# 12 t 级 Ti80 合金铸锭的成分均匀性 及其偏析规律

杜玉俊<sup>1,2</sup>,刘向宏<sup>1</sup>,李金山<sup>2</sup>,罗文忠<sup>1</sup>,杨 晶<sup>1</sup>,陈海生<sup>1</sup>

(1. 西部超导材料科技股份有限公司,陕西 西安 710018)(2. 西北工业大学 凝固技术国家重点实验室,陕西 西安 710072)

**摘 要**:利用 MeltFlow 模拟获得优化的熔炼工艺,制备出国内第1个12t级 Ti80 合金铸锭,并完成2炉稳定性验证。 成分检测结果表明,铸锭头、中、尾3点成分极差小于1000μg/g,冒口17点成分极差小于3000μg/g,成分均匀性与 现行5t级铸锭基本相当。分析冒口径向成分分布规律发现,A1、Nb和Mo元素呈现边部高、心部低,从边部到心部逐 渐降低的趋势,而Zr元素的分布规律则与之相反。利用 EDS对不同部位晶内和晶界的微区成分分析发现,Nb、Mo元 素呈现晶内高、晶界低,而A1、Zr元素呈现晶内低、晶界高的分布规律。其中,Nb、Mo、Zr元素的宏、微观偏析规 律基本一致,即随着凝固的进行,固相中Mo、Nb含量逐渐降低,Zr含量逐渐升高。然而,A1元素的宏、微观偏析规 律正好相反,分析认为主要是由于A1元素的饱和蒸气压较高,与其他合金元素相比更容易挥发,在长时间、高真空熔 炼和溶质再分配的共同作用下,铸锭中的宏、微观偏析规律出现不一致的现象。

关键词: 12 t 级; Ti80 合金; 成分均匀性; 偏析规律

中图法分类号:	TG146.23	文献标识码:	А	文章编号:	1002-185X(2020)03-0883-07

钛及钛合金具有优良力学、化学和物理性能,与 不锈钢、铜合金等相比具有不可比拟的优越性,被视 为海水环境下最有前途的金属材料,因此,被称为"海 洋金属"<sup>[1-3]</sup>。自 20 世纪 80 年代起,西方发达国家就 开始在海水环境中大量使用钛及钛合金部件。例如: 美国海军用钛合金管替换热交换器用的铜镍合金管, 用铸造钛合金泵代替舰艇甲板上的海水泵;俄罗斯除 了核潜艇、常规潜艇的冷凝器、热交换器等部件大量 使用钛材外,甚至研发出全钛核潜艇;日本在多种舰 船喷水推进装置上大量使用钛材;英国北海油田上也 大量应用了钛合金隔水管;沙特阿拉伯一座淡水厂的 40 台海水淡化装置上共使用约 1500 t 纯钛焊接管等 等。

在国内,科研工作者也对 TC4、TA5、Ti75、Ti80 等钛合金在海水环境中的应用进行了一系列研究,取得 了显著的成果<sup>[3-5]</sup>。经过多年的研发,多种牌号的钛合 金已应用于舰船用动力系统、管路系统等部位;4500 m 载人深潜器的耐压壳体使用 Ti80 板材制备;各滨海电 站的冷凝器也大量使用了钛合金等等。随着钛合金部件 在舰船及海洋领域的大量应用及其大型化发展,对大规 格、大批重钛合金锻件、板材等的需求更加急迫。

由于钛合金是一种高活性金属,合金熔炼必须在 真空环境下进行,受真空室和水冷坩埚的尺寸限制, 使钛合金无法像钢等材料进行连轧连铸式连续性生 产,导致单个铸锭质量相对较小<sup>[6]</sup>。到目前为止,工 程化应用较成熟的钛合金铸锭熔炼技术主要有电子束 冷床炉(EBCHM)<sup>[7,8]</sup>、等离子束冷床炉(PACHM)<sup>[9,10]</sup> 和真空自耗电弧炉(VAR)<sup>[11-13]</sup>熔炼。与其他 2 种技术 相比, VAR 熔炼在铸锭组织和成分控制方面有不可比 拟的优势,特别是当合金化程度较高时,VAR 熔炼的 作用更加重要。尽管如此,随着铸锭直径增大,偏析 程度随之增大,铸锭成分均匀性就显著降低。因此, 目前国内合金化成度较高的钛合金铸锭单重一般为 5 t 左右,最大不会超过 8 t,无法满足舰船及海洋用 大规格铸锭的需求。显然,在保证铸锭组织成分均匀 性的同时大幅度增加铸锭质量,就需要尽可能降低铸 锭中的宏微观偏析导致的成分差异。

Ti80 合金的名义成分为 Ti-6Al-3Nb-2Zr-1Mo,室 温强度和塑性与 TC4 合金基本相当,且具有更加优异 的冲击韧性,特别适用于海洋环境下对冲击性能要求

收稿日期: 2019-03-15

基金项目: 中国博士后科学基金 (2017M613234); 陕西省博士后科研项目 (2017BSHQYXMZZ01)

作者简介: 杜玉俊, 男, 1986年生, 博士后, 高级工程师, 西部超导材料科技股份有限公司, 陕西 西安 710018, 电话: 029-86538751, E-mail: yjdu@c-wst.com

较高的部件<sup>[14-16]</sup>。本研究结合模拟分析,经过 3 次 VAR 熔炼,获得了成分均匀的 12 t 级 Ti80 合金铸锭。通过 高、低倍组织分析和宏、微观成分测试,研究了 12 t 级 Ti80 合金铸锭中的组织分布和成分偏析规律。

### 1 实 验

首先利用 MeltFlow 模拟软件,对不同电流、电压 等工艺参数下的熔炼工艺进行了模拟分析,通过对比 各工艺参数下的铸锭成分均匀性,得到一种优化的熔 炼工艺。经过 3 次 VAR 熔炼,获得了直径为 1020 mm 的 12 t 级 Ti80 合金铸锭,具体工艺路线见图 1。为验 证工艺稳定性,又开展了 2 炉稳定性试验。

在铸锭头、中、尾3点取样,测试铸锭主元素和杂 质元素沿轴向的成分均匀性。将铸锭头部冒口进行锯 切,经腐蚀后观察冒口锯切面上的低倍组织。随后,按 图2所示的17个位置钻取屑样,测试铸锭各主元素的 化学成分。化学成分检测按照GB/T4698等标准进行。

选取第1个铸锭,在冒口边、R/2、心位置,各取 1个40mm×20mm×20mm的试样,经过砂质打磨、 抛光和腐蚀后,利用 JSM-6460扫描电子显微镜进行





Fig.1 Process route of the 12 tons ingot of Ti80 alloy



图 2 12 t 级 Ti80 合金铸锭冒口取样位置



组织和能谱分析(EDS)。为对比分析微区偏析程度, 在5t级铸锭的冒口的边、*R*/2、心位置处,各切取1 个相同尺寸试样,经过金相处理后,按相同方法进行 EDS分析。

## 2 结果和分析

#### 2.1 模拟结果

图 3 是利用 MeltFlow 软件模拟分析后获得的优化 的模拟结果。可以看到,在第 1 次和第 2 次 VAR 熔炼 后,铸锭成分均匀性相对较差,在最后凝固的部分存 在明显的宏观偏析。但是,在经过第 3 次 VAR 熔炼后, 铸锭成分均匀性明显提高。通过对比各主元素的分布 规律可以发现,除了 Zr 元素是边部略低、心部略高外, Al、Nb、Mo 3 种元素均是边部略高、心部略低。同 时可以看到,除了冒口部位外,铸锭其余部位的成分 极差总体上小于 3000 μg/g,无论是沿轴向还是径向, 成品铸锭中成分均匀性都相对较好。



图 3 MeltFlow 模拟结果

Fig.3 Simulated results by MeltFlow software

#### 2.2 铸锭成分均匀性

图 4 是获得的第 1 个 12 t 级铸锭。可以看到,铸 锭表面质量相对良好,经过扒皮、取样和锯切冒口后, 质量达到 11 t 以上。

图 5 是冒口处的低倍组织。可以看到,大部分晶 粒呈长条状,从边部到心部沿径向均匀分布。晶粒尺 寸相对均匀,大部分晶粒的长度为 30~40 mm,宽度为 15~25 mm。

表1是第1个12t级个铸锭头、中、尾三点成分 测试结果。铸锭成分均匀性良好,各元素极差较小。 其中,Al、Nb、Zr、Mo4种主元素成分极差均在1000 μg/g以下,O元素极差在400μg/g以内。另外,C、N、 H等杂质元素含量较低,达到了纯净化熔炼的要求。

图 6 是所有 3 个铸锭头、中、尾三点成分极差及 其与 5 t 级铸锭的对比图。可以看到,在该优化工艺下, 12 t 级铸锭头、中、尾 3 点的成分均匀性与现行 5 t 级 铸锭相比基本相当。



图 4 12 t 级 Ti80 合金铸锭 Fig.4 12 t ingot of Ti80 alloy





Fig.5 Macrostructure of the 12 t ingot of Ti80 alloy at the riser

表 1 12 t 级铸锭头、中、尾三点成分 Table 1 Compositions of the 12 t ingot at the top, middle,

bottom	<i>(ω/%)</i>
--------	--------------

Position	Al	Мо	Nb	Zr	0	С	Ν	Н
Тор	6.33	1.09	3.18	2.06	0.079	0.008	0.003	0.0013
Middle	6.25	1.09	3.14	2.04	0.074	0.010	0.003	0.0029
Bottom	6.24	1.05	3.16	2.07	0.071	0.006	0.003	0.0016
Average	6.27	1.08	3.16	2.06	0.075	0.075	0.003	0.0019
Range	0.09	0.04	0.04	0.03	0.008	0.004	0.000	0.0016



图 6 12 t 级铸锭和 5 t 级铸锭成分极差

Fig.6 Composition difference between 12 t ingot and 5 t ingot

图 7 是第 1 个 12 t 级铸锭冒口 17 点和现行 5 t 级 铸锭冒口 9 点的成分测试结果。与头、中、尾三点测 试结果类似,12 t 级铸锭的冒口 17 点成分均匀性也相 对较好,A1、Nb、Zr、Mo 4 种主元素成分极差均达到 3000 μg/g 以下,同样达到了现行 5 t 级铸锭的成分控 制水平。表 2 是冒口 17 点的具体测试数据。

#### 2.3 宏观偏析规律

图 8 是所有 3 个铸锭冒口 17 点从心部到边部沿 径向的成分分布规律。可以看到,尽管铸锭的成分均 匀性较好,但各元素沿径向仍存在不同程度的偏析, 且所有 3 个铸锭的偏析规律基本一致。

从偏析程度来看,在4种主元素中,Al元素和 Zr元素的偏析程度最大,单个铸锭的最高值和最低值 平均相差分别达到1500和1900μg/g。Nb元素的偏析 程度次之,最高值和最低值平均相差为1000μg/g。而 Mo元素的偏析规律最小,单个铸锭的最高值和最低 值平均相差仅为500μg/g。

从偏析规律看,Al 元素和 Nb 元素都呈现从心部 到边部现逐渐升高的趋势,且3个铸锭的宏观偏析规 律较为一致。Zr 元素的分布规律与Al、Nb 元素正好 相反,从心部到边部呈现逐渐降低的趋势。与Al、Nb、 Zr 元素相比,Mo 元素的分布规律则不是很明显,略 呈心部低、边部高的趋势,其中,第3个铸锭甚至出



图 7 12 t 级铸锭和 5 t 级铸锭冒口成分

Fig.7 Compositions of 12 t ingot (a) and 5 t ingot (b) at the riser

Table 2	Composition of 12 t ingot at the riser ( $\omega$ /%)					
Point	Al	Nb	Zr	Мо		
1	6.36	3.10	2.08	1.09		
2	6.25	3.15	2.09	1.06		
3	6.21	3.10	2.10	1.06		
4	6.22	3.10	2.12	1.10		
5	6.29	3.08	2.15	1.07		
6	6.25	3.12	2.10	1.07		
7	6.26	3.13	2.09	1.06		
8	6.33	3.16	2.10	1.07		
9	6.27	3.13	2.07	1.08		
10	6.23	3.12	2.05	1.07		
11	6.19	3.10	2.08	1.07		
12	6.25	3.11	2.07	1.06		
13	6.27	3.10	2.09	1.09		
14	6.29	3.13	2.10	1.10		
15	6.25	3.13	2.07	1.07		
16	6.28	3.12	2.01	1.09		
17	6.25	3.15	2.10	1.08		
Average	6.26	3.12	2.09	1.08		
Range	0.17	0.08	0.14	0.04		

表 2 12 t 级铸锭冒口 17 点成分

现略微相反的分布规律。分析认为,这主要是由于 Ti80 合金中 Mo 元素由于含量较低,约 1%,且元素偏析倾 向相对较小。因此,受检测波动影响较大,从而导致 规律相对不是太明显。尽管如此,仍然可以发现 Mo 有更容易在铸锭边部富集的趋势。

#### 2.4 微观偏析规律

图 9是在12 t级铸锭边部和心部位置处的典型晶界 和晶内组织及其 EDS 分析。可以看到,铸锭组织晶界明 显,晶粒内部为魏氏组织。为保证测试结果具有代表性, 首先选取晶界较明显的连续 2 个晶粒,沿晶界方向在晶 界和晶内每隔 3~5 mm 测试 1 次,共测试 3 次。当无法 找到合适晶粒时,则选取有明显晶界的晶粒进行对比测 试,见图 9c,最终保证每个试样测试至少 6 组数据。为 了对比,在5 t 级铸锭中采用相同方法进行测试。

图 10 是 12 t 级和 5 t 级铸锭微区成分的 EDS 测试结果。可以看到,虽然 12 t 级铸锭边部 Mo 元素极差略小于 5 t 锭,但整体上看,无论是边、*R*/2、心各个位置还是 3 个位置的平均值,12 t 级铸锭中各元素的偏析程度都要明显大于 5 t 级铸锭。

对比 12 t 级铸锭中各元素的偏析程度发现,与图 8 所示的宏观偏析程度有所区别,4 种元素中 Mo 元素 的晶界和晶内偏析程度最大,平均达到 3700 µg/g,Al、 Nb 元素次之,分别为 1700 µg/g 和 1200 µg/g,偏析程 度最小的是 Zr 元素,平均仅为 900 µg/g。

另外,从偏析规律看,Al、Zr 元素都是晶粒内低、 晶界处高,而 Mo、Nb 元素则是晶粒内高、晶界处低。 说明在微观尺度上,Mo、Nb 元素更容易富集于晶粒内部, 而 Al、Zr 元素则容易富集于晶界处。通过与图 8 所示的 宏观规律对比分析可发现,Zr、Mo、Nb 元素的微观与宏 观偏析规律基本一致,而 Al 元素的偏析规律则正好相反。

根据经典凝固理论<sup>[17]</sup>,在凝固过程中,凝固界面前沿会发生溶质再分配现象  $C_s^*/C_l^*=k_0$ 。其中, $C_l^*$ 是固液界面处液相的溶质含量, $C_s^*$ 是凝固界面处固相的溶质含量, $k_0$ 是溶质再分配系数。当 $k_0<1$ 时,凝固界面处固相会不断向液相中排出溶质原子,导致液相一侧溶质含量富集。相反,当 $k_0>1$ 时,凝固界面固相一侧溶质会不断富集,导致液相中的溶质含量降低。假设凝固界面为平面,且不考虑液相流动,随着凝固的进行,固相中的溶质含量可用 Tiller 公式<sup>[18]</sup>表示:

$$C_{s}^{*} = C_{0} - C_{0}(1 - k_{0}) \exp(-\frac{k_{0}V}{D_{1}}z)$$
(1)

式中,  $C_0$ 为原始成分, V为生长速速,  $D_1$ 为液相溶质 扩散系数, z为凝固长度。当  $k_0 < 1$ 时,溶质沿生长方 向呈正偏析; 当  $k_0 > 1$ 时,溶质沿生长方向呈负偏析。 根据 Ti-Al、Ti-Nb、Ti-Zr、Ti-Mo 二元相图<sup>[19]</sup>, Al、 Zr 元素的溶质分配系数小于 1, Nb、Mo 的溶质分配 系数均大于 1。因此,随着凝固进行,先凝固的部分 会 Nb 高、Mo 高,而后凝固的会出现 Al、Zr 的富集。



图 8 12 t 级铸锭中 Al、Nb、Zr、Mo 的径向分布规律

Fig.8 Composition distributions of Al (a), Nb (b), Zr (c), and Mo (d) along the radius direction of the 12 t ingot



图 9 铸锭边部和心部典型晶界和晶内 SEM 照片及 EDS 分析 Fig.9 SEM images and EDS analysis of the ingot at the edge (a, c) and center (b, d)

在合金凝固过程中,晶粒内部较先凝固,晶界处较后凝固,在形核和生长过程中,Nb、Mo 元素在晶内聚集,而 Al、Zr 元素在晶界富集,且遵循凝固界面处的溶质再分配规律,最终导致晶粒内部 Mo、Nb 高,晶

界上 Al、Zr 高的现象。

然而,需要说明的是,Tiller 公式和以上分析都是 基于初始成分(无穷远处)不变的情况下,讨论合金 元素的分布情况。从理论上来讲,宏微观元素分布规



Fig.10 Microsegregation between 12 t and 5 t ingot

律并不会出现不一致的情况。但是,在实际的 VAR 熔 炼过程中,熔炼真空度小于 5 Pa,熔炼时间超过 20 h, 在高真空和长时间熔炼过程中,饱和蒸气压比 Ti 合金 高 2~3 个数量级的 Al 元素就会出现大量挥发<sup>[20]</sup>,这 就导致在熔炼后期熔池深度不断减小过程中,Al 元素 不仅不会出现富集,反而会出现不同程度降低的现象。 特别是在的补缩后期,Al 元素挥发最严重,从而导致 冒口心部附近 Al 元素含量急剧下降。因此,随着凝固 的进行,虽然单个晶粒的微观尺度下,Al 元素偏析规 律符合溶质再分配规律,但铸锭冒口部位从边部到心 部,Al 元素含量呈现逐渐降低的现象,如图 11 所示。 与 Al 元素相比,Mo、Nb 元素的饱和蒸气压比 Ti 元





Fig.11 Macrosegregation and microsegregation of Ti80 alloy during the VAR remelting 素低 5 个数量级, Zr 元素的饱和蒸气压比 Ti 元素高 3 个数量级<sup>[20]</sup>。这 3 种元素在高真空、长时间熔炼过程中,基本不会出现大量的挥发。在这种情况下,无论 是微观成分分布规律、还是宏观成分分布规律,都符 合溶质再分配规律。

## 3 结 论

 1) 通过优化熔炼工艺,经过3次VAR熔炼,可以 获得主元素成分极差小于3000μg/g的12t级超大规格 Ti80合金铸锭。12t级铸锭宏观成分均匀性与5t级铸 锭基本相当,而微观成分偏析则略高于5t级铸锭。

2) 在 12 t 级 Ti80 铸锭中,各主元素具有明显的 宏、微观偏析规律。其中,Nb、Mo、Zr 3 种元素的宏、 微观偏析规律一致,即先凝固的固相中(边部、晶内) Nb 和 Mo 元素偏高,后凝固的固相中(心部、晶界) Zr 元素偏高。然而,由于饱和蒸气压较高,Al 元素在高 真空、长时间熔炼过程中大量挥发,出现了宏、微观 偏析规律存在不一致的现象。

#### 参考文献 References

- Lütjering G, Williams J C. *Titanium*[M]. Berlin: Springer, 2007: 23
- [2] Chang Hui(常 辉), Liao Zhiqian(廖志谦), Wang Xiangdong (王向东). *Titanium Alloys for Marine Applications*(海洋工程 钛合金材料)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2017: 7
- [3] Zhao Yongqing(赵永庆). Materials China(中国材料进展)[J], 2014(7): 398
- [4] Sun Jianke(孙建科), Meng Xiangjun(孟祥军), Chen Chunhe (陈春和) et al. Acta Metallurgica Sinica(金属学报)[J], 2002, 38(S1): 33
- [5] Chen Jun(陈 军), Zhao Yongqing(赵永庆), Chang Hui(常 辉). Materials Review(材料导报)[J], 2005, 19(6): 67
- [6] Lei Wenguang(雷文光), Zhao Yongqing(赵永庆), Han Dong
  (韩 栋) et al. Materials Review(材料导报)[J], 2016, 30(5):
  101
- [7] Liu Qianli, Li Xiangming, Jiang Yehua. Vacuum[J], 2017, 141(7): 1
- [8] Tian Shifan(田世藩), Ma Jimin(马济民). Journal of Materials Engineering(材料工程)[J], 2012(2): 77
- [9] Lu Yao, Maijer D M, Cockcroft S L et al. International Journal of Heat and Mass Transfer[J], 2018, 126(11): 1123
- [10] Knight R, SmithR W, Apelian D. International Materials Reviews[J], 1991, 36(1): 221
- [11] Delzant P O, Baqué B, Chapelle P et al. Metallurgical and Materials Transactions B[J], 2018, 49(3): 958

- [12] DelzantP O, Chapelle P, Jardy A et al. Journal of Materials Processing Technology[J], 2019, 266(4): 10
- [13] Mir H E, Jardy A, Bellot J P et al. Journal of Materials Processing Technology[J], 2010, 210(3): 564
- [14] Chen Haisheng(陈海生), Luo Jinhua(罗锦华), Wang Wensheng(王文盛) et al. Rare Metal Materials and Engineering (稀有金属材料与工程)[J], 2016, 45(11): 2948
- [15] Chang Hui(常辉), Wang Xiangdong(王向东), Zhou Lian(周廉). Materials China(中国材料进展)[J], 2014, 33(9): 603
- [16] Jiang Peng(蒋 鹏), Meng Xianliang(孟宪亮), Liu Yinqi(刘 茵琪) et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属

材料与工程)[J], 2005, 34(S3): 286

- [17] Kurz W, Fisher D J. Fundamentals of Solidification[M]. Switzerland: Trans Tech Publications, 1989: 48
- [18] Tiller W A, Jackson K A, Rutter J W et al. Acta Metallurgica[J], 1953, 1(4): 428
- [19] Baker H. ASM Handbook: Alloy Phase Diagrams[M]. OH: ASM, Metals Park, 1992
- [20] Dai Yongnian(戴永年), Yang Bin(杨 斌). Vacuum Metallurgy of Nonferrous Metal Materials(有色金属材料的真空冶 金)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2000: 21

## Uniformity and Segregation in 12 t Ingot of Ti80 Alloy

Du Yujun<sup>1,2</sup>, Liu Xianghong<sup>1</sup>, Li Jinshan<sup>2</sup>, Luo Wenzhong<sup>1</sup>, Yang Jing<sup>1</sup>, Chen Haisheng<sup>1</sup> (1. Western Superconducting Technologies Co., Ltd, Xi'an 710018, China)

(2. State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

**Abstract:** Based on the simulation results by MeltFlow, the 1st 12 t ingot of Ti80 alloy was melted in China and then was verified by two times. The chemical testing results show that the composition difference of the upper, middle and bottom of the ingot is less than 1000  $\mu$ g/g, and the composition difference of the 17 positions of the riser is less than 3000  $\mu$ g/g. Both of them are equivalent to that of the 5 t ingot. Further, the macrosegregation at the riser was investigated and it is found that Al, Nb, Mo are enriched in the edge of the ingot and poor in the center of the ingot, whereas Zr has an opposite phenomenon. Microsegregation between the grain boundary and interior were studied by EDS. The results show that Nb and Mo are enriched within grains and poor at grain boundary. On the contrary, Al and Zr are enriched at grain boundary and poor within grains. The macro and micro segregation are consistent for Nb, Mo and Zr and opposite for Al. This is largely because the distribution of Nb, Mo and Zr is more depended on the solute redistribution at the solidification interface. By contrast, due to the high saturated vapor pressure at high temperature, Al is volatilized severely during the long time and high vacuum melting process and the solute redistribution is at the solidification interface.

Key words: 12 t; Ti80 alloy; composition uniformity; segregation

Corresponding author: Du Yujun, Postdoctor, Senior Engineer, Western Superconducting Technologies Co., Ltd, Xi'an 710018, P. R. China, Tel: 0086-29-86538751, E-mail: yjdu@c-wst.com