

大截面 TC4 钛合金锻件缺陷形成机理研究

范玉婷^{1,2}, 郑友平^{1,2}, 秦海旭^{1,2}, 李京懋^{1,2}

(1. 钒钛资源综合利用重点实验室, 四川 攀枝花 617000)

(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: 在对某大截面 TC4 钛合金锻件进行超声波探伤时, 发现存在不规则孔洞和黑斑缺陷, 故对其进行了元素分析、微观组织观察、织构测试、微区成分分析以及硬度检测, 研究了微观组织形态, 分析了缺陷产生的原因。结果表明: 孔洞缺陷附近 Al、V、Fe 元素出现有规律的波动, 产生原因是铸锭冒口的残留, 导致锻件内部出现孔洞; 黑斑区晶粒粗大、内部应力较为集中、位错密度大、硬度也较高, 是一种明显的冶金缺陷, 其产生原因是微区化学成分不均匀, 造成富 α 相元素 (Al) 的偏析。

关键词: TC4 钛合金; 锻件; 孔洞缺陷; 黑斑; 偏析

中图分类号: TG146.23

文献标识码: A

文章编号: 1009-9964(2024)06-027-06

Study on Defects Formation Mechanism of Large Section TC4 Titanium Forging

Fan Yuting^{1,2}, Zheng Youping^{1,2}, Qin Haixu^{1,2}, Li Jingmao^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Vanadium and Titanium Resources Comprehensive Utilization, Panzhihua 617000, China)

(2. Chengdu Advanced Metal Materials Industry Technology Research Institute Co., Ltd., Chengdu 610300, China)

Abstract: During ultrasonic testing of a large section TC4 titanium alloy forging, irregular hole and black spots were found. In order to find the causes of these defects, elemental analysis, microstructure observation, texture testing, micro area composition analysis, and hardness testing were carried out. The results show that there are regular fluctuations in Al, V, and Fe elements near the hole defect, which is caused by the residual riser of the ingot. The black spot area has coarse grains, concentrated internal stress, high dislocation density, and high hardness, which is a significant metallurgical defect caused by uneven chemical composition in the micro area, resulting in segregation of rich alpha phase element (Al).

Keywords: TC4 titanium alloy; forging; hole defects; black spot; segregation

钛合金具有较高的刚度、强度以及良好的耐蚀性、耐热性、生物相容性等一系列优点, 被广泛应用于航空航天、武器装备、生物医疗等领域^[1-5]。钛合金被制成零部件使用时, 如果材料微区成分不均匀, 必然会引起宏观及微观组织异常, 而这种异常会使材料在整体上表现为性能不均匀, 最终萌生疲劳裂纹源, 降低使用寿命, 成为飞机、装甲车的极大安全隐患^[6-7]。

目前针对钛合金缺陷的分析主要集中在棒材、小规格锻件以及板材^[8-15]。张杰等人^[8]将 $\phi 250$ mm 的 TC4 钛合金棒材改锻为 $80\text{ mm}\times 125\text{ mm}$ 方棒后, 产生开裂缺陷, 经分析是由于海绵钛微弱氧化熔化后形成

低密度偏析, 严重氧化熔化后形成富氧的夹杂, 在变形过程中由于脆性大导致开裂。郑翠萍等人^[9]通过对 TC6 钛合金锻棒低倍样片上的亮斑和暗斑缺陷进行分析, 发现亮斑为富 α 偏析, 暗斑为富 β 偏析。孙继峰等人^[10]对 $\phi 150$ mm 的 TC18 钛合金锻棒进行低倍组织观察时, 发现大面积不均匀深色区域, 对其进行分析后认为是由于熔炼过程中产生成分偏析致使锻造后形成了 β 斑。张雷等人^[11]对 TC4 钛合金板材组织不均处进行分析, 发现此缺陷属于熔炼过程控制不当引起的富钛偏析。由上述研究可见, 虽然目前钛合金的加工技术已经较为成熟, 但在工业化试制、生产中, 大规模铸锭在熔炼、锻造过程中由于制备工艺不当极易造成夹杂、偏析、气孔、开裂等缺陷。为此, 以某企

收稿日期: 2024-08-28

通信作者: 郑友平 (1989—), 男, 工程师。

业生产的有缺陷的大规格 TC4 钛合金锻件为研究对象,通过金相、X 射线衍射、能谱、电子背散射衍射等方法分析缺陷性质及其产生原因,以避免再次出现类似问题,为后续 TC4 钛合金锻件工业化生产提供技术指导。

1 实验

1.1 实验材料

实验材料为经 3 次真空自耗电弧熔炼 (VAR) 制备的 $\phi 720$ mm TC4 钛合金铸锭,其化学成分见表 1,符合 GB/T 3620.1—2016 标准要求。在 1100 °C 以上对铸锭进行开坯锻造,再在两相区多火次锻造,加工成 $\phi 1400$ mm $\times$ 400 mm 的大规格锻件。

表 1 TC4 钛合金铸锭化学成分 (w%)

Table 1 Chemical compositions of TC4 titanium alloy ingot						
Ti	Al	V	Fe	H	O	N
Bal.	6.15	3.99	0.16	0.0012	0.18	0.0031

1.2 实验方法

将锻件切割成 2 份,采用超声检测其内部质量。在对锻件扫查时发现一处超标缺陷,确定缺陷深度后沿锻件横截面 (LT) 剖取低倍试样。经过低倍观察发现,孔洞附近存在不规则的黑斑,如图 1 所示。其中,孔洞范围约 30 mm $\times$ 4 mm,位于锻件中央部位。由于孔洞区域较大,无法对其整体分析,所以采用直读光谱对孔洞附近的成分进行分析,并标记为 1-1 和 1-2,从靠近孔洞区域到边缘取 11 个点检测 Al、V、Fe 元素含量。采用 MeltFlow 软件对 TC4 钛合金铸锭熔炼过程补缩工艺进行模拟,分析冒口元素分布情况。在低倍试样上选取 3 个典型位置进行显微组织分析,其中位置 I 包含黑斑区和正常区域,位置 II 为纯黑斑区,

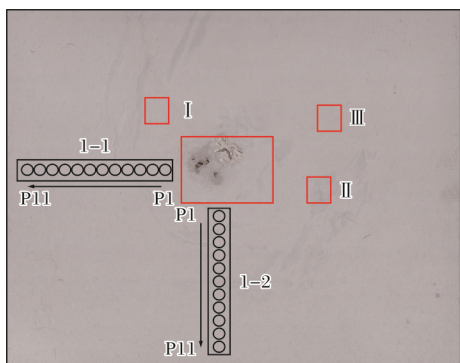


图 1 TC4 钛合金缺陷样低倍照片及取样部位

Fig.1 Macro-structure of TC4 titanium alloy defect sample and sampling positions

位置 III 为正常区域。采用光学显微镜观察黑斑区显微组织,腐蚀液由 HF、HNO₃、H₂O 按体积比 1:3:5 配制。采用 X 射线衍射仪 (XRD) 进行宏观织构测试。利用场发射扫描电镜 (SEM) 配备的电子背散射衍射 (EBSD) 探头进行织构分析,并用附带的能谱仪 (EDS) 进行微区成分分析。

2 结果与分析

2.1 成分及显微组织分析

对缺陷样孔洞附近的 Al、V、Fe 元素含量进行分析,结果如图 2 所示。从靠近孔洞区域到远离孔洞区域,Al 元素含量的变化为先增加后减小,在 P3、P4 位置附近达到最低值,之后再次增加;V、Fe 元素含量变化趋势为先减少,同样在 P3、P4 位置附近达到最低值,然后逐渐增加,11 个点当中 Al 含量最大差值为 0.42%,V 含量最大差值为 0.37%,Fe 含量最大差值为 0.021%。

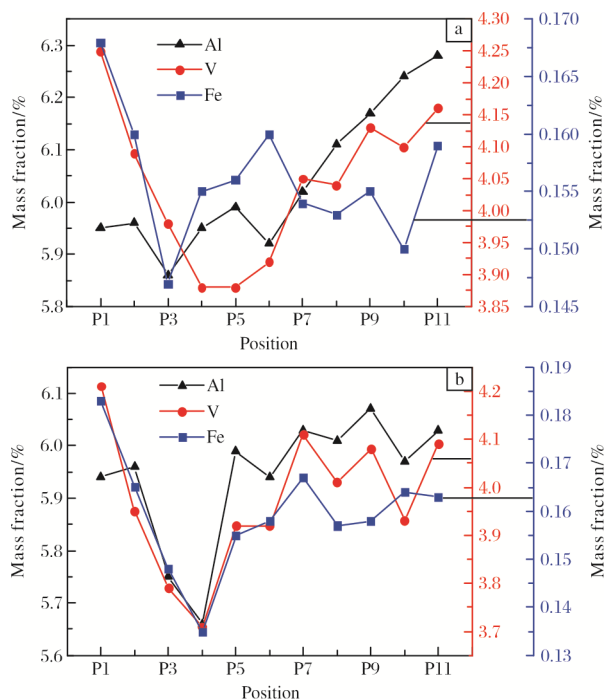


图 2 缺陷样孔洞附近不同位置主元素分布

Fig.2 Main elements distribution of defect sample at different positions near hole area: (a) 1-1; (b) 1-2

为了更好地阐述不规则孔洞产生的原因,采用 MeltFlow 软件对此 TC4 钛合金铸锭熔炼过程中 Al、V、Fe 元素的分布情况进行了分析,结果如图 3 所示。VAR 熔炼属于顺序熔炼,在此过程中凝固时间是决定铸锭质量的一个重要参数,铸锭上部的凝固时间等于或者大于下部的凝固时间,冒口位置最后凝固,且冒口处容易出现疏松、缩孔等冶金缺陷。从图 3 可以看出,Al 和 V、Fe 在铸锭冒口处的含量分布相反,Al 在冒

口处含量变少, V 和 Fe 在冒口处含量增加, 这与图 2 的元素分布特征相对应, 只有 Al 含量是先增加后下降, 且 3 种元素最低点均在 P3、P4 位置, 所以初步

推断, TC4 钛合金锻件出现不规则的孔洞缺陷是由于铸锭的冒口没有切除干净, 导致部分缩孔缺陷残留在锻件中。

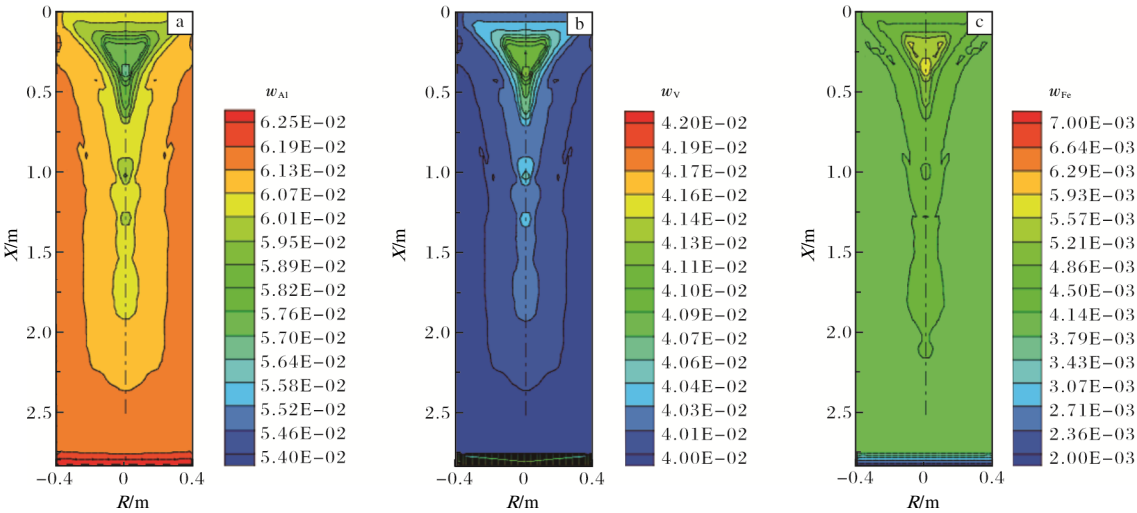


图 3 TC4 钛合金铸锭中元素分布图

Fig.3 Distribution maps of different elements in TC4 titanium alloy ingots: (a) Al; (b) V; (c) Fe

图 4 为缺陷样不同位置的显微组织。从图 4 可知, 位置 I 的平均晶粒尺寸为 $17.4\text{ }\mu\text{m}$, 位置 II 的平均晶粒尺寸为 $18.4\text{ }\mu\text{m}$, 位置 III 的平均晶粒尺寸为 $17.0\text{ }\mu\text{m}$, 可见黑斑区的晶粒较大。位置 I 和位置 III 的初生 α 相含量相近, 约为 60%, 组织类型均为等

轴晶粒, 位置 II (黑斑区) 组织表现为明显的等轴组织, 晶粒较大, 较位置 I、位置 III 的初生 α 相含量明显增加, 约为 74%。黑斑区 α 相含量增加, 说明存在 α 相稳定元素的偏析。从显微组织可以初步判断, 黑斑区的缺陷为偏析缺陷。

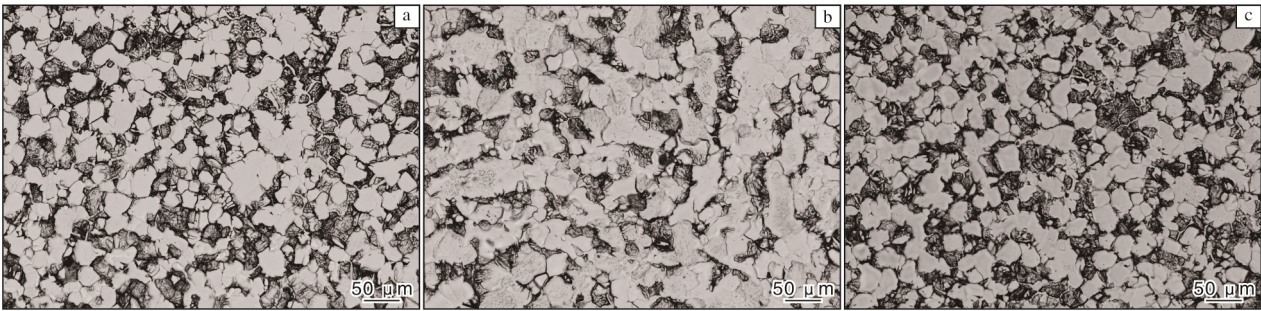


图 4 缺陷样不同位置的显微组织

Fig.4 Microstructures of defect sample in different areas: (a) area I ; (b) area II ; (c) area III

2.2 能谱分析

对缺陷样黑斑区 (位置 II) 和基体区 (位置 III) 进行能谱分析, 结果如表 2 所示。从表 2 可知, 黑斑区 Al 元素含量较基体区高, V 元素含量较基体区低, 进一步论证了 α 相稳定元素 (Al) 偏析引起了组织缺陷, 导致黑斑区组织形态与基体存在差异。该 TC4 钛合金铸锭采用的是 VAR 熔炼, 在冶炼过程中, 由于中间合金、海绵钛粒度分布不均造成合金元素分布不均而引起局部区域合金元素贫化或富集, 致使该区

域的相变点偏离正常的相变点, 在之后的锻造过程中就容易出现异常组织, 形成冶金缺陷。由此可见, 熔炼过程中的微观偏析是引起某些组织缺陷和宏观偏

表 2 缺陷样不同区域能谱分析结果 (w/%)

Table 2 EDS analysis results of defect sample in different areas				
Area	Ti	Al	V	Fe
Black spot	81.60	6.72	4.11	0.50
Base metal	79.64	4.58	7.475	0.58

析的根本原因,致使 TC4 钛合金锻件低倍样片上表现出明显的黑斑。

2.3 组织分析

利用 XRD 对缺陷样进行宏观组织分析,得到不同位置 α 相 (0002) 面的不完全极图,如图 5 所示。由图 5 可知,缺陷样不同位置的织构极密度值不同,且整体织构取向不集中。位置 I 与位置 III 的织构极密度相似,分别为 3.15、3.24,位置 II 的极密度值略高,为 4.26,说明黑斑区较正常区有较强的取向性。

位置 I 和位置 III 的织构取向集中在纵向 (L)、横向 (LT) $\pm 15^\circ \sim \pm 45^\circ$ 范围内,黑斑区的织构取向集中在纵向 (L)、横向 (LT) $\pm 15^\circ$ 范围内。该 TC4 钛合金锻件除了开坯锻造在 β 单相区进行,其他火次变形均在两相区进行,且 α -Ti 为密排六方晶体,滑移系较少, α -Ti 在塑性变形过程中主要依靠孪晶^[19],使得晶粒的取向随着变形而发生改变,由图 4 可知,正常区和黑斑区均未发现孪晶,因此不同位置的织构取向较为相似。

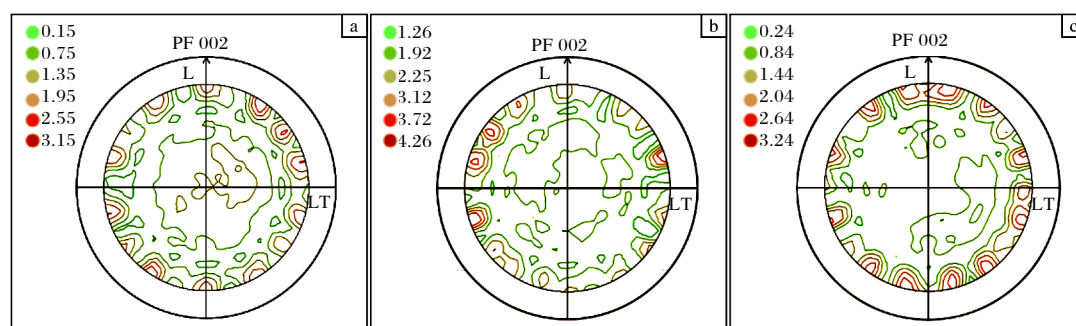


图 5 缺陷样不同位置 α 相 (0002) 面的不完全极图

Fig.5 (0002) incomplete pole figures of α phase of defect sample in different areas: (a) area I ; (b) area II ; (c) area III

黑斑区组织异常的原因并不能完全用 XRD 极图解释。图 6 为利用 EBSD 测得的 TC4 钛合金锻件不同位置的取向成像图 (IPF)。图 6 中晶粒的不同颜色代表不同晶体取向,红色代表 ND//<0001>,绿色代表 ND//<11 $\bar{2}$ 0>,蓝色代表 ND//<01 $\bar{1}$ 0>。由图 6 可以

看出,位置 II 红色较多,代表晶粒 ND//<0001>的取向较多;位置 I 小角度晶界 ($2^\circ \sim 15^\circ$) 占比为 24.9%,大角度晶界 ($\geq 15^\circ$) 占比为 75.1%,位置 II 黑斑区小角度晶界占比为 30.0%,大角度晶界占比为 70.0%,位置 III 基体区小角度晶界占比为 25.7%,大角度晶界

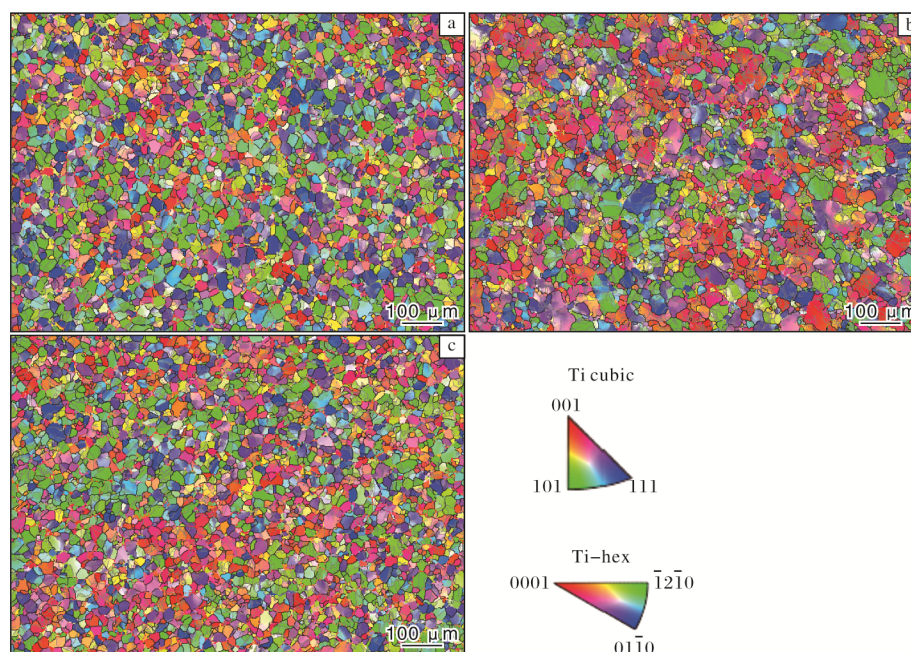


图 6 缺陷样不同位置 IPF 图

Fig.6 Inverse pole figure maps of defect sample in different areas: (a) area I ; (b) area II ; (c) area III

占比为 74.3%。黑斑区的组织由于晶粒取向高度集中(集中在 ND//<0001>), 小角度晶界明显较正常组织区域多, 说明黑斑区的组织异常造成了晶体取向略有差异, 且黑斑区组织取向较强, 这与图 5 分析结果一致。小角度晶界具有较低的晶界能和迁移速率, 表现出不同的晶粒长大特性, 具有小角度晶界的晶粒长大速度受阻, 而具有大角度晶界的晶粒有较快的长大速度^[16-17], 在相同温度、锻造条件下, 容易长大的晶粒则易发生破碎重组, 转变成小晶粒, 所以正常区域晶粒尺寸要比黑斑区晶粒尺寸小。已有研究表明, 强织构会阻碍正常晶粒长大并诱发异常晶粒长大^[18], 位置 II 晶粒较大, 也是由于强织构诱发晶粒长大, 究其主要原因, 是因为缺陷处微观

成分(A1)的偏析, 致使锻件在两相区锻造过程中 α 相再结晶等轴化产生差别, 最终导致偏析区域产生强织构, 诱发晶粒长大。

图 7 为缺陷样不同位置的局部取向差 (kernel average misorientation, KAM) 分布图。由图 7 可以看出, 位置 II 相较于位置 I、位置 III 的应力更集中, 说明黑斑区 α 相的晶格畸变要大于正常区域。钛合金在变形过程中会引起晶粒内部的位错运动, 在不同区域通过位错密度协调实现晶粒间的连续应变^[18], 且肉眼可见位置 II 的绿色区域面积更大, 说明应力更为集中, 因而位置 II 晶格畸变更加严重, 侧面推测晶粒内部位错密度较大, 这与图 5、图 6 分析结果一致。位置 II 的小角度晶界占比高, 且织构强度高度集中在 ND 方向。

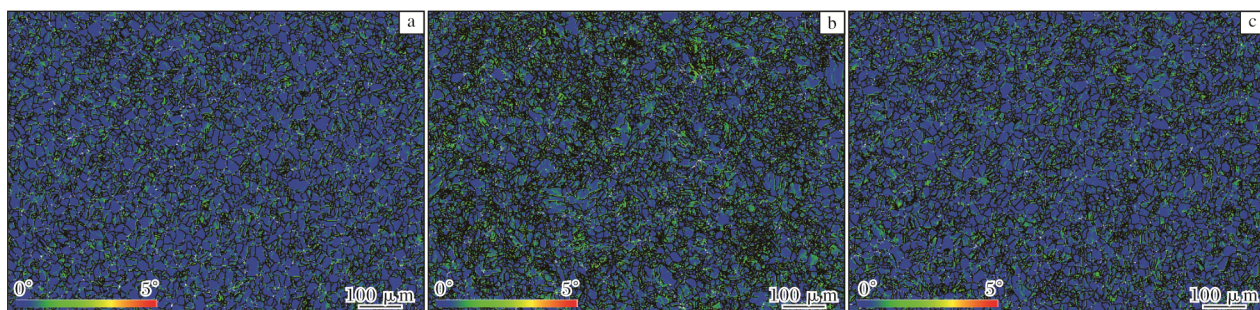


图 7 缺陷样不同位置 KAM 图

Fig.7 KAM maps of defect sample in different areas: (a) area I; (b) area II; (c) area III

2.4 硬度检测

表 3 为缺陷样不同位置的维氏硬度。由表 3 可见, 缺陷区和正常区域的硬度值有显著差异。位置 I 与位置 III 硬度值相近, 位置 II 黑斑区的平均维氏硬度为 3.48 GPa, 高出正常区 0.56 GPa, 这与图 7 分析结果一致。位置 II 应力较为集中, 且由图 6 结果可知, 位置 II 小角度晶界占比高, 推测由于大的变形量使其内部位错密度提高, 并产生了位错累积^[19], 故其硬度相对来说也较高。

表 3 缺陷样不同位置维氏硬度 (GPa)

Table 3 Vickers hardness of defect sample in different areas

Area	First point	Second point	Third point	Fourth point	Average
I	2.89	2.93	2.84	2.90	2.89
II	3.55	3.48	3.42	3.47	3.48
III	2.87	2.95	2.93	2.92	2.92

3 结 论

(1) 采用真空自耗电弧炉熔炼 TC4 钛合金铸锭,

根据主要元素分布情况以及铸锭熔炼元素分布规律, 推测空洞缺陷产生的原因是由于铸锭冒口没有切除干净, 导致部分缩孔缺陷残留在锻件中, 属于加工缺陷范畴。为了更好地消除此类缺陷, 建议在铸锭扒皮、切除头尾的过程中做好检验工作。

(2) 根据对微观组织、微区成分及织构的分析, 推测 TC4 钛合金锻件低倍样片的黑斑缺陷是由 α 相稳定元素偏析引起的, 属于富 A1 偏析, 为冶金缺陷。为了消除此类缺陷, 建议在钛合金冶炼过程中提高电极的压制和焊接质量, 严格控制海绵钛、中间合金的纯净度和粒度。

参考文献 References

- [1] Jing Z Q, Sun Y H, Liu R, et al. Effect of vacuum arc remelting process parameters on macrosegregation in TC4 titanium alloy[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2023, 52(3):815-822.
- [2] Peng X N, Guo H Z, Shi Z F, et al. Microstructure characterization and mechanical properties of TC4-DT titanium alloy after thermo mechanical treatment[J].

Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2014, 24(3): 682-689.

[3] Williams D N, Eppelsheimer D S. The cold rolled texture of titanium[J]. JOM, 1953, 5(10): 1378-1382.

[4] Wang S Y, Zhang Y D, Schuman C, et al. Study of twinning/detwinning behaviors of Ti by interrupted in situ tensile tests[J]. Acta Materialia, 2015, 82: 424-436.

[5] 李磊, 韩飞孝, 周敏, 等. 叶片用小规格 TC4 棒材的组织 and 织构研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2023, 52(11): 3909-3914.

[6] 刘莹, 曲周德, 王本贤. 钛合金 TC4 的研究开发与应用[J]. 兵器材料科学与工程, 2005, 28(1): 47-50.

[7] 李玉海, 左柏强, 蔡雨升, 等. 低高温双重热处理对激光选区熔化 TC4 钛合金断裂韧性影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2022, 51(5): 1864-1872.

[8] 张杰, 文宁, 廖强. TC4 钛合金棒材缺陷分析[J]. 特钢技术, 2014(3): 15-18.

[9] 郑翠萍, 田园, 李雅馨, 等. TC6 钛合金棒材偏析缺陷分析[J]. 世界有色金属, 2020(7): 179-180.

[10] 孙继锋, 黄爱军, 闵新华, 等. TC18 锻棒钛合金低倍显微组织大面积缺陷分析[J]. 热处理, 2016, 31(1): 49-52.

[11] 张雷, 张伟, 郑亚星, 等. TC4 钛合金板材缺陷分析[J]. 冶金与材料, 2024, 44(5): 61-63.

[12] 张彦飞, 田永武, 符浩. 钛合金铸件缺陷类型及无损检测工艺优化[J]. 铸造工程, 2023, 47(6): 6-10.

[13] 和磊. TC18 钛合金低倍缺陷分析[J]. 热处理技术与装备, 2022, 43(1): 27-30.

[14] 李宗科, 李晓婷, 周栋. TC11 钛合金棒料缺陷分析[J]. 热处理, 2024, 39(1): 45-48.

[15] 郭征, 负鹏飞, 何伟. Ti80 钛合金棒材黑斑缺陷分析[J]. 科学与信息化, 2020(30): 94-95.

[16] Liu C M, Liu Z J, Zhu X R, et al. Research progress on dynamic recrystallization of magnesium and magnesium alloys[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2006, 16(1): 1-12.

[17] 张继祥, 关小军. 异常晶粒长大的 Monte Carlo 模拟[J]. 中国有色金属学报, 2016, 16(10): 1689-1697.

[18] Ivasishina O M, Shevchenkoa S V, Semiatinb S L. Modeling of abnormal grain growth in textured materials[J]. Scripta Materialia, 2004, 50(9): 1241-1245.

[19] 王少阳, 王文盛, 伍群兰, 等. TC4-DT 钛合金锻件的一种异常低倍组织[J]. 热加工工艺, 2019, 48(13): 177-180.

行业动态

2024 年 1—3 月日本钛材产销数据统计

时间	国内钛材出货量/t	国外钛材出货量/t	钛材出货量合计/t
2024 年 1 月	427	630	1057
2024 年 2 月	472	530	1002
2024 年 3 月	526	733	1259
合 计	1425	1893	3318

王运锋摘自《チタン》

2024 年 1—3 月日本钛产品进出口数据统计

时间	出口量/t			进口量/t		
	未锻轧钛	粉末及废料	其他钛制品	未锻轧钛及粉末	废料	其他钛制品
2024 年 1 月	2741	374	709	77	141	220
2024 年 2 月	2848	630	607	1	153	177
2024 年 3 月	3767	605	657	7	162	181
合 计	9356	1609	1973	85	456	578

王运锋摘自《チタン》