V. Tcherdyntsev, J. Zollinger. TiAl - Nb melt interaction with AlN refractory crucibles[J]. Materials Chemistry and Physics, 2009, 116(1): 300-304.
- [14] C. Yuan, X. Cheng, G.S. Holt, et al. Investment casting of Ti-46Al-8Nb-1B alloy using moulds with CaO-stabilized zirconia face coat at various mould pre-heat temperatures[J]. Ceramics International, 2015, 41(3): 4129-4139.
- [15] 张胤, 冯齐胜, 陈光耀, 等. BaZrO₃/Y₂O₃ 复合耐火材料制备及其与 TiAl 合金界面反应研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2021, 50(03): 988-994.



- [16] Tetsui T, Kobayashi T, Mori T, et al. Evaluation of yttria applicability as a crucible for induction melting of TiAl alloy[J]. Mater Trans, 2010, 51(9): 1656-1662.
- [17] Kim M G, Kim S K, Kim, Y J. Effect mold material binder on metal-mold interfacial reaction for investment casting of Titanium alloys[J]. Mater Trans, 2002, 43(4): 745-750.
- [18] 郭树军, 董雪平, 廖春雷. 钛合金市场及钛合金铸件营销策略探讨[J]. 中国市场, 2015(49): 18-20.
- [19] 张新, 刘鸿羽, 车昶, 等. 钛合金低成本成形技术研究进展[J]. 铸造, 2021, 70(10): 1141-1148.
- [20] 高永辉, 李重河, 国子明, 等. TiNi 合金熔炼的耐火材料研究[J]. 过程工程学报, 2010, 10(S1): 63-67.
- [21] 高永辉, 庞威, 李重河, 等. CaZrO₃ 耐火材料的制备及其与钛合金熔体的界面反应[J]. 硅酸盐学报, 2009, 37(12): 2007-2011.
- [22] 刘鸿羽, 柴皓, 姜延春, 等. ZTA15 大型钛合金熔模精密铸件界面反应研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2020, 49(3): 890-896.
- [23] 刘爱辉, 李邦盛, 隋艳伟, 等. 钛合金与铸型界面反应的研究进展[J]. 稀有金属材料与工程, 2012, 41(03): 554-558.