

铸造钛合金 α 层的组织与形成机理

房灿峰, 刘光旭, 韩 卉, 张兴国

(大连理工大学, 辽宁 大连 116024)

摘 要: 利用熔模铸造的方法制备了铸造 Ti-6Al-4V 合金试样, 通过金相、电子探针、显微硬度测试等技术研究了铸造钛合金表面 α 层的组织和形成机理。结果表明, 铸造钛合金试样表面均形成了 α 层, 显微组织特征为呈“网篮”状排列的粗大片状 α 相组织。 α 层形成机理主要与型壳材料中间隙氧原子和碳原子向合金基体扩散有关。显微硬度测试得到的 α 层深度略大于金相结果。为完整去除 α 层, 以硬度测试的结果更为可靠。

关键词: 钛合金; α 层; 熔模铸造

中图分类号: TG146. 2⁺3

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2016)07-1736-04

钛合金具有高比强度和优异的抗腐蚀能力等优点, 钛合金铸件在航空航天等领域应用广泛。目前, 先进发动机压气机盘、压气机叶片和风扇叶片以及机匣等关键部位均采用熔模精密铸造工艺成型的钛合金铸件^[1-3]。由于钛在高温下活性极强, 在铸造及热暴露过程中铸件表面会形成 α 层^[3,4]。一般认为, α 层是表面富氧层或接触反应层, 其硬度高、塑性低, 会导致自身裂纹萌生和拓展, 在继续变形或受力时导致铸件表面粗糙化、脆化甚至表面裂纹, 劣化了铸件的表面质量; 另外, 还明显地影响到材料的疲劳性能、断裂韧性和冲击性能^[5-8]。因此, 在制订钛及钛合金标准时都要求不允许有表面 α 层存在, 尤其是航空用钛材和出口钛材对 α 层的检测要求都相当严格。 α 层成为制约钛合金零件合格率和工作可靠性的重要因素。但 α 层的分布情况如何, 应去除多少深度的 α 层才能满足要求, 需要进一步的研究与测定。因此, 对钛合金铸件中的 α 层进行深入研究更显必要。

本研究使用的实验试样是 Ti-6Al-4V 合金, 通过制备金相试样, 观察显微组织, 电子探针显微分析 (EPMA), 测量显微硬度分布, 来量化 α 层的深度, 研究钛合金 α 层的组织特征、成分与形成机理。根据实验研究的结果, 为钛合金铸件的表面质量检验和安全使用, 以及钛合金熔模铸造过程的工艺控制的优化提供参考。

1 实 验

收稿日期: 2015-07-15

基金项目: 国家自然科学基金 (51374047); 辽宁省教育厅科学研究一般项目 (L2013031)

作者简介: 房灿峰, 男, 1977 年生, 博士, 副教授, 大连理工大学材料科学与工程学院, 辽宁 大连 116024, 电话: 0411-84706114, E-mail: fcf@dlut.edu.cn

实验中使用的材料是 Ti-6Al-4V 合金。试样采用钛合金熔模精密铸造工艺制备, 型壳面层氧化物采用电熔 Y_2O_3+CaO (微量), 在真空自耗电弧凝壳炉中进行钛合金的熔炼和离心浇注。钛合金进行熔炼浇注的主要工艺参数为: 型壳烘烤温度 100~120 °C, 起弧真空度 ≤ 3.0 Pa, 熔炼电流 16~18 kA, 熔炼电压 38~45 V, 离心转速 (200 ± 5) r/min, 炉冷时间 ≥ 60 min。

在铸件上切片, 截取得到表面积为 $9 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$ 大小的试片, 以横截面作为观察面, 用酚醛树脂进行镶嵌试样。腐蚀剂为 8% HF+15% HNO_3 +77% H_2O 溶液。利用激光共聚焦显微镜对试样进行金相观察。为了更细致的研究 α 层的成分, 用 15 keV, 30 nA 的电子探针 (EPMA) 显微分析来获得 α 层的元素分布状态。并用 HV-1000 显微硬度计进行显微硬度测试。

2 结果与分析

2.1 显微组织观察

图 1a 为连续拍摄的金相照片, 显示了一个连续的覆盖着样品整体边缘的 α 层。 α 层在显微照片中显示为样品边缘的白色亮带, 且整体来看一些地方的 α 层深度并不均匀, 这是由于铸造过程中, 界面反应并不是在整个界面上齐头并进、均衡发展的, 而是有强有弱。在浓度、温度、能量起伏满足一定条件的区域优先反应, 存在着优势较大的重点反应区域^[9], 在显微组织中表现为 α 层深度较深的区域。不同视场内的 α 层深度不尽相同, 深度的范围为 130~170 μm 。由显微组织

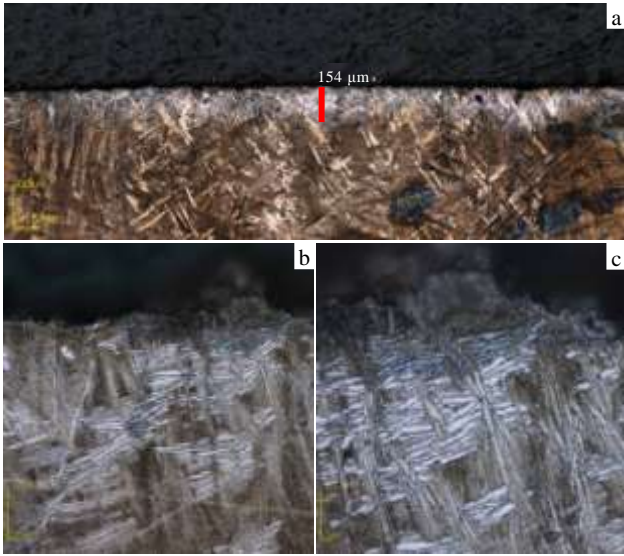


图 1 试样显微组织

Fig.1 Microstructure of the sample (a) and high magnified metallograph of α -case in Fig.1a (b, c)

观察法来近似估算出图 1a 中 α 层的深度约为 154 μm 。

从图 1b 可以看到，边部呈现粗大的片状 α 相，向内部基体扩散，基体为针状 $\alpha+\beta$ 组织， α 相尺寸与基体相相比尺寸较大。将图 1b 进一步放大得到图 1c。图 1c 清晰的显示，原始的 β 相晶界被保留下来，沿着 β 晶界析出了片状 α 相，片状 α 相按照一定的位向分布，并呈“网篮”状排列，可以推测是粗大片状 α 相

使 α 层的脆性增大。

根据朱知寿等人^[10]的研究，粗大的 β 相晶界会为间隙原子的扩散提供良好的通道。这种通道使扩散速度加快的同时，也增加了扩散的方向性和不均匀性，反映在金相组织特征上，出现了粗大的片状 α 相，反映在硬度上，出现 α 层与基体界面处硬度的不均匀性。

2.2 电子探针分析

图 2 为 O、Al、Si、Ca 等元素 EPMA 面分布。Al 元素在内部分布均匀，但接近表面边缘存在浓度梯度，且在外部分存在 Al_2O_3 ，说明 Al 元素发生了氧化反应。O 元素在内部分布不是很均匀，有偏聚现象，说明 O 元素的分布具有方向性和不均匀性。由 Si 元素和 O 元素浓度分布图对比可以看出，Si 元素富集在试样的表面上，且表面外部的 Si 元素富集的地方 O 元素同样富集，即 Si 元素与 O 元素的分布同步；而随着向内部的深入，分布不再同步。因此可以推断 Si 元素是以 SiO_2 的形式存在，但没有观察到 Si 元素的扩散，没有渗入到内部，仅存在于表面型壳上与合金的界面部分。同理，Ca 元素来自型壳材料，主要富集在表面上，有轻微扩散。

从图 2 中可看出 Ti 元素分布均匀，没有受到铸造过程的影响，但边缘浓度比内部浓度稍低，推测这一层为铸件氧化膜 (TiO_2)。N 元素分布均匀，没有浓度集中的现象。

对比 C 元素面分析图和背散射电子图像，C 元素有明显的向合金内部扩散的发生，且扩散深度较深。渗碳现象的出现，应与制壳使用的 C 质粘结剂消除不

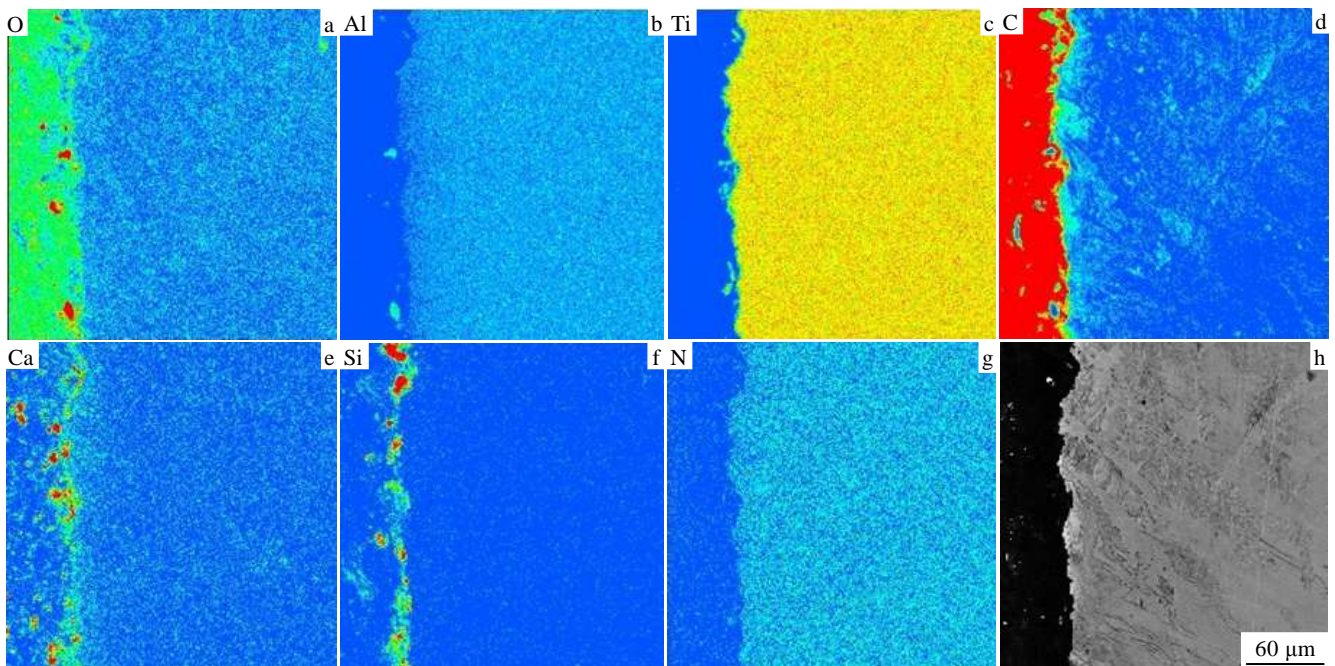


图 2 试样元素面分析及 BEI 图像

Fig.2 Comparison of elemental mapping images (a~g) of Ti casting and BEI image (h) by EPMA

彻底有关，导致了大量间隙碳原子的扩散。在平行于界面方向上，C 元素的浓度分布也不是均匀的，而是存在着强烈的波动。由此可见，C 元素的界面反应也存在着优势较大的重点反应区域^[9]。

图 3 为电子探针元素线分析图。可以看出，Ti 元素的曲线非常平稳，没有受到界面反应的明显影响。从 Al 元素的线扫描曲线中看到，从界面到试样内部，Al 元素的含量没有直接达到合金的浓度，而是逐步升高，试样表面存在一个贫铝层。Si 元素和 Ca 元素主要分布在界面处，来自型壳材料，几乎没有发生扩散，主要是存在于铸件表面残留的型壳材料中。在测试深度内，N 元素的浓度随着深度的变化保持不变。在型壳与合金的界面区域，O 元素的波动规律与 Si 元素和 Ca 元素趋于一致，但可以看出在合金内部部分的曲线不是十分平稳，甚至存在波峰（同 Ca、Si、Al 元素的分布）。

根据 K. S. McReynolds 等人^[11]的研究，经过恒温氧化的钛合金铸件的 α 层中会产生氧浓度梯度，氧浓度从氧在钛合金中的溶解度极限降低到基体合金的整体氧浓度，即临近表面处的氧浓度最大，在 α 层深度处降低到基体氧浓度，其后保持不变， α 层的形成主要是由于氧的扩散。S. Y. Sung 等人^[12]对熔模铸造钛铸件的 α 层形成机制的研究说明，真空熔炼浇注过程中 α 层形成机制，主要是型壳与合金的界面反应，而不只是间隙氧原子的扩散。但本实验的结果中氧浓度没有明显梯度，且 O 元素与 Si、Ca、Al 元素在局部区

域分布曲线的波动同步，表明 O 被束缚于 SiO_2 、 CaO 和 Al_2O_3 的化学键中。

综上， α 层形成机制主要是型壳材料中间隙碳原子和氧原子向合金基体的扩散。

2.3 显微硬度测试分析

图 4 为试样内随距表面深度的增加显微硬度的变化曲线。可以看出， α 层的整体显微硬度比内部基体的硬度高；从样品边缘到基体内部，硬度呈现急剧降低的变化规律。表面显微硬度（HV）最大值为 4380 MPa，基体的硬度（HV）值约为 2750 MPa，表面比基体硬度高 1630 MPa，最后在约 180 μm 处开始趋于平滑。通常情况，当测量位置的硬度值与远离试样表面（心部）硬度相差 200 MPa 左右时，可以认为该位置为 α 层的内边界^[10]。由此可知，该样品 α 层深度为 180 μm 。所以如果去除 α 层，可以沿着试样外边缘均匀去除 180 μm 的厚度， α 层基本可以彻底去除。

距表面 160 μm 处的硬度值出现 1 个峰值，其原因是硬度测量时采用不同微区交叉测量，而不同区域的 α 层厚度不一，显示了 α 层与基体交界处显微硬度分布的不均匀。原因与粗大的 α 相晶粒分布不均有关，也反映了在金相组织特征上粗大片状 α 相组成的 α 层深度的不均匀性。

显微硬度测定的 α 层深度比金相显微组织观察测定的深度略大，这说明了金相显微组织的生长变化稍稍滞后于显微硬度的变化。由文献[12]可知， α 层分为

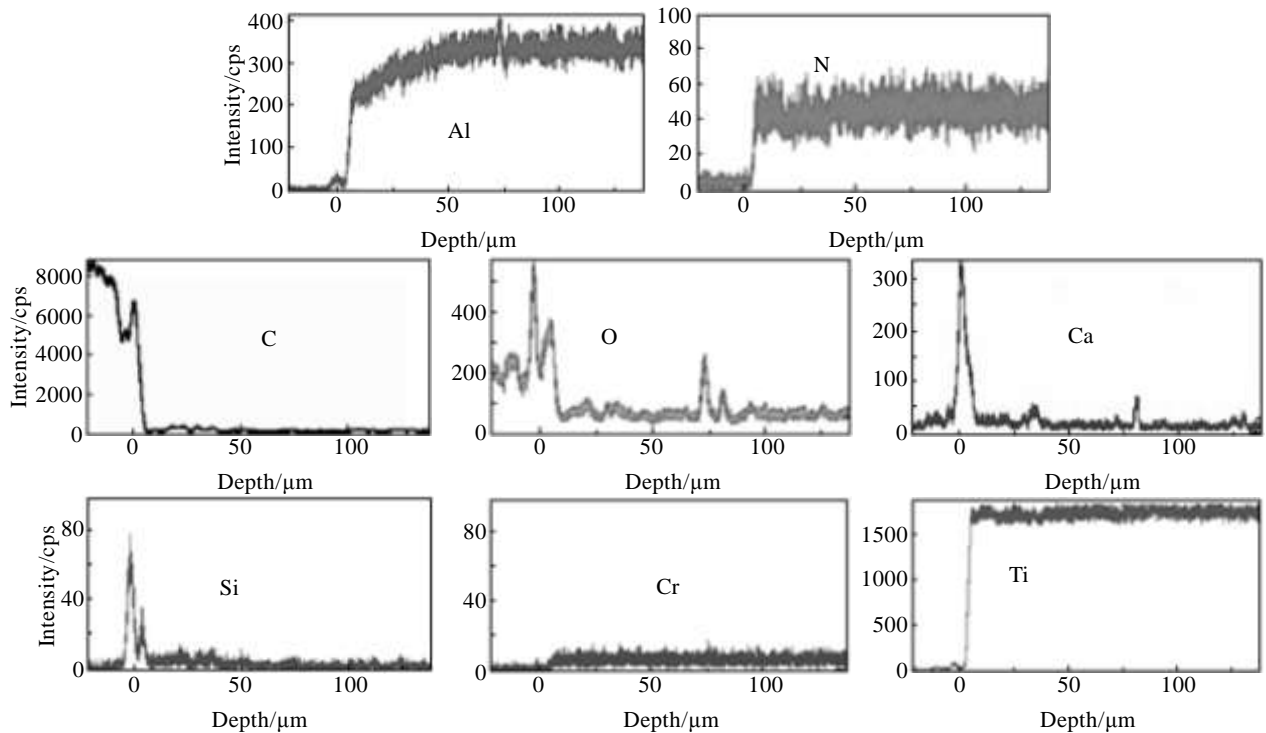
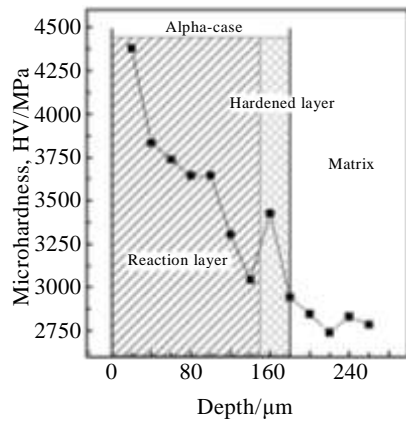


图 3 Ti、Al、O、N、C、Si、Ca、Cr EPMA 元素的线扫描

Fig.3 EPMA element line scanning of Ti、Al、O、N、C、Si、Ca、Cr

图4 α 层区域显微硬度分布Fig.4 Vickers microhardness profiles of α -case

可以观察到的金相变化反应层和仅有硬度变化的硬化层。本研究的显微硬度测试也发现了反应层和硬化层的存在。不同的是, 本研究中观测到的 α 层以反应层为主。

3 结论

1) 采用电熔 $\text{Y}_2\text{O}_3+\text{CaO}$ (微量) 为面层氧化物的钛合金熔模精密铸造工艺, α 层覆盖样品整体表面, 金相观察深度为 $154\ \mu\text{m}$, 组织表现为粗大的片状 α 相组织, 呈“网篮”状排列。

2) 真空熔模铸造过程中, α 层形成机制主要是型壳材料中间隙氧原子和碳原子向合金基体的扩散。

3) 由于型壳材料元素的扩散和合金元素的分布变化使得 α 层显微硬度高于基体硬度, 并且随着深度的增加而降低。由硬度测试得到 α 层深度为 $180\ \mu\text{m}$, 略大于金相测定的结果。如果去除 α 层, 可以沿着铸件

表面均匀去除 $180\ \mu\text{m}$ 的厚度, α 层基本可以彻底去除。

参考文献 References

- [1] Pu Zhengli(蒲正利), Zhu zhiqing(朱志庆), Ye Hongchuan(叶红川) *et al. Titanium Industry Progress(钛工业进展)*[J], 2002, 1(12): 23
- [2] Zhang Youhong(张有宏), Li Zhong(李仲), Chang Xinlong(常新龙) *et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2010, 39(8): 1451
- [3] Poquillon D, Armand C, Huez J. *Oxid Met*[J], 2013, 79: 249
- [4] Hou Lihua(侯丽华), Li Ye(李野), Liu Yong(刘勇) *et al. Heat Treatment of Metal(金属热处理)*[J], 2013, 38(2): 70
- [5] Parthasarathy T A, Porter W J, Boone S *et al. Scripta Mater*[J], 2011, 65(5): 420
- [6] Pilchak A L, Porter W J, John R *et al. J Mater Sci*[J] 2014, 47(20): 7235
- [7] Abdallah Z, Perkins K, Williams S. *Metall Mater Trans A*[J], 2012, 43(12): 4647
- [8] Gaddam R, Antti M L, Pederson R. *Mat Sci Eng A*[J], 2014, 599(2): 51
- [9] Li Bangsheng(李邦盛), Jiang Haiyan(蒋海燕), Li Zhiqiang(李志强) *et al. Journal of Aeronautical Materials(航空材料学报)*[J], 1999, 19(3): 43
- [10] Zhu Zhishou(朱知寿), Wang Xinnan(王新南), Wu Chongzhou(吴崇周) *et al. Rare Metals Letters(稀有金属快报)*[J], 2007, 24(12): 108
- [11] McCreynolds K S, Tamirisakandala S. *Metall Mater Trans A*[J], 2011, 12(2): 34
- [12] Sung S Y, Kim Y J. *Mat Sci Eng A*[J], 2005, 405(4): 173

Microstructure and Formation Mechanism of α -case in Cast Titanium Alloy

Fang Canfeng, Liu Guangxu, Han Hui, Zhang Xingguo

(Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: The ingot of Ti-6Al-4V alloy was prepared by investment casting. Microstructure and formation mechanism of α -case in the surface layer of the ingot were investigated by optical microscope (OM), electron probe micro-analyzer (EPMA) and Vickers hardness testing. The results show that the α -case covers the whole surface of the sample, and the microstructure of the α -case features a coarse plate-shaped structure which is ranked as basketweave. The formation mechanism of α -case is associated with the diffusion of interstitial oxygen and carbon atoms in the shell material toward matrix alloy. Depth of α -case obtained from micro-hardness testing is slightly deeper than that observed by OM. More reliable results come from the micro-hardness testing for removing the α -case completely.

Key words: Ti alloy; α -case; investment casting

Corresponding author: Fang Canfeng, Ph. D., Associate Professor, School of Materials Science and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, P. R. China, Tel: 0086-411-84706114, E-mail: fcf@dlut.edu.cn