

宇航级钒铝合金脱氧技术研究

陈海军, 师启华, 尹丹凤, 高雷章

(攀钢集团研究院有限公司, 钒钛资源综合利用国家重点实验室, 四川 攀枝花 617000)

摘 要: 宇航级钒铝合金氧含量对下游钛合金材料的性能有重要的影响。针对铝热法冶炼制备的钒铝合金中氧含量高的问题, 通过热力学分析明确了钒铝合金中氧的赋存状态, AlV85 合金中氧元素优先与铝结合成了 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 其次与钒结合成了 VO; AlV55 合金中氧元素与铝结合成了 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。采用正交试验获得了真空脱氧的最佳条件, 在过热度 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 、真空度 $1\ 000\text{ Pa}$ 、脱气时间 5 min 、吹氩气搅拌 2 min 的条件下, 钒铝合金中氧含量由 0.15% 降低至 $0.009\ 89\%$, 所得产品满足 GfE 公司宇航级产品标准要求。

关键词: 钒铝合金; 氧含量; 真空脱氧; 过热度; 真空度

中图分类号: TF841.3 文献标志码: A 文章编号: 1004-7638(2020)06-0016-05

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2020.06.004

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



听语音
与作者互动
聊科研

Deoxidization Technology for Aerospace Grade Vanadium Aluminum Alloy

Chen Haijun, Shi Qihua, Yin Danfeng, Gao Leizhang

(Pangang Group Research Institute Co., Ltd., State Key Laboratory of Vanadium and Titanium Resources Comprehensive Utilization, Panzhihua 617000, Sichuan, China)

Abstract: The oxygen content in aerospace-grade vanadium aluminum alloy has an important effect on the properties of downstream titanium alloy materials. Aiming at the problem of high oxygen content in vanadium aluminum alloy prepared by aluminothermic smelting, the occurrence state of oxygen in V-Al alloys was confirmed by thermodynamic analyses. The oxygen in AlV85 preferentially combines with Al to generate $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ and then unites with V to form VO. The oxygen in AlV55 will combine with Al in the alloy to form $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. The optimum conditions of vacuum deoxidation were obtained by orthogonal tests. At superheat of $60\text{ }^\circ\text{C}$, vacuum degree of $1\ 000\text{ Pa}$, degassing time of 5 min , argon blowing and stirring for 2 min , the oxygen content of vanadium aluminum alloy can be decreased from 0.15% to $0.009\ 89\%$, satisfying the GfE requirements of aerospace-grade vanadium aluminum alloy.

Key words: vanadium-aluminium alloy, oxygen content, vacuum deoxidation, superheating temperature, vacuum

0 引言

钛合金是一种广泛应用于航空航天领域的高级合金材料^[1]。钛合金中的钒有强化合金的作用, 加入一定比例的钒时, 合金具有良好的延展性、耐腐蚀性、成形性等优良的性能^[2-3]。钛合金中添加 4% 的

V 时, 具有较佳的综合力学性能。Ti-6Al-4V 是一种用于制造飞机和火箭的优良高温结构材料, 在航空工业中应用广泛^[4]。钛合金中多数合金元素要以中间合金的形式加入, 以便更好地控制这些元素在最终合金中的比例, 改善合金化条件, 提高合金成分均匀性, 克服偏析, 避免形成不溶夹杂物, 减少金

收稿日期: 2020-04-16

作者简介: 陈海军(1979—), 男, 山东济宁人, 高级工程师, 主要从事钒冶金方面研究。E-mail: chjnavy@126.com。

属烧损率^[7]。钒铝合金是用量最大的钛合金用中间合金。钒铝合金的生产主要采用钒氧化物和铝反应的自蔓延法^[8],具有流程短、产品质量高、杂质含量低等优点。中间合金的质量直接影响钛合金的性能^[9]。尤其是宇航级钛合金对钒铝中间合金的质量要求苛刻,这就需要对钒铝合金进行精炼操作,其中重要的一步就是要去除粗合金中的氧。氧与钒、铝有很强的结合力,钒熔体中氧很难以气体 O_2 形式去除,一般以碳氧化物或金属氧化物形式去除。关于钒铝合金中氧的去除目前鲜有文献报道,因此笔者重点对制备宇航级钒铝合金脱氧进行试验讨论分析。

1 试验条件和方法

1.1 试验原料及宇航级 AIV55 标准

宇航级钒铝合金(AIV55)是以 AIV85 与工业精

铝为原料,在中频感应炉内调整真空度、脱气时间、过热度等试验参数制备的合金。

试验原料取自攀钢钒制品厂,其主要化学成分见表 1。GfE 公司 AIV55 钒铝合金标准见表 2。

表 1 试验原料

Table 1 Chemical compositions of test materials %

原料名称	V	Al	Fe	Si	C	O	N
AIV85	81.49	16.61	0.263	0.211	0.165	0.223	0.038
Al	0.082	99.75	0.093	0.036		0.039	

可见,假设原料 AIV85 中的氧(0.223%)全部带入 AIV55 中,那么 AIV55 氧含量约为 0.15%,高于 GfE 标准,因此 AIV85 与工业精铝冶炼成 AIV55 过程中不但要杜绝氧的掺入,且要去除已经进入合金中的氧。

表 2 GfE 公司 AIV55 钒铝合金标准

Table 2 GfE standard of AIV55

%

V	Al	Fe	Si	N	H	O
50~54 或 45~49	45~49 或 50~54	≤0.40	≤0.35	≤0.04	≤0.01	≤0.10
B	C	S	P	Mo	Cr	Cu
≤0.003	≤0.10	≤0.02	≤0.03	≤0.15	≤0.10	≤0.05
W	Mn	Mg	Ni	Pb		
≤0.015	≤0.05	≤0.25	≤0.05	≤0.10		

1.2 试验仪器

试验所用仪器:中频感应炉(自制非标设备),外层坩埚(100 mL,石墨),内层坩埚(50 mL,氧化铝和氧化镁),氮氢氧分析仪(ELTRA ONH2000,美国力可公司)。

1.3 试验方法

氧在合金中的存在形式可能是自由状态的氧原子或者是结合状态的氧离子。由此,笔者重点首先研究了合金中氧的存在形式,然后对真空脱除氧进行了相关探讨。

在中频感应炉内采用感应线圈将石墨加热管加热,进而利用石墨加热管将内层坩埚内 AIV85 与工业精铝混合的样品熔化,可以精确控温,控温误差 $\pm 1^\circ\text{C}$ 。温度采用程序控制,炉温低于 $1\ 600^\circ\text{C}$ 时,试样处于炉体下部预热,然后顶杆缓慢升起使坩埚进入炉腔,进而快速加热至设定温度,试样在炉膛内熔化,脱气至试验完成,然后降温。待试样降温至 200°C 出炉。

2 试验结果与讨论

2.1 钒铝合金脱氧热力学分析

2.1.1 AIV85 合金中氧的存在状态

由表 1 可知,AIV85 的 Al 含量为 16.61%,V 含量为 81.49%,O 含量为 0.223%。根据吉布斯能最小原理对 AIV85 合金中存在的氧元素和钒铝元素进行物相平衡计算,结果见表 3。

表 3 AIV85 理论物相平衡

Table 3 The theoretical phase equilibriums of AIV85

序号	物相	活度系数
1	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	1.00E+00
2	V	5.808 0E-01
3	Al	3.631 8E-02
4	VO	1.112 7E-02

由表 3 知,AIV85 中含氧物相包括 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 VO 两种, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 活度系数为 1.00,远大于 VO 活度系数 0.011,因此,AIV85 中氧元素优先与铝结合

成了 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 其次与钒结合成了 VO。

2.1.2 AIV55 合金中氧的存在状态

假设 AIV55 合金初始 Al 含量为 44%, V 含量为 55%, O 含量为 0.15%。根据吉布斯能最小原理对合金中存在的氧元素和钒铝元素进行物相平衡计算, 结果见表 4。

表 4 AIV55 理论物相平衡

Table 4 The theoretical phase equilibriums of AIV55

序号	物相	活度系数
1	AIV85	1.00E+00
2	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	1.00E+00
3	Al	2.002 0E-01
4	V	1.952 5E-01
5	AIV3	1.791 6E-01

由表 4 可知, AIV55 中含氧化物相仅包括 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 因此可以确定氧元素会与合金中的铝结合成了 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 而赋存于 AIV55 中。

同时由表 3 可知, AIV85 中含氧化物相包括 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 VO 两种, 采用 AIV85 与工业精铝为原料冶炼宇航级钒铝合金 (AIV55) 过程中, 还原剂铝会将 AIV85 合金中的 VO 进一步还原得到 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。由此可知, 宇航级钒铝合金 (AIV55) 中氧是与铝结合成 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 而存在的, 而 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的生成是不可逆的, 因此进一步证明 AIV55 中氧的存在形态只有 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。

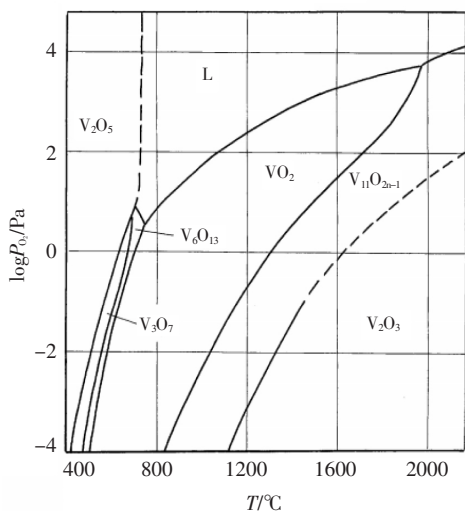


图 2 V-O 平衡相图

Fig.2 V-O equilibrium phase diagram

2.2 真空脱氧正交试验

高温高真空有利于氧在金属与真空界面的解吸

2.1.3 Al-O 平衡相图

Al-O 平衡相图见图 1。

由图 1 看出氧和铝易生成稳定态的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 在钒铝合金中很易形成氧化夹杂, 在真空精炼脱气过程中很大程度上影响氧的脱除, 而且氧化铝室温密度为 3.95 g/cm^3 , 与 AIV55 密度很接近, 上浮非常困难, 需要加强其团聚过程才能顺利上浮。

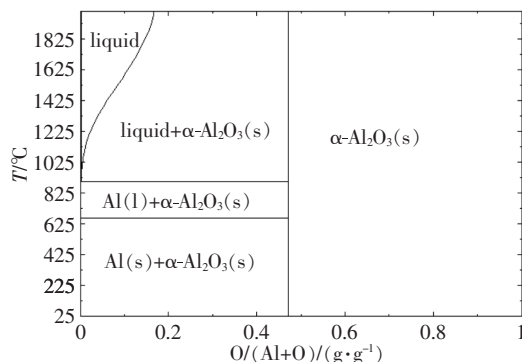


图 1 Al-O 平衡相图(101.325 kPa)

Fig.1 Al-O equilibrium phase diagram

2.1.4 V-O 平衡相图

由图 2 平衡相图可以看出随真空度的提高, 虽然在精炼脱气过程中会生成数种钒氧化物, 但是氧在纯钒中的固溶度较高, 因此在低氧环境下不易形成 VO 化合物。

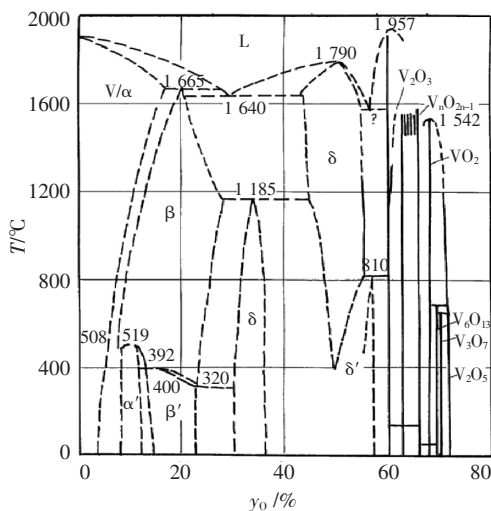


图 2 V-O 平衡相图

Fig.2 V-O equilibrium phase diagram

和去除。在真空精炼条件下, 为了研究影响钒铝合金中自由状态氧原子含量与主要冶炼参数之间的动态

平衡关系,选取真空度、脱气时间、过热度(超过合金熔点的温度差)三个主要影响因素进行研究。

试验参数选取、方案设计、正交试验氧含量结果极差、方差分析结果分别见表 5、6。

表 5 正交试验结果及氧含量极差分析
Table 5 Orthogonal test results and oxygen content range analysis

试样号	过热度/ ℃	真空度/ Pa	脱气时 间/min	空列	O 含量/ %
1	30	10	5	1	0.057 28
2	30	100	15	2	0.167 6
3	30	1 000	25	3	0.014 18
4	60	10	15	3	0.046 82
5	60	100	25	1	0.011 57
6	60	1 000	5	2	0.025 56
7	90	10	25	2	0.071 99
8	90	100	5	3	0.008 98
9	90	1 000	15	1	0.036 8
均值 1	0.079 7	0.058 7	0.030 6	0.035 2	
均值 2	0.028 0	0.062 7	0.083 7	0.088 4	
均值 3	0.039 3	0.025 5	0.032 6	0.023 3	
极差	0.051 7	0.037 2	0.053 1	0.065 1	

表 6 试验氧含量方差分析
Table 6 Analysis of variance of test oxygen content

方差来源	方差平方和 S	自由度	F 值	$F_{0.05}$	$F_{0.01}$
A 过热度	0.004 435	2	0.615 9	19	99
B 真空度	0.002 501	2	0.347 4	19	99
C 脱气时间	0.005 444	2	0.756 1	19	99
误差	0.007 2	2			
总和	0.019 581	8			

根据极差大小分析:三因素对真空精炼脱氧影响主次分别为:脱气时间、过热度、真空度。故选择最佳反应条件为:过热度为 60 ℃、真空度为 1 000 Pa、脱气时间为 5 min。

对试样氧含量的方差分析知:在所选各水平下,因素 A、B、C 对脱氧效果影响均不显著。根据方差分析:三因素对真空精炼脱氧影响主次与极差分析相同:脱气时间>过热度>真空度。

2.3 吹氩试验

真空冶炼无法对样品进行搅拌,造成脱气效果不理想,为解决上述问题,利用两个真空室的压差将高纯氩气从坩埚底部吹入,达到脱除氧气的目的。吹氩脱气一方面可以增大熔体与气相的接触面积,使脱氧速度加快,同时用鼓入氩气气泡不断更新界面,加速传质过程,也使熔液温度均匀。另一方面,吹氩发生的搅拌能增大合金熔液中夹杂物粒子碰撞

的概率,促进其聚合、长大、增大夹杂物上浮速度并使夹杂物依附于氩气泡表面,起到浮选除去夹杂物的作用,达到除氧目的。控制吹氩量 50 mL/min,装置如图 3 所示。氧含量与吹氩时间关系见图 4。

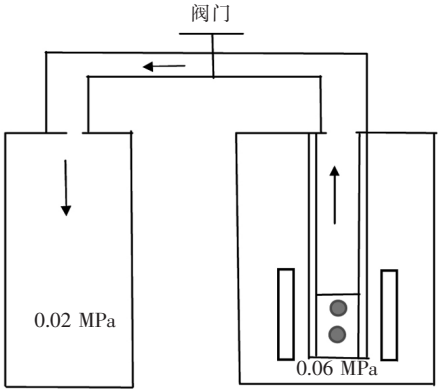


图 3 吹氩装置示意

Fig.3 Schematic diagram of argon blowing device

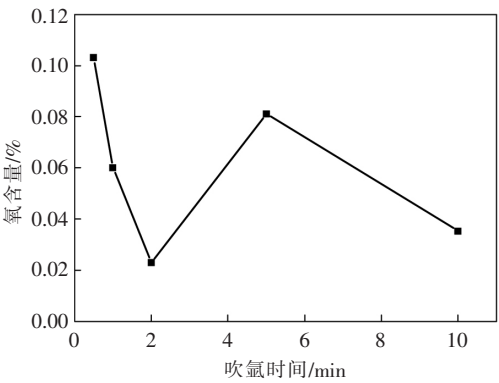


图 4 氧含量与吹氩时间的关系

Fig.4 Relationship between oxygen content and argon blowing time

由图 4 可以看出,在脱气前 2 min 氧含量下降明显,随着时间的继续增加氧含量反而升高,造成氧含量增加的原因可能是氩气的搅拌作用使上浮的氧化物又下沉搅拌到合金中,随着时间的继续增加,氧化物再次被氩气带动上浮,10 min 时氧化量再次降低。对比同等未吹氩气试验氧含量由 0.046 82% 下降至 0.022 89%,降幅达 50%。因此吹氩时间控制在 2 min 左右是比较合适的参数。

2.4 稳定试验

采用条件试验较优条件(过热度 60 ℃,脱气时间 5 min,真空度 1 000 Pa),在吹氩气 2 min 条件下进行了公斤级稳定试验,合格的试验样品结果见表 7。

表 7 真空精炼稳定试验 AIV55 主要化学成分
Table 7 Main chemical compositions of AIV55 in
vacuum refining stability test %

炉号	V	Al	Fe	Si	C	O	N
W1	50.84	48.68	0.18	0.21	0.05	0.008 98	0.023
W2	50.71	48.79	0.16	0.23	0.07	0.011 30	0.022
W3	50.91	48.6	0.17	0.23	0.05	0.009 14	0.028
平均	50.82	48.69	0.17	0.22	0.057	0.009 89	0.025 4

在优化条件下稳定试验制备了 AIV55 合金,合金中氧含量平均为 0.009 89%,符合 GFE 对宇航级钒铝合金氧含量的要求。

3 结论

1) AIV85 合金中氧元素优先与铝结合成 α -

Al_2O_3 ,其次与钒结合成 VO; AIV55 合金中氧元素会与铝结合成 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。

2) 真空冶炼能够降低合金中的氧含量,为避免二次污染,冶炼过程要充入保护气体。脱氧主要以生成氧化铝的形式进行,由于氧化铝密度与合金液相的密度接近,夹杂物难以上浮,造成氧脱除存在困难,采用吹氩气搅拌的方式可以加速除去 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 速率。

3) 采用过热度 60 °C,脱气时间 5 min,真空度 1 000 Pa,吹氩气 2 min 搅拌的较佳条件下进行的稳定试验产品符合宇航级标准,合金中氧含量平均为 0.009 89%。

参考文献

- [1] Wen Zhe. Market prospect analysis of vanadium resources and vanadium products at home and abroad [J]. World Nonferrous Metals, 2001, 11: 7-8.
(文喆. 国内外钒资源与钒产品的市场前景分析 [J]. 世界有色金属, 2001, 11: 7-8.)
- [2] Li Yajiang, Wang Juan, Wu Huiqiang. XRD and TEM analysis of Fe_3Al alloy layer on the surface of the calorized steel [J]. Materials Research Bulletin, 2001, 36(13): 2389-2394.
- [3] Liu Shiyu. Vanadium: Application and prospect [J]. Rare Metals and Cemented Carbide, 2000, 141: 58-61.
(刘世友. 钒的应用与展望 [J]. 稀有金属与硬质合金, 2000, 141: 58-61.)
- [4] Zhang E, Wang X, Han Y. Research status of biomedical porous Ti and its alloy in China [J]. Acta Metall Sin, 2017, 53(12): 1555-1567.
- [5] Rahmati B, Sarhan A A D, Basirun W J, et al. Ceramic tantalum oxide thin film coating to enhance the corrosion and wear characteristics of Ti6Al4V alloy [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 676: 369-376.
- [6] Ren Xueyou. Application status and market prospect of vanadium metal [J]. World Nonferrous Metals, 2004(2): 34-36.
(任学佑. 金属钒的应用现状及市场前景 [J]. 世界有色金属, 2004(2): 34-36.)
- [7] Ma Hongsheng. Vacuum smelting of titanium and refractory metals [M]. Changsha: Central South University Press, 2010.
(马宏声. 钛及难熔金属真空熔炼 [M]. 长沙: 中南大学出版社, 2010.)
- [8] Li Jin. Study on synthesis of V-Al alloy by microwave-assisted self-propagating [D]. Chongqing: Chongqing University, 2012.
(李进. 微波辅助自蔓延合成钒铝合金的研究 [D]. 重庆: 重庆大学, 2012.)
- [9] Gao Jing. Study on production of Al-V intermediate alloy for titanium alloy [J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2001, 22(1): 69-71.
(高敬. 钛合金用 Al-V 中间合金的生产研究概况 [J]. 钢铁钒钛, 2001, 22(1): 69-71.)

编辑 杨冬梅

科慕公司将在佐治亚州开设新的采矿业务

(10月16日消息) Chemours 正投资 8600 万美元收购一家乔治亚州公司,并在佐治亚州韦恩县开设新的采矿业务和工厂。

Chemours 将在其收购的 Southern Ionics Minerals LLC 现有在佐治亚州的部分运营,并在 Jesup 开设新的采矿设施。该工厂将生产二氧化钛和锆英砂,后者将用于精密金属铸造。

摘自 <https://www.chinatio2.net/News/ShowInfo.aspx ID=14385>