

钛及钛合金熔炼技术发展现状

化 涛 李 楠 曹 瑞 张 晋

新疆哈密市南部工业园区 新疆哈密 839000

摘 要: 随着新世纪的来临, 冶炼技术也在不断地发展, 虽然新的冶炼技术仍在不断地研究开发, 而且质量和产量都得到了极大的提高, 但依然存在着大量的能源消耗、技术水平低下等问题。钛及钛合金是具有高度化学活性的金属, 一旦熔化, 就会和一些耐火材料产生一定的化学反应, 并且不会在大气中熔融, 只能在真空、惰性的环境中进行进行熔炼, 由于冶炼技术的难度大, 目前只有少数几个国家才能熟练使用。当前阶段, 国内外主要采用真空自耗电弧熔炼法 (VAR) 和电子束冷床炉熔炼法 (EB) 冶炼钛及其合金。

关键词: 钛; 钛合金; 熔炼技术

Current status of titanium and titanium alloy melting technology

Tao Hua, Nan Li, Rui Cao, Jin Zhang

South Industrial Park, Hami, Xinjiang 839000

Abstract: With the coming of the new century, smelting technology is also developing. Although the new smelting technology is still in continuous research and development, and the quality and output have been greatly improved, there is still a lot of energy consumption, low technical level, and other problems. Titanium and titanium alloy are highly chemically active metals, once melted, and some refractory materials will produce a certain chemical reaction. And it does not melt in the atmosphere, only in a vacuum, inert environment for melting. Because of the difficulty of smelting technology, only a few countries can use it proficiently. At present, vacuum consumable arc melting (VAR) and electron beam cold bed furnace melting (EB) is mainly used to smelt titanium and its alloys at home and abroad.

Keywords: Titanium; Titanium alloy; Smelting technology

1. 钛合金的特点

钛合金因其高强度、高耐蚀性而一步步成为航天工程的必选材料。自七十年代以后, 飞机上越来越多的在应用钛合金, 但由于其制造难度大、加工余量大, 其制造成本约占总成本的70%~80%。为了缩减钛合金的零件制造成本, 美国对各种加工方法进行了大量的研究。由于钛合金具有很强的化学活性, 在熔融状态下, 几乎要与所有的耐火材料都发生化学反应, 从而使钛合金的机械性能和稳定性得到极大的提高, 因此, 钛合金在太空中的应用越来越广泛, 钛合金在我国的发展和应用中也显示出其巨大的生命力。

2. 铸造钛合金的发展现状

以Ti-6Al-4V为基础, 研制出了新型钛合金, 以适应高性能飞行器和内燃机的需求。高温钛合金铸造是航空发动机中的关键部件, 其中钛合金材料是飞机机体的

关键部件。现在, 包括美国在内的一些国家都在开发钛合金。

Ti153为一种 β -C型化合物。Ti153为Ti153, BT35, bt21s为固溶时效或hip+直接时效。它的强度为1420 MPa, 可塑性为6%, 具有良好的抗疲劳能力。BT35是俄罗斯生产的, 类似于Ti153。BT35的塑性优于Ti153。美国在21 s贝氏体铸造方面也有了较为深入的研究。

Ti1100、IMI834、Ti6242、BT20等系列产品, 可用于各种特殊用途, 例如可适用于高温蠕变和高温强度等。

Alloy C或Ti35VCr是美国的一种典型的耐火耐高温钛合金, 它的耐火性能比普通的钛合金要好, 它可以防止持续燃烧, 并且Alloy C还具有极高的强度和良好的室温、高温塑性等性能。

目前, TiAl合金由于其比强度较高、高温强度较高、抗氧化性较好、等优点而备受关注。但是, 由于

TiAl合金的铸造难度非常大,而其铸造合金的应用范围又比较广,因此,根据铸造合金的应用范围较广这一特点,已经制造出了可以满足部分涡轮和发动机部件性能可用合金。其中,以GEAR、PWA、R-R等为主要原料的TiAl合金是MartinMarietta与Howmet一起开发的Ti₄₅AlNb₂Mn+0.8TiB₂。PWA正在研发4084发动机用的TiAl低压涡轮叶片,以取代现阶段铸造的Inco713叶片。

20世纪50年代末,我国就对航空领域中的钛合金进行了深入的研究,并分别进行了仿制和自主开发,以适应航天应用的需要。根据我国现阶段发动机的发展水平,现在所铸造的钛合金暂时是可以满足需要的,但目前国内尚缺乏用于高空战机的高强度铸造钛合金,以及能够在500摄氏度以上高温下工作的合金。

3. 钛合金熔炼技术的发展现状

随着科学技术的进步和生产的需求,金属冶炼方法、设备、工艺在实践中得到了进一步的发展和完善。近几年,我国出现了许多新的冶炼方法、设备和工艺,提高了产品的质量和产量,但是仍然存在着消耗高、能源消耗大,技术指标低,成本高等问题。二十世纪40年代,由于真空技术的发展,冶炼技术的发展,先后形成了坩埚式、坩埚炉、火焰反射炉、电阻炉、电炉、感应炉等,五十年代以后,真空电炉、真空感应炉等熔炉也相继发展。还有一部分人会结合磁悬浮技术和冷坩埚技术的优势来对活性金属进行熔融,这就为不同的高精度合金以及其他难熔金属的锻造创造了有利条件。

3.1 真空自耗电弧熔炼技术

3.1.1 真空自耗电弧熔炼技术的原理

目前,钛以及钛合金二者在真空自耗电弧炉的冶炼中,第一步都是将海绵钛及中间合金通过压制焊接成为自耗电电极以在熔炼过程中成为负极,以铜坩埚为正极,再将钛和钛合金放到真空或者是惰性环境中,利用电弧的不同温度去对电极进行一定的加热,使其快速溶解,最后再进行适当的搅拌,这有利于去除熔炼过程中产生的杂质。

3.1.2 自耗式真空电弧炉的工艺特性

真空自耗电弧熔炼技术本身有着快速熔炼、自动化程度较高、熔炼操作简便等优点,能满足大多数的工业生产需求,同时还能有效地除去某些易挥发的杂质以及某些气体如氮。

3.1.3 真空自耗电弧熔炼技术发展现状

真空自耗电弧炉冶炼技术已有50余年的历史,其发展已趋于成熟,主要表现为:①产品的尺寸已达到最大。电弧炉是一种大批量的冶炼工艺,若能实现大规模的生产,其效率将会得到极大的提升。另外,在新世纪的发展中,对大型辅助设备的需求量越来越大,对各种

规格和尺寸的要求也越来越高。采用真空自耗电弧炉冶炼工艺是一种有效的方法。②这一工艺是全自动化的。目前,采用真空自耗电弧炉,实现了全自动化。目前国内大部分的自消式真空电弧炉都是使用了在线的电控箱,它可以通过计算机对重熔配方进行控制,同时还能监测到熔炼过程中的各种问题,从而大大提高了产品的成材率。在实际的真空电弧炉冶炼过程中,电极间隙是一个非常关键的参数,不仅与电弧的长度、深度、轴向温度、有关,而且还会对产品进行宏观分析。很多学者都是通过测量电极之间的短路数量来实现对电极间隙的精确控制,并利用滤波器算法实现了对电极间隙的自动控制。而熔融速率对钛制品的组成及品质有很大影响。Williamson带领的研究小组在综合考虑电极间隙、电极重量等参数的基础上,研制了一种用于自动熔化的动态控制模型。③提高产量。通过极大地改善了自耗电电极的品质,使真空自耗电弧的冶炼工艺更加稳定,可重复使用。另外,国外多数采用双工位排列的真空自耗电弧炉,可以在不同的工艺条件下进行连续的工作,从而达到高效的生产,大大减少了人力资源,大幅度地提高了生产效率,节约了大量的时间。④电力供应趋于平稳。首先,多数采用非共轴供电的真空自耗式熔炼工艺。但是,在经过强电流时,会形成一个很强的复合磁场,使熔化过程变得不稳定。目前,新型的自耗式真空电弧炉采用了同轴供电,能有效地抑制磁场对电弧的干扰,避免了磁吹偏⑤对数值仿真的方法进行了介绍。以前,对钛及其合金的真空冶炼仅限于感性认识,对其温度场的计算还不够精确。尽管采用真空自耗电弧炉的熔化方法相对来说比较简便,但是由于其本身的特点,熔化过程中的温度会不均匀,从而导致产品的成分和组织不均匀,铸锭在后期深加工过程中产生各种性能缺陷。近几年,计算机技术正在不断发展,人们对凝固机理的理解也越来越深刻。中国学者赵晓华通过有限元模拟,对熔炼过程中的温度场进行了研究,并对各阶段的熔化规律进行了分析。

通过对真空冶炼过程中的温度场和凝固组织的仿真,可以帮助技术人员准确地了解工艺过程,避免实际生产失败造成的损失和产品质量低下。

3.2 冷床炉熔炼技术

目前,冷床冶炼技术主要用于航空钛合金的制造,既能改善其性能,又能改善其可靠性,弥补其缺陷,还能满足工业生产需要。

3.2.1 冷床炉熔炼的原理

在设计中,冷床的冶炼工艺可划分为熔化区、精炼区、结晶区3个部分。在熔化区,物料从固体转变为液体,再进入到精炼区域;在冷床炉的精炼区,钛溶液可

以长时间内滞留在冷床上,有效地去除易挥发的杂质;当熔融时,比重较小的杂质会漂浮到熔池表面,而密度较高的杂质则会沉入冷床的底部,被凝固的颗粒捕捉,从而达到合金化、减小偏析的目的;最终,经过喷嘴进入结晶器,形成了一个圆形的铸锭。

根据热量来源的不同,可将其分为两类:一类是等离子束加热,另一类是电子束加热。电子束冷床炉是一种由电子束为热源,由阴极在高压下发出电子,再由阳极加速形成电子束,使其聚焦和偏转磁场,再把电子动能转换成热能,从而使原料和高熔点的中间合金熔化。在高真空条件下,电子束冷床炉是必不可少的。在高真空环境下,能很好地除去钛合金中的挥发性金属及杂质,使其得到净化。等离子束熔炉采用了一种等离子束作加热材料。与自由电弧相比,等离子体光束的能量更集中、更细。等离子体比自由电弧稳定性好、长度长、扫描范围广,在熔炼、铸造方面有着特殊的优越性。在微正压环境中使用等离子枪,可以防止铝,锡,锰,铬等元素挥发。

3.2.2冷床炉熔炼的优势

与真空自耗电弧熔炼相比较,电子束冷床炉有以下优点:①能使用各种原料,例如海绵钛、屑料、板头、板舌等;②可采用大量含碳化钨粉的切削物料,例如切削物料,其残留率达100%;③对挥发性杂质及低浓度夹杂物的去除效果较好;④通过对功率密度的控制,使钛合金在冷床内的滞留时间得到有效的控制,使合金元素的分布更加均匀,从而防止了偏析;⑤可生产各种断面的圆锭、扁锭或中空锭,减少了板料、管材的后续处理,大幅度提升了后阶段深加工的效率和成材率;⑥通过对进料口、溢流口的控制,可以达到一次铸锭的目的,从而减少铸锭的生产成本,提高生产效率。

与电子束冷床炉比较,等离子束冷床的特点是:①采用等离子束为热源,使钛合金快速熔化,在接近大气的惰性环境中,可以防止高挥发性元素如铝、铬、锡、锰等挥发,从而达到高合金化、复合合金化的目的。②等离子枪所形成的He和Ar等离子束具有高速旋转的特性,可在熔池中搅动金属溶液,使合金成分均匀。③熔池较大,在更深的等离子体冷床中,可以充分地分散溶液。④等离子体在大气中工作,因此不受原料种类的限制,可采用海绵钛、钛屑、浇道切割等大量物料,或使用棒状物料;而电子束加热炉的要求则是在高真空($<0.1\text{Pa}$)下进行操作,在对海绵钛原料进行冶炼时,由于海绵钛中的气体会导致其真空度降低,从而不能保证其工作。⑤在熔化过程中,会消耗很多的惰性气体,因此,熔化成本提高,因此,大型的PACHM炉一般需要安装回收惰性气体的设备,以减少成本,并且还要对价格

昂贵的氦气进行二次利用。⑥与EBCHM相比,PACHM炉的生产效率不高,EBCHM炉在同样功率下的熔化速度是PACHM炉的2倍。

3.3 PACHM技术的发展现状

在经历了数年的发展之后,世界上很多国家都具备批量制造优质钛合金的能力,而美国、俄罗斯等发达国家也纷纷采用这种技术。比如,美国F-16制造的F110引擎采用的是等离子熔化技术。美国航空公司的大部分引擎部件都是采用“EB+VAR或PACHM+VAR”的钛合金制造技术,说明冷床技术在航空钛合金的制造中也能起到一定的作用。PACHM技术在国内刚刚开始推广。2003年,北京航天材料研究院引进了美国PACHM电炉,该电炉的总功率为600千瓦,可以将铸锭和铸造结合起来。所开发的TC4、TiAl铸锭在控制杂质含量、夹杂物和合金元素含量方面取得了良好的效果。上海宝钢在2008年引进了一种单晶室双坩埚PACHM熔炉,使其在市场上具有较强的竞争力和较大的熔炼能力。PACHM炉在技术改造中应用了氦气回收与再生技术,不仅能有效地回收煤气,而且还能达到环保目的。为使PACHM的生产过程得到更好的优化,美国还研制了一套用于控制温度的冷床模拟软件,并逐步在钛合金的生产中得到了广泛的应用。

4. 结语

随着新世纪的发展,钛和钛合金的生产技术也在不断的发展和完善,国内的钛和钛合金技术虽然发展的很快,但与世界上的先进水平还有很大的差距。然而,随着新的冶炼技术的不断涌现,能源消耗大和指标偏低的问题,我们必须与时俱进,在新的历史条件下,进行技术改造或升级,提高效益,促进新时期的经济和社会发展。

参考文献:

- [1]黄健康,吴昊盛,于晓全,刘光银,余淑荣.钛合金电弧增材制造工艺方法及微观组织调控的研究现状[J/OL].材料导报,2023(14):1-9[2022-07-04].
- [2]马震,雷耀,樊恒中,胡天昌,张建晓,宋俊杰,胡丽天.织构化钛合金表面二硫化钨磷酸盐涂层的制备及其宽温域摩擦学性能[J/OL].摩擦学学报:1-22[2022-07-04].
- [3]李康帅,朱红梅.考虑热力耦合作用的钻削钛合金材料有限元仿真研究[J].工具技术,2022,56(03):80-85.
- [4]张利,王博,张昊阳.采用增材制造技术制备的钛合金的高温氧化行为研究进展[J].热处理,2022,37(01):1-7.
- [5]李渤渤,程亚珍,杨光,乔海滨,刘茵琪,杨学东.钛合金消失模覆壳-精密铸造技术及应用研究[J].特种铸造及有色合金,2022,42(01):125-128.