

# ZTA15 大型钛合金熔模精密铸件界面反应研究

刘鸿羽<sup>1</sup>, 柴皓<sup>2</sup>, 姜延春<sup>1</sup>, 金磊<sup>1</sup>, 赵军<sup>1</sup>, 刘时兵<sup>1</sup>, 倪嘉<sup>1</sup>

(1. 沈阳铸造研究所有限公司 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:** 钛合金作为易氧化金属在熔融状态下非常活泼, 大尺寸钛铸件在铸造过程中更容易和铸型材料发生界面反应, 并对铸件表面质量产生影响。本研究采用氧化钎铸型在真空自耗凝壳炉中浇注了大尺寸钛合金铸件, 并采用 SEM、XRD、EDS 等方法对不同厚度试样的表层进行了检测和分析。结果发现, 试样表层均存在一定厚度的氧元素扩散层, 同时, 还发现表层存在一定厚度的组织过渡区, 最后, 通过酸洗方法对试样表面反应层和组织过渡区进行了有效去除, 有效提高了铸件的表面质量。

**关键词:** 大尺寸; 钛合金铸件; 界面反应

**中图分类号:** TG292; TG146.23

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2020)03-0890-07

钛合金具有低密度、高比强度、易加工、耐高温、耐腐蚀、无磁性等特点, 目前已成为高端装备制造领域的重要结构材料<sup>[1-3]</sup>。近年来, 随着我国航空、航天、舰船及武器装备等领域的飞速发展, 相关配套装备提出了高性能、高精度和高可靠性的需求, 钛合金铸件已经朝着集成化、整体化、大型化和复杂化方向发展<sup>[4,5]</sup>。

近五年来, 国内大型钛合金铸件的研究发展较为迅速。沈阳铸造研究所目前拥有国内最大的 1200 kg 真空自耗电弧凝壳熔铸炉, 并已成功浇注出多种高精度高质量的航空、航天及舰船用大型复杂薄壁钛合金铸件, 研制的熔模精密铸造大型钛合金铸件最大尺寸达到 2000 mm 以上, 最薄壁厚达到 3 mm, 单件质量达到 500 kg 以上。中船重工 725 所采用石墨型工艺浇注出了最大尺寸达到 2480 mm 的复杂框架型航天用钛合金铸件, 壁厚最薄处仅 5 mm。北京百慕航材科技股份有限公司浇注了质量达 820 kg 钛合金化工用泵阀铸件, 外轮廓最大尺寸达到 1030 mm。

钛合金作为活泼金属, 在熔炼和浇注过程中很容易与坩埚和铸型发生界面反应, 目前钛合金铸造工艺通过采用水冷铜坩埚和高稳定性的氧化钎或石墨铸型较好的解决了这一问题。大型钛合金铸件在熔炼过程中钛液熔化量大、凝固时间长, 充型过程中如采用离心工艺方法, 钛液还会对铸型内表面产生较大的冲击力。因此, 大型钛合金铸件与常规中小尺寸钛合金铸件相比, 表面会经受更为严峻的考验, 进而铸件的表

面质量会受到影响。

本研究以工程应用的大型框架钛合金铸件(最大尺寸约 2000 mm)为研究对象, 研究该铸件表面的微观形貌、化学成分、物相组成以及硬度分布等情况, 分析铸件表面的界面反应情况, 为大型钛合金铸件的成型质量提供一定的实验数据积累。

## 1 实验

大型框架钛合金铸件采用熔模精密铸造工艺生产。陶瓷型壳面层粉料主要采用氧化钎耐火材料, 面层粘结剂采用醋酸锆, 浇注合金为 ZTA15, 浇注设备采用 1200 kg 真空自耗电弧凝壳熔铸炉, 浇注前型壳进行预热, 浇注充型时采取离心工艺, 转速在 200 r/min 以上, 以保证铸件的良好充型。浇注后在铸件上 3 处不同壁厚部位通过电火花线切割机沿横截面切取试样, 取样位置包括铸件的较厚区 1#(约 70 mm)、主要壁厚区 2#(约 30 mm)以及薄区(约 8 mm), 并对试样表层进行了分析, 切取试样如图 1 所示。

采用 ZEISS Axio Vert.A1 型倒置万能材料显微镜进行试样显微组织观察, 抛光后对试样进行腐蚀, 腐蚀液成分为 5% $\text{HNO}_3$ +3% $\text{HF}$ +92% $\text{H}_2\text{O}$  体积分数(% )。采用 ZEISS EVO MA25 型扫描电子显微镜观察试样的表层形貌, 并采用附带的牛津 EDS 对铸件表层进行线扫描。采用 SHIMADZU XRD-7000 型 X 射线衍射仪分析铸件表层物相, 具体参数为: Cu 靶, 石墨单色器

收稿日期: 2019-03-15

基金项目: 辽宁省自然科学基金(20170540891, 20170540888)

作者简介: 刘鸿羽, 男, 1986 年生, 硕士, 高级工程师, 沈阳铸造研究所有限公司, 辽宁 沈阳 110022, 电话: 024-89354095, E-mail: waitry@126.com



图1 铸件切割和分析位置

Fig.1 Dissection and analysis of the castings: (a) casting product, (b) 1# thicker area (about 70 mm), (c) 2# main thickness area (about 30 mm), and (d) 3# thinner area (about 8 mm)

滤波, 加速电压为 50 kV, 加速电流为 100 mA, 衍射的范围是  $20^{\circ}\sim 90^{\circ}$ , 步长  $0.02^{\circ}/s$ , 每步 0.5 s, 试样分析前进行超声波清洗。试样表层硬度采用 MH-50 数字式显微硬度计测量, 硬度载荷  $HV_{0.3}$ , 即以 300 g 的负载下从铸件表面以最小  $100\ \mu\text{m}$  的间隔向内部进行测量, 相同距离测量 3 次, 取平均值。

## 2 结果与讨论

### 2.1 显微组织

熔融钛合金在熔炼过程中与陶瓷耐火材料发生交互作用, 如发生明显的界面反应, 熔融钛液会进入到面层型壳的缝隙中, 同时耐火材料在高温下可能会发生分解进入到钛熔体中, 进而铸件表面会出现粘砂或“缺肉”现象。通过图 1 观察试样表面没有明显粘砂, 金相显微镜观察下(如图 2 所示), 发现铸件表面较为完整, 界面附近没有明显的界面反应层, 说明界面反应不是特别强烈。

金相显微镜下试样的组织结构整体为片层转变组织, 但观察发现表层部分区域存在着一层组织过渡区域, 过渡区域组织为明显比铸件内部组织细小, 这主要是由于凝固过程对铸件表层和内部组织结构的影响不同导致, 同时由于试样厚度、放热速度等因素的影响, 导致这个区域范围出现变化, 但总体上有一个从界面向内部的变化趋势。从图中看出, 1#试样(较厚区)组织过渡区达到约  $450\ \mu\text{m}$ , 2#试样(主要壁厚区)组织过渡区约  $300\ \mu\text{m}$ , 3#试样(薄区)组织过渡区约

$250\ \mu\text{m}$ , 1#试样即铸件较厚区部位结构呈现更为宽厚的表层组织过渡区, 而 3#试样即铸件薄区结构的表层组织过渡区相对较薄, 并且组织更为细小, 这主要是由于铸件薄壁位置凝固速度较快, 与陶瓷铸型交互作用时间较短。

为了更好的进行表层形貌分析, 采用扫描电镜观察(如图 3 所示), 在 1#试样和 2#试样的表层发现了明显不同于基体组织的界面反应层, 1#试样反应层厚度最大达到约  $10\ \mu\text{m}$ , 2#试样反应层达到  $6\ \mu\text{m}$ , 而在 3#试样表层没有发现明显的反应层, 并且组织更为细小, 这与金相显微镜观察结果一致。

### 2.2 元素扩散情况

铸型材料与熔融合金的反应过程主要体现为元素的扩散过程<sup>[6]</sup>, 因此, 为了进一步研究铸型材料对铸件表面界面反应的影响, 采用 EDS 能谱对 3 组试样的表面进行了元素线扫描, 如图 4~图 6 所示。线扫描结果中没有发现 Y 元素, 同时, Zr 元素整体没有波动, 说明型壳中的 Y 元素和 Zr 元素都没有扩散到基体中, 铸件表层主要为基体元素, Y 元素原子尺寸较大, 并且在 Ti 中的固溶度较小, 因此基本无法扩散到基体中, 而 Zr 元素存在于粘结剂中, 粘结剂用量有限, 因此扩散情况不明显。线扫描结果中, 试样表层发现 O 元素含量提高, 基体元素 Ti 和 Al 含量下降, 这说明基体表面的反应层主要为 O 元素的扩散层, 1#试样 O 元素的扩散厚度约  $7\ \mu\text{m}$ , 2#试样 O 元素的扩散厚度约  $5\ \mu\text{m}$ , 3#试样 O 元素的扩散厚度约为  $3\ \mu\text{m}$ , 1#试样 O

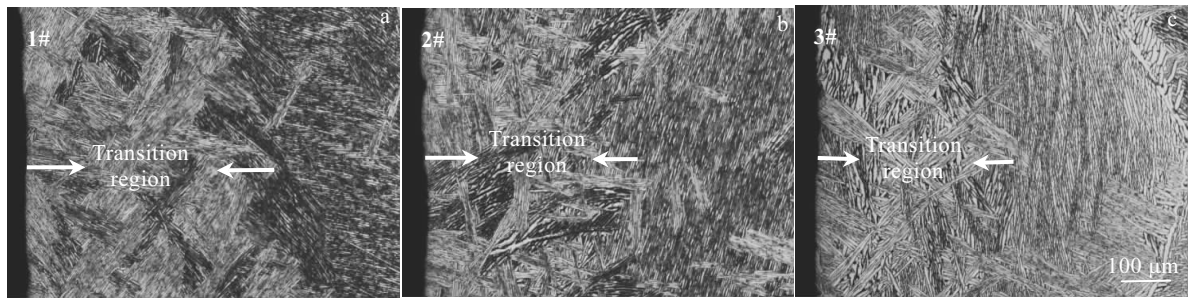


图 2 试样表层金相组织

Fig.2 Surface microstructures of specimens: (a) 1#, (b) 2#, and (c) 3#

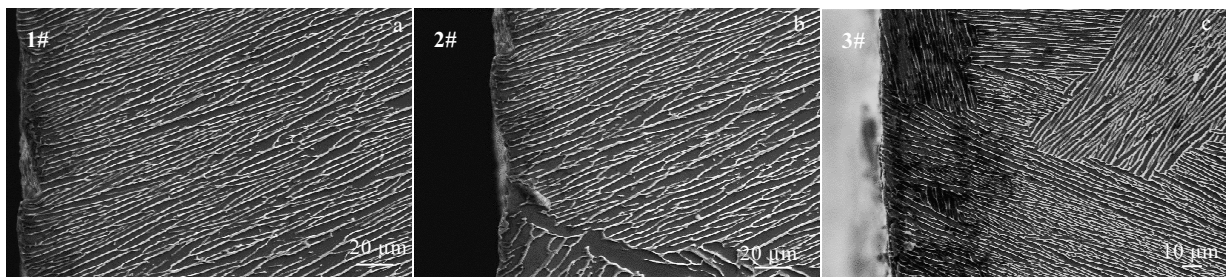


图 3 试样表层 SEM 形貌

Fig.3 Surface SEM images of samples: (a) 1#, (b) 2#, and (c) 3#

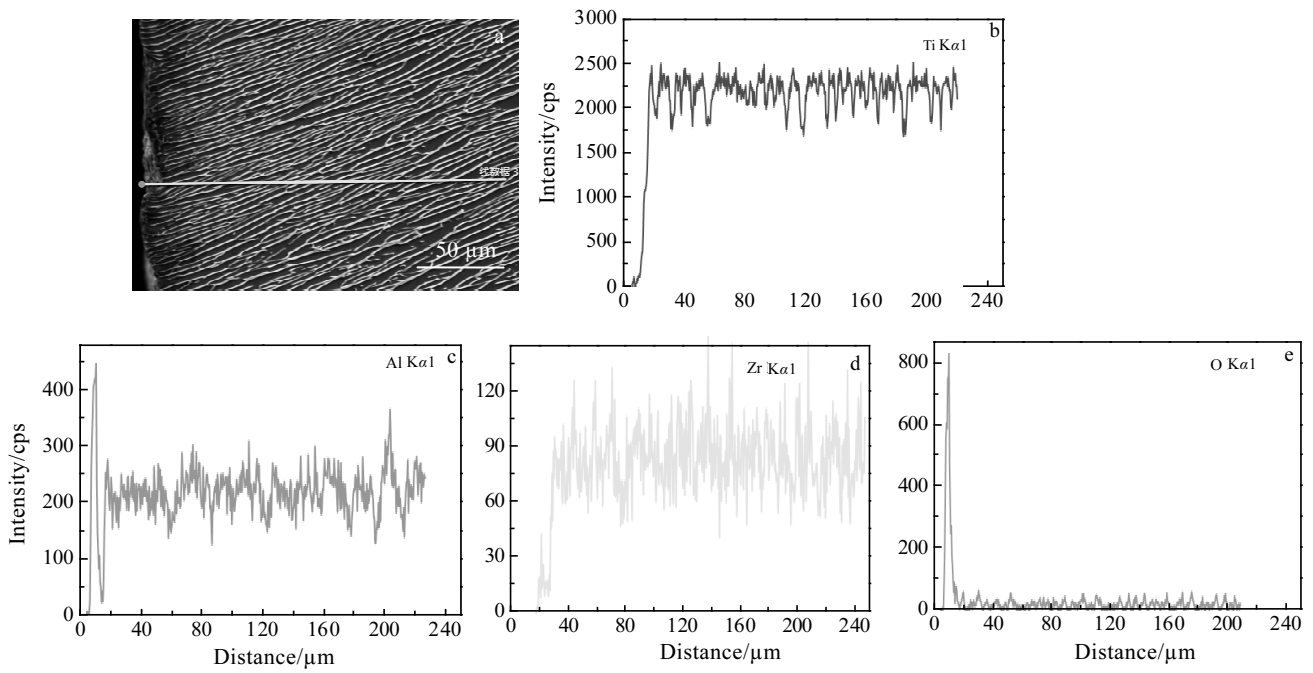


图 4 对应 1#试样 SEM 照片的 EDS 元素线扫描

Fig.4 SEM image (a) and EDS element line scanning (b~e) of 1# sample: (b) Ti, (c) Al, (d) Zr, and (e) O

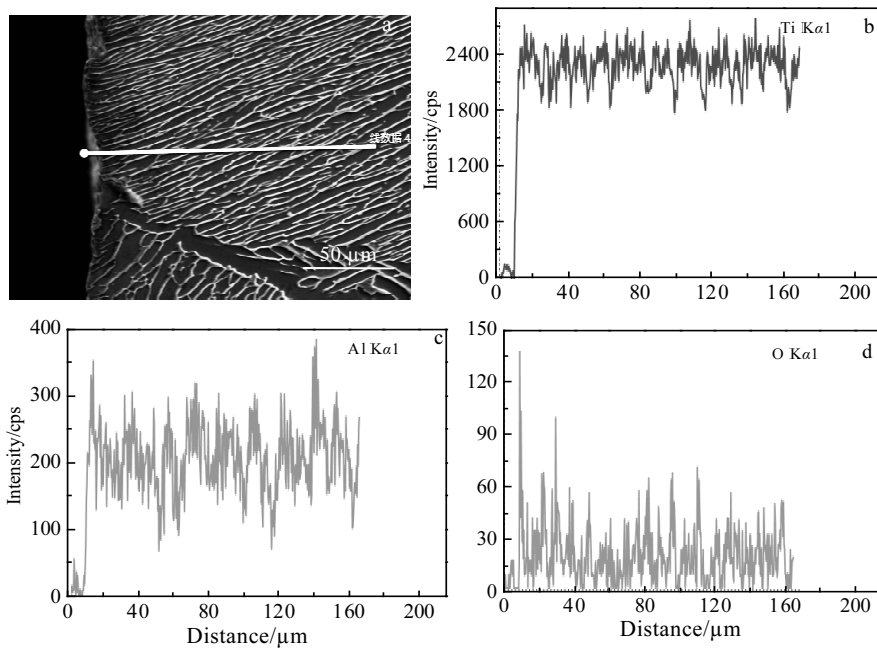


图 5 对应 2#试样 SEM 照片的 EDS 元素线扫描分析

Fig.5 SEM image (a) and EDS element line scanning (b-d) of 2# sample: (b) Ti, (c) Al, and (d) O

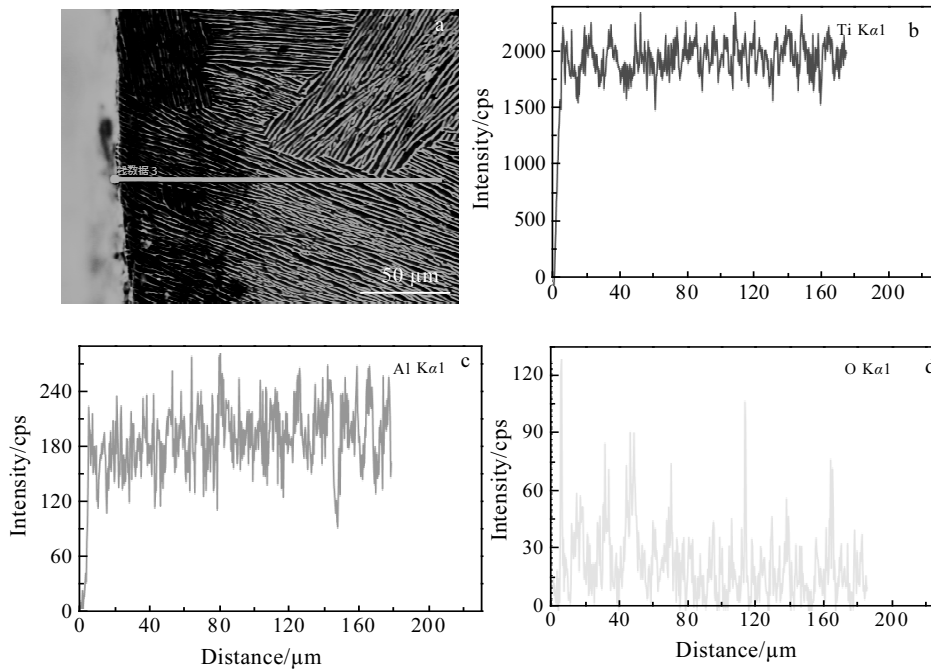


图 6 对应 3#试样 SEM 照片的 EDS 线扫描分析

Fig.6 SEM image (a) and EDS element line scanning (b-d) of 3# sample: (b) Ti, (c) Al, and (d) O

元素扩散层相对较厚, 3#试样在电镜观察下虽然没有发现明显的反应层, 但依然存在 O 元素的扩散层。采用 EDS 能谱对试样扩散层(随机 2 点)和基体(随机 1 点)进行成分的点分析(表 1), 3 组试样中扩散层

O 元素的含量较高, 局部位置达到 13.63%(质量分数), 而基体内 O 元素的含量仅为 1%左右, 可见 O 元素在试样表层确实存在着一定扩散。

### 2.3 物相分析

为了了解试样表面生成的物相，对 3 组试样的表层进行 XRD 物相分析，结果如图 7~图 9 所示，试样表层除了含有 Ti 基体，其余主要为 Ti 的氧化物，1# 试样表层检测到  $Ti_6O$  和  $Al_3Ti$ ， $Al_3Ti$  为基体元素反应所得，2# 试样表层检测到  $Ti_6O$ 、 $TiO$  和  $V_3O_4$  氧化物，3# 试样检测到  $Ti_6O$  和  $Ti_2O$ ，说明 O 元素扩散到试样表层与基体元素发生了反应。

### 2.4 表层硬度分析

铸件表面如发生界面反应，往往会导致硬度变化，本实验根据具体情况，以 100  $\mu m$  的间隔从试样表层向内部进行测量，检测结果发现试样表层到内部存在一定的硬度变化。图 10 为试样表层硬度曲线。由图 10 可知，1# 试样表层约 500  $\mu m$  的范围内硬度出现降低，2#

试样表层约 400  $\mu m$  的范围内硬度出现降低，而 3# 试样约在 200  $\mu m$  的范围内硬度出现降低，硬度变化范围远大于 O 元素的扩散距离，但与试样表层的组织过渡区范围基本一致，这说明凝固过程中试样表层组织过渡区在一定程度上引起了硬度变化。

### 2.5 污染层去除

铸件表面渗入 O 元素后会导致基体合金变硬变脆，降低力学性能，同时，表面硬度相对较高的组织过渡区可能会导致应力集中，裂纹扩展，成为缺陷集中区域。因此，本实验对试样表层组织进行了酸洗去除试验，酸的成分主要为氢氟酸和硝酸<sup>[7]</sup>，酸洗量分别为 0.3 和 0.6 mm，酸洗前后进行了荧光渗透检测对比，如图 11 所示，酸洗前，试样表面存在孔洞、线性显示和线性裂纹等缺

表 1 1#~3#试样的 EDS 成分分析结果

Table 1 EDS analysis of 1#~3# sample ( $\omega/\%$ )

Element	1# sample			2# sample			3# sample		
	Diffusion layer		Matrix	Diffusion layer		Matrix	Diffusion layer		Matrix
O	3.77	12.88	1.17	3.02	13.63	1.26	5.56	8.43	1.08
Ti	71.27	56.64	85.17	71.75	52.78	85.53	64.78	68.87	86.13

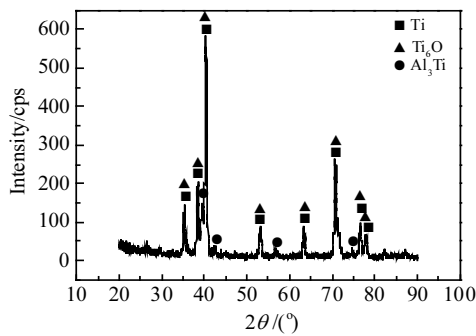


图 7 1#试样的 XRD 图谱  
Fig.7 XRD pattern of 1# sample

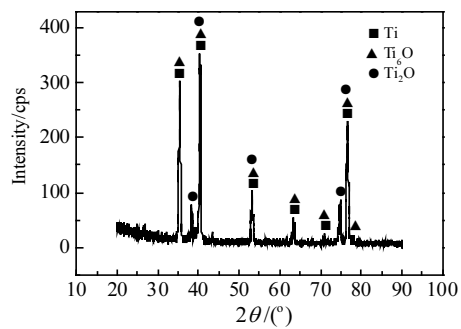


图 9 3#试样 XRD 图谱  
Fig.9 XRD pattern of 3# sample

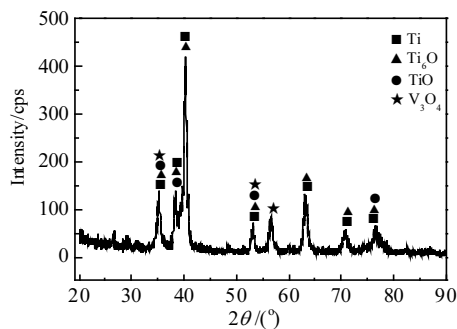


图 8 2#试样 XRD 图谱  
Fig.8 XRD pattern of 2# sample

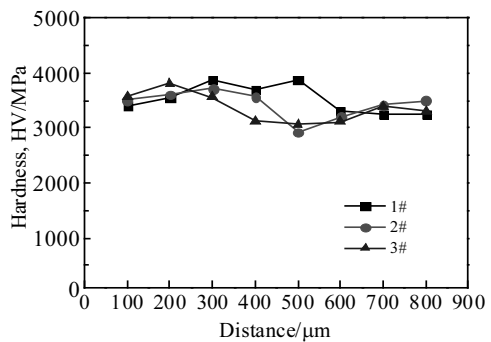


图 10 试样表层硬度曲线  
Fig.10 Surface hardness curves of sample

陷,经过 0.3 mm 的酸洗量后,线性显示得到一定去除,但仍存在孔洞和线性裂纹,经过 0.6 mm 的酸洗量后,试样表面缺陷得到完全去除。对经过 0.6 mm 酸洗的试样重新进行了 EDS 元素线扫描分析(如图 12 所示),发现试样表层已没有出现 O 元素的波动,说明 O 元素扩散层已完全去除。通过金相显微镜下观察,发现试样表层附近组织均匀,组织过渡区得到有效去除(图 13)。

2.6 界面反应分析

对于界面反应机制,目前主要有2种观点:一种是置换反应<sup>[8]</sup>,液态金属与铸型材料之间发生氧化还原反应,

液态金属被氧化,铸型里的元素被还原,一起污染了合金铸件;另一种观点认为铸件的受污染过程是铸型材料分解为原子状态,扩散并溶解于液态金属中,外界原子少量的溶解形成液态金属的固溶体,超过固溶量则形成新相<sup>[9,10]</sup>。本实验结果更倾向于第2种,型壳中的主要化合物  $Y_2O_3$ 在高温下分解成 Y 原子和 O 原子, Y 原子由于原子半径较大,并且在Ti中的溶解度很小。因此, Y扩散到熔融钛中的量很少,而 O 原子则扩散到基体中,试验中扩散层内O元素的含量最高达到了13.63%,并且生成了  $TiO$ 、 $Ti_6O$  和 $Ti_2O$  等氧化物,但元素扩散范围有限,最大仅为  $7 \mu m$ 。

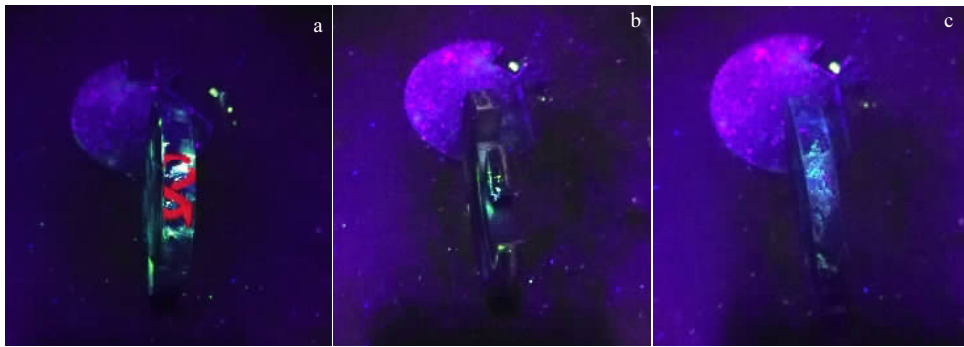


图 11 荧光检验结果对比

Fig.11 Comparison of fluorescence penetrant test: (a) unpickled, (b) 0.3 mm pickling, and (c) 0.6 mm pickling

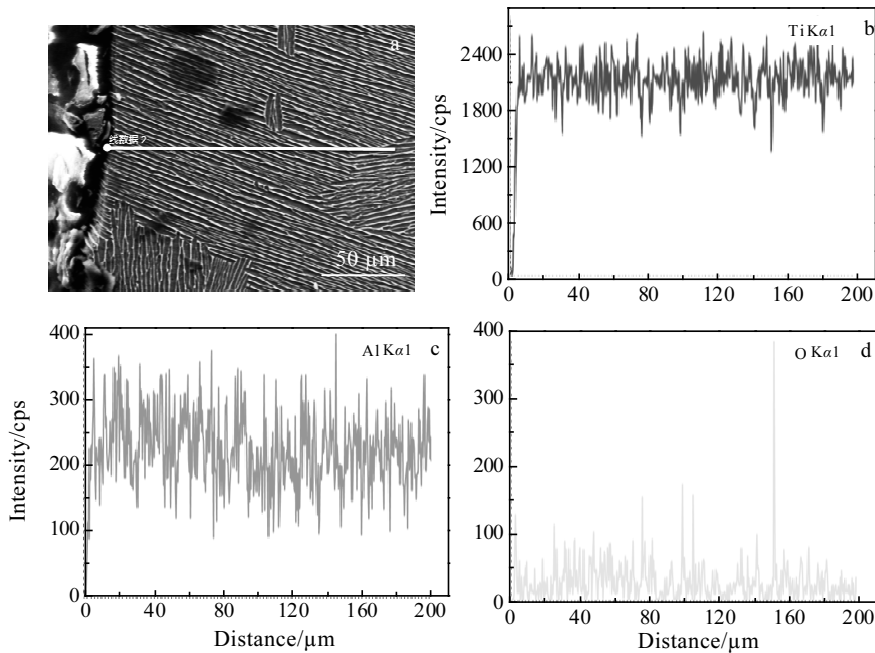


图 12 酸洗后试样 SEM 照片及 EDS 元素线扫描

Fig.12 SEM image (a) and EDS element line scanning (b~d) of sample after pickling: (b) Ti, (c) Al, and (d) O



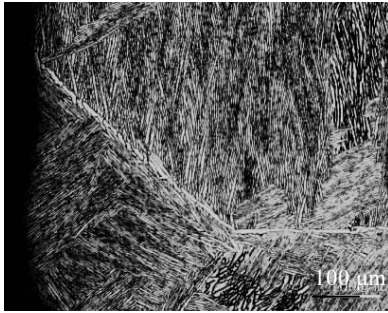


图 13 酸洗后试样表层金相组织

Fig.13 Surface OM image of sample after pickling

### 3 结 论

1) 采用氧化钇型壳浇注了大尺寸钛合金铸件, 浇注过程中铸件表面形成了富氧扩散层 ( $\alpha$ 层), 厚度为 3~7  $\mu\text{m}$ , 其余型壳元素没有扩散到基体中。

2) 铸件表面存在 200~500  $\mu\text{m}$  的组织过渡区, 与基体相比具有相对较高的硬度。

3) 酸洗工艺可以有效去除大尺寸铸件的表面氧化层和组织过渡区, 酸洗后表面缺陷得到去除, 有效提升了表面质量。

#### 参考文献 References

- [1] Zhang Zhimin(张治民), Ren Luying(任璐英), Xue Yong(薛勇) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2019, 48 (3): 820
- [2] Yu Donghui(余东辉), Fan Qunbo(范群波), Wang Fuchi(王富耻) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2017, 46(8): 223
- [3] Xie Chengmu(谢成木). *Casting of Titanium and Titanium Alloys*(钛及钛合金铸造)[M]. Beijing: China Machine Press, 2004
- [4] Li Yijun(李义军), Zhu Mingyu(朱明渝). *Foundry*(铸造)[J], 2015, 64(3): 256
- [5] Cui C, Hu B M, Zhao L *et al. Materials & Design*[J], 2011, 32 (3): 1684
- [6] Lin Kun-Fung. *Journal of Materials Science*[J], 1999, 34(23): 5899
- [7] Zhao Wenjie(赵文杰), Li Feiyun(李飞云). *China Titanium Industry* (中国钛业)[J], 2012(4): 39
- [8] Gao Yonghui(高永辉), Pang Wei(庞威), Li Chonghe(李重河) *et al. Journal of the Chinese Ceramic Society*(硅酸盐学报)[J], 2009, 37(12): 2007
- [9] Laurent V, Chatain D, Eustathopoulos N. *Materials Science and Engineering*[J], 1991, 135(91): 89
- [10] Mcdeavitt S M, Billings G W, Indacochea J E. *Journal of Materials Science*[J], 2002, 37(17) : 3765

## Interface Reaction of Large Size ZTA15 Titanium Alloy Investment Casting

Liu Hongyu<sup>1</sup>, Chai Hao<sup>2</sup>, Lou Yanchun<sup>1</sup>, Jin Lei<sup>1</sup>, Zhao Jun<sup>1</sup>, Liu Shibing<sup>1</sup>, Ni Jia<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:** As oxidizable metals, titanium alloys are very active on melting point. It is easier for large-size titanium castings to react with the casting materials which will affect the surface quality of the castings during casting. In this experiment, large-scale titanium alloy castings were cast by Yttrium oxide mould in a vacuum consumable shell furnace, and the surface layer of samples with different thickness was tested and analyzed by SEM, XRD and EDS. The results show that there is an oxygen diffusion layer of certain thickness on the surface of the samples, and there is a tissue transition zone of certain thickness on the surface. Finally, an acid pickling method was used to remove the reaction layer and the transition zone of the sample surface, which effectively improves the surface quality of the castings.

**Key words:** large size; titanium casting; interface reaction

Corresponding author: Liu Hongyu, Master, Senior Engineer, Shenyang Research Institute of Foundry, Shenyang 110022, P. R. China, Tel: 0086-24-89354095, E-mail: waittry@126.com