

大规格 Ti70 合金铸锭 Fe 元素偏析控制

廖强, 葛鹏, 刘宇, 王瑞琴

(西部金属材料股份有限公司, 陕西 西安 710016)

摘要: 使用真空自耗熔炼 (VAR) 法对 Ti70 大规格铸锭进行了制备, 研究了熔炼速度对易偏析 Fe 元素成分均匀性的影响。使用化学法测试了铸锭的化学成分并与前期试制结果进行对比, 使用 EDS 能谱对铸锭微区成分进行分析, 使用金相显微镜观察后续轧制板材的显微组织, 并用拉伸试验机检测板材的力学性能。结果表明: 通过控制熔速保持相对恒定, 可有效减少铸锭凝固时固-液共存区宽度, 降低 Fe 元素宏观偏析; 同时降低熔速可使共晶相片间距变窄, 减轻 Fe 元素微观偏析趋势。对所制备的铸锭进行后续锻造及板材轧制, 使其组织性能符合用户使用要求。

关键词: Ti70 大规格铸锭; 熔炼速度; 铁元素偏析; 组织性能

中图分类号: TG146.23

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2020)03-0968-05

钛及钛合金被誉为“海洋金属”, 但其高昂的成本限制了在海洋工程领域的广泛应用。低成本钛合金是钛合金开发和应用研究的重点方向之一, 越来越引起世界各国的重视, 采用廉价的 Fe、Cr 等元素代替昂贵的 V、Zr、Nb 等^[1-9]。Ti70 合金是由宝鸡钛业股份有限公司与中船重工 725 所、701 所合作研制的 Ti-Al-Zr-Fe 系 600 MPa 的近 α 中强钛合金, 合金采用廉价的 Fe 作为合金元素, 是一种针对船体应用开发的低成本钛合金, 为钛合金在海洋领域中进一步扩大应用范围提供了有利条件。该合金具有优良的耐海水腐蚀性能、可焊性及冷成形性好、基本成形性能良好、具有优异的透声性能, 已制备出 1:3 导流罩模拟体^[10-13]。

但在降低合金成本的同时, 也给铸锭的制备带来了新的问题。在工业化生产中往往需要制备较大规格铸锭, 本研究 Ti70 合金中含有 1% 左右的易偏析元素 Fe, 采用 $\Phi 640$ mm 规格的 3 t 级铸锭, 铸锭规格大, Fe 元素的偏析趋势明显。在前期的试制过程中, 出现 Fe 元素的宏观偏析, 致使该合金后续热加工过程中易开裂, 组织均匀性达不到标准要求, 影响其后续使用及性能。因而抑制铁元素偏析, 获得成分均匀铸锭是解决产品组织性能问题的必要条件。

本研究使用真空自耗电弧熔炼 (VAR) 法对 Ti70 铸锭大规格铸锭进行了制备, 并与前期试制结果进行对比, 研究了熔炼速度对铸锭成分均匀性的影响, 提出了减少 Fe 元素偏析的方法, 最后检测了后续 Ti70 板材产品的组织性能, 以期为批量化生产提供指导。

1 实验

Ti70 铸锭锭型为 $\Phi 640$ mm, 单个铸锭投料量约 3 t。使用德国 ALD 公司型号为 L920P8Ti 的真空自耗电弧炉进行熔炼, 共熔炼 2 支铸锭, 每支铸锭熔炼 3 次。2 支铸锭配料及前 2 次熔炼参数均相同, 在成品熔炼时, 一支铸锭熔炼时保持熔炼电流不变 (恒电流控制法), 另一支铸锭保持熔炼速度基本不变 (恒熔速控制法)。用电弧炉自带的称重及记录系统记录熔炼速度随时间的变化关系曲线, 称重系统偏差范围为 $\pm 0.125\%$ 。

熔炼完成后对铸锭进行取样并测试化学成分, 取样位置示意图见图 1。在铸锭圆周方向上、中、下 3 个部位进行车屑取样, 上、下取样部分分别距铸锭顶部和底部 200~300 mm; 铸锭冒口和锭底分别锯切 100 和 50 mm (图 1a), 在冒口锯切面上进行两点取样, 取样位置分别为圆心和 $1/2R$ 处 (图 1b)。另外, 在冒口圆心部位取 20 mm \times 20 mm \times 20 mm 试样, 对其冒口横截面进行修磨、抛光并侵蚀, 侵蚀液配比为 HF:HNO₃:H₂O=1:3:10, 侵蚀时间约 10 s, 完成后使用型号为 nova450 的扫描电子显微镜进行表面形貌及微区成分扫描。对后续生产的板材, 使用 Olympus GX41 金相显微镜观察板材边部横纵向的微观组织, 使用 Instron 1185 拉伸试验机测试板材的边部的力学性能。

2 结果与讨论

2.1 熔炼速度对铸锭宏观成分均匀性的影响

收稿日期: 2019-03-20

基金项目: 国家重点研发计划 (2016YFB0301202)

作者简介: 廖强, 男, 1979 年生, 博士, 西部金属材料股份有限公司, 陕西 西安 710016, E-mail: lq9300@163.com

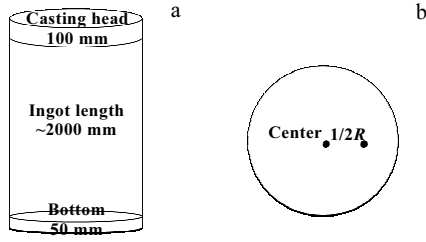


图1 铸锭取样示意图

Fig.1 Sketch map of sampling of the ingot: (a) ingot and (b) casting head

合金凝固与纯金属不同, 除“热过冷”的影响外, 更主要受到“成分过冷”的影响。

单相合金凝固“成分过冷”度可表示为:

$$\Delta T_C = T_L(x') - T(x') \quad (1)$$

式中, $T_L(x')$ 为达到稳态时固-液界面前沿液相温度, $T(x')$ 为实际温度。

$$T(x') = T_i + G_L x' \quad (2)$$

式中, T_i 为固-液前沿界面处温度, G_L 为温度分布梯度。

凝固过程中, 不管流速有多大, 在固液前沿液相中存在一边界薄层, 只有扩散而无对流, 当达到稳态凝固时:

$$T_i = T_m - m_L C_L = T_m - m_L C_0 / k_0 \quad (3)$$

式中, T_m 为理论凝固温度, k_0 为平衡分配系数,

$k_0 = C_0 / C_L$, m_L 为液相线斜率。

$$T_L(x') = T_m - m_L C_L(x') \quad (4)$$

根据Scheil公式推出溶质分布方程为:

$$C_L(x') = C_0 \left[1 + \frac{1 - k_0}{k_0} \exp\left(-\frac{R}{D_L} x'\right) \right] \quad (5)$$

式中, R 为凝固速度, D_L 为扩散系数。

将式(3)和式(5)代入式(4)得:

$$T_L(x') = T_i + \frac{m_L C_0 (1 - k_0)}{k_0} \left[1 - \exp\left(-\frac{R}{D_L} x'\right) \right] \quad (6)$$

将式(2)和式(6)代入式(1)得:

$$\Delta T_C = \frac{m_L C_0 (1 - k_0)}{k_0} \left[1 - \exp\left(-\frac{R}{D_L} x'\right) \right] - G_L x' \quad (7)$$

令 $\Delta T_C = 0$, 由式(7)可得:

$$G_L x_c' = \frac{m_L C_0 (1 - k_0)}{k_0} \left[1 - \exp\left(-\frac{R}{D_L} x_c'\right) \right] \quad (8)$$

由函数 $\exp\left(-\frac{R}{D_L} x_c'\right)$ 的幂级数展开式可近似

求得:

$$\exp\left(-\frac{R}{D_L} x_c'\right) = 1 - \frac{R}{D_L} x_c' + \frac{1}{2} \left(-\frac{R}{D_L} x_c'\right)^2 \quad (9)$$

将式(9)代入式(8)得:

$$x_c' = \frac{2D_L}{R} - \frac{2k_0 G_L D_L^2}{m_L C_0 (1 - k_0) R^2} \quad (10)$$

式中, x_c' 是由于成分过冷所引起的固-液共存区(糊状区)的宽度, 其随凝固速度 R 的增加而减小, 随液体中溶质的扩散系数 D_L 的增加而增大。对熔炼过程中糊状区的大小进行控制, 对获得优质的铸锭有重要影响^[14-16]。

本试验成品铸锭熔炼开始后, 逐步增加熔炼电流至稳定值, 熔炼电流及熔速随时间变化曲线如图2所示。图2a为使用恒电流法熔炼时熔炼速度随时间的变化曲线。可见, 随着熔炼时间的增长, 熔炼稳定阶段的熔炼速度逐步增加, 由前期的17.9 kg/min左右增加至补缩前的20.3 kg/min。熔速越快, 炉内热量越高, 熔池变宽变深^[17,18], 凝固速度 R 相应降低, 根据式(10), $x_c' \propto 1/R$, 由成分过冷所引起的糊状区宽度 x_c' 增加, 最终加剧了熔质元素的扩散, 使铸锭Fe元素宏观偏析程度增加。

图2b为使用恒熔速法时熔速随时间变化关系曲线。由图中红色熔速曲线可知, 在熔炼稳定阶段, 通过工艺手段对熔炼电流进行调控, 使电流逐渐降低。熔炼前期熔速约16.9 kg/min, 补缩前熔速为17.1 kg/min, 熔速基本保持稳定。与恒电流法相比, 恒熔速法熔炼时, 熔池相对较浅, 凝固速度 R 相应增加, 故糊状区宽度 x_c' 减小, 最终减弱了熔质元素的扩散趋势, 铸锭Fe元素宏观偏析程度降低。

分别对恒电流和恒熔速法控制生产的铸锭进行宏观成分测试, 结果如表1和表2所示, 2种方法生产的铸锭成分均符合国标要求。Fe元素的偏析趋势由底部向上部富集, 由边部向心部富集, 这与文献[19, 20]所报道的结果一致。恒电流法获得铸锭冒口中心Fe元素达到最高值1.25%(质量分数, 下同)(见表1), 而恒熔速法铸锭冒口中心Fe元素值为1.13%(见表2), 恒熔速法减弱了Fe元素在冒口部位的偏聚趋势。同时, 使用恒电流法控制的铸锭Fe元素整锭极差为0.36%; 恒熔速法控制的铸锭Fe元素整锭极差为0.15%; 使用恒熔速法生产的铸锭Fe元素极差大幅小于恒电流法。根据上述分析, 恒熔速法进行熔炼时, 由于熔炼时糊状区宽度更小, 铸锭Fe元素宏观成分分布比恒电流法更均匀。

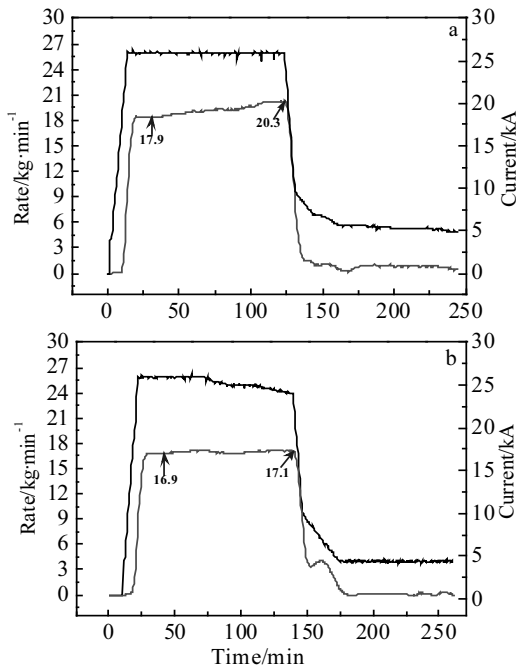


图 2 不同控制方法获得的熔炼电流及熔速随时间变化关系曲线

Fig.2 Melting rate and current curves changing with the growing time of the ingot by different control methods: (a) constant current and (b) constant rate

表 1 恒电流控制法制备铸锭的成分

Table 1 Chemical composition of the ingot made with constant current (ω/%)

Location	Al	Zr	Fe	C	N	H	O
Up	2.75	1.91	0.97	0.008	0.008	0.001	0.11
Mid	2.75	1.93	0.94	0.008	0.008	0.001	0.11
Down	2.77	1.90	0.89	0.009	0.008	0.001	0.12
Center of casting head	2.60	1.92	1.25	-	-	-	-
1/4D of casting head	2.63	1.93	1.12	-	-	-	-

表 2 恒熔速控制法制备铸锭的成分

Table 2 Chemical composition of the ingot made with constant rate (ω/%)

Location	Al	Zr	Fe	C	N	H	O
Up	2.63	2.00	0.97	0.008	0.008	0.001	0.11
Mid	2.62	1.99	0.94	0.008	0.008	0.001	0.11
Down	2.63	1.97	0.89	0.009	0.008	0.001	0.12
Center of casting head	2.70	1.98	1.13	-	-	-	-
1/4D of casting head	2.68	1.97	1.08	-	-	-	-

另外，熔炼过程中，保持相对较低的熔速，单位时间内进入熔池的熔滴数量较少，使电磁搅拌更加充分。在一次熔炼时，较低熔速有利于气体杂质的排除，

并可减小掉块及夹杂的风险。

2.2 熔炼速度对铸锭微观成分均匀性的影响

在上述两支铸锭冒口中心区域取样，使用EDS能谱研究其成分分布规律。图3为使用恒电流法生产的铸锭显微组织，其相界宽度范围为3~5 μm。图 4 为图 3对应的EDS线扫描，扫描起点为图3中白色圆点，终点为白色线段终点，图 4显示了白色线段上Fe元素的质量分数。由图 4可知，在相界处Fe元素含量较高，最高达5%，而相内Fe元素含量相对较低，Fe元素在相界处富集。

图 5为使用恒熔速法生产的铸锭显微组织，相界宽度范围为1~3 μm。图 6为对应图 5的EDS线扫描质量分数分布曲线。由图 6可知，在相界处Fe元素含量达4%，而相内Fe元素含量较低。

图 4中Fe元素的平均值为1.29%，相界处Fe元素最高值为5%；图 6中Fe元素的平均值为1.07%，相界处Fe元素最高值为4%。因此，图 6（恒熔速法生产铸锭）中Fe元素平均值更加低，且相界处的局部富集比图 4（恒电流法生产铸锭）更小。

依据Jackson Hunt (J-H) 模型^[14]，柱状树枝晶中一次枝晶间距或共晶相片间距λ与凝固速率R的平方

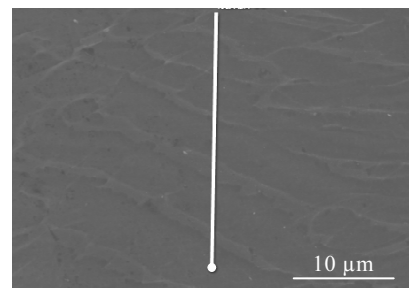


图 3 恒电流法制备铸锭冒口中部显微组织

Fig.3 Middle microstructure of the casting head of the ingot Manufactured by constant current method

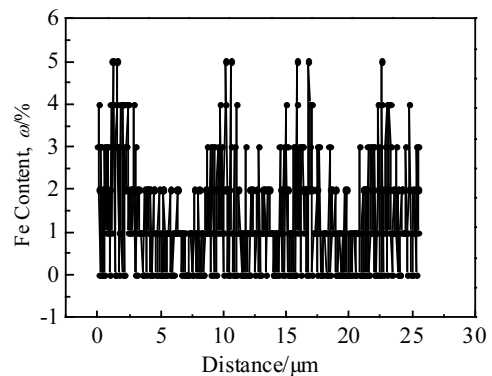


图 4 对应图3的EDS元素线扫描

Fig.4 EDS element line scanning of the ingot in Fig.3

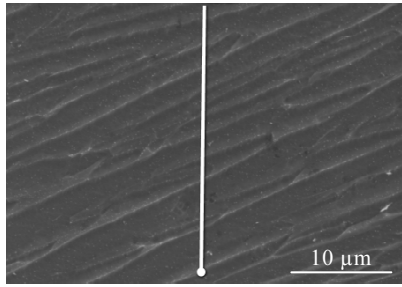


图5 恒熔速法制备铸锭冒口心部显微组织

Fig.5 Middle microstructure of the casting head of the ingot manufactured by constant melting rate method

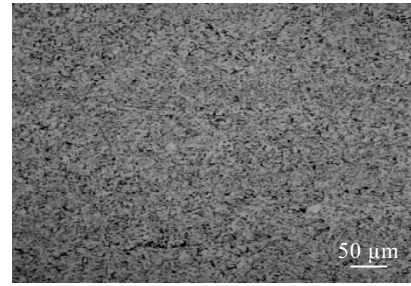


图7 Ti70 (厚度4 mm) 板材退火后金相组织

Fig.7 Microstructure of annealed Ti70 plate with 4 mm in thickness

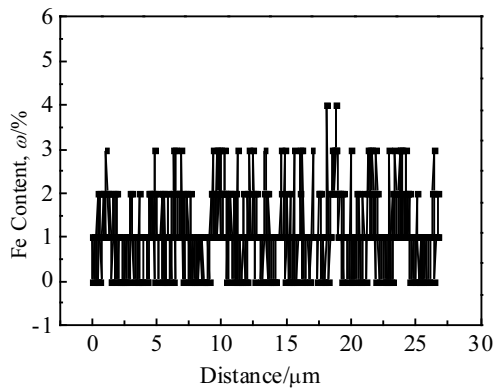


图6 对应图5的Fe元素EDS线扫描分析

Fig.6 Fe element EDS line scanning of the ingot in Fig.5

根成反比, 即: $\lambda \propto 1/R$ 。当使用恒电流法制备铸锭时, 后期熔速相对较高 (尤其在熔炼后半段熔速升高, 见图 2a), 铸锭凝固速度 R 相对较小, 根据 J-H 模型, 其共晶相片间距相对较大, 更有利于易偏析 Fe 元素的局部扩散与富集, 加剧了铸锭的微观偏析; 当使用恒熔速法制备铸锭时, 熔速相对较低, 凝固速度增大, 其共晶相片间距相对较小, 铸锭的微观偏析较弱。

2.3 后续轧制板材的组织性能

恒熔速法制备的铸锭经后续锻造及轧制, 制成厚度为 4 mm 的板材, 对该板材进行组织性能测试, 结果分别见表 3 和图 7。Ti70 板材横纵向组织均匀, 性能符合用户要求。

表3 Ti70 (厚度4 mm) 板材退火后拉伸性能

Table 3 Tensile properties of annealed Ti70 plate with 4 mm in thickness

	R_m /MPa	$R_{p0.2}$ /MPa	A /%
Transverse	710/711	650/655	20/20.5
Longitudinal	737/738	643/645	22.5/21.5

3 结 论

1) 通过控制熔速保持相对恒定, 可有效减少铸锭凝固时固-液共存区宽度, 降低Fe元素宏观偏析。与恒电流控制法相比, 恒熔速控制法生产的铸锭, 冒口中心Fe元素含量更低, 且整锭Fe元素宏观分布更均匀。

2) 降低熔速可使枝晶间距变窄, 减弱Fe元素微观偏析趋势。恒熔速控制法获得的铸锭, 冒口中心区域晶界宽度是恒电流控制法的一半左右, 微区Fe元素平均成分更低。

3) 对所制备的铸锭进行后续锻造及板材轧制, 其组织性能符合用户使用要求。

参考文献 References

[1] Lia Chenglin, Narayana P L, Reddy N S *et al. Journal of Materials Science & Technology*[J], 2019, 35(5): 907
 [2] Gunawarman B, Niinomi M, Akahori T *et al. Materials Science and Engineering C*[J], 2005, 25(3): 304
 [3] Bolzoni L, Ruiz-Navas E M, Gordo E *et al. Materials & Design*[J], 2016, 110: 317
 [4] Lai Peiling, Chen Wencheng, Wang Jenchyan *et al. Journal of Dental Sciences*[J], 2017, 12(3): 226
 [5] Sajadifar S V, Atli C, Yapici G G. *Materials Letters*[J], 2019, 244:100
 [6] Ismaeel N A, Shahreer A, Anees U M. *Desalination*[J], 2000, 129: 45
 [7] Biswajit S, Shashank S, Kaustubh N. *Materials Science and Engineering A*[J], 2017, 696: 478
 [8] Bolzoni L, Ruiz-Navas E M, Gordo E. *Materials&Design*[J], 2016, 110(15): 317
 [9] Abdelrhman Y, Mohamed A H G, Sengo K. *Materials Science and Engineering C*[J], 2019, 99: 552
 [10] Liu Yinqi (刘茵琪), Meng Xiangjun (孟祥军), Liao

- Zhiqian(廖志谦) *et al. Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2002, 38(9): 264
- [11] Meng Xiangjun(孟祥军), Wang Xinping(王新平), Liu Yinqi(刘茵琪). *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2002, 38(S): 258
- [12] Sheng Lihua(沈立华), Zhu Baohui(朱宝辉), Liu Yanchang(刘彦昌) *et al. Titanium Industry Progress*(钛工业进展)[J], 2013, 30(3): 21
- [13] Yang Yingli(杨英丽), Su Hangbiao(苏航标), Guo Dizi(郭荻子) *et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2010, 20(1): S1002
- [14] Ma Youping(马幼平), Xu Yunhua(许云华). *Principle and Technology of Metal Solidification*(金属凝固原理及技术)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2008, 5
- [15] Gao Ping(高平), Zhao Yongqing(赵永庆), Mao Xiaonan(毛小南). *Titanium Industry Progress*(钛工业进展)[J], 2009, 26(1): 1
- [16] Kou Hongchao, Zhang Yingjuan, Li Pengfei *et al. Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2014, 43(7): 1537
- [17] Yang Zhijun, Zhao Xiaohua, Kou Hongchao *et al. Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2010, 20(10): 1957
- [18] Zhao Xiaohua(赵小花), Li Jinshang(李金山), Yang Zhijun(杨治军) *et al. Special Casting & Nonferrous Alloys*(特种铸造及有色合金)[J], 2010, 30(11): 1001

Fe Elemental Segregation Control of Large Sized Ti70 Alloy Ingot

Liao Qiang, Ge Peng, Liu Yu, Wang Ruiqin
(Western Metal Materials Co., Ltd., Xi'an 710016, China)

Abstract: Large sized Ti70 alloy ingot was prepared by vacuum consumable arc melting (VAR). The effect of melting rate on component homogeneity of Fe element was studied. Chemical composition of the ingots was measured by chemical composition analysis and it was compared with previous results. Micro area composition was detected with EDS. Microstructure of follow-up rolling plate was observed by a metalloscope and mechanical properties of the plate were tested by a tensile tester. The results show that the mush zone can be reduced during solidification process of the ingot and macrosegregation of Fe element is decreased through controlling the melting rate to a stable level. Meanwhile, eutectic phase spacing narrows down and microsegregation of Fe element is alleviated with reducing the melting rate. The microstructure and tensile properties of the follow-up rolling plate can meet the user requirements.

Key words: large sized Ti70 alloy ingot; melting rate; segregation of Fe element; microstructure and tensile properties

Corresponding author: Liao Qiang, Ph. D., Western Metal Materials Co., Ltd., Xi'an 710016, P. R. China, E-mail: lq9300@163.com