

高温钛合金高密度夹杂原因分析及预防措施

韩彤^{1,2} 侯林涛^{1,2} 刘娣^{1,2} 白钰^{1,2} 张利军^{1,2}

(1 西安超晶科技股份有限公司, 西安 710299)

(2 陕西省先进金属结构材料精确热成形重点实验室, 西安 710299)

文 摘 采用X射线透射成像仪、光学显微镜和能谱分析等手段对热处理后高温钛合金锻件中的缺陷进行研究,显微组织照片显示,热处理后高温钛合金正常组织为初生 α 相含量约15%的双态组织,过渡区域组织为粗大的魏氏组织, β 相含量高,晶界和晶内析出针状 α ,与正常组织差异大。夹杂位置存在与基体有明显区别的不熔块。能谱分析显示,不熔块为以Ta元素为主的高密度夹杂。高密度夹杂形成主要原因:配料时高熔点元素以纯金属粉末的形式配入,并以人工手动布料的方式加入电极块,压制电极块时纯金属粉末由于布料不均匀发生团聚,使高熔点金属粉“粒度”增大,化料时直流电弧来不及将“大粒度”的金属粉全部熔化,团聚的金属粉就掉入熔池,随后进入凝固的铸锭中成为高密度夹杂。可以通过改变布料方式或选用含难熔金属组元的中间合金来进行改善。采用混料方式添加难熔金属元素后,锻件中未发现高密度夹杂。

关键词 高温钛合金,难熔金属元素,高密度夹杂,显微组织

中图分类号: TG146.2+3

DOI:10.12044/j.issn.1007-2330.2023.01.014

Cause Analysis and Preventive Measures of High Density Inclusions in High Temperature Titanium Alloy

HAN Tong^{1,2} HOU Lintao^{1,2} LIU Di^{1,2} BAI Yu^{1,2} ZHANG Lijun^{1,2}

(1 Xi'an Super Crystal Technology Co., Ltd, Xi'an 710299)

(2 Shaanxi Key Laboratory of Advanced Metal Structural Materials Precision Thermoforming, Xi'an 710299)

Abstract The high density inclusions (HDI) in high temperature titanium alloy were studied by means of X-ray test, OM and EDS. The microstructure photos show that the normal microstructure of high temperature titanium alloy is duplex microstructure with α phase content of about 15% after heat treatment, the structure around the inclusion is different from the normal structure. It is widmanstatten structure, high content of β phase, acicular α phase precipitates at grain boundary and in crystal of β phase. The inclusion is obviously different from the matrix, the EDS results shows that the HDI are Ta inclusions. The main reason for the formation of HDI: when batching, high melting point element are mixed in the form of pure element powder and added to the electrode block by manual distribution. It leads to the agglomeration and increases the size of high melting point metal powder. During material melting, the DC arc are can not melt all the powder with large size, the agglomerated powder falls into the molten pool and then enters the solidified ingot to become HDI. It can be improved by changing the distribution mode or selecting multi-component alloy. HDI are not found in the forgings after adding refractory metals by mixing method.

Key words High temperature titanium alloy, Refractory metal element, HDI, Microstructure

0 引言

随着我国航空航天技术的发展,我们对材料在苛刻环境中的使用提出更高要求^[1-2]。航天运载器结构系统由于需要在高应力、超高温、超低温、强腐蚀等极端条件下工作,对结构系统减重以及材料本身综合性能提出高要求^[3];航空发动机中的零部件处

于高温、高压、高转速的极端环境中,因而要求材料具有耐高温、质量轻及抗蠕变能力强等特点^[4]。高温钛合金以耐高温、低密度、高比强度等优点成为航空航天领域的热门材料,毫无疑问研究高温钛合金对我国航空航天事业的发展十分重要^[5-8]。

我国高温钛合金从20世纪80年代末开始进行自

收稿日期:2022-06-12

第一作者简介:韩彤,1993年出生,硕士,工程师,主要从事钛合金制备的研究工作。E-mail:ht19930712@163.com

主研制,先后在中科院金属所、宝钛集团、北京航空材料研究院以及西北有色金属研究院的自主研制下,设计开发了一系列高温钛合金,目前常见的几种高温钛合金有Ti55、Ti55A、Ti60、Ti600、Ti65^[9-10]。通过对高温钛合金成分研究发现,其成分组元较多,且含有多个难熔金属元素,如Nb、Mo、Ta、W^[11]。而现在生产钛及钛合金铸锭的基本方法仍然是真空自耗电弧熔炼,在铸锭熔炼过程中阴极温度约1775℃,弧柱区温度为4700℃,熔池温度约为1850℃,对于熔点远高于钛的难熔金属元素,如果尺寸过大就会存在不能完全熔化,进入凝固铸锭的风险^[12]。目前,学者对于高温钛合金的研究大都致力于高温钛合金组织与性能的规律研究^[13-15],很少有文献就高温钛合金生产过程中出现的问题进行研究,而高温钛合金若进入工程化应用,相关的基础研究是十分必要的。

高密度夹杂缺陷一般是熔炼前或者熔炼过程中引入的,无法通过后续的锻造以及热处理等手段进行消除,且在产品中分布的位置是不固定的,由于高密度夹杂一般与基体之间存在较大差异,变形加工时,夹杂与基体之间会产生微裂纹,对钛合金产品质量与性能的影响是十分严重的^[16-17]。

本文对生产中遇到的高温钛合金高密度夹杂的形成原因进行研究并制定相应的预防措施,拟为后续高温钛合金的实际生产提供借鉴与经验。

1 实验

1.1 材料

材料为某高温钛合金锻件。锻件试块进行低倍检查时发现端面有肉眼可见的小黑点[图1(a)白色箭头],再次机加后部分黑点并未消失且重新出现新的黑点[图1(b)白色箭头],疑为夹杂。此次实验材料生产流程为:海绵钛基体与中间合金混料,难熔元素(Ta、W、C)以粉末形式布料,压制电极块,经过焊接,三次真空自耗电弧熔炼成铸锭后,经多火锻造成锻件。

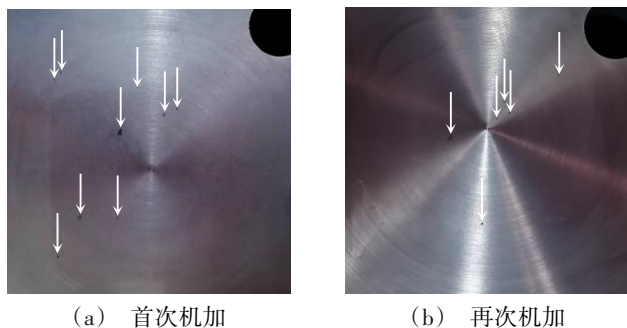


图1 锻件试块低倍照片

Fig. 1 Low magnification images of sample piece

1.2 X射线分析

对锻件进行X射线透照后发现X射线底片上锻件内部存在多个白色亮点(图2),这些白色亮点更多集中在锻件心部,且白色亮点大小不一,初步判定为高密度夹杂。

件内部存在多个白色亮点(图2),这些白色亮点更多集中在锻件心部,且白色亮点大小不一,初步判定为高密度夹杂。

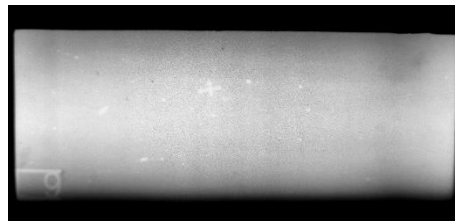
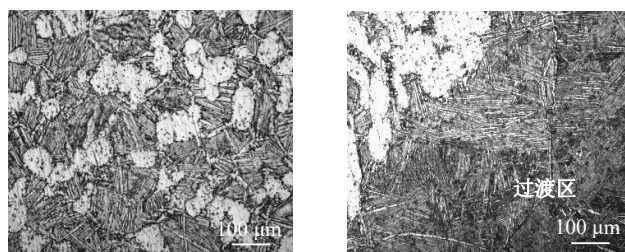


图2 锻件X射线透照影像

Fig. 2 X-ray photo of forge piece

1.3 显微组织分析

从试块低倍异常位置线切割取样,对所取试样进行显微组织观察(图3)。由图3(a)中可以看出高温钛合金热处理后正常组织为转变β基体和等轴α相组成的α+β两相区加工的均匀组织,其中初生α相比例约15%,基本无连续、平直的晶界α。过渡区域组织为粗大的魏氏组织,β相含量高,晶界和晶内析出针状α,与正常组织差异大,这说明过渡区域含有较高的β稳定元素,如图3(b)所示。图3(c)夹杂位置存在的不熔块尺寸约为400μm,与基体有明显区别且存在明显界限。



(a) 正常组织

(b) 过渡区域组织

(c) 夹杂

图3 高温钛合金显微组织

Fig. 3 Microstructure of high temperature titanium alloy

1.4 能谱分析

对所取试样进行扫描能谱分析,结果见图4及表1。其中编号1-3划线区域为夹杂位置,编号4为过渡区域,编号5为正常区域。从表1中可以看出试样正常区域元素与实际配入的合金元素(Al、Mo、Zr、Sn、Nb、W、Ta、C、Si)类型基本一致,个别未检测到的元素Ta、W、Nb可能是因为扫描电镜能谱分析只能半定量,含量较少的元素不容易检测。过渡区域以及夹杂位置的Ta元素含量较高,尤其是夹杂位置Ta元素含量最高达87.15%。

由此判定,高温钛合金缺陷为以Ta为主的高密度夹杂。

表1 图4划线区域能谱分析
Tab. 1 EDS determination of scribed area in Fig. 4

No.	C	Al	Si	Ti	Zr	Mo	Sn	Ta	W
1	-	2.60	-	54.87	-	-	2.15	35.50	4.80
2	-	1.24	-	11.40	-	-	-	81.85	5.50
3	-	-	-	9.49	-	-	-	87.15	3.36
4	-	5.47	-	80.44	2.02	-	3.15	6.85	2.07
5	0.47	5.83	0.47	87.09	2.24	0.59	3.31	-	-

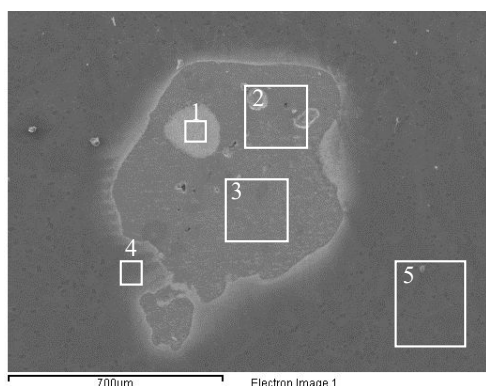


图4 高温钛合金扫描电镜照片

Fig. 4 SEM photo of high temperature titanium alloy

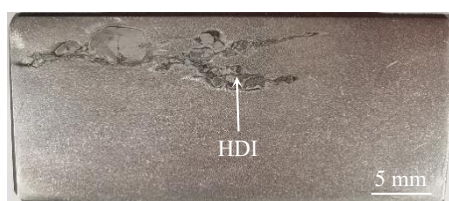


图5 纯金属粉末团聚形成的高密度夹杂

Fig. 5 HDI of aggregation of pure metal powders

2 原因分析及预防措施

2.1 原因分析

通过上述分析手段,最终确定高温钛合金缺陷区域为以Ta为主的高密度夹杂。由于高密度夹杂一般只会从熔炼或熔炼前引入铸锭,因此排除机加、锻造和热处理过程带入的可能。

回顾高温钛合金铸锭生产过程:海绵钛基体与中间合金混料后,向模具中倒入一半混合料耙平,再将称好的Ta粉、W粉以及C粉均匀撒在混合料上,最后倒入剩余混合料后进行电极块压制,压制完成后焊成电极,经三次熔炼成铸锭,根据缺陷类型、形状以及尺寸可以断定与布料方式有关。

原材料中使用的Ta粉、W粉以及C粉粒度仅为48、2.93和10 µm,而此次发现的高密度夹杂的尺寸明显已经超过原材料粒度,并且EDS结果(表1)显示夹杂除Ta元素外还存在其他元素(W、Al等),因此排除原材料粒度过大导致高密度夹杂的可能。从另一锻件低倍照片(图5)可以看出,高密度夹杂面积更大(约25 mm×5 mm)且形状不规则,进而推测夹杂形成的主要原因是Ta粉、W粉以及C粉需要人工撒在混合料上,无法保证撒料的均匀性,压制电极块时粉末由于布料不均匀发生团聚,使粉末“粒径”增大,化料时直流电弧来不及将“大粒径”的粉末全部熔化,团聚的粉末就掉入熔池,随后进入凝固的铸锭中成为高密度夹杂。

2.2 预防措施

对于高温钛合金,由于本身包含多种高熔点元素,因此可以通过选择合适的中间合金或金属粉末采用混料两种方式进行高密度夹杂的预防与消除。

2.2.1 中间合金控制

已知中间合金可以有效降低合金熔点,对于含有大量难熔金属组元的高温钛合金,添加中间合金是必不可少的。它是改善合金化条件、提高合金成分均匀度、克服偏析、夹杂和减少金属烧损的有效方法^[18]。工业上常用的中间合金有二元和三元合金,如含Mo元素的铝钼合金,含Nb元素的铝铌合金,为了改善中间合金物理性质,中间合金已向多元化发展^[18],如含Mo与W元素的铝钼钨钛合金,含Mo、Nb、Ta元素的钼铌铝钨合金。为了防止出现高熔点元素未化开产生的高密度夹杂,可以采用生产技术已经成熟的中间合金配入高熔点元素。

2.2.2 混料方式控制

实际考虑到生产技术、成本以及规模,对于W、Ta、C这些元素,企业往往偏向于使用粒径小的纯金属粉末。由于真空自耗电弧熔炼是边熔化边凝固的过程,为了保证铸锭成分均匀,需要以小粒度纯金属粉末进行配料的高熔点元素,尤其是配比值较高的元素,应使用自动混料机进行混料,再采用合适的混布料方式压制成电极块,防止压料时纯金属粉末团聚在一起,化料时难以充分熔化。

后期在生产含有难熔金属元素钛合金时,采用了混料方式进行难熔金属元素的添加,锻造过程中,对锻件进行X射线检查(图6),未发现高密度夹杂。因此,在严格控制金属粉末粒度的前提下,采用混料方式进行高熔点元素添加是消除高密度夹杂的有效措施。

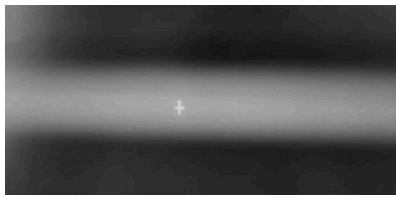


图6 难熔金属混料时锻件X射线透照影像

Fig. 6 X-ray image of forging when refractory metals mixed

3 结论

(1)此次高温合金锻件中发现的缺陷为以Ta元素为主的高密度夹杂。

(2)高密度夹杂形成的原因是:布料不均匀的难熔金属粉末在电极块压制过程中发生团聚,使粉末体积增大,化料时直流电弧来不及将大体积的粉末全部熔化,未熔化的粉末就掉入熔池,随后进入凝固的铸锭中成为高密度夹杂。

(3)高温钛合金中由于包含多种高熔点元素,应尽量选择以合金的形式添加这些元素,若需使用高熔点元素粉末时,在严格控制金属粉末粒径的前提下,混料方式可以有效消除产生高密度夹杂的风险。

参考文献

[1] 唐见茂. 航空航天材料发展现状及前景[J]. 航天器环境工程, 2013, 30(2): 115-121.

TANG J M. A review of aerospace materials[J]. Spacecraft Environment Engineering 2013, 30(2): 115-121.

[2] 刘巧沐,黄顺洲,刘佳,等. 高温材料研究进展及其在航空发动机上的应用[J]. 燃气涡轮试验与研究, 2014, 27(4): 51-56.

LIU Q M, HUANG S Z, LIU J, et al. Progress and application of high temperature structural materials on aeroengine[J]. Gas Turbine Experiment and Research, 2014, 27(4): 51-56.

[3] 刘观日,吴迪,姚重阳,等. 航天运载器结构先进材料及工艺技术应用与发展展望[J]. 宇航材料工艺, 2021, 51(4): 1-9.

LIU G R, WU D, YAO C Y, et al. Application and development of advanced materials and processing technology in aerospace vehicle structure[J]. Aerospace Materials & Technology, 2021, 51(4): 1-9.

[4] 周思颖. 高温钛合金的特性及其在航空发动机中的应用[J]. 中国高新科技, 2019, 39(3): 93-95.

ZHOU S Y. Characteristics of high temperature titanium alloy and its application in aeroengine[J]. China High-Tech., 2019, 39(3): 93-95.

[5] 张绪虎,单群,陈永来,等. 钛合金在航天飞行器上的应用和发展[J]. 中国材料进展, 2011, 30(6): 28-32, 63.

ZHANG X H, SHAN Q, CHEN Y L, et al. Application and development of titanium alloys for aircrafts[J]. Materials China, 2011, 30(6): 28-32, 63.

[6] 杨健. 钛合金在飞机上的应用[J]. 航空制造技术, 2006, 59(11): 41-43.

YANG J. Application of titanium alloy in aircraft [J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2006, 59(11): 41-43.

[7] 何春艳,张利军. 国内外高温钛合金的发展与应用[J]. 世界有色金属, 2016(1): 21-25.

HE C Y, ZHANG L J. The development and application of high temperature titanium alloy at domestic and abroad [J]. World Nonferrous Metals, 2016(1): 21-25.

[8] 黄旭,李臻熙,黄浩. 高推重比航空发动机用新型高温钛合金研究进展[J]. 中国材料进展, 2011, 30(6): 21-27, 62-63.

HUANG X, LI Z X, HUANG H. Recent development of new high-temperature titanium alloys for high thrust-weight ratio Aero-engines [J]. Materials China, 2011, 30(6): 21-27, 62-63.

[9] 侯金健,高强强,安晓婷. 国内外高温钛合金研究及应用的最新发展[J]. 热加工工艺, 2014, 43(10): 11-15.

HOU J J, GAO Q Q, AN X T. Latest development of domestic and international research of high-temperature titanium alloy and its application[J]. Hot Working Technology, 2014, 43(10): 11-15.

[10] 王清江,刘建荣,杨锐. 高温钛合金的现状与前景[J]. 航空材料学报, 2014, 34(4): 1-26.

WANG Q J, LIU J R, YANG R. High temperature titanium alloys: status and perspective [J]. Journal of Aeronautical Materials, 2014, 34(4): 1-26.

[11] 陈子勇,刘莹莹,靳艳芳,等. 航空发动机用耐650°C高温钛合金研究现状与进展[J]. 航空制造技术, 2019, 62(19): 22-30.

CHEN Z Y, LIU Y Y, JIN Y F, et al. Research on 650°C high temperature titanium alloy technology for aeroengine [J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2019, 62(19): 22-30.

[12] 莫畏,邓国珠,张翥,等. 钛[M]. 北京:冶金工业出版社, 2008: 336.

MO W, DENG G Z, ZHANG Z, et al. Titanium [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2008: 336.

[13] YUE K, LIU J R, ZHU S X, et al. Origins of different tensile behaviors induced by cooling rate in a near alpha titanium alloy Ti65[J]. Materialia, 2018(1): 128-138.

[14] ZHANG Z X, FAN J K, TANG B, et al. Microstructural evolution and FCC twinning behavior during hot deformation of high temperature titanium alloy Ti65[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2020, 49(14): 56-69.

[15] WONG K, SU H H, WU S, et al. Structure and properties of Ti-rich Ti-Zr-Nb-Mo medium-entropy alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 868: 159137.

[16] 蔡建明,马济民,曹春晓. 钛合金高密度夹杂物缺陷的性质与预防[C]//全国第五届航空航天装备失效分析会议论文集,宁波, 2006: 382-386.

CAI J M, MA J M, CAO C X. Properties and prevention of high density inclusions in titanium alloy [C]//The 5th national symposium on failure analysis of aerospace equipment, Ningbo, 2006: 382-386

[17] 李雄,庞克昌,郭华,等. 变形钛及钛合金熔炼技术[J]. 中国有色金属学报, 2010, 20(S1): 906-913.

LI X, PANG K C, GUO H, et al. Melting technology of wrought Ti and Ti alloy [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2010(S1): 906-913.

[18] 中国有色金属工业协会. 钛及难熔金属真空熔炼[M]. 长沙:中南大学出版社, 2010: 143-146.

China Non-ferrous Metals Industry Association. Vacuum melting of titanium and refractory metals[M]. Changsha: Central South University Press, 2010: 143-146.