

电子束冷床炉单次熔炼 TA10 钛合金

郑亚波, 陈 峰, 乔 璐, 国 斌, 杨国庆

(宝鸡钛业股份有限公司, 宝鸡 721014)

摘 要: 通过对 TA10 钛合金在电子束冷床炉熔炼过程中 Ni、Mo 元素的过程分析和理论计算, 掌握各元素的挥发机理和挥发动力学, 研究 TA10 合金在电子束冷床炉上的单次熔炼工艺。结果表明: 经电子束冷床炉单次熔炼的 TA10 合金铸锭化学成分均匀, 铸锭宏观组织均匀, 生产的铸锭经后续加工所得到的产品均满足标准要求。

关键词: TA10 合金; 电子束冷床炉熔炼; 单次熔炼; 挥发; 化学成分

中图分类号: TG146.2

文献标志码: A

Single melting of TA10 titanium alloy by electron beam cold hearth

ZHENG Ya-bo, CHEN Fen, QIAO Lu, GUO Bin, YANG Guo-qing

(Baoji Titanium Industry Co., Ltd, Baoji 721014, China)

Abstract: Through the analysis of the process and theoretical calculations for Ni and Mo elements during electron beam cold hearth melting, the element evaporation mechanism and kinetics of volatile were discussed. Single electron beam cold hearth melting technology of TA10 alloy was studied. The results show that the chemical compositions of the TA10 alloy ingot are uniform by electron beam cold hearth melting, the macro homogeneous is good, and the product meets the standards through the subsequent processing.

Key words: TA10 alloy; electron beam cold hearth metling (EBCHM); single melting; volatilize; chemical composition

随着钛合金在航空工业中用量的迅速增长, 合金的冶金质量显得越来越重要。据统计, 不少飞行事故是由于钛合金部件的冶金缺陷导致提前失效造成的^[1-3]。为了生产优质高洁净航空发动机转动件用钛合金, 在 20 世纪 80 年代末, 国际上引入了冷床熔炼技术, 由于它优异的低密度夹杂(LDI)和高密度夹杂(HDI)去除效果, 在航空关键部件用钛合金铸锭的生产上具有独特的优势。美国约 40% 的飞机发动机旋转件用钛合金铸锭是通过冷床炉+真空自耗电弧炉熔炼生产的。电子束冷床炉熔炼技术除能比较好地消除高密度和低密度夹杂外, 还能大量回收残料, 降低生产成本, 可生产扁锭、空锭, 减少板材与管材生产时的后续加工; 对某些用途可以一次熔炼成锭。美国率先针对电子束冷床炉单次熔炼技术展开了研究^[4-6]。TA10 钛合金是为了改善纯钛的缝隙腐蚀性性能而研制的一种低合金化 Ti-Mo-Ni 系近 α 合金, 该合金具有良好的工艺塑性和焊接性能, 在化工行业已

经得到了广泛的应用^[7]。

当前, 如何降低生产成本对企业来说显得尤为重要, 传统的 VAR 熔炼方法至少要经过两次熔炼才能使合金得到提纯, 且成本较高。本文作者利用电子束冷床炉特有的提纯机理, 通过对单次常用 TA10 钛合金的电子束冷床炉熔炼进行研究, 揭示 TA10 合金电子束冷床熔炼过程中各元素挥发损失机理以及合金均匀化控制技术, 降低生产成本, 为其他合金的电子束冷床炉熔炼积累一定的经验。

1 实验

1.1 电子束冷床炉熔炼原理

电子束冷床炉熔炼是在高真空中, 利用高压电场将阴极发射的热电子束加速并轰击高熔点被熔化金

属,把高速运动电子的动能转化为热能熔化金属。电子束冷床炉熔炼与其它熔炼法最大的不同就是用冷床将熔化、精炼和结晶 3 个过程分开,液态金属首先滴入熔炼区进行熔化和初步精炼,再流入精炼区进行充分精炼,消除原料中可能混杂的高低密度夹杂物,确保流入结晶器内溶液的纯净度,最后在结晶器内冷凝成铸锭。电子束冷床炉工作示意图如图 1 所示。

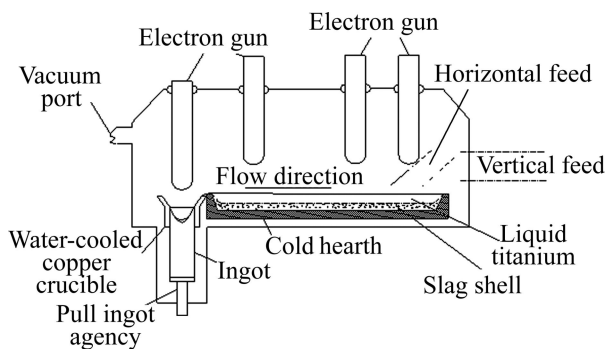


图 1 电子束冷床炉熔炼工作示意图

Fig. 1 Schematic diagram of EBCHM

本研究在宝钛股份 2 400 kW 电子束冷床炉上进行,该电子束冷床炉的坩埚尺寸为 $d\ 736\text{ mm}$,4 个装有 600 kW 的皮尔斯电子枪,其中两支电子枪用于冷床炉熔炼区熔炼,一支电子枪用于冷床炉精炼区熔炼,一支电子枪用于结晶区控制结晶器内熔池的温度以及铸锭后期的热封顶。

1.2 电子束冷床炉提纯机理

由于在 EBCHM 过程中,钛液中的夹杂物在熔池中极高的温度下有充足的时间熔化,炉床中的熔液可以获得一个非常大的过热度,促使夹杂物的溶解、上浮或下沉。

密度差是冷床熔炼去除 LDI 夹杂物的主要机制。LDI 粒子随钛液进入冷床后,由于其密度比钛液的稍低,其自身所受到的浮力大于粒子受到的重力,粒子会逐渐上浮至熔池表面,在冷床一定时间的滞留和熔池表面较高温度的作用下,将通过扩散加速其溶解。相反,由于 HDI 粒子的密度、熔点比钛液的高,电子束的加热对这些高熔点粒子作用不大,而粒子自身所受重力起主导作用,导致粒子很快下沉至凝壳与熔体界面,最终被冷床凝壳捕获而去除^[8-10]。电子束冷床炉的提纯机理分别如图 2 和 3 所示。

1.3 热力学分析

合金成分的精确控制是获得性能优良合金的先决条件之一,而合金成分的变化主要由于在熔炼过程中

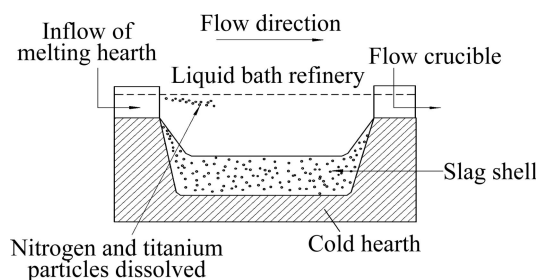


图 2 EBCHM 高温熔解机理

Fig. 2 Melting mechanism of high temperature for EBCHM

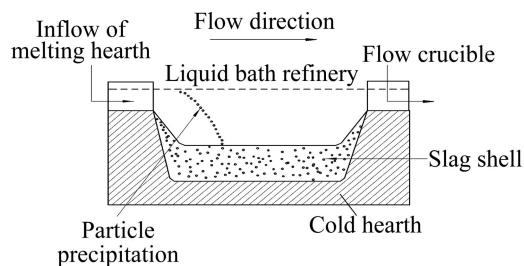


图 3 EBCHM 沉淀捕捉机理

Fig. 3 Capture mechanism of precipitation for EBCHM

易挥发组元的挥发。在高温条件下,熔体中一些主要组成元素在真空条件下的挥发会造成熔炼后合金成分偏离指定成分,对合金的组织性能产生影响^[11],而 EBCHM 炉是在高真空中进行熔化,合金组元的挥发尤为严重。因此,控制合金成分的均匀性是工业化冷床炉熔炼生产的关键技术之一^[9]。

1.3.1 熔体中组元的活度系数和饱和蒸气压

从热力学上说,当熔体温度 T 一定时,合金熔体中元素的蒸汽压 p 受其浓度及各元素之间的相互作用影响,挥发程度与该元素的饱和蒸气压 p^0 有着密切的关系。对合金熔体中某组元 i 来说,其蒸汽压 p_i 为^[12]

$$p_i = x_i \gamma_i p_i^0 \quad (1)$$

式中: p_i 是合金熔体中组元 i 的饱和蒸气压; γ_i 为组元 i 在合金熔体中的活度系数; x_i 是组元 i 的摩尔分数; p_i^0 为纯组元 i 的饱和蒸气压。

对于式(1), p_i^0 可以从有关文献上查到,而 γ_i 的获得较困难。熔体中组元活度的获得一般有两种方法,即实验测量和基于热力学的理论计算。对 TA10 合金这样的高活性熔体,用实验测量组元的活度系数非常困难,只能通过一些经验或半经验的模型对其进行理论上预测。郭景杰等^[13]曾借助 Miedema 的二元熔液生成热半经验模型和 Kohler 建立的三元熔液模型推导了三元系活度系数的统一公式。本文作者采用此公式计

算了 TA10 合金熔体中主组元的活度系数。不同温度下组元的活度因子 γ_i 计算结果如图 4 所示。

由图 4 可知, TA10 合金熔体中各组元的活度系数都大于 1, 与理想溶液相比呈正偏差。随着温度的升高, 合金元素之间相互束缚作用减弱, 溶液有向理想溶液过渡的趋势, 从而各组元的活度系数都逐渐趋近 1。各组元的活度系数都接近 1 主要是由于 TA10 合金中 Mo、Ni 元素含量较少所致。

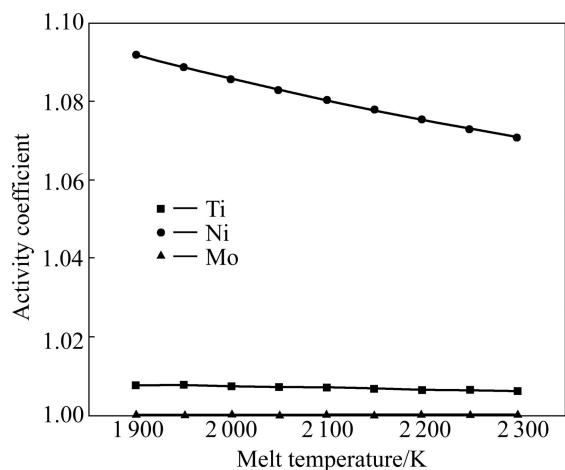


图 4 TA10 合金中各元素活度系数与熔体温度的关系

Fig. 4 Relationship of activity coefficient of each element and melt temperature in TA10 alloy

TA10 合金熔体为三元合金体系, 组元 Ti、Mo 和 Ni 的摩尔分数分别为 99.2%、0.15%和 0.65%。纯组元的饱和蒸气压分别用下列公式计算^[10]:

$$p_i^0 = 2302.6 \exp(AT^{-1} + B \lg T + CT + D) \quad (2)$$

式中: p_i^0 为纯组元 i 的饱和蒸气压, Pa; T 为熔体温度, K; A 、 B 、 C 、 D 为热力学常数, 可在文献[14]中查到。不同温度下纯组元 Ti、Mo 和 Ni 的饱和蒸气压如图 5 所示。将式(2)代入式(1), 可以计算出 TA10 熔体中主组元在不同熔体温度下的饱和蒸气压, 如图 6 所示。

1.3.2 组元挥发趋势分析

由图 5 可以看出, 随着温度的升高, Ti、Mo 和 Ni 元素纯金属的饱和蒸气压均增大, 且 Ni 元素的饱和蒸气压随着温度的升高上升最快。由图 6 可以看出, 随着温度的升高, TA10 合金熔体中主组元的饱和蒸气压均增大, 即熔体温度的升高促使组元挥发趋势增大。在相同温度下, TA10 合金熔体中 Ti 和 Ni 元素的饱和蒸气压比 Mo 元素的大很多, 这说明在熔炼过程中,

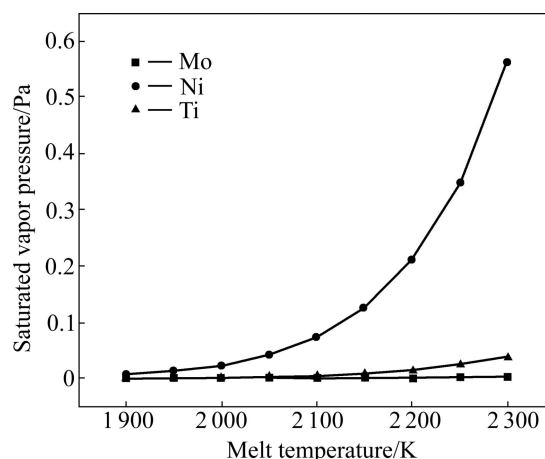


图 5 Ti、Mo 和 Ni 元素的饱和蒸气压与熔体温度的关系

Fig. 5 Relationship of saturated vapor pressure and temperature for Ti, Mo and Ni elements

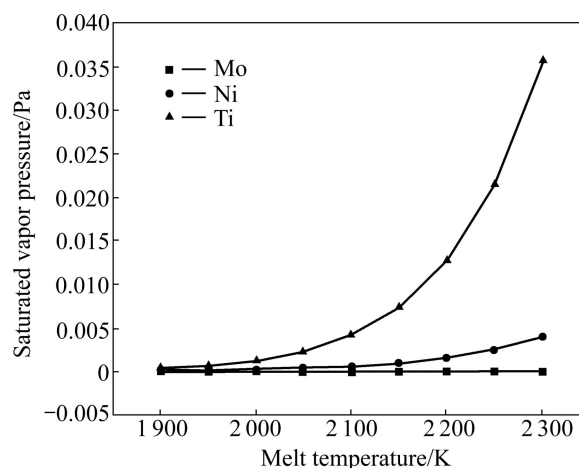


图 6 TA10 熔体中各组元的饱和蒸气压与熔体温度的关系

Fig. 6 Relationship of saturated vapor pressure and temperature in TA10 alloy melt

挥发元素主要为 Ti 和 Ni。由于 TA10 合金中 Ti 为基体元素, 而 Ni 和 Mo 元素的含量较少, 控制范围较窄, 因此, 如何控制 Ni、Mo 元素成分均匀是熔炼的关键。

1.4 实验过程

实验在宝钛集团 2 400 kW 电子束冷床炉上进行, 采用相同的熔化工艺参数, 包括熔化功率、扫描频率、熔炼速度以及扫描图形等。在原料中添加 80%的 TA10 返回炉料, 采用水平进料方式, 进行 EBCHM 单次熔炼 TA10 合金铸锭, 铸锭规格为 $d736$ mm。合金中 Mo 元素以 Ti-32Mo 中间合金的形式加入, Ni 元素以纯电解镍形式加入。原料中 Mo、Ni 元素的质量分数分别为 0.33%和 0.77%。

对所熔炼的铸锭分别进行轴向和径向化学成分分

析，并对其凝壳取样进行化学成分分析。

2 结果及讨论

2.1 铸锭生产成本

由于 EBCHM 熔炼可添加大量返回炉料，而返回炉料的价格约为海绵钛价格的 30%~40%，加上单次 EBCHM 熔炼较两次 VAR 熔炼的生产成本低。因此，通过单次 EBCHM 熔炼可以极大地降低铸锭的生产成本。

2.2 铸锭化学成分

距铸锭底部每间隔 400 m 取样分析铸锭轴向(不同深度)的化学成分，结果如表 1 所列。如图 7 所示，在铸锭端面 13 点取样进行化学成分分析，结果如表 2 所列。

表 1 铸锭轴向化学成分

Table 1 Chemical ingredients of ingot axial						
Sampling site	w(Mo)/%		w(Ni)/%		w(Fe)/%	
	5 mm	30 mm	5 mm	30 mm	5 mm	30 mm
1	0.32	0.31	0.62	0.73	0.08	0.08
2	0.31	0.30	0.66	0.75	0.07	0.07
3	0.32	0.33	0.68	0.68	0.08	0.07
4	0.32	0.32	0.69	0.68	0.08	0.08
5	0.30	0.30	0.63	0.64	0.08	0.08
6	0.31	0.31	0.71	0.70	0.08	0.07
7	0.32	0.32	0.65	0.73	0.09	0.08
8	0.32	0.32	0.72	0.76	0.09	0.09

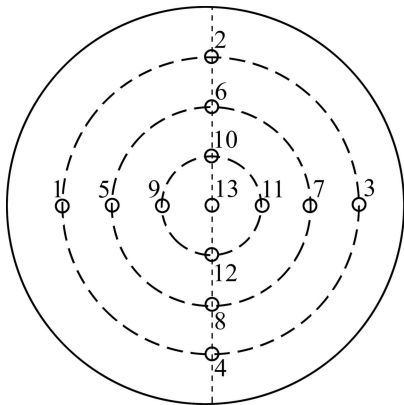


图 7 铸锭横截面取样示意图

Fig. 7 Schematic diagram of sampling schemes in ingot cross-section

表 2 铸锭端面化学成分

Table 2 Chemical ingredients of ingot end face			
Sampling site	w(Mo)/%	w(Ni)/%	w(Fe)/%
1	0.32	0.70	0.08
2	0.32	0.74	0.08
3	0.31	0.67	0.09
4	0.32	0.69	0.07
5	0.33	0.65	0.08
6	0.32	0.68	0.08
7	0.33	0.68	0.09
8	0.33	0.69	0.09
9	0.33	0.69	0.08
10	0.33	0.68	0.07
11	0.33	0.73	0.07
12	0.33	0.72	0.08
13	0.32	0.68	0.09

由表 1 可以看出，铸锭轴向化学成分分布均匀，不同取样深度，各元素的含量差别不大，且均符合标准要求。Mo 元素各部位分析结果最大偏差为 0.02%，Ni 元素为 0.09%，Fe 元素为 0.01%。这说明铸锭化学成分均匀性较好。较原料 Mo 元素几乎没有损失，说明 Mo 元素的挥发损失可以忽略不计，较原料 Ni 元素损失约 3%~14%。这是由于 Ni 元素的饱和蒸气压较其余 2 种元素都高，虽然在 TA10 合金中含量较少，但在高真空熔炼过程中，其挥发损失不得忽略。

由表 2 可知，铸锭端面化学成分分布均匀，Mo 元素含量最大偏差不超过 0.02%，Ni 元素含量最大偏差不得超过 0.04%，Fe 元素不超过 0.02%。

2.3 凝壳化学成分

凝壳中从冷床炉的进料侧到熔体流出侧按照取样深度不同，依次取样分析 Mo、Ni 元素的含量。图 8 所示为取样较浅时凝壳中 Mo、Ni 元素的化学成分。图 9 所示为取样较深时凝壳中 Mo、Ni 元素的化学成分分布。

从图 8 和 9 中可以看出，TA10 凝壳中 Mo、Ni 元素的含量均小于国家标准要求，Mo 元素的损失为 15%~21%，Ni 元素的损失为 23%~34%。这主要是因为电子束冷床炉熔炼过程中，凝壳一直处于熔体状态，在高真空条件下，熔体中的 Mo、Ni 元素得到挥发所造成的。因此，在实际生产中，应考虑由于凝壳中化学成分不合给铸锭所带来的影响，采用定期更换凝壳或采用适宜方法对合金元素的损失进行必要的补充可避免此类情况发生。

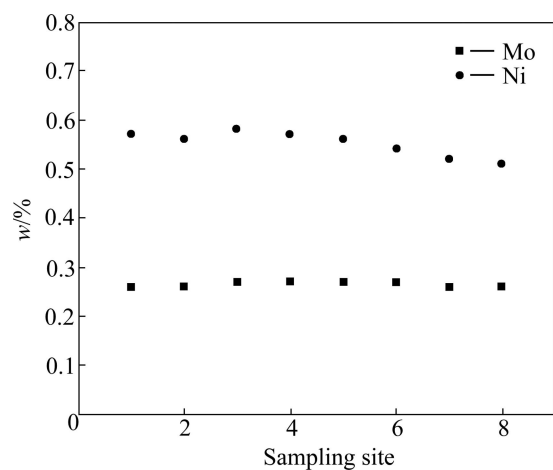


图 8 凝壳中取样较浅时的化学成分

Fig. 8 Chemical composition of shallower solidified shell

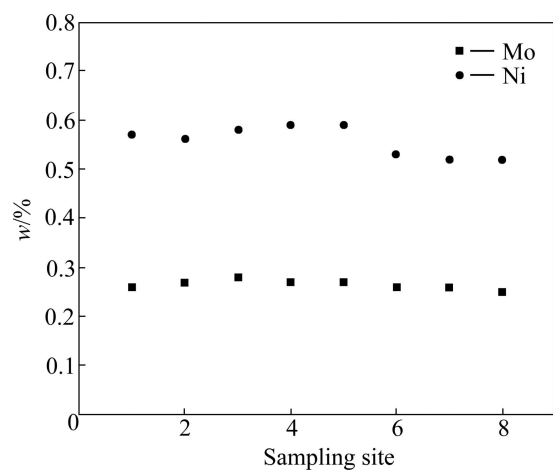


图 9 凝壳中取样较深时的化学成分

Fig. 9 Chemical composition of deeper solidified shell

2.4 铸锭组织及材料性能

图 10 所示为铸锭的宏观组织照片。由图 10 可以看出, 铸锭的凝固晶粒是从外向内的粗大柱状组织, 铸锭中部是较细小的等轴晶粒^[15]。铸锭的表面质量较好, 主要是由于电子束冷床炉熔炼时, 液态钛合金流入结晶坩埚后, 受到坩埚的强烈冷却作用, 表面先形核凝固。随着铸锭向下移动进入铸锭室, 冷却主要来自铸锭表面的辐射传热和铸锭底部的热传导。铸锭内形成下面温度低, 上面温度高, 表面温度低, 心部温度高的温度场。表面先结晶的晶粒沿温度梯度方向生长。最后, 铸锭心部的液态 TA10 合金温度趋于均匀, 温度梯度减小, 开始均匀形核, 从而形成等轴晶。

铸锭经开坯锻造后轧制成 TA10 管材。表 3 所列为 TA10 管材的力学性能。由表 3 可知, 经电子束冷床炉单次熔炼的 TA10 合金所生产的管材, 其力学性能均符合国家标准要求。

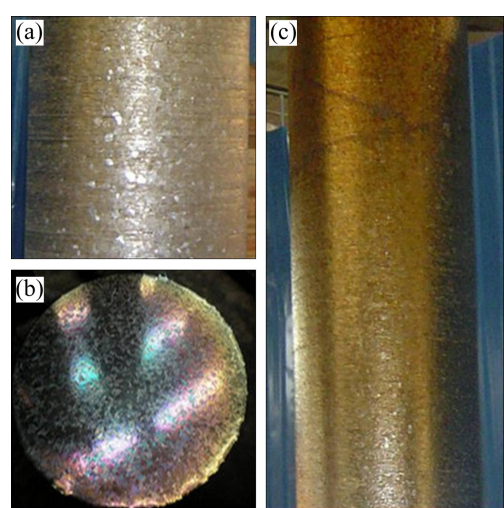


图 10 TA10 合金铸锭的宏观组织

Fig. 10 Macro organization of TA10 alloy ingots: (a) Surface; (b) Head; (c) Macro

表 3 TA10 管材的力学性能

Table 3 Mechanical property of TA10 tubing

Data resource	R_m /MPa	$R_{p0.2}$ /MPa	$A_{50\text{ mm}}$ /%
Experimental	520	380	21
GB/T3624—2010	≥460	≥300	≥18

R_m —Tensile strength; $R_{p0.2}$ —Yield limit; $A_{50\text{ mm}}$ —Elongation

3 结论

- 1) 添加大量返回炉料, 经单次电子束冷床炉可生产合格的 TA10 合金铸锭, 且具有成本优势。
- 2) 熔炼过程中, Ti、Mo、Ni 都有不同程度的损失, Ni 元素损失较多, 其挥发损失约 3%~14%, Mo 元素的损失不明显。
- 3) 经 EBCHM 所得的 TA10 合金铸锭, 轴向与径向化学成分均匀。
- 4) 凝壳中由于长时间处于熔体状态, 在高真空状态下, Mo、Ni 元素挥发损失较为严重。
- 5) 铸锭宏观组织良好, 经开坯锻造后, 轧制成 TA10 合金管材, 其力学性能符合标准。

REFERENCES

[1] 田世藩, 马济民. 电子束冷床炉熔炼(EBCHM)技术的发展与应用[J]. 材料工程, 2010(2): 77-85.
TIAN Shi-fan, MA Ji-min. Development and applications of election beam cold hearth melting [J]. Materials Engineering,

- 2010(2):77-85.
- [2] 《稀有金属材料加工手册》编写组. 稀有金属材料加工手册[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1984.
- The Editorial Group of Processing Handbook of Rare Metal Materials. Processing handbook of rare metals [M]. Beijing: Metallurgy Industry Press, 1984.
- [3] C. 莱茵斯, M. 皮特尔斯. 钛与钛合金[M]. 陈振华, 等, 译. 北京: 化学工业出版社, 2005: 32.
- LEYENS C, PETERS M. Titanium and titanium alloys [M]. CHEN Zhen-hua, et al, transl. Beijing: Chemical Industry Press, 2005: 32.
- [4] 于兰兰, 毛小南, 张英明, 侯志敏, 雷文光, 王琛, 高平. 电子束冷床炉单次熔炼钛合金铸锭研究进展[J]. 钛工业进展, 2009, 26(2): 14-18.
- YU Lan-lan, MAO Xiao-nan, ZHANG Ying-min, HOU Zhi-min, LEI Wen-guang, WANG Shen, GAO Ping. Development of electron-beam cold hearth single melt process for titanium alloy ingots [J]. Titanium Industry Progress, 2009, 26(2): 14-18.
- [5] 张英明, 孙军, 韩明臣, 周廉, 杨建朝. TC4 合金的电子束冷床熔炼研究[J]. 宇航材料工艺, 2007(5): 50-52.
- ZHANG Ying-ming, SUN Jun, HAN Min-chen, ZHOU Lian, YANG Jian-chao. Electron beam cold hearth melting of TC4 [J]. Aerospace Materials & Technology, 2007(5): 50-52.
- [6] 雷文光, 于兰兰, 毛小南, 罗雷, 张英明, 侯志敏. 电子束冷床熔炼 TC4 钛合金连铸凝固过程数值模拟[J]. 中国有色金属学报, 2010, 20(S1): s381-s386.
- LEI Wen-guang, YU Lan-lan, MAO Xiao-nan, LUO Lei, ZHANG Ying-ming, HOU Zhi-min. Numerical simulation of continuous casting solidification process of TC4 titanium alloy during EBCHM [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2010, 20(S1): s381-s386.
- [7] 《中国航空材料手册》编委会. 中国航空材料手册: 钛合金铜合金[M]. 第4卷. 北京: 中国标准出版社, 2002: 533.
- China Aeronautical Materials Handbook Editorial Board. Titanium Copper Alloy [M]. Volume 4. Beijing: Standards Press of China, 2002: 533.
- [8] 陈峰, 陈丽, 国斌, 彭强, 郭盛祥, 毛玲玲. 电子束冷床熔炼的优与劣[J]. 中国有色金属学报, 2010, 20(S1): s873-s876.
- CHEN Feng, CHEN Li, GUO Bin, PENG Qiang, GUO Sheng-xiang, MAO Ling-ling. Advantages and disadvantages of electron beam cold hearth melting [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2010, 20(S1): s873-s876.
- [9] 张英明, 周廉, 孙军, 韩明臣, 毛小南, 侯志敏. 电子束冷床熔炼 TC4 合金的热平衡分析[J]. 钛工业进展, 2008, 25(6): 34-37.
- ZHANG Ying-ming, ZHOU Lian, SUN Jun, HAN Ming-chen, MAO Xiao-nan, HOU Zhi-min. Heat balance analysis of electron beam cold hearth melting of TC4 alloy [J]. Titanium Industry Progress, 2008, 25(6): 34-37.
- [10] 韩明臣, 张英明, 周义刚, 赵铁夫, 杨建朝, 李军, 周廉. TC4 合金电子束冷床熔炼过程中 LDI 和 HDI 的去除[J]. 稀有金属材料与工程, 2008, 37(4): 665-669.
- HAN Ming-chen, ZHANG Ying-ming, ZHOU Yi-gang, ZHAO Tie-fu, YANG Jian-chao, LI Jun, ZHOU Lian. Elimination of LDI and HDI in TC4 alloy during electron beam cold hearth melting [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2008, 37(4): 665-669.
- [11] 刘贵仲, 苏彦庆, 郭景杰. Ti-13Al-29Nb-2.5Mo 合金 ISM 熔炼过程[J]. 稀有金属材料与工程, 2003, 32(2): 108-109.
- LIU Gui-zhong, SUN Yan-qing, GUO Jing-jie. Ti-13Al-29Nb-2.5 Mo alloy smelting process ISM [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2003, 32(2): 108-109.
- [12] SHARMA I G, KRISHNAMURTHY N, SURI A K. Presented at the indo-bulgarian workshop electron beam technologies and applications [M]. Mumbai, India, 2004: 42-50.
- [13] 郭景杰, 苏彦庆. 钛合金 ISM 熔炼过程热力学和动力学分析[M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 1998: 65-84.
- GUO Jing-jie, SUN Yan-qing. The analysis of thermodynamic and kinetic for titanium ISM melting process [M]. Harbin: Harbin Institute of Technology Press, 1998: 65-84.
- [14] 梁英教, 车荫昌. 无机热力学数据手册[M]. 沈阳: 东北大学出版社, 1993: 432-434.
- LIANG Ying-jiao, CHE Ying-chang. Inorganic thermodynamic data sheet [M]. Shenyang: Northeastern University Press, 1993: 432-434.
- [15] 张英明, 周廉, 孙军, 韩明臣, 舒滢, 杨建朝. 钛合金冷床熔炼技术进展[J]. 钛工业进展, 2007, 24(4): 27-30.
- ZHANG Ying-ming, ZHOU Lian, SUN Jun, HAN Ming-chen, SHU Ying, YANG Jian-chao. The development of cold hearth melting technique [J]. Titanium Industry Progress, 2007, 24(4): 27-30.

(编辑 李向群)