

航空航天用钛合金的铸造工艺及发展

湖南铁路科技职业技术学院 (株洲 412000) 聂小武

【摘要】钛合金密度小,比强度高,抗腐蚀性强,线膨胀系数小,以及高温和低温力学性能良好,是一种优良的结构和功能材料,已应用于航空航天、舰船、化工等各个领域。介绍了航空航天用铸造钛合金的应用实例,综述了钛合金的铸造工艺及热处理工艺。

纯Ti是灰白色轻金属,密度为 4.54g/cm^3 ,介于Al和Fe之间,熔点约为 1668°C ,高于铁,热膨胀系数小,导热性差,塑性好,强度低,容易加工成形,可制成细丝和薄片。钛合金的强度很高,抗拉强度最高可达 1400MPa ,与某些高强度合金钢相近,此外还具有良好的低温力学性能。Ti在大气和海水中有优良的耐蚀性,在硫酸、盐酸、硝酸、氢氧化钠等介质中都很稳定,其抗氧化能力优于大多数奥氏体不锈钢。

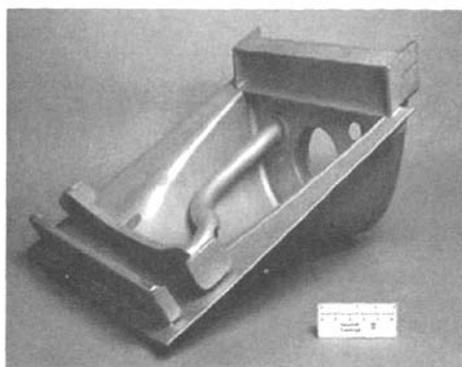
钛和钛合金从实现工业化生产至今才50多年,由于其密度小,比强度高,耐腐蚀,以及线膨胀系数小等一系列优异特性,同时钛在地壳中蕴藏量丰富,因此发展非常快,短时间内已显示出了它强大的生命力,成了航空航天、能源、海上运输、化学及医疗保健等工业领域不可缺少的材料。钛和钛合金在熔融状态下具有高化学活性,会与常用的各种耐火材料发生化学反应,熔炼和铸造成形难度大,导致其加工条件复杂,成本较昂贵,在很大程度上限制了它的应用。因而,钛及钛合金的发展和应用的远落后于钢、铁、铝、铜等金属及合金。

一、航空航天用铸造钛合金的应用实例

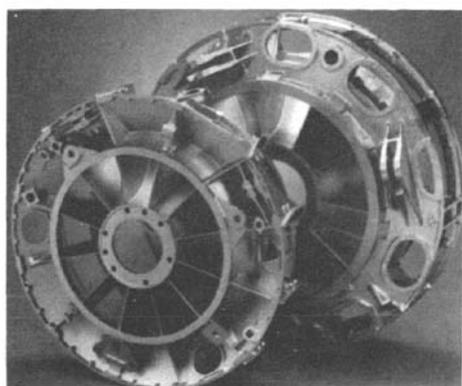
航空航天用铸造钛合金的应用实例很多,如卫星空间相机的基座、框架,某卫星的摄像系统框架、镜头、中框、联接件、镜筒、底框及支架等均采用钛合金精铸件。此外还应用于宇宙飞船上的部件主要相关部件,如由某研究所为神舟系列飞船研制的分离密封板、支架等20余种钛合金精铸件。附图所示为某飞机发动机上的钛合金铸件。

采用熔模铸造成形的小型燃气涡轮发动机的Ti-6Al-4V压机机叶轮,公差为 $\pm 0.127\text{mm}$,表面粗糙度 $R_a=3.2\mu\text{m}$ 。同时采用热等静压(HIP)工艺来提高铸件内部的整体性,这种工艺能够生产极薄的叶型(0.56mm)。也用熔模铸造法制造出小型燃气涡轮发动机的直径为 200mm 的Ti-6Al-2Sn-4Zr-6Mo整体铸造转子,获得的叶型表面是无余量的,还有非旋转的空心叶型,如空心导向叶片等。

北京航空材料研究所与航天部三院31所共同努力下,采用了钛合金精密铸造方法,研制出某型固体火箭发动机的关键件之一(后封头),并通过冷热试车考核证明,精密铸造钛合金封头取代原来的30CrMnSiA锻钢件封头后,大大地减轻了零件质量,提高了发动机性



(a)



(b)

某飞机发动上的钛合金铸件

能。国外虽已将钛合金广泛用于导弹零件，但未见到采用铸造方法生产这类重要承力件的报道。

二、钛合金的熔铸工艺

我国的钛铸造始于1964年，当时由北京航空材料研究所率先开展了钛的熔炼和铸造技术的研究工作，随后西北有色金属加工厂安装了150kg的钛熔炼设备。目前，国内主要有10家科研和生产单位在研制和生产钛及其合金铸件。国内铸钛的主要造型工艺仍以机加工石墨型和捣实石墨型为主，而精密铸造工艺应用并不广泛，与国外的铸造水平仍有一定的差距。

钛的熔点高、活性大，在熔融状态下能迅速溶解几乎所有的已知物质，因而大大增加了熔炼、浇注与造型工艺的困难，使铸造钛合金的发展及应用长期落后于变形钛。近年来，随着铸造工艺的改进和设备的日益更新，铸造钛合金生产取得了长足的进步，目前已能铸造700kg以下的各种铸件，其中精密钛铸件在质量上已接

近钢铸件的水平。

1. 钛合金的熔炼

钛在液态下和氧、氮、氢和碳的反应相当快，因此钛合金熔炼必须在较高的真空度或惰性气体（Ar或Ne）保护下进行。熔炼用坩埚采用水冷铜坩埚，具体的熔炼工艺按热源分类有：真空自耗电极电弧熔炼法、真空非自耗电极电弧熔铸法、电子束熔铸法、真空感应熔铸法和等离子束熔铸法。但从耗电量、熔化速度、成本等技术经济指标对比来看，真空自耗电极电弧炉（含凝壳炉，具体熔炼操作要点略）熔炼仍是目前最经济实用的熔炼方法，在国内外应用最为广泛。

真空电弧炉是将自耗电极直接熔化在坩埚内，然后铸成铸锭；真空凝壳炉虽然也是将自耗电极熔化在坩埚内，但先在坩埚壁上凝固为一薄层“凝壳”，起到保护钛液不被坩埚材料污染和隔热作用，以便在坩埚内形成一个熔池，当熔液达到需要量时便翻转坩埚，将金属液注入铸型，形成铸件。

实践证明，利用真空感应熔炼和真空自耗电极电弧熔炼都能较好地熔炼Ti-Cu合金，其化学成分和力学性能指标均满足焊料和合金添加剂质量要求。相比较而言，真空自耗电极电弧熔炼产品优于真空感应熔炼产品，但是真空自耗电极电弧熔炼操作及工艺控制复杂，难度大，一般生产经验不足的厂家慎用。

从钛开始工业化生产以来，世界上几乎所有的钛和钛合金都是用真空自耗电极电弧熔炼方法生产出来的。自耗电极电弧炉对电极的质量要求很高，对原料要求也较高。电子束炉、等离子弧炉要求电源功率较大，成本相对提高。另外，这些熔炼方法所造成的熔池较浅，增大熔池体积只有增大表面积，相应地增大了蒸汽压，从而导致元素的挥发损失，这对控制合金成分是不利的。

此外，还有等离子弧熔铸法、真空感应熔铸法、电子束熔铸法等熔炼钛合金的方法，由于应用很少，在此不作过多介绍。

2. 铸件浇注系统的设计

钛和钛合金铸件的浇注系统设计应满足如下要求：

(1) 能使液态钛迅速平稳地从同一方向自上而下而上平稳填充铸型型腔，不产生紊流、喷射和断流，并让型腔中的气体能顺利地排出铸型外。为此，通常都采用底

注式浇注系统,必要时也可采用侧注式浇注系统以及综合式浇注系统。

(2) 能有效地调节铸件各部分的温度,应尽可能为铸件创造良好的补缩和顺序凝固的条件。

(3) 从浇注系统到铸件型腔的距离应尽可能短,使液态钛以最短的时间和最快的速度平稳充满型腔,浇注系统应不能妨碍铸件的收缩,防止铸件变形或出现冷裂。

(4) 应采用开放式的浇注系统,各部分之间的比例应是直浇道:横浇道:内浇道=1:2:2.5或1:3:4,有时甚至要达到1:3:5或更大。在设置内浇道时,应注意避免金属流直接冲刷型腔,同时还要注意避免通过单位截面内浇道的金属液流量过大,延续时间过长,致使该区域急剧过热,形成物理热节,造成严重粘砂或缩孔缺陷。

(5) 熔模精密铸造的浇注系统,要便于脱尽型腔中的蜡,必要时可设辅助脱蜡口,脱完蜡后再补上。

(6) 在保证铸件质量的前提下,结构应尽量简单,以提高生产效率,减少浇注系统的重量,提高金属利用率。熔模精密铸造的浇注系统,还应有足够的强度,以支撑起整个模组,保证在型壳整个制备过程中不损坏。

3. 钛及钛合金铸造的造型材料

钛和钛合金铸造的造型材料包括两大部分:主要材料和辅助材料。主要材料为耐火材料和粘结剂等。辅助材料包括造型时所需的添加剂(如润湿剂、消泡剂等)和精铸用的模料、分型剂及清洗剂等。

从20世纪50年代初开始,经过近半个世纪的探索,已经找到了几种可用于钛和钛合金铸造的造型材料,但还难以完全满足上述要求,在工艺性和经济性上最适合于钛和钛合金铸造的造型材料,仍然在研究、试验和寻找中。目前,可以用于钛和钛合金铸造的耐火材料有:石墨、部分金属(铸钢、铸铁、铸铜和难熔金属等),以及部分难熔化合物和氧化物。

石墨熔模型壳的撒砂粒度为:面层和邻面层0.5~0.1mm(35~150目),背层2.5~0.5mm(8~35目),型壳一般涂挂8~9层,厚度约为10mm。型壳预热温度不宜过高,一般为400℃左右,否则型壳与液体钛会发生反应。石墨熔模型壳的缺点是,浇出的钛铸件表面存在较厚的脆性层,需用喷砂、酸洗等方法处理。由于浇

注时铸件各部位受热条件不同,层也不均匀,所以清除不彻底,会影响铸件性能;清除过多,又难以保证铸件精度。氧化物陶瓷型壳是目前国内外普遍采用的一种先进工艺。面层耐火材料为 ThO_2 、 ZrO_2 、 Y_2O_3 或稀土氧化物(REO)等难熔金属氧化物。粘结剂也采用难熔金属氧化物胶体或金属有机化合物。金属钨面层陶瓷型壳是美国Rem公司研发的一种型壳系统。该工艺的特点是采用金属有机化合物,钨卤化物或胶体金属氧化物作为粘结剂,以金属钨粉作面层耐火材料。

可采用的粘结剂可分为两类:碳质粘结剂和氧化物粘结剂。碳质粘结剂用于制备捣实石墨型和熔模精铸石墨型壳,这类粘结剂有合脂及合成树脂;氧化物粘结剂有二醋酸锆、硅溶胶、碳酸锆铵等,其中工艺性能最好、使用最多的是二醋酸锆。钛和钛合金熔模精铸型壳除面层粘结剂外,还需背层粘结剂,国内外都是采用硅酸乙酯或硅溶胶。

三、钛合金铸件的热处理工艺

钛合金铸件从液相冷却至固相过程中,除非有特别大的过冷度,通常形成较大的晶粒。这种铸造晶粒的边界结构比较复杂,非常稳定,不可能通过相变再结晶处理而细化。

1. 热处理前的准备

(1) 钛合金铸件热处理前应对炉子的加热电源、控温和控制系统进行检查,清理炉内的污染物,如金属屑、碳化物等,防止污染铸件。

(2) 铸件表面应清理或清洗干净,尽量避免存在型壳及其与钛的反应物,真空退火的铸件表面应吹砂、酸洗。取放时应戴干净的手套,禁止直接用手拿,所用的工夹具也需清洗干净。

(3) 壁厚差别悬殊的铸件不能装在同一炉中处理,但处理工艺相同的不同牌号的钛合金铸件允许装在同一炉内处理。

(4) 装炉时应注意铸件在炉内的放置方式,保证炉内气氛在铸件间能自由流通,大型铸件堆之间应留出20mm以上的间隔,铸件间避免堆压,以防变形。

(5) 为了减少加热引起铸件变形,对于易变形的铸件在淬火时效或消除应力时,如果条件允许,可使用夹具。

(6) 除采用惰性气氛保护或真空炉热处理外,用

其他加热炉处理的铸件, 均应在温度升至工艺规定值后再入炉。

2. 热处理种类和工艺参数

(1) 退火处理 一般分为普通退火和消除应力退火。普通退火处理可使各种合金组织稳定并获得较均匀的性能。消除应力退火是消除铸件由于铸造、焊接、机加工等造成的残余应力。再结晶退火目的是消除加工硬化, 纯钛一般采用550~690℃, 钛合金用750~800℃, 保温1~3 h, 空冷。

对于表面质量要求高的铸件, 必须采用真空退火消除应力。真空度一般在7Pa以下, 其他方面与真空除氢退火相同。

消除应力退火升温速度, 可不作要求, 以防止铸件不发生变形为准; 对冷却速度的要求不是十分严格, 但对冷却的均匀性要求严格, 尤其是在320~500℃的范围内不能采用油淬或水淬来加速冷却, 否则会由于冷却不均匀导致出现新的残余应力。为此, 一般的铸件保温结束后, 都应采用空冷或炉冷。对于大型薄壁易变形的铸件, 保温结束后应控制冷却速度, 以防铸件变形。

(2) 淬火和时效处理 主要目的是提高钛合金的强度和硬度。

α 钛合金和含 β 稳定化元素较少的($\alpha+\beta$)钛合金, 自 β 相区淬火时, 发生无扩散型的马氏体转变 $\beta\rightarrow\alpha'$, α' 为马氏体, 是 β 稳定化元素在 α -Ti中的过饱和固溶体, 具有密排六方晶格, 硬度较低, 塑性好, 是一种不平衡组织, 加热时效时分解成 α 相和 β 相的混合物, 强度和硬度有所提高。

β 钛合金和含 β 稳定化元素较多的($\alpha+\beta$)钛合金淬火时, β 相转变成介稳定的 β 相, 加热时效后, 介稳定 β 相析出弥散的 α 相, 使合金的强度和硬度提高。

α 钛合金一般不进行淬火和时效处理, β 钛合金和($\alpha+\beta$)钛合金可进行淬火时效处理, 以提高强度和硬度。

钛合金的淬火温度一般选在 $\alpha+\beta$ 两相区的上部范围, 淬火后部分 α 保留下来, 细小的 β 相转变成介稳定 β 相或 α' 相(或两种均有, 决定于 β 稳定化元素的含量), 经时效后获得良好的综合力学性能。假若加热到 β 单相区, β 晶粒极易长大, 则热处理后的韧性很低。

一般淬火温度为760~950℃, 保温5~60min, 水中冷却。

钛合金的时效温度一般在450~550℃之间, 时间为几小时至几十小时。热处理加热时应防止污染和氧化, 并严防过热。 β 晶粒长大后, 无法用热处理方法挽救。

淬火时效处理也可作为一种挽救热处理的方法, 应用于钛合金铸件的工业生产。例如, 用量最大的Ti6Al4V合金, 它的热处理规范为退火, 而在生产中, 因成分问题或热等静压处理问题, 某些批次的铸件力学性能达不到技术条件指标时, 采用淬火时效处理工艺, 调节合金强度和塑性, 可能补救这批铸件。

(3) 真空除氢退火 钛合金在电加工、化学铣削、酸洗、焊接及热处理等过程中, 由于与各种气氛和介质接触而吸氢, 以致合金中的氢含量过高, 使铸件在使用过程中发生氢脆而提前失效。当氢含量超过规定值时, 可以利用氢在钛中的溶解过程的可逆反应进行真空除氢处理。除氢处理可以全面改善和提高钛合金铸件的力学性能, 使它达到或超过变形钛合金的水平。

(4) 热等静压处理 钛精密铸造独特的工艺是采用了含氧、氮量高的材质, 目的是去除同铸型的反应层的化学腐蚀或者是增大抗拉强度, 但凝固时容易产生针孔。为消除这种针孔及缩孔, 可采用热等静压(HIP)工艺。钛合金铸件经热等静压处理后, 会使合金的显微组织发生一定的变化, 内部孔洞与疏松被挤压而焊合, 致密度和力学性能均能得到改善。热等静压工艺规范取决于合金在不同温度下的屈服极限, 工艺温度一般要比相变温度低15~20℃, 以ZTC4合金为例, 其规范为920℃、103MPa, 保温保压2h。

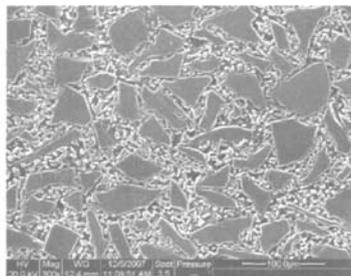
热等静压时采用的介质通常用纯度为99.90%的氩气, 处理后铸件表面的污染层约为0.1mm。

需注意的是, 钛合金在热处理前必须进行X射线检查, 确定铸件内部缺陷的性质、部位和面积。对于那些与表面连通的缺陷, 必须补焊封闭, 否则处理这些缺陷不能起到修复的作用。经吹砂和酸洗处理后表面光洁的钛铸件才能装筐准备处理。铸件装入处理筐后, 最好在铸件上面覆盖干净的钛屑, 以保证铸件处理后表面清洁。

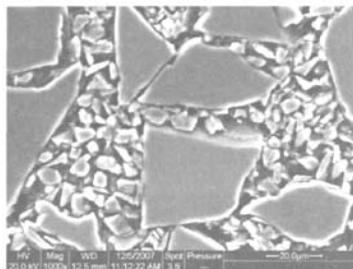
热等静压的效果是否显著, 在很大程度上取决于

(下转第32页)

S_p ——颗粒的比表面积；
 ρ_p ——颗粒密度；
 S_i ——单位体积合金基体所接触的颗粒表面积；
 D ——颗粒平均直径。



(a)



(b)

图2 复合材料低倍组织形貌放大倍数

本试验 λ 值在2左右,在浸渗温度700℃下,查得 σ_{LV} 为590mN/m, ρ_p 为3.29/cm³, Mg-SiC系统润湿角为110°。得到临界压力的理论值计算结果,颗粒粒径比为150/11 μ m的预制体所需临界压力为266 kPa。

(2) 复合材料微观形貌 使用扫描电子显微镜观察SiC颗粒在复合材料中的分布及形貌。图2为高体分SiCp/Mg复合材料的SEM微观形貌,发现SiC细颗粒有效地填充到SiC粗颗粒间隙中,粗颗粒的分布并没有因为细颗粒的填充而变得稀疏。另外,颗粒形貌比较完整,未发现颗粒破碎的现象,说明镁合金液在真空压力条件下对SiC颗粒有很好的浸渗效果,增强相颗粒在气压浸渗过程中没有发生团聚及破坏。

5. 结语

采用真空压力浸渗法,并以平均粒径为21 μ m的SiC颗粒覆盖法保护镁合金熔体的措施,成功制备了高体分SiCp/Mg复合材料。颗粒粒径配比为150/11 μ m、质量比为3:1的SiC颗粒进行颗粒配比的复合材料体积分数高达71%,致密度高达99.1%;高体分SiCp/Mg复合材料颗粒的形貌比较完整,未发现颗粒破碎的现象,粗细颗粒搭配均匀,即细颗粒可有效地填充到粗颗粒间隙之间。MW

(20100520)

(上接第29页)

热等静压的效果是否显著,在很大程度上取决于处理前铸件的质量,低质量的铸件经处理后,其性能大大改善,通常可提高10倍。高质量的铸件本来就致密,成分和性能也比较均匀,经过处理后疲劳性能会有大的改善,其他方面性能的改善就不十分明显。如果该铸件对疲劳性能要求不是很高,综合起来看,尤其从经济方面考虑,不需进行热等静压处理。

3. 铸件热处理后表面污染的清理

钛合金铸件在热处理过程中,当温度高于600℃时表面与氧作用而形成由氧化物薄膜和气体饱和层组成的污染层,会显著降低合金的塑性、韧性及疲劳性能,提高表面硬度。因此,在热处理后一般要清理污染层。

可以采用机械加工或喷砂和酸洗的方法去除铸件表面上的污染层。常用的酸洗溶液:3份HF+3份HNO₃+2份H₂O,酸洗时间为2min左右。在真空中或惰性气体保护下热处理的铸件表面若出现淡黄色可以不清除,因为这

轻微的氧化膜可以起到保护的作用。热处理后的铸件若出现淡蓝色、深蓝色,甚至黑灰色时,必须采用吹砂、酸洗彻底清除,严重时要采用机械加工清除。

四、结语

随着航空航天工业对钛合金铸件需求的不断增加,对钛合金铸造技术也提出了更高要求。铸造钛合金材料正在向高纯度、高性能、高可靠性方向发展,又突出向大型、薄壁、整体的方向发展,而且出现与多学科融合的态势,以求更高的技术含量和经济效益。我国在消化吸收国外先进技术的基础上,经过多年的研究已经掌握和发展了金属型、捣实型、机加工石墨型,以及氧化物面层陶瓷型壳等钛合金铸造技术,可以研制生产直径约900mm的大型铸件,最大重量达到200kg,最小壁厚可以达到1mm左右,每年铸造钛合金用量达到5000t左右。相信在铸造工作者的努力下,铸造钛合金在航空航天工业中的应用会越来越广泛。MW (20100606)