

• 工艺技术 Technology •
DOI:10.16410/j.issn1000-8365.2025.4255

含 Fe 钛合金的偏析现象及预防措施

刘志成¹,张利军²,刘 娣²,米 磊²,韩 彤²,侯林涛²

(1. 空装驻天津地区第三军事代表室,天津 300308;2. 陕西省先进金属结构材料精确热成形重点实验室,陕西 西安 710200)

摘要:在工业化生产过程中,含 Fe 钛合金锻件时常会出现低倍组织异常。采用光学显微镜(OM)、能谱分析(EDS)以及 ICP 光谱分析仪等对 TB6、TC18 等含 Fe 钛合金的异常低倍组织进行了研究。结果表明,TB6 合金棒材 1/2 半径至中心区域亮斑、TC18 合金棒材头部中心区域暗斑均为铸锭熔炼过程中形成的 Fe 元素富集偏析。进一步分析表明,Fe 元素偏析是溶质分配系数 $k_0 < 1$ 所致。在铸锭生产过程中采用较小熔炼电流、缩短补缩时间、控制稳弧电流的方式可有效预防 Fe 元素偏析。

关键词:钛合金;低倍组织异常;偏析;熔炼

中图分类号: TG146.2+3

文献标识码:A

文章编号:1000-8365(2025)04-0391-06

Segregation Phenomenon and Preventive Measures of Titanium Alloys Containing Fe

LIU Zhicheng¹, ZHANG Lijun², LIU Di², MI Lei², HAN Tong², HOU Lintao²

(1. The Third Military Representative Office in Tianjin, Tianjin 300308, China; 2. Shaanxi Key Laboratory of Advanced Metal Structural Materials Precision Thermoforming, Xi'an 710200, China)

Abstract: The abnormal macrostructure of titanium forgings containing Fe is common in production. The abnormal macrostructures of the multicomponent titanium alloys TB6 and TC18 were studied via optical microscope (OM), energy spectrum analysis (EDS), ICP spectral analysis, etc. The results reveals that the bright spots in the region from the 1/2 radius to the center of the TB6 alloy bar, and the dark spots in the central area of the head of the TC18 alloy bar are both Fe enrichment segregations formed during the ingot melting process. Further analysis reveals that Fe segregation is caused by the solute partition coefficient $k_0 < 1$. The Fe segregation in the production process of the ingot can be effectively prevented by adopting a lower melting current, shortening the feeding time, and controlling the arc-stabilizing current.

Key words: titanium alloy; abnormal macrostructure; segregation; smelting

钛合金材料是当前飞机、航空发动机、导弹、舰船、装甲车辆等主要的金属结构材料之一,对于减轻装备结构质量、提高服役寿命与环境适应性及作战效能等方面都具有十分重要的意义。钛合金材料同所有金属结构材料一样,均需经过熔炼、锻造、热处理等热加工及相应的机械加工后才能用于工程结构,其中熔炼是钛合金材料生产制造的关键。熔炼过程中 Ti 元素同一种或几种其他元素在熔融状态下混合并凝固结合在一起,形成具有金属特性的新合金,由于受到内部特性和外部因素的综合影响,形成的新合金不可避免地会出现偏析甚至疏

松、缩孔等。故合理选择熔炼工艺参数,避免出现化学成分宏观偏析,以及将疏松、缩孔控制在合理的冒口区域内是钛合金铸锭生产的关键^[1-2]。

Fe 元素是最强的慢共析 β 稳定元素,对钛合金产生固溶强化作用,可显著提高钛合金的淬透性,是高强、高韧和高淬透性钛合金的主要添加元素。但是 Fe 元素在 Ti 中的平衡分配系数 k_0 远小于 1,采用 Fe 元素强化的钛合金材料容易出现区域性 Fe 元素富集偏析^[3-4]。国内外对于钛合金中 Fe 元素偏析研究较多,并提出了一些措施,如电极块制备时反偏析布料^[5]、采用电子束冷炉床熔炼^[3]、精确控制后续热加

收稿日期:2024-12-16

基金项目:陕西省秦创原“科学家+工程师”队伍建设项目(2023KXJ-252)

作者简介:刘志成,1981年生,硕士,高级工程师。主要从事质量管理与监督方面的工作。Email:351850097@qq.com

通信作者:刘 娣,1985年生,硕士,高级工程师。主要从事钛及钛合金材料工程制备技术方面的工作。Email:413895170@qq.com

引用格式:刘志成,张利军,刘娣,米磊,韩彤,侯林涛.含 Fe 钛合金的偏析现象及预防措施[J].铸造技术,2025,46(4):391-396.

LIU Z C, ZHANG L J, LIU D, MI L, HAN T, HOU L T. Segregation phenomenon and preventive measures of titanium alloys containing Fe[J]. Foundry Technology, 2025, 46(4): 391-396.

工及热处理过程的相关参数^[6]等方法来消除或减轻。但是,工业生产中含 Fe 钛合金铸锭低倍无异常,经锻造后仍然会出现低倍组织异常的现象。微观偏析是引起某些组织缺陷和宏观偏析的根本原因,且和熔炼过程紧密相关,然而迄今为止,这方面的相关报道较少^[7-8]。因此,本文针对钛合金棒材生产中 Fe 元素区域性富集偏析问题,选取典型含 Fe 钛合金,即 TB6 钛合金和 TC18 钛合金为代表进行分析并提出预防措施,在工程实践中取得了良好效果。

1 实验材料与方法

1.1 TB6 钛合金棒材及其亮斑

TB6 钛合金经 3 次真空自耗熔炼后获得铸锭,其化学成分见表 1。金相法测得相变点为 815 ℃。

在相变点以上对铸锭进行加热,随后通过四火

表 1 TB6 铸锭化学成分
Tab.1 Chemical composition of the TB6 ingot
(mass fraction/%)

Position	Al	V	Fe
Top	3.35	10.54	1.78
Bottom	3.32	10.57	1.75
Standard value	2.6~3.4	9.0~11.0	1.6~2.2

次锻造工艺,成功制得尺寸为 $\phi 300$ mm 的 TB6 棒材。从该棒材端部取样,对低倍组织进行观察,结果如图 1a 所示。可以清晰看到,其低倍组织呈现均匀一致的晶粒形态,未发现任何异常情况。以该棒材为基础,在相变点以下 30 ℃ 的温度条件下,历经五次锻造,最终获得 $\phi 120$ mm 棒材。对该棒材取样,并进行热处理(在相变点下 10 ℃ 进行固溶处理),随后再次观察低倍组织。发现在低倍试片从 1/2 半径位置至中心区域,出现了大量亮斑,如图 1b 所示。

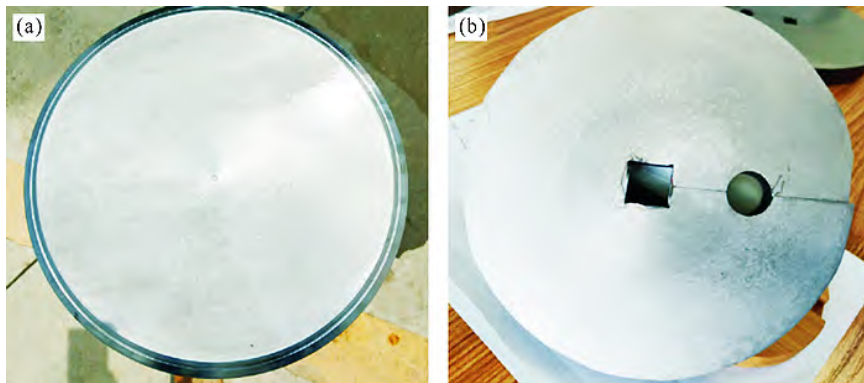


图 1 TB6 棒材低倍组织:(a) 原始态;(b) 固溶处理后
Fig.1 Macrostructure of the TB6 bar: (a) original state; (b) after solid solution treatment

1.2 TC18 钛合金棒材及其暗斑

TC18 钛合金经 3 次真空自耗熔炼后获得铸锭,其化学成分见表 2。金相法测得其相变点为 860 ℃。

表 2 TC18 铸锭化学成分
Tab.2 Chemical composition of the TC18 ingot
(mass fraction/%)

Position	Al	Mo	V	Cr	Fe
Top	5.11	4.83	5.01	1.06	1.00
Bottom	5.06	4.72	4.98	1.04	1.00
Standard value	4.4~5.7	4.0~5.5	4.0~5.5	0.5~1.5	0.5~1.5

铸锭经多次锻造,其中成品锻造为相变点以上 10 ℃ 的 β 锻造,从而获得 $\phi 260$ mm 棒材。在棒材头、尾取样观察低倍组织,发现头部靠近中心位置存在暗斑,如图 2 所示,但尾部低倍组织未见异常。

1.3 实验方法

在低倍组织异常区域利用线切割取尺寸为 $\phi 12$ mm 试棒,经表面磨光后,采用体积分数为 10% HF + 20% HNO₃ + 70% H₂O 的溶液进行腐蚀,采用 OLYMPUS PMG3 金相显微镜观察高倍组织,TESCAN CLARA 场发射扫描电镜进行面扫描能谱分析(EDS)。



图 2 TC18 棒材低倍组织
Fig.2 Macrostructure of the TC18 bar

在正常区域线利用切割取 $\phi 15$ mm 试棒,异常区域取 $\phi 13$ mm 试棒,采用 ICP 光谱发生仪进行化学成分的定量分析。

2 实验结果与分析

2.1 TB6 棒材实验结果与分析

TB6 棒材高倍组织如图 3 所示。可以看出,TB6 钛合金正常区域基体组织为 $\alpha + \beta$ 两相组织,即大量细小的初生 α 相分布在 β 基体上。由于初生 α 相数

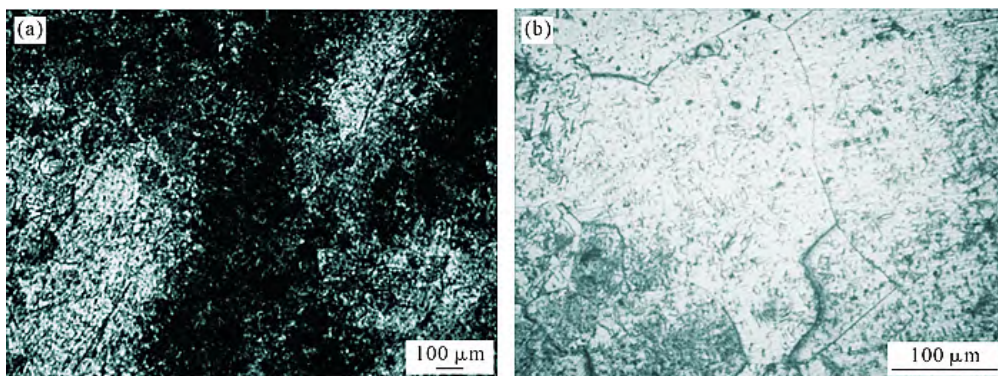


图3 TB6 棒材显微组织:(a) 过渡区;(b) 亮斑区

Fig.3 Microstructures of the TB6 bar: (a) transition zone; (b) bright spots

量多,存在大量界面,光学观察时呈现暗区,亮斑区域是单一且粗大的 β 晶粒,EDS 分析结果见表 3。可以看出,亮斑区域 Fe 元素较正常区域高 1%(质量分数)以上,且已超出标准范围。棒材高倍组织与能谱分析结果表明,TB6 棒材亮斑区域是 Fe 元素富集偏析所产生的。

表 3 TB6 棒材能谱分析结果
Tab.3 EDS analysis results for the TB6 bar
(mass fraction/%)

Position	Al	V	Fe
Normal zone	2.31	10.85	1.74
	2.16	10.52	1.58
Bright spot	2.17	10.06	2.78
	2.47	10.20	3.05
Standard value	2.6~3.4	9.0~11.0	1.6~2.2

2.2 TC18 棒材实验结果与分析

TC18 钛合金高倍组织如图 4 所示。可以看出,正常区域基体组织为 α+β 两相网篮组织,即大量条状 α 相分布在 β 基体上,暗斑区为单一且粗大的 β 晶粒,晶内条状 α 相分布极少。EDS 分析结果见表 4。暗斑区域的 Fe 元素含量明显高于正常区域,接近甚至达到了成分范围的上限,ICP 光谱仪检测结果见表 5。可以看出,暗斑区域 Fe 元素含量较正常区域高 0.43%,且接近上限值,属于微区成分偏析。

钛合金相变点通过下式计算:

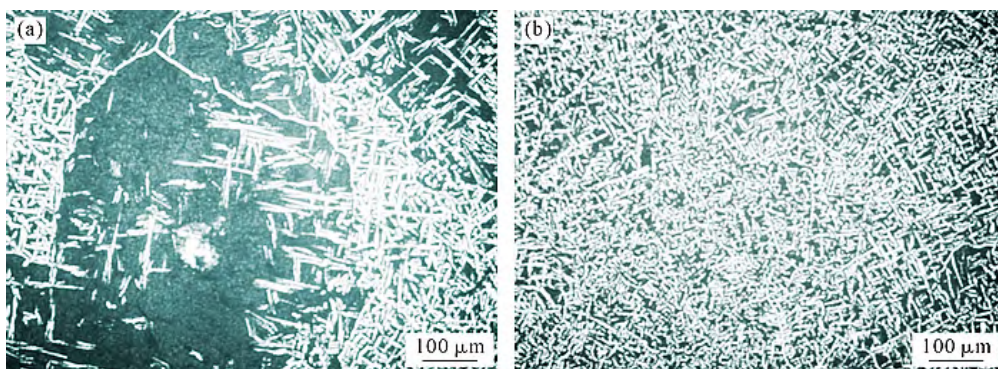


图 4 TC18 棒材显微组织:(a) 过渡区;(b) 正常区

Fig.4 Microstructures of the TC18 bar: (a) transition zone; (b) normal zone

表 4 TC18 棒材能谱分析结果
Tab.4 EDS analysis results for the TC18 bar
(mass fraction/%)

Position	Al	Mo	V	Cr	Fe
Dark spot	4.09	4.89	5.09	1.03	1.39
	4.29	5.00	5.13	1.05	1.50
Normal zone	4.39	5.64	5.11	1.17	1.31
	4.28	5.56	5.07	1.23	1.23
Standard value	4.4~5.7	4.0~5.5	4.0~5.5	0.5~1.5	0.5~1.5

$$T_{\alpha+\beta \text{相变点}} = 885 + \sum \text{各元素含量} \times \text{该元素对}$$

$$\alpha+\beta \text{相变点的影响} \quad (1)$$

式中,885 °C 为纯钛相变点;元素含量对钛 α+β/β 相变点的影响可查阅资料。各元素含量如表 5 所示,通过式(1)计算相变点,暗斑区域的转变温度为 868 °C,正常区域为 881 °C,暗斑区域较正常区域低 13 °C。TC18 钛合金成品锻造温度为相变点以上 10 °C,则实际偏析区域在相变点以下锻造,偏析区域未完全再结晶而析出大量 α 片层,浸蚀后呈现出黑斑形貌。

表 5 TC18 棒材 ICP 检测化学成分结果
Tab.5 Chemical composition from the ICP results for the TC18 bar
(mass fraction/%)

Position	Al	Mo	V	Cr	Fe
Dark spot	4.71	4.33	4.98	1.06	1.46
Normal zone	5.09	4.76	5.08	1.07	1.03
Standard value	4.4~5.7	4.0~5.5	4.0~5.5	0.5~1.5	0.5~1.5

综上分析,TC18 棒材头部低倍试片上发现的暗区属于 Fe 元素富集形成的偏析斑点。

2.3 Fe 元素偏析成因分析

由金属学凝固结晶经典理论可知,合金在凝固过程中偏析程度的大小主要由其溶质组元分配系数决定,溶质组元分配系数可由下式计算获得:

$$k_0 = \omega_s / \omega_L \quad (2)$$

式中, ω_s 为平衡凝固时固相中的质量分数; ω_L 为液相质量分数。 $k_0 < 1$ 时易出现负偏析, $k_0 > 1$ 易出现正偏析^[9]。从 Ti-Fe 合金相图可以看出,Fe 元素在 Ti 中的平衡分配系数 $k_0 \approx 0.5$ ^[10-11],其 k_0 远小于 1。由此可知,含 Fe 钛合金在熔炼凝固过程中易产生负结晶偏析,即金属液在凝固过程中先凝固区域 Fe 含量相对较低,最后凝固的区域 Fe 含量较高^[8-9]。

采用真空自耗电弧炉熔炼钛合金铸锭过程中,自耗电极自上而下送料快速熔化,金属液进入铜坩埚后自下而上快速凝固,正常熔炼过程中冷却条件好,进入坩埚的合金液会很快冷却凝固,溶质组元 Fe 没有足够时间在固液两相中择优扩散,所以不会形成宏观区域的 Fe 元素偏析。当熔炼进入尾声时,为了减小缩孔和冒口切除量,会进行长时间热封顶补缩,热封顶补缩过程中铸锭冒口区域凝固速度放缓,这时溶质组元 Fe 有足够时间在固液两相中择优扩散,导致在最后凝固区域 Fe 元素含量较高。

最后凝固区域 Fe 含量较正常区域高,导致该区域 $\alpha + \beta / \beta$ 相变点较正常区域低 10~20 °C。TB6 钛合金棒材在其相变点以下 10 °C 固溶处理时,富 Fe 区域就已全部转变为单相 β 组织,而正常区域为 $\alpha + \beta$ 两相组织。TC18 钛合金棒材在其相变点以上 10 °C 加热锻造后,富 Fe 区域同样为单相 β 组织,而正常区域为条状 $\alpha + \beta$ 基体的网篮状两相组织。显微组织的不同就会在低倍试片上反映出不同的反光度,表现出区域色差,呈现出异常的偏析斑点。

因此,TB6 棒材中发现 Fe 富偏析斑点的区域对应于铸锭上部且分布在 1/2 半径至中心;TC18 发现富 Fe 偏析斑点的区域对应于铸锭冒口的缩孔下边缘。

2.4 预防措施

钛合金铸锭凝固过程中的结晶偏析主要是由于固液两相的平衡分配系数 $k_0 < 1$ 或 $k_0 > 1$ 造成的,这种偏析可以通过改变外界环境进而影响合金凝固速度加以改善^[12],熔炼凝固过程中的 k_0 值随着熔炼储热、冷却条件和凝固速度会发生改变,凝固速度越快, k_0 值越接近 1,即偏析程度越低^[13]。

TB6 钛合金铸锭由于 Fe 元素含量更高,出现富

Fe 偏析的区域更大,故 TB6 钛合金在熔炼过程中应尽可能选用直径较小的坩埚熔炼,不宜采用直径过大的坩埚,以获得良好的冷却条件,使金属液在较短的时间内凝固。同时,TB6 钛合金的 Fe 元素富集偏析主要分布在铸锭中部等轴组织区域,该区域体积大小主要由熔池深度决定,而熔炼电流和熔池深度成正比,所以降低熔炼电流可有效减小熔池深度,减轻或防止 Fe 元素的偏析^[14-19]。TB6 钛合金熔炼过程中应采用较小的熔炼电流密度,通常为其他常规钛合金的 60%~80%,以获得良好的凝固条件,抑制结晶偏析的发生程度。

TC18 钛合金铸锭中 Fe 元素富集偏析的区域对应铸锭头部,即铸锭缩孔附近,且 Fe 元素含量相对较低,主要是因为热封顶补缩时间过长导致的。所以,在熔炼含合金化 Fe 元素的钛合金铸锭时,需要采用较短的热封顶补缩时间,避免熔炼末期的小电流长时间烘烤。这样虽然会增加铸锭冒口的切除量、降低铸锭的成材率,但是对于铸锭的成分均匀化、抑制冒口区域宏观成分偏析是有利的。

在严格控制熔炼电流的同时,也要适当考虑稳弧电流的控制。稳弧电流在真空自耗电弧熔炼过程中主要起到两方面的作用,一是通过坩埚外的线圈产生稳定的磁场,约束熔炼电弧,抑制出现边弧等不良弧,对熔炼工作起到安全防护作用;二是对熔池中的金属熔液进行搅拌,使合金组元充分混合均匀化,同时使熔液中的杂质气体元素扩散溢出^[20]。Fe 元素含量较高的钛合金在成品铸锭熔炼过程中建议选用相对较小的稳弧电流,在保证安全和充分搅拌的前提下,尽可能使熔炼电流均匀分布在整個熔炼截面,获得较平的熔池底部,以减轻因边部与中心凝固速度差异过大形成的结晶偏析。

后期生产 TB6 钛合金铸锭时,锭型控制在 $\phi 450$ mm 以下,熔炼次数为 3 次,成品熔炼电流为 6~8 kA,稳弧电流采用交流,稳弧电流与熔炼电流匹配,补缩期间小电流烘烤时间控制在 10 min 以内。锻造工艺保持不变,获得 $\phi 120$ mm 棒材。棒材进行低倍检查(图 5),未发现亮斑。生产 TC18 铸锭时,熔炼次数为 3 次,成品熔炼电流适当减小 2 kA,稳弧电流采用交流,稳弧电流同样减小 2 kA,补缩期间小电流烘烤时间控制在 20 min 以内。锻造工艺保持不变,获得 $\phi 120$ mm 棒材。棒材进行低倍检查(图 6),未发现暗斑。

因此,采用较小熔炼电流、较短的补缩时间、控制稳弧电流是预防 Fe 元素偏析的有效措施。

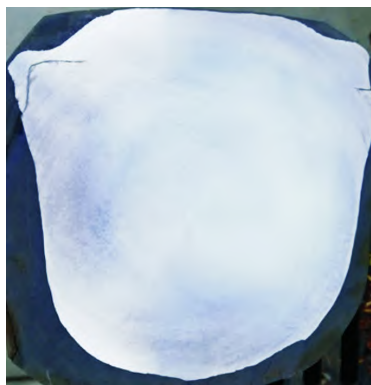


图5 TB6棒材低倍组织
Fig.5 Macrostructure of the TB6 bar



图6 TC18棒材低倍组织
Fig.6 Macrostructure of the TC18 bar

3 结论

(1)TB6钛合金棒材中发现的宏观偏析斑点为其铸锭熔炼过程中后凝固区域Fe元素富集形成大范围偏析,TC18钛合金的发现的Fe元素富集偏析为其铸锭热封顶时间过长形成的缩孔附近单一区域性偏析。

(2)Fe元素含量较高的钛合金出现的宏观偏析斑点是因为Fe元素平衡分配系数 $k_0 < 1$ 造成的结晶区域偏析,可以采用优化铸锭熔炼工艺参数的方法有效预防其出现,获得成分均匀的钛合金铸锭是避免成品棒材与锻件产生 β 偏析斑点的关键。

参考文献:

- [1] 王金友,葛志明,周彦邦.航空用钛合金[M].上海:上海科学技术出版社,1985.
WANG J Y, GE Z M, ZHOU Y B. Titanium alloy for aerospace [M]. Shanghai: Shanghai Science & Technology Publishers, 1985.
- [2] 安红,刘俊玲,范丽颖.真空自耗电弧炉熔炼钛铸锭的质量控制[J].世界有色金属,2007(8): 25-27.
AN H, LIU J L, FAN L Y. Quality control in smelting titanium ingots in vacuum arc-melting furnace[J]. World Nonferrous Metals, 2007(8): 25-27.
- [3] 吕逸帆,孟祥军,李世凯.TB6合金 β 斑研究概述[J].稀有金属材料与工程,2008,37(S3): 544-548.
LYU Y F, MENG X J, LI S K. An overview of β fleck in TB6 alloy[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2008, 37(S3): 544-548.
- [4] 俞汉清,曾卫东,胡鲜红,周义刚,孙耶立.钛合金中的 β 斑点及其研究方法[J].稀有金属材料与工程,1995,24(5): 23-27.
YU H Q, ZENG W D, HU X H, ZHOU Y G, SUN Y L. β -fleck in titanium and its investigation method[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 1995, 24(5): 23-27.
- [5] 李献军.大规模纯钛铸锭化学成分均匀性控制技术[J].钛工业进展,2002(2): 10-13.
- [6] 马济民.中国航空材料手册[M].北京:中国标准出版社,2001.
MA J M. China aeronautical materials handbook[M]. Beijing: Standards Press of China, 2001.
- [7] 刘军林,赵永庆,周廉.Ti-2.5Cu, Ti-3Fe, Ti-3Cr合金铸锭的偏析[J].稀有金属材料与工程,2004,33(7): 731-735.
LIU J L, ZHAO Y Q, ZHOU L. Segregation of Ti-2.5Cu, Ti-3Fe and Ti-3Cr alloy ingots[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2004, 33(7): 731-735.
- [8] 赵永庆,刘军林,周廉.典型 β 型钛合金元素Cu, Fe和Cr的偏析规律[J].稀有金属材料与工程,2005,34(4): 531-538.
ZHAO Y Q, LIU J L, ZHOU L. Analysis on the segregation of typical β alloying elements of Cu, Fe and Cr in Ti alloys[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2005, 34(4): 531-538.
- [9] 陈战乾,高颀,刘新,张金波,王韦琪,王立平,窦永庆.Ti-1023合金铸锭铁偏析控制[J].钛工业进展,2003,20(4-5): 56-58.
CHEN Z Q, GAO Q, LIU X, ZHANG J B, WANG W Q, WANG L P, DOU Y Q. Control of iron segregation in Ti-1023 alloy[J]. Titanium Industry Progress, 2003, 20(4-5): 56-58.
- [10] 胡庚祥.材料科学基础[M].上海:上海交通大学出版社,2000.
HU G X. Fundamentals of materials science[M]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University Press, 2000.
- [11] 邵潭华.材料工程基础[M].西安:西安交通大学出版社,2000.
SHAO T H. Fundamentals of materials engineering [M]. Xi'an: Xi'an Jiaotong University press, 2000.
- [12] 周义刚,俞汉清,张恒毕,徐好义.Ti-10V-2Fe-3Al合金中 β 斑点的研究[J].西北工业大学学报,1990,8(4): 425-432.
ZHOU Y G, YU H Q, ZHANG H B, XU H Y. On beta fleck of Ti-10V-2Fe-3Al alloy [J]. Journal of Northwestern Polytechnical University, 1990, 8(4): 425-432.
- [13] 孟祥伟,薛祥义,付宝全,胡锐,李金山,张丰收,周廉.Ti-10V-2Fe-3Al合金铸锭Fe元素宏观偏析行为[J].稀有金属材料与工程,2008,37(S3): 123-125.
MENG X W, XUE X Y, FU B Q, HU R, LI J S, ZHANG F S, ZHOU L. The macrosegregation behavior of Fe element in Ti-10V-2Fe-3Al ingot[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2008, 37(S3): 123-125.
- [14] 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.
YANG Z. Influence of melting progress on the uniformity of iron in Ti-1023 alloy[J]. Journal of Shanghai Iron & Steel Research, 2006(4): 10-12.
- [15] 王孟光,周洪强,姜建伟.Ti-1023合金铸锭的铁偏析[J].中国有色金属学报,2010,20(S1),784-788.

- WANG M G, ZHOU H Q, JIANG J W. Iron segregation of Ti-1023 titanium ingots [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2010, 20(S1): 784-788.
- [16] 李献军. 真空自耗电弧炉熔炼技术和铸锭质量问题[J]. 钛工业进展, 2001(3): 16-22.
- [17] 潘峰, 张少卿. 热处理对铸造 Ti-10V-2Fe-3Al 合金微观组织的影响[J]. 稀有金属, 1989(2): 159-164.
- [18] 莫畏. 钛[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2008.
- MO W. Titanium[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2008.
- [19] 王哲. 飞机结构应用 Ti-1023 钛合金应注意的问题[J]. 钛工业进展, 2000(3): 27.
- [20] 冯益, 孟祥炜, 付宝全, 郑永健. 搅拌磁场对 Ti-1023 铸锭宏观组织和成分的影响[J]. 钛工业进展, 2009, 26(5): 22-25.
- FENG Y, MENG X W, FU B Q, ZHENG Y J. Effect of stirring magnetic field on the macrostructure and composition of Ti-1023 titanium alloy ingot [J]. Titanium Industry Progress, 2009, 26(5): 22-25.

(责任编辑: 杨浩雪)