

Ti-24Al-11Nb 合金感应凝壳熔炼 (ISM) 过程中 Al 元素的挥发损失行为*

郭景杰 刘源 苏彦庆 丁宏升 贾均

(哈尔滨工业大学材料科学与工程学院, 哈尔滨 150001)

摘要 计算了 Ti-24Al-11Nb 中各组元的活度系数, 在此基础上系统地研究了该合金在冷坩埚感应凝壳 (ISM) 熔炼过程中 Al 的挥发损失行为. 计算结果表明外压为 0.133 Pa 时, 在 1900—2200 K 的范围内, Al 的挥发由界面挥发反应和液相界面层中的扩散同时起控制作用 (双重控制方式). 随着熔体温度的升高, 液相边界层中扩散的控制作用增强, Al 的挥发损失量增大; 随着外压的增大, 界面控制作用增强, Al 的挥发损失量减小.

关键词 Ti-24Al-11Nb 合金, 感应凝壳熔炼, Al 挥发

中图分类号 TG146.2, TF133

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(1999)04-0416-20

EVAPORATION BEHAVIOR OF ALUMINIUM IN Ti-24Al-11Nb MELT DURING INDUCTION SKULL MELTING (ISM) PROCESS

GUO Jingjie, LIU Yuan, SU Yanqing, DING Hongsheng, JIA Jun

School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001

Correspondent: GUO Jingjie, professor, Tel: (0451)6413931, E-mail: guojj@hope.hit.edu.cn

Manuscript received 1998-09-28, in revised form 1998-12-09

ABSTRACT The activity coefficients in Ti-24Al-11Nb melt have been calculated. On the basis of the activity coefficients, the evaporation behavior, including the evaporation dynamics and the evaporation loss of Al in Ti-24Al-11Nb melt during cold-wall induction skull melting (ISM) process has been studied systematically. The results show that the evaporation of Al is controlled by its diffusion in the melt and the evaporation reaction on the evaporating interface under the condition that the outer pressure is 0.133 Pa and the temperature is in the scope of 1900 K to 2200 K. With the increase of temperature, both the controlling action of Al's diffusion in the melt and the evaporation loss rise. With the increase of the outer pressure, the controlling action of evaporation reaction increases and the evaporation loss decreases.

KEY WORDS Ti-24Al-11Nb alloy, induction skull melting (ISM), Al evaporation

Ti-24Al-11Nb 合金由于具有高比强度、高的耐热性能以及高弹性模数, 成为发展中的高温 Ti 合金的重要体系, 是制造高压压气机和低压涡轮叶片的理想材料^[1,2]. 目前, 这种合金都是在真空凝壳炉中进行熔配, 由于熔炼室内的真空度都在 1.30 Pa 以上, 因此在熔炼过程中多存在较为严重的合金元素挥发损失现象, 例如熔炼 TiAl 合金时 Al 元素的挥发损失量有时甚至达到 8%, 这对合金成分要求比较严格的 Ti 合金来说无疑是一个影响其性能的重要因素. 但到

目前为止, 关于 Ti-24Al-11Nb 合金熔炼过程的研究却很少, 对在其熔炼过程中 Al 挥发的理论研究也未见报道. 本文对该合金在感应凝壳熔炼 (ISM) 过程中 Al 元素的挥发行为进行了研究, 为控制合金成分提供参考依据.

1 活度计算

1.1 计算公式

合金熔体中元素的挥发损失与其饱和蒸气压有着直接的关系, 而饱和蒸气压与其在熔体中的活度系数也有着直接的关系, 因此通过理论上求解合金熔体中各组元的活度系数对控制合金成分是必要的. 要对多元合金熔体中各组元活度系数进行精确研究, 特别是考虑到各组元之间的相互作用系数对活度的影响, 在目前的实验条件及手段下是不太可能的, 因此在某些需要用到其活度系数的场合, 大部分都是通过

* 国防基金资助项目 97J18.0.0.HT0126

收到初稿日期: 1998-09-28, 收到修改稿日期: 1998-12-09

作者简介: 郭景杰, 男, 1956 年生, 教授, 博士

建立一些经验或半经验的模型对其进行理论上的预测. 在这方面, 国内外冶金工作者已经作了很多有意义的工作 [3-5], 建立了一些与实际符合较好的计算模型. 文献 [6] 借助于 Miedema 的二元溶液生成热半经验模型 [7] 和 Kohler 三元溶液混合焓模型 [8] 推导了三元系活度系数的统一公式. 用该公式对 TC4 和 TA7 合金计算的结果与文献 [9] 提供的实验结果吻合很好, 本文亦采用这一公式对 Ti₃Al-Nb 合金中组元的活度系数进行预测计算. 由于计算过程复杂, 故只给出最终的如下计算式

$$\ln \gamma_i / \gamma_i^0 = \ln \gamma_k + \sum_{j=2}^3 \varepsilon_i^j x_j + \sum_{j=2}^3 \rho_i^j x_j^2 + \sum_{i=2}^3 \sum_{j=2}^3 \rho_i^{ij} x_i x_j + 0(x^3) \quad (1)$$

式中

$$\ln \gamma_k = \left[\frac{\varepsilon_i^i x_i^2 + \varepsilon_i^j x_i x_j + \varepsilon_j^2 x_j x_i + \varepsilon_j^j x_j^2}{(x_i + x_j)^2} \right] \cdot \left[(x_i + x_j) + \ln x_k \right] + 2 \left[\ln x_k + (x_i + x_j) + \frac{(x_i + x_j)^2}{2} \right] \cdot \left[\frac{x_i^3 \rho_i^i + x_i x_j^2 \rho_i^j + x_j^2 x_i \rho_i^{ij} + x_j x_i^2 \rho_j^i + x_j^2 x_i \rho_j^{ij} + x_j^3 \rho_j^j}{(x_i + x_j)^3} \right]$$

$$\ln \gamma_i^0 = \frac{1}{RT} A \quad \varepsilon_i^i = \frac{1}{RT} (2B - C)$$

$$\varepsilon_i^j = \varepsilon_j^i = \frac{1}{RT} (-2A - 2D) \quad \rho_i^i = \frac{1}{2RT} (D + E - G)$$

$$\rho_i^j = \frac{1}{2RT} (-4A + 4G + H)$$

$$\rho_i^{ij} = \frac{1}{RT} (4A - 2B + C + 4D + 6F)$$

$$A = \alpha_{ik} f_{ik} [1 + \mu_i (\phi_i - \phi_k)] / V_k^{2/3}$$

$$B = \alpha_{ik} f_{ik} [-1 - (2\mu_i + \mu_k) (\phi_i - \phi_k) - \mu_i \mu_k (\phi_i - \phi_k)^2] / V_k^{2/3}$$

$$C = \alpha_{ik} f_{ik} [1 + \mu_i (\phi_i - \phi_k)] \{ V_i^{2/3} [1 + \mu_i (\phi_i - \phi_k)] + V_k^{2/3} [1 + \mu_k (\phi_k - \phi_i)] \} / (V_k^{2/3})^2$$

$$D = \alpha_{jk} f_{jk} [1 + \mu_j (\phi_j - \phi_k)] / V_k^{2/3}$$

$$E = \alpha_{ik} f_{ik} [2 + (10\mu_i + 8\mu_k) (\phi_i - \phi_k) +$$

$$14\mu_i \mu_k (\phi_k - \phi_i)^2] / V_k^{2/3}$$

$$F = \alpha_{ik} f_{ik} \left\{ [1 + \mu_i (\phi_i - \phi_k)] [1 + (3\mu_i - \mu_k) -$$

$$\mu_i \mu_k (\phi_i - \phi_k)^2] / V_i^{2/3} + [1 + \mu_k (\phi_k -$$

$$\phi_i)] [1 + 2\mu_i + \mu_k] (\phi_i - \phi_k) +$$

$$\mu_i \mu_k (\phi_i - \phi_k)^2] V_k^{2/3} \} / (V_k^{2/3})^2$$

$$G = \alpha_{ij} f_{ij} [1 + \mu_i (\phi_i - \phi_j)] / V_j^{2/3}$$

$$H = \alpha_{jk} f_{jk} \left\{ [1 + \mu_j (\phi_j - \phi_k)] [V_j^{2/3} \cdot$$

$$(12 + 4\mu_j (\phi_j - \phi_k)) + V_k^{2/3} \cdot$$

$$(12 + 4\mu_k (\phi_k - \phi_j))] +$$

$$4[-1 - (2\mu_j + \mu_k) (\phi_j - \phi_k) -$$

$$\mu_j \mu_k (\phi_j - \phi_k)^2] V_k^{2/3} \} / (V_k^{2/3})^2$$

$$I = \alpha_{ij} f_{ij} [3 + (2\mu_i - \mu_j) (\phi_i - \phi_j) -$$

$$\mu_i \mu_j (\phi_i - \phi_j)^2] / V_j^{2/3}$$

式中, $\alpha_{ij} = 1 - 0.1T(T_{m(i)} + T_{m(j)}) / T_{m(i)} \cdot T_{m(j)}$, 其中 $T_{m(i)}$ 和 $T_{m(j)}$ 分别是组元 i 和 j 的熔点. f_{ij} 由下式给出 [7]

$$f_{ij} = \left(2PV_i^{2/3} V_j^{2/3} \left\{ q/P [(n_{WS}^{2/3})_j - (n_{WS}^{1/3})_i]^2 - (\phi_j - \phi_i)^2 - a(r/P) \right\} \right) / \left[(n_{WS}^{1/3})_i^{-1} + (n_{WS}^{1/3})_j^{-1} \right]$$

α_{jk} , α_{ik} 与 α_{ij} 意义相同; f_{jk} , f_{ik} 与 f_{ij} 意义相同; $V_i, (n_{WS})_i$ 和 ϕ_i 分别代表组元 i 的摩尔体积、电子密度和电负性; P, q, r, a 和 μ 均为经验常数. 文献 [7] 提供了上述所有参数的值. x_i, x_j 和 x_k 分别是溶质 i, j 和溶剂 k 的摩尔分数; $\varepsilon_i^i, \varepsilon_i^j, \varepsilon_i^k$ 是 i 与 i, j, k 的一阶相互作用系数; $\rho_i^i, \rho_i^j, \rho_i^k$ 是 i 与 i, j, k 的二阶相互作用系数; γ_i^0 是组元 i 的零阶活度系数; γ_i 是组元 i 的活度系数.

1.2 计算结果

图 1a, b 分别是熔体温度 T 和 Nb 含量 x_{Nb} 对 Ti-24Al-11Nb 合金中各组元活度系数 γ 的影响. 可见随着熔体温度的升高, 各组元活度系数都在增大, 因为随着温度的升高, 合金元素之间相互束缚作用减弱, 从而各组元的活度系数逐渐增大. 另外还可以发现, Ti 与 Al 之间有非常强的作用力, 它们形成的合金熔体中各元素活度系数应该小于 1, 而在 Ti-24Al-11Nb 合金熔体中 Ti 的活度系数略大于 1, 系 Nb 的加入所致.

图 2 是 Ti-Nb 二元系的活度系数与 Nb 含量的关系. 从图可以看出, Ti-Nb 二元溶液与理想溶液比较呈正偏差. Nb 的加入削弱了 Ti-Ti 之间的相互作用力, 使 Ti 的活度系数急剧增大, 故得出图 1b 的结果. 由于 Ti 和 Nb 与 Al 的作用力都比较强 (这可以从它们之间形成化合物的自由能 ΔG 变化都小于 0 得到证实), 故 Al 的活度系数小于 1 且较低.

2 ISM 熔炼过程中合金元素挥发控制方式的判断

2.1 判断模型

文献 [10, 11] 认为, 在真空冶金过程中, 由于真空度都比较高, 挥发元素的平均自由程都比较大甚至超过了真空室尺寸, 因此挥发元素在气体空间的扩散一般不会成为挥发的控制环节. 因此只有液相边界层中的扩散和界面挥发反应可能成为控制环节, 假设为二者合成的双重控制方式, 这个过程总的传质系数 K 可表示为

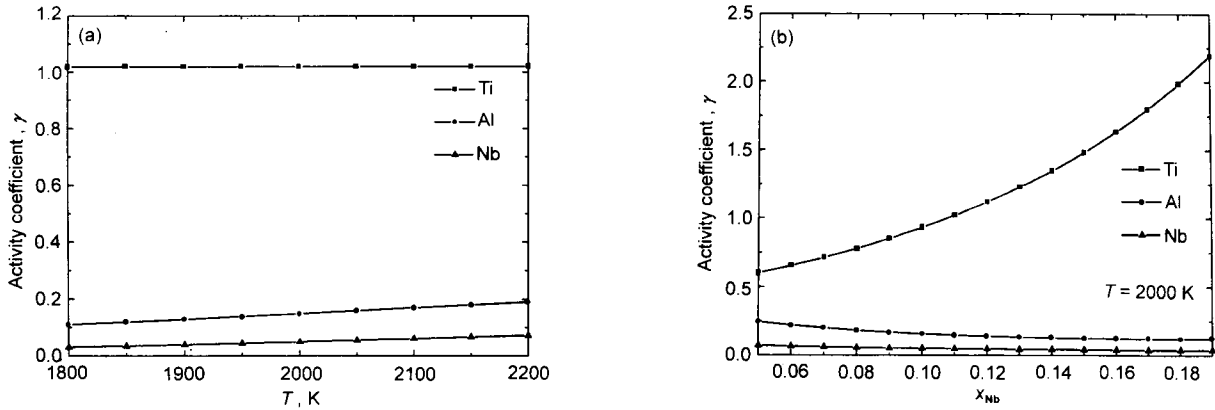


图1 Ti-24Al-11Nb合金熔体中各元素活度系数与熔体温度和Nb含量的关系

Fig.1 The activity coefficient vs temperature (T) (a) and mole fraction of Nb (x_{Nb}) (b) in Ti-24Al-11Nb melt

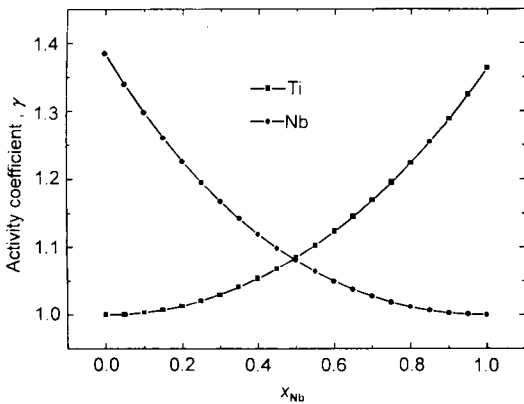


图2 Ti-Nb合金熔体中各元素活度系数与Nb含量的关系

Fig.2 Relationship between activity coefficient (γ) and mole fraction of Nb (x_{Nb}) in Ti-Nb melt

$$K = \frac{K_m \cdot \beta_m}{K_m + \beta_m} \quad (2)$$

式中, K_m 和 β_m 分别是熔体内挥发元素在界面挥发反应阶段和液相边界层中扩散阶段的传质系数. 从式(2)可以看出, $K_m \ll \beta_m$ 时, $K \rightarrow K_m$, 即合金元素的挥发受控于界面挥发反应; 相反, 当 $K_m \gg \beta_m$, $K \rightarrow \beta_m$ 时, 合金元素的挥发受控于熔体边界层中的扩散; 而如果 K_m 和 β_m 的大小差不多时, 则为双重控制方式. 因此, 对于某一特定的合金, 只要计算出一定熔体温度和外压条件下的 K_m 和 β_m , 将二者进行比较, 即可确定合金元素在相应条件下的挥发控制方式.

假设合金元素在熔体边界层中的质量传递服从 Machlin 模型^[12], 则这个过程的传质系数可用下式表示

$$\beta_m = 2 \cdot (2Dv/\pi r)^{1/2} \quad (3)$$

把扩散系数 D 和熔体流动速度 v 均作为熔体温度的函数, 这符合 ISM 熔炼实际, 因为在 ISM 熔炼过程中, 熔体温度越高, 所加的功率就越大, 相应熔体中的电磁搅拌越剧

烈, D 和 v 都会增大. 实验结果表明, 几乎所有的液体, 从溶液到熔融炉渣, 其扩散系数都在同一数量级 (10^{-4} - $10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) 之间^[13]; 根据 Machlin 的理论, v 约为 $10 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$. 因此可以把 10^{-4} 和 $10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 分别作为 D 的上下限, 把 5 和 $10 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ 分别作为 v 的上下限. 在某个熔体温度区间 ($T_1 \rightarrow T_2$) 内

$$D = 10^{-5} + (10^{-4} - 10^{-5}) \cdot (T - T_1/T_2 - T_1) \quad (4)$$

$$v = 5 + (10 - 5) \cdot (T - T_1/T_2 - T_1) \quad (5)$$

把式(4, 5)代入式(3), 可计算出不同熔体温度时合金元素在熔体边界层中的传质系数.

当考虑外压对挥发速率的影响时, 界面控制的传质系数 K_m 可表示为^[14]

$$K_m = \frac{N_{m,(i)}^i}{C_{m,s(i)}} = \frac{K_L \cdot \varepsilon (p_{e(i)} - p_{g(i)}) \sqrt{M_i/T_{m,s}}}{C_{m,s(i)}} \quad (6)$$

式中, $N_{m,(i)}^i$ 为挥发组元的质量挥发速率 ($\text{g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$); $C_{m,s(i)}$ 为挥发组元在挥发界面处的浓度 (g/cm^3); K_L 为 Langmuir 方程系数, 当压力以 Pa 为单位时, $K_L = 4.374 \times 10^{-4}$; ε 为凝结系数, 对于金属蒸气一般为 1; $T_{m,s}$ 为挥发界面上熔体的温度 (K); $p_{e(i)}$ 和 $p_{g(i)}$ 分别是挥发元素在 $T_{m,s}$ 温度时的饱和蒸气压和在挥发界面附近气体空间的蒸气分压 (Pa); M_i 为挥发元素的原子量.

这一公式中存在一个比较难以确定的量, 即挥发组元 i 在挥发界面附近气体空间中的分压 $p_{g(i)}$, 因其为一随时间不断变化的量. 为此, 本文根据 ISM 熔炼工艺的实际情况建立了一个求解分压的模型, 推导出的最终结果为

$$p_{g(i)}^{t+dt} = \left[RT'(n_i^t \cdot M_i + N_{m(i)}^t \cdot S \cdot dt) \right] / (V \cdot M_i) - \left[R^2 T'^2 n_i^t \left(\sum_{i=1}^n \frac{N_{m(i)}^t \cdot S \cdot dt}{M_i} \right) \right] / (p_o V^2) \quad (7)$$

式中, $p_{g(i)}^{t+dt}$ 为 $t + dt$ 时刻真空室内 i 组元的分压 (Pa); p_o 为真空室内压力 (Pa); $N_{m(i)}^t$ 为 t 时刻 i 组元的挥发损失速率 ($g/(cm^2 \cdot s)$); n_i^t 为 t 时刻真空室内气体中 i 组元的摩尔数; S 为挥发界面的面积 (cm^2); V 为真空室的有效体积 (m^3); T' 为真空室内气体空间的温度 (K); R 为气体常数.

2.2 判断结果

图 3a,b 分别为熔体温度和外压对 Ti-24Al-11Nb 合金中 Al 的传质系数的影响. 从图可以看出, 在外压为 0.133 Pa, 1900 — 2200 K 的温度范围内, Al 的挥发由界面挥发反应和液相界面层中的扩散同时起控制作用 (双重控制方式). 在 2050 K 以前, $K_m < \beta_m$, 界面挥发反应控制所占份量稍大一些; 2050 K 以后, $\beta_m < K_m$, 且随着温度的升高, 二者的差值越来越大; 在 2200 K 时, 液相边界层中的扩散已经开始起主要控制作用; 如果熔体温度进一步升高, 则 Al 的挥发将由双重控制方式转变为单一的液相边界层内扩散控制. 外压的升高可以增大界面挥发反应的阻力, 从而使 Al 的挥发由高温时的双重控制方式向界面挥发反应的单一控制方式转变 (图 3b). 在 2100 K 时, 外压高于 13.3 Pa 后已由双重控制方式转变为界面挥发反应起控制作用的

单一控制方式.

3 Al 的挥发损失

根据不同的控制方式选用相应的计算方程对 Al 的挥发损失进行计算. 如果液相边界层中的扩散和界面挥发成为挥发过程的控制环节时, 挥发速率表示为 [14]

$$N_m = \frac{C_m}{1/\beta_m + 1/K_m} \tag{8}$$

式中, β_m 和 K_m 的表达式分别见式 (3) 和式 (6).

图 4 为利用式 (8) 对 Al 的挥发损失在不同外压和熔体

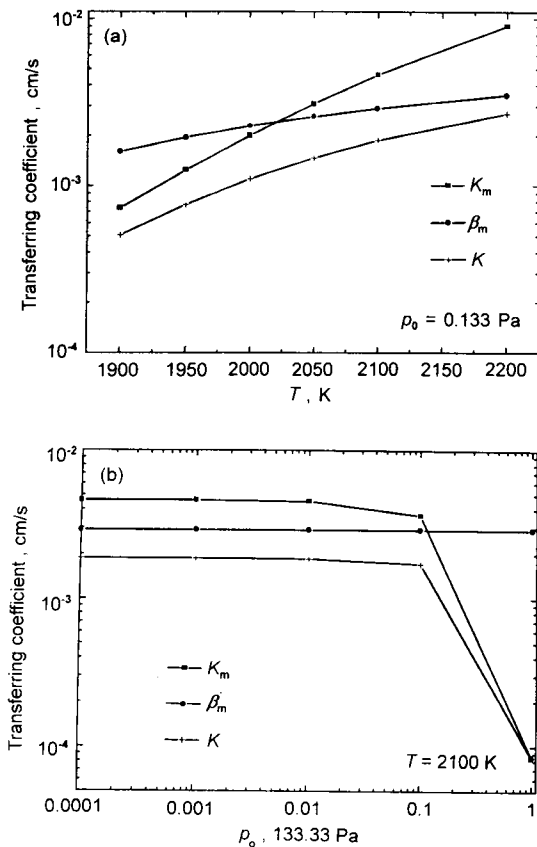


图 3 熔体温度及外压对 Ti-24Al-11Nb 合金熔体中 Al 的传质系数的影响

Fig.3 Effect of temperature (T) (a) and the outer pressure p_o (b) on Al's transferring coefficient in Ti-24Al-11Nb melt

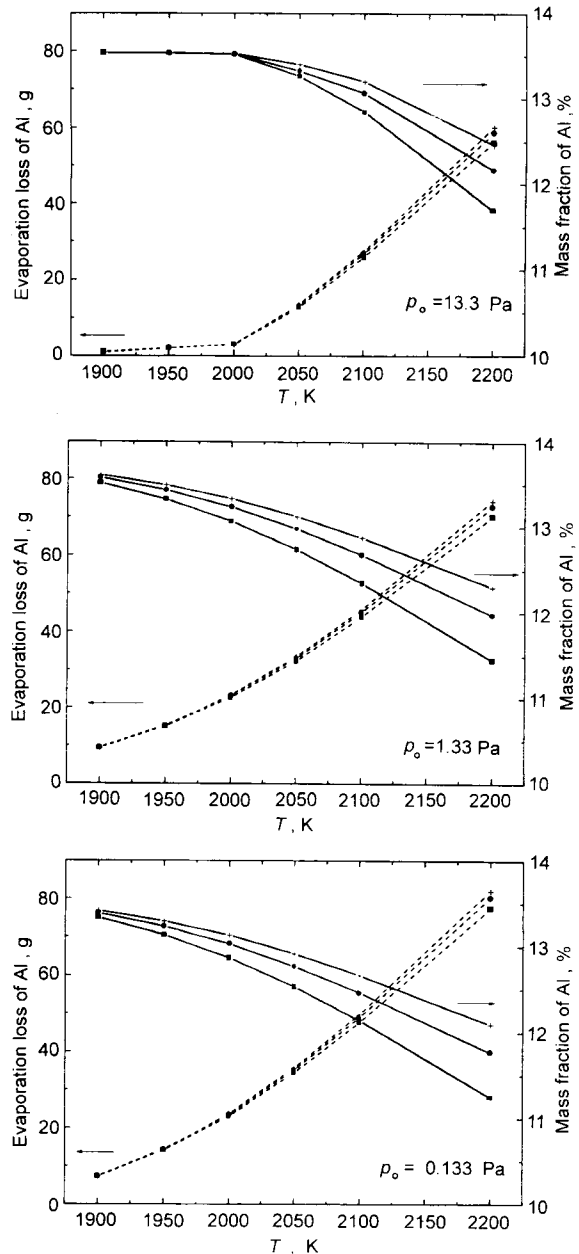


图 4 Ti-24Al-11Nb 合金中 Al 的挥发损失量与熔体温度以及外压的关系

Fig.4 Evaporation loss of Al in Ti-24Al-11Nb melt vs temperature (T) and the outer pressure (p_o)

■ 3 kg charge ● 4 kg charge + 5 kg charge

温度条件下的计算结果. 计算中采用了实际实验条件下的数据 (挥发表面积 $S=1144 \text{ cm}^2$, 保温时间 $\tau=600 \text{ s}$). 从该图可以看出, 随着熔体温度的升高或 (和) 外压的降低, Al 的挥发损失量不断增大. 当外压为 13.3 Pa , 熔体温度小于 2000 K 时, Al 的挥发损失量相当少, 一般在 5 g 以内; 但当外压低于此值 (如 1.33 Pa) 时, 要保持如此少的损失量, 熔体温度只有降至 1900 K 以下, 而一般熔炼 Ti-24Al-11Nb 合金时, 其过热度要求在 100 K 以上, 也即熔体温度在 2000 K 左右, 因此要降低 Al 的挥发损失量, 外压不能低于 13.3 Pa . 另外, 在相同熔炼条件下, 随着料重的增加, Al 的损失量也在增加, 虽然增加的绝对量不太明显, 但对最终 Al 的质量分数影响较大, 因此, 在坩埚容量允许的条件下, 应尽量增大每炉次的熔化量.

4 结论

(1) 2000 K 时, Ti-24Al-11Nb 合金熔体中 Ti, Al 和 Nb 的活度系数分别约为 1, 0.15 和 0.05.

(2) ISM 熔炼过程中, 外压为 0.133 Pa 时, 在 $1900 - 2200 \text{ K}$ 的温度范围内, Al 的挥发由界面挥发反应和液相界面层中的扩散同时起控制作用 (双重控制方式). 随着熔体温度的升高, 液相边界层中扩散的控制作用越来越强, 最后 ($T > 2200 \text{ K}$) 成为控制 Al 挥发的主要环节. 外压的升高可以增大界面挥发反应的阻力, 2100 K 时, 当外压由 1.33 增至 13.3 Pa 后, Al 的挥发由双重控制方式转变为界面挥发反应起控制作用的单一控制方式.

(3) 随着熔体温度的升高或 (和) 外压的降低, Al 的挥发损失量不断增大. 熔体温度在 2000 K 时, 要使 Al 的挥

发损失量小于 5 g , 外压不能低于 13.3 Pa . 另外, 在相同熔炼条件下, 应尽量增大每炉次的熔化量, 减小 Al 的相对损失量.

参考文献

- [1] Dimiduk D M, Miracle D B. *Mater Res Soc Symp Proc*, 1988; 133: 349
- [2] Deng J, Zhang T X. *Rear Met Mater Eng*, 1991; 1: 10
(邓炬, 张太贤. 稀有金属材料与工程, 1991; 1: 10)
- [3] Pelton A D. *Metall Trans*, 1986; 17A: 1211
- [4] Lupis C H P, Elliott J F. *Acta Metall*, 1966; 14: 529
- [5] Wang Z C, Zhou G Z. *Sci Chin*, 1984; 10A: 959
(王之昌, 周国治. 中国科学, 1984; 10A: 959)
- [6] Su Y Q, Liu Y, Guo J J. *J Harbin Inst Technol*, in press
(苏延庆, 刘源, 郭景杰. 哈尔滨工业大学学报, 待发表)
- [7] Midema A R, Chatel P F. *Physica*, 1980; 100B(1): 1
- [8] Kohler F. *Monatsh Chemie*, 1960; 91: 738
- [9] Kong F Y, Yang K N. *Acta Metall Sin*, 1991; 27: B361
(孔凡亚, 杨克努. 金属学报, 1991; 27: B361)
- [10] Yang K N, Kong C X. *Acta Metall Sin*, 1982; 18: 411
(杨克努, 孔从熙. 金属学报, 1982; 18: 411)
- [11] Chen E P, Fu J. *Acta Metall Sin*, 1984; 20: B1
(陈恩普, 傅杰. 金属学报, 1984; 20: B1)
- [12] Machlin E S. *Trans TMS AIME*, 1960; 218: 314
- [13] Zhang D C. *Transferring Phenomenon During Foundry Process*. Harbin: Harbin Institute of Technology Press, 1991: 194
(张东成. 铸造过程传输现象. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 1991: 194)
- [14] Kang X D. *Vacuum Metallurgy*. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1980: 154
(康显登. 真空冶金学. 上海: 上海科学技术出版社, 1980: 154)