



碎钛料对 TC4 合金铸锭微观组织与力学性能的影响

贺同正^{1,2,3}, 吴敬玺³, 罗国军^{1,2}, 沈选金^{1,2}, 唐丽英^{1,2}, 陈玉勇^{2,3}

(1. 攀钢集团攀枝花钢铁研究院有限公司, 四川 攀枝花 617000; 2. 航空钛合金精密铸造四川省工程研究中心, 四川 攀枝花 617000; 3. 哈尔滨工业大学材料科学与工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150001)

摘 要:采用钛板切边、钛屑、钛坯切头及高纯原料制备了 TC4 合金铸锭, 从成分、微观组织、硬度等方面系统分析了不同类型碎钛料对离心铸造技术的适用性。结果表明, 四类铸锭中 N、O、H 等杂质元素的含量均符合 GB/T6614-2014 要求; 但是, 由于碎钛料在不同的热加工过程中会发生物理和化学变化, 从而对合金凝固过程产生重要影响, 使铸锭微观组织和性能存在一定差异。四类铸锭的硬度均满足 GB/T6614-2014 要求, 这进一步证实了离心铸造技术可以较好地适用于碎钛料回收。热处理后, 4[#]合金的微观组织均匀化程度显著改善, 异常组织区域完全消失。真空气淬工艺 I 处理后试样的硬度值(HRC)最大, 为 32.5。

关键词:碎钛料; TC4 合金; 微观组织; 硬度; 真空热处理

中图分类号: TF823, TG249.4

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2025)02-0039-07

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2025.02.006

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



听语音
与作者互动
聊科研

Effect of different scrap titanium on microstructure and mechanical properties of TC4 alloy ingots

HE Tongzheng^{1,2,3}, WU Jingxi³, LUO Guojun^{1,2}, SHEN Xuanjin^{1,2}, TANG Liying^{1,2}, CHEN Yuyong^{2,3}

(1. Pangang Group Panzhihua Research Institute of Iron & Steel Co., Ltd., Panzhihua 617000, Sichuan, China; 2. Sichuan Provincial Engineering Research Center of Aerospace Titanium Alloy Precision Castparts, Panzhihua 617000, Sichuan, China; 3. School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, Heilongjiang, China)

Abstract: In this study, TC4 alloy ingots were prepared using surplus titanium plate, titanium chip, surplus titanium billet and high-purity raw material. The suitability of centrifugal casting technology to different scrap titanium was systematically analyzed in terms of composition, microstructure and hardness. The results show that the contents of N, O and H elements in the four ingots satisfy the requirements of GB/T6614-2014. However, due to the physical and chemical reactions that occur in scrap titanium materials during different hot forming processes, they can have an important influence on the solidification process of TC4 alloys, resulting in some differences in microstructural and mechanical properties of ingots. In addition, the hardness of the four ingots meets the requirements of GB/T6614-2014, which further confirms that the centrifugal casting technology can be applied to the recovery of scrap titanium. After heat treatment, the microstructure homogenization of 4[#] alloy was significantly improved, and the abnormal areas disappeared. The maximum hardness value of 32.5 HRC was obtained for the samples treated by vacuum argon quenching process I.

收稿日期: 2024-03-05

作者简介: 贺同正, 1971 年出生, 男, 河南南阳人, 博士, 高级工程师, 长期从事钛合金精密铸造方面的研究工作, E-mail: hetongzheng@163.com。

Key words: scrap titanium, TC4 alloy, microstructure, hardness, vacuum heat treatment

0 引言

Ti-6Al-4V(TC4)可在 300 ~ 350 °C 下长期服役,是首次研制应用的高温钛合金牌号,其具有优异的综合力学性能、铸造性能与焊接性能等,被广泛用于航空航天等领域,如发动机典型零部件机匣、叶片、压气机盘及飞机受力结构件,如起落装置,火箭与导弹前体、机舱、机身、机翼、尾翼等关键零部件^[1-3]。航空航天用钛合金关键零部件大部分采用 TC4 合金制备而成,占比超过 90%。但制造成本限制了其进一步开发与应用。因此,低成本化仍是 TC4 合金产品开发的重要研究方向之一^[4-5]。

近年来,随着航空航天、武器装备等高端领域对钛合金产品需求不断提高,碎钛料包括钛屑、铸锭头/尾、边丝、热轧废料、板材切边等显著增多。据统计^[6],钛合金产品全流程生产过程中(从海绵钛到合格钛产品)材料损失率约为 40% ~ 60%,这对制造成本及资源利用造成极大浪费。同时,相关数据显示^[6],碎钛料占比提高 1% 可使铸锭熔炼成本降低 0.7% ~ 0.9%;当碎钛料占比提高至 30% 时,铸锭熔炼成本可降低 21% ~ 27%。因此,通过碎钛料熔炼回收再利用降低钛合金产品开发成本的方式备受研究人员关注。美国自 1993 年以来在碎钛料回收研究方面取得了显著成果,如 Oremet 公司每年约采用 800 万磅钛屑用于生产喷气发动机零部件;Alrco 公司采用电子束炉将净化后的碎钛料成功加工成强塑性良好的钛合金^[6-8]。韩国工业技术研究所(KITECH)针对钛加工过程中产生的碎钛料,开发出电磁感应熔炼装置和氢等离子体回收碎钛料新工艺和设备,该技术 2013 年 12 月转让给 Hansco^[9]。ECO 钛公司在克莱蒙-费朗(法国)建立了欧洲第一个航空航天飞机钛回收工厂,用于生产航空航天级钛合金产品^[10]。国内宝钛集团早在 20 世纪 60 年代末便开始了碎钛料回收的研究,并形成了一条年产 1 000 t 的碎钛回收生产线^[6, 11]。西部钛业采用真空自耗熔炼技术也成功实现了碎钛料(铸锭底部、冒头等)的有效利用,制备出符合 ASTM B348 和 AMS4928R 标准的铸锭^[12]。2020 年,中国船舶重工集团公司第七二五研究所研究了 3 600 kW 大功率 ALD 电子束冷床炉 TC4 碎钛料回收工艺,成功制备出成分满足 GB/T3620.1-2016 标准要求的 TC4 合金铸锭^[5]。

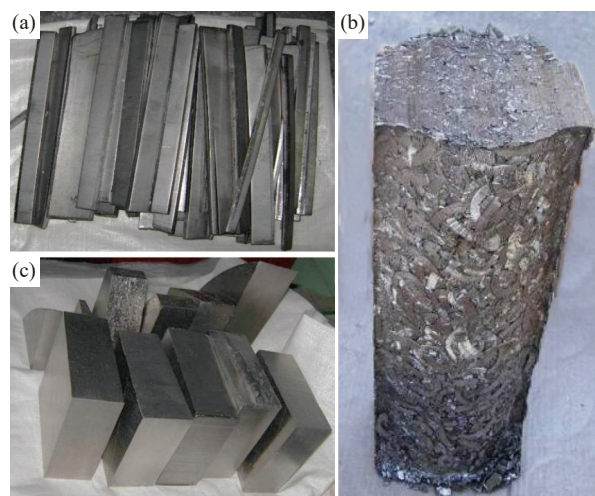
值得注意的是,虽然国内外重点企业在钛材回收及利用方面取得了显著成果,但关于不同碎钛料

对微观组织与力学性能影响的研究鲜有报道。因此,笔者选择了三种典型碎钛料,即钛板切边、钛屑、钛坯切头用于制备 TC4 合金铸锭,并将其与采用高纯原料制备的铸锭进行比较,从成分、微观组织、硬度等方面分析了离心铸造技术对不同碎钛料的适用性。

1 试验方法

1.1 铸锭制备

以 TC4 合金为试验合金,利用实验室 20 kg 真空水冷铜坩埚感应凝壳炉(ISM)制备所需铸锭。其中,选择四类原料进行对比试验和验证:常用原料(0 级海绵钛、纯 Al、Al-47.5%V 合金)、TA2 板材切边余料(图 1a)、TA2 车屑(图 1b)及 TA2 钛坯切头(图 1c),详细配料如表 1 所示、不同碎钛料的成分如表 2 所示。其中,为了弥补 Al 元素的挥发量,每炉次均额外增加 1% 的 Al。此外,所有碎钛料均需经酒精清洗,且车屑需经 200 t 压力机压制成块。熔炼过程:将原料按照“下紧上松”的原则置于水冷铜坩埚内;抽真空,保证熔炼过程真空度始终低于 10⁰ Pa;完全熔化后,浇注温度为 1 700 °C±10 °C,然后倾转坩埚,将金属熔液浇注到石墨铸型中(预热温度为 300 ~ 350 °C,离心转速为 130 r/min),冷却后可获得重量约为 15 kg 的铸锭。采用上述四种原料制备的 TC4 合金分别命名为 1[#]、2[#]、3[#]、4[#]。



(a) TA2 钛合金板材切边余料; (b) TA2 钛合金车削屑压制成块体;
(c) TA2 钛坯切头

图 1 钛碎料的宏观形貌

Fig. 1 Macrography of raw materials for casting

1.2 化学成分检测

采用 TCH600 型 N、H、O 检测仪, 对 TC4 合金铸件中 N、H、O 气体元素进行检测; 采用 EL-TRACS 2000 型碳硫检测仪对铸件中 C 含量进行检

测; 采用 ICP-OES 检测仪对铸件主要合金元素进行检测。试样均为重量小于 30 mg 的 $\varnothing 4\text{ mm}\times 10\text{ mm}$ 圆片, 经打磨后进行超声清洗。为保证检测结果准确性, 每个铸锭至少选取 3 个位置进行取样检测。

表 1 冶炼原料添加量
Table 1 Additions of raw materials

合金	海绵钛	纯Al	Al-47.5%V	TA2板材切边	TA2车削屑	TA2钛坯切头
1 [#]	13.50	0.34	1.26			
2 [#]		0.34	1.26	13.51		
3 [#]		0.34	1.26		13.51	
4 [#]		0.34	1.26			13.51

表 2 不同碎钛料的成分
Table 2 Compositions of different scrap titanium

原料	Ti	N	O	H
高纯原料	99.907 0	0.028 0	0.062 0	0.003 0
TA2板材切边	99.919 0	0.019 0	0.059 0	0.003 0
TA2车削屑	99.910 0	0.023 0	0.065 0	0.002 0
TA2钛坯切头	99.907 0	0.028 0	0.062 0	0.003 0

1.3 热处理

为了进一步改善铸锭的力学性能(以 4[#]为例), 基于 TC4 合金的 β 相转变温度(1 000 $^{\circ}\text{C}$ ^[13])设计了不同热处理工艺对其微观组织进行调控, 具体热处理工艺如下: 真空退火处理(800 $^{\circ}\text{C}$ 保温 1 h, 炉冷至室温)、真空气淬工艺 I 处理(660 $^{\circ}\text{C}$ 保温 1 h, 氩气淬火)及真空气淬工艺 II 处理(980 $^{\circ}\text{C}$ 保温 1 h, 氩气淬火)。

1.4 微观组织及硬度测试

从铸锭上切取 10 mm $\times$ 10 mm $\times$ 6 mm 的组织观察样, 并将其依次在 60[#]、240[#]、400[#]、1 000[#]、2 000[#] 的 SiC 砂纸上进行打磨去除反应层和磨光; 采用金刚石抛光膏进行机械抛光, 选用经典 Kroll 试剂(3% HNO_3 +5% HF +92% H_2O , vol%)腐蚀待观察面; 采用 Olympus GX71 光学显微镜(Optical Microscopy, OM)对 TC4 合金铸锭微观组织试样进行观察。

采用 HRS-150D 型洛氏硬度仪检测 TC4 合金铸锭硬度, 试验压力为 5 kg、压头选择 HV5; 分析不同碎钛料熔铸 TC4 对获得的合金铸锭硬度的影响。沿铸锭高度方向从上至下等间距切取 5 个 10 mm $\times$ 10 mm $\times$ 10 mm 的试样, 分别标记为 HRC1、HRC2、HRC3、HRC4、HRC5; 对试样进行打磨去除反应层并抛光, 满足硬度测试表面无加工硬化等质量要求。为保证试验结果准确及可验证, 每个位置均切取 2 个平行试样, 剔除偏差较大情况, 以算术平均值作为测试结果。

2 结果与讨论

2.1 铸锭成分分析

碎钛料需要经过处理完全去除热影响层, 因而采用碎钛料制备钛合金铸件的技术难度远高于采用海绵钛及相关合金生产钛合金铸件, 碎钛料的质量, 尤其是 N、H、O 等气体元素的含量、真空熔炼状况及关键浇注成形参数均会影响产品的最终质量。根据成分分析结果(表 3)可知, 1[#]中的 Al 元素含量略高于 2[#]、3[#]和 4[#]。分析认为, 除了受原始材料中 Al 元素含量影响外, 合金冶炼过程 Al 元素的挥发是造成 2[#]、3[#]和 4[#]中 Al 含量较低的关键因素; 2[#]、3[#]和 4[#]经历了两次冶炼或高温变形, Al 元素挥发程度必然大于 1[#]。相似地, 负鹏飞等^[12]在研究碎钛对 TC4 合金铸锭成分的影响时发现, 长时间熔炼会导致 Al 元素大量挥发。此外, 4[#]中 V 元素的含量明显高于 1[#]、2[#]和 3[#], 甚至高于 GB/T6614-2014 要求上限, 这可能与熔炼工艺有关。研究证实^[14-15], TC4 合金中 V 元素含量与熔炼电流和熔炼时间密切相关: 随着熔炼电流增加, V 元素含量先降低后增加; 随着熔炼时间延长, V 元素含量逐渐降低。受碎钛料规格影响, 块状钛坯切头最难完全熔化, 因此制备过程设计的熔炼电流需高于其他规格原料; 同时, 这也使熔炼时间略有缩短。值得注意的是, 四个铸锭中 [N]、[O]、[H] 等气体元素的含量均符合 GB/T6614-2014 要求, 这说明离心铸造工艺对碎钛料具有较好的适用性。

表 3 不同碎钛料制备的 TC4 合金铸锭成分
Table 3 Compositions of TC4 alloy ingots prepared from different scrap titanium

%

合金	原料	Al	V	N	O	H
1 [#]	高纯原料	6.05	4.34	0.011	0.063	0.011
2 [#]	TA2板材切边	5.59	4.39	0.043	0.071	0.002
3 [#]	TA2车削屑	5.61	4.56	0.007	0.075	0.003
4 [#]	TA2钛坯切头	5.66	4.94	0.013	0.076	0.003
GB/T6614-2014		5.5 ~ 6.5	3.5 ~ 4.5	≤0.05	≤0.20	≤0.015

2.2 铸态组织与力学性能

2.2.1 铸态组织

图 2 为不同碎钛料制备的 TC4 合金铸锭的微观组织。如图 2(a) 所示, 1[#] 呈现魏氏组织特征, 由晶界 α 相和 α/β 片层集束组成, 原始 β 晶界清晰可见。其中, α/β 集束在初始 β 晶粒内部表现出不同的生长方向。分析认为, 在 $\beta \rightarrow \alpha$ 相变过程中, 为了尽可能降低相变界面能和弹性应变能, α 相的 (0001) 面倾向于和 β 相的 (110) 面平行、 α 相的 $\langle 11-20 \rangle$ 方向倾向于和 β 相的 $\langle 1-11 \rangle$ 方向平行, 从而满足 Burgers 取向关系 (BOR)^[16-20]。基于最低能量原则, 晶界 α 相和 α 片层在析出/长大过程中均倾向于和原始 β 晶粒遵从 BOR。理论上, $\beta \rightarrow \alpha$ 相变过程有 12 种变体^[21], 所以 α/β 片层集束可以沿着不同的方向长大。如图 2(b) 所示, 2[#] 中网篮组织区域明显增多, 并且可观察到少量等轴 α 相存在, 这意味着不同碎钛料会对铸态组织特征产生较大影响。如图 2(c) (d) 所示, 虽然 3[#] 和 4[#] 也表现出典型的魏氏组织形貌特征, 但 α/β 片层集束的宽度明显增大, 并且部分区域呈现出网篮组织特征。值得注意的是, 在 4[#] 中还观察到明显的异常区域 (由大量 α 相和少量絮状 β 相组成), 如图 2(d) 中白色线框所示。这表明不同碎钛料会对合金凝固过程产生重要影响, 从而使得铸态组织特征存在明显差异。分析认为, 异常区域的形成与 Ti 或 Al 元素偏析密切相关。Al 作为一种 α 相稳定元素, 其富集可以有效提高 $\alpha \leftrightarrow \beta$ 转变温度, 从而使得 $\beta \rightarrow \alpha$ 转变程度提高。当含量低于 7% 时, Al 元素可以有效发挥固溶强化作用, 提高钛合金的硬度; 当含量高于 7% 时, 容易形成脆性 Ti_3Al 相。显然, 图 2(d) 中异常区域未观察到明显 Ti_3Al 相析出。因此, 认为 Al 元素偏析对异常区域形成的促进作用相对较低。相应地, Ti 元素偏析对异常区域形成的促进作用占据主导地位。研究证实^[22-23], Ti 元素富集属于软偏析, 即偏析区域的硬度低于正常区域。

2.2.2 铸态硬度分析

硬度取样检测 (HRC) 结果见表 4, 可以看到四个铸锭的硬度平均情况为 $1^{\#} > 3^{\#} > 4^{\#} > 2^{\#}$ 。研究证实^[24-26], 本研究中 N、H、O 等元素的含量均不能满足金属间化合物形成下限。因此, 这三种元素均以间隙元素的形式存在于 TC4 合金中, 诱使晶格发生畸变, 促使位错运动阻力增大, 提高铸件硬度和强度。进一步, N 作为强 α 相稳定元素常以间隙固溶体的形式存在, 能够有效提高 $\alpha \leftrightarrow \beta$ 转变温度, 从而使钛合金强度提高但塑性降低^[27-28]。H 元素是一种 β 相稳定元素, 能够导致合金塑韧性急剧恶化, 特别是其含量过饱和时极易诱发氢脆现象。O 元素也是一种 α 相稳定元素, 通常以间隙固溶体的形式存在于八面体间隙中, 可以诱发晶格畸变并阻碍位错运动, 从而有效提高合金的硬度和强度。需要说明的是, N 元素的强化作用最为强烈, 其含量每增加 0.1%, 强度提高 245.2 MPa, 塑性随之降低 5% ~ 10%^[29]。刘等^[24] 系统分析了 N、H、O 元素含量对 TC4 合金力学性能的影响规律, 发现 H 含量低于 0.015 5% 时, 合金强度与其含量正相关; N 元素含量由 0.008% 提高至 0.072% 时, 合金强度持续增大; O 元素含量由 0.072% 提高至 0.35% 时, 合金强度也呈现出单调递增的趋势。因此, 结合成分分析结果 (表 3), N 元素对硬度的强化贡献为 $2^{\#} > 4^{\#} > 1^{\#} > 3^{\#}$ 、O 元素对硬度的强化贡献为 $3^{\#} > 2^{\#} > 1^{\#} > 4^{\#}$ 、H 元素对硬度的强化贡献为 $1^{\#} > 3^{\#} > 4^{\#} > 2^{\#}$ 。为了更直观地评价 N、O、H 的强化贡献, 引入氧当量综合考虑间隙元素的含量^[25], 如式 (1) 所示, 计算可知, 1[#]、2[#]、3[#] 和 4[#] 的氧当量分别为 0.085%、0.157%、0.089% 和 0.102%, 这充分表明间隙元素对硬度的强化贡献依次为 $2^{\#} > 4^{\#} > 3^{\#} > 1^{\#}$ 。显然, 该结果与合金实际硬度截然不同, 这意味着合金硬度还受到其他因素影响。

$$O_{\text{eq}} = w[\text{O}] + \frac{3}{4}w[\text{C}] + 2w[\text{N}] \quad (1)$$

从微观组织角度分析,钛合金的硬度与位错有效滑移距离密切相关:对取向不同的 α/β 集束而言,位错在单一集束内部的运动几乎不受阻碍,但倾向于在集束界面处产生堆积。因此,魏氏组织中的 α/β 集束宽度对力学性能具有决定性作用。由图2可知,1[#]中 α/β 集束的宽度小于2[#]、3[#]和4[#],这可以有效提高合金的硬度。MA等^[30]通过探究微观组织对钛基复合材料力学性能的影响,发现 α/β 集束宽度的减小可以有效提高合金强度。同时,1[#]的组

织均匀性明显高于2[#]、3[#]和4[#],也是促使合金硬度提高的关键因素,已在钢、WC-Co 硬质合金中得到有效证实^[31-32]。因此,认为研究中 N、H、O 等间隙元素含量对合金硬度的作用程度低于微观组织特征,且较小的 α/β 集束宽度及较高的组织均匀性使得1[#]的硬度处于较高水平。此外,四个铸锭中不同位置的最大硬度(HRC)差值仅为5.5(3[#]),这从侧面反映了TC4合金铸锭具有相对良好的组织均匀性。

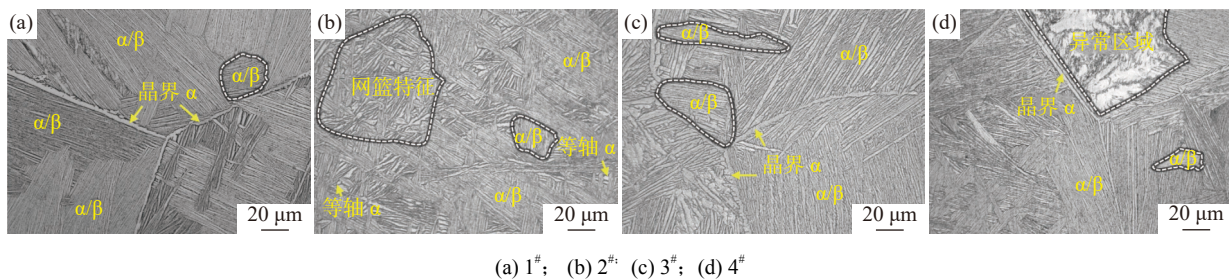


图2 不同碎钛料会对 TC4 合金微观组织的影响

Fig. 2 Effect of scrap titanium on the microstructure of TC4 alloy

表4 不同碎钛料制备的 TC4 合金硬度取样检测结果
Table 4 Hardness of TC4 alloy prepared from different scrap titanium

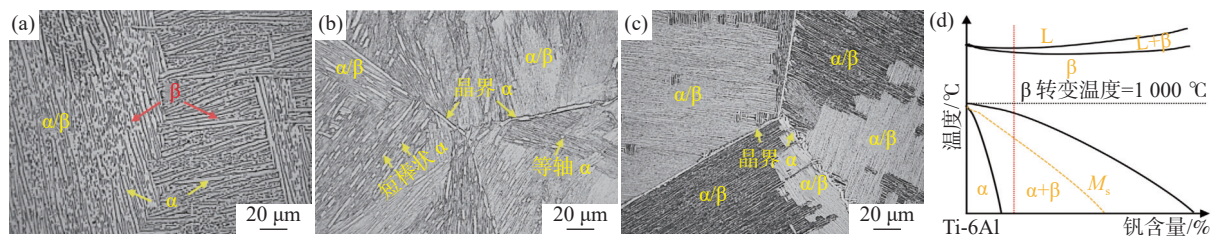
合金	HRC1	HRC2	HRC3	HRC4	HRC5	平均值
1 [#]	37.5	35.0	36.5	36.0	37.6	36.5
2 [#]	29.7	29.6	31.8	29.2	31.8	30.4
3 [#]	29.4	34.0	34.9	33.2	34.6	33.2
4 [#]	29.3	33.1	32.8	31.6	31.4	31.6
GB/T6614-2014	≤39.3					

2.3 热处理对微观组织与力学性能的影响

2.3.1 热处理态微观组织

由于4[#]微观组织中存在明显异常区域,所以选择该合金作为热处理对象以确定适宜的热处理工艺能否使这些异常区域消失,从而进一步验证碎钛料的适用性。图3为热处理后4[#]合金的微观组织。与图2(d)相比,热处理后4[#]合金的微观组织均匀化程

度显著改善,异常组织区域完全消失。真空等温退火后(图3a)微观组织无明显变化,仍然呈现出魏氏组织特征,但 α 板条宽度及 α/β 片层集束尺寸明显增大;此时,大量 β 相呈断续点状或线状分布,这表明冷却过程 $\beta \rightarrow \alpha$ 相转变未能充分进行。真空气淬工艺I处理后(图3b), α 片层显著细化,断续的晶界 α 相清晰可见;同时,可观察到一定量小长径比等轴状或棒状 α 相存在。结合TC4合金相图(图3d)^[13],该热处理温度明显远离 β 相转变温度,所以平衡状态下 α 相含量应大于 β 相,即冷却过程伴随着较大程度 $\beta \rightarrow \alpha$ 相转变。然而,由于冷却速率较高, α 相难以充分长大,所以 α 相呈等轴状或棒状断续分布。随着热处理温度提高至近 β 相转变温度,即真空气淬工艺II处理后(图3c), α 片层宽度略有提高,晶界 α 相连续分布。



(a) 真空等温退火; (b) 真空气淬工艺 I 处理; (c) 真空气淬工艺 II 处理; (d) TC4 合金相图^[13]

图3 热处理态4[#]合金的微观组织及 TC4 合金的相图

Fig. 3 Microstructure of 4[#] alloy and the phase diagram of TC4 alloy

2.3.2 热处理态硬度分析

表5为热处理态4[#]合金的硬度分析结果。可

以看出,真空等温退火后合金的硬度值明显降低。一方面, α 板条粗化意味着 α 相的含量提高,这有利

于合金硬度提高。ZHENG等^[33]研究证实,轧态钛合金中 α 相的硬度值(HV)为458,而 β 转变区域的硬度值(HV)为396。相似地,WU等^[19]在探究热处理对高温钛合金力学性能的影响规律时也指出 α 相的硬度高于 β 相。另一方面,MA等^[30]基于Hall-Petch关系指出,魏氏组织中 α 板条粗化也会导致位错有效滑移距离增大,从而造成合金强度或硬度降低。因此,认为真空等温退火后 α 板条粗化诱发的不利影响大于 α 相含量提高产生的有利作用,从而导致合金硬度降低。同理,真空气淬后, α 板条细化使得位错有效滑移距离缩短,从而促使合金硬度提高。其中,由于真空气淬工艺Ⅰ处理后的试样中 α 相含量高于真空气淬工艺Ⅱ处理后的试样,所以前者硬度略高于后者。

表5 热处理态4[#]合金的硬度
Table 5 Hardness of heat-treated 4[#] alloy

合金	HRC1	HRC2	HRC3	HRC4	HRC5	平均值
真空退火	28.4	28.4	24.6	22.9	27.3	26.3
真空气淬工艺Ⅰ	31.2	30.0	33.6	35.1	32.5	32.5
真空气淬工艺Ⅱ	32.8	32.8	27.0	32.0	31.2	31.2

综上所述,真空水冷铜坩埚感应熔炼浇注结合离心铸造工艺,其独特的设备和工艺优势可以较好地适用于不同碎钛料,从而制备出化学成分与力学性能均能满足国标要求的钛合金铸件。这不仅能够降低生产成本、提高钛材的利用率,还有利于解决碎钛料资源量大、综合利用效率和效益低的问题,符合绿色制造要求。值得注意的是,采用合理的热

处理工艺可以弱化甚至消除碎钛料对微观组织的不利影响,有效调控合金的微观组织均匀性,进一步改善其力学性能。

3 结论

1)四类铸锭中[N]、[O]、[H]等元素含量均符合GB/T6614-2014要求,证实了离心铸造技术对碎钛料具有较好的适用性。

2)不同热加工过程产生的碎钛料会对TC4合金的凝固过程造成不同程度的影响,从而使得微观组织特征存在明显差异:1[#]表现出魏氏组织特征,由晶界 α 相与 α/β 片层集束组成;虽然3[#]和4[#]也呈现出魏氏组织形貌,但 α/β 片层集束的宽度明显增大且部分区域可观察到网篮组织形貌;2[#]中网篮组织区域明显增多,并可观察到少量等轴 α 相存在。

3)四个铸锭的硬度均值分别为36.5、30.4、33.2和31.6,即1[#]>3[#]>4[#]>2[#],均满足GB/T6614-2014要求。其中,N、H、O等元素含量对合金硬度的作用程度低于微观组织特征,较小的 α/β 集束宽度及较高的组织均匀性使得1[#]的硬度高于其他原料制备的合金。

4)热处理后,4[#]合金的微观组织均匀化程度显著改善,异常组织区域完全消失。真空气淬处理后,合金硬度提高:真空气淬工艺Ⅰ处理后试样的硬度值(HRC)最大(32.5),这主要是由于真空气淬工艺Ⅰ处理后 α 相含量有所提高,且 α 板条细化使得位错有效滑移距离缩短。

参考文献

- [1] HE T Z, CHEN Y Y. Influence of mold design on shrinkage porosity of Ti - 6Al - 4V alloy ingots[J]. Metals, 2022, 12: 2122.
- [2] CUI C X, HU B M, ZHAO L, *et al.* Ti-based alloy production technology, market prospects and industry development[J]. Materials & Design, 2011, 32(3): 1684-1691.
- [3] HOU Z Q, LI B H, FENG G W, *et al.* Development and application of Ti-based alloy casting technologies in the field of aerospace[J]. Aerospace Shanghai (Chinese & English), 2022, 39(1): 1-14.
- [4] FENG Q Y, TONG X W, WANG J, *et al.* Status quo and development tendency on the research of low cost titanium alloy[J]. Materials Reports, 2017, 31: 128-134.
(冯秋元, 佟学文, 王俭, 等. 低成本钛合金研究现状与发展趋势[J]. 材料导报, 2017, 31: 128-134.)
- [5] LI B B, PEI T, ZHANG Q, *et al.* Research on TC4 residual titanium recycling technology with the electron beam cold hearth melting with the power of 3600 kW[J]. Development and Application of Materials, 2020, 35: 48-52, 59.
(李渤渤, 裴腾, 张强, 等. 3600 kW 大功率 ALD 电子束冷床炉 TC4 碎钛回收工艺研究[J]. 材料开发与应用, 2020, 35: 48-52, 59.)
- [6] HUANG D Y. Study on thermal deformation behavior and microstructure of TA1 prepared by EB furnace smelting residual titanium[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2021.
(黄东亚. EB 炉熔炼碎钛制备的 TA1 热变形行为及组织研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2021.)

- [7] YANG Y C. Ways of reducing the cost for titanium materials[J]. Aerospace Materials & Technology, 2004, 34: 5-7.
(杨遇春. 钛材降低成本的途径[J]. 宇航材料工艺, 2004, 34: 5-7.)
- [8] LI J, WU Y J, FROES F H. New cost Effective titanium powders footnote[J]. Materials Technology, 2002, 17(3): 143-147.
- [9] GUO W. South Korea develops residual titanium recovery technology[J]. Titanium Industry Progress, 2014, 1: 5.
(郭薇. 韩国开发出碎钛回收技术[J]. 钛工业进展, 2014, 1: 5.)
- [10] ZHANG T. The establishment of a titanium alloy recycling plant in Europe reduces dependence on imported titanium alloys[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2016, 37(5): 79.
(张涛. 欧洲建立钛合金回收厂减少对进口钛合金的依赖[J]. 钢铁钒钛, 2016, 37(5): 79.)
- [11] HUANG Y G. The actuality of callback and reutilization of titanium and its alloy wastes in China[J]. Titanium Industry Progress, 2007, 24: 1-3.
(黄永光. 我国钛废料回收利用现状[J]. 钛工业进展, 2007, 24: 1-3)
- [12] YUN P F, LIAO Q, WU H, *et al.* Chemical constituents of residual material recovered ingot TC4[J]. Mechanical Engineering & Automation, 2015, 3: 128-129, 131.
(负鹏飞, 廖强, 吴华, 等. 碎钛回收 TC4 铸锭成分研究[J]. 机械工程与自动化, 2015, 3: 128-129, 131.)
- [13] ZHANG S Y. Investigation of solidification behavior and microstructure evolution in ZTC4 alloys[D]. Xi'an: Northwestern Polytechnical University, 2016.
(张守银. ZTC4 钛合金凝固行为及组织演化研究[D]. 西安: 西北工业大学, 2016.)
- [14] LIU L, KANG D D, WANG G J. Effect of melting process parameters on principal component uniformity of Ti6Al4V-0.15B titanium alloy[J]. World Nonferrous Metals, 2021, 22: 147-149.
(刘丽, 康丹丹, 王高见. 熔炼工艺参数对 Ti6Al4V-0.15B 钛合金主成分均匀性的影响研究[J]. 世界有色金属, 2021, 22: 147-149.)
- [15] WANG G J, LIU L, KANG D D. Effect of melting parameters on chemical composition of Ti6Al4V-0.15B titanium alloy[J]. Nonferrous Metals Processing, 2022, 51(5): 30-33.
(王高见, 刘丽, 康丹丹. 熔炼工艺参数对 Ti6Al4V-0.15B 钛合金化学成分的影响研究[J]. 有色金属加工, 2022, 51(5): 30-33.)
- [16] CABIBBO M, ZHEREBTSOV S, MIRONOV S, *et al.* Loss of coherency and interphase α/β angular deviation from the Burgers orientation relationship in a Ti-6Al-4V alloy compressed at 800 °C[J]. Journal of Materials Science, 2012, 48(3): 1100-1110.
- [17] YANG J H. Research on deformation behavior and microstructure and mechanical properties of (TiB+TiC+Y₂O₃)/ α -Ti composites[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2020.
(杨建辉. (TiB+TiC+Y₂O₃)/ α -Ti 复合材料变形行为及组织性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2020.)
- [18] SU Y, KONG F T, YOU F H, *et al.* The high-temperature deformation behavior of a novel near- α titanium alloy and hot-forging based on the processing map[J]. Vacuum, 2020, 173: 109135.
- [19] WU J X, CHEN Y Y, DU Z M, *et al.* Enhancing the elevated temperature strength of titanium matrix composites through a novel ($\alpha + \beta$) TRIPLEX heat treatment[J]. Materials Science & Engineering A, 2024, 890: 145884.
- [20] BHATTACHARYYA D, VISWANATHAN G B, Denkenberger R, *et al.* The role of crystallographic and geometrical relationships between α and β phases in an α/β titanium alloy[J]. Acta Materialia, 2003, 51: 4679-4691.
- [21] BOHEMEN S M C V, KAMP A, PETROV R H, *et al.* Nucleation and variant selection of secondary α plates in a β Ti alloy[J]. Acta Materialia, 2008, 56: 5907-5914.
- [22] LU K K, LI M N, ZHOU L P, *et al.* Study on bright speck of low power microstructure of TC4 titanium alloy bars[J]. Hot Working Technology, 2019, 48: 96-98.
(卢凯凯, 李敏娜, 周立鹏, 等. TC4 钛合金棒材低倍组织亮斑分析[J]. 热加工工艺, 2019, 48: 96-98.)
- [23] ZHANG J, WEN N, LIAO Q. Defect analysis of TC4 titanium alloy bar[J]. Special Steel Technology, 2014, 20: 15-18.
(张杰, 文宁, 廖强. TC4 钛合金棒材缺陷分析[J]. 特钢技术, 2014, 20: 15-18.)
- [24] LIU H Y. The effect of interstitial elements (H, N, O) on the microstructure and mechanical properties of the casting titanium alloy[D]. Beijing: China Academy of Machinery Science and Technology Group, 2008.
(刘宏宇. 间隙元素 (H、N、O) 对铸造钛合金组织和力学性能的影响[D]. 北京: 机械科学研究总院, 2008.)
- [25] FAN C L. On the effect of microstructure and interstitial element on the plasticity and toughness of near α titanium alloy at cryogenic temperature[D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2004.
(范承亮. 显微组织和间隙元素对近 α 钛合金低温塑韧性的影响[D]. 西安: 西安建筑大学, 2004.)

- storage cathode with the potential of outperforming Li cathodes[J]. Nano Letters, 2014, 14(4): 2175-2180.
- [14] WANG Y, ZHANG X, HE W, *et al.* A review for the synthesis methods of lithium vanadium phosphate cathode materials[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2017, 28(24): 18269-18295.
- [15] WANG K, YAO Z C, MA B Z, *et al.* Current status and research progress of vanadium deposition process[J]. Hebei Metallurgy, 2023(10): 1-7.
(王宽, 姚志超, 马保中, 等. 沉钒工艺现状和研究进展[J]. 河北冶金, 2023(10): 1-7.)
- [16] LIM S J, HAN D W, NAM D H, *et al.* Structural enhancement of $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ composite cathode materials by pillar ion doping for high power and long cycle life sodium-ion batteries[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2(46): 19623-19632.
- [17] WANG M Y, GUO J Z, WANG Z W, *et al.* Isostructural and multivalent anion substitution toward improved phosphate cathode materials for sodium-ion batteries[J]. Small, 2020, 16(16): e1907645.
- [18] SHEN W, LI H, GUO Z, *et al.* Improvement on high-rate performance of Mn-doped $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ as cathode materials for sodium ion batteries[J]. RSC Advances, 2016, 6(75): 71581-71588.
- [19] ZHU Y L. Preparation and modification of sodium vanadium phosphate positive electrode material for sodium ion batteries[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2020.
(朱昱龙. 钠离子电池磷酸钛钒钠正极材料的制备及改性研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2020.)
- [20] ZHANG B W. Preparation and sodium storage properties of $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ as positive electrode material for sodium ion batteries[D]. Tangshan: North China University of Science and Technology, 2021.
(张博文. 钠离子电池正极材料 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 的制备及储钠性能研究[D]. 唐山: 华北理工大学, 2021.)
- [21] YAN W X, WANG X J, HAN Y, *et al.* Green large-scale preparation of $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ with good rate capability and long cycling lifespan for sodium-ion batteries[J]. ACS Sustainable Chem. Eng, 2024, 12(6): 2394-2403.

编辑 张维娜

(上接第 45 页)

- [26] AHMAD M A, JABIR M, JOHARI N, *et al.* The effect of impurities elements on titanium alloy (Ti-6Al-4V) MIM sintered part properties[J]. Aip Conference Proceedings, 2017, 1901: 040007.
- [27] OMIDBAKHSH F, EBRAHIMI A R, MOUSAVI S H, *et al.* Effect of oxygen boost diffusion treatment on fatigue behavior of Ti-4Al-2V alloy[J]. Surface & Coating Technology, 2011, 205(8-9): 2954-2963.
- [28] SENEMMAR A, CHRIST H J. Effect of hydrogen on the mechanical properties of the β titanium alloy Timetal[®] 21S[J]. International Journal of Materials Research, 2002, 93: 614-919.
- [29] CHU C L, WU S K. Ion nitriding of titanium aluminides with 25-53 at. % Al: nitriding parameters and microstructure characterization[J]. Surface & Coatings Technology, 1996, 78: 211-218.
- [30] MA F C, ZHOU J J, LIU P, *et al.* Strengthening effects of TiC particles and microstructure refinement in in situ TiC-reinforced Ti matrix composites[J]. Materials Characterization, 2017, 127: 27-34.
- [31] LU J H, MIN Y A, YUE J J, *et al.* Uniformity of properties and cracking mechanism of large-scale aluminum alloy casting die[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2019, 40: 62-69.
(陆佳晖, 闵永安, 岳加佳, 等. 大型铝合金压铸模的性能均匀性与开裂机理[J]. 材料热处理学报, 2019, 40: 62-69.)
- [32] LIU X M, SONG X Y, WANG K, *et al.* Inhomogeneous distribution of grain size and hardness of large size cemented carbides bulks prepared by SPS[J]. Chinese Journal of Stereology and Image Analysis, 2011, 16: 137-140.
(刘雪梅, 宋晓艳, 王凯, 等. SPS 制备的大尺寸 WC-Co 硬质合金试样晶粒尺寸与硬度的不均匀性研究[J]. 中国体视学与图像分析, 2011, 16: 137-140.)
- [33] ZHENG Z Z, KONG F T, WANG X P, *et al.* Microstructure evolution, mechanical properties and strengthening mechanism of titanium matrix composite sheets[J]. Materials Science & Engineering A, 2022, 860: 144256.

编辑 张维娜