

一种TA32钛合金碳含量标准物质研究

赵政鑫¹ 郭岩² 宋体杰¹ 刘春秘¹ 严鹏飞¹ 刘恩泽³ 刘伟华³

[1. 沈阳飞机工业(集团)有限公司, 沈阳 110850; 2. 空军装备部驻沈阳地区军事代表局驻沈阳地区第一军事代表室, 沈阳 110850; 3. 中国科学院金属研究所, 沈阳 110016]

摘要 采用真空自耗熔炼设备经3次自耗熔炼制备了TA32钛合金碳含量标准物质, 利用电感耦合等离子体原子发射光谱进行合金成分分析。经方差和极差分析发现, C、Al、Sn、Zr、Mo、Fe、Si、Nb、Ta等9种元素的分布均匀性良好。经7家权威检测机构协同定值, 确定的标准值准确可靠。本套标准物质各元素成分梯度均匀, 呈线性分布, 其标准值及不确定度达到国际同类标准试样的先进水平。

关键词 真空自耗熔炼; 钛合金; 标准物质

中图分类号 TG146.23;

文献标志码 A

DOI:10.15980/j.tzzz.T20250293

A Carbon Content Standard Material for TA32 Titanium Alloy

ZHAO Zhengxin¹, GUO Yan², SONG Tijie¹, LIU Chunmi¹, YAN Pengfei¹, LIU Enze³, LIU Weihua³

[1. Shenyang Aircraft Industry (Group) Co., Ltd., Shenyang 110850; 2. No.1 Military Representative Office of Shenyang Military Representative Bureau of PLA Air Force Armament DEPT, Shenyang 110850; 3. Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016]

Abstract: The carbon content standard material of TA32 titanium alloy was prepared by triple consumable remelting using vacuum consumable remelting equipment, and the alloy composition was analyzed by inductively coupled plasma optical emission spectrometer. Variance and range analysis results indicate desirable homogeneity of 9 elements, including C, Al, Sn, Zr, Mo, Si, Nb, Fe, and Ta. The standard values determined through collaborative calibration of multiple authoritative testing institutions are accurate and reliable. The set of standard materials exhibits uniform component gradient with linear distribution, of which the standard value and uncertainty degree reach advanced level of similar international standard specimens.

Key Words: Vacuum Consumable Melting, Titanium Alloy, Standard Material

钛合金因具备比强度高、密度低、耐腐蚀性能良好等特性, 成为航空航天领域的首选材料^[1-3]。伴随航空与航天制造及应用技术的发展, 钛合金在航空航天发动机、飞行器高温热端构件制造以及高速飞机蒙皮等钣金零件方面的应用需求将持续增长^[4-10]。

TA32合金是在Ti55合金的设计基础上对成分、添加元素进行优化后发明的一种近 α 型高温钛合金, 其名义成分为Ti-5.50Al-3.40Sn-3.10Zr-0.7Mo-0.40Si-0.40Nb-0.40Ta^[3-4]。TA32合金通过添加一定量的Nb元素与Ta元素替代稀土Nd元素, 以保障合金表面的抗氧化性能。同时, 通过选用O含量较低的海绵钛及合金添加剂等方式降低TA32合金的氧含量。在确保合金热强性与热稳定性的前提下, 显著提升了合金的可焊性^[3]。该合金主要应用于叶片用棒材、盘用饼/环

材、锻件用棒材、板材以及铸件等领域^[11-12]。采购的成品棒材或板材的成分均需进行入厂复检。通常情况下, 合金中的主要合金元素(Al、Sn、Zr、Mo、Si、Nb和Ta)可采用传统的化学滴定分析方法。然而, 随着高温钛合金在航空航天领域的广泛应用, 产品数量急剧增加。为满足分析检测需求, 采用电感耦合等离子体质谱-原子发射光谱法(ICP-AES)^[13-14]、X射线荧光光谱法^[15]等对分析试样的成分进行分析, 利用碳硫分析仪分析C元素, 可实现高效快速检测。对于棒材和板材化学成分的均匀性以及批次稳定性的检测至关重要, 而确保成分检测的准确性, 需要相应的钛合金标准物质。国内针对高温合金、钛合金及碳含量标准物质的研究相对较少^[16-17]。赵教育等^[18-20]对TC11、TC4、Ti80钛合金光谱分析标准物质展开研究, 通过采用合理的

收稿日期: 2025-07-27; 修订日期: 2025-08-23

第一作者简介: 赵政鑫, 男, 1984年出生, 高级工程师, E-mail: 1005885394@qq.com

通信作者: 刘伟华, 男, 1978年出生, 工程师, E-mail: whliu@imr.ac.cn

引用格式: 赵政鑫, 郭岩, 宋体杰, 等. 一种TA32钛合金碳含量标准物质研究[J]. 特种铸造及有色合金, 2025, 45(11): 1722-1726.

ZHAO Z X, GUO Y, SONG T J, et al. A carbon content standard material for TA32 titanium alloy[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2025, 45(11): 1722-1726.

熔炼和锻造工艺保证了标准物质的均匀性。经方差法和极差法检验发现各元素均匀性良好。采用多家权威实验室协作定值,所确定的标准值准确可靠。与国内外同类标准物质比对结果显示,该套标准物质达到了同类标准物质的国际先进水平,但以上研究均未涉及高温钛合金。TA32作为自主研发的高温钛合金,其标准物质的研究尚处于空白阶段。

在钛合金分析领域,常用的标准物质形态主要有块状与屑状两种。其中,块状试样主要应用于主元素的分析校准,而屑状试样则主要用于碳元素的分析校准。本研究聚焦于TA32合金的碳含量标准物质,开展合金中碳元素的检测及均匀性分析工作。运用数理统计方法,确定碳元素的含量及其不确定度,进而制备形成标准物质,以为钛合金碳元素标准物质的研制提供参考。

1 试验材料及方法

依据标准物质成分设计原则,标准物质成分含量范围需覆盖所分析对象的成分范围,且应在规定成分范围基础上,将主元素含量的上下限扩展10%~20%。基于TA32钛合金的成分范围,综合考量各元素间的相互影响以及基体的一致性,确定TA32钛合金中碳含量分析标准物质的设计成分,见表1。

表1 TA32钛合金碳含量分析标准物质设计成分

合金	Designed composition of standard material for carbon content analysis of TA32 titanium alloy %								
	w_B								
	Al	Sn	Zr	Mo	Fe	Si	Nb	Ta	C
TA32-1	4.0	4.8	3.0	1.2	0.20	0.50	0.70	0.50	0.010
TA32-2	4.5	4.0	2.6	0.2	0.25	0.55	0.20	0.75	0.015
TA32-3	5.0	3.8	2.5	1.5	0.10	0.20	0.15	0.70	0.018
TA32-4	5.5	3.5	3.1	1.0	0.05	0.40	0.35	0.40	0.020
TA32-5	6.0	2.8	3.8	0.5	0.18	0.10	0.50	0.20	0.008
TA32-6	6.6	2.4	4.0	0.8	0.08	0.05	0.40	0.15	0.004

选用质量分数高于99.9%的海绵钛以及Al-55Mo、Al-70Zr、Al-80Nb、Al-20Si、Ti-65Sn、Ti-30Ta等中间合金作为原材料,采用VAR-1.5T真空自耗电极电弧炉,通过自耗3次熔炼工艺制备TA32标准物质铸锭

以改善化学成分的均匀性。铸锭毛坯尺寸为 $\phi 219\text{ mm} \times 255\text{ mm}$ 。其制备流程依次为:配料、包制合金包、压电极、电子束焊接电极以及真空自耗电电极。取样时,使用车床去除铸锭外皮,于TA32铸锭的上、中、下部位进行取样,以开展主要元素和碳元素分析。借助ICAP7400型号等离子体发射光谱仪,依据ASTM E2371—21a标准对Al、Fe、Mo、Nb、Si、Sn、Ta、Zr等元素的含量进行分析。

采用DK7763F线切割设备切取金相试样,取样位置见图1。金相试样依次用400~5 000砂纸进行打磨,随后用金刚石研磨膏进行抛光处理,配制Kroll试剂(HF、HNO₃、H₂O体积比为1:3:10)对试样进行约10 s的腐蚀处理。利用蔡司Axiovert 200MAT光学显微镜和CLARA场发射扫描电镜进行微观组织观测。

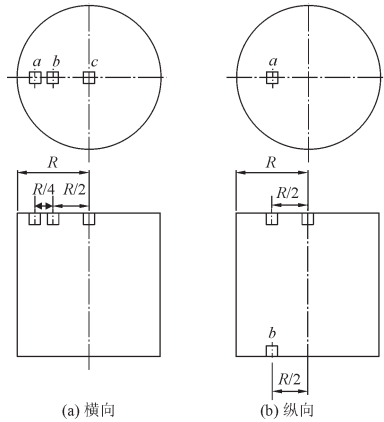


图1 TA32合金铸锭取样示意图

Fig.1 Schematic diagram of sampling for TA32 alloy ingot

2 试验结果与分析

2.1 铸锭微观组织

图2为TA32合金自耗铸锭横向靠近铸锭边缘、R/2处以及心部的组织形态。可以看出,铸锭不同部位均呈现典型的高温钛合金凝固组织特征,为 α 相板条与 β 相基体相互交错的片层组织。各部位的相析出种类并无差异,但随位置变化呈现出明显的形态演变。在边缘区域, β 相基体形成的枝晶干较为细密, α 相析出呈网状结构,且无显著的择优取向,这表明该区域冷却速

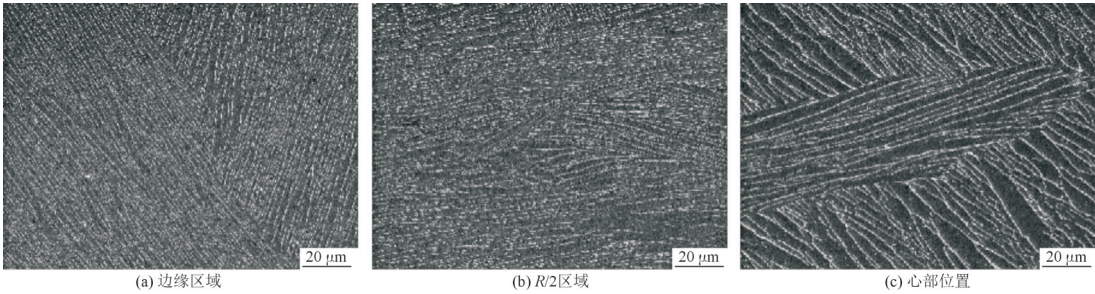


图2 TA32合金铸锭不同部位组织照片

Fig.2 Microstructure of TA32 titanium alloy ingots at different locations

率较快,在凝固过程中易于形成细密等轴晶或短程柱状晶特征(见图 2a)。在 $R/2$ 区域, β 相基体形成的枝晶干略有变长和变粗,这说明该区域处于熔炼凝固过程中的熔池边缘区域,枝晶干开始粗化并表现出一定的生长取向性(见图 2b)。心部区域的微观组织呈现出显著的定向生长特征,大量亮白色的 α 相板条平行排列,沿特定方向规则延伸,形成宽窄均匀的条带状结构,板条间由黑色的 β 相基体分隔,这表明该区域处于凝固过程的熔池心部位置,在缓慢的凝固条件下易于形成粗大柱状晶组织(见图 2c)。综上,从铸锭边缘到心部,组织形态由细密无序的网状结构逐渐演变为粗大平行的柱状晶,冷却速率的递减导致枝晶尺寸增大并出现择优生长现象,这符合真空自耗铸锭凝固过程中热流单向性与溶质再分配的演化规律。

图 3 为 TA32 合金铸锭横向相同部位、纵向不同高度的组织。可以看出,两个试样的组织均呈现为 α 相板条与 β 相基体相互交错的片层组织,且未观察到明显差异。表明在铸锭熔炼的初期和末期,熔炼过程的参数控制较为稳定,未出现波动。

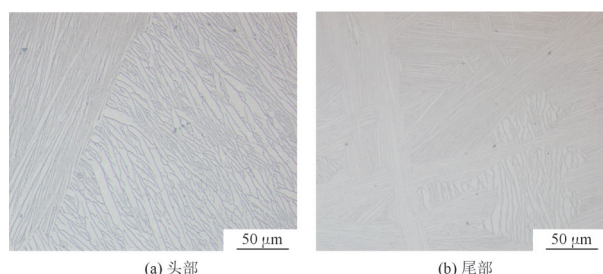


图 3 TA32 合金铸锭不同高度的金相组织

Fig.3 Metallographic structures of TA32 titanium alloy ingots at different heights

2.2 均匀性检验

运用单因素方差分析法(F 法)开展均匀性检验。对试样的上、中、下三段进行加工,共制备 60 块试样,于不同部位随机抽取 20 块试样,对每块试样分别进行测试。采用 F 法进行均匀性检验,当 $m=19$ 、 $n=40$ 、 $\alpha=0.05$ (m 、 n 分别为 F 分布的分子和分母的自由度, α 为置信度)时,临界值 $F_{\alpha}=1.85$ 。当 $F < F_{\alpha}$ 时,判定试样均匀性合格,结果见表 2。由表 2 可知,TA32-1、TA32-2、

表 2 均匀性检验 F 值

Tab.2 Uniformity test F value

合金	Al	Sn	Zr	Mo	Fe	Si	Nb	Ta	C
TA32-1	1.09	1.34	1.55	1.33	1.32	1.17	1.46	1.44	0.96
TA32-2	1.55	1.46	1.48	1.47	1.44	1.46	1.43	1.69	1.08
TA32-3	1.34	1.43	1.23	1.65	1.52	1.28	1.08	1.45	1.27
TA32-4	1.43	1.32	1.43	1.43	1.32	1.38	1.26	1.71	1.10
TA32-5	1.19	1.07	1.19	1.37	1.34	1.09	1.54	1.63	1.25
TA32-6	1.08	1.23	1.28	1.54	1.12	1.18	1.53	1.34	1.16

TA32-3、TA32-4、TA32-5、TA32-6 合金中各种元素的均匀性检验结果均符合标准。

2.3 稳定性考核

针对所研制的钛合金标准物质 TA32-4,开展了为期 1 年的稳定性评估。表 3 为运用平均值一致性检验方法对考核数据进行统计的结果。图 4 为采用直线拟合法开展的稳定性分析情况。通过对不同时间检测的 Al、Sn、Zr、Mo、Fe、Si、Nb、Ta 和 C 元素的检测结果予以分析,可发现斜率不具有显著性,稳定性未出现显著改变,这表明该套标准物质具备良好的稳定性。

表 3 TA32-4 钛合金标准物质稳定性考核数据

Tab.3 Stability assessment data of TA32-4 titanium alloy standard material %

时间	w_B								
	Al	Sn	Zr	Mo	Fe	Si	Nb	Ta	C
0	5.47	3.57	3.10	0.95	0.041	0.41	0.36	0.40	0.019
3	5.46	3.55	3.10	0.96	0.042	0.42	0.36	0.39	0.019
6	5.49	3.62	3.05	0.99	0.040	0.42	0.35	0.38	0.020
12	5.49	3.57	3.12	0.97	0.042	0.42	0.35	0.39	0.019

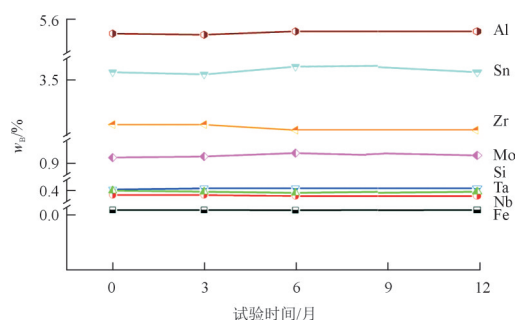


图 4 TA32-4 钛合标准物不同考核时间的稳定性

Fig.4 Stability of TA32-4 titanium alloy standard material for different durations

2.4 标准物质定值

为确保定值试样具备代表性,取样前采用三特维克硬质合金车刀将每种试样锻坯的氧化皮去除 2 mm,随后精车成宽 1~2 mm、厚 0.5 mm 的钛屑。车削过程中,为防止氧化,需严格把控转速。精车后的钛屑,首先使用无水乙醇进行超声清洗,经低温干燥处理后粉碎成长度为 2~3 mm 的短屑,利用磁铁去除可能混入的铁屑;再次使用无水乙醇进行超声清洗,低温干燥后按编号分装至密封玻璃容器中单独保存。

TA32 标准物质由北京航空材料研究院、中国机械总院集团沈阳铸造研究所有限公司、中国航发哈尔滨东安发动机有限公司、哈尔滨飞机工业集团有限责任公司、中国科学院金属研究所、沈阳飞机工业(集团)有限公司、辽宁中科力勒检测技术服务有限公司等 7 家单位协作完成定值,定值结果见表 4。

表 4 TA32 标准物质标准值及扩展不确定度
Tab.4 Standard values and extension uncertainty of TA32 standard material

合金	项目	w_B								
		Al	Sn	Zr	Mo	Fe	Si	Nb	Ta	C
TA32-1	标准值	4.12	4.71	3.09	1.24	0.142	0.53	0.680	0.47	0.010
	扩展不确定度	(0.03)	(0.04)	(0.04)	(0.01)	(0.003)	(0.007)	(0.008)	(0.007)	(0.002)
TA32-2	标准值	4.40	4.10	2.46	0.22	0.202	0.60	0.24	0.70	0.016
	扩展不确定度	(0.02)	(0.03)	(0.03)	(0.009)	(0.003)	(0.003)	(0.003)	(0.004)	(0.001)
TA32-3	标准值	4.98	3.68	2.45	1.45	0.082	0.24	0.15	0.67	0.019
	扩展不确定度	(0.04)	(0.02)	(0.03)	(0.01)	(0.002)	(0.003)	(0.002)	(0.006)	(0.002)
TA32-4	标准值	5.41	3.57	3.09	1.03	0.046	0.40	0.39	0.40	0.019
	扩展不确定度	(0.02)	(0.02)	(0.03)	(0.009)	(0.003)	(0.002)	(0.003)	(0.004)	(0.002)
TA32-5	标准值	6.07	2.68	3.67	0.45	0.182	0.14	0.59	0.28	0.007
	扩展不确定度	(0.03)	(0.02)	(0.04)	(0.006)	(0.001)	(0.001)	(0.005)	(0.003)	(0.001)
TA32-6	标准值	6.53	2.34	3.89	0.85	0.092	0.07	0.35	0.17	0.005
	扩展不确定度	(0.03)	(0.02)	(0.04)	(0.01)	(0.003)	(0.001)	(0.003)	(0.001)	(0.001)

2.5 线性考核

线性特征是标准物质的一项重要应用特性。本研究借助 ICAP7400 等离子体发射光谱仪,依据 ASTM E2371-21a 标准对 Al、Sn、Zr、Mo、Fe、Si、Nb、Ta 等元素含量展开分析,运用 LECO 公司的 CS844 型碳硫分析仪,按照 GB/T 4698.14-2011 标准对 C 含量进行分析,进而对所研制的 TA32 系列标准物质开展了线性考核,见表 5。可以看出,各元素的线性相关系数均大于 0.99,这表明各元素呈现出良好的线性相关性。

表 5 TA32 标准物质线性相关系数

Tab.5 Linear correlation coefficient of TA32 standard material								
Al	Sn	Zr	Mo	Fe	Si	Nb	Ta	C
0.993	0.993	0.994	0.995	0.993	0.993	0.995	0.994	0.994

2.6 国内外同类标准物质比对

选取与 TA32 系列钛合金标准物质相近的国外 IMI834 钛合金标准物质进行 C 元素相关检测,结果见表 6。可以看出,该系列标准物质 C 元素与国外 IMI834 钛合金标准物质的相当。

表 6 标准物质 C 元素比较

Tab.6 C element comparison of standard material					
合金	G_{AV}	s	D_{RS}	R	$Ur/\%$
IMI834	0.043 3	0.034 3	4.678 7	0.004	5.28~12.34
TA32	0.019 2	0.028 7	4.875 4	0.003	3.65~12.03

注: G_{AV} 为平均值; s 为标准差; D_{RS} 为相对标准差; R 为极差; Ur 为相对不确定度。

对本套 TA32 系列钛合金标准物质与国外相近的 IMI834 钛合金标准物质进行一致性考核,结果见表 7。可以看出,各元素线性相关系数均大于 0.99,表明各元素线性相关良好。

表 7 TA32 标准物质与 IMI834 标准物质一致性考核结果

Tab.7 Consistency assessment results of TA32 standard material with IMI834 standard materials								
Al	Sn	Zr	Mo	Fe	Si	Nb	Ta	C
0.992	0.993	0.993	0.993	0.994	0.993	0.991	0.991	0.992

3 结 论

(1)在 TA32 标准物质研制过程中,采用合理的熔炼及均匀化变形加工工艺,保证了标准物质准确实现设计成分和均匀性。

(2)TA32 钛合金标准物质成分依照国标要求设计,成分范围覆盖了 TA32 钛合金的成分范围,适用于钛合金相应元素的成分分析。

(3)本套标准物质的定值元素具有良好的梯度分布,线性良好,在成分均匀性、标准值的不确定度水平等方面,已达到同类标准物质国际先进水平。该套标准物质适用于国标中 TA32 中的各元素分析,以及低碳含量成分的钛合金进行碳含量分析。

参 考 文 献

[1] 黄栋,杨绍利,马兰,等.高温钛合金的研究现状及其发展[J].钢铁钒钛,2018,39(1):60-66.

[2] 刘莹莹,陈子勇,金头男,等.600℃高温钛合金发展现状与展望[J].材料导报,2018,32(11):1 863-1 869,1 883.

[3] HEFTI L D. Innovations in the superplastic forming and diffusion bonded process [J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2008, 17(2): 178-182.

[4] 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.

[5] QUEHEILLALT D T, WADLEY H N G. Titanium alloy lattice truss structures [J]. Materials & Design, 2009, 30 (6): 1 966-1 975.

[6] QUEHEILLALT D T, WADLEY H N G. Cellular metal lattices with hollow trusses [J]. Acta Materialia, 2005, 53 (2): 303-313.

[7] 刘杨,李志强,赵冰,等.TA32 钛合金点阵结构成形与力学性能研究[J].锻压技术,2024,49(7):168-178.

[8] 邹鑫锐,廖敦明,陈宇豪,等.ZTA15 钛合金铸件铸态相组成分布预测[J].特种铸造及有色合金,2025,45(1):123-129.

[9] 宁二宾,李曼,吕昌,等.TA31 铸造钛合金材料的组织与性能[J].特种铸造及有色合金,2019,39(10):1 135-1 137.

[10] 杨丰,慕延宏,杜立华.TA32 钛合金应力松弛行为及热成形回弹预测[J].航空制造技术,2025,68(5):114-120,126.

[11] 蔡建明,曹春晓.新一代 600℃高温钛合金材料的合金设计及应用展望[J].航空材料学报,2014,34(4):27-36.

[12] 刘章光,李培杰,尹西岳,等.变形参数对 TA32 合金的超塑性变形行为及微观组织演化的影响[J].稀有金属材料与工程,2018,47 (11):3 473-3 481.