

# ZT4 合金石墨熔模铸件的 表面沾污层

王 小 娥

## 前 言

钛合金采用熔模精密铸造工艺成型,可减少机械加工量,提高金属利用率,降低成本。但各种型壳对钛合金铸件表面都有程度不同的沾污,形成硬而脆的表面沾污层。表面沾污层对钛合金机械性能的强烈影响,已成为熔模铸件的主要缺点之一。因此,本文通过金相、X射线结构分析、离子探针表层分析和化学成分分析等手段,对石墨树脂壳型浇注的ZT4合金铸件表面沾污层的组织结构、化学成分和深度进行了分析研究,并初步探索了表面沾污层的性质。从而为评定这种壳型对钛合金铸件质量的影响提供了依据,为精铸件预留酸洗喷砂余量提供了参数。

## 熔铸工艺

熔炼条件:采用50公斤真空自耗电极电弧凝壳炉熔炼。

电极直径:  $\phi 145 \sim 150$  毫米。

坩埚直径:  $\phi 220$  毫米。

电弧电压: 32~36 伏。

熔化电流: 7~10 千安。

真空度:  $5 \times 10^{-2} \sim 1 \times 10^{-3}$  托。

型壳系统: 石墨树脂型。

用于表面沾污层分析的铸件名称和浇注方式见表 1。

## 试验结果与讨论

### 1. 表面沾污层组织结构

表 1

炉 号	铸件名称	浇注方式	壳型质量
03	叶 轮	静 置	良 好
04	叶 轮	离 心	良 好
2—22	叶 片	离 心	良 好
2	叶 片	离 心	良 好
80—1	零 件	离 心	不 好

为了研究表面沾污层的组织特征,我们首先对ZT4合金铸件垂直截面进行了金相观察,其显微组织见图 1。从图 1 可清楚地看到三层组织。

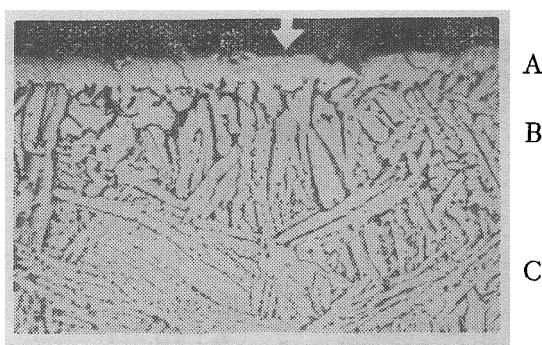


图 1 铸件垂直截面显微组织

×400

A 层为表面亮带层或称 $\alpha$ 脆性层,系块状的单相 $\alpha$ 区,在偏光下为各向异性。在液态合金与铸型接触处温度梯度大,而石墨型又具有高的导热系数,冷却速度快,合金很快凝固,形成大量晶核,同时铸型表面粗糙不平,晶体可沿任意方向生长,形成等轴晶。且溶解较多的碳、氧、氮等 $\alpha$ 稳定元素,与钛形成间隙式

固溶体，由于六方点阵的空隙尺寸大于体心立方点阵的空隙，因此溶解在 $\alpha$ 相中所产生的晶格畸变比溶解在 $\beta$ 相中的畸变要小，因而溶解度较大，在铸件表面形成一极薄的等轴 $\alpha$ 晶带，厚约0.02毫米。

B层为过渡层，厚约0.1毫米。A层形成后，液相与固相之间的温差减小，而且粗糙型面的影响消失，晶内 $\alpha$ 相沿散热的反方向即垂直地沿铸型表面向内的方向成长。同时，随过渡层与铸型之间的距离增大，碳、氧、氮等的含量将越来越少。因此，该层除有大量的 $\alpha$ 相外，还有少量的 $\beta$ 相存在，且距铸件表面越远， $\alpha$ 相越少， $\beta$ 相越多。

C层为基体组织，由网篮状排列的 $\alpha + \beta$ 组成。

通常把表面亮带层（A）和过渡层（B）统称为表面沾污层。

由经砂纸磨去3微米后的铸件表面显微组织（见图2）明显看出，沾污层组织是粗大 $\alpha$ 相，以条带为主，间有片状。这种试样在扫描电镜下观察到的形貌见图3，与金相观察结果一致。

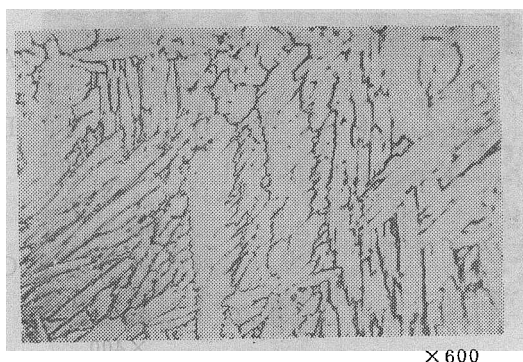


图2 沾污层表面经磨去3微米后的显微组织

当熔融钛合金浇注到质量不好的石墨树脂壳型时，由于型壳内腔表面起皮剥落，或因与受金属包围的型芯产生了激烈的化学反应，造成铸件表面严重渗碳，使碳量超过了在 $\alpha$ 相中的溶解限度，形成 $TiC$ 。从图4可看到，在粗片状 $\alpha$ 相基体上分布着大量链状的 $TiC$ 。在扫

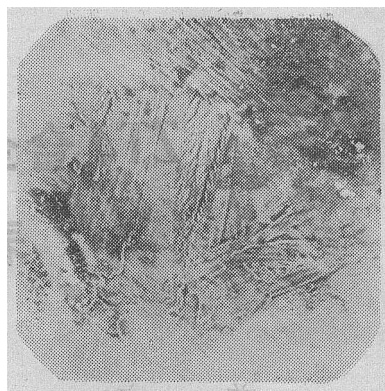


图3 在扫描电镜下观察到的表面沾污层形貌

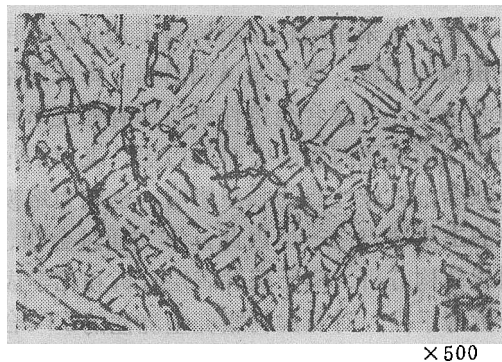


图4 铸件表面因铸型内腔剥落造成严重渗碳的组织



图5 在扫描电镜下观察的桔皮花样

描电镜下观察，这种铸件表面凹凸起伏，并呈现桔皮花样，见图5。

我们对各炉铸件的表面沾污层进行了X射线结构分析，结果见表2，与金相分析结果一致。

## 2. 表面沾污层化学成分

为了对比表面沾污层与基体的化学成分，

从各炉铸件的机械性能试棒上取不带沾污的试料,在铸件表面取带沾污的试料进行分析,结果见表3。

由表3可见,表面沾污层的碳、氧含量均高于基体。

为了进一步摸清由铸件表面到基体碳、氧、氮沿深度分布的特性、在LZF-300型二次离子质谱仪上进行了测试,结果见图6。

距试样表面深度分布曲线说明,表面沾污

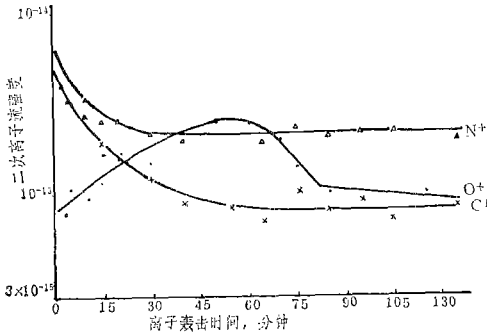


图6 离子探针分析C、O、N分布深度曲线

表2 X射线结构分析结果

炉号	试样	分析结果
2-22	粉末	$\alpha$ -Ti晶格,未发现TiN、TiC
03	试块	主要是 $\alpha$ -Ti晶格,尚有微弱的TiC、 $\beta$ -Ti谱线
04	试块	主要是 $\alpha$ -Ti晶格,尚有微弱的TiC、 $\beta$ -Ti谱线
80-1	试块	除 $\alpha$ -Ti外,有较强的TiC谱线

层的碳、氧、氮浓度较高。关于氧出现峰值的问题还有待进一步探讨。

由于钛的高化学活性,与所接触的物质,尤其是与气体反应特别强烈。石墨树脂型壳用料大部分为石墨粉,少量为粘结剂。这种粘结剂焙烧后,经X射线结构分析也有一定活性的无定型碳。当铸型与液态金属接触时,未完全分解的粘结剂发生热分解析出气体。一般认为,这种型壳对气体有高的吸附性,抽真空并不可能把它全部排除,而且浇注后合金凝固快,

表3

炉号	取样情况	分析结果							
		Al	V	Fe	Si	H	O	N	C
2	不带沾污层	5.97	4.17	0.077	—	0.0045	0.045	0.016	0.02
	带沾污层	—	—	—	—	0.0016	0.150	0.017	0.15
2-22	不带沾污层	5.87	3.98	0.079	—	0.0041	0.112	0.016	0.03
	带沾污层	—	—	—	—	0.0016	0.170	0.016	0.14
03	不带沾污层	5.69	4.31	0.095	<0.10	0.0014	0.079	0.021	0.03
	带沾污层	—	—	—	—	0.0017	0.129	—	0.10
04	不带沾污层	5.76	4.25	0.112	0.039	0.0019	0.085	0.020	0.03
	带沾污层	—	—	—	—	0.0022	0.118	0.020	—

使气体来不及逸出。所以铸件表层的碳、氧、氮浓度高。各炉铸件表面沾污层的碳含量相当于基体的3~7倍,其次是氧,它在表面沾污层的浓度为基体的1.4~3倍。

3. 表面沾污层深度

我们在显微镜上用目镜测微尺测量了表面

沾污层的深度,结果是:

03炉 0.10~0.12毫米

04炉 0.10~0.13毫米

我们用显微硬度法逐层磨削逐层测量的方法进行测定,先将经银嵌的带有铸皮的试样磨去极薄一层,在HMT-3显微硬度计上测量硬度(用

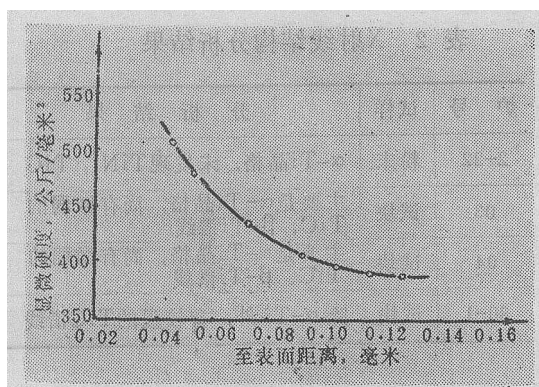


图 7 04炉叶轮沾污层深度曲线

100克负荷, 测量5~8点), 然后用砂纸再磨去一薄层, 用千分表量出磨去的厚度, 再测量显微硬度值。如此反复, 直至显微硬度值不再减少为止。这样, 从表层到开始出现硬度稳定不变时的总厚度, 就是所测得的表面沾污层深度。04炉试样的显微硬度随距表层深度而变化的曲线见图7, 表面沾污层深度为0.10~0.14毫米。此结果与上述目测结果相似。

为验证这种测量方法的准确性, 在同炉样品的垂直截面上也测量了距表面不同深度的显微硬度值。数据表明, 与前一种方法测量结果基本一致。

#### 4. 表面沾污层对铸件机械性能的影响

抗弯试验对检验表面脆化程度比较敏感。为考察表面沾污层对钛合金铸件机械性能的影响, 我们对带沾污层的试片和清除掉沾污层的试片进行了抗弯对比试验, 结果见表4。以出现裂纹时的弯曲角大小来衡量脆性的程度。

从表4可看出, 带沾污层试样出现裂纹时的弯曲角(18°25'~25°50')比不带沾污层试样的弯曲角(32°20'~40°55')要小15°左右, 说明表面沾污层对铸件抗弯曲性能有不利影响。

从显微硬度的测定也表明, 表面沾污层的硬度(514~585公斤/毫米²)比基体硬度(373~

表 4

试样 编号	试样状态	试样厚度 (毫米)	弯 曲 角 度		
			心棒半径 K(毫米)	距离 (毫米)	出现裂纹 角度
1	带沾污层	2.05	5	14.3	18°35'
2					21°00'
3					25°50'
4	不带沾污层	2.05	5	14.3	32°20'
5					33°40'
6					40°55'

表 5

铸型类别	试样形式	热 处 理 状 态	试样 个数	室 温 性 能				$a_k$ 公斤·米/厘米²	HB
				$\sigma_b / \sigma_{0.2}$ 公斤/毫米²	$\delta_5$ %	$\psi$ %			
熔模树脂 石墨壳型	梅 花 型	800°C×1小时, 空冷	4	91.5	89.4	8.8	15.7	5.40	289 296
	成组试样	700°C×1小时, 空冷	4	91.7	89.8	6.9	18.9	4.85	284 287
	离心浇注叶 片上取下的 非标准试样	800°C×1小时, 空冷	3	91.7	—	9.8	21.2	4.29	280 293
		700°C×1小时, 空冷	3	94.6	—	9.4	23.6	—	—
机加工石墨型	梅 花 型	700°C×1小时, 空冷	3	92.1	90.1	9.5	20.0	4.70	283 301

385公斤/毫米²)要高出140~200公斤/毫米²。

上述试验证实, 表面沾污层是硬而脆的。

我们用石墨树脂壳型浇注的试棒, 经机械加工清除表面沾污层后作了机械性能试验, 结果见表5。

试验说明, 表面沾污层的不利影响是可以

排除的, 经去除沾污层后铸件仍具有良好的机械性能。因此可以认为, 表面沾污层虽然是熔模铸件的主要缺点之一, 但它可以清除, 可以克服, 石墨熔模铸造工艺仍不失其为钛合金成型的一种先进工艺。

(下转第25页)

出, 这种白色粉末是氯化铵。同加氯化铵氯化一样, 是在低温区域 ( $<300^{\circ}\text{C}$ ) Cl 和 N、H 起反应的结果。 $\text{CCl}_4$  加入量越多, 则  $\text{NH}_4\text{Cl}$  形成越多。我们实验过,  $\text{CCl}_4$  只要控制在 4~8% 废气燃烧管堵塞并不严重, 当其火焰由大变小时, 只要用一根小棒轻轻敲一下燃烧管或用细铁丝通一通燃烧管口, 氯化铵白色粉末就随火焰而喷出, 从未发生过因管道堵塞而影响生产。为防止多次渗碳后滴入装置阻塞, 可在滴入装置下面滴管道外加装冷却水套。四氯化碳和氯化铵具有腐蚀性。操作时应尽量避免用手接触四氯化碳。渗碳完毕后, 应将金属桶中剩下的甲苯和四氯化碳混合液倒入玻璃瓶, 下次渗碳时可以再用。金属桶应先用清水冲洗, 后用酒精擦抹干净, 控制滴量的装置用后也应用酒精擦抹干净。

渗碳后的热处理同普通的渗碳法。

综上所述, 高温气体氰化不锈钢可以得到如下结论:

1. 对 Cr17Ni2 不锈钢不能采用普通的气体渗碳。液体和固体氰化则需要有毒性的氰盐,

且劳动强度大; 真空渗碳因设备昂贵, 目前尚难普遍采用。

2. 不锈钢的高温气体氰化可达到渗碳目的。设备即使用通用的气体渗碳炉; 渗剂可用煤油、天然气或烷类等取代甲苯, 加氨后不存在管道堵塞现象。因氰化温度高, 比氮化时间大为缩短。

3. 高温氰化时, 再加入 4~8%  $\text{CCl}_4$  可加速不锈钢表面钝化膜的破坏, 缩短渗碳时间, 低温时生成的氯化铵粉末易随废气喷出。

当然, 对于要求精度高、变形小、渗层薄的不锈钢零件, 不适宜采用高温气体氰化工艺, 而应采用氮化或在较低温度下氰化。

不锈钢无论是渗碳还是氮化, 其渗层的耐腐蚀性与原不锈钢基体相比均有所降低。据资料介绍不锈钢经表面硬化处理 (渗碳、渗氮) 后, 再经抛光、表面钝化或电抛光的方法可使钢在大气或大气燃气中具有高的抗腐蚀稳定性。

该工艺试验过程中得到一七〇厂、六二一所、中国科学院科学仪器厂的协助, 在此表示感谢。



(上接第22页)

## 结 论

1. 熔模石墨树脂壳型浇注的 ZT4 合金铸件有一层很薄的表面沾污层, 由表面亮带层和过渡层组成, 其深度为 0.10~0.15 毫米。表面沾污的主要杂质是碳和氧, 还有微量的氮。

2. 本研究不仅证实了亮带层的组织结构为六方的  $\alpha$  相, 过渡层主要为片状  $\alpha$  和少量  $\beta$  相, 基体为网篮状  $\alpha + \beta$  组织, 还发现了在壳型质量不佳造成严重渗碳的铸件表面, 有较强的 TiC 衍射谱线, 显微组织上出现大量 TiC, 呈链状分布在粗片状  $\alpha$  相基体上。

3. 经多次试验, 为保证铸件质量, 减轻表面沾污程度, 必须选择好的造型材料, 并严格控制造型、浇铸等工艺环节, 保证型壳坚实, 内表面致密、光洁, 充分真空高温除气, 在此条件下可获得表面光洁度  $\nabla 4$ 、沾污层深度小于 0.16 毫米的钛合金铸件。

4. 表面沾污层硬而脆, 它使铸件的塑性、韧性剧烈下降。

5. 钛合金铸件如选用石墨树脂壳型浇注, 设计时可预留大于 0.2 毫米的喷砂、酸洗余量, 清除表面沾污层后能保证铸件具有良好的机械性能。