

BaZrO₃/Al₂O₃ 复合模壳与 Ti-46Al-8Nb 熔体界面反应机理

毛 露¹, 杨宇辰¹, 陈光耀^{1,2}, 段保华¹, 李海涛¹, 冯齐胜¹, 鲁雄刚^{1,2,3}, 李重河^{1,2}

(1. 上海大学材料科学与工程学院, 省部共建高品质特殊钢冶金与制备国家重点实验室, 上海市钢铁冶金新技术开发应用重点实验室, 上海 200072; 2. 上海市特种铸造工程技术研究中心, 上海 201605; 3. 上海电机学院材料学院, 上海 201306)

摘 要: 将 Ti-46Al-8Nb 合金置于 BaZrO₃/Al₂O₃ 复合模壳中, 在氩气气氛下, 于 1 650 °C 分别保温不同时间。通过使用光学显微镜、扫描电子显微镜、X 射线衍射仪及电感耦合等离子体发射光谱仪等分析了复合模壳与合金熔体接触后的界面形貌及合金中耐火材料元素的溶解量, 研究了模壳与熔体间界面反应。结果表明: 分别保温 30、60 min 和 120 min 后, 模壳面层受熔体侵蚀并持续发生溶解反应, 侵蚀层厚度分别为 1 510、2 476 μm 和 3 574 μm, 侵蚀机理符合扩散型溶解机制控制的动力学模型。合金中 O、Zr、Y 和 Si 含量及显微硬度均随保温时间增加而增加。凝固后合金表面形成附着层并有新相形成, 其物相为 BaAl₂O₄ 和 Y₄Al₂O₉, 合金基体生成(Ti, Zr)₅(Si, Al)₃ 和 Y₄Al₂O₉ 2 种夹杂物, 其含量随保温时间增加而增加。

关键词: 钛铝合金; 钡酸钡/氧化铝复合模壳; 反应机制; 夹杂物

中图分类号: TQ17 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)12-3314-09

网络出版时间: 2022-11-14



Interfacial Reaction Between BaZrO₃/Al₂O₃ Composite Mould and Ti-46Al-8Nb Melt

MAO Lu¹, YANG Yuchen¹, CHEN Guangyao^{1,2}, DUAN Baohua¹, LI Haitao¹, FENG Qisheng¹, LU Xionggang^{1,2,3}, LI Chonghe^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Advanced Special Steel & Shanghai Key Laboratory of Advanced Ferrometallurgy, School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200072, China; 2. Shanghai Special Casting Engineering Technology Research Center, Shanghai 201605, China; 3. School of Materials Science and Engineering, Shanghai Dianji University, Shanghai 201306, China)

Abstract: Ti-46Al-8Nb alloy was heated to 1 650 °C in a BaZrO₃/Al₂O₃ composite mould at different time. The microstructure and the dissolution of mould after contacting the alloy melt at different time were analyzed by optical microscopy, scanning electron microscopy, X-ray diffraction and inductively coupled plasma emission spectroscopy, respectively. The interfacial reaction between the alloy melt and the mould was investigated. The results show that the dissolution reaction of the mould in the alloy melt results in the different thicknesses of the erosion layer on the inner wall of the mould (*i.e.*, 1 510, 2 476 μm and 3 574 μm) after the alloy is held for 30, 60 min and 120 min, respectively. The erosion mechanism of the melt on the mould follows a dynamic model controlled by the diffusion dissolution. The dissolution of mould refractory results in the increase of the contents of O, Zr, Y, and Si elements in the alloy as the holding time increases, further leading to the increase of the microhardness of the alloy. After solidification, an adhesion layer is formed on the alloy surface. Meanwhile, BaAl₂O₄ and Y₄Al₂O₉ phases are formed in the erosion layer. Two typical inclusions, *i.e.*, (Ti, Zr)₅(Si, Al)₃ and Y₄Al₂O₉, are formed in the alloy, and their contents increase with the increase of holding time.

Keywords: titanium aluminum alloy; barium zirconate/alumina composite mould; interaction mechanism; inclusion

TiAl 基合金具有低密度、良好的高温强度和高温抗氧化性等特点, 其密度仅为 Ni 基高温合金的一半, 被认为是有望取代 Ni 基应用于下一代航空

发动机的高温合金^[1-2]。然而, TiAl 基合金固有的室温脆性和延展性不足限制其进一步推广应用。定向凝固技术可减少或消除合金横向晶界, 获得片层

收稿日期: 2022-07-05。 修订日期: 2022-08-02。

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(52104305); 上海市 2021 年度“科技创新行动计划”科技支撑碳达峰碳中和专项(21DZ1208900)。

第一作者: 毛 露(1995—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 陈光耀(1987—), 男, 博士, 讲师。

李重河(1962—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2022-07-05. Revised date: 2022-08-02.

First author: MAO Lu (1995—), male, Master candidate.

E-mail: maolu@shu.edu.cn

Correspondent author: CHEN Guangyao (1987—), male, Ph.D., Lecturer; LI Chonghe (1962—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: cgybless1@shu.edu.cn; chli@staff.shu.edu.cn

取向与生长方向平行的柱状晶,甚至是单晶,既可显著提高合金综合力学性能,又可进一步提高其使用温度^[3]。模壳法定向凝固技术不仅能控制 TiAl 基合金组织,又能实现复杂形状合金试样的制备,因而受到广泛关注^[4]。但 TiAl 基合金熔体具有极高化学活性,会与目前常用模壳耐火材料发生不同程度界面反应,污染合金熔体^[5]。因此,寻找高稳定性模壳耐火材料是实现定向凝固 TiAl 基合金单晶制备亟待解决的关键难题。

近年来,氧化物耐火材料因其较好的热力学稳定性、低成本和良好的工艺性能,倍受研究人员的关注。常见氧化物耐火材料有 ZrO₂、Al₂O₃、CaO 和 Y₂O₃ 等^[5-8]。研究表明:ZrO₂^[5]和 Al₂O₃^[6]耐火材料仍会与 TiAl 基合金熔体发生严重界面反应,污染合金;CaO 与 Y₂O₃ 耐火材料对钛合金熔体具有极高的热力学稳定性,但 CaO 的抗水化性差等问题限制其工业化应用^[7];Y₂O₃ 抗热震性较差,进入合金中形成夹杂,影响合金性能^[8]。

目前,钙钛矿结构 BaZrO₃ 因其高熔点(约 2 750 °C)和高热力学稳定性,已被引入到钛合金制备领域。Chen 等^[9]使用 25 kg 级 BaZrO₃ 坩埚开展了 Ti-46Al-8Nb 合金的中试制备研究,所得合金铸锭中氧含量低于同等条件下使用 CaO 和 Y₂O₃ 耐火材料制备的合金铸锭。Li 等^[10]以 BaZrO₃ 为模壳面层耐火材料,Al₂O₃ 为模壳背层耐火材料制备了 BaZrO₃/Al₂O₃ 复合模壳,并将其应用于 TiNi 和 Ti6Al4V 合金的精密铸造中,发现 BaZrO₃ 面层耐火材料能有效抵挡合金熔体的侵蚀,且模壳与合金间未见明显的元素扩散现象。随后, Li 等^[11]使用 BaZrO₃/Al₂O₃ 复合模壳开展 Ti-46Al-8Nb 合金定向凝固研究,获得呈现柱状晶组织的合金铸件。Li 等^[12]通过研究 BaZrO₃/Al₂O₃ 复合模壳面层级配工艺,在保证模壳具有良好抗热震性及足够强度的前提下,使面层致密度达较高水平。这一工艺与 Chen 等^[1]使用的工艺都将孔径尺寸控制在 5 μm 左右,因为这一尺寸的孔径有助于模壳释放热应力,减轻熔融合金热冲击造成的损伤,同时避免模壳强度低于临界值。后续定向凝固实验表明,在急剧变化的温度场中,模壳结构完整、无裂纹产生,同时获得了呈现近单晶结构的 Ti-46Al-8Nb 合金铸件^[12]。但上述研究仅通过使用 BaZrO₃/Al₂O₃ 复合模壳开展定向凝固 Ti-46Al-8Nb 合金铸件的制备研究;然而针对高温和长时间下复合模壳与 Ti-46Al-8Nb 合金熔体的界面反应规律及机理并未开展深入研究。

本研究选择 TiAl 基合金中具有代表性的 Ti-46Al-8Nb 合金(这一合金已被欧洲 IMPRESS 项目选为应用于航空发动机和固定式燃气轮机的低压涡轮叶片的潜在材料),通过控制 BaZrO₃/Al₂O₃ 复合模壳与合金熔体的接触温度和接触时间,分析模壳受侵蚀和合金熔体受污染的程度,研究两者间界面反应,阐述模壳与合金熔体间界面反应机理。

1 实验

1.1 样品制备

选用海绵钛[纯度(质量分数)≥99.97%]、铝块(纯度≥99.99%)及铝铌中间合金[Al-69.66Nb%(摩尔分数)]为原料,按 Ti-46Al-8Nb%名义化学成分配比后,经水冷铜坩埚反复熔炼 4 次,得到质量为 4 kg 及氧含量为 0.065%的合金母锭。将合金母锭切割出尺寸为 φ19 mm × 80 mm 的圆柱试样,去除表面氧化层,清洗和烘干后置于型腔尺寸为 φ20 mm × 100 mm 的 BaZrO₃/Al₂O₃ 复合模壳中(模壳面层由钎溶胶为粘结剂的 BaZrO₃ 耐火材料、背层由硅溶胶为黏结剂的 Al₂O₃ 耐火材料组成,制备工艺与李凯等^[12]的报道一致)。将带有合金铸锭的复合模壳置于真空感应烧结炉中,控制炉内温度为 1 650 °C,在氩气气氛下保温 30 min 后随炉冷却;随后,在同等条件下使用新合金锭和复合模壳于 1 650 °C 重复保温实验,分别控制保温时间为 60 min 和 120 min。

1.2 样品表征

使用 VHX-1000C 型光学显微镜观察模壳截面。使用 IRIS Advantage ICP-AES 型电感耦合等离子体发射光谱仪分析模壳耐火材料对合金的污染。采用 LECO TC-436 型氧氮仪分析合金中氧含量。采用 HVS-1000M 型 Vickers 硬度计测试合金显微硬度,测试加载载荷 500 g,保压 10 s,每个位置测试 7 次取平均值。使用 JSM-6700F 型场发射扫描电子显微镜背散射电子成像结合 X 射线能谱仪分析模壳和合金微观结构及成分,加速电压为 10 kV。使用 Bruker D8 advance 型 X 射线衍射仪分析合金表面附着层及内部相组成,Cu 靶 K_α 射线,波长 1.540 56 Å,工作电压 40 mV,工作电流 40 Ma,扫描角度 10°~90°,步长 0.02°。使用 Image J 金相分析软件统计不同保温时间后合金锭中夹杂物平均体积分数。

2 结果与讨论

2.1 合金-模壳界面宏观

图 1 为模壳使用前及合金在模壳中于 1 650 °C

保温不同时间后的模壳侧壁宏观照片。由图 1a 可知, 使用前的模壳左侧的 BaZrO_3 面层呈淡黄色, 右侧的 Al_2O_3 呈白色, 面层与背层紧密结合。由图 1b~图 1d 可知, 合金在模壳中分别保温 30、60 min 和 120 min 后, 模壳与合金接触侧呈现与远离熔体侧(淡黄色)不同的黑色, 这是由于合金熔体向模壳内渗透与之发生界面反应而导致模壳侧出现黑色侵蚀层;

并且随熔体与模壳接触时间增加, 侵蚀层厚度逐渐由 $1\,510\,\mu\text{m}$ 和 $2\,476\,\mu\text{m}$, 增至 $3\,574\,\mu\text{m}$ 。与此同时, 模壳与合金之间存在明显间隙, 这是由于合金熔体凝固时体积收缩导致两者呈现分离的状态, 并且由于侵蚀层中熔体的渗透, 凝固时残存的合金收缩, 导致侵蚀层与模壳基体发生分离(图 1c), 随保温时间延长裂纹扩展更加明显(图 1d)。

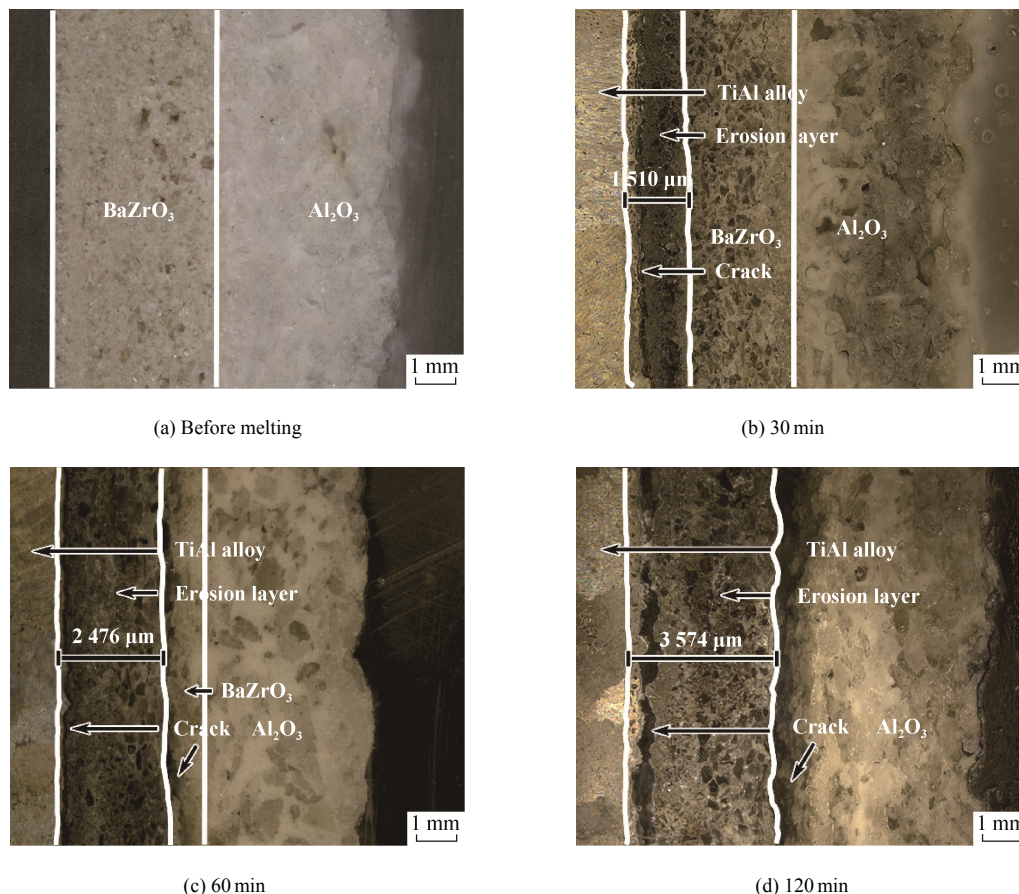


图 1 模壳使用前及 $1\,650\,^{\circ}\text{C}$ 条件下合金在模壳中保温不同时间后模壳侧壁宏观照片

Fig. 1 Macroictures of the sidewall of the moulds before and after melting the alloy in the moulds at $1\,650\,^{\circ}\text{C}$ for different time

据 Kuang 等^[13]的研究报道, 耐火材料与 TiAl 基金熔体的界面反应侵蚀层厚度与保温时间的函数关系可以通过如下动力学方程来描述:

$$w = ct^n \quad (1)$$

其中: w 为侵蚀层厚度; c 为合金与耐火材料的界面反应常数; t 为保温时间; n 为时间指数, 可由 $\lg w$ 对 $\lg t$ 的斜率求得, 且时间指数 n 与耐火材料的热力学稳定性密切相关。Kuang 等^[13]使用 Y_2O_3 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 和莫来石坩埚在 $1\,550\,^{\circ}\text{C}$ 条件下熔炼 TiAl 基金合金, 发现在侵蚀层区域有合金元素向坩埚方向及坩埚元素向合金方向扩散的梯度, 计算所得时间指数 n 分别为 0.52、0.58、0.66 和 1.08, 并据此推断具有较高热力学稳定性的 Y_2O_3 、 Al_2O_3 和 ZrO_2 与熔体相

互作用机制主要为耐火材料在熔体中溶解扩散^[14], 并进一步说明 Y_2O_3 和 Al_2O_3 坩埚受熔体侵蚀的厚度可用抛物线形的动力学模型表示; 而热力学稳定性较差的莫来石坩埚在熔体中迅速发生溶解及解体, 导致两者间的主要相互作用机制由这种剥离型的溶解机制控制, 其受合金熔体侵蚀的厚度可用线形的动力学模型表示。此外, Kuang 等^[13]报道, Y_2O_3 、 Al_2O_3 和 ZrO_2 具有相近的热力学稳定性, 因此 3 种耐火材料在 TiAl 基金熔体中具有相同的溶解机制。而 BaZrO_3 同样具有较高的热力学稳定性^[10], 可以推测 BaZrO_3 与 3 种耐火材料在 TiAl 基金熔体中也具有相同的溶解机制。因此, 根据图 1 所得数据, 并通过图 2a 中 $\lg t$ 和 $\lg w$ 可得 BaZrO_3 耐火材

料与合金熔体接触时界面作用动力学方程的时间指数 n 为 0.62(近似 0.50), 进一步拟合可得到图 2b 所示的抛物线形的动力学模型。说明 BaZrO₃ 耐火材料与熔体的相互作用机制与使用 Y₂O₃ 和 Al₂O₃ 坩埚熔炼 TiAl 基合金的相互作用机制一致, 说明 BaZrO₃ 模壳具有较好的抗 Ti-46Al-8Nb 合金熔体侵蚀性。此外, 抛物线形的动力学模型说明合金熔体对模壳的侵蚀是一个持续的过程。

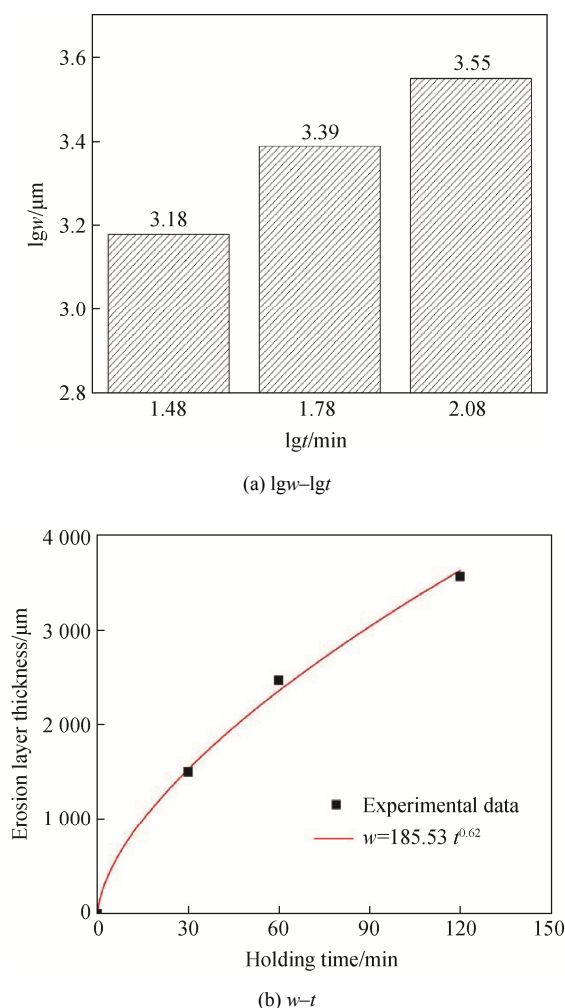


图 2 1650 °C 条件下模壳侵蚀层厚度(w)与保温时间(t)的关系
Fig. 2 Thicknesses of the erosion layer (w) of the moulds versus melting time (t) at 1650 °C

2.2 合金污染

由于合金熔体对耐火材料的溶解侵蚀, 不可避免地造成合金污染。对合金在模壳中于 1650 °C 分别保温 30、60 min 和 120 min 后的 O 和 Zr 含量分析结果如图 3 所示。可以看到, 随熔体与模壳接触时间从 30 min 增至 120 min, 合金中 O 含量从 0.428% 增至 0.846%, Zr 含量从 0.525% 增至 1.045%, 这与模壳受侵蚀程度增长趋势一致, 说明与熔体接触过

程中, 模壳材料持续溶解并扩散进熔体, 导致 O 和 Zr 含量持续增加。此外, 合金中还检测到微量的 Y 和 Si 元素, 随合金熔体与模壳接触时间从 30 min 增至 120 min, 合金中 Y 含量从 0.002% 增至 0.008%, Si 含量从 0.007% 增至 0.045%。Y 元素来源于制备 BaZrO₃ 面层所用钇溶胶, Si 元素则来源于制备 Al₂O₃ 背层所用硅溶胶, 其中含有纳米级 SiO₂ 颗粒, 易通过孔隙进入模壳面层。由于模壳材料中 Y₂O₃ 和 SiO₂ 含量较少, 因此溶解进合金中的 Y 和 Si 含量低于 Zr 和 O 含量, 而 Ba 元素含量极少, ICP 检测结果表明其含量均低于 0.001%。

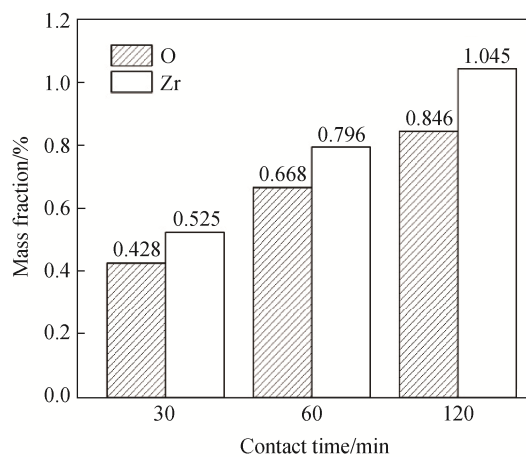


图 3 合金在模壳中于 1650 °C 保温不同时间后 O 和 Zr 含量
Fig. 3 Content of O and Zr of the alloy after melting in the moulds at 1650 °C for different time

2.3 合金显微硬度

为进一步考察界面反应对合金的污染情况, 对实验后合金表面至内部的显微硬度进行测定(仅在合金无夹杂物的全片层组织内测定), 如图 4 所示。由图 4 可知, 合金显微硬度随其在模壳中保温时间的增加而增加; 与此同时, 合金显微硬度在远离接触界面时, 呈现逐渐下降至稳定的趋势。对于分别保温 30、60 min 和 120 min 后的合金, 下降至稳定的转变点均在 120 μm 左右, 超过这一距离后显微硬度变化较小, 分别在 315、330 和 360 H_V 左右。Saha 等^[15]提出显微硬度可作为钛合金铸造过程中界面反应造成合金污染的间接证据, 因为 O 作为间隙原子固溶于钛合金基体中, 是铸造钛合金显微硬度变化的主要原因。因此, 随保温时间延长, 显微硬度的增加间接证实了合金 O 含量的增加。此外, 据 Saha 等^[15]和 Cui 等^[16]报道, 显微硬度曲线可作为 O 分布的间接证据。因此, 合金表面约 120 μm 的高硬度区表明模壳溶解出的 O 元素存在 1 个由模壳向合金内

部的扩散梯度。虽然溶质在高温熔体中具有较高的扩散速率, 促进 O、Zr 等元素在熔体中均匀分布。但合金开始凝固后, 处于高温状态的模壳与合金仍会发生界面反应, 模壳溶解仍持续进行。

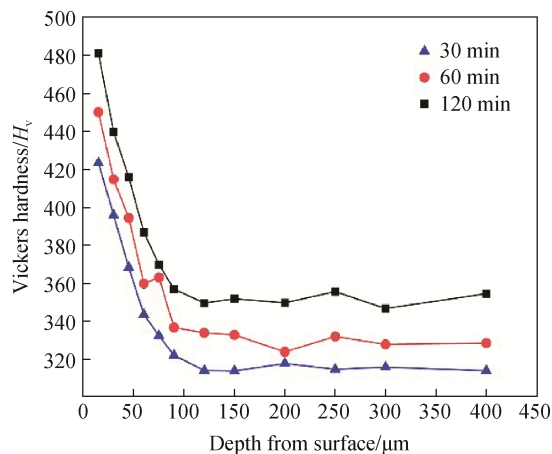


图4 合金在模壳中于 1 650 °C 保温不同时间后表面至内部显微硬度变化曲线

Fig. 4 Variation of microhardness from surface to interior of the alloy after melting in the moulds at 1 650 °C for different time

2.4 合金-模壳界面微观

图 5 为合金在模壳中于 1 650 °C 保温不同时间后合金侧的 SEM 照片。由图 5 可以看出, 合金于模壳中保温 30 min 后, 合金侧出现 1 层由合金、白色相及附着其周围的浅灰色相构成的附着层, 厚度约为 168 μm。随保温时间由 60 min 增至 120 min, 附着层厚度明显增加, 由 239 μm 增至 337 μm。这是由于合金熔体渗入 BaZrO₃ 内层空隙, 在凝固过程中将模壳内层材料粘结在合金锭表面形成的附着层。同时, 随保温时间延长, 熔体对模壳的侵蚀持续进行, 熔体进入模壳更深层, 凝固后导致附着层厚度增加。

为进一步分析附着层物相组成, 对图 5b 中区域 A 进行微观结构放大的背散射分析, 如图 5d 所示。结合表 1 的 EDS 分析可知, 深灰色点 B 为合金基体。白色的点 C 主要由 Y、Zr、O 元素组成, 推测这一区域为 Y₂O₃ 固溶到 ZrO₂ 晶格中形成的 ZrO₂(Y₂O₃) 固溶体, 其中, ZrO₂ 作为第二相存在于模壳面层用电熔 BaZrO₃ 耐火材料原料^[17]。张浩等^[18]使用相同原料及烧结工艺制备的 BaZrO₃/Al₂O₃ 复合模壳中, 同样发现模壳面层存在呈球形的 ZrO₂(Y₂O₃) 固溶

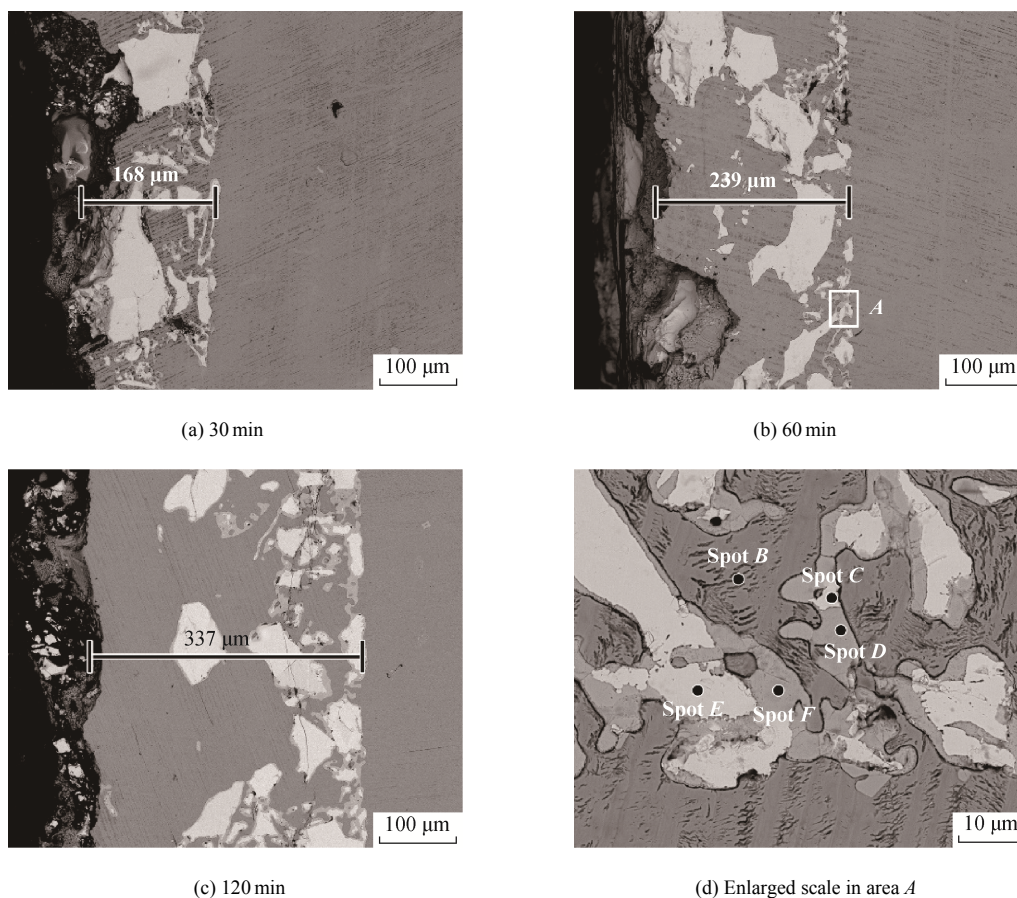


图5 合金在模壳中于 1 650 °C 保温不同时间后合金侧 SEM 照片

Fig. 5 SEM photographs of the sidewall of the alloy after melting in the moulds for different time at 1 650 °C

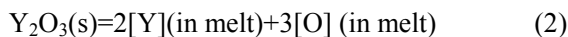
表 1 图 5d 中合金表面附着层 EDS 分析结果

Table 1 EDS results of the adhesion layer in the alloy as show in Fig. 5(d)

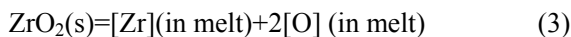
Points	Possible phase	x(Ba)/%	x(Zr)/%	x(Y)/%	x(O)/%	x(Ti)/%	x(Al)/%	x(Nb)/%
B	Alloy		0.5			47.0	45.5	7.0
C	ZrO ₂ (Y ₂ O ₃)		19.9	12.6	65.3	1.3	0.8	
D	Y ₄ Al ₂ O ₉			26.9	58.3	1.1	13.8	
E	BaZrO ₃	23.7	20.2		56.1			
F	BaAl ₂ O ₄	15.3	1.9		51.0		31.8	

x—Mole fraction.

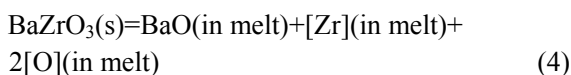
体。浅灰色的点 D 中, Y、Al、O 的摩尔比接近 4:2:9, 推测该区域为界面反应形成的新物质。据 Zhang 等^[8]报道, 使用 Y₂O₃ 型壳定向凝固 TiAl 基合金时, 熔体对 Y₂O₃ 耐火材料的溶解侵蚀导致型壳受损。溶解方程如下:



Saha 等^[19]提出 ZrO₂ 在 TiAl 熔体中的溶解方程:



因此, 推测该区域为 ZrO₂(Y₂O₃) 固溶体溶解出的 Y、O 元素与合金中的 Al 元素反应形成。此外, Cui 等^[6]和 Zhang 等^[8]研究发现 Y、Al、O 元素在凝固过程中反应形成 Y—Al 氧化物, 根据 Y₂O₃—Al₂O₃ 相图^[20], 含 Y、Al、O 元素的相分别为 Y₄Al₂O₉、Y₃Al₅O₁₂ 和 YAlO₃, 因此推测该反应产物为 Y₄Al₂O₉。白色的点 E 为 BaZrO₃。浅灰色的点 F 中 Ba、Al、O 的原子比约为 1:2:4, 推测该区域同样由界面反应形成。Chen 等^[9]报道 BaZrO₃ 耐火材料在 TiAl 基合金熔体中溶解成 BaO 和 ZrO₂, 一部分 ZrO₂ 会进一步分解, 形成 Zr 离子和 O 离子进入熔体, 溶解方程如下:



溶解出的 BaO 进入熔体后, 由于其较低的蒸气压而向真空中挥发^[21], 导致合金中 Ba 元素含量极少, ICP 检测结果表明合金中 Ba 元素含量低于 0.001%。而 BaZrO₃ 颗粒周围 BaO 浓度较高, 随合金凝固时来不及挥发, 与合金中的 O 和 Al 元素反应形成新相附着于 BaZrO₃ 颗粒周围。对实验后的合金样品表面附着层 XRD 分析发现, 这一反应产物为 BaAl₂O₄, 如图 6 所示。XRD 分析进一步表明, 在模壳-熔体接触过程中, 两者存在一定程度的界面反应, 并有新相形成。但 XRD 并未检测到 Y₄Al₂O₉, 这是由于其含量低于 1% 以至 XRD 无法检测到^[22]。

2.5 合金显微组织

为进一步考察界面反应对合金组织的影响, 对合金显微组织及其物相进行分析, 结果如图 7 所示。

由图 7 可看出, 合金在模壳中于 1 650 °C 保温 60 min 后由取向不同的片层组织构成。在片层团内部存在白色 Nb 偏析及深色 Al 偏析区域, 属典型的铸造高 Nb—TiAl 合金组织特征。同时, 可看到合金内部存在白色夹杂物。

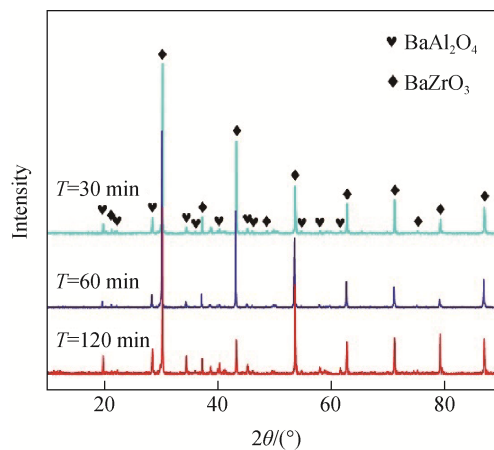
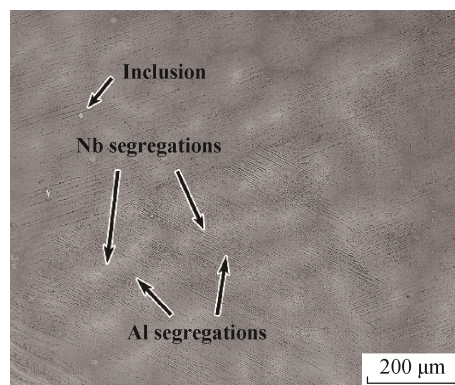


图 6 合金在模壳中于 1 650 °C 保温不同时间后合金表面附着层 XRD 谱

Fig. 6 XRD patterns of the adhesion layer in the alloy after melting at 1 650 °C

图 7 合金在模壳中于 1 650 °C 保温 60 min 后的 SEM 照片
Fig. 7 SEM photograph of the alloy after melting in the mould for 60 min at 1 650 °C

进一步分析发现, 实验后的合金均存在 3 种典型形态的夹杂物, 尺寸在 10~20 μm 范围, 并且 3

种夹杂物均不影响合金片层组织取向, 片层组织越过夹杂物以原来的方向继续生长, 如图 8 所示。其中, 图 8a 所示球形夹杂物含量较少, 结合表 2 中点 *G* 的 EDS 分析及前文对界面反应产物的分析推测该夹杂物为 $Y_4Al_2O_9$ 。图 8b 和图 8c 所示呈条状和不规则球状聚集的夹杂物含量较多, 并且 $(Ti+Zr)$ 与 $(Si+Al)$ 的摩尔比均接近 5:3 (如表 2 中点 *H* 和点 *J* 所示), Cheng 等^[23]报道高温下 Ti 与 Si 之间的相互作用可用公式表示为:



Cheng 等^[23]和 Kotval 等^[24]发现, Al 离子可在 Ti_5Si_3 中溶解形成 $Ti_5(Al, Si)_3$ 相。同时, Chen 等^[25]报道, Zr 在 TiAl 基合金中具有较高的溶解度。Yuan

等^[26]通过 TEM 发现这种白亮的相为 $(Ti, Zr)_5(Si, Al)_3$ 。因此, 可知 2 种夹杂物均由模壳面层溶解出的 Zr 元素及硅溶胶中 SiO_2 溶解出的 Si 元素与合金中的 Ti、Al 元素凝固时析出的 $(Ti, Zr)_5(Si, Al)_3$ 相。此外, 在 $(Ti, Zr)_5(Si, Al)_3$ 相周围存在非片层组织的区域, 如图 8b 和图 8c 所示。根据 Ti–Al–Si 三元相图^[27], 在 TiAl 基合金中, Ti_5Si_3 相的形成会排斥 Al 原子而接收 Ti 原子, 导致 Ti_5Si_3 相周边合金基体富 Al 而贫 Ti。通过表 2 中点 *I* 和点 *K* 元素分析发现, 非片层区域富 Al 而贫 Ti, Zr 元素含量大幅下降而 Si 元素并未检测出, 因此推测在 $(Ti, Zr)_5(Si, Al)_3$ 相形成过程中排出的 Al 原子在其周围形成 γ -TiAl 相。

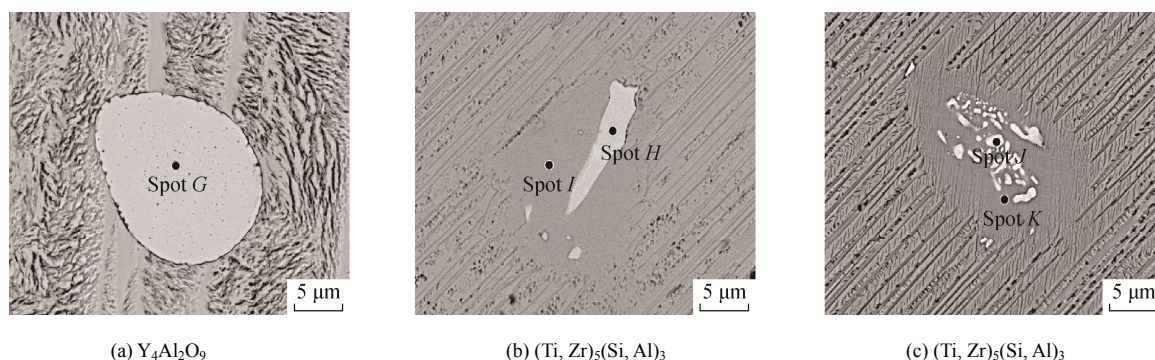


图 8 合金中的典型夹杂物

Fig. 8 Typical inclusions in the alloy

表 2 图 8 中合金夹杂物 EDS 分析结果

Table 2 EDS results of the inclusions as show in Fig. 8

Points	Possible phase	$x(Ti)/\%$	$x(Al)/\%$	$x(Nb)/\%$	$x(Zr)/\%$	$x(Si)/\%$	$x(Y)/\%$	$x(O)/\%$
<i>G</i>	$Y_4Al_2O_9$	1.4	14.8	0.8			28.8	54.2
<i>H</i>	$(Ti, Zr)_5(Si, Al)_3$	46.5	16.0	4.8	11.3	21.4		
<i>I</i>	γ -TiAl	38.9	53.9	4.4	3.0			
<i>J</i>	$(Ti, Zr)_5(Si, Al)_3$	46.9	17.0	4.3	11.7	20.2		
<i>K</i>	γ -TiAl	40.8	52.3	4.2	2.7			

通过 Image J 金相分析软件进一步分析保温不同时间后合金内部夹杂物平均体积分数, 结果表明分别保温 30、60 min 和 120 min 后夹杂物平均体积分数逐渐由 0.06% 和 0.15%, 增至 0.43%, 但均低于 Zhang 等^[8]和 Lapin 等^[28]使用 Y_2O_3 模壳在同样温度和时间下定向凝固 TiAl 基合金中夹杂物含量。相比 Y_2O_3 模壳, $BaZrO_3$ 模壳在合金熔体中引入夹杂污染的能力较低。但非金属夹杂物易成为裂纹形核点, 影响合金力学性能^[8, 23]。后续研究中, 需进一步对模壳表面质量优化, 避免将 Si 元素引入模壳中, 减轻模壳与 Ti–46Al–8Nb 熔体的反应以减少合金污染。

此外, 通过对 3 种夹杂物的成分分析表明,

构成夹杂物的元素除合金元素外, 其余均来自模壳材料, 说明模壳的溶解是夹杂物产生的主要原因。对夹杂物体积分数的分析也进一步说明, Ti–46Al–8Nb 合金熔体对模壳的溶解随保温时间延长而持续进行。结合前文对界面反应及其产物的分析, 此反应过程可总结为图 9 所示示意图。熔体沿模壳孔隙进入其内部, 同时模壳材料发生溶解反应, 释放出模壳元素进入熔体。凝固过程中, 模壳元素与合金元素反应析出, 一部分附着于耐火材料颗粒周围, 另一部分于合金基体形成夹杂物。凝固后, 部分被熔体包裹的耐火材料颗粒附着于合金表面形成附着层。同时, 合金凝固收缩, 与模壳分离, 形

成裂纹。由于硅溶胶所用 SiO₂ 为纳米级颗粒, 并且具有较低的热力学稳定性, 在 Ti-46Al-8Nb 熔体中

迅速发生溶解反应。因此, 附着层及合金基体中并未检测到 SiO₂ 颗粒。

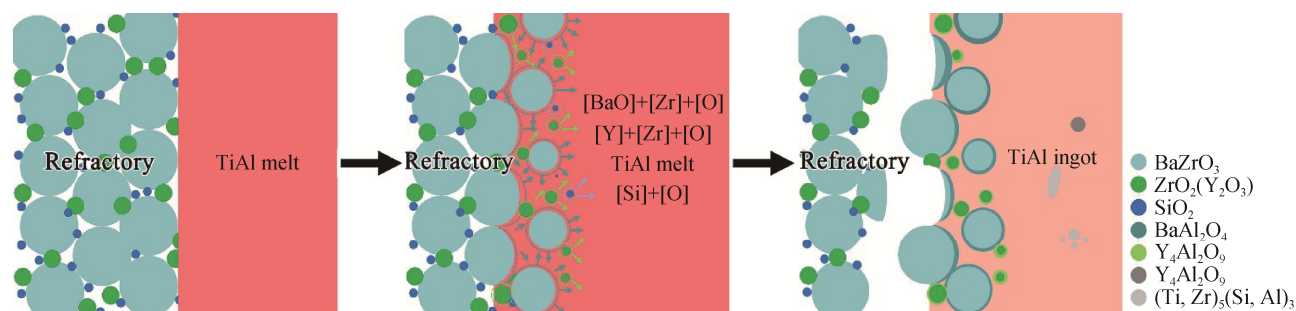


图 9 BaZrO₃/Al₂O₃ 复合模壳与 Ti-46Al-8Nb 熔体界面反应示意图

Fig. 9 Schematic illustration of the interfacial reaction between BaZrO₃/Al₂O₃ composite mould and Ti-46Al-8Nb melt

3 结论

1) BaZrO₃/Al₂O₃ 复合模壳与 Ti-46Al-8Nb 合金熔体在 1 650 °C 分别保温 30、60 min 和 120 min 后, 熔体侵蚀模壳面层并形成侵蚀层, 其厚度分别为 1 510、2 476 μm 和 3 574 μm, 侵蚀机理符合 $w=185.53t^{0.62}$ 扩散型溶解机制控制的动力学模型。

2) 模壳材料的持续溶解导致合金中 O、Zr、Y 和 Si 含量随保温时间增加而增加, 进一步导致合金显微硬度增加; 在合金表面, O 具有向合金内部的扩散梯度, 并在此区域形成约 120 μm 宽的高硬度区。

3) 进一步通过对合金表面附着层及基体显微组织分析, 可将界面反应机理总结为模壳受熔体侵蚀并持续发生溶解反应, 释放出模壳元素进入熔体, 凝固后合金表面形成附着层, 并在此区域生成 BaAl₂O₄ 和 Y₄Al₂O₉, 同时合金基体生成 (Ti, Zr)₅(Si, Al)₃ 和 Y₄Al₂O₉ 夹杂物, 并且合金污染元素含量、附着层厚度及夹杂物体积分数均随界面反应进行而持续增加。总之, BaZrO₃/Al₂O₃ 复合模壳与 Ti-46Al-8Nb 熔体在高温长时间接触过程中, 表现出良好的结构及热力学稳定性, 可适用于不同抽拉速率(熔体-模壳接触时间不同)下的定向凝固实验。

参考文献:

- [1] CHEN Y, DAVE C, CHENG X, et al. The influence of polymer content and sintering temperature on yttria face-coat moulds for TiAl casting[J]. Eur Ceram Soc, 2012, 32(16): 4041–4049.
- [2] APPEL F, CLEMENS H, FISCHER F D. Modeling concepts for intermetallic titanium aluminides[J]. Prog Mater Sci, 2016, 81: 55–124.
- [3] JOHNSON D R, INUI H, MUTO S, et al. Microstructural development during directional solidification of α -seeded TiAl alloys[J]. Acta Mater, 2006, 54(4): 1077–1085.

- [4] BEWLAY B P, NAG S, SUZUKI A, et al. TiAl alloys in commercial aircraft engines[J]. Mater High Temp, 2016, 33(4): 549–559.
- [5] KUANG J P, HARDING R A, CAMPBELL J. A study of refractories as crucible and mould materials for melting and casting γ -TiAl alloys[J]. Int J Cast Met Res, 2001, 13(5): 277–292.
- [6] CUI Y S, TANG X X, GAO M, et al. Interactions between TiAl alloy and different oxide moulds under high-temperature and long-time condition[J]. High Temp Mater Processes, 2013, 32(3): 295–302.
- [7] JIA Q, CUI Y Y, YANG R. A study of two refractories as mould materials for investment casting TiAl based alloys[J]. J Mater Sci, 2006, 41(10): 3045–3049.
- [8] ZHANG H R, TANG X X, ZHOU C G, et al. Comparison of directional solidification of γ -TiAl alloys in conventional Al₂O₃ and novel Y₂O₃-coated Al₂O₃ crucibles[J]. J Eur Ceram Soc, 2013, 33(5): 925–934.
- [9] CHEN G Y, LAN B B, XIONG F H, et al. Pilot-scale experimental evaluation of induction melting of Ti-46Al-8Nb alloy in the fused BaZrO₃ crucible[J]. Vacuum, 2019, 159: 293–298.
- [10] LI C H, HE J, WEI C, et al. Solidification and interface reaction of titanium alloys in the BaZrO₃ shell-mould[J]. Mater Sci Forum, 2015, 828: 106–111.
- [11] LI C H, LI M Y, ZHANG H, et al. Fabrication of Y₂O₃ doped BaZrO₃ coating on Al₂O₃ applied to solidification of titanium alloy[J]. Surf Coat Technol, 2017, 320: 146–152.
- [12] LI K, XIONG F H, CHEN G Y, et al. Directional solidification of Ti-46Al-8Nb alloy in BaZrO₃ coated Al₂O₃ composite mould[J]. Intermetallics, 2018, 102: 106–113.
- [13] KUANG J P, HARDING R A, CAMPBELL J. A study of refractories as crucible and mould materials for melting and casting γ -TiAl alloys[J]. Int J Cast Met Res, 2001, 13(5): 277–292.
- [14] SMALLMAN R E, BISHOP R J. Metals and materials: science, processes, applications[M]. Great Britain: Butterworth-Heinemann Ltd, 1995: 180–183.
- [15] SAHA R L, NANDY T K, MISRA R D K, et al. Evaluation of the reactivity of titanium with mould materials during casting[J]. Mater Sci Bull, 1989, 12(5): 481–493.
- [16] CUI R J, GAO M, ZHANG H, et al. Interactions between TiAl alloys and yttria refractory material in casting process[J]. J Mater Process Technol, 2010, 210(9): 1190–1196.
- [17] 张钊, 朱凯亮, 刘岚洁, 等. BaZrO₃ 坩埚的制备及与钛合金熔体的界面反应[J]. 硅酸盐学报, 2013, 41(9): 1278–1283.

- ZHANG Zhao, ZHU Kailing, LIU Lanjie, et al. J Chin Ceram Soc, 2013, 41(9): 1278–1283.
- [18] 张浩, 高鹏越, 陈光耀, 等. $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BaZrO}_3$ 双陶瓷界面微观组织演化及机理[J]. 无机材料学报, 2017, 32(8): 819–824.
- ZHANG Hao, GAO Pengyue, CHEN Guangyao, et al. J Inorg Mater (in Chinese), 2017, 32(8): 819–824.
- [19] SAHA R L, NANDY T K, MISRA R, et al. On the evaluation of stability of rare earth oxides as face coats for investment casting of titanium[J]. Metall Trans B, 1990, 21(3): 559–566.
- [20] 苏海军, 张军, 刘林等. 激光快速熔凝 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ 共晶陶瓷的制备与组织[J]. 北京航空航天大学学报, 2007, 33(7): 846–850.
- SU Haikun, ZHANG Jun, LIU Lin, et al. J Beijing Univ Aeronaut Astronaut (in Chinese), 2007, 33(7): 846–850.
- [21] SUSUMU M, MASATOSHI W, TAKAYUKI N, et al. Deoxidation of NiTi Alloy Melts Using Metallic Barium[J]. Mater Trans, 2008, 49(2): 289–293.
- [22] SCHAFFONER S, ANEZIRIS C G, BEREK H, et al. Corrosion behavior of calcium zirconate refractories in contact with titanium aluminide melts[J]. J Eur Ceram Soc, 2015, 35(3): 1097–1106.
- [23] CHENG X, SUN X D, YUAN C, et al. An investigation of a TiAlO based refractory slurry face coat system for the investment casting of Ti-Al alloys[J]. Intermetallics, 2012, 29: 61–69.
- [24] KOTVAL P S, CALDER R W. *In situ* identification of the silicide phase in super- α titanium alloys[J]. Metall Trans, 1972, 3(5): 1308–1311.
- [25] CHEN X F, REVIERE R D, OLIVER B F, et al. The site location of Zr atoms dissolved in TiAl[J]. Scr Metall Mater, 1992, 27(1): 45–49.
- [26] YUAN C, CHENG X, HOLT G S, 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]. Ceram Int, 2015, 41(3): 4129–4139.
- [27] DE F A C R, FLOWER H M. Microstructure and phase relationships in Ti—Al—Si system[J]. Met Sci J, 1999, 15(8): 869–877.
- [28] LAPIN J, GABALCOVA Z, PELACHOVA T. Effect of Y_2O_3 crucible on contamination of directionally solidified intermetallic Ti-46Al-8Nb alloy[J]. Intermetallics, 2011, 19(3): 396–403.