

浅谈高均匀性钛合金标准样品的制备

赵燕茹, 高慧贤, 王康, 朱静, 李科, 罗文忠

(西部超导材料科技股份有限公司, 陕西 西安 710018)

摘要: 随着检测技术的发展, 对高均匀性标准样品的需求日益增加。为此, 介绍了高均匀性钛合金标准样品的制备方法, 并以 TB18 钛合金标准样品为例, 从原材料准备、铸锭熔炼、高温均匀化热处理、锻造及均匀性检验等研制工序进行探究, 对比分析了不同熔炼方式 (3 次 VAR、2 次 VAR+1 次 VIEML 和 2 次 VAR+1 次 VASR)、高温均匀化热处理及锻造规格对 TB18 钛合金标准样品均匀性的影响。归纳总结了各工序的控制关键点, 以确保能够制备出高均匀性的钛合金标准样品。

关键词: 钛合金; 标准样品; 高均匀性; 制备

中图分类号: TG146.23

文献标识码: A

文章编号: 1009-9964(2025)04-033-05

Brief Discussion on Preparation of High Homogeneity Titanium Alloy Reference Materials

Zhao Yanru, Gao Huixian, Wang Kang, Zhu Jing, Li Ke, Luo Wenzhong

(Western Superconducting Technologies Co., Ltd., Xi'an 710018, China)

Abstract: With the development of testing technology, the demand for high-homogeneity reference materials is increasing. This paper discusses the preparation methods of high-homogeneity titanium alloy reference materials and using the TB18 titanium alloy reference material as an example. It explores the development process, which includes raw material preparation, ingot melting, high-temperature homogenization treatment, forging, and homogeneity testing. It specifically analyzes and compares the effects of different melting methods (triple VAR, double VAR followed by VIEML, and double VAR followed by VASR), high-temperature homogenization treatments, and forging specifications on the homogeneity of the TB18 titanium alloy reference material. Finally, the key control points for those five processes are summarized to ensure the production of high-homogeneity titanium alloy reference materials.

Keywords: titanium alloy; reference materials; high homogeneity; preparation

化学成分是影响钛合金产品性能及其稳定性的关键因素, 在生产中要对其进行精准检测和控制, 需依赖于标准样品来保证分析结果的准确性和可靠性。标准样品是指具有一种或多种规定特性足够均匀且稳定的材料, 已被确定其符合测量过程的预期用途^[1]。均匀性是标准样品的基本属性^[2-3], 用来衡量标准样品中特定部分的某个特定特性值的一致性, “特定部分”可以为标准样品的批或批中某单元, 包括单元内均匀性和单元间均匀性。GB/T 15000—2008《标准样品工作导则》^[1]和 YS/T 409—2012《有色金属产品分析用标准样品技术规范》^[4]对标准样品的均匀性进行了规定。

为了提高钛合金标准样品的均匀性, 进行了大量试

验工作。根据 TB18 钛合金标准样品的研制过程, 结合提升钛合金标准样品均匀性的措施, 归纳总结了各工序的控制关键点, 以期为制备高均匀性钛合金标准样品提供参考。

1 钛合金标准样品研制工艺

图 1 为钛合金标准样品的研制工艺流程图。在研制过程中, 原材料准备、铸锭熔炼、均匀化热处理、锻造和均匀性检验工序对标准样品的均匀性有较大影响。

2 钛合金标准样品均匀性影响因素

2.1 原材料准备

原材料是制备钛合金标准样品的关键, 一般建议选择低杂质含量的 0 级海绵钛, 以提高铸锭纯净度。所

收稿日期: 2025-05-04

通信作者: 李科 (1996—), 男, 工程师。

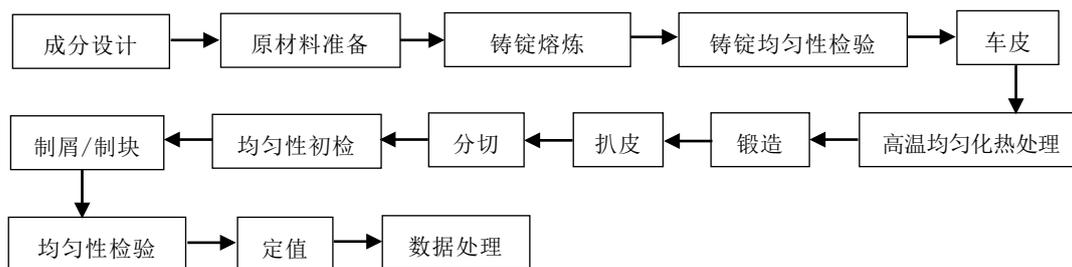


图1 钛合金标准样品的研制工艺流程图

Fig.1 Process flowchart for development of titanium alloy reference materials

述0级海绵钛颗粒直径为0.83~12.7 mm。其他元素优先以中间合金形式加入，如钼钒铝铬中间合金、钼铝中间合金、钒铝中间合金、铌钛中间合金等。此外，由于铌元素熔点高，易产生不熔块，建议以屑状的铌铝合金形式加入。钼、铬元素则以熔点相对较低的四元合金形式加入。

利用混布料系统对各组分原料进行搅拌混合，搅拌时间不小于30 s，以保证各组分原料充分混合。使用油压机将混合后的原料压制成相应规格的电极块，放入真空等离子体焊箱。为防止自耗电极氧化，真空等离子体焊箱的预真空度小于20 Pa，采用非钨极氩气保护等离子焊接工艺制备自耗电极，如图2所示。对自耗电极进行检查，电极块间焊缝应呈现金属光泽，无氧化现象，并且不存在贯穿性裂纹，以避免铸锭出现合金元素贫化偏析。

2.2 铸锭熔炼

2.2.1 熔炼方式选择

目前常见的铸锭熔炼方式有真空自耗电弧熔炼（VAR）、真空感应电磁悬浮熔炼（VIEML）、真空



图2 焊接后的自耗电极照片

Fig.2 Photo of self-consumable electrode after welding

自耗电极凝壳炉熔炼（VASR）。

VAR在真空环境下进行，能够使金属原料实现脱气、除氧和清除杂质，从而获得纯净的坯锭^[5-6]。采用高的熔化速率并精准控制电弧加热区，有利于提高熔化金属凝固方向的一致性，并防止凝固产生宏观偏析和减轻微观偏析，提高铸锭的整体均匀性。钛合金铸锭VAR熔炼过程如图3所示。

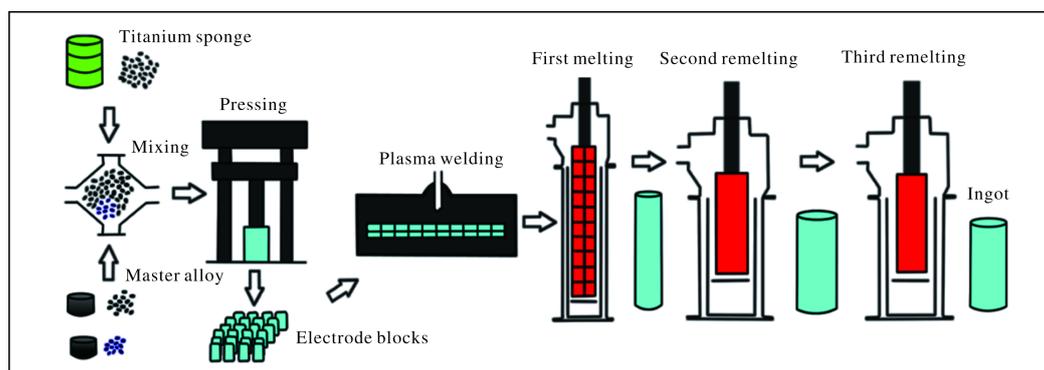


图3 钛合金铸锭VAR熔炼过程示意图

Fig.3 Schematic diagram of VAR melting process of titanium alloy ingot

VIEML利用通入线圈的交变电流以及金属熔体的感应电流在空间产生的电磁力将金属悬浮起来，可在与周围无任何接触和真空的条件下对物料进行感应加热熔化和熔炼^[7-8]。一方面，由于没有来自坩埚的杂

质，可用于熔炼超高纯度的金属材料及活泼的金属材

素均匀性的提升均有一定效果，能够解决高性能铸造合金材料在熔炼过程中存在的污染以及组分不均等问题。但是，目前市场成熟的 VIEML 仅适用于 50 kg 及以下铸锭的制备。

VASR 和 VIEML 效果类似，均通过非接触方式减少污染，而凝壳炉结合了自耗电弧炉和真空感应炉的优点，克服了电弧炉无法浇注成型的限制和感应炉可能对熔融金属产生污染的问题。对于凝壳炉坍塌，不仅可直接熔化金属，而且通过在内壁与熔融金属间形成凝壳隔离层，有效避免了内壁污染和高温损害^[9-10]。

以 TB18 钛合金标准样品铸锭制备为例，分别考察 3 次 VAR、2 次 VAR+VASR、2 次 VAR+VIEML 三种不同熔炼方式对 TB18 标准样品中主元素和杂质

元素均匀性的影响。该标准样品中含有铝、钼、铬、钒、铌、铁和硅 7 种化学元素，其中铝、钼、铬、钒、铌为主元素，铁和硅为杂质元素。对铸锭头尾切片进行 9 点法取样，测定 7 种化学元素含量，各元素含量平均值 (\bar{x}) 及标准偏差 (S) 见表 1。对比发现，3 次 VAR 有利于提升铸锭中主元素均匀性，而 2 次 VAR+VASR 和 2 次 VAR+VIEML 可显著提升铸锭中杂质元素的均匀性。

因此，为较好地提升铸锭均匀性，若钛合金标准样品中主元素较多，建议选择 3 次 VAR；若杂质元素较多，可以选择 2 次 VAR+VASR 或 2 次 VAR+VIEML。由于本次制备的 TB18 钛合金标准样品中主元素较多，所以使用 3 次 VAR。

表 1 熔炼方式对 TB18 钛合金铸锭中 7 种元素均匀性的影响 (%)

Table 1 Effects of melting methods on homogenization of seven elements in TB18 titanium alloy ingots

Melting method	Project	Major element					Impurity element	
		Al	Mo	Cr	V	Nb	Fe	Si
Triple VAR	\bar{x}	4.24	5.25	5.38	5.04	0.96	0.024	0.0090
	S	0.018	0.032	0.030	0.017	0.0077	0.0007	0.0007
Double VAR + VASR	\bar{x}	4.22	5.20	5.34	5.00	0.97	0.027	0.0094
	S	0.017	0.037	0.051	0.022	0.0083	0.0004	0.0005
Double VAR + VIEML	\bar{x}	4.20	5.24	5.33	5.06	0.96	0.023	0.0092
	S	0.021	0.034	0.046	0.025	0.0090	0.0002	0.0003

2.2.2 熔炼参数设定

先采用数值模拟技术将复杂的熔炼过程可视化来预测铸锭的宏观偏析。通过模拟获得熔池深度、熔池形貌、化学成分分布以及温度场变化规律等信息^[11-12]，为实际工艺参数设定提供理论依据和指导。

分析模拟获得的熔炼参数，对电压、电流、稳弧电流、稳弧电压等关键参数优化。以 TB18 标准样品铸锭中铝元素模拟分析为例，在铸锭纵向中部选取 30 个点进行成分数值分析，横向头、中、尾部各选取 20 个点进行成分数值分析，通过极差判断铸锭均匀性，得出理论最优工艺参数。通过计算元素测量结果的标准偏差，与该测量方法室间允许差 Δ 相比较，当 $1.5S \leq \Delta/2$ 时，认为铸锭均匀性合格，达到钛合金标准样品制备要求。

2.2.3 熔炼过程控制要点

(1) 搅拌 在熔炼过程中选择合适的稳弧电流和电压，带动熔池内钛液充分转动产生搅拌作用，使成分分布均匀，也可以冲碎钛液凝固时形成的柱状结晶，有助于防止枝晶偏析^[13]，确保宏观成分均匀性。

(2) 熔速 熔炼结束之前需采用低熔速，相当于正常熔速的 60% 左右^[14]，以减小铸锭头部的熔池深度，

减轻头部偏析。

(3) 切头尾 钛合金铸锭头部低密度元素易偏析，尾部高密度元素易偏析。为了得到均匀性更好的标准样品，可增加铸锭头尾切除量，头部切除量 ≥ 120 mm，尾部切除量 ≥ 40 mm。

2.3 高温均匀化热处理

为减弱铸锭凝固过程因溶质原子在液/固界面再分配而导致的微观偏析^[15]，在铸锭锻造前有必要进行一次 β 单相区的高温均匀化热处理，一般加热温度在 T_β 以上 200~450 °C，保温时间 20~30 h。通过长时间溶质元素的长程扩散，促进铸锭成分在介观尺度（约 1 mm）的均匀化，使铸锭中的不平衡共晶组织在基体中分布趋于均匀，组分和组织更加均匀化。扩散退火加热过程不仅能够促进成分均匀化，还可以有效防止锻造过程中铸锭出现开裂现象。

以 TB18 标准样品铸锭高温均匀化热处理为例，对比铸锭经 3 次 VAR、3 次 VAR+1000 °C 下高温均匀化热处理 24 h 后的元素分布均匀性。将铸锭头尾切片并按 9 点法取样，测定统计各元素的标准偏差，结果见表 2。标准偏差越小表明铸锭的均匀性越好。从表 2

表 2 高温均匀化热处理前后 TB18 钛合金铸锭中 7 种元素的标准偏差 (%)

Table 2 Standard deviations of seven elements in TB18 titanium alloy ingot before and after high-temperature homogenization treatment

Treatment	Al	Mo	Cr	V	Nb	Fe	Si
Before	0.018	0.032	0.030	0.017	0.0077	0.0007	0.0007
After	0.020	0.018	0.020	0.011	0.0080	0.0005	0.0006

可以看出, 高温均匀化热处理对 TB18 钛合金标准样品中钒、钼、铬等元素均匀性提升明显。

2.4 锻造

对高温均匀化热处理后的钛合金铸锭进行锻造, 锻造温度逐次降低直至相变点以下, 累计进行 6 火次及以上的锻造。锻造可以把铸锭中粗大晶粒再次破碎^[16], 有效提升铸锭头尾和径向的均匀性。

标准样品棒材的直径应尽量小于 90 mm, 尺寸越

小, 棒坯变形相对更加充分, 组织更加均匀细小, 并可减弱微织构, 从而提升标准样品的均匀性。

以 TB18 钛合金铸锭锻造为例, 将高温均匀化热处理后的铸锭经 6 火次先锻造为 $\phi 120$ mm 的棒材, 再继续锻造为 $\phi 70$ mm 的棒材, 不同锻造规格 TB18 钛合金棒材中 7 种元素的标准偏差如表 3 所示。从表 3 可以看出, 减小棒材锻造尺寸, 可进一步提升成分均匀性。

表 3 不同锻造规格 TB18 钛合金棒材中 7 种元素的标准偏差 (%)

Table 3 Standard deviations of seven elements in TB18 titanium alloy bars with different forging specifications

Forging specification/mm	Al	Mo	Cr	V	Nb	Fe	Si
$\phi 120$	0.018	0.015	0.020	0.010	0.0073	0.0004	0.0007
$\phi 70$	0.019	0.010	0.014	0.0008	0.0052	0.0005	0.0006

2.5 均匀性检验

制备高均匀性的钛合金标准样品, 各道关键工序检验都很重要, 需尽可能对铸锭、棒材、成品标准样品都进行均匀性检验。

铸锭均匀性检验尤为重要, 该工序需要严格把关, 可以选择铸锭头、中、尾部位的边部、 $R/2$ 、心部分别取样, 如图 4a 所示, 也可以采用 9 点法在铸锭头部、尾部取样进行均匀性分析, 如图 4b 所示。

若铸锭纵向均匀性不符合要求, 可以切除头尾再次检验; 若横向均匀性不符合要求, 可去皮或回炉处理。成品棒材均匀性检验尽量选择多部位取样, 选用合适的统计方法进行均匀性分析; 成品标准样品分装成最小单元, 设计方案进行抽样检验, 确认单元内变差和单元间变差都满足统计学要求。

3 结语

钛合金标准样品是化学成分检测中的关键基准物质, 其质量直接影响材料分析结果的准确性。要成功制备高均匀性钛合金标准样品, 需重点控制以下环节: ① 选择合适的原材料, 基体采用纯净度较高的 0 级海绵钛, 其他元素优先以合金形式加入, 且通过混料工艺提升均匀性; ② 根据制备钛合金标准样品的类型选择合适的熔炼方式, 主元素较多时, 优先选用 3 次 VAR 方式, 杂质元素较多时, 推荐使用 2 次 VAR+VASR 或 2 次 VAR+VIEMML 方式, 并且铸锭头部切除量 ≥ 120 mm, 尾部切除量 ≥ 40 mm; ③ 铸锭锻造前进行 β 单相区均匀化热处理, 一般加热温度在 T_β 以上 200~450 °C, 保温 20~30 h; ④ 在锻造标准样品棒材的规格选择上, 需要结合后续机加工及料损情况, 尽量设计成小尺寸; ⑤ 进行均匀性检验时, 在铸锭轴向头部、中部、尾部以及径向边部、 $R/2$ 处、中心取样, 成品棒材尽量选择多部位取样, 成品标准样品分装成最小单元, 确认检测结果满足统计学要求。

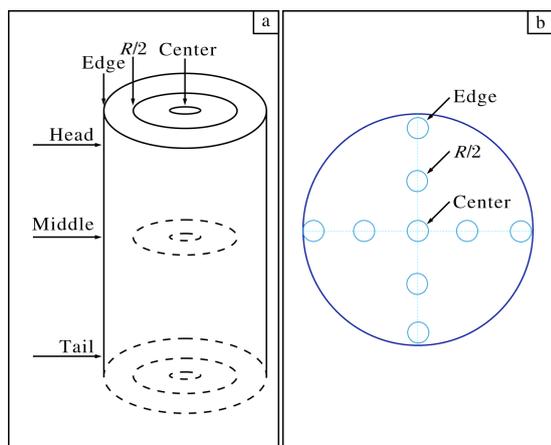


图 4 铸锭均匀性检验取样示意图

Fig.4 Sampling diagrams for ingot homogeneity inspection: (a) sampling at the edge, $R/2$ and center of the head, middle and tail positions of ingot; (b) 9-point sampling method at the head and tail positions of ingot

随着我国高端钛合金材料的快速发展，相应的标准样品也经历了从“无”到“有”的突破。现阶段，我国钛合金标准样品正朝着高均匀性的方向发展，通过提升自主创新能力，不断提高标准样品的质量水平，力争获得国内外市场的广泛认可，打造具有国际影响力的国产标准样品品牌。

参考文献 References

- [1] 国家标准化管理委员会. 标准样品工作导则: GB/T 15000—2008[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- [2] 田世宏, 陈洪俊, 高建忠, 等. 标准样品概论[M]. 北京: 中国标准出版社, 2021.
- [3] 徐银, 佟庆龙, 黄海娟, 等. 国内外分析检测标准品市场现状与趋势[J]. 化学试剂, 2021, 43(12): 1657-1667.
- [4] 中华人民共和国工业和信息化部. 有色金属产品分析用标准样品技术规范: YS/T 409—2012[S]. 北京: 中国标准出版社, 2013.
- [5] 李明宇, 杨树峰, 刘威, 等. 真空自耗熔炼钛合金的偏析缺陷及控制研究进展[J]. 中国冶金, 2023, 33(9): 1-10.
- [6] 戴毅, 曹江海, 秦羽满, 等. Ti60 合金 VAR 熔炼过程熔体流动与宏观偏析的数值模拟研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2024, 53(3): 701-708.
- [7] 王正军. 真空感应电磁悬浮熔炼对 A356 铝合金组织和性能的影响[J]. 材料导报, 2019, 33(22): 3801-3805.
- [8] Ma K, Feng L. Microstructure and properties of FeCrMnAlCu HEA coatings synthesized by induction remelting and laser remelting[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2023, 52(1): 111-118.
- [9] 宋青竹, 鄂东梅, 王玲玲, 等. 真空电弧炉及凝壳炉的控制技术进展[J]. 真空, 2022, 59(6): 1-9.
- [10] 孙向阳. 真空自耗凝壳炉熔炼坦克轮毂离心铸造数值模拟研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2024.
- [11] Jing Z Q, Sun Y H, Chen L, et al. Numerical simulation of current, magnetic field and electromagnetic force in vacuum arc remelting of titanium alloy[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2023, 52(6): 1994-2001.
- [12] 刘娣, 韩彤, 白钰, 等. VAR 熔炼补缩工艺对 TC11 钛合金铸锭质量的影响[J]. 钛工业进展, 2024, 41(1): 37-40.
- [13] Lütjering G, Williams J C. Titanium[M]. 2nd ed. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2007.
- [14] 蔡建明, 曹春晓. 航空发动机钛合金材料与零部件的制造技术及质量控制[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2021.
- [15] 杨文甲, 张文琦, 邢义, 等. 高纯净度钛合金铸坯制备技术[J]. 中国有色金属学报, 2013, 23 (S1): S287-291.
- [16] 王月庆, 赵教育, 张卫国, 等. 提高合金钢光谱标准样品均匀性的措施[J]. 热加工工艺, 2009, 38(9): 140-142.

行业动态

2024年7—12月日本钛锭产量统计

时间	钛锭产量/t	时间	钛锭产量/t
2024年7月	1638	2024年11月	1009
2024年8月	1301	2024年12月	1067
2024年9月	1309	合计	7394
2024年10月	1070		

2024年7—12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7月	308	505	813
2024年8月	338	339	677
2024年9月	418	606	1024
2024年10月	296	433	729
2024年11月	297	599	896
2024年12月	350	449	799
合计	2007	2931	4398

王运锋摘自《チタン》