

# 定向凝固用 BaZrO<sub>3</sub> 复合模壳致密性及抗 TiAl 侵蚀性

李 凯<sup>1</sup>, 熊富豪<sup>1</sup>, 陈光耀<sup>2</sup>, 张如林<sup>3</sup>, 鲁雄刚<sup>1,4</sup>, 李重河<sup>1,4</sup>

(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. 上海大学 材料基因组研究所, 上海 201900)

(3. 上海电机学院, 上海 201306)

(4. 上海特种铸造工程技术研究中心, 上海 201605)

**摘 要:** TiAl 合金具有高化学活性, 与传统的耐火材料会发生不同程度的化学反应, 并限制其在定向凝固铸件中的生产应用。以自合成的 BaZrO<sub>3</sub> 粉料作为模壳面层耐火材料(钇溶胶为粘结剂), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为背层耐火材料(硅溶胶为粘结剂)制备 BaZrO<sub>3</sub> 复合模壳。研究 BaZrO<sub>3</sub> 粒度对模壳面层致密性的影响、合金定向凝固过程后渗透层形貌以及合金中的污染元素含量。通过光学显微镜 (OM)、扫描显微镜 (SEM)、能谱(EDS)仪、X 射线衍射(XRD)仪、阿基米德原理、电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP)和氮氧仪 (IGI, LECO TC-436)等手段分析面层微观组织结构及孔隙率、模壳与合金界面组织形貌以及成分、合金污染元素的含量。结果表明, 细粒度颗粒作为涂层的模壳经过高温烧结后涂层表面更加致密光滑, 颗粒之间孔隙数量减少及尺寸减小, 孔隙率由优化前的 17.3%降低为 13.5%; 优化后模壳的面层厚度从 1000 μm (2 层)提高为 3500 μm (4 层); BaZrO<sub>3</sub> 面层与 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 背层之间的粘结界厚度从 300 μm 提高至 1200 μm, 面层与背层基体粘结性增强; 优化后模壳与合金的界面渗透层从优化前的 900 μm 降低为 300 μm, 合金熔体的渗透被限制在模壳面层, 无合金液渗入背层; 合金中的 Ba、Zr、O 含量由 89、16800、7586 μg/g 减小为 28、4760、3690 μg/g。

**关键词:** TiAl 合金; BaZrO<sub>3</sub>; 致密性; 界面渗透层

中图分类号: TB333.2

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2019)11-3548-08

TiAl 合金作为一种应用前景广泛的新型轻质的工程材料, 其体积质量不到镍基合金的 50%<sup>[1]</sup>, 具有轻质、高比强度、耐磨、耐高温、优异的抗氧化性和抗蠕变性能等优点, 其工程化应用前景良好。但其室温延性低、室温加工性能差和 850 °C 以上使用的抗氧化能力不足及稳定性差等问题, 极大的限制其在生产实际的应用。TiAl 合金定向凝固技术的引入, 最大可能的减少横向晶界的存在, 可以有效地提高其高温稳定性。目前, 很多航空发动机的叶片材料是采用定向凝固的方法制备。

随着科技的突飞猛进, 定向凝固技术发展也是日新月异, 冷坩埚法定向凝固作为一种新型的合金制备技术, 由于其采用冷壁材料制成的坩埚本身不与合金熔体接触, 具有成本低、零污染等优点, 被广泛应用于高熔点、高活性的 TiAl 合金的定向凝固。但冷坩埚定向凝固技术只能制备出坩埚形状的产品, 对于复杂

形状产品的制备是个技术性难题。模壳法定向凝固技术不仅在成型工艺上具有水冷铜坩埚制备 TiAl 合金的优势, 而且还能对特定形状合金进行高效制备。但是 TiAl 合金熔体具有极高的化学活性, 容易与模壳材料发生界面化学反应<sup>[2]</sup>, 污染合金熔体。因此, 寻求一种稳定耐火材料是实现定向凝固高效制备 TiAl 合金的技术关键。

锆酸钡(BaZrO<sub>3</sub>)是一种新型钛合金制备用耐火材料。课题组张钊<sup>[3,4]</sup>等以 BaCO<sub>3</sub> 和 ZrO<sub>2</sub> 为原料固相合成了属于立方钙钛矿结构的锆酸钡(BaZrO<sub>3</sub>), 并将 BaZrO<sub>3</sub> 坩埚用于 TiNi 合金的真空感应熔炼, 熔炼结束后金属熔体与坩埚并无明显过渡层。刘岚洁<sup>[5]</sup>等研究了 BaZrO<sub>3</sub> 耐火材料坩埚熔炼 TiFe 合金, 发现熔体和坩埚没有界面反应。贺进等<sup>[6]</sup>研究了 BaZrO<sub>3</sub> 耐火材料坩埚熔炼 TiAl 合金, TiAl 合金与坩埚界面清晰, 未发现界面反应层存在。为尝试进一步拓宽高稳定性

收稿日期: 2018-11-15

基金项目: 国家自然科学基金(51574164, U1760109); 上海市科委基金项目(14JC1491400); 中国博士后科学基金资助项目(2018M632081)

作者简介: 李 凯, 男, 1994 年生, 硕士生, 上海大学材料科学与工程学院, 上海 200072, 电话: 021-56332934, E-mail: likai6@i.shu.edu.cn

BaZrO<sub>3</sub> 耐火材料在钛合金领域的应用范围, 提出将 BaZrO<sub>3</sub> 耐火材料应用到钛合金的精密铸造, 对其可行性进行了初步的研究, 通过以 BaZrO<sub>3</sub> 耐火材料作为模壳面层, EC95(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)为背层材料, 初步制备 BaZrO<sub>3</sub> 复合模壳。本课题组尝试使用 BaZrO<sub>3</sub> 复合模壳精密铸造 TiNi<sup>[7]</sup>, Ti-46Al-8Nb<sup>[8]</sup>和 Ti6Al4V<sup>[9]</sup>合金。结果表明, 在钛合金熔体靠近模壳的界面处没有出现明显的反应层, 不存在明显的元素扩散。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BaZrO<sub>3</sub> 双陶瓷还可作为更好的耐火材料在高温状态下应用, Li Chonghe 等<sup>[10]</sup>利用 BaZrO<sub>3</sub> 复合模壳定向凝固 TiAl 合金, 成功得到 5 个柱状晶组织的铸件。但是在定向凝固过程中, 模壳需要与高温熔体经历长时间的直接接触, 不可避免的会发生熔体渗透侵蚀。Kuang<sup>[11]</sup>等人使用不同耐火材料熔炼 TiAl 合金时, 都会发生熔体侵蚀渗透的现象。Ma<sup>[12]</sup>等人通过提高 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 坩埚密度来减小 TiAl 熔体侵蚀。说明耐火材料的致密性对抵抗合金液的侵蚀渗透至关重要。因此, 本研究通过使用自合成的 BaZrO<sub>3</sub> 粉料作为模壳面层耐火材料(钇溶胶为粘结剂), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为背层耐火材料(硅溶胶为粘结剂)制备 BaZrO<sub>3</sub> 复合模壳。研究 BaZrO<sub>3</sub> 粒度对模壳面层致密性的影响; 通过开展定向凝固实验, 研究相同温

度场和凝固速率下 TiAl 合金与模壳的界面渗透层, 并分析模壳抗 TiAl 合金熔体的侵蚀性机理。

## 1 实验

实验选取中温蜡为填充蜡型, 面层涂料由平均粒径为 62 μm 的 BaZrO<sub>3</sub> 粉体和平均粒径为 18 μm 的 BaZrO<sub>3</sub> 粉体按质量比为 3:2 混合配制而成。以钇溶胶为粘结剂, 分别将 BaZrO<sub>3</sub> 粗细混合的粉体、少量 JFC 型表面活性剂(0.3%)和辛醇(0.05%)放入钇溶胶中配置成浆料, 粉液比为 3.5 g/mL, 流杯粘度控制在 17~18 s。浆料均匀涂挂在填充蜡模表面, 待蜡型涂挂面层且充分干燥后涂挂过渡层。过渡层由面层涂料配以 60 目的 EC95(250 μm)莫来石制备。背层浆料由 47 μm 的 EC95 莫来石粉和硅溶胶配制而成(粉液比为 2.5 g/mL), 撒砂用 24 目的 EC95(700 μm)电熔莫来石颗粒进行涂挂, 背层反复涂挂适当次数后进行封浆。本实验中模壳干燥的环境温度和环境湿度分别为 21 ℃、65%~75%, 面层干燥时间为 24 h, 过渡层和背层干燥时间均为 12 h。2 层面层和 4 层面层模壳具体制备工艺见表 1 和表 2, 二者之间最主要区别在于第 1 面层撒砂骨料的粒度减小。待模壳于空气中充分干燥后, 采用高压蒸气脱

表 1 2 层面层模壳制备工艺

Table 1 Making process of the mould with 2 surface layers

Layer No.	Slurry			Stucco
	Binder	Filler	Organic solvents	
1	Yttrium sol	40%BaZrO <sub>3</sub> (+325mesh)+60% BaZrO <sub>3</sub> (+200-325mesh)	0.3% wetting agent, 0.05% anti-foam	BaZrO <sub>3</sub> (+50-100mesh)
2	Yttrium sol	40%BaZrO <sub>3</sub> (+325mesh)+60% BaZrO <sub>3</sub> (+200-325mesh)	0.3% wetting agent, 0.05% anti-foam	BaZrO <sub>3</sub> (+40-80mesh)
3	Yttrium sol	40%BaZrO <sub>3</sub> (+325mesh)+60% BaZrO <sub>3</sub> (+200-325mesh)	0.3% wetting agent, 0.05% anti-foam	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (60mesh)
4~7	Silica sol	Fused Mullite(+325mesh)	0.3% wetting agent, 0.05% anti-foam	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (24mesh)
8	Silica sol	Fused Mullite(+325mesh)	0.3% wetting agent, 0.05%anti-foam	-

表 2 4 层面层模壳制备工艺

Table 2 Making process of the mould with 4 surface layers

Layer No.	Slurry			Stucco
	Binder	Filler	Organic solvents	
1	Yttrium sol	40%BaZrO <sub>3</sub> (+325mesh)+60% BaZrO <sub>3</sub> (+200-325mesh)	0.3% wetting agent, 0.05% anti-foam	BaZrO <sub>3</sub> (+100-200mesh)
2	Yttrium sol	40%BaZrO <sub>3</sub> (+325mesh)+60% BaZrO <sub>3</sub> (+200-325mesh)	0.3% wetting agent, 0.05% anti-foam	BaZrO <sub>3</sub> (+50-100mesh)+ (+100-200mesh) (1:1)
3	Yttrium sol	40%BaZrO <sub>3</sub> (+325mesh)+60% BaZrO <sub>3</sub> (+200-325mesh)	0.3% wetting agent, 0.05% anti-foam	BaZrO <sub>3</sub> (+50-100mesh)
4	Yttrium sol	40%BaZrO <sub>3</sub> (+325mesh)+60% BaZrO <sub>3</sub> (+200-325mesh)	0.3% wetting agent, 0.05% anti-foam	BaZrO <sub>3</sub> (+40-80mesh)
5	Yttrium sol	40%BaZrO <sub>3</sub> (+325mesh)+60% BaZrO <sub>3</sub> (+200-325mesh)	0.3% wetting agent, 0.05% anti-foam	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (60mesh)
6~9	Silica sol	Fused Mullite(+325mesh)	0.3% wetting agent, 0.05% anti-foam	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (24mesh)
10	Silica sol	Fused Mullite(+325mesh)	0.3% wetting agent, 0.05% anti-foam	-

蜡釜在 180 °C/7.2 MPa 下脱蜡 20 min。脱蜡后的模壳在空气中冷却后，置于 ECF1 型高温硅钼棒箱式电阻炉内进行焙烧。根据课题组前期研究发现，模壳的最适合焙烧温度为 1600 °C。烧结完成的定向凝固用模壳如图 1 所示。

定向凝固是在 Bridgman 炉中进行，加热前，将炉室抽真空至 0.03 Pa，然后用高纯氩洗气 3 次后回充至 0.4 Pa。使用 BaZrO<sub>3</sub> 复合模壳在加热温度 1550 °C，保温时间 25 min，抽拉速度为 1 mm/min 的条件下进行 TiAl 合金的定向凝固实验，分析合金与模壳界面在使用过程中的变化。

截取烧结以及定向凝固后的模壳中部，冷镶磨样抛光。通过宏观显微镜(OM)观察切割后模壳的截面以及合金与模壳界面形貌，采用扫描电子显微镜(SEM)和能谱 EDS 仪对模壳截面和侵蚀前、后的 BaZrO<sub>3</sub> 模壳内表面进行形貌和成分分析，电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP)和氮氧仪(IGI, LECO TC-436)测定合金污染元素含量，X 射线衍射(XRD)仪检测侵蚀层成分，孔隙率可通过阿基米德原理测量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 BaZrO<sub>3</sub> 复合模壳截面形貌

图 2 为 BaZrO<sub>3</sub> 复合模壳截面照片。由图可见，采用 2 层面层制备工艺下的面层厚度约为 1000 μm，而采用 4 层面层制备工艺时的厚度增加到约 3500 μm。图 3 为 BaZrO<sub>3</sub> 模壳截面 SEM 形貌。从图中可以看出无论是 2 层(图 3a)还是 4 层(图 3b)的 BaZrO<sub>3</sub> 面层的撒砂颗粒聚集且相互粘结，粒径大的颗粒很好的嵌合到小粒径颗粒基体中，由细到粗的骨料级配也能够保证模壳的强度。图 3a 和 3b 中 A、B 区域放大图 3c 和 3d 说明优化后模壳面层颗粒之间孔隙尺寸较优化前明显减小，致密性提高，这将有效减少合金液的侵蚀渗透，提高模壳耐腐蚀性。



图 1 烧结后的 BaZrO<sub>3</sub> 模壳

Fig. 1 BaZrO<sub>3</sub> mould after sintering

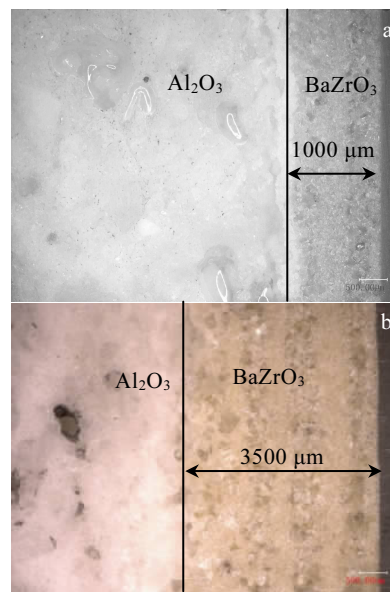


图 2 BaZrO<sub>3</sub> 复合模壳截面形貌

Fig.2 Section morphologies of the BaZrO<sub>3</sub> composite mould: (a) 2 layers and (b) 4 layers

此外，从图 3a 和 3b 也发现 BaZrO<sub>3</sub> 层与 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基体之间存在疏松分离并形成厚度不等的间隙，说明面层与背层的粘结性需要进一步改善，即过渡层的优化。张花蕊<sup>[13]</sup>等研究了 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 界面反应。结果表明经过 1650 °C，保温 6 h 烧结后，Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基体与 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 层形成了致密度较高、晶粒大小均匀的中间层，该界面反应层实现了 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 层与 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基体的良好结合。图 4 为优化前 2 层面层和优化后 4 层面层模壳的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BaZrO<sub>3</sub> 界面 SEM 背散射电子照片及 EDS 元素面扫描。从图 4a 中可以观察到 Ba 元素有往左方(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 侧)扩散的趋势，Al 元素基本没有扩散，Ba 元素及左侧扩散部分和 Al 元素存在厚度约 300 μm 的重叠区域。因此，BaZrO<sub>3</sub> 层及 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基体间形成晶粒大小较均匀，厚度约 300 μm 的粘结层，但是重叠区域面积过小会导致面层与基体结合力较弱。前期使用 BaZrO<sub>3</sub> 浆液和 EC95(250 μm)撒砂骨料作为过渡层，为进一步提高过渡层粘结性，在此基础上继续涂挂一层 BaZrO<sub>3</sub> 浆液和 EC95(700 μm)撒砂骨料。从图 4b 可以看出，Ba、Al 元素扩散重叠部分厚度可以达到 1200 μm 左右，与优化前相比，重叠面积增大，这将有效地提高 BaZrO<sub>3</sub> 面层与 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 背层的粘结性，实现了 BaZrO<sub>3</sub> 层与 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基体的良好结合，同时也降低合金液侵蚀并与背层 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基体发生反应的可能性。但是除了考虑保护涂层与基体之间必须具有较强的结合强度外，还必须重视涂层的有效厚度。因为涂层与基体之间的界面反应将使涂层的厚度变薄。所以，优化前实际的面层厚度为 700 μm 左

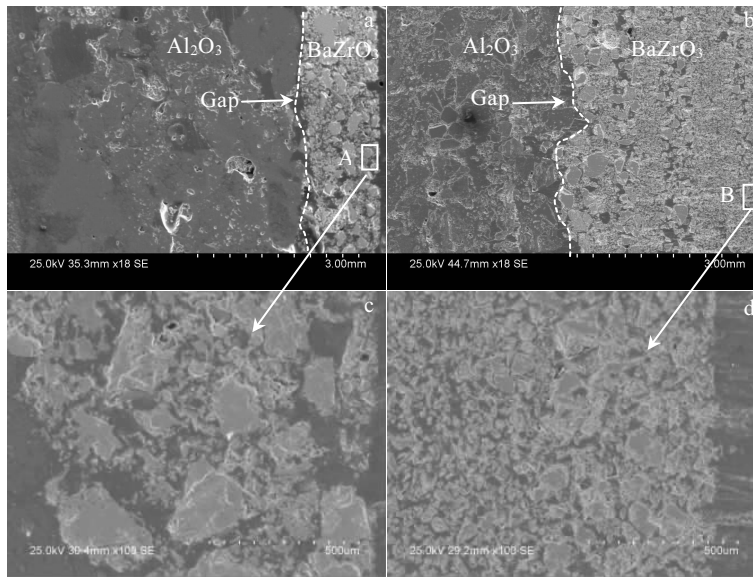


图 3 BaZrO<sub>3</sub> 模壳截面 SEM 形貌

Fig.3 SEM sectional morphologies of the BaZrO<sub>3</sub> composite mould: (a) 2 layers, (b) 4 layers, (c) enlarged scale from Fig.3a, and (d) enlarged scale from Fig.3b

右, 优化后实际面层厚度可达 2300 µm。因此, 为避免使用过程中合金液与界面反应层直接接触而发生化学反应, 进一步说明面层厚度的增加尤为必要。

根据元素重叠部分, 可以推测这个区域存在 1 种或多种同时含有 Ba 元素和 Al 元素的新相。Chen 等<sup>[14]</sup>的研究结果显示, 高温下 BaZrO<sub>3</sub> 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 会发生反应, 并有新相 BaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 ZrO<sub>2</sub> 生成。张浩等<sup>[15]</sup>也表明其主要物相为 BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 并存在少量的 ZrO<sub>2</sub>。BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 属于立方晶系, 具有尖晶石结构, 熔点高达 2376 °C, 热稳定性较好, 耐高温且强度较高, 与 BaZrO<sub>3</sub> 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的线膨胀系数相近。因此, 快速冷却过程中层间能保持良好的结合, 不易分离和碎裂。

### 2.2 BaZrO<sub>3</sub> 面层微观结构

图 5 为 BaZrO<sub>3</sub> 模壳面层表面微观结构 SEM 照片。优化前的模壳面层颗粒之间存在很多不对称孔隙和不完全发育的晶界, 孔隙直径为 8~10 µm。优化后面层具有完全发育的晶界和数量较少的孔隙, 气孔率降低, 孔隙直径为 2~4 µm。与优化前相比, 优化后 BaZrO<sub>3</sub> 颗粒更细小且分布均匀, 颗粒连接变得紧密, 致密度明显提高, 且未发现大裂纹和细小微裂纹。而且孔隙率由 17.3%降低为 13.5%。局部放大图 5b 和 5d 说明 1600 °C 下高温烧结可以使模壳烧结成瓷, BaZrO<sub>3</sub> 颗粒被烧结为一体且紧密粘结在一起, 并在他们之间形成更多的接触区域, 这表明模壳的强度相应地得到提高。孔隙数量的减少及尺寸的减小有助于提高 BaZrO<sub>3</sub> 模壳对熔融合金液的耐腐蚀性。事实上, 存在少量孔隙

也存在积极作用, 在定向凝固过程中, BaZrO<sub>3</sub> 模壳的下部快速冷却和收缩, 上部分保持过热并阻碍收缩。因此, BaZrO<sub>3</sub> 模壳的过渡区遭受剧烈的温度变化, 这

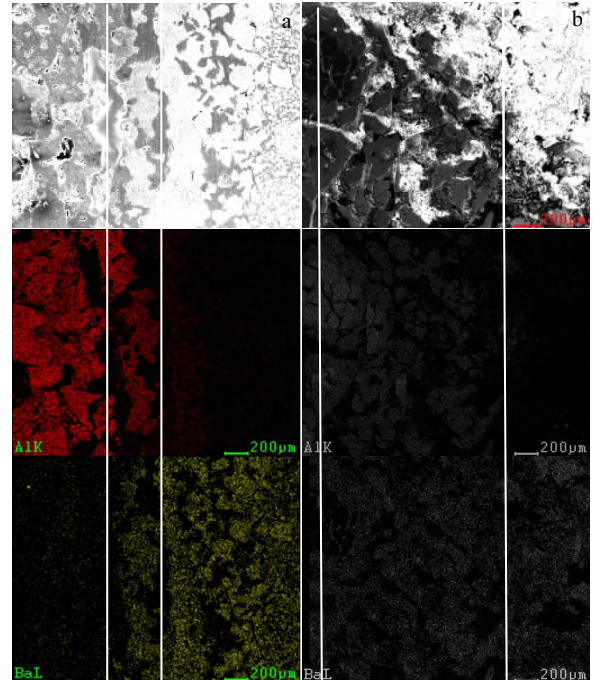


图 4 优化前后模壳的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BaZrO<sub>3</sub> 界面 SEM 背散射电子照片及 EDS 元素面扫描

Fig.4 SEM back scatter electron images and EDS elements mapping of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BaZrO<sub>3</sub> interface before (a) and after (b) optimization



就要求模壳具有良好的耐热冲击性。一定量的孔隙有助于释放热应力，提供缓冲作用，并减少熔融合金液热冲击对模壳造成的损坏。所以，从耐热冲击性以及耐腐蚀性综合角度考虑，模壳烧结度并不是越高越好，也应确保一定量的孔隙率。

### 2.3 定向凝固过程渗透层形貌

优化前和优化后模壳与合金的界面渗透层显微形貌如图 6 所示。定向凝固过程中合金液与优化前模壳的作用发生在表层 900 μm 左右，即浸渗层约为 900 μm，受合金熔体侵蚀后，耐火材料变得疏松脱落。由图 6b 可见，合金液与优化后模壳的作用只发生在表层 300 μm 左右，无疏松脱落，说明面层颗粒度的减小以及厚度的增加能够满足模壳抵抗高温 TiAl 熔体的侵蚀。因为在定向凝固过程中，熔体将沿着孔隙渗入模壳结构，与 BaZrO<sub>3</sub> 相互作用，形成与原始材料不同的侵蚀变质层。剧烈的温度变化导致侵蚀层分裂并剥落到合金熔体中，并且更深的渗透意味着更厚的变质层和更多的污染，减少侵蚀的关键是控制熔融金属渗透的程度。熔体渗透到模壳耐火材料中的距离  $L$  与平均孔径  $r$ ，熔融合金的表面张力  $\sigma$ ，熔体与模壳润湿角  $\theta$ ，熔体的粘度  $\eta$  和精炼时间  $t$ 。公式 (1) [16] 如下：

$$L = \sqrt{\left(\frac{r\sigma \cos\theta}{2\eta}\right) t} \quad (1)$$

在相同的过热温度(1823 K)下， $\sigma$ 、 $\theta$ 、 $\eta$  对于 Ti-46Al-8Nb 熔体是恒定的， $L$  只与  $r$  和  $t$  有关。如公式 (2) 所示：

$$L = \sqrt{\frac{\sigma \cos\theta}{2\eta}} \cdot \sqrt{rt} = A \cdot \sqrt{rt} \quad (2)$$

式中， $A$  为  $\sigma$ 、 $\cos\theta$ 、 $1/2\eta$  乘积的平方根。所以，在时间参数固定的条件下，减小孔隙半径可以减少渗透深度，从而提高 BaZrO<sub>3</sub> 模壳对合金的耐腐蚀性。因此，从耐腐蚀角度考虑，较小孔隙率的 BaZrO<sub>3</sub> 模壳微观结构具有更好的性能。

对 300 μm 的浸渗层进行 EDS 元素面扫描，如图 7 所示。发现主要是合金元素和耐火材料元素混合存在，推测此处可能产生新的反应物。将反应层刮下进行 XRD 检测，结果如图 8 所示，除了 BaZrO<sub>3</sub> 之外，还存在 BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>。说明面层材料与合金液接触后除了产生渗透现象还形成了新的反应产物。

图 9 为定向凝固前、后模壳内表面 SEM 形貌。从图中可以看出，定向凝固前模壳表面 BaZrO<sub>3</sub> 晶粒连接紧密且结构完整，定向凝固后模壳内表面晶粒出现裸露，但形貌仍旧完整，颗粒粘结性良好，未出现裂纹。与侵蚀前模壳内表面比较，定向凝固后模壳内表面凹凸不平，不如定向凝固前光滑平整。因为 BaZrO<sub>3</sub> 层与 TiAl 合金液充分接触后被合金液湿润及冲刷，且 BaZrO<sub>3</sub> 在高温熔融合金中也有一定溶解度。因此，BaZrO<sub>3</sub> 表层的颗粒能够在合金液相的作用下比较容易地发生溶解-沉淀的传质方式，BaZrO<sub>3</sub> 的溶解导致 BaZrO<sub>3</sub> 晶粒的结构和晶界被破坏，进一步导致 BaZrO<sub>3</sub> 层受侵蚀，所以模壳内表面不再平整。但其颗粒依然相互粘结在一起，仍能够有效阻隔化学稳定性较差的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 外层与 TiAl 合金熔体接触，避免 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 与 TiAl 之间的化学反应，进一步说明面层致密性的提高对减少合金液从表层孔隙的渗透起到积极作用。

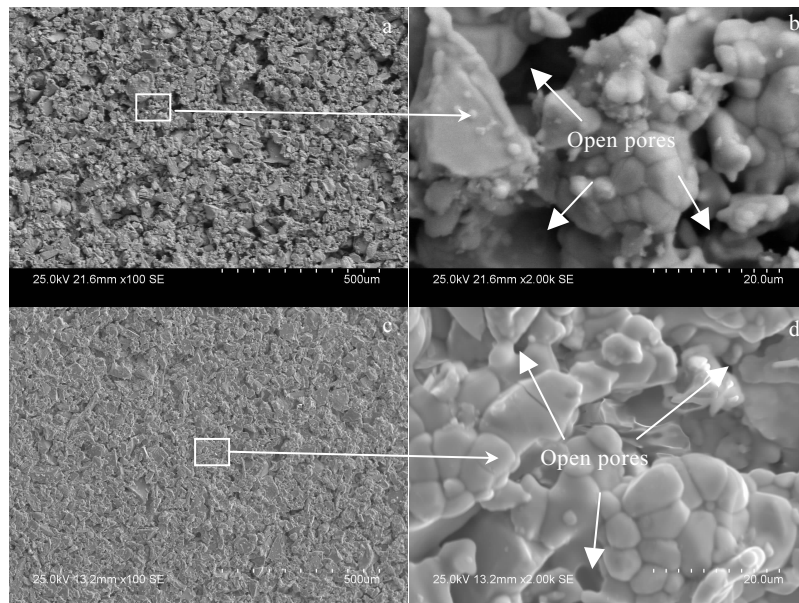


图 5 BaZrO<sub>3</sub> 面层微观结构

Fig.5 SEM images of BaZrO<sub>3</sub> coating before (a, b) and after (c, d) optimization

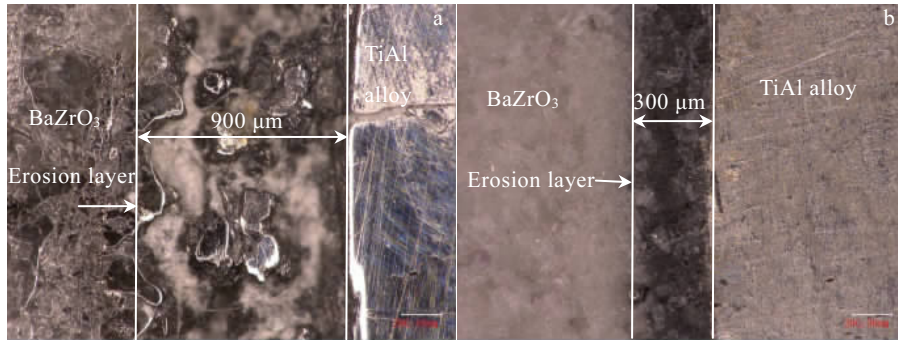


图 6 优化前后定向凝固后界面反应层

Fig.6 Interface reaction layer after directional solidification before (a) and after (b) optimization

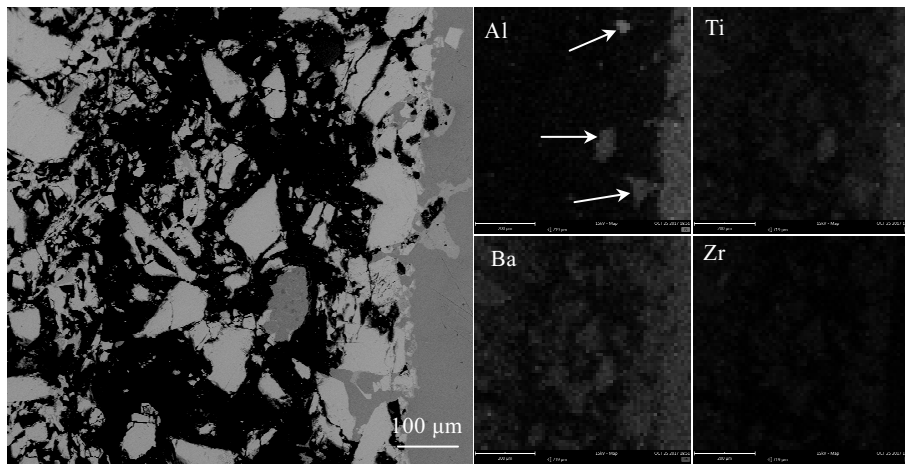


图 7 界面反应层 EDS 元素面扫描分析

Fig.7 EDS element mapping of interfacial reaction layer

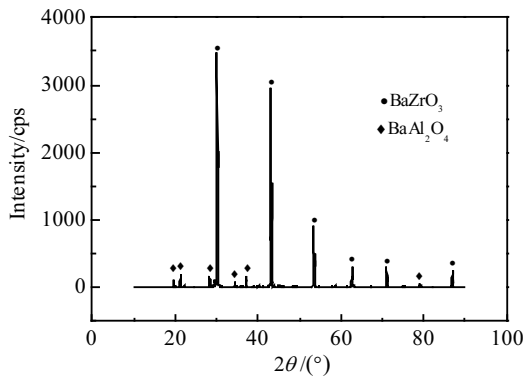


图 8 界面反应层的 XRD 图谱

Fig.8 XRD pattern of interfacial reaction layer

### 2.4 合金污染量

陈光耀等<sup>[17]</sup>研究发现, 钛熔体与 BaZrO<sub>3</sub> 耐火材料之间界面反应主要为溶解侵蚀。BaZrO<sub>3</sub> 在熔体中分解生成 BaO 和 ZrO<sub>2</sub>, BaO 一部分残留在模壳基体中, 一部分进入合金熔体。Sara 等<sup>[18]</sup>和 Cui 等<sup>[19]</sup>在使用热

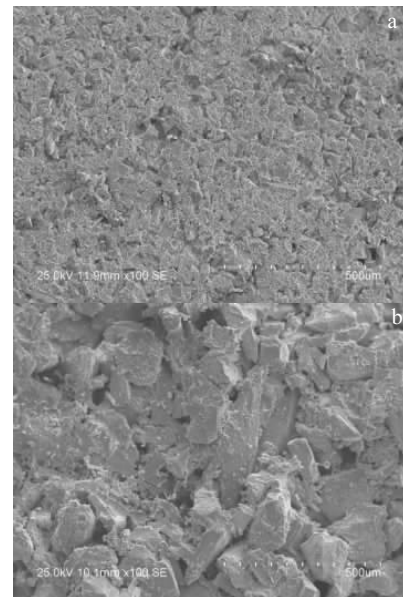


图 9 定向凝固前后模壳内表面形貌

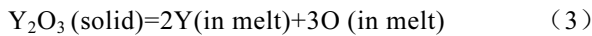
Fig.9 Inner surface of the mould before (a) and after (b) directional solidification

表 3 合金中污染量

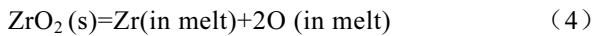
Table 3 Contaminant content in the alloy (μg/g)

Alloy	Ba	Zr	O
1	89	16800	7586
2	28	4760	3690

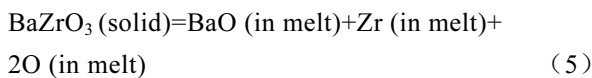
力学更加稳定的 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 坩埚在定向凝固制备 TiAl 合金时, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 耐火材料同样受熔体溶解侵蚀而导致坩埚受损, 溶解方程式如下:



Saha 等<sup>[18]</sup>提出 ZrO<sub>2</sub> 在钛熔体中的溶解方程:



陈光耀等<sup>[17]</sup>推断 BaZrO<sub>3</sub> 耐火材料在钛熔体中的溶解方程式如下:



因此, 当氧化物模壳中的合金熔化时, 耐火材料产生污染似乎是无法避免, 对使用 2 种不同模壳定向凝固后的合金进行污染元素 Ba、Zr、O 含量检测, 重复测试 3 次后取平均值, 如表 3 所示。定义优化前模壳定向凝固后的合金为合金 1, 优化后模壳定向凝固后的合金为合金 2。合金 1 中的 Ba、Zr、O 溶解含量为 89、16800、7586 μg/g, 合金 2 中的 Ba、Zr、O 溶解含量为 28、4760、3690 μg/g。这也说明模壳致密性的提高能够减少耐火材料在高温熔体中的溶解量, 进而减少合金中氧污染, 避免合金性能的恶化。

### 3 结 论

1) 细粒度颗粒作为涂层的 BaZrO<sub>3</sub> 复合模壳面层厚度可达 3500 μm, 涂层内表面孔隙数量减少, 尺寸减小, 孔隙率由 17.3%降低为 13.5%; 过渡层厚度从 200 μm 提高至 1200 μm, BaZrO<sub>3</sub> 面层与 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 背层粘结性提高。

2) 细粒度颗粒作为涂层的模壳与合金的界面渗透层从优化前的 900 μm 降低为 300 μm, 合金熔体的渗透被限制在模壳面层, 无合金液渗入背层。

3) 定向凝固后合金中的污染元素 Ba、Zr、O 的含量由 89、16800、7586 μg/g 减小为 28、4760、3690 μg/g。

#### 参考文献 References

[1] Li Chenggong(李成功), Fu Hengzhi(傅恒志), Yu Qiao(于翹). *Aerospace Materials*(航天航空材料)[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2002

[2] Chen Yuyong(陈玉勇), Chen Yanfei(陈艳飞), Tian Jing(田竟) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与

工程)[J], 2009, 38(3): 554

[3] Zhang Zhao(张 钊), Zhu Kailiang(朱凯亮), Liu Lanjie(刘岚洁) et al. *Journal of the Chinese Ceramic Society*(硅酸盐学报)[J], 2013, 41(9):1278

[4] Zhang Zhao(张 钊). *Thesis for Master*(硕士论文)[D]. Shanghai: Shanghai University, 2013

[5] Liu Lanjie(刘岚洁), Chen Guangyao(陈光耀), Zhang Zhao(张钊) et al. *Hot Working Technology*(热加工工艺)[J], 2013, 42(11): 49

[6] He Jin(贺 进), Wei Chao(魏 超), Li Mingyang(李明阳) et al. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2015, 25(6): 1505

[7] Zhu Wenqi(朱文琪), He Jin(贺 进), Wei Erdini(卫儿蒂尼) et al. *Special-cast and Non-ferrous Alloys*(特种铸造及有色合金)[J], 2014, 34(10): 1081

[8] Li Mingyang(李明阳), Zhang Hao(张 浩), Wang Shusen(王树森) et al. *Titanium Industry Progress*(钛工业进展)[J], 2016, 33(3): 18

[9] Wei Chao(魏 超), Li Mingyang(李明阳), Chen Guangyao(陈光耀) et al. *Special-cast and Non-ferrous Alloys*(特种铸造及有色合金)[J], 2016, 36(4): 390

[10] Li Chonghe, Li Mingyang, Zhang Hao et al. *Surface & Coatings Technology*[J], 2017, 320: 146

[11] Kuang J P, Harding R A, Campbell J. *Mater Sci Technol*[J], 2000, 16: 1007

[12] Ma Limin, Zhang Jiazhen, Yue Guangquan et al. *Chinese Journal of Aeronautics*[J], 2016, 29(2): 554

[13] Zhang Huarui(张花蕊), Tang Xiaoxia(唐晓霞), Gao Ming(高明) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40(S1): 219

[14] Chen Z C, Duncan S, Chawla K K et al. *Mater Charact*[J], 2002, 48(4): 305

[15] Zhang Hao(张 浩), Gao Pengyue(高朋越), Chen Guangyao(陈光耀) et al. *J Inorg Mater*(无机材料学报)[J], 2017, 32(8): 819

[16] Wang C X, Zhang Y X. *The Refractory Materials for Secondary Refining Technology*[M]. Beijing: Metallurgy Industry Press, 2007: 6

[17] Chen Guangyao(陈光耀), Li Baotong(李宝同), Zhang Hao(张 浩) et al. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2017, 27(5): 947

[18] Saha R L, Nandy T K, Misra R D K et al. *Metall Trans B*[J], 1990, 21(3): 559

[19] Cui R J, Gao M, Zhang H. *Mater Process Technol*[J], 2010, 210(9): 1190

## Compactness and Corrosion Resistance of BaZrO<sub>3</sub> Composite Mould for Directional Solidification of TiAl Alloy

Li Kai<sup>1</sup>, Xiong Fuhao<sup>1</sup>, Chen Guangyao<sup>2</sup>, Zhang Rulin<sup>3</sup>, Lu Xionggang<sup>1,4</sup>, Li Chonghe<sup>1,4</sup>

(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. Materials Genome Institute of Shanghai University, Shanghai 201900, China)

(3. Shanghai Dianji University, Shanghai 201306, China)

(4. Shanghai Special Casting Engineering Technology Research Center, Shanghai 201605, China)

**Abstract:** Chemical reaction of different degrees can occur for TiAl alloys with traditional refractory materials due to the high activity of TiAl alloys, which restricts their application in directional solidification castings. In this paper, the BaZrO<sub>3</sub> composite mould was prepared by self-synthesized BaZrO<sub>3</sub> powder as the surface layer (yttrium sol as a binder), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as a back layer (silica sol as a binder). The influence of BaZrO<sub>3</sub> particle size on the compactness of the mould, the morphology of penetration layer after directional solidification of the alloy, and the contaminant content in the alloy were investigated. The evolution of the microstructure of the surface layer and porosity, the interaction between the mould and the alloy, the morphology and composition of the interface, and the contaminant content of the alloy were investigated by an optical microscope (OM), scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS), X-ray diffraction analysis (XRD), Archimedes' principle, Inductively Coupled Plasma (ICP) and Nitrogen and oxygen analyzer (IGI, LECO TC-436). The results show that the surface of the mould using fine-grained particles as the coating is denser and smoother after sintering at high temperature, the number of pores between particles is reduced and the size decreases, the porosity of the surface layer decreases from 17.3% to 13.5%. The surface layer thickness of the optimized mould is from 1000 μm (2 layers) to 3000 μm (4 layers). The thickness of the adhesive layer between the BaZrO<sub>3</sub> surface layer and the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> back layer is increased from 300 to 1200 μm, and the adhesion is also enhanced. The interface penetration layer between the optimized mould and alloy is reduced from 900 to 300 μm, the penetration of the alloy melt is limited within the surface layer, and no exudate is observed in the back layer. The content of Ba, Zr, O in the alloy are reduced from 89, 16800, 7580 to 28, 4760, 3690 μg/g.

**Key words:** TiAl alloy; BaZrO<sub>3</sub>; compactness; interface penetration layer

---

Corresponding author: Li Chonghe, Ph. D., Professor, School of Material Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200072, P. R. China, Tel: 0086-21-56332934, E-mail: chli@staff.shu.edu.cn