

# 涂层材料对钛合金机加工石墨型 铸造工艺成形质量的影响

赵 军<sup>1</sup>, 张 静<sup>2</sup>, 金 磊<sup>1</sup>, 刘时兵<sup>1</sup>, 刘宏宇<sup>1</sup>, 张建中<sup>1</sup>, 游 涛<sup>1</sup>

(1. 沈阳铸造研究所 高端装备轻合金铸造技术国家重点实验室, 辽宁 沈阳 110022)

(2. 北京航天动力研究所, 北京 100076)

**摘 要:** 通过在石墨铸型内表面涂敷  $Y_2O_3$ 、 $Al_2O_3$ 、 $CaZrO_3$  耐火氧化物涂料, 研究涂层成分对纯钛铸件界面反应和表面组织性能的影响规律。结果表明: 涂敷涂料能有效克服石墨铸型对铸件的激冷作用。 $Y_2O_3$  涂料与钛液无化学反应发生, 稳定性最佳, 仅物理粘附于铸件表面。 $Al_2O_3$  和  $CaZrO_3$  涂料均与钛液发生了界面反应, 分别生成 Ti-Al-O 和 Ca-Ti-O 的化合物,  $Al_2O_3$  反应程度尤为剧烈。涂刷涂料后钛铸件表面晶粒尺寸、粗晶层厚度和显微硬度明显增大, 变化趋势均为未涂刷  $< Y_2O_3 < CaZrO_3 < Al_2O_3$ 。

**关键词:** 纯钛; 机加工石墨型; 耐火氧化物涂料; 界面反应; 显微组织

**中图分类号:** TG 292; TG146.2\*3

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2017)S1-190-05

由于钛及其合金的物理化学和冶金特性, 决定了钛合金铸造在造型方法、造型材料选择上的特殊性<sup>[1,2]</sup>。机加工石墨型铸造工艺中, 石墨与现在常用铸型材料相比较, 以其低的线膨胀系数、高的熔化温度、高抗变形能力和良好的高温稳定性等性能特点, 以及分型面选择方便灵活, 易于组型等加工优势而被钛合金铸造厂普遍采用<sup>[3,4]</sup>。同时, 石墨材料具有较高的导热系数和热容量, 致使熔融钛液在机加工石墨型中冷却速度较快, 合金组织细化; 但激冷作用会造成浇不足、冷隔、流痕、裂纹等缺陷, 对铸件表面质量产生严重影响, 尤其对于形状复杂的薄壁结构铸件极为明显<sup>[5,6]</sup>。

针对石墨型工艺表面成形质量不足的问题, 本工作以机加工石墨型工艺铸造 TA2 纯钛试样为研究对象, 在石墨铸型内表面分别涂刷 3 种耐火氧化物  $Y_2O_3$ 、 $Al_2O_3$ 、 $CaZrO_3$ , 研究涂层成分对纯钛试样界面反应和表面组织性能的影响规律, 最终为实际生产提供理论基础和技术支撑。

## 1 实 验

实验用原料为 TA2 纯钛, 机加工石墨型型腔尺寸为  $200\text{ mm} \times 200\text{ mm} \times 40\text{ mm}$ 。3 种涂层耐火材料分别选取: 氧化钇粉、氧化铝粉、锆酸钙粉 (粒度均为  $44\text{ }\mu\text{m}$ ), 粘结剂为二醋酸锆溶液。分别将 3 种粉料与

二醋酸锆溶液按照粉液比 2:1 的比例配制成涂料, 搅拌均匀后涂刷于石墨型内壁, 组型后真空除气, 进行浇注。

浇铸设备为真空自耗电极电弧凝壳炉, 选用离心浇注方式保证充型性。试样清除石墨铸型后, 采用线切割切取  $10\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 10\text{ mm}$  的试块, 用日本岛津 SHIMADZU XRD-7000 X 射线衍射仪进行试样表面物相分析; 镶样打磨后, 采用日立 S-3400N 扫描电镜及能谱仪进行界面观察和元素扩散分析; 再将试样抛光、腐蚀后观察试样侧面金相显微组织; 最后采用 MH-50 数字式显微硬度计测试试样的维氏硬度。

## 2 结果与讨论

图 1 为石墨铸型内表面涂刷不同涂料后浇铸试样的表面宏观形貌。其中, 图 1a 为无涂料原始石墨型试样, 试样表面具有金属光泽, 无粘砂现象, 但比较粗糙光洁度低, 出现了明显的冷隔和流痕, 这主要是由于石墨铸型表面孔隙率较高, 热导率大, 熔融钛液冷却速度快造成的。图 1b~1d 分别为内壁涂刷  $Y_2O_3$ 、 $Al_2O_3$  和  $CaZrO_3$  涂料后石墨型试样, 试样表面均可见不同程度的反应物粘附, 表明各涂料中氧化物成分在熔融钛液中的高温稳定性存在较大差异。其中  $Y_2O_3$  涂料粘附最少, 试样表面光滑平整, 凹坑流痕等缺陷极

收稿日期: 2016-12-14

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (51375318); 沈阳市科技计划项目 (F14-178-1-00)

作者简介: 赵 军, 男, 1969 年生, 研究员, 沈阳铸造研究所, 辽宁 沈阳 110022, 电话: 024-89354095, E-mail: keshi4303@163.com

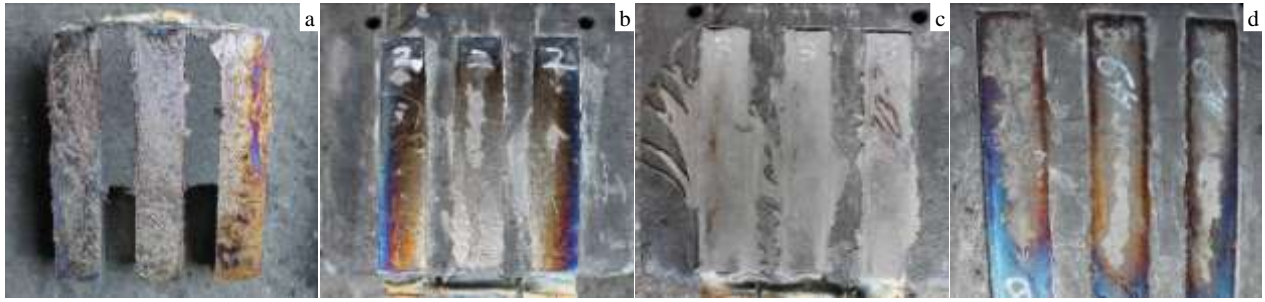


图 1 不同涂层石墨铸型试样表面宏观形貌

Fig.1 Macro surface morphologies of graphite mould sample with different coatings: (a) without-coating, (b)  $Y_2O_3$ , (c)  $Al_2O_3$ , and (d)  $CaZrO_3$

少，这说明  $Y_2O_3$  在钛液中具有良好的高温惰性<sup>[7]</sup>； $Al_2O_3$  涂料反应程度最为严重，试样表面基本看不到金属光泽，完全被无光泽反应产物层覆盖； $CaZrO_3$  涂料试样表面反应程度明显优于  $Al_2O_3$ ，仅在局部存在反应物粘附，反应层较薄，但试样表面有明显的流痕、裂纹等缺陷，表面质量与  $Y_2O_3$  涂料试样表面相比仍有较大差距。

图 2 为石墨铸型内表面涂刷不同涂料后浇铸试样的表面 XRD 分析结果。各图中标定后数据显示，未涂刷涂料浇注试样表面主要为  $\alpha$ -Ti 及钛的缺氧型氧化物，这是由于熔炼浇注在真空凝壳炉中进行，氧含量极低。 $Y_2O_3$  涂料试样表面物相主要为 Ti、 $TiO_2$  和  $Y_2O_3$ ，这

说明图 1b 中的试样表面黏着物只是浇注过程中形成的物理粘附， $Y_2O_3$  未与熔融钛液发生反应，热溶解性和热力学稳定性极佳。与  $Y_2O_3$  相比， $Al_2O_3$  和  $CaZrO_3$  涂料试样表面均发生了化学反应，分别生成 Ti-Al-O 和 Ca-Ti-O 的化合物，并且由于  $Al_2O_3$  涂料反应剧烈，试样表面反应层较厚，在图 2c 中只能看到少量钛基体的氧化物 ( $Ti_6O$ ) 存在。

为进一步分析石墨铸型内表面涂刷涂料后与试样的界面反应及各元素的扩散情况，对各浇铸试样的侧面进行线性扫描，根据 XRD 衍射图谱选择扫描元素，EDS 线扫描结果如图 3 所示。图 3a 中，试样表面存在着极薄的扩散层，层厚为 10~20  $\mu m$ ，结合图 2a 结果可知

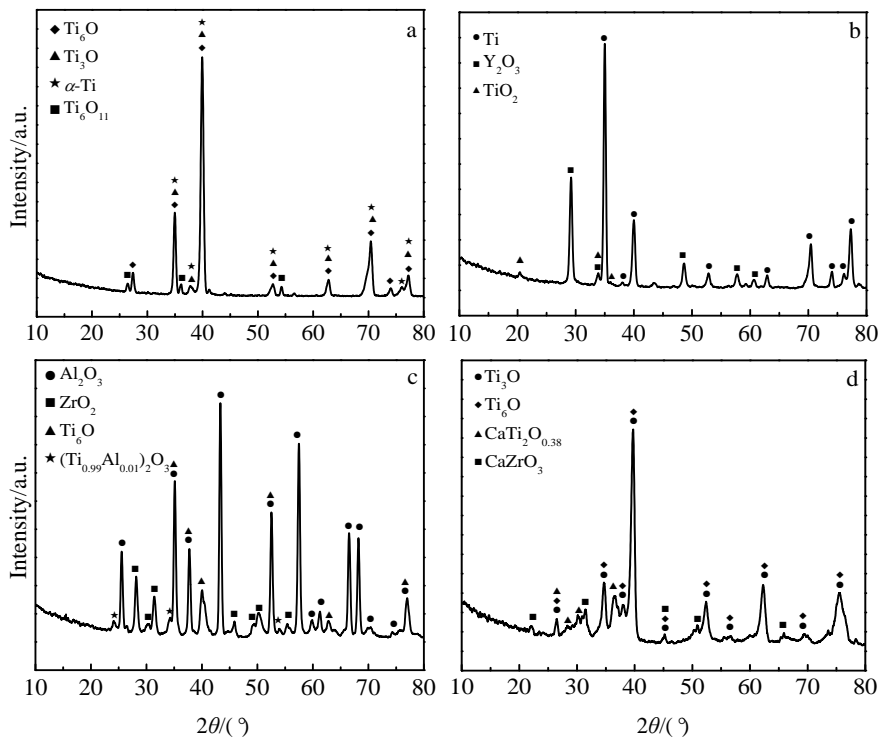


图 2 不同涂层石墨铸型试样表面 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of graphite mould sample with different coatings: (a) without-coating, (b)  $Y_2O_3$ , (c)  $Al_2O_3$ , and (d)  $CaZrO_3$

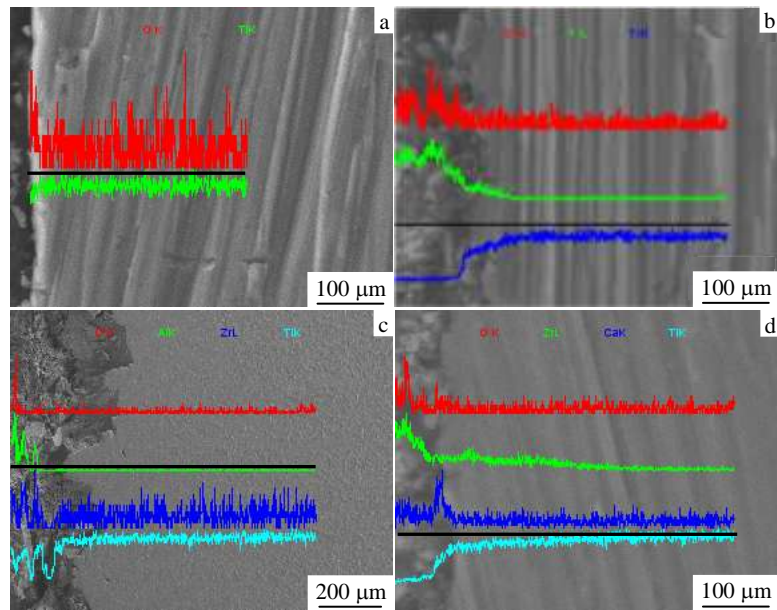


图 3 不同涂层石墨铸型试样侧面 EDS 线扫描

Fig.3 EDS line scanning profiles of the cross sections of graphite mould sample with different coatings: (a) without-coating, (b)  $Y_2O_3$ , (c)  $Al_2O_3$ , and (d)  $CaZrO_3$

其主要为钛的氧化物。图 3b 中试样表面存在一层大小各异的晶体颗粒层，并与基体有清晰的界面存在，颗粒层中基本无 Ti 元素，主要为元素 Y 和 O，结合 XRD 和 EDS 能谱分析，其为未反应的  $Y_2O_3$  颗粒物理粘附于试样表面。图 3d 与图 3c 的结果相似，只是 Ti 元素少量存在于过渡颗粒层中，即  $CaZrO_3$  涂料与钛液发生了一定

程度的反应。而在图 3c 中，由于  $Al_2O_3$  涂料与钛液反应严重，基体与反应层已无明显界面存在，各元素均存在于过渡层中。

图 4 为石墨铸型内表面涂刷不同涂料后浇铸试样的侧面金相组织形貌。由于石墨铸型涂刷涂料后，对铸件冷却速度产生的影响，由图 4a 可见，未涂刷涂料

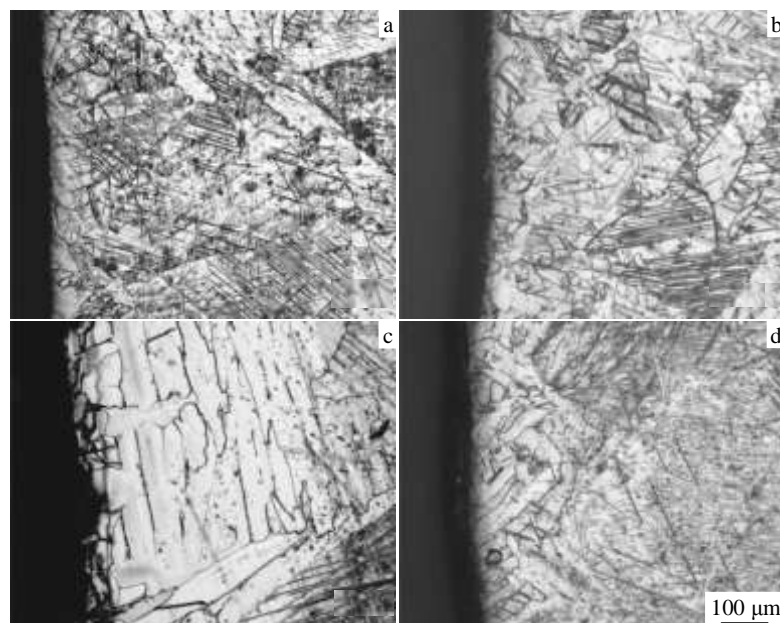


图 4 不同涂层石墨铸型试样侧面金相组织

Fig.4 OM images of the cross sections of graphite mould sample with different coatings: (a) without-coating, (b)  $Y_2O_3$ , (c)  $Al_2O_3$ , and (d)  $CaZrO_3$

石墨型浇铸的试样界面平整, 由于石墨铸型热导率大, 表面急速冷却, 发生马氏体转变, 金相组织为板条马氏体  $\alpha'$ , 由表面向内, 冷却速度降低, 晶粒尺寸逐渐增大, 晶内组织逐渐转变为魏氏组织的  $\alpha$  层片和  $\beta$  转变组织。图 4b 中试样晶粒尺寸略大于 4a, 组织演变规律基本一致, 这是由于涂刷  $Y_2O_3$  涂料具有一定物理保温作用, 钛液冷却速度有所下降所致。由于  $Al_2O_3$  和  $CaZrO_3$  涂料均与钛液发生了化学反应, 反应过程中伴有热量的释放, 进一步降低了钛液冷却速度, 所以由图 4c 和 4d 中观察到, 在接近表面处金相组织为白亮的粗大  $\alpha$  片层组织和板条马氏体  $\alpha'$ , 两者的差别表现在  $\alpha$  片层和马氏体板条尺寸的大小, 在光学显微镜下看不到中间有其它组织, 其他文献中认为这些区域内包含大量的近乎平行的  $\alpha$  片层或板条 (厚度  $0.5\sim 1\ \mu\text{m}$ )<sup>[8]</sup>。微观组织的进一步观察分析, 有待后续工作中继续进行。

对不同涂层石墨型铸造试样显微硬度沿深度变化如图 5 所示。涂刷 3 种涂料后浇铸试样显微硬度与未涂刷涂料试样相比, 表层显微硬度明显升高, 维氏硬度均提高约 2000 MPa, 显微硬度沿深度方向上不断下降, 逐渐接近基体硬度。同时, 在 3 种涂层浇铸试样中, 硬度大于基体的有效区域深度有明显差别,  $Y_2O_3$  涂层浇铸试样硬度变化区域宽度最小,  $Al_2O_3$  涂层试样宽度最大, 这与在光学显微镜下观察到的晶粒组织变化层厚度基本一致。

在以往钛合金熔模精密铸造面层材料的研究中, 均认为硬度比较高的区域可近似视为反应层厚度<sup>[9,10]</sup>。但在本研究中, 结合 XRD 衍射谱、EDS 线扫描结果、金相组织数据, 对显微硬度变化进行分析可知, 试样硬度较高区域, 并未与涂层材料中元素 Y、Al、Zr、Ca、O 以及石墨铸型中 C 元素的扩散相对应, 而是与铸造凝固形成过程中生成的板条马氏体  $\alpha'$  和  $\alpha$  片层等组织密切相关。这是由于机加工石墨型在涂刷涂料后保热性有较大改善, 有效防止了石墨型激冷造成的流痕、裂纹等表面缺

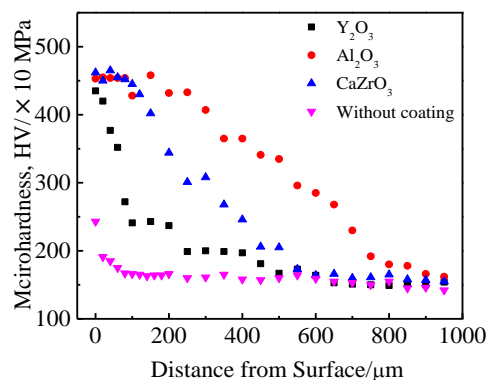


图 5 不同涂层石墨型试样显微硬度沿深度变化曲线

Fig.5 Microhardness changes with the depth of graphite mould sample with different coatings

陷, 但还是明显高于熔模铸造型壳的导热性<sup>[11]</sup>, 造成钛液冷却速度快于熔模精密铸造型壳, 型腔内扩散反应时间较短, 反应层较薄。

### 3 结 论

1) 在机加工石墨铸型内表面涂敷  $Y_2O_3$ 、 $Al_2O_3$ 、 $CaZrO_3$  耐火氧化物涂料, 能有效改善石墨铸型激冷造成的铸件表面缺陷。3 种涂料中,  $Y_2O_3$  涂料与钛液稳定性最佳, 仅物理粘附于铸件表面;  $Al_2O_3$  和  $CaZrO_3$  涂料均与钛液发生化学反应,  $Al_2O_3$  反应程度剧烈, 分别生成 Ti-Al-O 和 Ca-Ti-O 化合物。

2) 石墨铸型冷却速度大, 纯钛试样的表面铸造组织为急冷生成的细小板条马氏体  $\alpha'$ ; 经涂刷涂料后石墨铸型冷却速度降低, 试样表层组织为粗大  $\alpha$  片层和板条马氏体  $\alpha'$ 。

3) 涂刷涂料后钛铸件表面晶粒尺寸、粗晶层厚度和显微硬度明显增大, 变化趋势均为未涂刷石墨型  $< Y_2O_3$  涂层  $< CaZrO_3$  涂层  $< Al_2O_3$  涂层。

### 参考文献 References

- [1] Wang Xinying(王新英), Xie Chengmu(谢成木). *Special Casting & Nonferrous Alloys*(特种铸造及有色合金)[J], 2001(3): 40
- [2] Han Feng(韩 峰), Zhang Xin(张 新), Liu Hongyu(刘鸿羽) et al. *Foundry*(铸造)[J], 2014, 63(7): 675
- [3] Wang Huaqiao(王华桥), Bao Chunling(包春玲), Wang Yongfeng(王永凤). *Foundry*(铸造)[J], 2015, 64(2): 135
- [4] Zhao Liang(赵 亮), Gao Ting(高 婷), Du Yu(杜 宇) et al. *Special Casting & Nonferrous Alloys*(特种铸造及有色合金)[J], 2015, 35(9): 955
- [5] Fan Shanjun(范善君). *Special Casting & Nonferrous Alloys* (特种铸造及有色合金)[J], 1992(1): 15
- [6] Shi Xingli(史兴利), Zheng Ziqiao(郑子樵). *Foundry*(铸造)[J], 1998(3): 37
- [7] Xie Chengmu(谢成木). *Titanium and Titanium Alloy Casting* (钛及钛合金铸造)[M]. Beijing: Mechanical Industry Press, 2004: 188
- [8] Williams J C. *Titanium Science and Technology*[M]. New York: Plenum Press, 1973: 1433
- [9] Niu Hongzhi(牛红志). *Dissertation for Degree of Master* (硕士论文)[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2009
- [10] Xie Huasheng, Liu Hongyu, Zhao Jun et al. *China Foundry* [J], 2014, 11(2): 85
- [11] Zhou Yanbang(周彦邦), Xiao Xiyun(肖锡云), Wang Dianbin(王殿斌). *Journal of Materials Engineering*(材料工程)[J], 1984(1): 26

## Effects of Coating Material on Machining Graphite Casting Process Forming Quality of Ti Alloy

Zhao Jun<sup>1</sup>, Zhang Jing<sup>2</sup>, Jin Lei<sup>1</sup>, Liu Shibing<sup>1</sup>, Liu Hongyu<sup>1</sup>, Zhang Jianzhong<sup>1</sup>, You Tao<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory of Light Alloy Casting Technology for High-end Equipment,

Shenyang Research Institute of Foundry, Shenyang 110022, China)

(2. Beijing Aerospace Propulsion Institute, Beijing 100076, China)

**Abstract:** The refractory oxide coating including  $Y_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ , and  $CaZrO_3$  were coated on the inner surface of graphite mold, to study the effect of coating composition on the interface reaction of pure titanium and its microstructure and properties. The results show that the coating can effectively overcome the chilling effect of graphite casting mould. No chemical reactions occur between  $Y_2O_3$  and molten titanium liquid, and  $Y_2O_3$  coating only physically adheres to the surface, so the stability of  $Y_2O_3$  coating and titanium liquid is best.  $Al_2O_3$  and  $CaZrO_3$  coating have an interface reaction with molten titanium liquid, and Ti-Al-O and Ca-Ti-O phase form during the interface reaction, respectively. The interface reaction between  $Al_2O_3$  coating and molten titanium liquid is most severe. After the coating, the grain size of the surface layer, the thickness of coarse grain layer and the microhardness all increase. And these changes degree with the coating type from the small to large is  $Al_2O_3$ ,  $CaZrO_3$ ,  $Al_2O_3$ .

**Key words:** pure titanium; machined graphite mould; refractory oxides; interfacial reaction; microstructure

---

Corresponding author: Zhao Jun, Professor, Shenyang Research Institute of Foundry, Shenyang 110022, P. R. China, Tel: 0086-24-89354095, E-mail: keshi4303@163.com