

基于SLS技术的TC4钛合金砂型铸造组织及界面反应层研究

黎 阳¹ 徐志锋¹ 张守银¹ 肖强伟² 李 琨² 李政勋¹

(1. 南昌航空大学轻合金加工科学与技术国防重点学科实验室, 南昌 330063; 2. 北京航空材料研究院股份有限公司, 北京 100089)

摘 要 采用选区激光烧结技术(SLS)成形覆膜砂砂型, 将其在磷酸盐溶液进行真空浸渗等处理后进行TC4钛合金浇注, 研究铸件不同壁厚对钛合金与砂型之间界面反应层形貌、微观组织以及元素扩散的影响。结果表明, 浇注的铸件表面光洁, 无粘砂及夹渣等缺陷, 随铸件壁厚逐步增加, 界面反应层的厚度、元素扩散程度以及界面反应的不均衡性均呈递增趋势。在熔融陶瓷砂型和磷酸盐体系中, P元素是主要的扩散元素, 而Si元素未表现出扩散现象, 该现象揭示了界面反应机理主要涉及材料间元素的扩散作用。

关键词 TC4钛合金; 选区激光烧结; 砂型铸造; 形貌; 界面反应层

中图分类号 TG292; TG665; TG146.23

文献标志码 A

DOI: 10.15980/j.tzzz.T20250077

Microstructure and Interface Reaction Layer of Sand Casting TC4 Titanium Alloy Based on SLS Technology

LI Yang¹, XU Zhifeng¹, ZHANG Shouyin¹, XIAO Qiangwei², LI Shen², LI Zhengxun¹

(1. Laboratory of National Defense Key Discipline of Light Alloy Processing Science and Technology, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063; 2. Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100089)

Abstract: SLS technology was employed to form coated sand mold, which was subjected to a series of treatments such as vacuum infiltration of phosphate solution to conduct TC4 titanium alloy pouring. The effects of different wall thicknesses of castings on the morphology, microstructure and element diffusion of reaction layer at the interface between titanium alloy and sand mold were investigated. The results reveal that the casting surface presents smooth and clean without sand sticking and slag entrapment defects. The thickness of interfacial reaction layer, diffusion degree of elements, and imbalance of interfacial reactionan present an increasing trend with the increase of wall thickness. In the molten ceramic sand mold and phosphate system, P is the main diffusion element, while Si element hardly encounters diffusion, indicating the interfacial reaction mechanism evolving element diffusion between materials.

Key Words: TC4 Titanium Alloy, Selective Laser Sintering, Sand Casting, Morphology, Interfacial Reaction Layer

钛合金因具有低密度、高比强度及热强度、生物相容性好、良好的耐腐蚀性及低温性能等特点, 被广泛用于航空航天、国防、医疗、船舶等重大领域^[1-3]。钛合金砂型铸造以低成本、高效率等特点, 成为制备大型结构铸件的主要方法之一, 与熔模精密铸造共同构成了当前钛合金铸造成形的主流技术。然而, 传统的砂型铸造在制备复杂异形整体砂芯方面存在难题, 尤其是面对内腔存在油路、气路等复杂结构时, 难以确保铸型的尺寸精度, 无法满足航空航天技术中高性能航空发动机的严苛要求。

SLS技术凭借其选材广泛、成形迅速、精度高、无需支撑结构以及材料重复利用率高等特点, 已成为当前最成功的快速成形制造方法之一^[4]。目前, 该技术可直接制备砂型(芯), 且不受零件复杂程度的限制。打印出的砂型(芯)经过处理后可直接用于浇注, 从而快速获得所需铸件, 有效加快钛合金砂型铸造的生产过程, 缩短生产周期并降低成本^[5-6]。

由于高温熔融钛合金具有极高的化学活性, 极易与绝大多数耐火材料甚至N₂发生剧烈的界面反应, 如

收稿日期: 2025-02-21; 修订日期: 2025-05-13

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52165018)

第一作者: 黎阳, 男, 1999年出生, 硕士研究生, E-mail: 2420368542@qq.com

引用格式: 黎阳, 徐志锋, 张守银, 等. 基于SLS技术的TC4钛合金砂型铸造组织及界面反应层研究[J]. 特种铸造及有色合金, 2026, 46(6): 894-898.

LI Y, XU Z F, ZHANG S Y, et al. Microstructure and interface reaction layer of sand casting TC4 titanium alloy based on SLS technology[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2026, 46(6): 894-898.

熔融合金对耐火材料内表面的冲刷与腐蚀、高温条件下原子间的热作用、铸型与合金之间的扩散等^[7]物理化学过程,从而在铸件表面形成界面反应层,导致铸件质量下降。界面反应的有效控制成为钛合金铸造的关键技术。因此,在铸造过程中对铸型材料的稳定性提出了极高的要求^[8]。目前,钛合金砂型铸造主要采用的耐火材料为锆砂^[9-10]、铝矾土^[11]、莫来石^[12]等,而粘结剂大多为锆溶胶^[13-14]、钇溶胶等,这些材料价格昂贵且不适用于3D打印。另外,砂型铸造虽然已成功制备了大中型钛合金铸件,实现了钛合金构件成形,但还面临着一些技术问题,如铝矾土等耐火材料颗粒较粗,浇注出的钛合金铸件表面质量不够理想,界面反应控制较难以及一些复杂的精细结构成形困难等。

本研究以覆膜熔融陶瓷砂为原砂材料,采用选区激光烧结技术制备砂型,设计了无机粘结剂真空浸渗SLS成型砂型的工艺路线。该路线使用有机粘结剂酚醛树脂确保砂型的初始强度,同时借助无机粘结剂磷酸盐提升砂型的高温强度^[15]。与传统普遍使用的铝矾土、锆砂及锆溶胶、钇溶胶等体系的砂型(芯)相比,球形的熔融陶瓷砂更契合3D打印成形需求,且磷酸盐溶液具备良好的润湿性和稳定的高温性能。然而,熔融陶瓷砂中的SiO₂和磷酸盐溶液中的P元素易与熔融钛发生反应。为此,针对该工艺路线制备的覆膜熔融陶瓷砂及磷酸盐砂型与TC4钛合金的界面反应层进行深入探究,旨在提升TC4钛合金铸件的表面质量,并为复杂结构钛合金铸件的设计与生产提供参考。

1 试验方法及材料

选用覆膜熔融陶瓷砂,即覆膜宝珠砂,属于表面覆有酚醛树脂的陶瓷砂混合物,其主要成分见表1。真空浸渗试验所用粘结剂为磷酸盐溶液,浇注合金为TC4钛合金,其成分见表2。首先将覆膜熔融陶瓷砂进行100目的过筛,将过筛后的覆膜砂倒入AFS-5300型激光成形机的料箱内,以激光功率为48 W、加热温度为55℃、铺粉层厚为0.2 mm、扫描线速度为2.9 m/s进行

选区激光烧结(SLS)制备砂型。在得到砂型后将其进行170℃×2 h的低温焙烧固化处理,焙烧完成后真空浸渗磷酸盐溶液,砂型自干后将其进行最高1 050℃×5 h的高温焙烧。随后涂刷Y₂O₃涂层,将砂型进行1 000℃以上高温焙烧。在进行TC4钛合金浇注前需对铸型进行300~400℃的预热处理,合金浇注温度为1 700℃。

表1 覆膜熔融陶瓷砂的主要成分

Tab.1 Main composition of coated fused ceramic sand %			
<i>w_B</i>			
Al ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂	Fe ₂ O ₃
70~85	15~22	≤4	≤3

表2 Ti-6Al-4V合金的化学成分

Tab.2 Chemical composition of Ti-6Al-4V alloy %									
<i>w_B</i>									
Al	V	Fe	O	Si	C	N	H	其他微量元素	Ti
5.5~6.8	3.5~4.5	0.3	0.2	0.15	0.1	0.05	0.01	0.5	余量

浇注的铸件为阶梯板,砂型的设计图见图1,其浇注系统设计了通气孔,目的是防止在浇注过程中气体无法逸出从而形成铸造缺陷。阶梯板的厚度按5、10、15、20和25 mm进行设计,宽度为40 mm,每级阶梯高为20 mm,总高度为100 mm,由于不同厚度处金属液凝固时间不同,故各层界面反应层厚度及相应元素扩散情况均不相同。直浇道和横浇道均采用机加石墨材料制作。使用钢板与螺栓将砂型固定,并与直浇道、横浇道进行组装。熔炼和浇注过程则采用VC350型数字化电弧真空凝壳铸造炉进行。使用DK7355电火花切割机在铸件厚度为5、15和25 mm处进行切割制备成金相试样,见图2。金相试样用SiC砂纸逐级打磨至2 000目,再用金刚石研磨膏进行抛光,最后用腐蚀液(HF、HNO₃、H₂O体积配比为1:3:13)进行浸蚀。采用SU1510钨灯丝扫描电镜观察试样表面形貌以及对铸件表层进行线扫描,对Ti、Al、Si、O、P、Y含量变化进行表征。采用D8ADVANCE-A25 X射线衍射仪分析覆膜熔融陶瓷砂高温焙烧后的物相组成,扫描角度为10°~80°,扫描速率为5(°)/min,步长为0.02°。

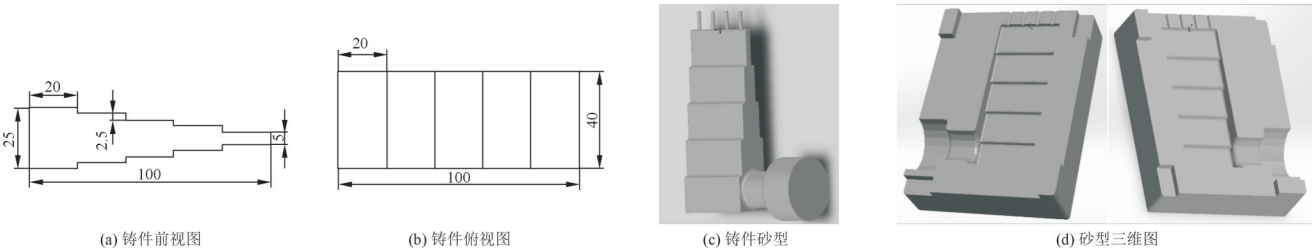


图1 钛合金铸件尺寸及砂型三维图

Fig.1 Dimension of titanium alloy casting and 3D diagram of sand mold

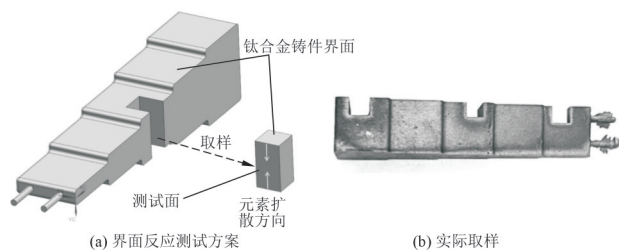


图2 界面反应方案及取样

Fig.2 Interfacial reaction scheme and sampling

2 试验结果与分析

2.1 显微组织

铸件试样表面光洁,无粘砂及夹渣等缺陷,见图2b。图3为采用磷酸盐溶液浸渗SLS成形的砂型浇注的TC4合金试样的截面形貌。可以看出,壁厚为5 mm处的试样的显微组织整体呈片层结构,其中灰色的宽片状为 α 相,亮白的细条状为 β 相,二者相互交错分布

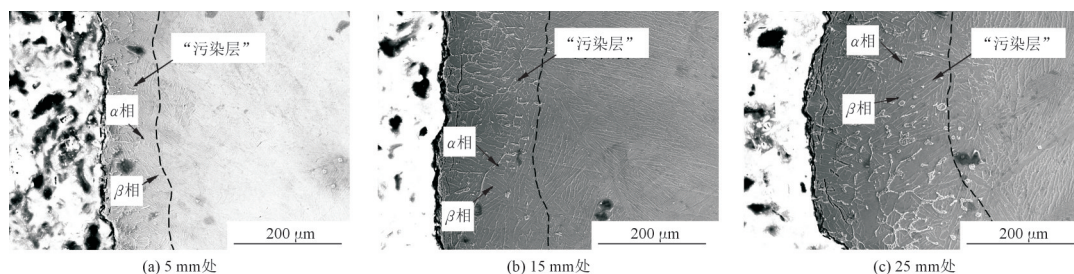


图3 不同壁厚处试样界面组织显微形貌

Fig.3 Interfacial morphologies of specimens with different wall thicknesses

图4为浇注铸件的缺陷SEM形貌。可以看出,铸件壁厚15 mm处存在少量局部细小裂纹的缺陷。靠近铸件表面处可以观察到部分纵向延伸的裂纹。这可能是由于在浇注及铸件冷却过程中,Y元素的扩散系数较大,在经过铸件反应层时发生扩散,从而导致了裂纹^[16]。裂纹处的元素扩散情况见图5。可以看出,在距离界面处0~10 μm 内,Y含量的波动较大。此外,浇注温度为1700 $^{\circ}\text{C}$,铸型在浇注前进行了300~400 $^{\circ}\text{C}$ 的预热,在铸件凝固的第一阶段,铸件界面内外温度差可高达1400 $^{\circ}\text{C}$,使得铸件内存在热应力,进而导致了裂纹。

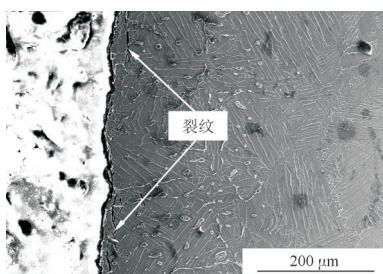


图4 浇注铸件缺陷图

Fig.4 Images of casting defects

于钛合金基体中。界面反应层的分界线较为明显,平均厚度约为75 μm ,且分布较为均匀,反应程度轻微,所形成的“污染层”也相对较薄。由于界面反应和元素扩散的影响,铸件表面的 α 相变得短而粗大。壁厚为15 mm处的试样的反应层与金属内部基体组织的分界线较为明显,但界面反应在不同区域的反应程度不一致,见图3b。该界面反应层的平均厚度为135 μm ,这表明在铸件壁厚为15 mm的情况下,界面反应程度开始上升,并逐渐表现出反应不均衡性。壁厚为25 mm处的试样反应层与基体组织的分界线依然明显,反应层内主要是 α 相, β 相含量较低,界面反应层平均厚度为200 μm ,见图3c。由此可判断,铸件壁厚为25 mm时,TC4钛合金铸件与磷酸盐溶液浸渗制备的砂型界面反应表现得非常不均匀,这表明界面反应的进行程度及反应的不均衡性会随壁厚增加持续上升。这是由于厚壁处的温度梯度比薄壁处小,在25 mm处的铸件凝固过程中,熔融钛与铸型的作用时间更长,界面反应程度更严重。

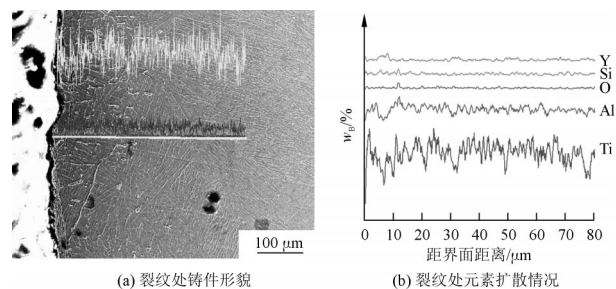


图5 裂纹区域形貌及元素分布

Fig.5 Crack zone morphology and elemental distribution in the cracking region

2.2 元素扩散分析

图6为铸件不同壁厚处的形貌及元素扩散情况。分析图6a和图6b可知,壁厚为5 mm时,所测含量沿铸件最外侧向基体内部发生变化,最后保持平稳。在反应层中Ti含量较低,在0~75 μm 的区间有较大的上升趋势,之后保持平稳状态。Al元素的变化趋势与Ti元素相似。Y元素整体波动较低,在0~75 μm 的范围内小幅波动;同时,Si、O元素含量变化很小,说明Si、O元

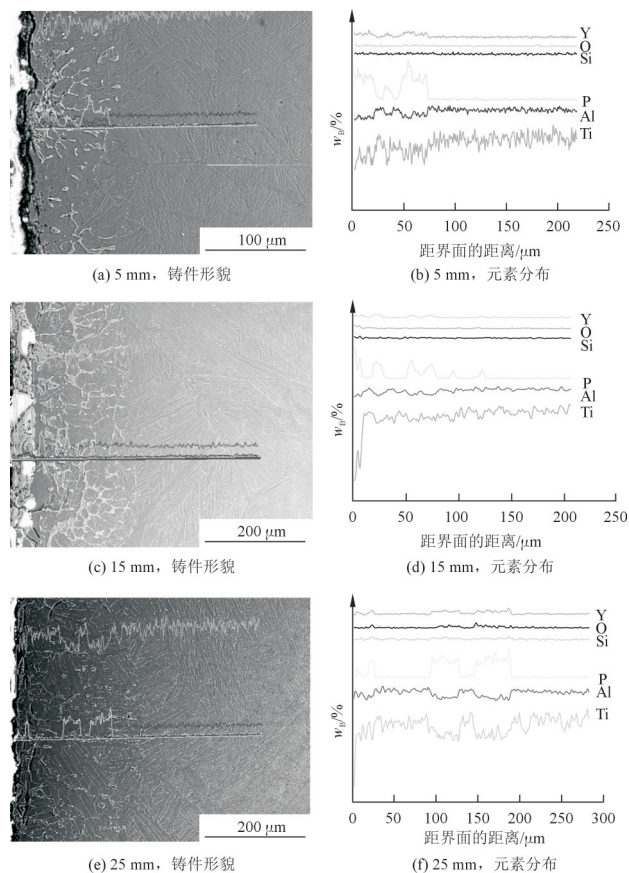


图6 铸件不同壁厚处的形貌及元素扩散情况

Fig.6 Morphologies and element diffusion in casting with different wall thicknesses

素参与界面反应的程度小,没有扩散到基体中。已有研究表明,高温条件下,Ti与 SiO_2 可以迅速反应,表现为反应速率较快且反应程度较深^[17],而本研究在浇注过程中Ti并没有与熔融陶瓷砂中的 SiO_2 发生还原反应。除了表面涂层的原因外,还可能与砂型高温焙烧下出现的相变有关。分析图6c和图6d可知,壁厚为15 mm时,所测元素的含量沿铸件最外侧向基体内部发生变化,最后进入平稳的状态。由图6d可知,O、Si元素几乎没有波动,Y元素小幅波动。距离界面向内大约13 μm 处,Ti含量变化趋势较大,13 μm 后Ti含量变化逐渐趋于平缓。随着距界面距离增加至135 μm ,P含量有多次起伏变化,最后趋于稳定状态,扩散深度约为135 μm 。分析图6e和图6f可知,壁厚为25 mm时,Si、O这些元素在测试范围内波动程度很小,而Y元素在距离界面200 μm 的范围内有小幅波动。Ti元素在0~10 μm 处含量急剧增加,在95~200 μm 的范围内有着较大波动,同时Al元素在这个范围内与Ti元素的波动趋势相似。P元素于0~27 μm 的波动程度较大,在27~95 μm 的范围内波动逐渐变缓,而又在95~200 μm 范围内波动逐渐变得剧烈,扩散深度约为200 μm 。

综上,随着壁厚从5、15到25 mm依次增加,界面层

反应的激烈程度也会增加,界面反应层厚度从75 μm 增加到250 μm 。其界面反应层厚度相较于TC4熔模铸造100~200 μm 的反应层厚度相差不大^[18]。界面层中除P元素外的各合金含量均在较小的范围内波动。

图7为磷酸盐溶液浸渗砂型在高温焙烧后的XRD结果。可以看出,经过高温焙烧后,覆膜熔融陶瓷砂内部发生了相变反应,出现了莫来石、硅线石、磷酸铝以及 SiO_2 (磷石英)等产物。另外,值得注意的是,P元素在0~75 μm 的范围内波动较大但随后趋于稳定,说明熔融钛主要和磷酸盐在高温下生成的磷酸铝产生界面反应。

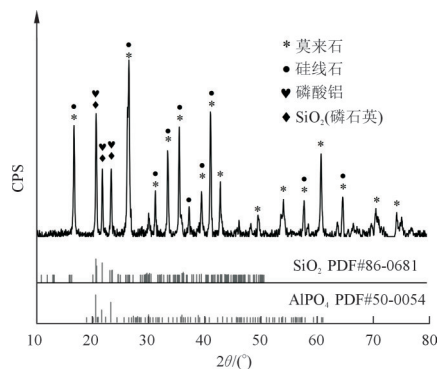


图7 砂型焙烧后XRD分析

Fig.7 XRD patterns after sand roasting

2.3 界面反应分析

在本试验中,Si和O元素的扩散程度均较为微弱,其含量从界面到基体处始终保持平稳。Y元素则表现出小幅波动,由于Y原子的原子半径较大且在Ti中的固溶度较小,因此其扩散到熔融钛中的量相对较少。Si元素的原子尺寸相对较大,难以扩散到基体中。相比之下,P元素在钛合金基体中呈现出极快的扩散速度,这与其较小的原子尺寸有关。P元素的扩散机制可能是某种间隙机制^[19-20],即较小原子通过占据晶格间隙位置并在这些位置之间跃迁来实现扩散的过程。尽管P原子半径略大于Ti的晶格间隙尺寸,但在高温或特定条件下,仍可能通过热激活等方式克服能垒,以间隙原子的形式在Ti合金中扩散。在热激活或外界能量的作用下,Ti合金晶格中的某些原子可能偏离其平衡位置,形成间隙,P原子则利用这些间隙作为跳板,从一个间隙位置跃迁到另一间隙位置,从而实现在Ti合金中的扩散。此外,在扩散过程中,P原子可能与其他间隙原子或晶格原子发生相互作用,形成稳定的间隙复合体或重新占据晶格位置。由于壁厚、冷却速率等因素的影响,P元素的扩散程度随着铸件壁厚的增加而逐渐加深,并表现出不均衡性。Ti和Al元素的扩散趋势大致相似,但Al元素的浓度梯度较小,曲线较为平稳。从界

面处到基体中,Ti和Al的含量逐渐上升。

关于界面反应机制,目前主要有两种观点:一种是置换反应^[21],即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,铸型中的元素被还原,从而互相污染合金铸件;另一种观点认为,铸型材料及金属液分解成原子后相互扩散到对方基体中^[22]。本试验结果与后一种观点相符,钛合金在界面处发生了元素扩散:Y、O、Si、P元素向合金内部扩散,而Ti、Al元素向铸型扩散,从而导致界面反应的产生,使得铸件表面粗糙度增大,表层硬度升高。

3 结 论

(1)磷酸盐溶液真空浸渗SLS覆膜熔融陶瓷砂工艺方案制备的砂型所浇注出的TC4铸件表面光洁,无粘砂及夹渣等缺陷。

(2)界面反应层的厚度以及界面反应的不均衡性均随着铸件厚度的增加而逐渐增加。5、15和25 mm的铸件界面反应层的平均厚度分别为75、135及200 μm 。

(3)界面处发生了原子的扩散,Y、O元素扩散较小;Ti、Al元素扩散趋势相似,由界面至基体含量逐渐上升;熔融陶瓷砂型及磷酸盐体系所含有的P、Si元素中,Si元素无扩散,而P元素的扩散受温度和冷却速率的影响在不同壁厚的铸件中扩散程度不同。界面反应机制为材料之间的元素扩散作用。

参 考 文 献

- [1] 辛社伟,刘向宏,张思远,等.钛合金低成本化技术的研究与发展[J].稀有金属材料与工程,2023,52(11):3 971-3 980.
- [2] 马尹凡,樊江昆,唐璐瑶,等.激光选区熔化成形高强钛合金研究现状及展望[J].稀有金属材料与工程,2025,54(1):280-292.
- [3] 李述军,侯文韬,郝玉琳,等.3D打印医用钛合金多孔材料力学性能研究进展[J].金属学报,2023,59(4):478-488.
- [4] 刘景博,刘世锋,刘全明,等.选区激光烧结用粉末材料研究进展[J].兵器材料科学与工程,2018,41(4):111-116.
- [5] AMEND P, PSCHERER C, RECHTENWALD T, et al. A fast and flexible method for manufacturing 3D molded interconnect devices by the use of a rapid prototyping technology[J]. Physics Procedia, 2010, 5: 561-572.
- [6] THARMALINGAMS, NAGASIVAMUNIB, PRATEEK S, et al. A review on the progress and challenges of binder jet 3D printing of sand moulds for advanced casting [J]. Additive Manufacturing, 2021, 40: 101 889.
- [7] 樊江磊,梁柳博,李莹,等.TiAl合金熔体与铸型界面反应研究进展[J].轻工学报,2020,35(6):68-83.
- [8] 李政勋,徐志锋,张守银,等.基于SLS的双组分黏结剂钛合金砂

型制备工艺研究[J].特种铸造及有色合金,2025,45(2):228-234.

- [9] 郭迎庆,王龙,陆娜.一种钛合金铸造用覆膜锆砂砂型的制备方法:CN106238674A[P].2016-12-21.
- [10] MCDEAVITT S M, BILLINGS G W, INDACOCHEA J E. High temperature interaction behavior at liquid metal-ceramic interfaces[J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2002, 11: 392-401.
- [11] 肖强伟,范世玺,纪志军,等.大型钛合金泵体的特种砂型铸造工艺研究[J].精密成形工程,2018,10(3):60-64.
- [12] 王涛亮,李万印,杨莹,等.钛合金砂型铸造工艺研究[J].铸造技术,2019,40(12):1 294-1 297.
- [13] HARLAN N, BOURELL D, BEAMAN J. Titanium casting molds via selective laser sintering [C]// 1998 International Solid Freeform Fabrication Symposium. Austin, Texas, 1998.
- [14] NICOLE R H, DAVID L B, JOSEPL J B, et al. Titanium castings using laser-scanned data and selective laser-sintered zirconia molds[J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2001, 10(4): 410-413.
- [15] 李坤,徐志锋,张守银,等.钛合金砂型铸造工艺研究进展[J].特种铸造及有色合金,2023,43(12):1 598-1 606.
- [16] 王聪,王冬春,贾丽荣,等.Ti47.5Al2.5V1Cr钛铝合金与铸型材料的界面反应研究[J].热加工工艺,2022,51(9):80-85.
- [17] 朱永法,曹立礼.Ti/SiO₂界面反应的研究[J].真空科学与技术,1994(6):390-396.
- [18] 赵开发.基于SLS覆膜锆砂砂型的钛合金快速铸造工艺研究[D].南昌:南昌航空大学,2015.
- [19] NAKAJIMA H, KOIWA M. Diffusion in titanium[J]. ISIJ International, 1991, 31(8): 757-766.
- [20] NAKAJIMA H, NAKAZAWA J I, MINONISHI Y, et al. Diffusion of phosphorus in α -titanium[J]. Philosophical Magazine, 1986, A53(3): 427-437.
- [21] 刘鸿羽,赵军,金磊,等.ZTA15大型钛合金熔模精密铸件界面反应研究[J].稀有金属材料与工程,2020,49(3):890-896.
- [22] LAURENT V, CHATAIN D, EUSTATHOPOULOS N. Wettability of SiO₂ and oxidized SiC by aluminium[J]. Materials Science and Engineering, 1991, A135(91): 89-94.

(编辑:刘晨辉)

欢迎登陆期刊官网

投稿、查稿、审稿

欢迎登陆《特种铸造及有色合金》杂志官方网站投稿、阅读、审稿,期刊论文彩色版本均可在网站免费在线阅读或下载pdf文件,并可体验AI导读功能,网址:www.special-cast.com,欢迎访问!