

中国钛合金用多元中间合金

乔敏

(河北四通新型金属材料股份有限公司, 河北 保定 071100)

摘要: 钛合金用多元中间合金在西方工业发达国家得到了广泛应用, 而在我国总体尚处于起步阶段。因其具有熔点、密度和粒度与基体海绵钛更接近, 气体杂质含量低, 所生产的钛合金成分均匀性好, 简化了钛合金的熔炼工艺, 可以降低钛合金的生产成本和减少元素挥发等优点, 受到越来越多钛合金科研人员的关注, 其推广和应用可以有效提升我国钛合金行业的整体水平和国际地位。本文对多元中间合金的设计考虑因素、研发模式、制备方法 & 未来发展趋势等也进行了详细论述。

关键词: 钛合金; 多元中间合金; 成分偏析; 元素挥发

中图分类号: TF823

文献标识码: A

文章编号: 1002-5065(2019)06-0001-3

Multinary Master Alloys for Titanium Alloys in China

QIAO Min

(Hebei Sitong New Metal Material Co., Ltd., hebei baoding 071100)

Abstract: Multinary master alloys for titanium alloys have been widely used in the developed western industrial countries, but in China, they are still in its infancy. More and more titanium alloy researchers pay attention to multinary master alloys because of its melting point, density and particle size closer to the titanium sponge matrix, low gas impurity content, good homogeneity of titanium alloy composition, simplified the melting process of titanium alloy, reduced production cost and element evaporation of titanium alloy. Its popularization and application can effectively enhance overall level and international status of the titanium alloy industry in China. The design considerations, research and development modes, preparation methods and future development trends of multinary master alloys are also discussed in detail in this paper.

Keywords: titanium alloy; multinary master alloy; composition segregation; element evaporation

钛合金是在纯钛中加入一种或几种其它合金元素, 通过真空自耗电弧熔炼法(简称VAR)等真空熔炼工艺制备而成的一类合金。随着我国航空、航天、舰船和兵器等工业的快速发展, 钛合金以其密度低、比强度高、耐腐蚀性好、热导率低、无毒无磁、可焊接等特性^[1], 成为这些工业领域不可或缺的关键结构材料。根据钛合金不同应用领域和部件使用要求, 往往需要加入多种合金元素, 如Al、V、Mo、Cr、Nb、Sn、Zr、Fe、Cu、Ni、Ta、Si、Ru、W、C等。这些合金元素通常是以中间合金的形式加入, 由三个及三个以上合金元素形成的中间合金称之为多元中间合金(以下简称“多元合金”), 其作为高品质钛合金的重要原材料, 在俄罗斯和美国等国家得到了广泛应用, 但在我国仍总体处于起步阶段。

1 优势

相对于传统钛合金生产所用的纯金属或二元合金, 多元合金具有以下几方面的优势。

1.1 熔点和密度与基体海绵钛更接近

相对于纯金属或二元合金, 多元合金的熔点和密度与基体海绵钛更接近。以TC18钛合金为例, 其名义成分为Ti-5Al-4.75Mo-4.75V-1Cr-1Fe, 除基体Ti之外, 合金中其它元素通常是以VA185:15、金属Cr、MoAl60:40、FeAl60:40和Al豆的形式加入, 相应的熔点和密度如表1所示。

从表1可以看出, 这6种原材料之间最大熔点差和密度差分别为1230℃和4.52g/cm³。TC18钛合金通常采用

VAR方式进行熔炼, 该方法属于顺序凝固过程, 大的熔点差和密度差会造成TC18钛合金严重的成分偏析问题。

针对上述存在的问题, 河北四通新型金属材料股份有限公司研制了TC18钛合金专用MoVA1CrFe29:29:30:6:6多元合金, 该合金的熔点和密度分别为1660℃和4.97g/cm³, 与基体海绵钛的很接近, 用于TC18钛合金熔炼时, 只需要该多元合金和海绵钛两种原材料, 因此可以很好地解决由于所用原材料较大的熔点差和密度差导致的成分偏析问题。

1.2 粒度与基体海绵钛更接近

以常见的钛合金中Mo元素加入为例。绝大多数钛合金中Mo元素是以MoAl60:40中间合金的形式加入, 该中间合金通常采用铝热还原法进行生产, 其合金相图如图1所示。

从图1可以看出, MoAl60:40中间合金的熔点约为1550℃, 与基体海绵钛的熔点1668℃很接近, 可以很好地满足钛合金VAR方式对原材料的熔点要求。从图1还可以看出, 该相图中存在Mo含量较高的AlMo₃相, 其熔点超过2150℃。理论上讲, MoAl60:40中间合金在整个铝热还原反应和冷却等过程中是不会有AlMo₃相生成的。而实际生产中, 由于所用的原材料为Al粉和氧化钼, 如果出现原材料混料不均匀, 会导致混合物中部分位置的氧化钼产生混料团聚, 并且在随后的铝热还原反应过程中产生的高Mo相也未能充分与周围熔融状态的合金液体均匀混合, 则存在由于Mo的偏聚而导致生成AlMo₃相的可能性。含有AlMo₃相的MoAl60:40中间合金用于钛合金生产, 就会产生高Mo夹杂而导致整根钛合金锭的报废。

为了有效避免钛合金锭在熔炼过程中产生高Mo夹

投稿日期: 2019-03

作者简介: 乔敏(1980-), 男, 博士, 研究方向: 稀有金属加工。

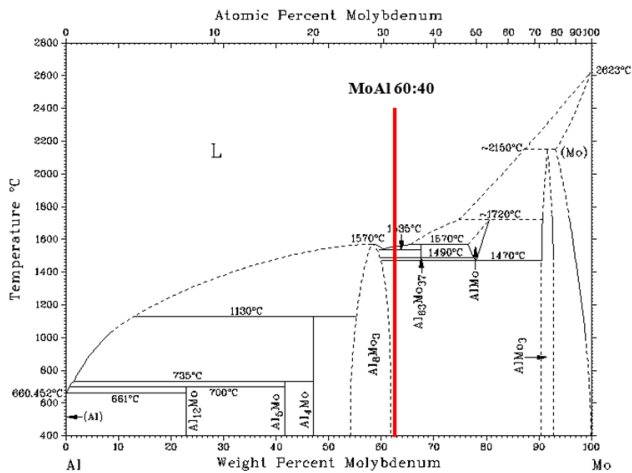


图1 Mo-Al合金相图

杂的风险, MoAl60 : 40中间合金通常以粉末状(粒度: $\leq 0.8\text{mm}$ 或 $\leq 0.5\text{mm}$)形式用于钛合金生产。由于合金粉末具有大的比表面积, 即使存在高熔点的 Al_2Mo_3 相, 也可以在钛合金 VAR 过程中很好地实现固体向液体的完全扩散。但采用粉末状原材料会导致电极混料均匀性变差、工作环境粉尘污染等问题。如果 Mo、Nb 等高熔点的合金元素制备成多元中间合金, 由于不存在高熔点相, 则可以和海绵钛相似的颗粒状(如 $0.25\sim 6.0\text{mm}$)形式加入, 有效避免了上述问题的产生。

1.3 气体杂质含量低

已有的研究发现^[2-4], 钛合金中的气体元素含量对钛合金的力学性能影响很大, 气体杂质含量较高时, 钛合金的塑性明显降低, 因此钛合金中的气体元素杂质含量需要严格控制。中间合金作为钛合金的重要原材料, 其气体杂质含量对钛合金中的气体杂质含量有着直接的重要影响, 必须得到有效控制。将所需各合金元素尽可能包括在内, 可以有效地降低中间合金的气体杂质含量, 尤其是对于 Al 含量较低的钛合金用中间合金。仍以 TC18 钛合金为例, 采用表 1 所示传统配方的原材料, 由于 VA185 : 15 中的铝含量较低, 导致合金中的氧和氮含量均较高; MoAl60 : 40 采用粉末状形式, 在制粉过程中也易产生氧含量较高的问题。将 TC18 钛合金除 Ti 之外的元素制备成 MoVA1CrFe 多元合金, 该多元合金中的氧和氮含量分别约为 0.04% 和 0.01%, 远低于表 1 中所用的原材料总体引入的氧和氮杂质。

表1 TC18 钛合金所用原材料熔点和密度

原材料	主元素含量 / wt.%	熔点 / °C	密度 / (g/cm ³)
VA185 : 15	V : 83.0~86.0	≈ 1890	≈ 5.14
金属 Cr	Cr : ≥ 99.0	1863	7.22
海绵钛	Ti : ≥ 99.7	1668	4.51
MoAl60 : 40	Mo : 60.0~67.0	≈ 1550	≈ 5.11
FeAl60 : 40	Fe : 58.0~62.0	≈ 1250	≈ 4.46
Al 豆	Al : ≥ 99.7	660	2.70

表2 现行钛合金用多元合金标准

序号	标准编号	标准名称
1	YST 1023-2015 ^[6]	钎钒铝中间合金
2	YST 1078-2015 ^[7]	钒钎锡铬中间合金
3	YST 1079-2015 ^[8]	钒钎铁中间合金

1.4 成分均匀性好

部分钛合金中一些主元素的含量较低, 如 TC8 钛合金(名义成分为 Ti-6.5Al-3.5Mo-0.25Si) 中 Si 含量仅为 0.20~0.35%, 如果以金属 Si 单质的形式加入, 则很难满足电极混料时的均匀性要求, 进而导致钛合金锭中 Si 的成分均匀性难以控制。由于多元合金将除基体海绵钛之外的各主元素尽可能包含在内, 多元合金的生产方法可以确保含量较低的主元素成分均匀性, 将其用于钛合金 VAR 等过程, 就能保证所生产钛合金锭的成分均匀性。因此, 将 TC8 钛合金所用的金属 Si 单质替换为 MoAlSi 三元合金, 则可以保证 Si 元素在该合金中的成分均匀性。

1.5 减少元素挥发

钛合金的真空熔炼过程存在高蒸气压元素的易挥发问题, 导致钛合金成分的精确控制较为困难, 电子束冷炉床熔炼(简称 EBCHM) 生产钛合金的过程中表现的尤为明显。EBCHM 除了减少偏析的能力远远超过 3 次 VAR 外, 还具有优异的脱气和去除高、低密度夹杂效果, 该法生产的钛合金锭成为当前航空发动机钛合金转动部件首选的原材料^[5]。但在熔炼过程中, 易挥发元素以单质金属形式加入时, 烧损十分严重, 会导致钛合金生产成本的提高和成分精确控制较为困难。如果将这些元素以多元合金的形式加入, 则可以一定程度上减少熔炼过程中高蒸气压成分的挥发问题, 降低生产成本, 精确预测元素挥发和控制钛合金成分。

1.6 降低成本

为了减少由于电极混料不均匀、原材料之间较大的熔点差或密度差等造成的成分偏析问题, 国内一般采用至少三次 VAR 来保证钛合金铸锭的成分均匀性, 但由于 VAR 过程中的熔池深度较小, 通过增加 VAR 次数来达到成分均匀化的效果有限。

采用多元合金作为原材料, 由于原材料本身的成分均匀性已经得到有效控制, 因此只需要最多两次 VAR 就可以生产出成分均匀性良好的钛合金铸锭。VAR 次数的减少可以大大降低钛合金铸锭的生产成本, 有利于钛合金的推广应用。

2 研发模式

目前一些中间合金生产企业进行了部分多元合金的研发和生产, 绝大部分都是依照客户技术协议要求执行, 缺乏自主创新能力。总体上, 多元合金的研发和生产主要依照以下三种模式。

2.1 已有的行业标准

我国现行的钛合金用多元合金有色金属行业标准有三项,如表2所示。

这三项标准中所涉及的多元合金目前在我国航空航天及军工方面的用量均较大,其使用效果良好,已经得到钛合金生产企业的充分认可。

2.2 客户技术协议

客户参照国外中间合金生产企业已有产品标准或自己设计的多元合金制定产品技术协议,中间合金生产企业只需要按照客户技术协议进行研发和生产即可。我国国标《钛及钛合金牌号和化学成分》^[9]中适用多元合金的钛合金牌号多达50余种,且很多钛合金牌号属于自主研发,所以有很大一部分钛合金适用的多元合金并没有被纳入到国外中间合金生产企业产品目录中。另外,依照产品用途不同等,对于同一个牌号的钛合金,每家钛合金生产企业所希望的钛合金目标成分存在一定的差异,这时就会出现已有的多元合金成分不适用的问题。基于上述两方面的原因,部分钛合金客户进行了多元合金的自行设计。但在实践中,存在所设计的合金成分不合理或实际生产困难等问题。

2.3 量身定制

此模式下,客户只需要提供所研制或生产的钛合金具体目标成分,中间合金生产企业会从熔点、密度和粒度等多个方面综合考虑进行最适用多元合金的成分设计和使用粒度建议,并在此基础上研发和生产。这就需要从事中间合金的技术研发人员对多元合金的设计和开发具有扎实的理论基础和大量的实践经验,并应对客户的熔炼工艺有较深入的了解。

3 制备方法

钛合金用多元合金制备主要采用铝热还原法和两步法两种方式。

3.1 铝热还原法

铝热还原法的机理是氧化还原反应,原料是还原性很强的Al粉和被还原金属的相应氧化物,该反应本身是一个放热过程,因此不需要提供额外的热量。该法可以用于大多数钛合金用多元合金的生产,如:VAlFe、MoVAlCrFe、VAlSnCr等。

以TB5钛合金(名义成分为Ti-15V-3Al-3Cr-3Sn)专用VAlSnCr多元合金的制备为例。该多元合金将除基体Ti之外的四种合金元素均包含在内,制备采用铝热还原法,所需的原材料包括:Al粉、V₂O₅、SnO₂、Cr₂O₃。合金生成的总反应式:



该反应过程会放出大量的热,合金与渣的分离很彻底,所生成合金的熔点和密度分别约为1680℃和5.39g/cm³,与基体Ti的很接近,十分有利于TB5钛合金的VAR过程和成分均匀化。

3.2 两步法

两步法是指铝热还原法+真空感应熔炼法(简称VIM)的一类中间合金生产方法。部分多元合金的密度比渣(主要成分为Al₂O₃)要低或合金元素的还原性与铝差异较小,这两种情况下就不能通过铝热还原法直接进行合金制备。在进

行此类合金制备时,首先通过铝热还原法生产出初级中间合金,而后加入需要调节多元合金成分的原料,最后将这两部分原材料一起加入到真空感应熔炼炉中,通过VIM制备而成。

以有色金属行业标准《钼钒铝中间合金》^[6]中,牌号为MoVAl15:15:70多元合金的制备为例。该合金的密度(约为3.20g/cm³)低于渣的密度(约为3.96g/cm³),因此不能通过铝热还原法直接制备而得。实际生产中,首先采用铝热还原法制备成MoVAl35:35:30多元合金,该合金的密度(约为4.90g/cm³)可以保证与渣完全分离。再将MoVAl35:35:30合金和调节成分的Al豆一起加入到真空感应熔炼炉中,通过熔炼就可以生产出所需的MoVAl15:15:70多元合金。

4 发展趋势

随着航空航天和军事装备等工业的迅猛发展,对钛合金的品种和用量需求都在不断增加,对钛合金的质量要求也在逐步提高。为了更好的满足对高品质钛合金不断提升的要求,越来越多从事钛合金方面相关工作的科研院所、高校和企业开始关注多元合金,其推广和应用对我国高端钛工业有着极其重要且长远的意义,这也是中间合金未来发展的必然趋势。同时,随着对多元合金研究和认识的不断深入,为了满足更广泛和更严苛的要求,会有更多的生产技术被引入到多元合金的制备。多元合金向着种类更加多样化,成分控制更加精确化,杂质控制更加严苛化的方向发展。

5 结论

钛合金用多元合金在我国虽然尚处于起步阶段,但因其具有平衡熔化温度和密度,使之与钛合金匹配,气体杂质含量低,所生产的钛合金成分均匀性好,简化了钛合金的熔炼工艺,可以降低钛合金的生产成本和减少元素挥发等优势,开始受到越来越多的关注。同时也在向着种类更加多样化,成分控制更加精确化,杂质控制更加严苛化的方向发展。随着其推广和应用,可以有效地提升我国钛合金行业的整体水平和国际地位。■

参考文献

- [1] 黄旭,朱知寿,王红红,等.先进航空钛合金材料与应用[M].北京:国防工业出版社,2012:1-2.
- [2] 吴英彦,罗月新,闵新华,等.氧、氮等杂质元素对TC11钛合金的影响及控制[J].上海钢研,2006(3):12-14.
- [3] 高欣,窦永庆. Ti-15-3合金铸锭氧含量的控制[J].钛工业进展,1999(5):16-17.
- [4] 刘宏宇,赵军,谢华生,等.气体元素对ZTC4铸造钛合金力学性能的影响[J].铸造,2012,61(9):1006-1014.
- [5] B.E.Paton, M.P.Trygub, S.V.Akhonin,等.钛、锆及其合金的电子束熔炼[M].北京:机械工业出版社,2014:5-8.
- [6] 乔敏,冯冉,郝玥,等. YST 1023-2015钼钒铝中间合金[S].北京:中国标准出版社,2015.
- [7] 乔敏,孙诗淋,冯冉,等. YST 1078-2015钒钼锡铬中间合金[S].北京:中国标准出版社,2015.
- [8] 乔敏,孙诗淋,冯冉,等. YST 1079-2015钒钼铁中间合金[S].北京:中国标准出版社,2015.
- [9] 冯军宁,乔璐,马忠贤,等. GB/T 3620.1-2016钛及钛合金牌号和化学成分[S].北京:中国标准出版社,2016.