

电子束冷床熔炼工艺参数对 TC4 钛合金 Al 元素挥发的影响

毛小南, 罗 雷, 于兰兰, 雷文光

(西北有色金属研究院 钛合金研究所, 西安 710016)

摘 要: 研究不同熔炼工艺参数对电子束冷床熔炼 TC4 钛合金过程中 Al 元素挥发的影响规律。结果表明: 原料为真空自耗电弧(VAR)一次锭时, 二次铸锭经电子束冷床熔炼获得; 在轴向上, 从铸锭的顶部至底部, Al 元素的含量呈下降的趋势, 并且随着熔炼速度的降低, 其下降趋势更为明显; 在径向上, 铸锭的元素分布均匀。熔速为 100 kg/h 时, 铸锭成分控制效果最佳, 最接近 TC4 合金的名义成分。初始原料为电极块(添加单质 Al)时, Al 元素在原料熔化阶段发生较严重的挥发, 且挥发量随着原料中单质 Al 含量的增加而增加。研究凝壳发现, 从原料熔化侧至钛液流出侧, 凝壳中 Al 元素的含量逐渐减少。

关键词: 电子束冷床; TC4 钛合金; 熔炼工艺参数; Al 元素挥发

中图分类号: TG294

文献标志码: A

Effects of melting process parameters of electron beam cold hearth on Al element evaporation in TC4 titanium alloy

MAO Xiao-nan, LUO Lei, YU Lan-lan, LEI Wen-guang

(Titanium Alloy Research Center, Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, China)

Abstract: The effects of different melting process parameters of electron beam cold hearth on the Al element evaporation in TC4 alloy was studied. The results show that when the raw material is the VAR ingot, the secondary ingot is got by EBCHM. In the axial direction of the ingot from the top to the bottom, the Al content presents a decrease trend, and as the melting rate decreases, the decrease trend is more evident. In the radial direction of the ingot, the alloy element distribution is very uniform. When the melting speed is 100 kg/h, the ingot composition control is the best, and the composition is the closest to the name components of TC4 alloy. When the raw material is the simple substance Al, the element evaporation loss increases in the melting stage, and it increases with the Al content increasing. Research of the skull founds that, from the raw materials melting side to the titanium liquid outflow side, the Al content decreases.

Key words: electron beam cold hearth; TC4 titanium alloy; melting process parameters; Al element evaporation

钛合金是一种具有密度低、比强度高、耐高温、耐腐蚀等一系列优异性能的工程结构材料^[1-4]。然而, 钛及其合金是一种高化学活性的金属, 在熔融状态下很容易和氮、氢、氧发生反应, 生成脆性物质, 因此, 钛合金熔炼必须在较高的真空度或惰性气体(Ar 或 Ne)保护下进行。传统的采用真空自耗电弧

(VAR)熔炼方法制备的钛锭常常会出现合金元素偏析、氧化夹杂物和杂质、疏松缩孔等冶金缺陷, 需要熔炼二、三次才能获得成分合格的铸锭, 而且对废料的利用率极低, 大大限制了钛合金的应用。

电子束冷床熔炼(Electron beam cold hearth melting, 简称 EBCHM)是从 1980 年末开始应用于钛

通信作者：罗 雷，硕士；电话：029-86250729；E-mail: luolei0301@126.com

合金熔炼的一种新型熔炼技术。该技术对钛合金中的低密度夹杂(LDI,即钛合金铸锭中偶尔存在的富氮或富氧的硬 α 相夹杂缺陷)和高密度夹杂(HDI,如Nb, Mo, WC等)有显著的去除效果^[5],并且具有残料利用率高及成品率高等优点,大大降低了钛合金的生产成本。Al是钛合金的常用合金化元素,而Al在高温下蒸气压高(比钛的高4个数量级),由于电子束冷床熔炼过程要求在高真空环境下进行,所以Al挥发损失特别严重。目前,电子束冷床熔炼技术作为高质量的优质洁净钛合金的熔炼方法受到了世界各国的高度关注和深入研究,并将其广泛地用于生产实践中,生产出了大量的不同类型的钛合金半成品及成品^[6]。

电子束冷床熔炼过程如图1所示。电子束冷床炉在设计时将熔炼过程分为3个区域,即原料熔炼区、精炼区和凝固区。由图1可见,电子枪1维持结晶坩埚表面液态熔池的温度,避免局部凝固引起铸锭表面质量下降;电子枪2熔化原料和维持冷床内液态金属的温度。熔炼时,原料在冷床右端上方熔化成液态后,流入水冷铜床(即精炼),从冷床左侧流出,进入凝固坩埚,凝固成圆形铸锭或者长方形截面板坯,经拉锭机构进入铸锭室。液态钛合金在流动过程中,中间密度的夹杂由于冷床内的流场复杂,有充足的时间溶解消除,同时原料中的高密度夹杂(颗粒WC)下沉进入凝壳,低密度夹杂上浮到熔池表面,经高温加热,通过溶解去除^[7-8]。

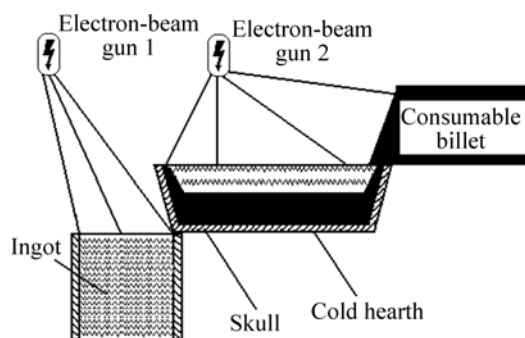


图1 电子束冷床熔炼过程示意图

Fig.1 Schematic diagram of EBCH melting process

电子束冷床在熔炼TC4钛合金的过程中,熔炼工艺对铸锭的质量影响很大,如果熔炼工艺参数选择适当,熔炼出的TC4钛合金铸锭符合国家标准,内部成分均匀,综合力学性能优越;如果采用的工艺参数不合理,就会出现铸锭不合格的现象。本文作者主要研究熔炼速度和原料的加入对TC4钛合金铸锭质量的影响。

1 实验

TC4钛合金的名义成分为Ti-6Al-4V。实验用材料由西北有色金属研究院按照Al含量为7.3%、V含量为4%的成分配比进行配料,并压制成电极块,每块电极块的质量为20 kg。然后将原料分为2种,分别为电极块经过真空自耗(VAR)熔炼一次的熔炼铸锭和没有经过熔炼的电极块(添加了单质Al)。所有原料均经过电子束冷床熔炼炉进行熔炼,熔炼两个批次之后,共熔炼出5个规格均为 $d210\text{ mm} \times 850\text{ mm}$ 的TC4钛合金铸锭。其中,VAR一次熔炼的铸锭经过电子束冷床二次重熔后得到的铸锭编号为No.1、No.2和No.3;而未经熔炼的电极块(添加了单质铝)经过电子束冷床熔炼后的铸锭编号为No.4和No.5。在熔炼过程中,电子束冷床熔炼炉采用了3种不同的熔炼速度,分别为70 kg/h(铸锭1),100 kg/h(铸锭2、铸锭4、铸锭5)以及140 kg/h(铸锭3)。

由于采用电子束冷床炉进行熔炼时,熔炼过程在真空环境下进行,熔炼温度很高,各种合金元素的蒸气压都很大,合金元素Al在熔炼过程中极易挥发,V元素基本不挥发,相对质量分数会略微升高,因此在熔炼实验过程中,加入的Al元素含量(7.3%)应该高于国标含量(6.0%)。熔炼后的铸锭形貌如图2(a)所示,将TC4铸锭沿纵向剖开,经过磨光腐蚀后得到合金板低倍照片,如图2(b)所示。

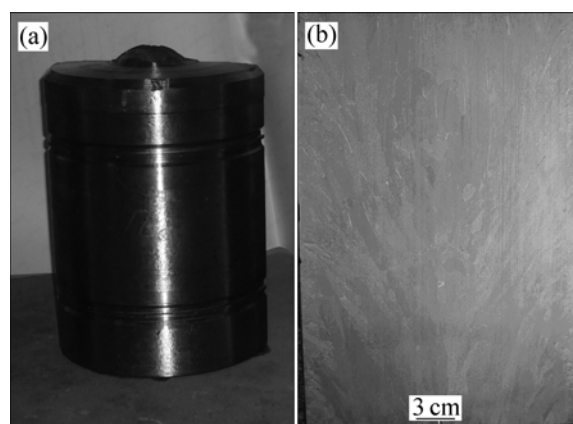


图2 TC4钛合金铸锭形貌及合金板低倍照片

Fig.2 Ingot morphology(a) and plate photograph(b) of TC4 titanium alloy

2 结果与讨论

2.1 熔速对 TC4 钛合金铸锭化学成分的影响

TC4 钛合金原料(铸锭 1, 铸锭 2, 铸锭 3, 均为 VAR 一次锭)经过电子束冷床 3 种不同熔炼速度进行熔炼,熔速分别为 70、100 和 140 kg/h,得到 3 种 TC4 钛合金铸锭,然后将铸锭扒皮,再分别在铸锭的上、中、下 3 个部位取样进行化学成分测定,如表 1 所列。

从表 1 可以看出,经过电子束冷床熔炼一次之后,在 3 种不同的熔炼速度下,所得 TC4 钛合金铸锭的化学成分均达到了国家标准规定的范围。主要合金元素 Al 的质量分数从铸锭上部到下部都呈下降的趋势。从表 1 中还可以看出,熔炼速度越慢,Al 元素的质量分数的下降趋势越明显。这是由于在熔炼开始阶段,熔体需要经过熔化后在冷床中建立熔池,并要对原料进行预热。在这个阶段,TC4 钛合金熔体长期维持在高温状态,导致 Al 元素的挥发损失较为严重,最终造成了冷床中 TC4 钛合金熔体的 Al 元素含量偏低。结合

表 1 中的数据,绘制出熔炼速度与 TC4 钛合金铸锭成分的关系曲线,如图 3 所示。

电子束冷床炉在真空环境下进行熔炼,熔炼过程具有提纯作用,可以将杂质元素挥发去除,但同时 TC4 钛合金中的基体金属 Ti 和合金元素 Al 也出现不同程度的挥发。用相对挥发度理论进行分析,对于基体金属 Ti 的相对挥发度 $\alpha_m < 1$ 的合金元素,如 V 和 Mo,在熔炼中只能浓缩,不能去除;而对于相对挥发度 $\alpha_m \gg 1$ 的合金元素 Al 来说,熔炼过程会造成比较严重的挥发损失。因此,在熔炼结束后,TC4 钛合金中的 Al 元素会有大幅度的挥发损失,质量分数下降明显,而 V 元素的质量分数可能会不变或者有小幅的增加。

从图 3 所示的熔炼速度与 TC4 钛合金铸锭成分的关系曲线可以看出,随着熔炼速度的增加,TC4 钛合金铸锭中 Al 元素的含量增加,这是因为在一定的熔炼温度下,合金元素 Al 的蒸气压比基体金属 Ti 的蒸气压大很多,是 TC4 钛合金熔体中的主要挥发元素。随着熔炼速度的增加,熔体暴露在真空中的时间减少,Al 元素没有足够的时间发生挥发,所以 Al 元素的挥

表 1 电子束冷床不同熔炼速度熔炼后铸锭化学成分

Table 1 Composition of ingot at different melting speeds after EBCHM

Ingot No.	Sampling position	w/%									Melting speed/ (kg·h ⁻¹)
		Ti	Al	V	Fe	Si	C	N	H	O	
1	Top	Bal.	6.40	4.00	0.05	< 0.04	0.01	0.021	—	—	70
	Middle	Bal.	5.40	4.00	0.06	< 0.04	0.01	0.020	—	—	
	Bottom	Bal.	5.30	4.10	0.06	< 0.04	0.01	0.020	—	—	
	Average	Bal.	5.70	4.03	0.06	< 0.04	0.01	0.020	0.001	0.08	
2	Top	Bal.	6.50	4.10	0.05	< 0.04	0.02	0.025	—	—	100
	Middle	Bal.	6.30	4.00	0.07	< 0.04	0.01	0.029	—	—	
	Bottom	Bal.	5.70	4.10	0.05	< 0.04	0.01	0.022	—	—	
	Average	Bal.	6.20	4.07	0.06	< 0.04	0.01	0.025	0.001	0.07	
3	Top	Bal.	6.60	4.10	0.05	< 0.04	0.01	0.022	—	—	140
	Middle	Bal.	6.40	4.00	0.05	< 0.04	0.02	0.025	—	—	
	Bottom	Bal.	6.30	4.00	0.05	< 0.04	0.01	0.022	—	—	
	Average	Bal.	6.40	4.03	0.05	< 0.04	0.01	0.023	0.001	0.08	
GB/T3620.1—2007		Bal.	5.5-6.8	3.5-4.5	0.30	—	0.08	0.05	0.015	0.20	—

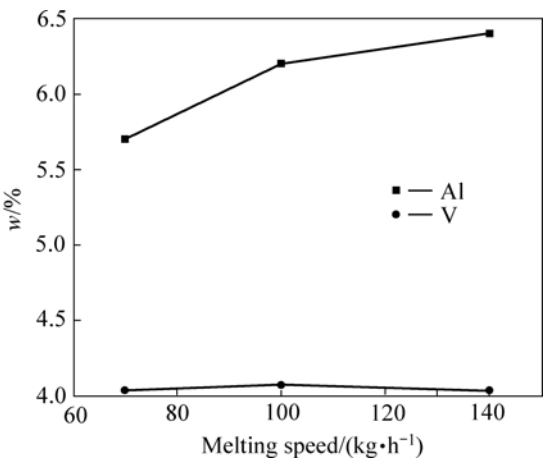


图 3 熔炼速度与 TC4 钛合金铸锭合金成分的关系

Fig.3 Relationship between melting speed and chemical composition of TC4 titanium alloy ingot

发损失量减小, 质量分数增加。此外, 从图 3 中还可以看出, V 元素的含量随着熔炼速度的增加没有发生很明显的波动。实验与相对挥发度理论吻合良好。

由上可知, 在电子束冷床熔炼 TC4 钛合金的过程中, 在加入原料和其它熔炼条件相同的情况下, 电子束冷床炉的熔炼速度采用 100 kg/h 时, 熔炼出的铸锭化学成分均匀, 且与国标规定的成分最为接近, 各项性能指标达到了实验的预期目标, 是一种理想的熔炼速度。

2.2 原料对 TC4 钛合金铸锭化学成分的影响

电子束冷床熔炼 TC4 钛合金的过程中, 如果采用的原料不同, 则在熔炼过程中合金元素的挥发程度也不同, 最终导致熔炼得到的部分铸锭化学成分出现较大偏差。对 3 种原料不同的铸锭进行了各个阶段的成分测定, 结果如表 2 所列。

表 2 电子束冷床熔炼过程中不同原料在不同阶段的化学成分

Table 2 Chemical composition in different stages when using different raw materials after EBCHM

Ingot No.	Material		Entrance		Ingot	
	Al	V	Al	V	Al	V
2	7.3	4.0	7.2	4.10	6.2	4.1
4	7.95	4.0	7.27	4.11	6.22	4.19
5	8.45	4.0	7.59	4.14	6.5	4.25

从表 2 可知, 合金化程度较高的 VAR 一次锭 No.2, 从原料到冷床入口, 即熔炼阶段, Al 元素挥发损失率很小, 仅为 1.37%, 从冷床入口到铸锭, 即精炼阶段, Al 元素挥发率相对较大, 约为 14%; V 元素在整个熔炼过程挥发量都很小, 相对质量分数略有增加。

对于铸锭 4 和 5, 无论在熔炼阶段还是精炼阶段, Al 元素的挥发损失量都很大。计算发现, 在熔炼阶段, 铸锭 4 和 5 的 Al 元素的挥发率分别为 8.55% 和 10.2%; 在精炼阶段, 铸锭 4 和铸锭 5 的 Al 元素的挥发率均约为 14.4%。在熔化过程中, 两种原料的 V 元素挥发情况和铸锭 2 一样, 在整个熔炼过程中的挥发量都很小, 最后所得铸锭中 V 元素的质量分数均略有增加。

利用表 2 中的数据, 计算并绘制出电子束冷床熔炼 TC4 钛合金过程中, 不同阶段的 Al 元素和 V 元素的质量分数曲线, 如图 4 所示。

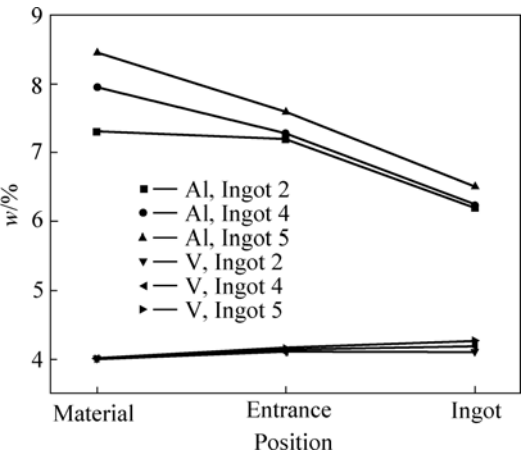


图 4 不同原料电子束冷床熔炼铸锭中含合金元素的化学成分

Fig.4 Chemical composition of ingot when using different raw materials after EBCHM

从图 4 可以看出, 铸锭 2 在原料阶段到冷床入口处, Al 元素的挥发损失量很小, 而从冷床入口到处到铸锭这个阶段, Al 元素的挥发损失量相对较大; 而铸锭 4 和 5 在整个熔炼过程中, Al 元素的挥发损失量都很大, 并且在熔炼和精炼这两个阶段中的挥发损失率变化不大, 几乎保持同一速率进行挥发。对于 V 元素来说, 无论何种原料方式, 在整个熔炼过程中, 质量分数变化都不大, 均保持略微增加。

由上可知, Al 元素的挥发损失与原料的加入状态有关, 当原料中有单质 Al 加入后, 元素在熔化阶段的挥发增加, Al 元素的挥发率随着原料中的 Al 含量增

加而增加。这是因为当原料中 Al 含量增加时, Al 在熔体中的活度系数提高, Al 的蒸气压增大, 导致 Al 元素的挥发率提高。当原料中 Al 含量从 7.95% 增加到 8.45% 时, 熔化阶段 Al 元素的挥发率也有所提高, 从 8.55% 增加到 10.2%。此外, 当原料添加状态发生改变, 有单质 Al 加入时, Al 元素在熔化阶段的挥发率迅速增加, 从 1.37% 上升到 8.6% 以上。可以发现, 当采用常规原材料(添加单质 Al)在电子束冷床进行熔炼时, Al 元素在熔化阶段的挥发率相当高, 约为 8.6%。

当然, 在电子束冷床熔炼 TC4 过程中, 即使采用常规原材料, 只要选择适当的选择熔炼参数(熔炼速度 100 kg/h)和适当的原料成分配比, 也可以熔炼出满足国家标准要求的 TC4 钛合金铸锭, 如表 3 所列。

2.3 Al 元素在冷床凝壳中的分布情况

对电子束冷床熔炼结束后 TC4 钛合金凝壳 Al 元素含量进行测定, 得到冷床凝壳中从入口到出口的 Al 元素含量的数据, 如图 5 所示。由图 5 可以看出, 凝

壳中 Al 元素的分布(取样位置为从入口到出口)情况是, 从原料入口侧到熔化结束钛液流出侧, Al 元素的含量逐渐下降, 由入口处 Al 元素的含量为 7.3% 逐渐减少到出口处的 6.8%。这是由于 TC4 钛合金的熔炼原料(含 Al 的质量分数为 7.3%)经过电子束加热熔化以后, 有部分 Al 元素进行了挥发, 在随着熔体由冷床中向结晶坩埚流动的过程中, 熔体仍然在不断地接受电子束的能量, 保持高温的熔体中的 Al 元素在冷床中持续挥发, 导致其质量分数不断下降。在熔炼结束的溢流口处, 为了保持钛合金熔体的持续流动, 同时进一步去除残留在熔体中的少量杂质, 电子束冷床在熔炼中额外增加了一个椭圆形的电子束扫描区域, 该扫描过程导致 Al 元素的挥发进一步加强, Al 元素的质量分数下降更快。在结晶坩埚中, 经过电子束的轰击扫描, Al 元素还将继续挥发, 使得其质量分数最终逐渐降低至铸锭中的平均水平。整个熔炼过程的各个环节都可能造成 Al 元素的挥发损失, 以致于凝壳中 Al 元素的分布随着位置的推移, 含量越来越低。

表 3 电子束冷床熔炼 TC4 钛合金铸锭的轴向化学成分

Table 3 Axial direction chemical composition of TC4 titanium alloy after EBCHM

Ingot No.	Sampling position	w/%									Melting speed/(kg·h ⁻¹)
		Ti	Al	V	Fe	Si	C	N	H	O	
4	Top	Bal.	6.22	4.30	0.038	< 0.04	0.01	0.005	0.001	0.07	100
	Middle	Bal.	6.10	4.14	—	—	—	—	—	—	
	Bottom	Bal.	5.70	4.00	—	—	—	—	—	—	
	Average	Bal.	6.00	4.14	0.038	< 0.04	0.01	0.005	0.001	0.07	
GB/T3620.1—2007		Bal.	5.5—6.8	3.5—4.5	0.30	—	0.08	0.05	0.015	0.20	—

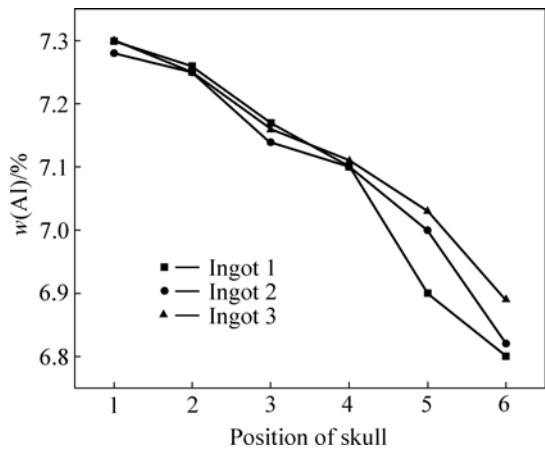


图 5 凝壳中 Al 元素的分布情况

Fig.5 Distribution of Al element in skull

3 结论

1) 电子束冷床熔炼 TC4 钛合金的过程中, 在加入原料和其它熔炼条件相同的情况下, 当电子束冷床炉的熔炼速度为 100 kg/h 时最好, 熔炼出的铸锭化学成分均匀, 且与国标规定成分最为接近, 是一种理想的熔炼速度。

2) 在熔炼速度和其它条件相同的情况下, Al 元素的挥发损失与原料的加入状态有关, 当原料中有单质 Al 加入后, 元素在熔化阶段的挥发增加, Al 元素的挥发率随着原料中 Al 含量的增加而增加。合金化程

度较高的铸锭作为原料在熔炼过程中Al元素的挥发量最小,且熔炼出的铸锭质量最好。

3) 当熔化原料为合金化程度较高的钛合金VAR一次锭时,Al元素的挥发主要发生在冷床精炼阶段,而在原料熔化和坩埚中的凝固阶段挥发较少;从原料熔化侧至钛液流出侧,凝壳中Al元素的含量逐渐减少,其质量分数最终逐渐降低到铸锭中的平均水平。

REFERENCES

- [1] C. 莱茵斯, M.皮特尔斯[德]. 钛与钛合金[M]. 陈振华, 译. 北京: 化学工业出版社, 2005: 32.
LEYENS C, PETERS M. Titanium and titanium alloys[M]. CHEN Zhen-hua, transl. Beijing: Chemical Industry Press, 2005: 32.
- [2] 张喜燕, 赵永庆, 白晨光. 钛合金及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
ZHANG Xi-yan, ZHAO Yong-qing, BAI Chen-guang. Application of titanium alloys[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005.
- [3] 黄伯云, 李成功, 石力开. 中国材料工程大典: 有色金属材料工程(上)[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
HUANG Bai-yun, LI Cheng-gong, SHI Li-kai. China materials engineering canon[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005.
- [4] 《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.
- [5] MOROZOV E I, MUSATOV M I, CHUCHURYUKIN A D, FRIDMAN A S. Investigation of various methods of melting and casting of titanium alloys[J]. Titanium'80 Science and Technology, 1980(3): 2157-2167.
- [6] 安红, 刘俊玲, 范丽颖. 真空自耗电弧炉熔炼钛铸锭的质量控制[J]. 世界有色金属, 2007(8): 25-27.
AN Hong, LIU Jun-ling, FAN Li-ying. Quality control in smelting titanium ingots in vacuum arc-melting furnace[J]. World Nonferrous Metals, 2007(8): 25-27.
- [7] FEDOROV V, LASHUK N, SCHEKIN-KROTOV V. Electron beam cold hearth melt of titanium and its alloys[C]//GORYNIN I V, USHKOVN S S. Titanium'99 Science and Technology. Saint-Petersburg: Central Research Institute of Structural Materials(CRISM) "PROMETHEY", 1999: 1406-1410.
- [8] 张英明, 孙军, 韩明臣. TC4合金的电子束冷床熔炼研究[J]. 宇航工艺材料, 2007(5): 50-52.
ZHANG Ying-ming, SUN Jun, HAN Ming-chen. Electron beam cold hearth melting of TC4[J]. Aerospace Materials & Technology, 2007(5): 50-52.

(编辑 李向群)