

真空自耗电弧炉熔炼钛锭偏析缺陷的分析与改进

王 镐 李成刚

宝鸡有色金属加工厂, 宝鸡 721014

(5) 16-18

钛锭. 熔炼
VAR法. 组织偏析

目前, 世界各国钛锭的主要生产方法仍是真空自耗电弧重熔(VAR)法, 该方法的特点是熔炼速度快, 可生产大型铸锭, 生产的铸锭基本上可满足一般工业的要求^[1].

真空自耗电弧炉熔炼和凝固结晶的基本特征是自耗电极不断地熔化, 同时, 铸锭自下而上地在结晶器中连续凝固增高. 在熔化过程中, 冷却条件、熔池形状和深度等均不是一成不变的, 而且, 合金元素在凝固结晶时的分配系数各异, 这样, 不可避免地使合金元素或化合物在树枝状晶间富集而形成偏析. 虽然人们已采取各种防范措施, 但由于合金成分、原料状况、工序质量控制、实际熔炼条件、员工操作水平等各不相同, 仍不可避免地会出现一些宏观和微观偏析, 这是VAR法固有的缺点. 合金的偏析对合金的性能影响极大. 偏析与原料质量、粒度、合金在电极中的分布、熔炼时的掉块、熔池深浅、熔炼速度、磁场搅拌等多种因素有关^[2]. 随着VAR法工艺的改进及管理的完善, 钛锭生产中的宏观偏析是可以得到控制的^[3]. 文献[4~7]认为, 化学成分偏析可通过结晶曲线和平衡相图来定性地解释, 并对常见钛合金元素在铸锭中的分布进行了研究, 从平衡分配系数角度对合金元素偏析进行了分析, 认为钛合金中主要的合金元素按照它们在真空自耗电弧炉熔炼结晶时的特征可分为正偏析和负偏析, 提出了消除或减轻元素正、负偏析程度的方法. 此外, 还给出了减少宏观偏析的两项基本措施: 扩大温度梯度, 以提高凝固速度; 提高铸模的热辐射速度.

本文着重分析钛锭微观偏析缺陷产生

的原因, 探讨减少这些缺陷的方法, 并简要介绍一种目前生产高质量钛锭的方法——冷炉床熔炼法.

TF823.03

1 VAR法生产的钛锭产生微观偏析的主要原因及其改进方法

钛合金中的微观偏析主要包括 α 偏析和 β 偏析两大类.

1.1 α 偏析

α 偏析又可分为I型偏析和II型偏析.

1.1.1 I型偏析

很早以前, 人们在使用钛材时就注意到材料中含有一些微小的 α 相富集区, 这些区域往往与裂纹或气孔有关, 且硬度比基体硬度高很多. 对这些区域进行分析发现, N, O, C含量较高^[8]. 人们称这类缺陷为I型缺陷或硬 α 缺陷, 它是由N, O等 α 稳定元素局部富集而引起的, 其特征是非常硬而脆. α 偏析严重损害材料的疲劳强度和塑性, 是飞机发动机等用材致命性的缺陷. 钛的氮化物、氧化物是产生这类缺陷的主要原因. 其主要来源是海绵钛及添入的废料, 或者是在制作自耗电极时, 由于焊接时空气中带入的O, N污染金属而造成的. 由于氮化钛及氧化钛具有相对高的熔点, 在VAR熔炼过程中, 这些物质很难在钛熔体中完全溶解. 人们对这类缺陷的研究已经很多, 其预防措施已为众人所知.

首先, 要提高海绵钛的质量. 众所周知, 海绵钛生产大多采用镁还原法, 反应时如果进入空气, 就会使海绵钛受到污染. 而海绵钛中的钛氮化物, 是由还原反应或真空

分离时的空气污染及在海绵钛块粉碎工序中的燃烧时带来的,有时由还原剂镁带人。防止 I 型缺陷最有效的手段,是使用不含该缺陷的原料作为铸锭的原料。一旦在海绵钛中混入钛的氮化物,则很难选出。所以,对于用镁作为还原剂的海绵钛全部制造工序的质量管理特别重要。这就是为什么钛材加工厂在进行质量认证时首先要对原料进行认证的缘由。同时,成品海绵钛,为保持其质量,应装入密封桶中,并充入氩气,用氩气将里面的空气置换出来。如果在大气中长时间暴露,残存的 $MgCl_2$ 就可能吸气,虽然量少,但也可使海绵钛纯度降低,造成不利影响^[9]。

其次,应对铸锭生产的前道工序进行严格的质量控制,尤其是电极焊接工序。航空用钛合金的焊接最好在真空气体保护焊箱内进行,防止大气污染金属。对于某些氧化发蓝、发白的焊点,应进行局部处理。

其三,可采用反复熔炼。反复熔炼可以减少这类缺陷存在的可能性。作为高级钛合金,一般要求采用 3 次 VAR 熔炼。其目的就是尽量减少硬 α 缺陷。

硬 α 缺陷比正常的基体部分硬得多,正常的基体部分在加工时会延伸,而缺陷部分因硬而脆,大多会断裂。因而,会造成飞机发动机致命性事故发生。

随着海绵钛产品质量的提高,管理水平的进步,自耗电极制备方法和熔炼作业的技术发展以及超声波探伤检验精度的提高,目前,由硬 α 引起的事故大为减少。

对 VAR 来说,去除硬 α 有一定的限度。Mitchell 等人认为,由于 VAR 系统固有的缺点,不可能保证彻底去除硬 α 缺陷,而冷炉床熔炼则是可行的^[9]。Bellot 等人建立了一种电子束冷炉床熔炼(EBCHR)综合模拟模型,可对 EBCHR 过程进行控制,可以预计 EBCHR 去除硬 α 缺陷的能力。用这种方法可以绘出图形,给出去除硬 α 或 α 缺陷残留的范围区间^[10]。

1.1.2 II 型偏析

II 型缺陷是 Al 等 α 稳定元素局部富集而引起的,人们称这类缺陷为软 α 或 II 型缺陷。这类缺陷的硬度通常与基体硬度相差无几,具有延伸性,不会因加工带来裂纹,且较小的缺陷不会对力学性能产生影响。这种缺陷相对较长、细,且十分不规则。美国 RMI 公司的 Bomberger 认为,II 类缺陷不是由于凝固偏析形成的,用传统的凝固理论不能圆满地解释 II 类偏析。虽然凝固偏析对所获得的成分偏析有一些影响,但它不会产生 II 类缺陷。他对 II 类缺陷的形成提出了一种新的理论,认为是由于铸锭中缩孔和空洞而引起的。由于在热的钛合金铸锭中形成缩孔,在空洞内部有少量的空气,且空洞中的气体压力十分低,在这种情况下,铝(或任何在高温下具有相对高的挥发性的合金化元素)迅速从最热的充满了金属蒸气的空洞表面蒸发。当达到露点时,蒸气冷凝或同时在空洞较冷的表面处冷凝。这样,空洞的某些表面可能形成铝、锡或其它易蒸发元素的富集,而有一些表面有可能形成这些元素的贫化。其后,在热加工过程中,这些空洞破裂或愈合后,铝或锡富集或贫化的区域显示了原始缩孔表面各部分的形貌,形成 II 类缺陷。这类缺陷在阳极化处理时,具有蓝色特征^[11]。具体消除或减少这类缺陷的方法,目前报道很少。有人认为采用适当的保温帽可避免这种现象^[12]。

1.2 β 偏析

β 稳定元素含量较高的 $\alpha+\beta$ 两相钛合金容易形成 β 偏析,其主要表现形式就是所谓的 β 斑。

根本的改进方法是在铸锭生产中尽量减少 β 斑的出现。日本的 Hiroshi Hayakawa 等人研制出了一种生产无偏析 Ti-6Al-6V-2Sn 合金的新方法,试验原材料为具有高 β 斑敏感性的 Ti-662 合金,在真空自耗电弧重熔生产过程中,通过采用逐渐变细的自耗

电极,并在热封顶操作期间,以较快的凝固速度及较大的温度梯度结晶,可将偏析降至最小,所生产的铸锭在激冷组织和柱状组织中均没有出现 β 斑^[13]。

日本学者认为,最现实的减少 β 斑的方法,可从以下三个方面考虑:其一,缩小铸锭的尺寸,使其迅速凝固;其二把易于引起 β 斑点元素的含量降低,控制近于标准的下限水平;其三,只要其他条件允许,可降低熔炼速度,尽量减小熔池深度^[12]。

2 冷炉床熔炼简介

随着现代科学技术的发展,人们对材料的要求愈来愈高,传统的VAR法已经不能满足某些“超纯合金”,如飞机发动机部件用合金的要求,近年来,人们致力于开发研制冷炉床熔炼技术,作为真空自耗熔炼的替代方法或者说补充方法。这主要是因为该方法具有较高的去除缺陷能力,如通过溶解或沉淀,去除硬 α 缺陷^[14]。

冷炉床熔炼是以电子束(EB)或等离子体(PA)为热源,金属在炉床上分段熔化、精炼和凝固,其主要特点就是将提纯和凝固分开,这样,通过沉淀将比重大于液态金属的夹杂分离出去,同时,低密度粒子在高温液体金属中滞留的时间延长,可以确保低密度颗粒完全溶解。此外,由于炉床熔炼的熔池较浅,还可以使结晶偏析降至最小。据报道,美国空军ManTech计划的主要任务就是研制用冷炉床生产钛合金材料工艺^[14],用这种工艺生产的钛合金,基本上没有低密度缺陷和高密度缺陷,同时,没有第II相(Al)偏析和 β 斑点,目前已获得了令人满意的效果。

此外,该方法还可以提高残料利用率、降低生产成本,可生产圆、扁、方、空心等各种

锭型的铸锭,因此,可以认为,冷炉床熔炼是生产钛锭颇具潜力的一种方法。

参考文献

- 1 王锦,张震,李奔放.钛工业进展,1998; 5: 4
- 2 袁成安.稀有金属材料与工程,1988; 4: 67
- 3 曾泉浦等.稀有金属材料与工程,1992; 5: 22 ~ 25
- 4 贾永庆.钛科学与工程,第六届全国钛及钛合金学术交流会议文集,北京:原子能工业出版社,1987: 43 ~ 48
- 5 Tetyukin V V, et al. In Kimura H, et al, eds. Titanium'80 Science and Technology, Warrendale: AIME, 1980: 2197 ~ 2201
- 6 Shiraishi H, et al. In Lutjering G, et al, eds. Titanium Science and Technology, Adenauerallee: DGM e.V. 1985: 129 ~ 136
- 7 Hayakawa H,贾辉章译.钛钛,1992; 3: 22 ~ 29
- 8 Mitchell A, et al. In Froes F H, et al, eds. Titanium'92 Science and Technology, Warrendale: TMS, 1993: 2258 ~ 2260
- 9 草道英武等编,程敏等译.金属钛及其应用,北京:冶金工业出版社,1989:10 ~ 11
- 10 Bellot J P, et al. In Bakish R. ed., Electron Melting and Refining State of the Art 1995, Englewood: Bakish Materials Corp, 1995: 167 ~ 176
- 11 Bomberger H B. In Kimura H, et al, eds. Titanium'80 Science and Technology, Warrendale: AIME, 1980: 2197 ~ 2201
- 12 小泉昌明.钛钛,1989; 6: 33 ~ 34
- 13 Hayakawa H, et al. In Froes F H, et al, eds. Titanium'92 Science and Technology, Warrendale: TMS, 1993: 2318 ~ 2322
- 14 Shamblen C E, et al. In Froes F H, et al, eds. Titanium'92 Science and Technology, Warrendale: TMS, 1993: 2451 ~ 2457

作者简介:王锦,女,35岁,高级工程师,1987年毕业于昆明工学院有色冶金专业,现在宝鸡有色金属加工厂信息中心工作。曾获中国科学院科技进步一等奖1项;中国有色金属工业总公司二等奖1项。在国家正式刊物上发表论文10余篇,译文多篇。