

航空航天用 Ti60 高温钛合金铸锭制备工艺

郭 杰¹, 岳 颖², 胡钊华¹, 张天馨¹, 耿乃涛¹

(1. 鞍钢集团北京研究院有限公司钒钛研究院, 北京 102200; 2. 成都先进金属材料产业技术研究院股份有限公司, 四川 成都 610300)

摘 要: 针对 Ti60 高温钛合金在熔炼工艺上的关键技术, 选用等级较高的 0A 级军工小粒海绵钛以及合适的中间合金, 采用真空自耗电弧炉熔炼, 通过控制熔炼电流电压等关键工艺参数, 制备出 Ø310 mm 大型 Ti60 高温钛合金铸锭。铸锭表面质量良好, 没有出现冷隔和不到边等缺陷。经检测, 各合金元素在铸锭上均匀分布, 杂质元素含量以及分布控制较好, 系统研究了以中间合金方式添加的 Nb、Ta、Mo 等高熔点元素以及低熔点元素 Sn 的配入方式和熔炼电流、熔炼电压等工艺参数对合金铸锭的成分均匀性以及缺陷控制的影响。此铸锭通过后续工序所制出的锻件, 经过力学性能以及超声探伤, 均达到了行业要求。

关键词: 高温钛合金; Ti60; 中间合金; 电流; 电压; 铸锭; 成分; 均匀性

中图分类号: TF823 文献标志码: A 文章编号: 1004-7638(2021)06-0138-04

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2021.06.019

开放科学 (资源服务) 标识码 (OSID):



听
语
音
聊
科
研
与
作
者
互
动

Preparation of Ti60 high temperature titanium alloy ingot for aerospace

Guo Jie¹, Yue Ke², Hu Zhaohua¹, Zhang Tianxin¹, Geng Naitao¹

(1. Vanadium Titanium Research Institute, Ansteel Beijing Research Institute Co., Ltd., Beijing 102200, China; 2. Chengdu Advanced Metal Materials Industry Technology Research Institute Co., Ltd., Chengdu 610300, Sichuan, China)

Abstract: Aiming at the key technology of Ti60 high temperature titanium alloy preparation by smelting process, 0A grade military granulated sponge titanium and appropriate master alloy were selected to prepare Ø310 mm large Ti60 high temperature titanium alloy ingot, via vacuum consumable arc furnace smelting. The prepared ingot has a well surface quality without defects such as cold isolation and missing edge. The alloy elements are evenly distributed in the ingot, and the impurities content and distribution are well controlled. The effects of the mixing mode of high melting point elements such as Nb, Ta, Mo and low melting point elements such as Sn, melting current and voltage on composition uniformity and defect control of the alloy ingot were systematically studied. The forgings made from the ingot through subsequent processes have met the industrial and technical requirements through mechanical properties test and ultrasonic flaw detection.

Key words: high temperature titanium alloy, Ti60, master alloy, current, voltage, ingots, composition, uniformity

0 引言

高温钛合金是一类设计使用温度在 400 °C 以上的钛合金, Ti60 作为航空航天发动机涡轮叶盘叶

片用的高温钛合金, 长时间的工作温度达到 600 °C^[1], 目前有多种牌号的高温钛合金用于航空航天发动机, 例如有英国的 IMI834、美国的 Ti1100、俄罗斯的 BT18^[2-5], 以及我国西北有色金属研究院开发的

收稿日期: 2021-10-09

作者简介: 郭杰 (1991—), 男, 河北张家口人, 硕士研究生, 工程师, 主要从事钛合金熔炼制备工艺方面的研究, E-mail: 18503131996@163.com。

Ti600^[6]、中国科学院金属研究所与宝钛集团有限公司开发的 Ti60 高温钛合金。

Ti60 高温钛合金是一种多种微量合金元素组成的近 α 型钛合金, 此种合金在 Ti-Al-Sn-Zr-Si 近 α 体系中, 添加了少量的 Ta、Mo 和 Nb 三种高熔点的 β 型稳定元素, 通过与 α 型稳定元素 Al、Sn、Zr 之间合理恰当的搭配与协同作用, 使得合金得到了充分的固溶强化, 又可以获得金属间化合物和硅化物的弥散强化, 使得合金有较高的高温强度以及高温抗氧化性, 此外还有一定的同晶型 β 稳定元素, 因此它具有良好的工艺性能和热稳定性, 是一种复合强化的高温钛合金, 具有较高的综合力学性能。

目前 Ti60 已经进入到了工业化试验的阶段, 因为其中含有多多种合金元素, 合金元素的含量达到 15.5%, 并且含有多多种高熔点和低熔点的合金元素。所以在铸锭熔炼的过程中, 如果因为选择的中间合金以及工艺参数选择不当, 很容易出现铸锭的成分分布不均匀, 杂质元素含量过高, 偏析夹杂等现象, 因此控制好熔炼工艺参数, 得到合金元素均匀化、无偏析、无夹杂的高品质铸锭是熔炼的关键。针对

以上制备技术难点, 笔者选用合适的中间合金、以及 0 A 级军工小粒海绵钛, 经过成分的配比以及均匀混料, 设置最优的熔炼工艺参数, 采用真空自耗电弧熔炼技术, 经三次熔炼制备出合金成分均匀、杂质元素控制良好、无偏析、无缺陷的 Ti60 高温钛合金铸锭。

1 试验

1.1 原料

此次试验由于对铸锭的杂质成分以及缺陷控制严格, 所以选用杂质含量相对较低的 0 A 级军工小粒海绵钛, 粒度范围在 3 ~ 12.7 mm。人工分拣按国标 GB/T 2524—2019 执行。

选取铝钼合金、铝铌合金、钛钼合金、铝硅合金、铝锡合金作为中间合金添加, 粒度为 1 ~ 6 mm, 其中 O<0.1%, N<0.01%, Fe<0.1%, 海绵锆: 粒度 0.83 ~ 25.4 mm, 其中 O<0.1%, N<0.01%, Fe<0.1%; 铝豆: 粒度 8 ~ 13 mm, 纯度 $\geq 99.7\%$ 。

1.2 工艺路线

Ti60 高温钛合金生产采用的工艺流程如图 1 所示。

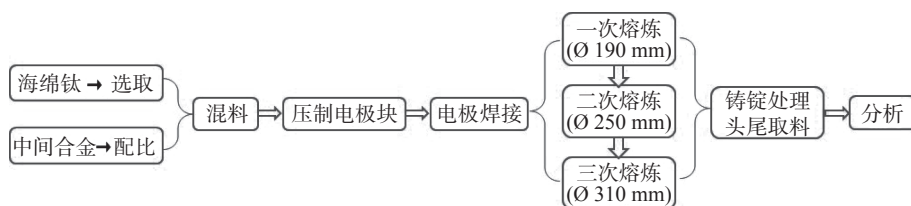


图 1 Ti60 高温钛合金生产工艺流程

Fig. 1 Production process flow of Ti60 high temperature titanium alloy

1.3 取样方法

通过三次熔炼得到的铸锭, 头尾切片后取样分析成分, 成品铸锭头尾切片 10 ~ 15 mm 作为成分样品分析。头尾采取 9 点取样法分析成分(见图 2), 共计 18 个成分样, 用 ICP 法检验各试样成分(Al、Sn、Ta、Si、Mo、Nb、Zr、C、H、O、N)。

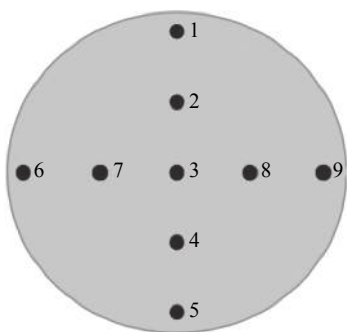


图 2 Ti60 头尾取样示意

Fig. 2 Schematic diagram of Ti60 head and tail sampling

2 结果分析与讨论

2.1 铸锭表面

经过 3 次真空自耗电弧炉熔炼制备, 得到 Ø310 mm 的 Ti60 高温钛合金铸锭, 如图 3 所示, 从图 3 可以看出, 铸锭表面质量良好, 洁净度较高, 没有任何的冷隔、夹杂等缺陷。从熔炼过程中可以看出熔池比较稳定, 金属液体的流动性较好, 熔滴速度较为合适, 熔滴扩散充分并且与坩埚完全接触。在冷却的过程中没有出现夹杂、空洞等缺陷。

2.2 铸锭成分分析

将三次熔炼后得到的 Ti60 铸锭, 取头尾切片进行成分分析, 切片厚度为 10 ~ 15 mm, 采用 9 点取样法, 共计 18 个样品。

用 ICP 检验铸锭合金元素 Al、Sn、Ta、Si、Mo、

Nb、Zr 以及 C 的成分以及杂质元素 H、O、N 的含量,分析结果如表 1 所示。

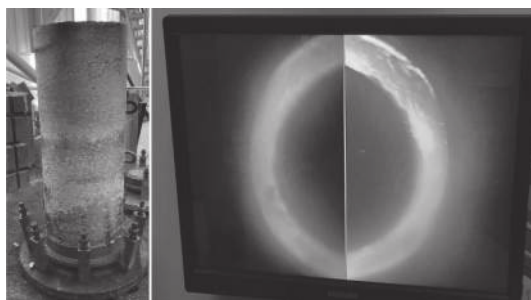


图 3 Ti60 铸锭(Ø310 mm)和熔炼过程

Fig. 3 Ti60 ingot casting process (Ø310 mm) and melting process

由表 1 可知, Ti60 铸锭的元素成分控制的比较均匀,完全达到了行业相关标准要求,其中 Nb、Mo、Ta、C 等高熔点元素可以控制在很均匀的范围, C 元素由于添加略微超量,导致某些点含量超标,但总体偏差不超过 0.03%。Sn 元素分布比较均匀, Si 与 Zr 头尾部成分比较均匀,但因配入量与烧损有关,与目标成分有些偏差,但总体偏差不超过 0.06%。H、O、N 等杂质元素的控制复合预期效果。总体来讲,通过对中间合金、海绵钛的选控以及熔炼工艺的控制,得到了成分均匀、杂质元素控制在较高水准的 Ti60 铸锭。

表 1 Ti60 铸锭成分
Table 1 Composition of Ti60 ingot

%

Al	Mo	Nb	Sn	Si	Ta
5.68 ~ 5.75	0.470 ~ 0.485	0.324 ~ 0.341	3.42 ~ 3.53	0.459 ~ 0.475	0.91 ~ 1
Zr	C	H	O	N	Fe
3.48 ~ 3.53	0.059 ~ 0.063	0.000 8 ~ 0.001	0.079 ~ 0.085	0.076 ~ 0.081	0.02 ~ 0.021

由于 Ti60 高温钛合金中的合金元素种类以及含量较高,使用的中间合金含量高达 15.5%,采用常规的配料方式压制电极块,因为合金种类以及含量较高,很难进行均匀混料,无法保证原料均匀分布在每个电极块中。所以采用海绵钛与中间合金单块电极混料方式,每个电极块均匀混料 10 min,然后再进行电极块的压制,压制好的电极块放入干燥箱中进行保存,以免吸入空气中的 H、O、N 等杂质元素。从结果来看,采用单块电极混料方法,使原材料在电极块中均匀分布,从而保证铸锭成分均匀。

2.3 中间合金的选取

Ti60 高温钛合金中含有较多高密度、低密度、高熔点、低熔点合金元素,其中 Nb、Mo、Ta 元素的熔点较高,分别为 2 467、2 662 ℃ 和 2 996 ℃,密度为 38.4、10.22 g/cm³ 和 16.6 g/cm³, C 元素的熔点达到了 3 550 ℃,低熔点的 Sn 元素熔点为 232 ℃,密度为 7.31 g/cm³,都与纯钛的熔点和密度相差较大,如果这些元素以单质元素添加,很容易造成低熔点元素在进入熔池之前就被融化,从而引起 Sn 元素的偏析分布不均匀,另外 Nb、Mo、Ta、C 元素在熔炼的过程中由于熔点较高,很难被迅速的熔化,只能通过单质的扩散作用进行熔炼,而熔池的凝固时间非常有限,扩散不完全,这样就很容易形成高熔点合

金元素在铸锭中的偏析甚至掉块到铸锭中。导致铸锭成分偏析不均匀。

为了消除铸锭成分中由于各组元熔点、密度因素出现的偏析,确保铸锭成分的均匀,中间合金的选取是非常关键的。根据钛合金中间合金的选择原则:化学成分稳定、均匀、粒度、熔点、密度都要与纯钛相近。所以本次试验所需的合金元素以中间合金的方式加入,其中 Sn 以 AlSn50 中间合金加入、Nb 以 AlNb60 中间合金加入、Ta 以 TiTa15 中间合金加入、Mo 以 AlMo60 中间合金加入、Si 以 AlSi50 中间合金加入, C 选择纯度 ≥99.7%, 粒度 8 ~ 13 mm 的高纯碳粉。

2.4 熔炼工艺参数的控制

在 Ti60 铸锭熔炼过程中由于添加的合金元素种类较多且含量较大,如果熔炼工艺参数控制不当,很容易出现铸锭的偏析、成分不均匀,高、低密度夹杂,影响铸锭质量,进而影响后续加工。利用 Met-Flow 软件对 Ti60 高温钛合金的真空自耗熔炼过程进行了数值仿真,熔炼过程中的熔池形状和凝固过程中合金元素再分配的基本规律如图 4 所示。

不同合金元素再熔炼的凝固过程中发生的溶质再分配情况是不同的,从而在铸锭中形成的元素分布情况也是不同的。

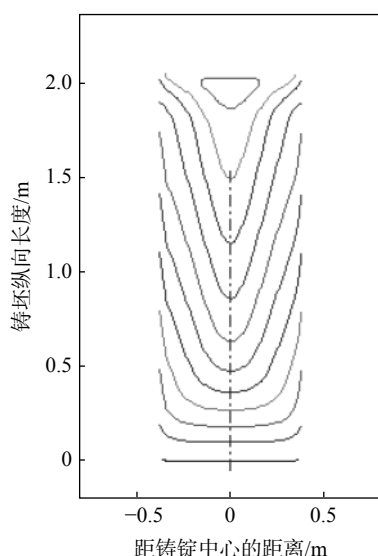


图4 数值模拟的熔炼过程的熔池固液相界面轮廓

Fig. 4 Solid-liquid interface profile of molten pool through numerical simulation during smelting process

溶质分配系数 $K_0 > 1$ 的元素在非平衡凝固过程中会先凝固,因而在起弧端和表面的含量更高。相反,溶质分配系数 $K_0 < 1$ 的元素会在冷却过程中随着

固溶度降低而富集在液相区,从而在铸锭冒口端和心部含量更高。所以选择最佳的熔炼工艺参数就是让 K_0 值接近 1^[7]。结合 Ti60 铸锭本身的特性,设置熔炼工艺参数时控制电流电压,使其具有较高的熔化速率;控制补缩高度,减小冒口高度;高真空度,减少杂质元素进入;较强的冷却速率,使得 K_0 接近 1,从而保证铸锭质量保持在较高的水平。

从试验结果看,说明制定的工艺参数恰当,可以保证铸锭的化学成分均匀、无偏析。

3 结论

1) 海绵钛的选择以及配料、混料、压制电极和熔炼工艺参数的优化是控制 Ti60 高温钛合金铸锭成分均匀性的关键。

2) 选择合适的中间合金和配料方法,可以有效地控制熔点、密度不同的合金元素在铸锭中的均匀性,避免偏析、缺陷以及高、低密度夹杂。

3) Ti60 具有很好的高温力学性能,质量较高的铸锭,可以更好地进行后续的加工工序。

参考文献

- [1] Wang Qingjiang, Liu Jianrong, Yang Rui. Present situation and prospect of high temperature titanium alloys[J]. *Journal of Aeronautical Materials*, 2014, 34: 1-25.
(王清江, 刘建容, 杨锐. 高温钛合金的现状与前景[J]. *航空材料学报*, 2014, 34: 1-25.)
- [2] Wei Shouyong, Shi Weimin, Wang Dingchun, *et al.* Microstructure and mechanical properties of high temperature titanium alloy (Ti60) at 600 °C[J]. *Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2010, 20(S1): 801-806.
(魏寿庸, 石卫民, 王鼎春, 等. 600 °C 时高温钛合金(Ti60)的组织与力学性能[J]. *中国有色金属学报*, 2010, 20(S1): 801-806.)
- [3] Li Chenggong, *Aerospace materials*[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2002: 83.
(李成功. *航空航天材料*[M]. 北京: 国防工业出版社, 2002: 83.)
- [4] Sun Feng, Li Jinshan, Kou Hongchao, *et al.* Ti60 titanium alloy α phase dissolution kinetics and solid solution microstructure characteristics[J]. *Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2010, 20(s1): 437-441.
(孙峰, 李金山, 寇宏超, 等. Ti60 钛合金 α 相溶解动力学及固溶组织特征[J]. *中国有色金属学报*, 2010, 20(s1): 437-441.)
- [5] Wei Shouyong, He Yu, Wang Qingjiang, *et al.* Development of high temperature titanium alloys for aeroengines in Russia[J]. *Aircraft Engine*, 2005, 31(1): 52-58.
(魏寿庸, 何瑜, 王清江, 等. 俄航空发动机用高温钛合金发展综述[J]. *航空发动机*, 2005, 31(1): 52-58.)
- [6] Hong Quan, Zhang Zhenqi, Yang Guanjin. Hot working process, microstructure and properties of Ti600 alloy[J]. *Journal of Metals*, 2002, 38(z1): 135-137.
(洪权, 张振祺, 杨冠军. Ti600 合金的热机械加工工艺与组织性能[J]. *金属学报*, 2002, 38(z1): 135-137.)
- [7] Li Xianjun. Control technology of chemical composition uniformity of large-scale pure titanium ingot[J]. *Titanium Industry Progress*, 2002, 19(3): 27-29.
(李献军. 大规格纯钛铸锭化学成分均匀性控制技术[J]. *钛工业进展*, 2002, 19(3): 27-29.)