

熔炼工艺对 Ti-662 合金化学成分均匀性的影响

岳旭^{1,2,3}, 陈威^{2,3}, 阿热达克·阿力玛斯¹, 曹瑞¹, 杨嘉璐¹

(1. 新疆湘润新材料科技有限公司, 新疆 哈密 839100)

(2. 西安交通大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710049)

(3. 新疆钛基新材料重点实验室, 新疆 哈密 839100)

摘要:以小颗粒海绵钛和不同种类中间合金为原料, 对比分析合金元素添加方式和熔炼工艺参数对 Ti-662 合金铸锭化学成分均匀性的影响。结果表明: 自耗电极中各元素的原始分布均匀性对铸锭化学成分均匀性有较大影响, 采用多元中间合金的添加方式能够获得比纯金属及二元中间合金添加方式更均匀的化学成分; 增加真空自耗电弧熔炼次数有利于铸锭头部和尾部合金元素的均匀分布; 通过 3 次真空自耗电弧熔炼及充氩熔炼, 采用纯金属 Cu 及二元中间合金添加方式能够生产出化学成分均匀性较好的 Ti-662 合金铸锭, 能够满足工业化生产需求。

关键词: Ti-662 合金; 熔炼工艺; 中间合金; 化学成分

中图分类号: TF132; TG146.23

文献标识码: A

文章编号: 1009-9964(2022)04-001-05

Effect of Melting Process on Chemical Composition Uniformity of Ti-662 Alloy

Yue Xu^{1,2,3}, Chen Wei^{2,3}, Aredake Alimasi¹, Cao Rui¹, Yang Jialuo¹

(1. Xinjiang Xiangrun New Material Technology Co., Ltd., Hami 839100, China)

(2. School of Material Science and Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

(3. Xinjiang Key Laboratory of Titanium-Based New Material, Hami 839100, China)

Abstract: The effects of alloying methods and melting process parameters on the chemical composition uniformity of Ti-662 alloy ingots were compared and analyzed by using small particle sponge titanium and different medium alloys as raw materials. The results show that the original distribution uniformity of the elements in the consumable electrode has a great influence on the uniformity of the chemical composition in different parts of the ingot; more uniform chemical composition can be obtained by adding multi-element medium alloys than by adding pure metals and binary alloys; increasing melting times is beneficial to the composition uniformity at the top and the bottom of the ingot. By means of adding Cu and binary alloy, Ti-662 alloy ingots with good uniformity of chemical composition can be obtained after three times argon-filled vacuum consumable melting, which can meet the needs of industrial production.

Key words: Ti-662 alloy; melting process; medium alloy; chemical composition

Ti-662 合金是一种富 β 稳定元素的两相高强度钛合金, 名义成分为 Ti-6Al-6V-2Sn-0.5Fe-0.5Cu, 是在 Ti-6Al-4V 合金中添加 β 相稳定元素发展而来的, 改善了 Ti-6Al-4V 合金淬透性不足的缺点, 使 Ti-662 合金大截面零件的强化热处理成为可能^[1-3]。Ti-662

合金力学性能良好、耐热性能优异, 而且具有良好的抗氧化性及耐蚀性, 被广泛应用于航空航天、海洋工程等多个领域^[4]。

Ti-662 合金中 Cu、Fe 元素的分配系数 $k < 1$, 在真空自耗电弧熔炼凝固过程中会不断向液相富集, 导致这 2 种元素在树枝状晶间富集而形成偏析, 呈较强的正偏析性^[5]。且 Cu 元素的蒸气压比 Ti 高很多, 熔炼过程中极易挥发, 从而造成铸锭化学成分均匀性差, 甚至形成宏观偏析^[6, 7]。

收稿日期: 2021-12-04

基金项目: 国家自然科学基金项目(51871176); 企业自主研发项目(XR/KY-ZY-19001)

通信作者: 岳旭(1985—), 男, 高级工程师。

在真空自耗电弧熔炼钛合金过程中，合金元素添加方式、熔炼次数、熔炼工艺参数以及结晶器规格等因素均会对成分均匀性产生影响^[8-10]。刘华等^[11]对 TC10 钛合金熔炼工艺进行研究，发现减小结晶器规格并使用中间合金代替纯金属可以提高 Cu 元素的成分均匀性。郑亚波等^[12]对 TA13 (Ti-2.5Cu) 钛合金的熔炼工艺进行了研究，发现在惰性气体保护和低熔速熔炼工艺下，能有效避免 Cu 元素的宏观偏析。负鹏飞等^[13]研究发现，充氩熔炼能够减小铸锭不同部位 Al、Mo、Fe 元素含量的偏差。

开展铸锭大型化研制工作对于增加批次产品数量，提高生产效率，降低生产成本，提高产品批次质量一致性具有重要意义。目前，国内针对工业化生产 $\phi 700$ mm 以上大规格 Ti-662 合金铸锭熔炼工艺的系统性研究尚不充分。为此，进一步研究了合金元素添加方式、熔炼次数和充氩熔炼等因素对 Ti-662 合金大规格铸锭化学成分均匀性的影响，通过对熔炼结果对比分析，以期工业化生产具有高均匀性化学成分的 Ti-662 合金大型铸锭提供参考。

1 实验

以 0 级小颗粒海绵钛、Al-V-Sn-Fe-Cu 五元中间合金或 Cu 丝 + Al-V、Al-Fe、Ti-Sn 等二元中间合金为原料，按照表 1 中的 3 种熔炼工艺方案试制 Ti-662 合金铸锭。在不同方案生产的 Ti-662 合金铸锭头部、中部和尾部分别切取试样片(图 1a)，车光、腐蚀后观察其低倍组织。在低倍试样的横截面 9 个位置钻取屑样(如图 1b 所示)，用无机酸溶解，利用电感耦合等离子体发射光谱仪(Avio 500)测定各元素的含量。

表 1 Ti-662 合金铸锭熔炼工艺方案

Table 1 Melting processes of Ti-662 alloy ingot

No.	Specification	Adding method of alloy elements	Melting time	Argon-filled
A	$\phi 450$ mm	Al-V-Sn-Fe-Cu	2	No
B	$\phi 450$ mm	Cu + Al-V + Al-Fe + Ti-Sn	2	No
C	$\phi 720$ mm	Cu + Al-V + Al-Fe + Ti-Sn	3	Yes

2 结果与分析

2.1 熔炼工艺对铸锭低倍组织的影响

对不同方案试制的 Ti-662 合金铸锭头、中、尾部的低倍组织进行观察，其均为粗大的铸态组织，未

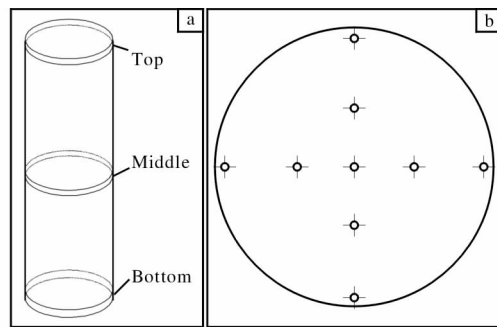


图 1 Ti-662 合金铸锭取样示意图

Fig. 1 Sampling schematic diagrams of Ti-662 alloy ingot: (a) macrostructure specimens; (b) position of chips for chemical composition

发现气孔、疏松、偏析等冶金缺陷。方案 A 和方案 B 试制的 Ti-662 合金铸锭头部和尾部晶粒较为均匀，尺寸为 4 ~ 12 mm；中部晶粒尺寸较头部和尾部增大，特别是横截面心部出现明显的粗大等轴晶粒，最大晶粒尺寸超过 20 mm。这是由于晶粒尺寸受结晶过程中冷却速度的影响较大。铸锭熔炼初期，坩埚底部冷却强度较大；熔炼后期，由于补缩阶段熔炼电流较小，熔池较浅，温度变低，头部和尾部液相保持时间较短，故晶粒尺寸较为均匀且未过分长大。而熔炼中期熔池呈 V 型，铸锭心部保持液相的时间较长，热容量较大，使心部晶粒有足够的时间和能量不断长大。方案 C 试制的 Ti-662 合金铸锭头部、中部和尾部的晶粒尺寸无明显差异，且同一截面上分布较为均匀，晶粒尺寸为 3 ~ 11 mm。这是由于方案 C 在第 3 次熔炼过程中采用了充氩熔炼，使冷却速度增加，熔池深度降低，凝固速度加快，故结晶晶粒尺寸减小。充氩熔炼弥补了由于结晶器增大进而熔池增大、过冷度降低而造成的冷却速度慢的不足，可减小晶粒尺寸，有效减弱因心部粗大等轴晶而产生结晶偏析的倾向。图 2 为不同方案试制的 Ti-662 合金铸锭中部的典型低倍组织。

2.2 熔炼工艺对化学成分均匀性的影响

不同方案试制的 Ti-662 合金铸锭头、中、尾部横截面 9 个位置的化学成分平均值及偏差见图 3。由图 3 可见，铸锭轴向和横向不同位置的化学成分分布较为均匀。对于相同规格的铸锭，方案 A 铸锭采用五元中间合金，方案 B 铸锭采用 Cu + 二元中间合金，可以看出方案 A 铸锭的成分均匀性明显优于方案 B。方案 A 铸锭头、中、尾部横截面上，Al、V、Sn 元素的偏差不大于 0.3%，Fe 和 Cu 元素的偏差不

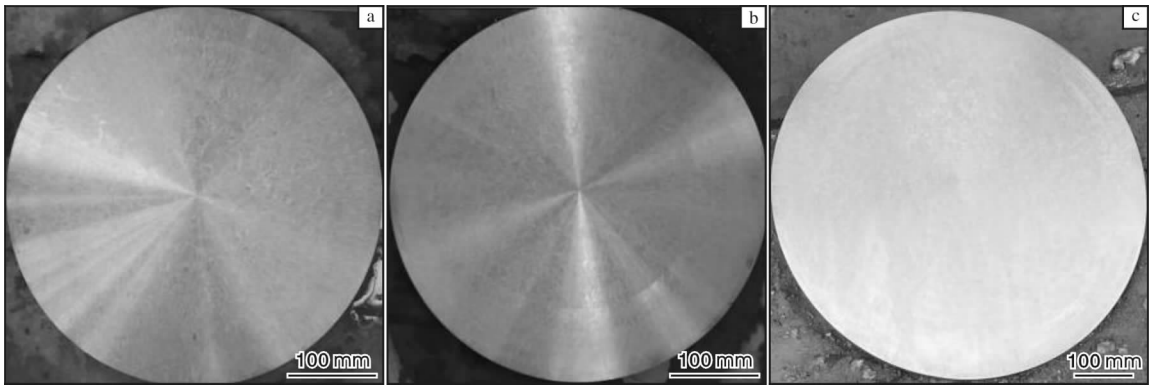


图 2 不同方案试制的 Ti-662 合金铸锭中部的低倍组织

Fig. 2 Macrostructures in the middle of Ti-662 alloy ingots produced by different processes: (a) A process; (b) B process; (c) C process

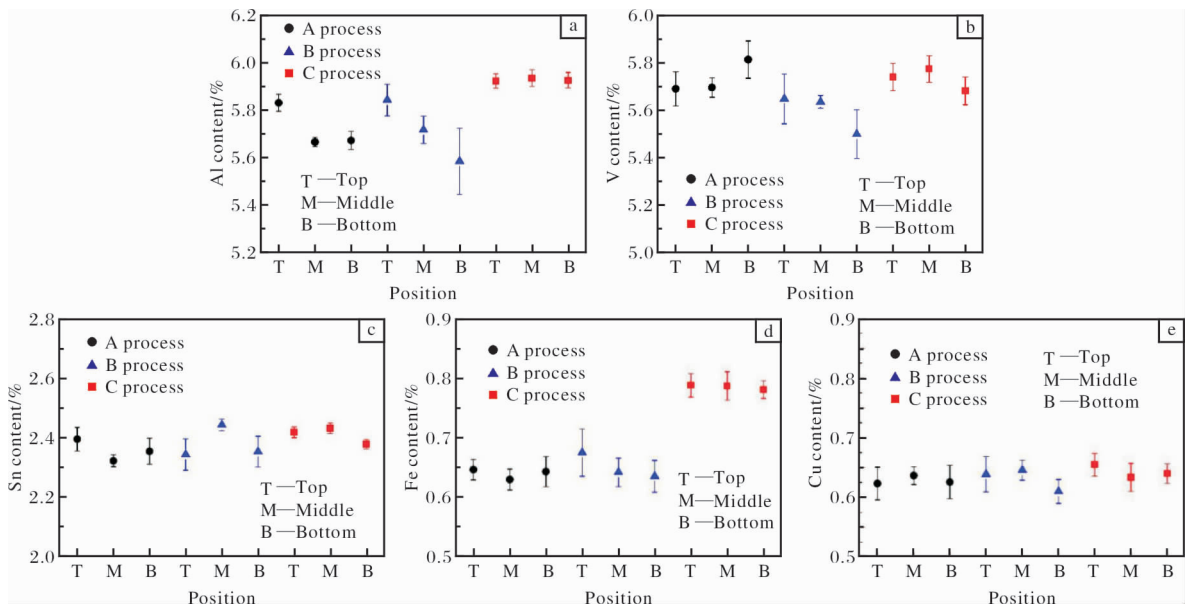


图 3 不同方案试制的 Ti-662 合金铸锭头、中、尾部横截面的化学成分

Fig. 3 Chemical composition in different positions of cross section of Ti-662 alloy ingots produced by different processes

大于 0.1%；整根铸锭 Al、V、Sn 元素的偏差不大于 0.4%，Fe 和 Cu 元素的偏差不大于 0.1%。方案 C 亦采用 Cu + 二元中间合金，但经 3 次熔炼而成，其同一截面上 Al、V、Sn 元素的偏差不大于 0.2%，Fe 和 Cu 元素的偏差不大于 0.1%；整根铸锭 Al、V、Sn 元素的偏差不大于 0.3%，Fe 和 Cu 元素的偏差不大于 0.1%。

从图 3 的检测结果来看，3 种方案试制的 Ti-662 合金铸锭化学成分及均匀性均能满足 AMS 6935B-2015 要求，但整体而言，方案 C 铸锭的化学成分偏差最小，具有最优的化学成分均匀性，方案 A 次之，方案 B 铸锭的化学成分偏差最大。3 种方案试制的铸锭均未发现 Fe 元素和 Cu 元素出现明显的偏析和

富集现象。这是由于方案 A 和方案 B 采用了较小规格的结晶器，方案 C 虽采用了较大规格的结晶器，但增加了充氩熔炼，具有增强冷却的效果，提高了过冷度，从而达到降低元素偏析倾向的作用。

从图 3 还可以看出，方案 A 铸锭中部各元素偏差明显小于铸锭头部和尾部，而方案 C 铸锭的头、中、尾部各元素偏差基本相当，铸锭轴向化学成分均匀性最好。

真空自耗电弧熔炼经历布料、称料、混料、电极压制、电极焊接、多次熔炼等过程，除熔炼过程中电流、电压、熔速等参数外，各元素在电极中的原始分布情况、熔炼次数、结晶器尺寸、冷却速度等都会对钛合金铸锭化学成分的均匀性产生重要影

响^[10]。3种工艺方案中,方案A以多元中间合金代替方案B中纯金属和二元中间合金,改善了各合金元素在电极中初始分布的均匀性,有利于解决因合金元素在电极中局部富集而造成熔炼时来不及平衡分布就凝固所导致化学成分不均匀的现象,因而采用方案A试制的铸锭具有较好的成分均匀性。但由于受水冷铜坩埚底部冷却条件和熔炼末期补缩工艺的影响,导致铸锭尾部、中部以及头部的冷却条件和熔池形状、深度不同。铸锭头部和尾部熔池较浅,合金元素滞留时间较短,故铸锭头部和尾部的化学成分均匀性取决于合金元素初始分布均匀性。而铸锭中部处于稳定熔炼阶段,熔池深度适宜,加之稳弧电流产生的磁场搅拌,能够有效促使合金元素的均匀分布。所以铸锭中部的化学成分均匀性优于铸锭头部和尾部。

与方案B相比,方案C增大了坩埚尺寸,意味着增加了熔炼过程中熔池的深度。但方案C采用了3次真空自耗电弧熔炼,增加了熔炼次数,更有助于液相中各组元的二次扩散,改善铸锭头部和尾部的化学成分均匀性,并使铸锭纵向化学成分均匀性得到明显改善。此外,方案C在第3次成品铸锭熔炼过程中采用充氩熔炼,降低了熔池热容量,实现了加速冷却、减小熔池深度的作用,使合金元素快速凝结,从而减少了铸锭偏析程度。

关于熔炼工艺对钛合金成分偏析的影响研究中,日本的Hayakawa等^[14]对Ti-6Al-6V-2Sn合金熔炼工艺进行研究时发现,以较快的凝固速度和较大的温度梯度结晶,可将偏析降至最小,所生产的铸锭在激冷组织和柱状组织中均没有出现 β 斑。杨昭^[15]对TB6钛合金中的Fe元素偏析进行了研究,指出降低熔化速率,减小熔池深度,加快凝固速度能够有效减少元素在宏观及微观上的偏析程度。本次实验采用多次真空自耗电弧熔炼加充氩熔炼工艺也得到了类似的效果。

3 讨论与建议

就合金元素添加形式而言,相同熔炼工艺参数下,相比纯金属和二元中间合金,使用五元中间合金能够获得化学成分更为均匀的铸锭。但是,工业化生产条件下,不同生产厂家、不同批次的五元中间合金成分存在一定波动,生产中为了保障不同批次产品化学成分的一致性,需要额外添加Al-V、

Ti-Sn、Ti-Fe等其他中间合金来满足配料要求。并且五元中间合金制备工艺相对复杂,用途单一,用量较小,其价格高于二元中间合金。因此,为了实现Ti-662合金产品的一致性和低成本的应用,一般选择价格较低的金属铜丝和适当二元中间合金进行 $\phi 720$ mm规格铸锭的试制。与方案A和方案B相比,方案C在铸锭截面增大的情况下,通过增加熔炼次数和充氩熔炼,仍能获得化学成分均匀性较好的Ti-662合金铸锭。

但是,对于航空转动件、关键部位结构件以及高要求紧固件用钛合金而言,对产品的冶金质量及批次质量一致性的要求远远高于单独的成本因素。原材料冶金质量的优劣直接影响着最终产品的使用性能和安全性能^[16],所以对于含有难熔金属或易偏析元素的钛合金,有必要开发专用的多元中间合金来提高铸锭化学成分的均匀性和冶金质量。为避免因多元中间合金成分波动引起铸锭化学成分批次稳定性差的问题,建议在设计多元中间合金时,考虑以难熔金属或易偏析元素为基础计算合金配比,根据多元中间合金的实测成分适量添加其他易于控制的合金元素以保障铸锭的化学成分均匀性、一致性和冶金质量。

4 结论

(1) 在相同真空自耗电弧熔炼工艺参数下,自耗电极中各元素的原始分布均匀性对铸锭化学成分均匀性有较大影响。采用多元中间合金的添加方式能够获得比纯金属及二元中间合金添加方式更均匀的铸锭化学成分。

(2) 充氩熔炼能够增大冷却速度,降低熔池深度,加快凝固速度,使结晶晶粒尺寸减小,弥补由于结晶器增大进而熔池增大、过冷度降低而造成的冷却速度慢的不足。

(3) 增加熔炼次数有利于提高Ti-662合金铸锭头部和尾部化学成分分布的均匀性。

(4) 通过3次真空自耗电弧熔炼并结合充氩熔炼,采用纯金属Cu及相应二元中间合金的添加方式能够生产出化学成分均匀性较好的大规格Ti-662合金铸锭。

参考文献 References

[1] 朱宝辉,陈林,胡晓晨,等. Ti-662钛合金棒材的组织

- 性能[J]. 中国有色金属学报, 2013, 23(S1): s41-s45.
- [2] 戚运莲, 杜宇, 刘伟, 等. 热处理温度对 TC10 钛合金棒材组织与性能的影响[J]. 钛工业进展, 2011, 28(5): 31-33.
- [3] 秦桂红, 严彪, 计波, 等. TC10 钛合金高温变形行为和织演变的研究[J]. 钛工业进展, 2015, 32(6): 19-22.
- [4] 朱宝辉, 胡晓晨. 热变形参数对 TC10 钛合金流动应力的影响[J]. 世界有色金属, 2017(21): 212-214.
- [5] Hsieh C T, Chu C Y, Shiue R K, et al. The effect of post-weld heat treatment on the notched tensile fracture of Ti-6Al-4V to Ti-6Al-6V-2Sn dissimilar laser welds[J]. Materials & Design, 2014, 59: 227-232.
- [6] 周尧和, 胡壮麒, 介万奇. 凝固技术[M]. 北京: 机械工业出版社, 1998.
- [7] 王镛, 李成刚. 真空自耗电弧炉熔炼钛锭偏析缺陷的分析与改进[J]. 钛工业进展, 2000, 17(4): 16-18.
- [8] 岳旭, 杨国庆, 李渭清, 等. 熔炼方式对 TC17 钛合金铸锭化学成分及棒材组织均匀性的影响研究[J]. 钛工业进展, 2016, 33(5): 11-15.
- [9] 高平, 赵永庆, 毛小南, 等. 钛合金铸锭偏析规律的研究进展[J]. 钛工业进展, 2009, 26(1): 1-5.
- [10] 张英明, 周廉, 孙军, 等. 钛合金真空自耗电弧熔炼技术发展[J]. 稀有金属快报, 2008, 27(5): 9-14.
- [11] 刘华, 邓超, 张娜, 等. 熔炼工艺对 TC10 铸锭中 Cu 含量的影响[J]. 特钢技术, 2013, 75(2): 35-37.
- [12] 郑亚波, 陈战乾, 陈峰, 等. 大规格 TA13 钛合金铸锭 Cu 偏析控制[J]. 钛工业进展, 2011, 28(4): 32-35.
- [13] 贡鹏飞, 廖强, 杨佩, 等. 充氩熔炼对钛合金铸锭中 Al、Mo、Fe 元素偏析影响[J]. 特钢技术, 2017, 92(3): 26-29.
- [14] Hayakawa H, Fukada N, Udagawa T, et al. Solidification structure and segregation in cast ingots of titanium alloy produced by vacuum arc consumable electrode method[J]. ISIJ International, 1991, 31(8): 775-784.
- [15] 杨昭. 熔炼工艺对 Ti-1023 合金中 Fe 的均匀性影响[J]. 上海钢研, 2006(4): 10-12.
- [16] 曾泉浦. 钛合金 VAR 铸锭中的偏析[J]. 钛工业进展, 1995, 12(6): 9-11.

2022 年 1—6 月中国钛、锆产品进出口统计

项 目	进口数量/kg	进口金额/美元	出口数量/kg	出口金额/美元
钛相关产品				
钛矿砂及其精矿	1 735 385 342	686 570 814	11 140 713	18 742 760
钛的氧化物	3 747 420	23 657 995	34 469 676	91 742 504
钛白粉	79 828 668	281 966 103	746 460 162	2 255 678 218
海绵钛	8 664 211	74 150 918	915 798	7 431 149
其他锻轧钛及钛制品	991 746	13 426 308	297 620	5 139 888
钛粉末	112 711	1 738 069	207 230	3 684 859
钛条、杆、型材及异型材	716 477	41 256 078	3 942 228	90 929 665
钛丝	147 462	13 101 135	532 750	14 401 658
厚度≤0.8 mm 的钛板、片、带、箔	1 189 543	24 121 760	348 667	11 515 269
厚度>0.8 mm 的钛板、片、带	515 115	24 083 674	4 303 326	95 901 199
钛管	588 875	15 258 630	1 977 689	57 253 202
其他锻轧钛及钛制品	338 811	158 270 112	1 670 713	85 657 301
锆相关产品				
锆矿砂及其精矿	615 168 576	703 855 442	11 898 556	24 708 085
锆的氯化物及氢氧基氯化物	276	5582	32 086 290	118 476 988
碳酸锆	9	185	6 837 182	34 037 958