

Fe元素对TC4钛合金熔化温度的影响

范姣, 林云轩, 高鹏, 邢立军

湖南星途航空航天器制造有限公司 湖南株洲 412000

摘要: 航空用TC4钛合金薄壁件热处理过程中受工艺的影响易发生氧化和晶间腐蚀, 若与其他材料接触加热, 易与其中的Fe元素发生共晶反应, 形成低熔点共晶产物在低温下熔化。研究不同材料中的Fe元素对TC4钛合金熔化温度的影响。选取Fe含量不同的典型航空材料GH4169、06Cr18Ni9和TC4钛合金板料进行研究, 对比分析GH4169+TC4、06Cr18Ni9+TC4和GH4169+06Cr18Ni9共3组样品放置在真空气淬炉中进行1170℃保温40min热处理后的组织形态与共晶产物FeTi, 使用布鲁克SITITAN 300光谱仪和Axio Observer蔡司显微镜对热处理产生的共晶产物FeTi成分进行分析。结果表明: 当温度升至FeTi共晶温度点(最低共晶温度1085℃)时, 不同样品中的Fe与TC4钛合金中的Ti在低熔点共晶区发生共晶反应, 从而形成共晶化合物FeTi, Fe含量越高, 反应越明显。随着温度升高, FeTi共晶组织发生熔化生成液相, 从而降低TC4钛合金熔化温度。本研究可为航空用TC4钛合金零部件真空热处理提供理论指导。

关键词: Fe元素; TC4钛合金; 熔化温度; 共晶

Influence of Fe on melting temperature of TC4 titanium alloy

FAN Jiao, LIN Yunxuan, GAO Peng, XING Lijun

Hunan Aerospace Equipment Manufacturing Co., Ltd., Zhuzhou 412000, Hunan, China

Abstract: During the heat treatment of thin walls of TC4 titanium alloy for aviation, the process affected is prone to oxidation and intercrystal corrosion. If heated with other materials, it is easy to cocrystallize with the Fe element in it, forming a low melting point eutectic reaction product that melts at low temperature. The purpose of this paper is to study the effect of Fe element in different materials on the melting temperature of TC4 titanium alloy. Select typical aviation materials with different Fe content of GH4169, 06Cr18Ni9 and TC4, and comparatively analyzed the tissue morphology and eutectic reaction product FeTi of the three groups of GH4169+TC4, 06Cr18Ni9+TC4 and GH4169+06Cr18Ni9 after being heat treated at 1170℃ with a temperature of 40min. The composition of the eutectic product FeTi produced by heat treatment was analyzed using a Bruker Sititan 300 spectrometer and an Axio Observer Zeiss micrograph. The results showed that when the temperature rose to the FeTi cocrystallization temperature point (the minimum cocrystallizing temperature was 1085℃), The eutectic reaction between Fe and Ti in the low melting point eutectic region of TC4 titanium alloy occurs in different samples to form the eutectic reaction compound FeTi, the higher the Fe content, the more obvious the reaction. and as the temperature increased, the FeTi eutectic reaction organization melted to form a liquid phase, thereby reducing the melting temperature of the TC4 titanium alloy. This study can provide theoretical guidance for vacuum heat treatment of TC4 titanium alloy components used in aviation.

Keywords: Fe element; TC4 titanium alloy; melting temperature; eutectic

1 序言

TC4钛合金具有许多重要的特性，如比强度高、耐腐蚀、膨胀系数低、热导率低、无磁性、生物相容性好和高阻尼等特殊功能，既是优质的轻型耐腐蚀的结构材料，又是新型的功能材料以及重要的生物医用材料^[1]，广泛应用于兵器、舰艇及海洋工程、航空航天、建筑与生活用品等领域。TC4合金是一种中等强度的 α - β 型两相钛合金，主要半成品是棒材、锻件、厚板、薄板、型材和丝材等^[2]，经普通退火处理后可获得良好的韧性，提高尺寸和组织稳定性，改善加工性能^[3]。在TC4钛合金中添加适量的Fe元素时，Fe元素可在 β 相中富集，从而起到固溶强化作用，提高合金的抗拉强度^[4, 5]。研究发现，金属的强度是表示金属原子之间的结合力，而熔点则表示金属结合力瓦解的开始，因此两者之间具有一定的函数关系^[6]，即

$$\sigma_T \approx K (0.224T_m - 85.8) \quad (1)$$

式中 σ_T ——纯金属的真实抗拉强度 (MPa)；

T_m ——纯金属的熔点温度 (K)；

K ——常数。

同时，Fe是 α -Ti中的快扩散元素，能使钛合金的扩散能力增强，导致蠕变过程中位错攀移速率增加^[7-10]。在航空用TC4钛合金薄壁零部件热处理过程中，容易发生热盐应力腐蚀、高温氧化腐蚀，并在还原性和强氧化性溶液中发生腐蚀，易与其接触的不同材料发生接触腐蚀^[11]。因此，为明确不同材料中Fe元素与TC4钛合金因共晶反应和受接触腐蚀对TC4钛合金熔化温度的影响，比较GH4169高温合金、06Cr18Ni9不锈钢分别与TC4钛合金接触加热，研究其中Fe元素对TC4钛合金熔化温度的影响，为航空用TC4钛合金真空热处理提供可靠加热工艺和环境。

2 试验材料与方法

采用航空用原材料80mm×30mm×1.2mm（长×宽×厚）TC4钛合金、80mm×30mm×1mm（长×宽×厚）GH4169高温合金和80mm×30mm×1.2mm（长×宽×厚）06Cr18Ni9不锈钢进行试验，其名义化学成分分别见表1、表2和表3。首先对HVF90120IQ真空气淬炉进行热处理加热前烘炉（清洁），将试验用TC4钛合金、GH4169高温合

金和06Cr18Ni9不锈钢板料用有机溶剂清洗干净并晾干，用铁丝将其绑扎成3组，分别是：06Cr18Ni9+GH4169（简称1[#]）、TC4+GH4169（简称2[#]）、TC4+06Cr18Ni9（简称3[#]），然后单层放置在真空料篮中。室温进炉，抽真空压强至 1.33×10^{-3} Pa，设置程序温度升至1170℃保温40min后充1bar氩气冷至<100℃后出炉空冷。采用布鲁克SITITAN 300光谱仪、Axio Observer蔡司显微镜对共晶产物进行成分分析和组织观察。

表1 TC4钛合金的化学成分（质量分数）（%）

Ti	V	Fe	Al	C
89.37	4.4	0.11	6.0	0.12

表2 GH4169高温合金的化学成分（质量分数）（%）

Ni	Fe	Cr	Nb	Mo	Ti	Mn	Al	Cu
55.75	18.22	15.64	5.14	3.16	0.88	0.35	0.56	0.3

表3 06Cr18Ni9不锈钢的化学成分（质量分数）（%）

Ni	Fe	Cr	Pb	Ti	Mn	V	W
8.08	72.11	18.20	0.12	0.08	1.21	0.12	0.08

3 试验结果与分析

3.1 外观形貌

不同组别合金分别经真空热处理后外观形貌如图1所示。由图1可看出，在相同的加热温度、时间和真空环境下，1[#]样品完整无变形，组织无熔化现象，表面因氧化有轻微淡黄色。1[#]样品未与TC4钛合金直接接触，未发生接触腐蚀，样品整体形貌无任何变化。2[#]、3[#]样品中的GH4169高温合金、06Cr18Ni9不锈钢和TC4钛合金板料分别发生不同程度的熔融现象，且3[#]样品的熔融现象更明显。结果显示，当温度（指保温温度1170℃）远低于3种材料熔点温度 T_m 时，GH4169高温合金、06Cr18Ni9不锈钢分别与TC4钛合金发生了相变共晶反应，且该相变过程为典型的非稳态导热过程^[12]，是循序渐进逐渐向固相面移动的。处于低熔点共晶温度 T_0 下的Fe元素和Ti元素持续发生共晶反应，当温度升高至一定温度时，金属间原子结合力遭到破坏逐渐瓦解，固体开始发生熔融反应并逐渐向固相面移动，最终随温度下降凝结成固态共晶产物，具体形貌如图1、图2所示。

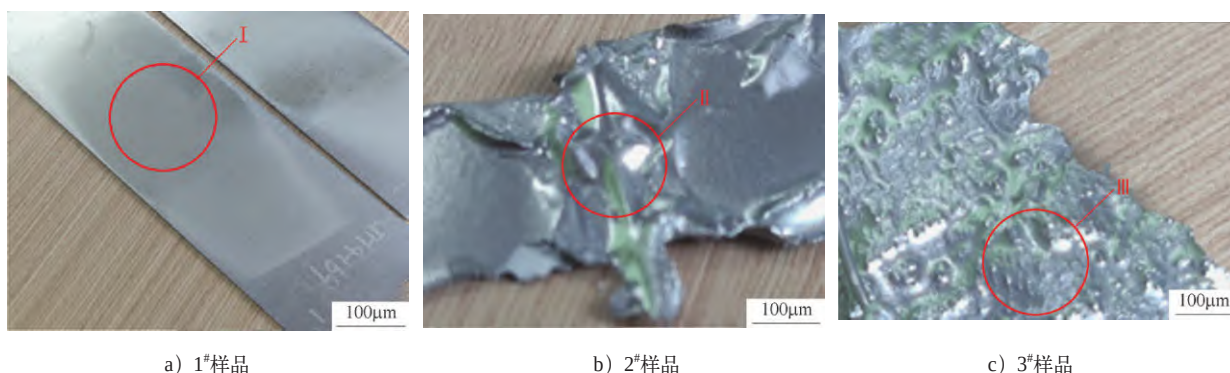


图1 1[#]、2[#]、3[#]样品外观形貌

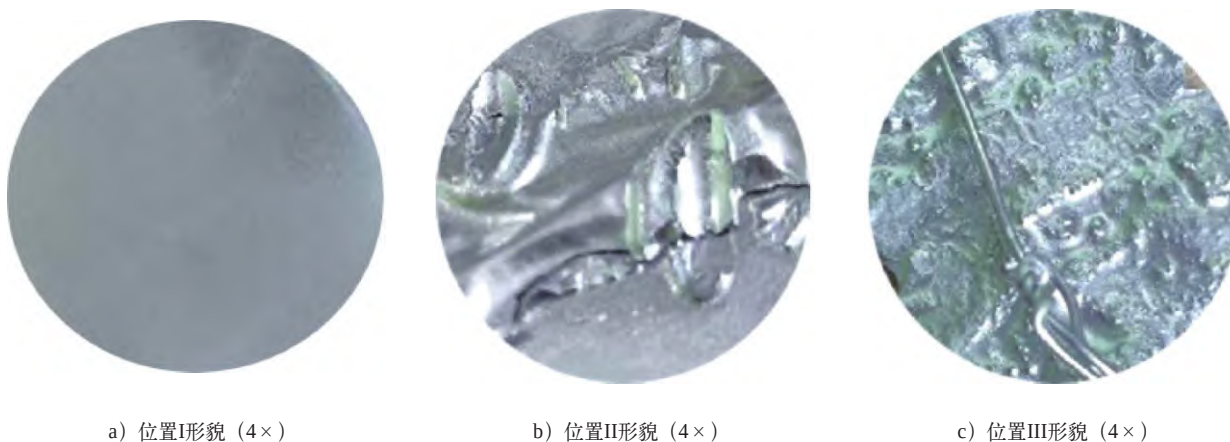


图2 图1中位置I、II、III形貌放大

3.2 成分分析

采用布鲁克SITITAN 300光谱仪对发生熔融反应的2[#]、3[#]样品的共晶产物FeTi成分进行检测，结果分别见表4、表5（注：该处成分为平均值）。2[#]样品共晶产物FeTi中元素含量由高到低分别是Fe、Ti、Ni，以及其他微量元素Al、Si、Mn。3[#]样品共晶产物FeTi中主要元素为Fe、Cr、Ni，同时含有V、S、Mn等微量元素。

表4 2[#]样品熔融产物的化学成分（质量分数）（%）

Fe	Ti	Ni	Al	Si	Mn	V	Co
53.22	34.64	10.91	0.11	0.19	0.18	0.72	0.03

相比于热处理前，2[#]样品最终产物FeTi中Fe含量大幅度增加，甚至超过了原材料GH4169高温合金中的Fe含量，Ti含量趋于中间值，其他元素变化不大。由此可知，熔化现象主要是由GH4169高温合金中的Fe与TC4钛合金中的Ti发生共晶反应形成低熔点共晶产物熔化造成的，熔化过程中伴有金属间接接触腐蚀现象。

表5 3[#]样品熔融产物的化学成分（质量分数）（%）

Fe	Cr	Ni	Ti	Si	Mn	V	S
70.71	16.1	7.62	4.42	0.31	0.33	0.38	0.13

3[#]样品最终产物中Fe元素含量较未熔前06Cr18Ni9不锈钢降低了2.0%，Ti含量增加了54.25%，Cr元素及其他微量元素含量变化不明显。

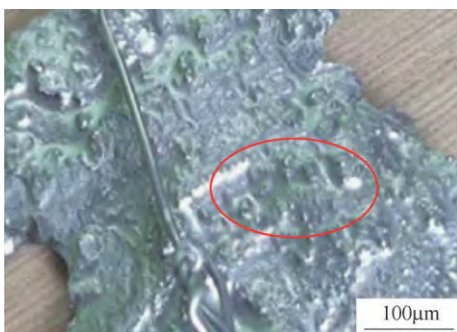
3.3 金相组织分析

将热处理后的2[#]、3[#]样品利用线切割机床切出相应试验试样，取样部位如图3所示。

金相组织观察采用Axio Observer蔡司显微镜，显微组织检验方法按GB/T 13298—2015《金属显微组织检验方法》进行。金相试样经镶嵌、研磨、2g氯化铜+8g氯化铁+100mL盐酸+100mL酒精腐蚀后，采用Axio Observer蔡司显微镜对试样的横向、纵向组织进行观察分析，利用金刚石研磨抛光膏（粒度3.5μm）对试样进行抛光后，对试样的横向、纵向显微组织进行观察。结果显示，2[#]样品的纵向组织中观察到有明显的组织分层现象，共晶产物的上下表面存在均匀的共晶组织，如图4所示。从



a) 2#样品取样位置



b) 3#样品取样位置

图3 2#、3#样品取样位置

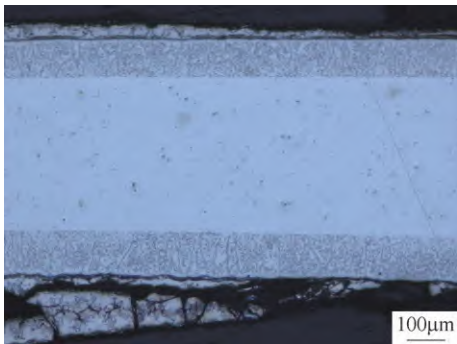
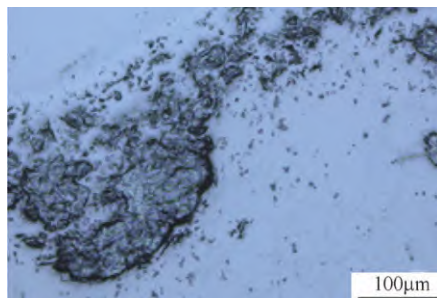


图4 2#样品纵向组织

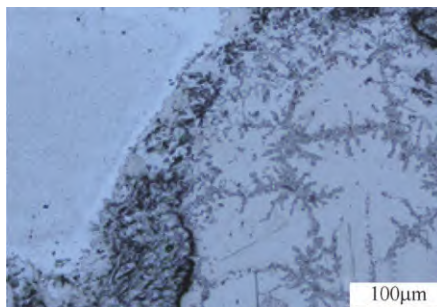
图4可看出，心部组织为GH4169高温合金典型微观组织，无明显变化。

2#样品共晶产物的横向组织如图5所示。从图5可看出，组织内部合金元素偏析严重，共晶区聚集大量的Fe、Ti等共晶化合物，局部发生接触腐蚀和雪花状偏析组织，边缘未充分发生熔融反应的部分组织保持原有状态，组织中未见明显裂纹。

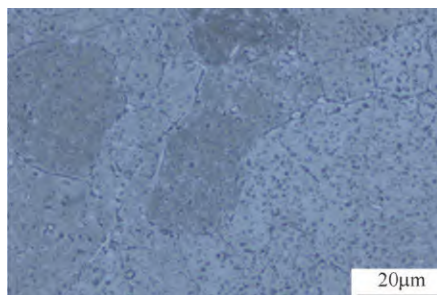
3#样品的纵向组织中明显观察到样品表面有均匀的共晶层，共晶层组织呈点状分布，如图6所示。从图6可看出，共晶产物的心部组织仍为典型的06Cr18Ni9不锈钢组织。



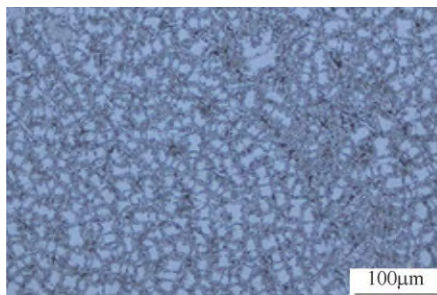
a) 熔融区



b) 熔融-未熔分界



c) TC4钛合金未熔区



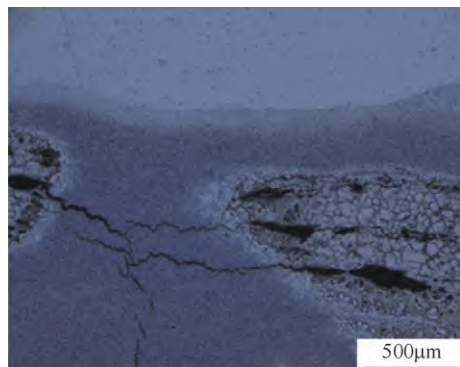
d) GH4169高温合金未熔区

图5 2#样品横向组织

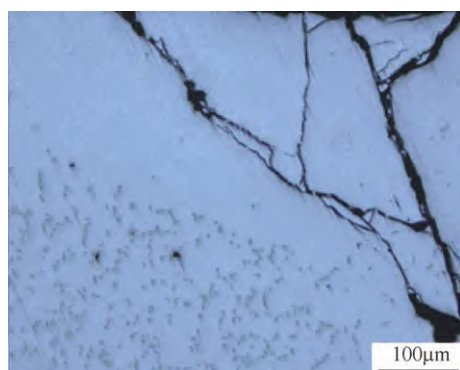


图6 3#样品纵向组织

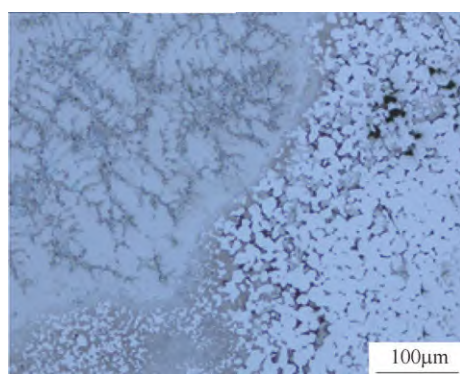
3[#]样品共晶产物的横向组织如图7所示。从图7可看出，组织内部有大量熔融腐蚀形成的缺陷，局部有裂纹，组织成分不均匀，存在大量带状偏析。



a) 熔融区



b) 熔融过度区



c) TC4-06Cr18Ni9组织分界区

图7 3[#]样品横向组织

4 结束语

1) TC4钛合金在真空热处理过程中，与富含Fe元素的材料接触，易发生共晶反应，形成低熔点共晶化合物FeTi，从而降低钛合金熔化温度，影响航空用钛合金热处理质量。

2) 航空用TC4钛合金热处理前应做好设备清洁（烘炉），避免因其他金属材料加热而导致的残余

气氛和多余物加剧TC4钛合金表面氧化和腐蚀，降低产品质量。

3) FeTi在1100℃形成的低熔点共晶化合物FeTi，其主要化学成分为Fe、Cr、Ti。

参考文献：

- [1] 《航空制造工程手册》总编委会. 航空制造工程手册. 热处理[M]. 2版. 北京：航空工业出版社，2010.
- [2] 《中国航空材料手册》编辑委员会. 中国航空材料手册（第4卷）：钛合金、铜合金[M]. 2版. 北京：中国标准出版社，2001.
- [3] 白家元，杨家典，瞿兆银，等. Fe元素对TC4钛合金显微组织和力学性能的影响[J]. 金属加工（热加工），2024（7）：94-98.
- [4] 甘章华，梁宇，王锦林，等. 热处理工艺对TC4钛合金组织及硬度的影响[J]. 金属热处理，2014，39（9）：36-40.
- [5] 陈冬梅，黄森森，贺飞，等. Fe元素对TA15钛合金显微组织和力学性能的影响[J]. 钛工业进展，2017，34（2）：14-18.
- [6] 何景素，金泉林，李山虎. 金属强度与熔点温度之关系[J]. 金属热处理学报，1986（2）：101-103.
- [7] 蔡建明，马济民，黄旭，等. 高温钛合金中杂质元素Fe的扩散行为及其对蠕变抗力的损害作用[J]. 材料工程，2009（8）：84-88.
- [8] MISHIN Y, HERZIG C. Diffusion in the Ti-Al system[J]. Acta Materialia, 2000, 48（3）：589-623.
- [9] VISWANATHAN G B, KART HIKEYAN S, HAYES R W, et al. Creep behavior of T-i6A-12Sn-4Zr-2Mo: II. Mechanisms of Deformation[J]. Acta Mater., 2002, 50: 4965-4980.
- [10] MISHRA H, GHOSAL P, NANDY T K, et al. Influence of Fe and Ni on creep of near α -Ti alloy IM1834[J]. Materials Science and Engineering: A, 2005, 399（1-2）：222-231.
- [11] NEVILLE A, XU J. An assessment of the instability of Ti and its alloys in acid environments at elevated temperature[J]. Journal of Light Metals, 2001, 1（2）：119-126.
- [12] OZISIK M N. Heat conduction[M]. New York: John Wiley, 1980.

MW 20241120