

钛合金 VAR 熔炼过程中 Al 元素烧损差异分析

曹 瑞, 吕华江, 张 晋, 李 楠, 王婷婷, 周文敏

(新疆湘润新材料科技有限公司, 新疆 哈密 839000)

摘 要: 掌握钛合金熔炼过程中 Al 元素的烧损差异, 有助于控制合金中 Al 元素含量。通过对 TC4、TC18、TC19 钛合金铸锭真空自耗电弧 (VAR) 熔炼过程分析, 并根据熔炼过程中热力学及动力学原理推算, 分析得出合金组元及含量会影响钛合金液相中 Al 元素的活度, 从而影响 $\text{Al}(l) \rightleftharpoons \text{Al}(g)$ 反应的进行, 最终导致 Al 元素的烧损差异。通过对钛合金铸锭充氩熔炼与真空熔炼过程的分析, 得出气相分压不同是造成不同熔炼环境中 Al 元素烧损差异的首要原因, 并根据熔炼过程中热力学及动力学原理进行了验证。

关键词: VAR 熔炼; Al 元素; 烧损; 活度系数; 饱和蒸气压

中图分类号: TG146. 23

文献标识码: A

文章编号: 1009-9964(2021)05-001-05

Difference Analysis of Al Melting Loss in Titanium Alloy during VAR

Cao Rui, Lü Huajiang, Zhang Jin, Li Nan, Wang Tingting, Zhou Wenmin

(Xinjiang Xiangrun New Material Technology Co., Ltd., Hami 839000, China)

Abstract: Mastering the difference of Al melting loss during vacuum arc remelting (VAR) is helpful to control the content of Al in titanium alloy. The VAR melting process of TC4, TC18 and TC19 titanium alloy ingots were analyzed and calculated according to the thermodynamic and kinetic principles. It is concluded that the alloy element and content affect the activity of Al in liquid titanium alloy, thus affecting the progress of $\text{Al}(l) \rightleftharpoons \text{Al}(g)$ reaction, and leading to the difference of Al melting loss. Through the analysis of argon filled melting and vacuum melting processes of titanium alloy, it is concluded that the difference of gas phase partial pressure is the primary reason for the difference of Al melting loss, which is verified according to the thermodynamics and kinetic principles during the melting process.

Key words: vacuum arc remelting; Al element; melting loss; activity coefficient; saturated vapor pressure

在真空自耗电弧 (VAR) 熔炼钛合金过程中, 各种元素含量的控制非常重要, 元素含量及其均匀性直接影响产品的质量和性能。在铸锭熔炼过程中, 有的元素会正偏析、有的会负偏析、有的易挥发、有的难熔, 因此研究不同元素在熔体中的运动规律, 对于钛合金成分控制具有重要意义。钛合金中加入的合金元素可分为 α 稳定元素、 β 稳定元素和中性元素。Al 是广泛采用的 α 稳定元素之一, 在钛合金中起固溶强化作用, 其在 α -Ti 中的固溶度大于在 β -Ti 中的固溶度, 并会提高 β 相转变温度, 扩大 α 相区^[1]。在 GB/T 3620. 1—2016《钛及钛合金牌号和化学成分》中, 所列钛及钛合金牌号共 100 种, 其中

工业纯钛 13 种, 钛合金 87 种, 而 87 种牌号的钛合金中含 Al 元素的钛合金多达 74 种。当钛合金中 Al 含量达到 6%~7% 时, 具有较好的稳定性和良好的焊接性, 而且随着 Al 含量的增加 (不超过 7%), 合金强度提高, 塑性无明显下降^[1]。

在工业生产中发现, 经过 3 次 VAR 熔炼的钛合金, 其 Al 元素的烧损率高达 4.56%, 而采用电子束冷床炉熔炼 TC4 钛合金时, Al 元素的烧损率高达 14.4%^[2]。实际生产中, Al 元素的烧损量一般按经验估算, 通常为目标值的 0.15%~0.25%。对于不同牌号的钛合金, 在 VAR 熔炼时 Al 元素烧损存在差异。本研究采用相同 VAR 工艺分别熔炼 TC4、TC18、TC19 钛合金铸锭, 并分别采用真空熔炼和充氩熔炼 2 种方式熔炼 TC10 钛合金铸锭, 探究钛合金

收稿日期: 2021-03-05

通信作者: 曹瑞(1987—), 男, 工程师。

在 VAR 熔炼过程中的 Al 元素烧损规律, 分析不同牌号钛合金 Al 元素烧损差异的机理, 以期对钛合金熔炼过程中 Al 含量的控制提供参考。

1 实验

实验材料选用 0 级海绵钛、Al 豆、Cu 丝、海绵锆、金属铬及 Al-V、Al-Mo、Ti-Sn、Ti-Fe 等中间合金, 按照 TC4、TC18、TC19、TC10 钛合金的设计成分分别称量和混料, 在 80 MN 油压机上压制成电极块, 再经等离子焊箱焊接成规格为 $\phi 480 \text{ mm} \times 5500 \text{ mm}$ 的自耗电极。

采用 ZHTR03 型双炉头、双工位真空自耗电弧炉进行钛合金铸锭熔炼。其中, TC4、TC18、TC19 钛合金铸锭均经过 3 次 VAR 熔炼, 熔炼工艺参数均相同; TC10 钛合金铸锭的电极制备、第 1 次熔炼、第 2 次熔炼工艺均相同, 第 3 次熔炼分别采用真空

熔炼和充氩熔炼, 充氩压力约为 1.5 MPa, 充氩熔炼电压略高于真空熔炼电压, 其余工艺参数相同。经过熔炼分别得到 6 支 TC4、2 支 TC18、2 支 TC19、4 支 TC10 钛合金铸锭, 规格均为 $\phi 720 \text{ mm}$ 。铸锭扒皮后, 在其外圆头、中、尾 3 个位置分别取样进行化学成分分析, 其中 Al、Mo、V、Sn 等采用美国 PE 公司的 Avio500 型电感耦合等离子体发射光谱仪进行测量。

2 实验结果

2.1 不同牌号钛合金 Al 元素烧损情况

表 1 为 TC4、TC18、TC19 钛合金铸锭外圆头、中、尾不同部位的 Al 元素烧损数据。从表 1 可以看出, TC4、TC19、TC18 钛合金铸锭的 Al 元素烧损率依次减少, 且 TC4 钛合金的 Al 元素烧损率明显大于 TC18、TC19 钛合金, 为 6~14 倍。

表 1 不同牌号钛合金铸锭的 Al 元素烧损数据

Table 1 Al element melting loss data of titanium alloy ingots with different grades

No.	Grade	Nominal composition	Measured value(w/%)					Melting loss rate/%
			Top	Center	Bottom	Average	Difference	
1 [#]	TC4	Ti-6.4Al-4.25V-0.175Fe-0.110	6.23	6.28	6.21	6.24	0.160	2.50
2 [#]	TC4	Ti-6.4Al-4.25V-0.175Fe-0.110	6.25	6.28	6.26	6.26	0.137	2.14
3 [#]	TC4	Ti-6.4Al-4.25V-0.175Fe-0.110	6.12	6.21	6.18	6.17	0.230	3.59
4 [#]	TC4	Ti-6.4Al-4.25V-0.175Fe-0.110	6.26	6.27	6.28	6.27	0.130	2.03
5 [#]	TC4	Ti-6.4Al-4.25V-0.175Fe-0.110	6.15	6.23	6.23	6.20	0.197	3.07
6 [#]	TC4	Ti-6.4Al-4.25V-0.175Fe-0.110	6.28	6.28	6.25	6.27	0.130	2.03
7 [#]	TC18	Ti-5.5Al-5.0V-5.0Mo-1.0Cr-1.0Fe-0.120	5.50	5.49	5.47	5.49	0.013	0.24
8 [#]	TC18	Ti-5.5Al-5.0V-5.0Mo-1.0Cr-1.0Fe-0.120	5.52	5.48	5.48	5.49	0.007	0.12
9 [#]	TC19	Ti-6.0Al-4.0Zr-2.0Sn-6.0Mo-0.05Fe-0.10	6.05	5.96	5.92	5.98	0.023	0.39
10 [#]	TC19	Ti-6.0Al-4.0Zr-2.0Sn-6.0Mo-0.05Fe-0.10	5.96	6.02	5.93	5.97	0.030	0.50

2.2 不同熔炼环境 Al 元素烧损情况

表 2 为 VAR 熔炼 TC10 钛合金铸锭外圆头、中、尾不同部位的 Al 元素烧损数据。其中, 1[#]铸锭和 2[#]铸锭第 3 次熔炼时采用真空熔炼, 3[#]铸锭和 4[#]铸锭第 3 次熔炼采用充氩熔炼。从表 2 可以看出, 采用真空熔炼生产的 TC10 钛合金铸锭中 Al 元素的烧损率明显大于采用充氩熔炼生产的铸锭中 Al 元素的烧损率, 为充氩熔炼烧损率的 5~9 倍, 说明采用充氩熔炼能够有效减少钛合金 VAR 熔炼过程中 Al 元素的烧损。

3 原理分析

3.1 Al 元素烧损原理分析

采用 VAR 熔炼钛合金过程中, 熔炉内 Al 元素的挥发如式(1):



反应式(1)的平衡常数(K)如式(2)^[3]所示:

$$K = \frac{P_{\text{Al}}/P^{\ominus}}{\alpha_{\text{Al}(l)}} \quad (2)$$

式中: P_{Al} 为气相中 Al 元素平衡分压, Pa; P^{\ominus} 为标

表 2 不同熔炼环境下 TC10 钛合金铸锭的 Al 元素烧损数据

Table 2 Al element melting loss data of TC10 titanium alloy ingots under different melting environments

No.	Grade	Nominal composition	Measured value(w/%)					Melting loss rate/%
			Top	Center	Bottom	Average	Difference	
1 [#]	TC10	Ti-6.00Al-6.00V-2.30Sn-0.60Cu-0.65Fe-0.145O	5.78	5.83	5.84	5.82	0.180	3.00
2 [#]	TC10	Ti-6.00Al-6.00V-2.30Sn-0.60Cu-0.65Fe-0.145O	5.74	5.66	5.80	5.73	0.270	4.50
3 [#]	TC10	Ti-6.00Al-6.00V-2.20Sn-0.55Cu-0.60Fe-0.165O	5.95	5.96	6.00	5.97	0.030	0.50
4 [#]	TC10	Ti-6.00Al-6.00V-2.20Sn-0.55Cu-0.60Fe-0.165O	6.02	5.92	5.95	5.96	0.040	0.67

准大气压, Pa; $\alpha_{Al(l)}$ 为钛合金熔体中 Al 元素的活度。

由式(2)可以看出, 影响其反应程度的主要因素有 2 个, 一个是 Al 元素在气相中的分压, 另一个是 Al 元素在液相中的活度。

3.2 合金组元及含量对 Al 元素烧损的影响机理

由表 1 可知, TC4、TC18、TC19 钛合金铸锭中配入的合金元素的质量分数分别为 10.94%、17.62%、18.15%。3 次熔炼的锭型、工艺参数均相同, 所以只考虑铸锭成分对 Al 元素烧损的影响。由于均为真空熔炼, 熔体界面 Al 元素的气相分压基本相同, 根据式(2)可知影响反应程度差异的只有 Al 元素在液相中的活度。受活度控制的挥发速率可以根据 Langmuir 公式^[4]计算:

$$N_{Al} = 4.37 \times 10^{-4} \alpha_{Al} P_{Al}^0 \sqrt{M_{Al}/T} \quad (3)$$

式中: N_{Al} 为 Al 元素在真空中的质量挥发速率, $g \cdot cm^{-2} \cdot s^{-1}$; P_{Al}^0 为纯液态 Al 的饱和蒸气压(与温度相关), Pa; M_{Al} 为 Al 元素的相对原子质量; T 为钛合金熔体温度, K。

由公式(3)可以看出, 在此组反应中影响 Al 元素挥发速率的因素是 α_{Al} 。由于 TC4、TC18、TC19 钛合金的成分不同, 所以其 α_{Al} 也不同。利用 Miedema 生成热模型可以比较准确的直接求解三元系熔体中组元的理论活度^[4], 但是由于 TC4、TC18、TC19 钛合金中的元素多于 3 种, 故需要对合金熔体体系进行降元处理。由于本研究主要分析 Al 元素的烧损机理, 并且元素种类较多, 所以利用 Al 当量、Mo 当量法将 TC4、TC18、TC19 钛合金降元换算成含量不同的 Ti-Al-Mo 三元系钛合金, 具体换算方法可参考公式(4)^[5]、(5)^[6], 换算后钛合金的成分如表 3 所示。

$$[Al]_{eq} = [Al] + [Sn]/3 + [Zr]/6 + 10([O] + [C] + 2[N]) \quad (4)$$

表 3 按当量法换算后 TC4、TC18、TC19 钛合金的成分(w/%)

Table 3 Composition of TC4, TC18 and TC19 titanium alloy calculated by equivalent method

Grade	Equivalent composition
TC4	Ti-7.5Al-5.3575Mo
TC18	Ti-6.7Al-12.1Mo
TC19	Ti-8.33Al-6.125Mo

$$[Mo]_{eq} = [Mo] + 0.2[Ta] + 0.28[Nb] + 0.4[W] + 0.67[V] + 1.25[Cr] + 1.25[Ni] + 1.7[Mn] + 1.7[Co] + 2.5[Fe] \quad (5)$$

式(4)、(5)中的元素符号表示其质量分数。

再根据 Miedema 生成热模型计算 Ti-Al-Mo 三元系中 Al 的活度系数, 见式(6)^[4]。

$$\ln \gamma_{Al} = \ln \gamma_{Al}^0 + \varepsilon_{Al}^{Mo} \cdot \chi_{Mo} + \varepsilon_{Al}^{Al} \cdot \chi_{Al} + \rho_{Al}^{Al} \cdot \chi_{Al}^2 + \rho_{Al}^{Mo} \cdot \chi_{Mo}^2 + \rho_{Al}^{MoTi} \cdot \chi_{Mo} \chi_{Ti} \quad (6)$$

式中: γ_{Al} 为组元 Al 的活度系数; γ_{Al}^0 为组元 Al 的零阶活度系数(与熔体温度有关); χ_{Al} 、 χ_{Mo} 、 χ_{Ti} 为组元 Al、Mo、Ti 的摩尔分数; ρ_{Al}^{Al} 、 ρ_{Al}^{Mo} 、 ρ_{Al}^{MoTi} 为组元 Al 与 Al、Mo、Ti 的二阶相互作用系数(与熔体温度有关); ε_{Al}^{Al} 、 ε_{Al}^{Mo} 为组元 Al 与 Al、Mo 的一阶相互作用系数(与熔体温度有关)。

通过 Miedema 生成热模型计算得到 TC4、TC18、TC19 钛合金中 Al 元素在不同熔体温度下的活度系数, 如图 1 所示。根据不同熔体温度下 Al 的活度系数及钛合金中 Al 的摩尔分数计算 α_{Al} ($\alpha_{Al} = \gamma_{Al} \chi_{Al}$), 然后代入公式(3)得到 TC4、TC18、TC19 钛合金铸锭中铝元素挥发速率与熔体温度的关系, 如图 2 所示。由图 1 和图 2 可以看出, 相同温度下, 3 种钛合金铸锭中 α_{Al} 和挥发速率由大到小依次为 TC4、TC19、TC18, 这与表 1、表 2 实验数据一致, 并且活度系数和挥发速率随熔体温度的升高而上升。TC4、TC18、

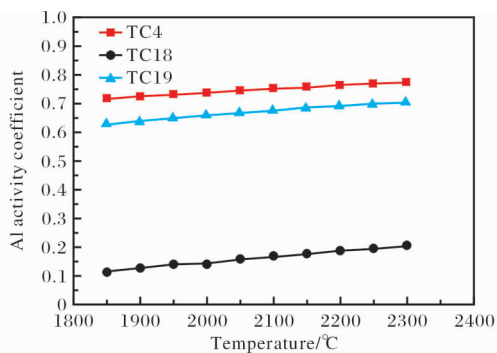


图1 TC4、TC18、TC19 钛合金中 Al 元素活度系数与熔体温度的关系

Fig. 1 Relationship between activity coefficient of Al in TC4, TC18, TC19 titanium alloy and melting temperature

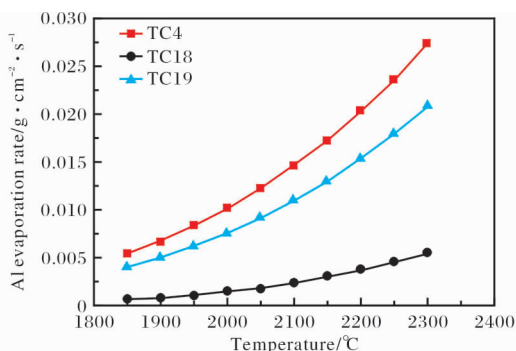


图2 TC4、TC18、TC19 钛合金中 Al 元素挥发速率与熔体温度关系

Fig. 2 Relationship between evaporation rate of Al in TC4, TC18, TC19 titanium alloy and melting temperature

TC19 钛合金铸锭中 α_{Al} 存在差异, 这主要是由于加入的其他元素与游离态 Al 结合, 使熔体中的 Al 元素与理想熔体相比呈现负偏差, 也就是活度系数小于 1, 对应的活度降低, 所以熔体中 Al 元素的挥发损失减少。但是, 不同元素与 Al 元素的结合能力不同, 会造成不同钛合金体系中 Al 元素的挥发速率不同。例如, TC19 钛合金中的合金元素含量大于 TC18 钛合金中的合金元素含量, 但不管是实际测量结果还是理论模拟都显示 TC19 钛合金中 Al 元素的挥发速率大于 TC18 钛合金。

3.3 熔炼环境对 Al 元素烧损的影响机理

表 2 中 4 支 TC10 钛合金铸锭的成分配比基本相同, 根据公式(2)可以近似认为真空和充氩 2 种熔炼状态下液相中 Al 元素的活度相同, 因此影响 Al 元素挥发快慢的因素即熔体界面处 Al 元素的气相分压。对于受气相分压控制的挥发反应, Al 元素在钛合金熔体中的挥发速率($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)可以用修正

后的 Langmuir 公式^[4]计算, 如式(7)所示:

$$\frac{dn_g}{dt} = K_L \varepsilon (P_{\text{Al}}^0 - P_{g(\text{Al})}) \sqrt{\frac{1}{M_{\text{Al}} T_S}} \quad (7)$$

式中: K_L 为 Langmuir 方程系数, 当 P_{Al}^0 单位为 Pa 时, $K_L = 4.37 \times 10^{-4}$; ε 为凝结系数, 对于金属蒸气来说一般为 1; $P_{g(\text{Al})}$ 为在挥发表面附近气体空间组元 Al 的蒸气分压, Pa; M_{Al} 为 Al 元素的相对原子质量; T_S 为熔体的表面温度, K。

从式(7)可以看出, 真正的变量只有 $P_{g(\text{Al})}$ 和 T_S , 而熔体的表面温度基本等同于熔体温度, 可用经验式(8)^[7,8]表示:

$$T = T_S = T_L + 400e^{-\frac{D_c}{T}} \quad (8)$$

式中: T_L 为合金液相线温度, K; D_c 为铸锭直径, m; J 为熔炼电流密度, kA/m^2 。

同样, 由于 4 支 TC10 钛合金铸锭的成分基本相同, 因此它们的液相线温度也相同, 而且熔炼电流、铸锭直径均相同, 故可以认为 VAR 熔炼过程中 2 组 TC10 钛合金铸锭的熔体表面温度基本相同, 根据式(7)的 Langmuir 修正方程, 可以得出影响 Al 元素挥发速率的因素为 $P_{g(\text{Al})}$ 。真空熔炼时一直处于抽空状态, 真空度较高, 相应的 $P_{g(\text{Al})}$ 值非常低, 但是充氩熔炼时由于充入惰性气体, 使得金属 Al 元素挥发后会存在于气相中, 尤其会在挥发界面附近聚集, 使得挥发表面附近的 $P_{g(\text{Al})}$ 增大, 最终导致充氩熔炼时 Al 元素的挥发速率较低。另外, 由于惰性气体氩气充满挥发表面附近, 所以 Al 蒸气粒子在析出气相边界层后与惰性气体分子的碰撞几率增加, 此过程中部分 Al 蒸气粒子会反向朝熔池表面传质, 这也导致了 Al 元素挥发损失的减少。在含易挥发组元的熔体中, 当外压力增大到一定值时, 易挥发组元的挥发速率不再受外压的影响, 这个值称为阻塞压力^[4], 阻塞压力通常为易挥发组元熔体温度下饱和蒸气压的 1.3~1.5 倍, 而 TC10 钛合金中最易挥发的组元为 Cu, 根据式(8)计算出熔体温度为 2030 °C, 此温度下 Al 元素的饱和蒸气压可以根据式(9)^[9]计算。

$$P_{\text{Al}}^0 = 2032.6 \exp(AT^{-1} + B \lg T + CT + D) \quad (9)$$

式中: A 、 B 、 C 、 D 为热力学常数, 可在文献[7]中查到。

经计算, 熔体温度为 2030 °C 时 Al 元素的饱和蒸气压为 5760 Pa 左右。同理, 根据文献[7]与文献[9]的数据, 用式(9)可以计算出 Cu 元素在熔体温度 2030 °C 时的饱和蒸气压约为 10 580 Pa, 所以实验

所采用的 1.5 MPa 充氩压力可以有效抑制挥发反应的进行。

4 结 论

(1) 钛合金中合金组元及含量的差异影响铸锭熔炼时液相中 Al 元素的活度系数, 使液相界面 Al 元素的挥发速率不同, 从而影响 $\text{Al}(l) \rightleftharpoons \text{Al}(g)$ 反应的进行, 最终导致不同牌号钛合金的 Al 元素烧损存在差异。在相同工艺条件下熔炼 TC4、TC18、TC19 钛合金铸锭, Al 元素的挥发速率从大到小依次为 TC4、TC19、TC18。

(2) 熔炼环境中的气相分压影响 $\text{Al}(l) \rightleftharpoons \text{Al}(g)$ 反应的进行, 是造成充氩熔炼与真空熔炼 TC10 钛合金铸锭时 Al 元素烧损差异的主要原因。

参考文献 References

- [1] 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, 2004.
- [2] 毛小南, 罗雷, 于兰兰, 等. 电子束冷床熔炼工艺参数

- 对 TC4 钛合金 Al 元素挥发的影响[J]. 中国有色金属学报, 2010, 20(1): 419-424.
- [3] 张家芸. 冶金物理化学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2009.
- [4] 苏彦庆, 郭景杰, 刘贵仲. 有色合金真空熔炼过程熔体质量控制[M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 2005.
- [5] Weiss I, Semiatin S L. Thermomechanical processing of alpha titanium alloys—an overview[J]. Materials Science and Engineering A, 1999, 263(2): 243-256.
- [6] Lütjering G, Williams J C. Titanium[M]. Berlin: Springer-Verlag, 2007.
- [7] Kon E N, Musatov M I, Musatov A Y, et al. Calculation of the molten pool depth in vacuum arc remelting of alloy Vt3-1[J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2007, 16(1): 19-25.
- [8] Andreev A L, Anoshkin N F, Bocharov G A, et al. Melting and Casting of Titanium Alloys[M]. Moscow: Metallurgiya Press, 1994.
- [9] 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.

行业动态

航空业迎来恢复期 钛金属需求呈增长态势

受全球新冠疫情影响, 2020年4月, 空中客车公司和波音公司飞机总交付量仅为20架, 订单总量仅为9架。目前, 随着新冠疫苗的广泛接种以及病毒传播的有效控制, 航空业正迎来恢复期和增长期。2021年6月, 空中客车公司和波音公司的飞机交付量分别为77架和45架, 创2021年1月以来的新高; 两家公司的飞机订单总量为159架, 创2020年1月以来的新高。飞行旅客数量也在6月明显提升, 英国希思罗机场、新加坡樟宜机场和美国亚特兰大机场的旅客人数均达到2021年1月以来的新高。

因航空业受新冠疫情影响, 2020年其对钛金属的需求量预计下降了35%。然而, 随着经济形势的改善, 飞机产量逐步提升。2021年上半年, 空中客车公司和波音公司的飞机总交付量为453架, 较2020年上半年的266架增加了70%。Roskill认为, 航空业对钛金属的需求量有望在2022年超过新冠疫情爆发前的水平, 也将超过工业领域的需求量。

此外, 航空业的复苏对中国海绵钛价格也产生了积极影响。中国海绵钛价格在连续上涨12个月后, 于2021年7月达到了10.64美元/kg。然而, 海绵钛价格仍然低于疫情爆发前的11.50美元/kg。未来, 随着航空业的持续复苏, 海绵钛价格将继续增长, 钛废料供应紧张的局面也将得到缓解。

何蕾编译自 Roskill 网站