

低能耗节约型钛及钛合金熔炼技术的发展趋势*

董和泉, 国子明, 毛协民, 任忠鸣, 李重河

(上海大学材料科学与工程学院, 上海 200072)

摘要 钛合金具有密度低、比强度高和耐腐蚀性能好等优点, 是一种优异的航空航天材料, 其应用领域也正在向民用领域扩展。但是, 熔融态的钛和钛合金具有极高的化学活性, 几乎能与目前已知的所有耐火材料发生反应, 因此, 钛及钛合金熔炼技术及相关的耐火材料研究一直是钛合金研究极具挑战性的领域。综述了钛及钛合金的熔炼技术及相应的耐火材料的研究发展现状, 并对高效节能钛合金感应熔炼技术所需的耐火材料的研究做了展望。

关键词 钛及钛合金 熔炼技术 感应熔炼 耐火材料

Prospect of Development Trend of Melting Technology of Titanium and/or Its Alloys with High Efficiency and Low Energy Consumption

DONG Hequan, GUO Ziming, MAO Xiemin, REN Zhongming, LI Chonghe

(College of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200072)

Abstract Titanium or titanium alloys are widely applied in the aviation and aerospace industry due to their low density, high specific strength and corrosion resistance, now its applications are expanding to civil application. Because of the high activity, the melting titanium and/or its alloys can react almost with all of the known refractory. Therefore, the investigation of the melting technology of the titanium alloys and the crucible refractory used for their melting is one of world-wide challenges for material researchers. In this paper the recent development of melting technology of the titanium alloys and the related refractory are reviewed. The future direction for the melting technology of titanium and/or its alloys with high efficiency and low energy consumption, and the crucible refractory used for their induction melting are discussed.

Key words titanium and titanium alloys, melting technology, induction melting, refractory

0 引言

1791年英国牧师 W. 格雷格尔(Gregor)在黑铁矿中发现了钛元素, 但未给予命名。1795年德国 M. H 克拉普鲁斯(Klaproth)在研究金红石时也发现了该元素, 并以希腊神话中的泰坦神 Titans 命名。1910年美国 M. A 亨特(Hunter)首次用钠还原 $TiCl_4$ 制取了纯钛, 称为钠还原法。卢森堡科学家 Wilhelm Kroll 于 1940 年用镁还原 $TiCl_4$ 制得了纯钛, 称为镁还原法。这两种方法后来成了工业生产海绵钛的方法。1948年美国用镁还原法制出了 2t 海绵钛, 开创了钛的工业生产规模; 之后, 英国、日本、前苏联和我国也相继进入了工业生产。20 世纪 80 年代以后, 海绵钛生产主要是采用镁还原-真空蒸馏法。海绵钛经过破碎、筛分、压制电极, 一次或二次真空自耗电电极电弧精炼后就获得了银灰色有金属光泽的金属钛或钛合金^[1]。

由于钛及钛合金具有一系列优异特性, 如密度小、比强度高、抗腐蚀性能好等, 广泛应用于航空航天等各个领域。例如, 钛基合金在飞机及发动机中的应用量在 20 世纪 80 年代就已达到 30% 以上, 而且随着飞机设计进入损伤容限设计时代, 其用量还将增加。冷战后, 钛及钛合金又迅速从军需拓展到民用, 多用于宇宙航空、海洋开发、化工设施以及日用轻工等方面。在世

界矿产资源中, 钛是仅次于铁、铝、镁, 处于第四位的富有资源, 但在目前的金属工业产量上, 铁达到 7 亿吨, 铝约 1500 万吨, 铜和不锈钢各为 1000 万吨, 而钛产量却不足 10 万吨, 所以, 钛又是一种尚未成熟的年轻金属, 很有希望成为继铁、铝之后的第三种实用金属, 开发利用前景十分广阔。据资料报道, 2005 年全球钛金属的需求量已达到 11 万吨^[2], 且在不断增长。

钛作为地球上并不稀缺的资源, 多年来并未得到广泛应用, 而其应用空间事实上又十分巨大。在富资源和大市场之间转化阻力较大^[3], 原因在于应用成本较高, 实际上是存在技术经济性的问题。如何优化技术、降低成本成为钛产业发展的战略性关键问题^[4,5]。

20 世纪 70 年代以来, 钛合金锻件在飞机上的应用已比较常见, 但钛合金零件不易加工, 且加工余量大, 机械加工费用为整个零件价格的 70%~80%^[6]。为了降低钛合金零件的制造成本, 美国对各种净形(Net shape)或近净形(Near net shape)制造技术, 如精密铸造、精密锻造、粉末冶金及超塑成形等进行了大量研究^[8~14]。对于钛合金, 精密铸造是最成功也是应用最广泛的近净形制造技术, 它可显著提高原材料的利用率(可达 75%~90%), 降低加工成本, 特别是 20 世纪 70 年代末以来, 热等静压技术广泛应用于钛合金铸件, 使得某些铸造缺陷得以消

* 上海大学校内创新基金

董和泉:男, 博士研究生 李重河:联系作者, 男, 教授 Tel:021-56332934 E-mail:chli@staff.shu.edu.cn

除,钛合金铸件的力学性能及其稳定性明显改善,促使钛合金铸件在宇航工业中取得了广泛的应用。

然而,铸造钛合金及其熔炼技术的发展和运用,晚于变形钛合金和变形工艺,其根本原因是钛及其合金是一种高化学活性金属,在熔融状态下,几乎要与所有已知的耐火材料发生化学反应,如氧化铝、氧化镁等,生成脆性化合物,这制约了其工程应用。因此目前工业化生产钛及钛合金只能采用强制水冷铜坩埚进行真空电弧凝壳炉熔炼,从而导致钛合金熔炼能耗高,且由于熔池小,过热度小(约 50°C),导致钛合金的成分偏析严重,严重影响了钛合金质量的提高;为了得到高性能的钛合金,通常要进行反复熔炼,才能改善成分偏析问题,这又进一步增加了过程的能耗。

为了克服现有钛及钛合金在熔炼技术上的弱点,各国都在寻求低能耗的新熔炼方法。坩埚式真空感应熔炼具有两大突出优点:首先,它没有强制水冷系统,因此能耗低;其次,真空感应炉有着强烈的电磁搅拌,且能保持较高的过热度($150\sim 200^{\circ}\text{C}$),这有利于消除成分偏析,得到冶金质量良好的钛材。但实现真空感应熔炼的前提是必须找到与钛及钛合金不发生化学反应的坩埚材料,尽管国内外研究者已经进行了大量这方面的研究,并取得了相当的进展,但是直到目前仍未检索到工业化生产钛及钛合金使用的坩埚耐火材料,制造钛及钛合金真空感应炉坩埚尚未有实质性的突破。

要掌握钛及钛合金的熔炼技术难度较大,迄今为止,世界上只有少数国家掌握某些钛合金熔炼技术^[15~18]。目前,钛及钛合金熔炼技术的发展和运用,特别是低能耗节约型钛及钛合金的熔炼技术充分显示了它的强大生命力。本文对现有钛及钛合金的熔炼技术及相应的耐火材料的研究发展现状做一概述,为今后研究低能耗节约型钛及钛合金的熔炼过程,解决熔炼过程中存在的问题,提高钛合金熔体的质量提供了依据。

1 钛及钛合金熔炼技术的发展

金属的熔炼方法、设备和工艺都是随着科学技术和生产发展的需要,在实践中不断开发和完善的。金属材料不仅品种繁多,而且对其成分、组织、性能、规格、尺寸公差、能耗、成本及使用寿命等都有严格的标准和需求,这为研究和开发新的熔炼技术提出了依据和动力。近年来,新的熔炼方法、设备及工艺不断涌现,材料的质量和产量也有长足的发展,但还存在耗损大、能耗高、经济技术指标较低、成本高等问题。因此,不断开发应用新的熔炼技术和工艺有着重要的实际意义。

金属熔炼最早是从地坑炉和坩埚炉开始的,其后出现火焰反射炉及电阻炉,然后是电弧炉和感应电炉。从20世纪40年代以来,由于真空技术和制造技术的发展,出现了真空感应炉和真空电弧炉,它促进了高温合金的发展。20世纪50年代以来,真空电子束炉、等离子炉及电渣炉也相继开发应用,也有人研究用磁悬浮技术加冷坩埚工艺来熔炼活性金属,这些为发展各种精密合金及难熔金属提供了条件^[19~22]。

与其它工业大批量生产的金属相比,钛的熔炼多少有些特殊。钛与氧、氮的亲合力强,且熔点高达约 1670°C ,作为熔炼钛的筑炉材料不能使用普通的耐火材料,并且不能在大气中进行熔炼。因此,必须在水冷或Na-K冷却的铜坩埚中真空或氩气、氦气等惰性气氛下熔炼。

1.1 真空自耗电弧熔炼

自耗电弧熔炼钛及钛合金一般使用水冷铜坩埚。在电弧炉中边熔炼边在水冷坩埚中结晶成锭。在真空或惰性气氛中,自耗电弧在直流电弧的高温作用下迅速被熔化,并在水冷铜坩埚内形成熔池。当液态钛以熔滴的形式通过近 5000K 高温电弧区向铜坩埚内过渡以及在铜坩埚内保持液态时,不仅实现了钛和钛合金的致密化,而且还发生了一系列的物理化学反应,起到了提纯作用,使它们具有更好的性能。因此,其过程的实质是借助于直流电弧的热能,把已知化学成分的钛及钛合金自耗电弧在真空或惰性气氛中进行重新熔炼,在电弧高温加热下形成熔池并受到搅拌,一些易挥发杂质将加速扩散到熔池表面被去除,合金的化学成分经搅拌可达到充分均匀^[23~25]。

在自耗电弧熔炼过程中,电极的熔化及熔体的凝固是同时进行的,熔池中温度不均匀,花费巨大的能量损耗和物料损失也难以获取大量的高温钛液;难熔的和易挥发的合金成分难以均匀和加入;结晶速度和金相组织也难以控制;制造具有较薄横截面的复杂大型零件就难以胜任^[24]。另外,该工艺回收废料困难,生产的铸锭发生夹渣的频率很高,因而限制了它在熔炼高质量合金中的应用。现在,自耗电弧熔炼炉多用来重熔铸锭,这在一定程度上克服了上述缺点^[26]。

1.2 真空非自耗电弧熔炼

非自耗电弧熔炼技术的基本原理与自耗电弧熔炼技术一样,采用电弧熔化金属,其结构也非常相似,最大的区别是电极。

早期非自耗电弧熔炼技术的电极材料采用钨或石墨,这是出于熔点及导电性能方面考虑。但实际应用结果表明,这两种材料作电极时会对合金造成污染。水冷铜电极的出现克服了电极对合金造成污染的缺点,因为合金中铜的含量是在允许范围内的。

现在有两种水冷铜电极:一种是电极自旋转的,另一种是旋转磁场的,目的是使弧点在电极上做旋转运动,以避免长时间在同一点起弧而对电极产生烧损。使用这样的电极使熔炼过程容易控制,原料的形式也可以是多样的^[26]。这两种非自耗电弧虽然解决了被熔金属的污染问题,但消耗热量大,能效比较低,而且寿命较短,因而限制了它们在工业生产上的推广应用。

1.3 电子束熔炼

电子束熔炼是利用电场加速的高速电子轰击被熔金属料,使电子的动能转变为热能,从而使金属被加热熔化,并可把被熔金属加热到很高的过热度。作为工业上使用的电子束熔炼是20世纪50年代开发的,目的是精炼Nb、Ta、Mo等高熔点金属。但是,目前它作为高质量超耐热合金或钛的熔炼法成为人们高度重视的锭制造技术。

电子束炉一般包括多个电子束枪、多个水冷铜坩埚及真空室。现在的电子束炉电子束的位置可以由计算机控制,可以在熔体表面扫动实现均匀加热以保证铸锭的质量。作为钛熔炼用的电子束熔炼,具有过去真空自耗电弧熔炼和其它熔炼法所不具备的优异功能^[27]:(1)钛废料熔炼是容易的,并且使用的是其它熔炼法难于熔化的低级钛废料,但仍可制得理想的钛锭;(2)可以除去Ta、Mo、W等高密度杂质及其钛的氟化物等低密度杂质;(3)可直接制渣,简化了下道锻造工序;(4)可直接由金属液中取样分析。

但该方法也还存在着一些采用其它熔炼法所看不到的缺点:

(1)熔炼钛合金废料时,易于蒸发的Al等成分要蒸发损失掉,并且很难调整成分;(2)在海绵钛中含有 $MgCl_2$ 和 $NaCl$ 等挥发成分,因蒸发妨碍了EB发生。为此,在熔炼海绵钛配合比率高的原料时需要选用 $MgCl_2$ 和 $NaCl$ 含量低的海绵钛。

电子束炉可以使用碎料生产一次电极、板材或铸锭。20世纪90年代初电子束炉的功率已达3.3MW,铸锭重量达25t。电子束炉熔炼可以保证合金的纯度,甚至超高纯。但电子束炉在高真空下工作($133.322 \times 10^{-6} Pa$),使蒸汽压较高的合金元素如铝、锡等蒸发损失严重,致使铸出的铸件合金成分波动大、难以控制,再加上电子束炉造价高、维护困难、成本高,因此电子束熔炼技术没被工业生产推广使用^[26,28]。

1.4 等离子熔炼

等离子束熔炼是一种比较新的适用于一次熔炼的技术,比电子束熔炼法更先进。其优点是合金元素蒸发损耗小,电效率高,设备费用低,便于维修等;但铸锭表面不光洁,需要进行表面切削加工处理。

等离子束熔炼技术利用电流通过气体时使气体电离产生等离子体作热源加热被熔金属料,使之熔化。等离子技术的发展使被电离的气体可以循环利用,因此才可以用氦气作电离气体。以氦为电离气体时比用氩气作电离气体时的熔炼速度快1倍。也有人研究了以氦氩混合气体作电离气体时对熔体熔炼速度的影响。等离子熔炼的功率可以做得较大,可以设计多个等离子枪。该炉一般要比真空自耗电极电弧炉稳定,而且可以在一定压力范围内工作,减少了合金元素的损失,同时很容易去除氢、氧等元素。等离子熔炼主要为电弧炉提供一次电极,其生产的一次电极相对密度可达98%以上。相对独立的能量供给系统、搅动系统和送料系统,可以保证铸锭的质量,诸如良好的表面、很少的疏松、微量的偏析等。等离子枪的运动对铸锭的质量有重要的影响,已实现自动控制^[26,29]。

目前等离子束熔炼用钨管作热阴极,寿命还比较短,成本高,还没被用作凝壳熔炼浇铸炉;等离子弧凝壳炉的熔池较浅且面积大,又无遮拦,热辐射损失大,熔池的过热度不高,只适于浇注厚壁铸件,因此也未在工业生产中推广应用,但它非常适合作废料回收^[1]。

1.5 真空感应熔炼

在采用真空技术的熔炼炉中,自耗电极电弧炉对电极质量的要求很高,对原料的要求也较高;电子束炉、等离子炉要求电源功率较大,成本相对提高。这些熔炼方法所形成的熔池较浅,增大熔池体积只有增大表面积,相应地增大了蒸汽压较高元素的挥发损失,这对控制合金成分是不利的^[30~32]。

在采用不导电的陶瓷坩埚进行真空感应熔炼金属时,由于坩埚对金属的污染,难以熔炼高熔点、高活性的金属。Sakamoto等的研究表明, CaO 坩埚严重污染钛铝合金,合金中氧含量达0.13%(质量分数)。采用导电的冷坩埚熔炼钛铝合金时,合金中的氧含量取决于炉料的原始氧含量,熔炼过程中几乎不发生变化^[34]。但是,采用导电的冷坩埚熔炼金属时,由于感应电流积肤效应,坩埚本身被加热,坩埚壁上的感应电流过高,影响了炉料所吸收的功率,只能熔化熔点低于坩埚材料的金属,如用铁坩埚感应熔炼铝合金。若用水冷却坩埚,所产生的热量绝大部分被水带走,炉料难以被加热融化。

美国活性金属公司BMI采用分块式的水冷铜坩埚感应熔

炼高熔点、高活性的金属^[35]。图1为分块式冷坩埚感应熔炼原理示意图。用于感应熔炼的水冷铜坩埚结构与外热式方法所用的冷坩埚结构不同,水冷铜坩埚由数个弧形或管状铜块组成,铜块间彼此绝缘不构成回路,每一块都产生感应电流。因此组合坩埚的每一缝隙处都是一个强磁场,由于环状效应所致在坩埚内形成一个强化的磁场。冷坩埚如同聚焦器一样,将磁力线聚集到坩埚内的炉料上,同时由坩埚内壁处的磁场方向及该处炉料的感应电流方向产生了一个单向的将熔体推向坩埚中心的电磁力,即磁压缩效应。随着组合块数及输入功率的增加,强化的磁场促进炉料迅速融化并产生强烈的搅拌作用,使金属熔体的温度和成分均匀,并进一步获得一致的过热度。

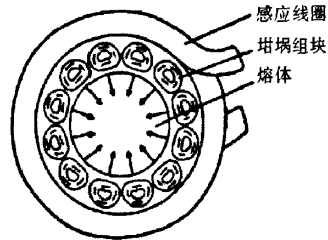


图1 冷坩埚感应熔炼原理图

Fig. 1 Characteristic of magnetic field in segmented crucible

采用冷坩埚感应熔炼高熔点、高活性金属,早在1931年德国人就发明了专利。1957年、1965年美国BMI研究所的G. H. Schipperreit也先后提出了专利,介绍了用4块弧形片组合成的铜坩埚,块间以陶瓷绝缘。1970年后美国矿山局(USBM)的P. G. Clites等开发了采用 CaF_2 作绝缘层的感应渣熔炼工艺,成功地用于熔炼钛、锆等活性金属^[36]。1980年Durion公司决定采用冷坩埚感应渣熔炼法生产中小尺寸的钛和锆合金铸件。在熔炼宇航用合金Ti-6Al-4V时,从顶部发现放气现象,并在铸件中发现浓密的气孔。试验分析表明,它是由于 CaF_2 渣与从熔池中挥发并沉淀在坩埚壁上的自由铝反应所致。以后采用无渣感应熔炼取得了成功。1982年Durion公司首先建立了第一套熔炼和铸造活性金属的两用炉,生产的纯钛、纯锆铸件符合美国标准(ASTM),此外还熔炼并浇注了各种合金和金属间化合物^[35]。USBM开始采用4块扇形块组合的水冷坩埚,在最好的条件下,电耗率为 $4kW \cdot h/kg$,当采用15根铜管组合成坩埚时,电效率显著提高。USBM采用多组合坩埚提高热效率是基于观察到坩埚内熔池的运动特性不均匀,在开缝处熔体搅动剧烈,而在两缝间存在相对平静区域,随着坩埚组合块数增加,平静区域减小,熔池也更活跃,铸锭质量明显改善。随后他们又推出了24根铜管组合的坩埚。1989年美国Consare公司采用了50根矩形铜管,组成了直径为107mm的水冷铜坩埚,实际使用表明电流损耗很小^[37]。

哈尔滨工业大学于1996年从德国ALD公司引进的水冷铜坩埚真空感应熔炼炉具有20世纪90年代世界先进水平^[38]。利用该熔炼炉熔炼时,熔体温度易于控制,合金成分均匀、准确,间隙元素含量低(小于 3.0×10^{-2})^[39],适合于金属间化合物的熔配,其最大容量为8L(相当于TiAl合金30kg)。感应凝壳熔炼技术不仅对合金无污染,而且合金熔体成分、温度、过热度易于控制。但水冷铜坩埚真空感应熔炼消耗热量大,能效较低。

1.6 各种熔炼方法的成本比较

Bomberger^[40]对比了1981年不同熔炼方法熔炼钛时的成本,结果见表1。

表1 几种熔炼方法的成本比较^[40]

熔炼方法	熔炼能耗 kW·h/kg	投资费用 美元	生产费用 美元/kg	熔炼速率 kg/h
电渣感应熔炼炉熔炼	1.4	1.1×10 ⁶	0.70	300
非自耗电电弧炉熔炼	1.8	2.0×10 ⁶	1.10	200
自耗电电弧炉熔炼	1.1	1.5×10 ⁶	0.55	320
电子束炉熔炼	3.3	3.0×10 ⁶	2.00	200
等离子弧炉熔炼	2.2	3.0×10 ⁶	>1.50	300

从表1可见,综合考虑各因素,最经济的熔炼方法是自耗电电弧炉熔炼,其次是电渣感应熔炼炉熔炼。非自耗电电弧炉熔炼的熔炼速度最慢,电子束炉、等离子弧炉熔炼的设备投资最多,生产成本也最高。表2是真空电极电弧熔壳炉(炼钛)与真空感应坩埚炉(炼钢)的比较。从表2可以看出,目前工业化生产钛及钛合金采用强制水冷铜坩埚进行真空电极电弧熔壳炉熔炼,与真空感应坩埚炉熔炼(炼钢)相比,单位能耗熔壳炉化钛(23.3kW·h/kg)是坩埚炉化钢(2.21kW·h/kg)的10倍,相比之下,坩埚式真空感应熔炼具有绝对优势。这表明,实现钛及钛合金坩埚式真空感应熔炼是攻克低能耗节约型钛及钛合金的熔炼技术的突破口,而实现坩埚式真空感应熔炼的最核心问题是要解决坩埚的耐火材料以及由此带来的污染问题。

表2 真空电极电弧熔壳炉(炼钛)与真空感应坩埚炉(炼钢)的比较

Table 2 Compare between vacuum arc-melting furnace (csmelting titanium) and vacuum induction furnace (csmelting steel)

材料	熔炼方法	熔炼炉料	功率	熔炼能耗	收得率
纯钛	熔壳炉	15kg	400kW	350kW·h	33%
高合金钢	真空感应炉	5.2kg	30kW	11.5kW·h	96%

2 低能耗节约型钛合金熔炼的核心——钛合金坩埚的耐火材料

应该看到,实现坩埚式真空感应熔炼的前提是必须找到与钛及钛合金不发生化学反应、并有足够耐火度的坩埚材料。尽管国内外研究者已经进行了大量这方面的研究,并取得了一些进展,但是直到目前尚未见到工业化生产钛及钛合金使用的坩埚耐火材料的研究有实质性的突破。

早在20世纪50年代钛合金就已被应用,但是钛合金的精密铸件却晚出现了10多年,原因主要是钛的熔点高且有很高的化学活性^[41,42]。在目前的熔炼条件下,想获得大于100℃的过热钛液非常困难,这导致了液态钛较差的流动性,同时液态钛合金几乎与所有耐火材料都有不同程度的化学反应,从而导致了铸件表面质量差、力学性能降低^[43]。从某种程度也可以说铸造钛合金的发展史就是寻求高化学稳定的耐火材料的发展过程。迄今为止,在铸钛工业上使用过的和目前正在使用的钛和钛合金铸造的型壳材料有:人造石墨;难熔金属粉,钨、钼、钽、铌粉等;特种耐火氧化物,ZrO₂、Y₂O₃和一些稀土金属氧化物以及CaO等。而这些材料也是人们熔钛坩埚材料研究中的首选材料^[44]。

在俄罗斯工业生产中,曾广泛使用过石墨坩埚。石墨坩埚

一般由整体人造石墨车制而成,壁厚为20~60mm,底厚达100mm。在大型熔壳炉,坩埚是用块状石墨拼合而成。在1个不锈钢套上,内壁衬上由厚度为10~40mm石墨块,抹上石墨腻子将其固定,干燥除气后,形成所需尺寸的坩埚。石墨坩埚的使用寿命取决于正确的熔铸工艺,一般可达几百次。石墨坩埚熔炼的主要优点是安全,能耗相对也较低,缺点是钛合金增碳(每炉次0.02%)^[45]。

氧化物坩埚在钛合金的熔炼中也有一定的应用。各种氧化物材料按其对于熔融钛合金的化学稳定性由低到高排列的顺序为^[39]:SiO₂、MgO、Al₂O₃、CaO、ZrO₂、Y₂O₃、ThO₂。人们对化学稳定性较高的几种氧化物开展过熔钛坩埚制造的相应研究。

张喜燕等^[46]指出CaO是热力学非常稳定的耐火材料,不存在CaO对钛熔体的污染问题,且CaO耐火材料价廉,因此用CaO作熔钛坩埚具有很大的吸引力。但由于单独的CaO无法烧成坩埚,因此CaO坩埚的烧结技术和添加的助熔剂的选择成为CaO坩埚应用的核心问题。丁宏生等^[47]发现CaO用于浇注Ti-15-3合金用的铸型材料时,反应层较薄,但是有皮下气孔分布,说明CaO材料易于吸收水分,使得反应性气孔的形成倾向增大;并指出使用此种材料时要尽量去除水分。沈阳金属研究所探索了利用CaO作为钛镍合金熔炼坩埚的可行性,并实现了中试规模的钛镍合金真空熔炼。还有研究表明,CaO坩埚熔炼的钛合金具有较高的含氧量。Sakamoto等^[34]的研究表明,CaO坩埚熔炼钛铝合金时,合金中氧含量达0.13%(质量分数)。徐祖耀^[48]指出CaO坩埚熔炼钛镍合金,氧含量可控制在小于0.07%(质量分数)。近年来,CaO坩埚熔炼钛镍合金实践表明,目前研制的CaO坩埚在熔化温度较低的钛镍合金熔炼中应用是可行的,但仍存在着增氧和耐火度偏低的问题,实验已表明,用CaO坩埚熔炼高熔点的Ti-6Al-4V时,有严重的坩埚反应。在高钛含量的合金及对含氧量有严格要求的合金的熔炼中就无法用CaO坩埚了。

Barbosa J.等^[49]报道了使用有Y₂O₃涂层的ZrO₂坩埚(CaO、MgO、Y₂O₃稳定)熔炼Ti-48%Al(原子分数)合金。席文君等^[50]指出真空感应熔炼钛比较有前途的坩埚材料主要是Y₂O₃和CaO。美国海军研究中心曾以99%的Y₂O₃制备坩埚材料,与其它材料相比,其化学稳定性能优越,只是制品的抗热震性差,价格也较贵。该论文还报道了一种熔钛坩埚的陶瓷成分:Mo 30%~40%,Al₂O₃ 1%~5%,ZrO₂ 1%~5%,混合稀土氧化物40%~50%(Y₂O₃含量为66.5%,Dy₂O₃<5%,Gd₂O₃<5%)。论文认为,金属钼能显著提高混合重稀土氧化物陶瓷的强度和抗热震性。Mo-RE₂O₃金属陶瓷与熔融钛接触热力学上是稳定的,没有发生激烈的化学反应,坩埚与钛液的接触面没有含钛的化合物生成,钛合金熔化后,氧浓度增量很小。金属陶瓷中稀土元素向钛合金中的扩散是非常微弱的,钼向钛合金中的扩散也是微量的。钛向金属陶瓷一侧的扩散主要是通过钼向钼中的扩散形成的。但这种金属陶瓷坩埚的制作难度、使用寿命以及金属陶瓷材料中元素对钛熔液的污染都将是它实现产业化应用必须解决的问题。

A. Kostov^[51]研究了Y₂O₃、ZrO₂、CaO、Al₂O₃、MgO和SiO₂等氧化物坩埚在熔炼钛及钛合金时的热力学稳定性,结果表明,这些氧化物坩埚的稳定性与熔炼的钛及其合金的温度及成分有关,Y₂O₃、ZrO₂、CaO和Al₂O₃坩埚可以用于钛及其合金

的熔炼,而 MgO 和 SiO₂ 坩埚只能用于熔炼某些合金而不能用于钛的熔炼。

赵凤鸣等^[52]采用热解 BN 作坩埚铸造了人体骨头和骨关节,并指出热解 BN 坩埚应用在工业纯钛的特种熔炼上优点较多:坩埚与熔融金属无明显反应,坩埚的使用次数显著增加,熔化时间大大缩短,耗电量可成倍降低。初步认为,热解 BN 坩埚在工业纯钛的特种熔炼上可予以考虑,但尚须做大量研究工作。用热解 BN 坩埚进行钛的熔铸,虽然坩埚未发生粘结现象,但铸件中的 B 和 N 的含量明显增加,这无疑会引起钛的脆性,且热解 BN 价格昂贵,不适于工业化生产。毛协民等^[53]将 BN 和适量助熔剂经热等静压和高温烧结后用作钛合金熔铸的坩埚材料,作了一系列的系统研究,并申请了系列专利^[54~57]。但这类坩埚材料均存在着合金中 B 和 N 的含量明显增加,这无疑会引起钛的脆性,影响合金的冶金质量。

应该看到,探索与寻找新的熔钛耐火材料,解决由此带来的污染问题是攻克低能耗节约型钛及钛合金熔炼技术的突破口,全球钛工业面临的关键性技术难题和核心技术,也是全球材料科学工作者研究热点之一。材料设计和相图计算技术的发展为新的熔钛耐火材料的探索与寻找提供了科学方法和捷径。利用无机材料热力学数据库和相图计算手段进行材料设计,既能大大减少实验工作量、避免盲目性,又可防止凭经验设计产生的失误。李文超等^[58]通过热力学计算手段设计了 ZrO₂-CaO-BN 复合材料,并根据化学反应等温方程式计算了实际条件下相关反应的自由能值,证实合成 ZrO₂-CaO-BN 复合材料在热力学上是可行的。针对钛熔液的特殊属性,综合利用 CALPHAD、量化计算和人工智能等材料设计方法设计与钛熔液相容的新型耐火材料,开发其制备技术,就可以用最少的工作量找到最佳的方案,并在最短的时间内获得与钛熔液相容的新型耐火材料的配方及其制备方法,为高效节能的钛熔炼提供核心技术。

3 结束语

钛及钛合金的熔炼由于钛的高度活性而具有很高的难度,目前世界上几乎所有的熔炼方法都采用了真空及冷坩埚技术。根据熔化金属时热量来源方式不同,可分为自耗电电极电弧炉、非自耗电电极电弧炉、电子束炉、等离子弧炉及感应熔炼炉等,其中前 4 种可统称为外热式熔炼方法,而感应熔炼可称为内热式熔炼方法。钛合金的熔炼技术的近期进展集中在以下几个方面:(1)20 世纪 80 年代末,为了消除钛合金铸锭中经常出现的高密度夹杂和低密度夹杂等冶金缺陷,国际上引入了冷床熔炼技术。与真空自耗电电极炉相比,冷床炉熔炼技术有很多优点:如有利于去除钛合金中的夹杂;因熔炼温度较高,可消除成分偏析,得到成分均匀的铸锭;冷床熔炼可以采用压制电极或不需压制电极的残料等。但该设备投资高,维护困难,因此在钛合金生产中大规模应用也有一定难度。(2)寻找新型的熔钛坩埚材料及其制备技术,实现内热式的真空感应熔炼。国内外研究者在这方面开展了大量的研究^[44~57],并取得了相当的进展,但这些耐火材料(如 Y₂O₃、ZrO₂、CaO 等)都或多或少与钛发生反应,钛熔体中氧的含量也会增加,因此大多只能用作钛的熔模精铸的模壳材料,而不能用作钛及钛合金内热式的真空感应熔炼的耐火材料。

坩埚式真空感应熔炼方法可能是解决目前常规钛合金熔炼

技术能耗极高而材料收得率极低的一条有效途径。因此,寻找新型的熔钛坩埚材料及其制备技术,实现内热式的真空感应熔炼,是实现钛合金低成本优质高效熔炼的关键。尽管国内外研究者已经进行了大量这方面的研究^[44~57],但直到目前还未见到能用于钛合金真空感应熔炼用耐火材料的成功报道,制造钛及钛合金真空感应炉坩埚尚未有实质性的突破。因此综合利用 CALPHAD、量化计算和人工智能等材料设计方法设计与钛熔液相容的新型耐火材料,研究新型耐火材料的制备技术,开发与钛熔液相容的新型耐火材料的坩埚制备工艺,将是攻克低能耗节约型钛及钛合金的熔炼技术的突破口,为高效节能的钛熔炼提供了核心技术。该技术的成功必将大幅降低钛合金的成本,并提高钛合金的质量,对钛的大规模应用有着重要的社会意义和经济效益。

参考文献

- 1 谢成木 著. 钛及钛合金铸造. 北京:机械工业出版社, 2005. 1
- 2 Jackson M, Dring K. Mater Sci Techn, 2006, 22(8):881
- 3 邹建新, 王刚, 王荣凯, 等. 钛工业进展, 2003, 20(1):5
- 4 邓炬, 赵永庆, 于振涛. 钛工业进展, 2002, 19(4):30
- 5 颜学柏. 钛工业进展, 2002, 19(4):21
- 6 刘志坚, 曲选辉, 黄伯云. 材料导报, 1995, 9(2):23
- 7 Lee I S. Scr Metall, 1994, 31(1):57
- 8 Hartig C, Fukutom H, Mecking H, et al. ISIJ Int, 1993, 33(2):313
- 9 Larsen D E. Mater Sci Eng, 1991, 144A:45
- 10 Kelly T J, Juhas M C, Huand S C. Scr Metall, 1993, 29: 1409
- 11 Wagner, Appl E F, Dogan B, et al. Gamma Titanium Aluminides. Las Vegas, Nevada, USA, 1995. 387
- 12 Szaruga. Scr Metall, 1992, 26: 1565
- 13 Gloanec A L, Henaff G, Bertheau D, et al. Scr Mater, 2003, 49 (9):825
- 14 Seagle S R, Yu K O, Giangordano S. Mater Sci Eng, 1999, A263(2):237
- 15 Mitchell A. Mater Sci Eng, 1998, A243 (1-2):257
- 16 Sikka V K, Wilkening U D, Liebetrau J, et al. Mater Sci Eng, 1998, A258(1-2):229
- 17 Valery I mayev, Renat I mayev, Andrey Kuznetsov. Scr Mater, 2003, 49(10):1047
- 18 Kattner U R, Lin J C, Chang Y A. Metall Trans A, 1992, 23A(8):2081
- 19 Arimichi Morita, Hisao Fukui, Tadano Hideaki, et al. Mater Sci Eng, 2000, A280(1):208
- 20 Powell A, Avyl E J, Damkroger B, et al. Metall Mater Trans B, 1997, 28(6):1227
- 21 Tomoo I, Iiideo N, Katsuhiko M. ISIJ Int, 1992, 32(5):607
- 22 Bakish R. JOM, 1986, 38(1): 53
- 23 莫畏, 邓国珠, 罗方承. 钛冶金. 北京:冶金工业出版社, 1988
- 24 赵成修. 真空, 1997, (5):39
- 25 卢新昌. 真空, 2004, 41(3):83

- 26 苏彦庆, 郭景杰, 贾均. 铸造, 1997, (7):41
- 27 Mitchell A, 王筠倩. 稀有金属材料与工程, 1986, (5):87
- 28 李正邦. 特殊钢, 1999, 20(4):1
- 29 贾均. 特种铸造及有色合金, 1998, (4):6
- 30 Guo J J, Liu Y, Su Y Q. Transaction of Nonferrous Metals Society of China, 2000, 10(1):14
- 31 Guo J J, Liu Y, Su Y Q, et al. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 1998, 8(4):539
- 32 Guo J J, Liu Y, Su Y Q, et al. Metall Mater Trans B, 2000, 31(8):837
- 33 丁宏升, 郭景杰, 等. 材料科学与工艺, 1999, 7(增刊):12
- 34 Sakamoto K, Yoshikawa K, Kusamichi T, et al. ISIJ Int, 1992, 32(5):616
- 35 Chronister D J, et al. JOM, 1986, 38(9):51
- 36 蒋炳玉. 稀有金属材料与工程, 1993, 22(2):1
- 37 舒群, 郭永良, 陈子勇, 等. 材料科学与工艺, 2004, 12(3): 332
- 38 程荆卫. 特种铸造及有色合金, 2001, (2):70
- 39 肖树龙, 陈玉勇, 朱洪艳, 等. 稀有金属材料与工程, 2006, 35(5):678
- 40 Bomberger H B, Froes F H. JOM, 1984, 36(12):39
- 41 蒋海燕, 李邦盛, 郭景杰, 等. 铸造, 1998, (4):22
- 42 冯颖芳. 特种铸造及有色合金, 2001, (2):72
- 43 李邦盛, 蒋海燕, 李志强. 铸造, 1998, (7):4
- 44 黄东, 谢成木, 南海, 等. 特种铸造及有色合金, 2004, (3):47
- 45 周彦邦. 钛合金铸造概论. 北京: 航空工业出版社, 2000. 6
- 46 张喜燕, 赵永庆, 白晨光. 钛合金及应用. 北京: 化学工业出版社, 2005
- 47 丁宏升, 郭景杰, 贾均. 特种铸造及有色合金, 1999, (S1):12
- 48 徐祖耀. 形状记忆材料. 上海: 上海交通大学出版社, 2000
- 49 Barbosa J, Ribeiro C S, Teodoro O M, et al. Proceeding of the EPD congress 2005, 2005 TMS Annual Meeting, San Francisco, CA, United States, 2005. 573
- 50 席文君, 李荣久. 稀土, 1996, 17(5):25
- 51 Kostov A, Friedrich B. Comput Mater Sci, 2006, 38:374
- 52 赵凤鸣, 姚世义. 稀有金属, 1993, 17(2):152
- 53 毛协民, 张金龙, 李迎超. CN Pat, 200410025119. 0. 2004
- 54 周星, 毛协民, 刘宏葆, 等. CN Pat, 200510034736. 1. 2005
- 55 周星, 毛协民, 刘宏葆, 等. CN Pat, 200510034735. 7. 2005
- 56 刘宏葆, 周星, 朱明, 等. CN Pat, 200610032633. 6. 2006
- 57 朱明, 周星, 刘宏葆, 等. CN Pat, 200610032631. 7. 2006
- 58 黄绵亮, 李文超, 钟香崇. 耐火材料, 1999, 33(5):257

(责任编辑 何欣)

让奥运盛事闪耀“材料”光芒

——国内首家服务于“奥运材料”报道的网络平台即将绚丽登陆

“奥运”将全世界的焦点汇聚到中国,这是中国发展的机会,更是材料企业可借的一阵“东风”。在此背景之下,《新材料产业》联合了人民网共同打造国内首家服务于“奥运材料”报道的网络平台,期待更多企业参与其中,让奥运盛事闪耀“材料”的光芒!

材料业是幕后英雄。肩负支撑制造业重任的材料企业早已习惯了默默欣赏客户在聚光灯下受人追捧、习惯了用高性价比来要求自己的发展,更习惯了对媒体包装宣传的低调处理。当钢铁编织的巨大“鸟巢”成为2008奥运永恒的经典,当晶莹剔透的“水立方”在夜晚的霓虹灯下熠熠发光,当“科技奥运”成为中国亮相世界舞台的标志性符号时,其幕后的“材料”开始引发人们的关注。

在这样的背景下,《新材料产业》开始酝酿“科技奥运、材料先行”的主题报道,为了扩大影响,《新材料产业》联合了人民网共同打造国内首家服务于“奥运材料”报道的网络平台。这一想法一经提出便得到了和氏璧化工(以下简称NCM)的鼎力支持,“这一网络平台的开通,必将成为中国材料业对外展示的窗口,也将建立起一条联系中国与世界各国材料企业的交流通道”。NCM表示,搭建奥运平台的想法与其服务客户、帮助客户成长的理念不谋而合。

网络平台的开通将实时滚动报道最新的奥运场馆建设及材料企业参与实况,为大家带来最新的工程进展信息,其中涉及材料相关的奥运场馆的主体建筑材料、场馆设施配套材料、体育设施配套材料、奥运服务配套材料、周边设施及城市建设配套材料及其他相关材料等。报道平台希望突出奥运建设中“科技奥运,材料先行”的主题,让广大材料生产商、用户及市民在感叹先进材料科技力量的同时感受材料科技与艺术、材料科技与文化、材料科技与生活的独特魅力。

此次《新材料产业》与人民网合作搭建的报道交流平台,旨在将各相关行业的优秀企业汇聚到一起,共同交流和发展。有志于立足全社会与行业共发展的企业,可以借此契机将所得知识与业界共享,为客户提供高质量的产品和全方位的服务。NCM试图通过对化工行业前瞻性的洞察力为客户量身定制创新的解决方案,帮助客户及战略伙伴转变成为市场为导向的企业,以取得更大的成功和开拓更多的市场份额。正如《世界是平的》一书所描述,世界将会越来越透明,故而单纯的竞争将会转变为共赢模式——战略合作共谋发展。今天面对更为繁复的商业环境,面对全球化的竞争压力,企业均需要建立更为强大的全球供应链系统,才能达到企业与社会、企业与客户、企业与消费者的共赢。越来越多的国内材料企业表达出愿意纳入到奥运建设材料供应链系统,通过平台的宣传让公众了解材料的最新知识,分享彼此的经验,大家在互相切磋中共同进步。

材料业是制造业的先导,更是城市建设的基石。透过“奥运材料”的报道平台,我们期待更多的材料企业加入到这个共享平台当中,资源共享、信息互通,为材料业的发展贡献自己的一份力量,让奥运盛事闪耀“材料”的光芒!

低能耗节约型钛及钛合金熔炼技术的发展趋势

作者: [董和泉](#), [国子明](#), [毛协民](#), [任忠鸣](#), [李重河](#), [DONG Hequan](#), [GUO Ziming](#), [MAO Xiemin](#), [REN Zhongming](#), [LI Chonghe](#)
作者单位: [上海大学材料科学与工程学院, 上海, 200072](#)
刊名: [材料导报](#) **ISTIC** **PKU**
英文刊名: [MATERIALS REVIEW](#)
年, 卷(期): 2008, 22(5)
被引用次数: 4次

参考文献(58条)

1. [谢成木](#) [钛及钛合金铸造](#) 2005
2. [Jackson M](#) [查看详情](#) 2006(08)
3. [邹建新](#); [王刚](#); [王荣凯](#) [全球钛原料现状与市场展望](#)[期刊论文]-[钛工业进展](#) 2003(01)
4. [邓炬](#); [赵永庆](#); [于振涛](#) [钛及钛合金新材料的研究与开发战略](#)[期刊论文]-[钛工业进展](#) 2002(04)
5. [颜学柏](#) [我国钛加工业的发展战略](#)[期刊论文]-[钛工业进展](#) 2002(04)
6. [刘志坚](#); [曲选辉](#); [黄伯云](#) [查看详情](#) 1995(02)
7. [Lee I S](#) [查看详情](#) 1994(01)
8. [Hartig C](#); [Fukutom H](#); [Mecking H](#) [查看详情](#) 1993(02)
9. [Larsen D E](#) [查看详情](#) 1991
10. [Kelly T J](#); [Juhas M C](#); [Huand S C](#) [查看详情](#) 1993
11. [Wagner, Appl E F](#); [Dogan B](#) [Gamma Titanium Aluminides](#) 1995
12. [Szaruga](#) [查看详情](#) 1992
13. [Gloanec A L](#); [Henaff G](#); [Bertheau D](#) [查看详情](#) 2003(09)
14. [Seagle S R](#); [Yu K O](#); [Giangiordano S](#) [查看详情](#) 1999(02)
15. [Mitchell A](#) [查看详情](#) 1998(1-2)
16. [Sikka V K](#); [Wilkening U D](#); [Liebetrau J](#) [查看详情](#) 1998(1-2)
17. [Valery Imayev](#); [Renat Imayev](#); [Andrey Kuznetsov](#) [查看详情](#)[外文期刊] 2003(10)
18. [Kattner U R](#); [Lin J C](#); [Chang Y A](#) [查看详情](#) 1992(08)
19. [Arimichi Morita](#); [Hisao Fukui](#); [Tadano Hideaki](#) [查看详情](#) 2000(01)
20. [Powell A](#); [Avyl E J](#); [Damkroger B](#) [查看详情](#) 1997(06)
21. [Tomoo I](#); [Iiideeo N](#); [Katsuhiko M](#) [查看详情](#) 1992(05)
22. [Bakish R](#) [查看详情](#) 1986(01)
23. [莫畏](#); [邓国珠](#); [罗方承](#) [钛冶金](#) 1988
24. [赵成修](#) [查看详情](#)[期刊论文]-[真空](#) 1997(05)
25. [卢新昌](#) [影响VAR炉熔炼安全的因素及对策](#)[期刊论文]-[真空](#) 2004(03)
26. [苏彦庆](#); [郭景杰](#); [贾均](#) [查看详情](#) 1997(07)
27. [Mitchell A](#); [王筠倩](#) [查看详情](#) 1986(05)
28. [李正邦](#) [真空冶金新进展](#)[期刊论文]-[特殊钢](#) 1999(04)
29. [贾均](#) [钛铝合金及其熔炼技术](#)[期刊论文]-[特种铸造及有色合金](#) 1998(04)
30. [Guo J J](#); [Liu Y](#); [Su Y Q](#) [Skull formation and change during ISM process of Ti-15-3 alloy](#)[期刊论文]-

31. [Guo J J;Liu Y;Su Y Q 查看详情](#) 1998(04)
32. [Guo J J;Liu Y;Su Y Q 查看详情](#) 2000(08)
33. [丁宏升;郭景杰 查看详情](#) 1999(zk)
34. [Sakamoto K;Yoshikawa K;Kusamichi T 查看详情](#) 1992(05)
35. [Chronister D J 查看详情](#) 1986(09)
36. [蒋炳玉 查看详情](#)[期刊论文]-[稀有金属材料与工程](#) 1993(02)
37. [舒群;郭永良;陈子勇 铸造钛合金及其熔炼技术的发展现状](#)[期刊论文]-[材料科学与工艺](#) 2004(03)
38. [程荆卫 钛合金熔炼技术及理论研究现状](#)[期刊论文]-[特种铸造及有色合金](#) 2001(02)
39. [肖树龙;陈玉勇;朱洪艳 大型复杂薄壁钛合金铸件熔模精密铸造研究现状及发展](#)[期刊论文]-[稀有金属材料与工程](#) 2006(05)
40. [Bomberger H B;Froes F H 查看详情](#) 1984(12)
41. [蒋海燕;李邦盛;郭景杰 查看详情](#) 1998(04)
42. [冯颖芳 钛合金的精铸技术进展及应用现状](#)[期刊论文]-[特种铸造及有色合金](#) 2001(02)
43. [李邦盛;蒋海燕;李志强 查看详情](#) 1998(07)
44. [黄东;谢成木;南海 国外钛合金熔模铸造耐火材料的研究](#)[期刊论文]-[特种铸造及有色合金](#) 2004(03)
45. [周彦邦 钛合金铸造概论](#) 2000
46. [张喜燕;赵永庆;白晨光 钛合金及应用](#) 2005
47. [丁宏升;郭景杰;贾均 查看详情](#)[期刊论文]-[特种铸造及有色合金](#) 1999(z1)
48. [徐祖耀 形状记忆材料](#) 2000
49. [Barbosa J;Ribeiro C S;Teodoro O M 查看详情](#) 2005
50. [席文君;李荣久 查看详情](#)[期刊论文]-[稀土](#) 1996(05)
51. [Kostov A;Friedrich B 查看详情](#) 2006
52. [赵凤鸣;姚世义 查看详情](#) 1993(02)
53. [毛协民;张金龙;李迎超 查看详情](#) 2004
54. [周星;毛协民;刘宏葆 查看详情](#) 2005
55. [周星;毛协民;刘宏葆 查看详情](#) 2005
56. [刘宏葆;周星;朱明 查看详情](#) 2006
57. [朱明;周星;刘宏葆 查看详情](#) 2006
58. [黄绵亮;李文超;钟香崇 查看详情](#) 1999(05)

本文读者也读过(5条)

1. [程荆卫.Cheng Jingwei 钛合金熔炼技术及理论研究现状](#)[期刊论文]-[特种铸造及有色合金](#)2001(2)
2. [王琛.毛小南.于兰兰.高平.WANG Chen.MAO Xiaonan.YU Lanlan.GAO Ping 钛合金熔炼技术的进展](#)[期刊论文]-[热加工工艺](#)2009, 38(17)
3. [徐华苹.毛协民.李重河.梁红玉.Xu Huaping.Mao Xiemin.Li Chonghe.Liang Hongyu 热型连铸工艺参数对液固界面形状位置特性影响的仿真](#)[期刊论文]-[特种铸造及有色合金](#)2007, 27(12)
4. [罗雷.杨冠军.毛小南.刘英 钛合金电子束冷床熔炼技术的发展现状](#)[期刊论文]-[热加工工艺](#)2009, 38(19)
5. [邹松华 钛合金阳极化工艺研究](#)[期刊论文]-[新技术新工艺](#)2005(12)

引证文献(4条)

1. 房亚, 刘勺华 超细合金丝熔炼技术研究[期刊论文]-装备制造技术 2011(8)
2. 吴良策, 高明, 唐晓霞, 张虎 纯Ti与Y2O3坩埚相互作用机制研究[期刊论文]-特种铸造及有色合金 2010(11)
3. 罗雷, 杨冠军, 毛小南, 刘英 钛合金电子束冷床熔炼技术的发展现状[期刊论文]-热加工工艺 2009(19)
4. 国子明, 朱明, 高永辉, 毛协民, 鲁雄刚, 李重河 TiNi合金制备技术及连续铸造的可行性探讨[期刊论文]-钛工业进展 2009(2)

本文链接: http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical_cldb200805017.aspx