

Ti₂AlNb 基合金的 ISM 熔炼研究*

吴波 张翥 沈剑韵

(北京有色金属研究总院 北京 100088)

彭德林 柳松清

(哈尔滨工业大学金属精密热加工国防科技重点实验室 哈尔滨 150001)

文 摘 讨论了 Ti₂AlNb 基合金的熔炼特点,概括介绍了真空水冷铜坩埚感应凝壳熔炼的设备结构原理和工艺技术,结合 Ti₂AlNb 基合金的熔炼实践,研究了合金元素的加入形式、熔炼室真空度对合金铸锭的均匀性以及合金中 Al 挥发烧损的影响规律。结果表明:采用水冷铜坩埚真空感应凝壳熔炼 Ti₂AlNb 基合金,合金铸锭成分均匀性很好,随着熔炼工艺的不同,Al 挥发烧损在 5%~10%(质量分数)之间。

关键词 Ti₂AlNb 基合金,ISM 熔炼,水冷铜坩埚

ISM Techniques for Ti₂AlNb-based Alloy

Wu Bo Zhang Zhu Shen Jianyun

(Beijing General Research Institute for Non-ferrous Metals Beijing 100088)

Peng Delin Liu Songqing

(National Key Laboratory for Precision Hot Processing of Metals, Harbin Institute of Technology Harbin 150001)

Abstract Melting characteristics of Ti₂AlNb-based alloy are discussed. Structural principle of ISM equipment and melting techniques are introduced. Effects of alloying elements mix methods and vacuity in chamber on uniformity and aluminum volatilization loss of the ingot are investigated. Experimental results show that ingot made of Ti₂AlNb-based alloy has good uniformity by ISM, and the volatilization weight loss rate of aluminum varies from 5% to 10% with different ISM processes.

Key words Ti₂AlNb-based alloy, ISM process, Water cooling copper crucible

1 前言

在 Ti₃Al 基金属间化合物的增塑增强研究过程中, D. Banerjee 等人^[1]发现了一种成分为 Ti₂AlNb 的正交有序相, 简称为 O 相。以 O 相为主的 Ti₂AlNb 基合金具有较高的比强度、室温塑性、断裂韧性, 优异的蠕变抗力, 较好的抗氧化性以及无磁性等优异性能, 因此自 O 相发现以来, Ti₂AlNb 基合金以其诱人的应用前景已经引起了人们广泛的关注和研

究^[2-6]。获得成分准确、分布均匀、组织致密的合金铸锭(铸件)是保证合金性能的前提, 对于 Ti₂AlNb 基合金熔炼工艺, 国外很少报道。本文讨论了 Ti₂AlNb 基合金的熔炼特点, 概括介绍了真空水冷铜坩埚感应凝壳熔炼(以下简称 ISM 熔炼)的设备结构原理和工艺技术, 结合 Ti₂AlNb 基合金的 ISM 熔炼实践, 研究了熔炼过程中合金元素的加入形式和熔炼室真空度的控制对合金铸锭的均匀性以及合金中

收稿日期:2001-07-21;修回日期:2001-08-31

*国家自然科学基金 50 071 011;国家重点实验室基金资助项目

吴波, 1971 年出生, 博士研究生, 主要从事计算物理化学与材料设计的研究工作

宇航材料工艺 2002 年 第 2 期

— 47 —

Al 元素挥发烧损的影响规律。

2 Ti₂AlNb 合金熔炼的特点

Ti₂AlNb 基合金的性能受合金组成和凝固组织均匀性及杂质元素含量的影响比较严重^[2~6],最大可能地实现目标成分、减少有害杂质含量,获得成分准确、均匀和组织致密的 Ti₂AlNb 基合金铸锭一直是材料科学家们所追求的目标。表 1 给出了 Ti、Al、Nb 三种合金元素的基本物理性质。

表 1 Ti-Al-Nb 三元系中合金元素的基本物理性质
Tab.1 Basic physical properties of the elements in Ti-Al-Nb ternary system

合金元素	原子半径 /10 ⁻¹⁰ m	结合能 /kJ·mol ⁻¹	密度 /g·cm ⁻³	熔点 /°C	蒸气压* /1.333Pa
Ti	1.47	469	4.507	1 675	10
Al	1.25	320	2.699	660	3 × 10 ⁴
Nb	1.46	770	8.57	2 470	10 ⁻³

* 在 2 000°C 时的数值。

从表 1 中可以看出各合金元素之间的熔点、密度和蒸气压等相差很大。理论和实践表明,合金元素采用中间合金方式加入时,可以降低合金熔炼温度和提高合金化效果^[5,6]。从以前 Ti₃Al 基合金如 TAC-1 的熔炼实践来看,采用真空自耗电弧多次重熔设备及工艺制备合金锭时,密度大、熔点高的 Nb 元素偏析严重,而低密度、低熔点的 Al 挥发烧损很大,很难保证合金成分准确性和均匀性。此外,在多次重熔过程中,增加了气体和其它杂质的含量,从而形成疏松、孔洞等缺陷^[7,8],该类缺陷的存在为后续热加工工艺带来很大的困难。相对于传统钛合金熔炼来说,熔炼高 Nb、Al 含量的 Ti₂AlNb 基合金又具有以下特点:

- (1) 合金元素的化学活性高;
- (2) 合金元素熔解过程反应热高;
- (3) 对间隙元素敏感性高;
- (4) 合金成分容错度小;
- (5) 合金中各元素物性差别大;
- (6) 合金性能对合金成分和组织敏感性高。

由此可以推测,对 Ti₂AlNb 基合金的熔炼来说,无论是对熔炼设备还是对熔炼工艺都将会有更高的

要求。如何保证合金成分的准确性、均匀性以及合金铸锭的致密性,同样是 Ti₂AlNb 基合金熔炼过程中亟待解决的难题。

3 ISM 熔炼设备和技术

理论和实践表明,对于熔炼高活性的 Ti、Nb、Ni、钛铝及钛镍金属间化合物等难熔合金,最好选 ISM 熔炼设备和工艺,该熔炼方法具有许多优点^[7,9],国外应用较广,在美国称之为 ISM(Induction Skull Melting),在日本又称之为 CCLM(Cold Crucible Levitation Melting)。下面着重介绍 ISM 熔炼设备结构原理和 Ti₂AlNb 基合金的 ISM 熔炼实践。

3.1 ISM 熔炼设备结构原理

ISM 熔炼设备的关键零部件是水冷铜坩埚,它的基本原理是将切割了若干狭缝的水冷铜坩埚置于交变磁场中,水冷铜坩埚内存在着较强的磁压缩效应^[10],电磁斥力使炉料熔体与坩埚保持非接触的悬浮翻滚状态,熔池内化学成分和温度场都是均匀的。同时,水质的强烈冷却使熔体在坩埚内壁形成极薄一层凝壳,其成分与熔体成分相近,凝壳阻断了合金熔体与铜坩埚之间的反应,避免了以往陶瓷坩埚熔炼过程中坩埚污染金属的问题^[7]。图 1 给出了 ISM 熔炼设备的结构原理图^[6];图 2 给出了 ISM 熔炼的热量平衡图^[9],其中 T_w 为冷却水系统外部储水容器内平均水温, T_{w-c} 是水冷铜坩埚的外表面温度, T_{c-i} 是水冷铜坩埚的内表面温度, T_{s-i} 是凝壳内表面温度, T_l 为熔体的温度, Q_{in} 、 Q_{out} 分别为加热系统提供的热流量和冷却水带走的热流量。

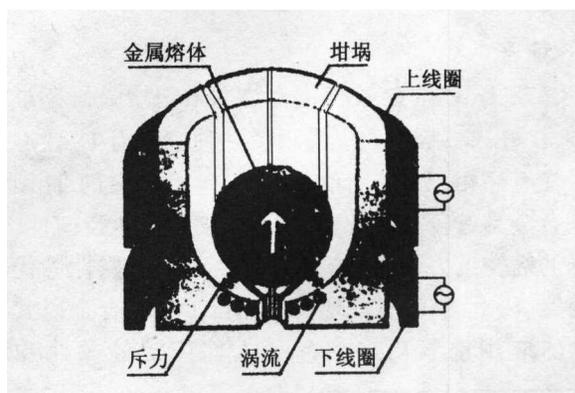


图 1 ISM 结构原理图

Fig.1 Schematic sketch of ISM structure

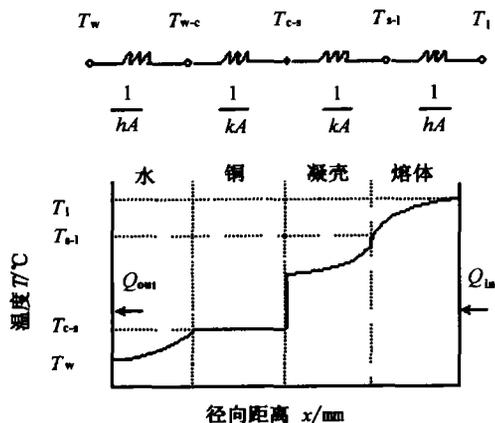


图2 ISM熔炼时的热量平衡图

Fig.2 Heat balance for water cooling copper crucible induction melting

图2所示的稳定换热过程可以由以下方程表示^[9]:

$$Q = \frac{T_1 - T_w}{R_{lm} + R_{sm} + R_{Cu} + R_{water}} \quad (1)$$

式中, R_{lm} 、 R_{sm} 、 R_{Cu} 和 R_{water} 分别为合金熔体、凝壳、铜坩埚和冷却水的热阻,由下列方程给出:

$$R_{water} = \frac{1}{h_w A_{w-c}}, R_{lm} = \frac{1}{h_{lm} A_{lm}},$$

$$R_{Cu} = \frac{L_{Cu}}{K_{Cu} A_{Cu}}, R_{sm} = \frac{L_{sm}}{K_{sm} A_{sm}} \quad (2)$$

式中, h 、 K 为传热介质的热导率, A 为导热面积, L 为传热介质厚度。

凝壳材料的热阻、凝壳厚度、热流量与熔体的最高温度之间存在着相互联系。若能保持凝壳具有较大的热阻,由凝壳传向坩埚的热流强度将会很小,从而坩埚内的温度梯度也将很小。熔体的最高温度 T_1 (或过热度 ΔT_{sm})、凝壳的厚度可以通过调节热流量(即调节加热功率)来控制。当 Q_{in} 增加,凝壳内壁温度则随之增加,凝壳厚度 L_{sm} 减少,这种关系可由式(3)表示:

$$Q \approx \frac{\Delta T_{sm}}{R_{sm}} \propto \frac{\Delta T_{sm}}{L_{sm}} \quad (3)$$

对于钛和钛铝合金而言,凝壳比较容易形成,且满足条件 $R_{Cu} \ll R_{sm}$ ^[7],因而坩埚内的温度梯度很

宇航材料工艺 2002年 第2期

小,该熔炼方法从理论上保证了合金的纯度和成分均匀性。

3.2 Ti₂AlNb基合金的ISM熔炼实践

使用哈尔滨工业大学金属精密热加工国家重点实验室的ISM熔炼炉,对Ti₂AlNb基合金的熔炼进行了研究。合金元素以部分纯金属和部分中间合金形式加入,即以Nb_{0.75}Al_{0.25}、Ti_{0.50}Nb_{0.50}中间合金和纯Al条、海绵钛配料,每炉装料5kg,熔炼后浇注出的合金铸锭形状为半圆锥形,铸锭去除氧化皮后,重3.1kg,形状如图3所示。在铸锭上、中、下三个部位取样进行化学分析,分析结果列于表2中,可以看出,合金的成分均匀性很好。

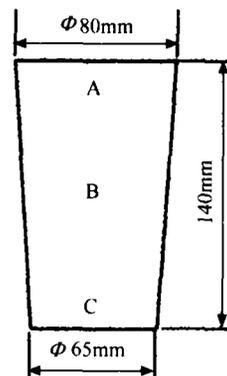


图3 铸锭形状及化学分析取样点示意图

Fig.3 The shape of the ingot and distribution of sampling points for chemical analysis

表2 合金不同部位取样分析结果

Tab.2 Analysis results of sampling points

取样位置	% (原子分数)		
	Ti	Al	Nb
A	49.1	27.2	22.8
B	48.5	27.7	23.2
C	48.8	27.0	23.4
平均	48.8	27.3	23.1

同时发现,当Al元素的加入形式以及熔炼室内的真空度不同时,合金中的氧含量和Al元素的挥发烧损率也不尽相同,如表3所示。可以看出,炉内真空度越高,Al挥发烧损率越大,但合金铸锭的氧含量却有所降低;当Al元素以中间合金形式加入时,Al挥发烧损率明显降低。

表3 不同熔炼条件下 Ti₂AlNb 基合金中
氧含量和 Al 挥发烧损率

Tab.3 Oxygen contents and volatilization loss rates of
aluminum of Ti₂AlNb-based alloy
by different ISM process

Al 元素的 加入形式	残余压力 /Pa	Al 烧损率 /%(质量分数)	氧含量 /10 ⁻⁴ %(质量分数)
部分纯 Al + 部分 Nb _{0.75} Al _{0.25}	1.5	10.2	980
全 Nb _{0.75} Al _{0.25}	1.6	6.9	1 000
全 Nb _{0.75} Al _{0.25}	13.0	5.1	1 400

在采用 ISM 熔炼技术进行 Ti₂AlNb 基合金的熔炼方面,还有许多亟待解决的课题,比如合金元素的挥发行为与熔炼温度、加热速率及真空度之间的关系;熔炼室内真空度与合金中间隙元素含量之间的关系;合金原料加入方式对合金化效果的影响;凝壳的形成机制及其对合金成分的影响;熔炼过程中熔炼功率、炉料质量、熔体温度及凝壳尺寸等熔炼工艺参数的优化;Ti₂AlNb 基合金的铸造性能及与之相适配的铸造工艺以及如何减少坩埚内残留、返料的再利用等问题。

4 结论

高活性难熔 Ti₂AlNb 基合金的力学性能对成分和组织具有敏感性,采用 ISM 熔炼设备和工艺技术可以获得成分均匀的 Ti₂AlNb 基合金铸锭。随着熔炼工艺的不同,Al 元素的挥发烧损的质量分数在 5%~10% 之间。

参考文献

- 1 Banerjee D, Gogia A K, Nandy T K et al. A new ordered orthorhombic phase in a Ti₃Al - Nb alloy [J]. Acta Metall. Mater., 1988;36(4): 871 ~ 882
- 2 Rowe R G. Ti₂AlNb based alloys outperform conventional titanium aluminides [J]. Advanced Materials & Processes, 1992; (3):33 ~ 35
- 3 Banerjee D. The intermetallic Ti₂AlNb [J]. Progress in Materials Science, 1997;42:135 ~ 158
- 4 Gogia A K, Nandy T K, Banerjee D et al. Microstructure and mechanical properties of orthorhombic alloys in the Ti - Al - Nb system [J]. Intermetallics, 1998;6(7~8):741 ~ 748
- 5 Jihua Peng, Yong Mao, Shiqiong Li et al. Microstructure controlling by heat treatment and complex processing for Ti₂AlNb based alloys [J]. Materials Science and Engineering, 2001; A299:75 ~ 80
- 6 张永刚,韩雅芳,陈国良等.金属间化合物结构材料 [M].北京:国防工业出版社,2001:790 ~ 831
- 7 贾均.钛铝合金及其熔炼技术 [J].特种铸造及有色合金,1998;(4):6 ~ 11
- 8 Sakamoto K, Yoshikawa K, Kusamichi T et al. Changes in oxygen contents of titanium aluminides by vacuum induction, cold crucible induction and electron beam melting [J]. ISIJ International, 1992;32(5):616 ~ 624
- 9 Sears J W. Current processes for the cold-wall melting of titanium [J]. JOM, 1990;42(3):17 ~ 21
- 10 Chronister D J, Scott S W, Stickle D R et al. Induction skull melting of titanium and other reactive alloys [J]. JOM, 1986;38 (9):51 ~ 54

(编辑 李洪泉)

微型储能点焊机

该机使用 220 V 交流电,以手枪焊方式将细薄金属点焊到粗厚不限的另一金属(金、银、紫铜除外)件上,实现同种或异种金属材料的小面积熔化结合,具有充电电流小、电压高、储能电压不受电网电压影响、充电时间常数是电源频率和各电容量的函数、体积小及质量轻等特点。

主要参数:储能调节范围 3 J ~ 50 J,电压调节范围 80 V ~ 500 V,电流峰值调节范围 150 A ~ 800 A,脉冲宽度 0.004 s 左右。

该机使用方便,焊接质量良好。

· 李连清 ·

宇航材料工艺 2002 年 第 2 期