DOI:10.16410/j.issn1000-8365.2020.02.009

等离子冷床炉冶炼钛合金去除夹杂物的研究

李莹莹
(宝武特种冶金有限公司 自耗分厂,上海 200940)

摘　要:通过熔炼前在原料中加入不同密度的夹杂物,研究了等离子冷床炉去除高、低密度夹杂的效果。研究表明:高密度夹杂物的去除效果与熔体流过的距离、时间和熔池的涡流状况密切相关;较长的熔池暴露时间和较长的流动距离对低密度夹杂物 TiN 等的去除十分有利。等离子冷床炉熔炼实现了对合金熔化、精炼、铸造过程的单独处理和调控,在消除各种夹杂物方面表现优异。

关键词:等离子冷床炉;钛合金;高密度夹杂;低密度夹杂

中图分类号:TF823　　**文献标识码**:A　　**文章编号**:1000-8365(2020)02-0132-04

Research of Removing Inclusions in Titanium Ingot Melted by Plasma Arc Cold Hearth

LI Yingying
(Vacuum Arc Remelting Factory, Baowu Special Metallurgical Co., Ltd., Shanghai 200940, China)

Abstract: The effect of removing high and low density inclusions by plasma arc cold hearth was studied by adding inclusions of different density into the raw materials before melting. The results show that the removal effect of high density inclusions is closely related to the distance, time and eddy current of melt flow. In terms of the removal effect of low-density inclusions such as TiN, longer exposure time and longer flow distance of molten pool are very favorable for the removal of low-density inclusions. The process of melting, refining and casting can be controlled by plasma arc cold hearth. It is excellent at removing inclusions.

Key words: PACHM; titanium alloy; high density inclusion; low density inclusion

钛及钛合金因具有高比强度和良好耐腐蚀性等显著优点,被人们称作“太空金属”或“海洋金属”,正越来越被广泛运用于航空航天、军工、海水淡化、化工等领域,其重要性显得愈加突出。钛产品的熔炼方法包括真空自耗重熔(VAR)、冷床炉熔炼以及感应凝壳熔炼等。其中,真空自耗重熔(VAR)和冷床炉熔炼为钛及钛合金最主要的熔炼方式。钛及钛合金的冶金缺陷主要指化学成分偏析和夹杂物,其中夹杂物一般分为两类:高密度夹杂(HDI)和低密度夹杂(LDI)[1]。据美国 FAA(联邦航空局)的报道:从 1962 年到 1990 年间,美国共有 25 起飞行事故是由熔炼有关的钛合金冶金缺陷引起的零件失效或早期断裂造成的,其中影响最为严重的冶金缺陷就是硬质 α 夹杂(低密度夹杂)。如钛合金中由氮引起的硬质 α 相会导致疲劳循环中转动涡轮组件的断裂[2]。

真空自耗重熔(VAR)生产钛及钛合金可看作是一个封闭系统,重熔过程边熔化边结晶,因此电极经熔化后全部进入熔体,凝固后又全部进入铸锭;而且重熔过程熔池浅、熔体在高温阶段保持的时间短,因此无法实现熔液的过滤和精炼,即使采用 3 次VAR 也不能完全消除高、低密度夹杂物。据有关试验研究表明:工业纯钛中的 TiN 夹杂(尺寸为 6.4 mm)完全溶解的时间在 1 800 ℃时为 20 min,1 670 ℃时则需 60 min[3],而 VAR 熔炼时熔池温度一般为 1 700 ℃左右。因此,在 VAR 熔炼中,一旦存在低密度夹杂物,由于熔池保持的时间有限,高熔点的低密度夹杂物在钛熔体中溶解的速度也有限,导致夹杂物根本无法去除。更可怕的是,能被检验出的硬质 α 夹杂只占总数的十万分之一[4]。

与传统的真空自耗电弧炉冶炼相比,在冷床炉熔炼中,高温液态金属可以在冷床中大面积流动、长时间暴露于热源下,有利于 TiN、TiO_2 等低密度夹杂的溶解或上浮去除;同时冷床床壁会形成凝壳,其粘滞区可有效捕获如 WC、Mo、Ta 等高密度夹杂,从而有效地将夹杂与金属液流分离,以此去除各种夹杂

收稿日期:2019-11-11
作者简介:李莹莹(1985-),女,上海人,工程师.主要从事钛合金熔炼工艺方面的工作.电话:021-26032924,E-mail:740663@baosteel.com

缺陷。目前,冷床炉冶炼已成为优质钛及钛合金的理想冶炼技术。从功能和设备特性上分类,电子束冷床炉主要应用于纯钛的生产,等离子冷床炉主要应用于钛合金的生产。

本文通过熔炼前在TC11钛合金原料中加入不同密度的夹杂物,研究了等离子冷床炉去除高、低密度夹杂的效果。

1 试验方法

1.1 熔炼设备

采用等离子冷床炉熔炼钛合金,炉型为PAM525,2003年由北京航空材料研究院从美国Retech公司引进,有两把等离子枪,功率分别为400 kW(用于熔化原料、加热冷床熔池)和200 kW(加热坩埚熔池),一个冷床,一套拉锭系统。进料采用手动操作,原料为棒料或焊接压块。枪的扫描采用自动与手动结合,拉锭则完全是人工手动操作。铸锭规格有ϕ100、ϕ150、ϕ200 mm 3类。

1.2 熔炼原理

如图1所示,熔炼开始前,首先要将炉膛内进行预抽真空。当真空度达到标准要求时,开始向炉膛内充入Ar气;充Ar完成后,开始熔炼。熔炼过程中使用的工作气体为He气。开启1#等离子枪(冷床等离子枪,400 kW),对冷床上所放的原料进行熔化,接着送料。当坩埚中有一定量的金属熔体后,开启2#等离子枪(坩埚等离子枪,200 kW),对坩埚中的熔体进行加热;同时坩埚四周的搅拌线圈对熔体进行单向顺时针搅拌。冶炼过程可以设置不同的程序段,使1#和2#枪分别沿不同的轨迹进行扫描加热。当坩埚中的熔体达到一定的高度时,进行拉锭。

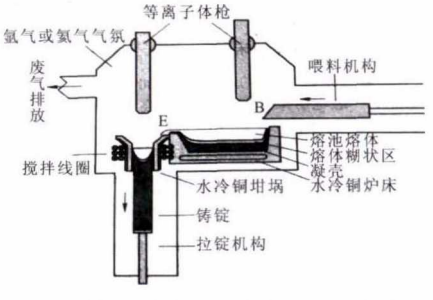


图1 等离子冷床炉熔炼工艺示意图
Fig.1 Schematic diagram of plasma arc cold hearth

1.3 高密度夹杂物(HDI)的去除

试验冶炼的钛合金牌号为TC11。为了研究等离子冷床炉熔炼对高密度夹杂的去除效果,熔炼前在各原料压块(压块规格:ϕ130 mm×300 mm)中钻孔,人为加入硬质刀具YG8合金(WC+Co)和烧结纯W碎块,尺寸大约为1~6 mm,大小不同共12颗。由于高密度夹杂物熔点高,可以利用其与钛材的密度差异,通过X射线有效检测出来。

熔炼得到的铸锭如图2所示,铸锭直径为150 mm,锭长约630 mm,重50 kg,凝壳如图3所示。

图2 TC11铸锭
Fig.2 The ingot of TC11 melted by PACHM

图3 TC11凝壳
Fig.3 The frozen skull of TC11 melted by PACHM

一次等离子冷床炉熔炼后,为使高密度夹杂物区域发生变形,并易于X射线检测,将铸锭进行热变形。用型号为THP32的3 000T液压机对铸锭进行热变形:在相变点以上50~150 ℃开坯,再经两相区及相变点以下30~50 ℃,将ϕ150 mm棒材锻压成截面为190 mm×80 mm的扁平材,再用X射线设备对该扁平材和凝壳进行多次无损探测,并多次机加工,直至确定夹杂物的具体位置。然后用金相显微镜观察残留的夹杂物,再使用扫描电子显微镜(SEM)对夹杂物拍照并进行能谱成分分析,以确定夹杂物的种类。

1.4 低密度夹杂物(LDI)的去除

为进行等离子冷床炉熔炼对TC11钛合金中低密度夹杂去除效果的试验,购买了TiN块,选取部分制成块和粉末,在熔炼前将TiN块及粉末共4 g加入到原料压块(压块规格:ϕ130 mm×300 mm)中,进行等离子冷床炉熔炼,得到TC11合金铸锭。再由夹杂加入的位置,推算可能出现夹杂的铸锭部位,将其切开,用金相法寻找观察低密度夹杂物。

2 试验结果与分析

2.1 高密度夹杂物(HDI)的去除效果

高密度夹杂物(HDI)一般是因在原料中混入了高熔点的金属(如 W、Mo、Nb)或金属间化合物(如 WC)(在进行钛中间锭机加工时由于崩刀混入 WC 刀具的崩块)。高密度夹杂物(HDI)的去除试验结果显示，在凝壳中发现了几乎全部的高密度夹杂物，如图 4 中的圆圈中所示的亮点。夹杂物的分布呈现一定的规律性:将凝壳按照水平方向画一条对称的中线，发现夹杂物主要分布在凝壳的中线左右;从液体流向看,大部分夹杂物分布在液体进入炉床的初始位置。由于进料口和溢流槽的位置分布,压块熔化后基本上是沿中线进入炉床熔池的。二维方向的分布规律表明，夹杂物进入熔池后，由于其密度(15 g/cm^3)远远大于钛液体的密度(4 g/cm^3),夹杂物大部分不前移或沿液体的流向前移很短的距离后就沉入炉床,少部分被液流带到炉床中的中线附近的其它位置沉淀下来。

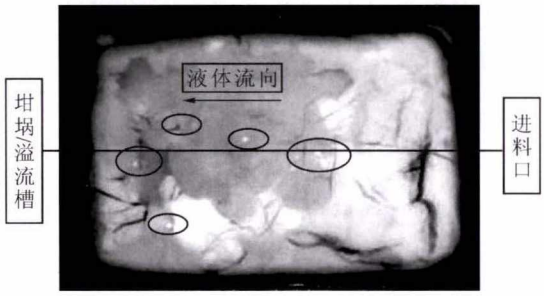


图 4 TC11 凝壳中的高密度夹杂物
Fig.4 High density inclusions of TC11 frozen skull

在铸锭中用 X 射线只探测出一个夹杂物,此夹杂物出现在铸锭的头部。铸锭中夹杂物的光学及扫描电子显微照片如图 5 所示。究其原因,是由于该 WC 夹杂物被置于末端原材料块中,并且尺寸较小,进入熔池后没有获得足够的时间下沉而流入结晶器中。在二维平面上,该夹杂形状几乎为圆形,直径为 0.4 mm。扫描电镜能谱分析结果表明,该夹杂为 WC。如图 5(a)所示,从夹杂到基体,有两个过渡区,WC 的含量从夹杂中心到基体逐渐减小。

对该夹杂物进行了显微硬度测试，其结果如表 1。可见,夹杂物的硬度远大于基体,而内、外过渡区的硬度介于两者之间。

表1 WC夹杂及基体的显微硬度(HV)
Tab.1 Microhardness of the WC inclusions

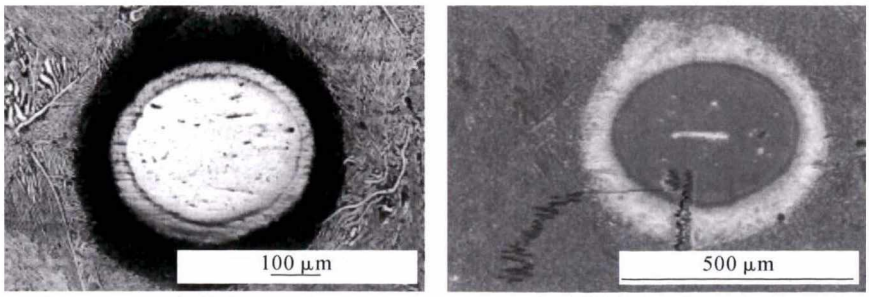
位置	基体	外过渡区	内过渡区	夹杂物
HV 平均值	389	402	377	541

同时,也发现有的夹杂物即使颗粒较大,也几乎被带到炉床靠近坩埚一侧的边缘。这说明冷床中液体的流动和由等离子焰炬引起的液体涡流，也会对高密度夹杂物的沉淀起到干扰和延迟的作用。对于单炉床、短流程的冷床炉,这种作用会直接影响到夹杂物的去除效果乃至铸锭的质量。

2.2 低密度夹杂物(LDI)的去除效果

低密度夹杂物(LDI)主要来源于海绵钛原料或电极焊接过程的焊缝氧化等，是钛合金中最严重的冶金缺陷。

由低密度夹杂加入的位置可推算出可能出现夹杂的铸锭部位。将铸锭切开,用金相法寻找 LDI。结果在铸锭中未发现有低密度夹杂物。由于冷床炉熔炼是一个熔化、精炼和凝固 3 部分分离的过程,未溶解的硬质 α 夹杂进入熔池后，在熔池中有相当长的驻留时间;同时由于熔池处于流动状态中,且等离子弧对熔池液面的扫描有一定的射流冲击作用，因而给硬质 α 夹杂的溶解创造了良好的动力学条件。有学者[5]曾对 EB 炉熔炼Ti-6Al-4V 合金时 LDI 的去除进行了研究,指出在 1 810 ℃的熔池中,人工合成的 TiN 棒的溶解速度约为 2.64 mm/min ,但是 TiN 颗粒在 1 650 ℃静止 Ti 熔池条件下的溶解速度大约为 0.04 mm/min。因此相较于真空自耗炉,在冷床炉熔炼中,合金熔体大面积和长时间的暴露于热源之下，非常有利于低密度夹杂物的溶解去除。



(a)光学照片　　(b)扫描电子电子照片

图 5 WC 夹杂物的形貌
Fig.5 Morphology of the WC inclusions

(下转第 139 页)

距离（因为高镁包芯线反应比较激烈，根据经验一般推荐为不低于 400 mm）；二是炉台的高度。一般的处理包高径比如图 11 所示。

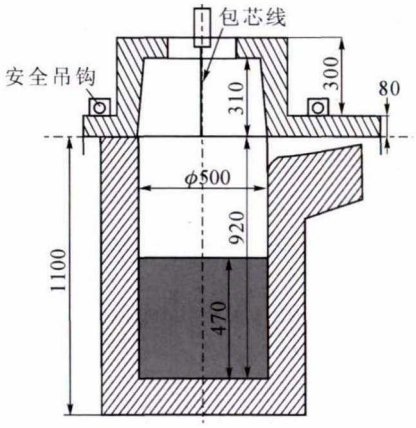


图 11 喂丝包高径比示意图

Fig.11 Schematic diagram of height to diameter ratio of feeding cored-wire ladle

（10）大件生产问题　大件除以上一些共性问题外，还需要注意以下问题：①根据铁液量可采用多根包芯线同时进行喂丝；②喂丝处理后，更要进行在线金相和成分的快速检测，如未达到检测规范要求，可补加芯线来进行挽救；③包芯线的成分设计，除了 Mg 元素之外，应适当添加重稀土或降低稀土含量，适当添加 Ca、Ba、Sb 等元素，克服因壁厚厚大造成的凝固时间长而带来的一系列金相问题；④加强孕育处理，可采用浇注时随流孕育、浇口杯中加孕育块、型内孕育等方法。

4　结语

据不完全统计，截止 2019 年 10 月，全国采用喂丝工艺的企业数大约在 3 000 家左右，约占我国铸铁企业数量的 20%左右，而且还在呈不断增长的趋势。而喂丝球化工艺及其相应技术在经过 20 多年的发展后，目前已经基本成熟，其应用的成功与否主要是一些细节处理的问题，希望本文出的问题及对策能够对喂丝工艺的应用及发展起到一定的促进作用，并希望通过大家的使用和不断总结，能够尽快形成喂丝技术方面的相关标准，更好地来推动我国喂丝工艺技术的发展。

参考文献：

[1] 殷作虎. 喂丝球化处理技术进展及问题对策 [J]. 现代铸铁，2012(2):22-27.

[2] 殷作虎，王长坤. 喂丝法处理球墨铸铁技术的开发与应用[J]. 现代铸铁，2005(5)：37-41.

[3] 冯永成，谢拥军. 喂丝球化在离心球墨铸铁管生产中的应用[J]. 工艺与装备，2008(1)：37-41.

[4] 赵鹤平，朱德兵. 喂丝法球化处理工艺在铸造生产中的应用[J]. 铸造，2002，51(7)：446-449.

[5] 王顺序. 降低喂丝球化高镁包芯线加入量的工艺实践 // 中国铸造活动周论文集[C]，北京：中国铸造协会，2015：1-5.

(上接第 134 页)

3　结束语

（1）使用单炉床的等离子冷床炉去除了绝大部分的高密度夹杂物，但仍有 1 颗高密度夹杂物带入铸锭，说明等离子冷床炉中等离子焰矩引起的液体涡流、液体在冷床停留时间短、单炉床短流程炉床设计都会对高密度夹杂物的消除有不利影响。如果为双炉床（“C 型”冷床）设备，延长熔体流动的时间和距离，则在合适的熔炼工艺下去除全部高密度夹杂物完全有可能。

（2）高密度夹杂物（即使 5 mm 大的颗粒）进入炉床熔池中后，并不是立即沉淀，而是受液流的影响产生移动。在横向、纵向两个方向都有移动，实际上，横向的移动并不影响去除效果。由于液体的流动，使纵向移动占主导作用，这种移动距离对夹杂物的去除效果起到关键作用。熔炼后在铸锭中未发现低密度夹杂物 TiN，表明较长的熔体暴露时间和较长的流动距离对低密度夹杂物的去除十分有利。

（3）等离子冷床炉熔炼实现了对合金熔化、精炼、铸造过程的单独处理和调控，在消除各种冶金缺陷方面表现优异。其开放式的熔炼模式，对夹杂物从合金熔池中的分离、去除效果明显，并且使得对熔炼过程的介入与调整变得更加灵活。

参考文献：

[1] 马济明，贺金宇，庞克昌，等. 钛铸锭和锻造[M]. 北京：冶金工业出版社，2012.

[2] Bakish R. Electron beam melting and refining [C]. UK:State of the art, 1990:119.

[3] Froes F H, Caplan I. Ti‘92: Science and Technology[C]. USA:The Minerals, Metals & Materials Society, 1993:2867.

[4] 张英明，周廉，孙军，等. 钛合金中的硬 α 夹杂缺陷及其等离子体冷床炉熔炼控制技术[J]. 钛工业进展，2007，24(4)：27.

[5] 马济明，蔡建明，郝孟一，等. 钛合金等离子冷炉床熔炼技术的发展[J]. 稀有金属材料与工程，2005，34(s3)：7-12.