

电子束冷床熔炼的应用现状

冯寅楠¹, 闫 鹏², 贾国斌³

(1. 有研科技集团有限公司, 北京 100088)

(2. 中航国际物流有限公司, 北京 100027)

(3. 国标(北京)检验认证有限公司, 北京 100088)

摘 要: 电子束冷床熔炼(EBCHM)技术是材料冶金领域的新兴技术之一, 在航空工业和国防科技中发挥着重要作用。简述了 EBCHM 技术的原理, 探讨了 EBCHM 设备核心部件电子枪和冷床的发展历程。介绍了国内外近年来 EBCHM 在多个材料领域的最新研究和实际生产现状, 重点追踪了在难熔金属钛、钒, 高温合金镍和太阳能级多晶硅等材料的熔炼和提纯中如何控制 EBCHM 工艺以达到使原材料去除杂质、无偏析、成分均匀的目的。比较了国内外 EBCHM 技术的发展和设备熔炼能力现状。最后结合国家发展需求对 EBCHM 技术的发展趋势进行了展望, 为今后在工业中能更好地应用 EBCHM 技术提供参考。

关键词: 电子束冷床熔炼; 应用现状; 钛; 镍; 多晶硅

中图分类号: TF134 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2020)04-0295-09

Application Status of Electron Beam Cold Hearth Melting Technology

FENG Yinnan¹, YAN Peng², JIA Guobin³

(1. GRINM Group Co., Ltd., Beijing 100088, China)

(2. AVIC International Logistics Co., Ltd., Beijing 100027, China)

(3. Guobiao (Beijing) Testing & Certification Co., Ltd., Beijing 100088, China)

Abstract: Electron beam cold hearth melting (EBCHM) is one of the newest technologies in the field of material metallurgy and plays an important role in aviation industry and national defense technology. In this paper, the principle of EBCHM technology is described, and the development of electron gun and cold hearth of EBCHM equipment are discussed. The latest research and production status applied in the fields of materials in recent years are reviewed, especially the methods to control EBCHM process in the smelting and refining of refractory metals such as titanium and vanadium, superalloy nickel and solar polycrystalline silicon in order to remove impurities, avoid segregation and homogenize composition are introduced. The research status and melting capacity in China are compared with that in other countries. Finally, the tendency combined with national demand of EBCHM is also prospected, so as to provide reference for further industrial application of EBCHM in the future.

Key words: electron beam cold hearth melting; application status; titanium; nickel; polysilicon

1 前 言

电子束熔炼是指在高真空下, 将高速电子束流的动能转换为热能作为热源来进行材料熔炼的一种真空熔炼技术^[1]。由于电子束熔炼技术具有熔炼温度和速度可控, 原料质量和外形受限小, 生成的产品质量高、规格多样, 能量利用率高, 无环境污染等优良特点^[2], 故其被广泛

应用于稀有难熔金属、多晶硅、特种高温钢和高温合金等材料的熔炼提纯中。电子束冷床熔炼(electron beam cold hearth melting, EBCHM)是在电子束熔炼技术上发展起来的, 是将电子束和工业冷床相结合, 在高真空、高温下进行熔炼的冶金技术。EBCHM 与其它熔炼方法最大的区别就是用冷床将熔化、精炼和结晶 3 个过程分开。EBCHM 技术最早是用于消除钛材中高低密度夹杂等严重的冶金缺陷, 提高航空航天用钛及钛合金的质量^[3, 4]。40 多年来, 国外研究人员和企业 EBCHM 技术的工艺改进、铸锭质量控制和数值模拟等方面进行了大量的研究开发工作^[5], 美国现行宇航材料标准也已将 EBCHM 纳入航空旋转件和结构件等重要关键部件的钛合金材料

收稿日期: 2019-03-22 修回日期: 2019-05-24

第一作者: 冯寅楠, 女, 1986 年生, 工程师,

Email: duoduo8888@163.com

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.201903028

必须使用的制备技术^[6]。EBCHM 技术已成为高性能、高纯度、多组元钛合金和其他高温合金研究及生产必不可少的技术。

中国引进 EBCHM 技术的时间比较晚,起初也是为了熔炼钛及钛合金,并且经过多年发展,该技术已经在工业生产中得到一些应用。近年来,除钛及钛合金以外,EBCHM 技术也开始用在其他高温材料的熔炼、提纯研究中,如难熔金属材料^[7,8]、高温合金镍^[9]以及太阳能级多晶硅^[10]等,但大多数都还处于研究和试验阶段,只有少数企业拥有相关大型的电子束冷床熔炼设备用于工业化的生产,如宝钛集团有限公司^[11]、宝山钢铁股份有限公司特殊钢分公司^[12]等。本文就近年来 EBCHM 技术的发展和在各冶金领域的最新研究进展、实际生产现状进行综述,分析比较了国内外研究状况,希望为 EBCHM 技术今后在工业中的应用提供参考。

2 EBCHM 技术的原理及发展

2.1 EBCHM 技术的工作原理

EBCHM 技术自 20 世纪 60 年代发展至今,呈现了诸多优点:① 熔炼温度和真空度高:电子束冷床熔炼是在高真空状态下进行的,熔炼时的温度可达 3500 °C;② 材料维持液态时间长,可产生脱气、脱氧、金属杂质挥发、不熔杂质上浮等,尤其是对高低密度夹杂物去除效果显著;③ 能够有效解决成分偏析和组织不均匀性,铸件表面和内部质量好;④ 工序少、成品率高,可重熔且质量一致性好;⑤ 可实现铸锭规格多样化和大规格化;⑥ 原料适应性强,能大量回收残料,降低生产成本;⑦ 无环境污染,能量利用效率高,仅有约 20% 的能量损失^[13,14]。

图 1 为 EBCHM 技术的工作原理示意图^[15,16],可以看到熔炼过程可分为 3 个工作区:熔炼区、精炼区和结晶区。待熔炼的原料通过垂直进料或者水平进料的方式进入熔炼区,在电子束的扫描下由固态变成熔融态,随后熔融的金属液流进冷床炉进行精炼,这期间杂质或沉入炉底被熔壳捕捉,或因为长时间的高温上浮、挥发,最后熔融金属进入配置了拉锭机构的水冷结晶器顺序凝固形成铸锭。铸锭可经变形加工成为不同形状规格的材料,制成最终产品。

EBCHM 的整个过程都在高真空下进行,待熔炼的原料主要通过脱气、分解、挥发、脱氧和不溶杂质上浮等方式去除金属或非金属杂质^[17]。脱气主要是指:由于氮气、氢气等气体在金属中的溶解度与它在气相中的分压的平方根成正比,因此熔炼真空度越高,金属中的氮、氢残留量也越低;对于金属原料中的氮化物和氢化物等杂质,在真空条件下可以分解成气体被排出;比基体原料饱和蒸气压大的杂质元素在熔炼过程中易于挥发,虽

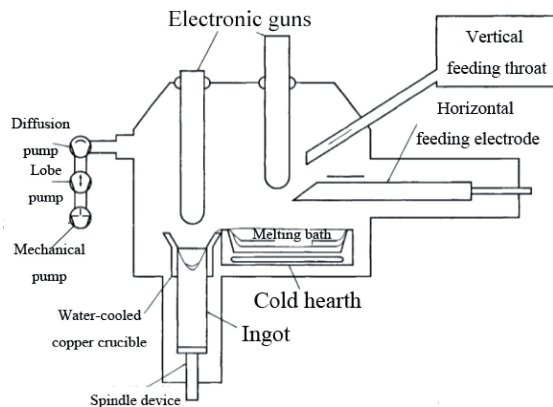


图 1 电子束冷床熔炼技术的工作原理示意图^[15]

Fig. 1 Schematic diagram of electron beam cold hearth melting^[15]

然会有一定基体元素的损失,但挥发仍是去除杂质的主要途径;脱氧是某些稀有难熔金属的一氧化物的蒸气压高于其纯金属的蒸气压,则可以通过挥发来脱氧;不溶杂质会上浮富集在铸锭顶部和表壳,最后可切除。

2.2 EBCHM 技术的发展

EBCHM 技术的发展与其设备的发展密不可分。电子束冷床熔炼炉是一种比较复杂的真空熔炼系统,它主要是由电子枪、炉体、真空系统、进料机构、拖锭装置、电控系统等结构组成。根据设备的结构可以看出,促进 EBCHM 发展的因素有 3 个:真空技术的发展、计算机技术的发展、电子枪可靠性和稳定性的提升。真空技术的控制可以通过先进有效的真空泵和辅助设备来实现。随着科技的发展,从手动控制的单枪熔炉发展到人工智能控制的八枪设备,计算机技术对熔炼设备的监控也日趋成熟。

虽然真空技术和计算机技术是如今复杂工业运作的关键,但电子枪技术才是 EBCHM 技术发展的核心。它的工作原理是将阴极加热到一定高温时发射电子,电子在阴极和阳极之间的高压电场下得到加速形成电子束,通过聚焦线圈及偏转线圈的作用,在原料表面进行一定范围的扫描。电子束具有很高的能量密度,可以达到很高的温度,能够熔化一切金属。20 世纪 50 年代末,Temescal 冶金公司开始用一种横向电子枪进行钛合金的熔炼生产,这是电子束熔炼的商业开端^[18]。这种横向电子枪能够产生一束可以偏转 90° 的激光,构造简单、价格便宜,但是功率只有几十千瓦,缺乏稳定性和可靠性。60 年代初期,Temescal 冶金公司又首先使用了 EBCHM 法熔炼高温合金,这台 EBCHM 设备采用了 3 把单枪功率 300 kW 可偏转 270° 的二代横向电子枪,使电子束减少了暴露在高密度蒸汽下的机会,因为高密度的蒸汽会干扰电子枪的稳定性。到了 20 世纪 80 年代,EBCHM 技术有了第一次飞跃性发展,电子枪的能量大幅上升,单枪功率上升至几百千瓦甚至能到 1 MW,横向电子枪也逐渐

被配有复杂昂贵的高低压电源、真空和控制系统等精密装置的新型多室式远聚焦电子枪所取代。图2是某大功率电子枪的剖面结构示意图^[19]。电子枪的发展在20世纪90年代达到巅峰。电子束冷床熔炼炉已经发展到可以根据材料的种类、规格和工艺设置多支电子枪。美国钛炉床技术公司(THT)推出了拥有3把600 kW和2把750 kW电子枪、总功率达3.2 MW的双室电子炉,可以一边熔炼一边加工,能生产重达16 t的钛锭。20世纪90年代,钛生产商International Hearth Melting公司建造了一座当时世界上最大的电子束熔炼炉。它由4把600 kW和2把750 kW的电子枪提供动力,总功率达5.4 MW。如今电子枪系统已经非常精密,不仅可以控制电子束在相应区域停留的时间,还能靠偏转系统精确控制电子束的运行轨迹,电子束已经逐步发展成为商业冶金的首选熔炼热源。

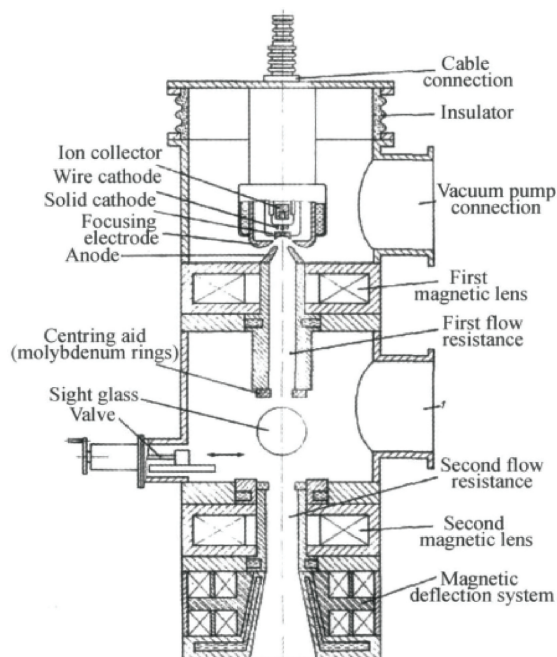


图2 熔炼用大功率电子枪剖面图^[19]

Fig. 2 Cross section of a high power electron beam gun^[19]

冷床的构造直接影响着 EBCHM 技术去除杂质的性能,因此冷床也被设计成不同的结构和形状以适应原料的变化,使之能够更加有效地实现精炼功能^[20-23]。冷床最早被设计为直线型,如图1所示,即按照熔化区、精炼区和结晶区的顺序进行熔炼,结构相对简单并且沿用至今。随着电子枪聚焦和偏转技术的发展,以及大型工业化生产的需求,“C”型和“L”型冷床被设计出来,这两种冷床相对于直线型冷床而言,多出了一个精炼室,可以延长精炼区域使流动时间增加,从而达到更好的杂质去除效果,但是相应地也增加了基底原料的挥发和损失。因此,一般实验研究或者小型生产采用的还是直线型的

冷床,而大型的工业化生产则会根据实际生产情况设计冷床结构,使其更能符合产品质量控制要求。例如美国 Retech 公司的 C 型冷床和德国 ALD 公司的 L 型冷床。除此之外,还可以根据原料规格和形状设计不同的进料方式,如水平整料进料和“漏斗形”散料进料等。

3 EBCHM 技术在各材料领域的应用现状

3.1 难熔金属

3.1.1 钛及钛合金

钛及钛合金是国防军工和国民经济诸多工业中不可替代的重要战略材料和核心材料。化学成分无偏析、组织均匀、高低密度夹杂少的大规格优质钛和钛合金铸锭是后续加工制作成优质的、批次性能稳定的各种钛材及其合金的重要基础。20世纪80年代,钛合金铸锭的主要生产方法是真空自耗电极电弧熔炼(VAR)^[24],但 VAR 法对于钛原材的高低密度夹杂的消除能力有限,往往成为钛构件过早断裂的诱因,降低了零部件的使用寿命,影响了钛材产品的应用。EBCHM 技术的出现,很好地解决了这一问题。

Zhuka 等^[25]研究了 EBCHM 法对钛合金在凝固过程中宏观组织和表面质量的影响,给出了钛锭凝固的数学模型,如图3所示。假设钛锭表面受两束电子束加热,其中一束在中心区域($0 \sim R_1$ 半径范围)以功率 W_1 做均匀的螺旋状扫描,另一束在边缘区域($R_1 \sim R$ 半径范围)以功率 W_2 呈圆形的高斯分布扫描。液态的金属随着钛锭从拖锭系统底部的抽出而逐渐进入模具,可以得到基于圆柱坐标系下的导热方程,以此可以确定电子枪的扫描方式。

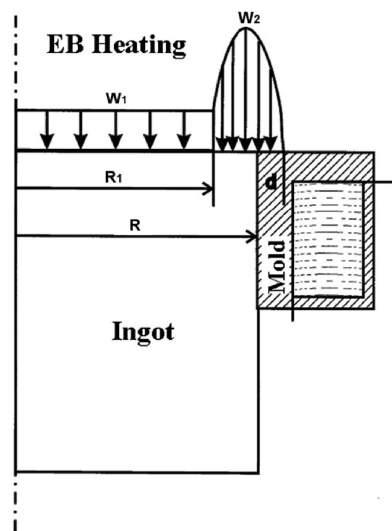


图3 电子束冷床熔炼钛锭凝固示意图^[25]

Fig. 3 Schematic illustration of the solidification of titanium ingot by electron beam cold hearth melting (EBCHM)^[25]

刘路^[26]利用云南钛业股份有限公司引进的美国 Retech 公司生产的电子束冷床熔炼炉,以海绵钛为原料,熔炼大规格纯钛扁锭(8000 mm×1050 mm×210 mm)。在用 EBCHM 法生产纯钛扁锭的过程中,产生的主要宏观缺陷有拉裂、皮下气孔、夹杂物、冷隔、折层和冷凝挂等,其中结晶器的电子枪扫描频率越小,越容易引起裂纹;拉锭速率越大,越容易生成气孔;元素的偏析与电子枪的扫描功率有关。因此,合理制定熔炼工艺参数,可减少扁锭缺陷,对 EBCHM 法制备钛及钛合金具有指导意义。

成分的均匀性是影响钛质量和力学性能的一个重要因素。EBCHM 法能在高真空度下避免熔炼过程中的增氧增氮,并且具有良好的脱氢能力,以及如上文所说的能够有效去除原材料中的高密度夹杂,从而生产出成分均匀的高纯钛锭。冷床凝壳表面成分会影响铸锭成分均匀性,朱俊杰等^[27]在熔炼前进行冷床凝壳清理,并对熔池深度和液位高度进行调整控制,从而隔离了冷凝壳的污染,最终有效控制了铸锭的均匀性和可靠性。

在钛合金中,TC4(Ti-6Al-4V)是近年来用 EBCHM 法熔炼钛合金的主流,并且成功应用于工业化生产。唐增辉等^[28]在前期大量试验的基础上,选择合适配比的 Al-58V 中间合金、铝豆和一级海绵钛,以此为原料一次熔炼制备 TC4 合金铸锭,并研究了不同变形量和变形方式对 TC4 合金组织和力学性能的影响。在相同状态下,不同试样的强度偏差不得超过 10 MPa,延伸率偏差不得超过 1.5%,这种稳定性是传统 VAR 法制备 TC4 合金所不具备的。

合金熔炼的关键是通过控制不同合金元素的挥发,确保合金最终成分符合要求,控制 Al 元素的挥发是保证 TC4 合金成分稳定的关键。Akhonin 等^[29]给出了 EBCHM 法熔炼 TC4 合金过程中铝蒸发的数学模型。铝的蒸发包括铝在熔体表面的扩散、熔体与表面汽相的化学反应以及铝进入真空室这 3 个过程,可以推导出每个过程的动力学方程以及铝和钛在各熔融区域的质量和能量平衡方程。结合这些方程,可以确定熔炼速率、熔池和拉锭区内电子束的功率以及配料对铸锭成分的影响,最终通过实验验证了该模型的有效性。为了防止在长时间高温下 Al 元素挥发严重,李育贤等^[30]在第一排配料中补偿 7.50% 的 Al;在进料中 Al 质量分数为 7.30%,当进料速度趋于稳定时,冷床和铸锭中的 Al 含量渐趋平稳;V 元素质量分数整体保持一致,为 4.06%,在熔炼过程中略有增加。对冷凝壳中和铸锭轴向的 Al 元素分析表明,使用该成分配比熔炼出的 TC4 钛合金铸锭各合金元素含量都符合国标要求。还有研究表明^[31],影响 Al 元素挥发的因素是熔体表面温度及真空度。真空度一般由设备的真空系统决定,而熔体的表面温度则随着冷床温度场的变化而变化。刘如斌等^[32]将

压制好的原料分别以转鼓进料和棒料进料的方式,在相同的功率参数下进行电子束冷床熔炼。因为不同的进料方式导致扫描图形能量分布不同,进而造成熔化冷床温度场分布不同。结果表明,棒料进料熔炼时熔池温度较为稳定,虽然其 Al 烧损率(2%)大于转鼓进料的 Al 烧损率(1.5%),但棒料进料的板坯 Al 分布比较均匀,成分稳定,只需适当调整初始配料中 Al 的比例,并选择棒料进料的进料模式,可以得到最佳的熔炼效果。

EBCHM 技术在生产洁净、无偏析的其他种类优质钛合金铸锭方面也具有得天独厚的优势。TC17(Ti-5Al-2Sn-2Zr-4Mo-4Cr)钛合金是一种富 β 稳定元素的 α - β 型两相钛合金,该合金具有强度高、断裂韧度好、淬透性高和锻造温度范围宽等一系列优点,主要用于制造发动机风扇、压气机盘面和大截面的锻件等。目前,TC17 钛合金铸锭的主要生产方法仍为 VAR 法。但是由于 TC17 钛合金含有共析元素 Cr 和高熔点元素 Mo,当生产大规格尺寸的铸锭时采用 VAR 法易产生元素偏析,难以控制成分的均匀性,导致材料在后续工业应用中出现“ β 斑”等^[33, 34]。为了解决这个问题,岳旭等^[35]采用一次电子束冷床熔炼加一次真空自耗熔炼(EBCHM+VAR)生产 TC17 钛合金大规格铸锭,并加工成棒料,同时采用三次真空自耗熔炼(VAR×3)法和相同锻造工艺制作成同规格 TC17 钛合金棒料,并将两种不同熔炼工艺的棒料进行比较。结果显示,虽然两种熔炼方式生产出的 TC17 钛合金铸锭成分均满足国家标准,但由于电子束冷床熔炼将提纯和凝固分开的特点,生产出的 TC17 钛合金铸锭有更好的成分均匀性和纯净度。

TA10 钛合金是一种低合金化 Ti-Mo-Ni 系近 α 合金,该合金能够改善纯钛的缝隙腐蚀性能,因而在工业中也有广泛应用^[36]。传统的 VAR 熔炼法至少要经过两次熔炼才能使 TA10 合金成分均匀、无大偏析,且后续加工复杂,成本较高。黄海广等^[37]采用 EBCHM 法通过合金成分均匀化的控制技术一次熔炼出成分合格的 TA10 合金板坯,并可直接用于后期热连轧,提高成材率,降低成本。

随着计算机模拟技术的日趋成熟,雷文光等^[38, 39]利用 ProCAST 有限元软件对电子束冷床熔炼 TC4 钛合金凝固过程进行数值模拟,研究不同铸造速度下温度场的分布规律,预测组织缺陷分布以及晶粒尺寸大小,得出最佳工艺参数。浇注温度和铸造速度影响着钛及其合金铸锭的质量,在相同的浇注温度条件下,随着铸造速度的增加,熔池加深,糊状区域变浅,初生枝晶半径和二次枝晶臂间距逐渐增加,凝固组织变得粗大。而在铸造速度相同的条件下,随着浇注温度的提高,过热度增大,熔池加深,糊状区域变浅,合金的晶粒尺寸增大。常化强等^[40]认为钛板坯变形主要是设备造成的,而非冷却时

间短造成的, 所以可以为了可以提高生产效率, 缩短电子束冷床熔炼后的真空缓慢冷却时间。通过用 ProCAST 有限元软件模拟铸锭冷却的过程, 可得到真空冷却 3 h 时出锭最高温度约为 200 °C, 并以实际生产证明了该时间下出炉, 对铸锭的平直度没有影响。

工业生产的钛产品经过一系列的工序会产生大量的残料, 其成分达不到国家标准, 需要重新提炼。在传统回收残钛的方法中, 须将其压制成电极^[41], 残钛含量不能超过 30%, 且还会伴随着高低密度夹杂, 对后续加工应用影响很大。EBCHM 法可以很好地解决残钛的回收利用问题。李育贤和杨春丽^[42]分别对工业纯海绵钛和各种形状的残钛进行 EBCHM 试验, 发现熔炼后的残钛比海绵钛氧含量和杂质含量都低, 且挥发损失小, 更具有 EBCHM 法的优势。黄海广等^[43]将残钛按不同比例加入到钛原料中进行 EBCHM 一次回收熔炼, 并通过研究不同拉锭速度对铸锭成分的影响来确定最佳的拉锭速度, 很好地回收利用了残余钛料。郑亚波等^[44]在原料中添加了 80% 的 TA10 返回炉料, 以及 Ti-32Mo 中间合金和纯电解镍, 用 EBCHM 法单次熔炼出了 TA10 合金铸锭, Ti, Mo, Ni 等元素虽有不同程度的损失, 但整体成分稳定, 铸锭宏观组织良好, 后期能轧制成合格的 TA10 合金管材。

3.1.2 金属钒

金属钒的熔点很高, 也属于难熔金属的一种, 在能源、钢铁、核工业、航空航天等众多领域都有很多应用。高纯钒具有良好的可塑性和抗腐蚀性, 且有快中子吸收截面小、传热率高、热膨胀系数低等特性, 成为世界上具有重要战略意义的稀有金属^[45]。高纯金属钒的制备方法有多种^[46], 但是要么成本太高, 只能制成粉粒状; 要么纯度不够高, 延展性差, 后期轧制困难。为了得到高纯度致密钒锭, 彭予民等^[7]以一步铝热法制备含质量分数 82% 钒的钒铝合金为原料, 研究用 EBCHM 法精炼可直接用于轧制的高纯金属钒铸锭。根据元素的饱和蒸气压与温度的关系可知, 在电子束冷床精炼的过程中, 熔炼温度越高, 饱和蒸气压大于钒的杂质元素蒸发速率就越快, 越容易去除。如上文所述, 在电子束冷床熔炼中, 熔炼温度由电子束功率、扫描形状、熔炼速度等参数决定, 因此以电子束功率为可变参数, 通过对成分的分析, 合理调整至最佳工艺, 通过两次电子束冷床熔炼有效去除原料中的铝、铁等杂质, 可以获得 99.7% 以上的高纯金属钒铸锭, 铸锭整体的成分均匀性也较好, 这对同样采用 EBCHM 法熔炼其他难熔金属高纯铸锭具有借鉴意义。

3.2 高温合金

EBCHM 法在高温合金中的应用目前有报道的主要是提纯镍及其合金。高纯镍及其合金的制备及应用在现代

材料科学和工程中呈现不断增长的趋势。

N6 纯镍因具有良好的机械性能、耐腐蚀性能和高电导率, 且能在较大的温度范围内加工利用, 被广泛应用于各种工业领域^[47, 48]。现阶段国内生产 N6 纯镍, 大部分还是使用传统的一次真空感应熔炼(VIM)^[49], 此法仅限于较小尺寸的铸锭熔炼, 熔炼后炉渣夹杂比较严重。有研究表明^[50], 纯镍的纯度越高, 其耐腐蚀、耐高温、抗氧化等性能越优良。因此要寻找更好的熔炼工艺生产大规格、高纯度的镍。宝鸡钛业股份有限公司将真空感应熔炼(VIM)与真空自耗电弧炉熔炼(VAR)技术相结合熔炼高纯镍, 但因为经过二次熔炼增加了扒皮、开坯、锻造等工序, 延长了生产周期, 直接增加了纯镍铸锭的生产成本。为了扩展 N6 纯镍的应用范围, 满足大规格、大单重镍材的生产需求, 现在已经有越来越多的企业和科研单位开始研究用电子束冷床熔炼 N6 纯镍。昆明理工大学张玉勤团队用 EBCHM 法熔炼大规格纯镍扁锭, 为后续进一步加工宽幅大卷重镍卷带奠定了基础^[51-53]。该团队通过控制熔炼过程中不同的工艺参数, 获得了 4 组镍扁锭, 并分析了这 4 组扁锭的化学成分、元素偏析和表面质量。熔炼功率和拉锭速度的不同会造成镍扁锭中 C 和 Fe 元素不同程度的偏析, 元素偏析会对后期轧制镍卷的力学性能均衡性产生影响。为了减小熔体表面温度不均和局部过热导致的元素偏析, 要求电子枪功率要均匀, 并且可以适当减小拉锭速度, 延长结晶区上方电子枪的扫描时间, 让熔体表面温度更加均匀; 熔炼时还可适当加入 Mn, Al, Ti 等元素以提高脱气除杂效果, 增加材料的强度, 得到质量优良的镍锭。杨蓉等^[9]采用宝鸡钛业股份有限公司 2400 kW 电子束冷床炉及水平进料系统, 一次电子束冷床熔炼添加了 50% 和 70% 两种不同回收料比例的电解镍, 发现两种扁锭的杂质元素都含量低, 表面质量和化学成分均匀性均良好, 后续加工成的镍板材性能均符合国标要求。需要特别注意的是镍基体在高温熔炼时镍元素的挥发, 一定要根据自身设备和实验条件的实际情况选择合适的熔炼功率。经过统计, 单次电子束冷床炉熔炼纯镍时控制功率在 1000~1500 kW 区间, 镍的挥发损耗率约为 1.5%~2.5%。

在生产高温合金零件时会产生相当大比例价格昂贵的废料。这些合金废料因为受到杂质氮和氧的污染, 可能会增加微孔隙度, 产生非金属夹杂团簇并形成随机颗粒等。若要重复使用这些回收料, 则需要进一步精炼。Haruna 等^[54]对两种高温镍基合金 IN-100 和 MAR-M247 回收料缺陷的形成进行了分析, 并采用 EBCHM 法对这两种合金进行精炼。两种合金的精炼机制和目标是不同的。对于 IN-100 来说, 氮的移动是导致大量缺陷形成的

原因,所以在 EBCHM 过程中要保证熔炼温度接近 TiN 的液相线的温度,物理上浮 TiN 以达到减少氮含量的目的,这种情况可能适用于所有含氮量较高的高温合金;在精炼 MAR-M247 合金时,氧化物夹杂的去除过程是一个受表面驱动力控制的过程,不受氧化物颗粒体积和密度的影响。两种合金经电子束冷床熔炼之后均能达到和原始合金相同的铸造性能,实现 100%的回收再利用。

3.3 光伏产业

太阳能光伏产业在世界各国都是一个快速、重点发展的新兴绿色产业。太阳能级多晶硅是太阳能光伏产业的核心原料,每年的市场需求量都急剧增长^[55]。早前,国内多晶硅的生产方法主要是改良西门子法^[56]、硅烷法^[57]等化学方法,但这些方法的关键技术长期被国外垄断,而且成本高、污染大,导致多晶硅材料供应匮乏。冶金法提纯制备太阳能级多晶硅,以其成本低、无污染等特点越来越受到重视^[58, 59]。

电子束熔炼多晶硅,是目前冶金法提炼多晶硅的新兴方法,可以有效去除多晶硅中的 P, Al, Ca 等饱和蒸汽压较大的杂质,已经广泛应用到工业生产中^[60, 61]。日本 JFE 公司是世界上最早采用电子束炉熔炼多晶硅的企业,其中 B 和 P 的杂质浓度分别小于 1 和 5 ppm。宁夏发电

集团、比亚迪、江苏维德硅材料有限公司等也都有数台电子束设备,年产能超过千吨。

Osokin 等^[62]采用乌克兰帕顿电焊研究所研制的电子束熔炼设备对硅废料进行重熔和精炼。该设备包括两把电子枪、两个中间槽以及连接着拖锭系统的坩埚,使冶炼、精炼和结晶过程能分别进行。通过分析检测,经过电子束熔炼的硅原料电阻率增加,杂质含量降低,在实验过程中通过改变电子束的功率和扫描形状,可以控制硅熔体的硬化,防止表面凸起和堆积。

目前国内关于使用 EBCHM 技术提纯多晶硅的相关文献和研究报道较少,北京有色金属研究总院早在 2012 年就研制出了用于太阳能级多晶硅提纯的大型真空电子束冷床熔炼炉^[10],其工作示意图如图 4 所示。这套设备的炉体是具有双层水冷夹套结构的圆形卧式炉体,设有 3 把电子枪,总功率可达 1800 kW。为适应冶金法制备太阳能级多晶硅工艺的需要,配有两套水平整料进料机构、两套散料进料装置、两套真空系统、两套水平冷床、一套拖锭系统和一套铸锭坩埚。该设备已在国内多家多晶硅生产企业得到工业化生产应用,推动了冶金法制备太阳能级多晶硅技术在中国的发展,打破了太阳能级多晶硅技术被国外垄断的现状,对多晶硅的提纯生产和技术研究具有重要的意义。

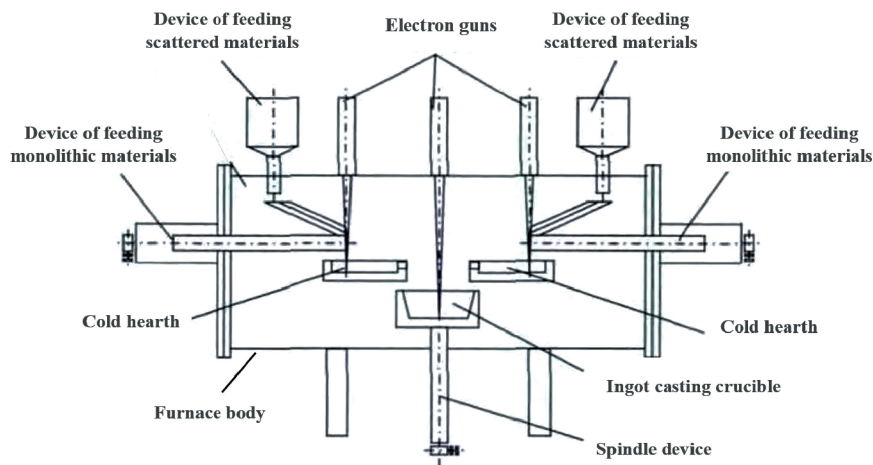


图 4 用于多晶硅的电子束冷床熔炼真空炉工作示意图^[10]

Fig. 4 Schematic diagram of electron beam cold hearth melting vacuum furnace for polysilicon^[10]

4 国内外 EBCHM 技术比较

经过几十年的迅速发展,国外很早之前已对 EBCHM 技术的除杂能力、成分控制和参数设定等熔炼工艺进行了大量的研究,并且已广泛用于工业生产中,技术已经相当成熟^[63-67]。尤其是美国,其 EBCHM 技术发展最成熟,生产能力最大,产能占钛熔炼总产能的 45%。形成了“EBCHM+VAR”生产优质钛材的工业标准级生产方法,且纳入了相应的航空标准。同时,美国还积极发展一步

法熔炼技术,经一次 EBCHM 熔炼的扁锭,直接轧制成板带^[68]。中国虽然起步较晚,但近几年航空工业和国防科技迅速崛起,带动了材料冶金领域新技术、新工艺的蓬勃发展。如前文所述,国内关于 EBCHM 技术的研究越来越多,也有越来越多的企业着力于开发 EBCHM 生产线。

除了熔炼工艺的优化和掌控,设备的发展也是一个重要的方面。随着钛工业、高温合金、多晶硅产业的迅速发展,市场需求不断扩大,势必会对熔炼设备提出大规格、大产能、稳定性等越来越多的高要求。在 20 世

纪八、九十年代,美国就有好几家企业均建有大功率的电子束冷床炉,例如,Teledyne公司建造了3座熔炉,两座900 kW、1座750 kW;Fansteel公司建造了1座1.2 MW的钨冶炼炉;THT公司推出了1座3.3 MW的双室熔炼炉,这是电子束炉一个里程碑事件,能生产的最大的钛锭重达16 t;生产超高纯度钛的Alta集团建造了1座总功率为4.95 MW的电子束炉,能生产近23 t重的钛板;另一家钛生产商International熔炉公司建造的总功率为5.4 MW的电子束冷床炉使美国为世界上具有最大的电子束熔炼能力的国家^[18]。除美国外,德国、日本、乌克兰等国家的EBCHM设备也都很先进,比较知名的有德国的ALD真空工业股份公司和Von Ardenne真空技术有限公司以及日本的JEOL电子,东邦公司等。这些企业是全球知名的真空工业炉生产厂家,是真空技术创新最高水平的代名词^[69-72]。国内电子束冷床熔炼设备大部分还是依靠进口,像ALD公司是进入中国最早的真空熔炼炉制造商之一。近10余年来,国内已有不少企业能够独立研发生产电子束冷床熔炼设备。有研科技集团自1959年开始研制电子束熔炼炉,至今成功研制了多台各种不同功率电磁聚焦式电子束冷床熔炼炉,单枪功率最高可达800 kW,不仅填补了国内自行设计制造大功率(额定200 kW)电子枪的空白,且其主要技术指标都超过了进口的电子束熔炼炉^[73]。2016年,中国首套拥有自主知识产权的电子束冷床炉在攀枝花云钛实业有限公司试车成功,生产出第一块长度为8 m,重量达9 t的钛锭^[74]。云南钛业股份有限公司、昆明理工大学联合昆明钢铁控股有限公司将自主研发的电子束冷床炉与轧制设备相连,建造了一套大规格钛扁锭无锻造短流程轧制成卷设备,实现了钛合金多品种、多规格卷带的无锻造轧制。2018年,青海聚能钛业股份有限公司自主研制的3号电子束冷床熔炼炉成功产出单根直径为380 mm、质量为1.5 t的纯钛铸锭。这一设备的投产,标志着该公司具备了通过“EBCHM+VAR”熔炼的工艺路线。

5 结 语

EBCHM技术经过近几十年的发展,已成为当代金属冶金科学提纯和净化并进行工业化大规模生产的主要技术手段。有色金属产业和高技术新材料产业是中国近期乃至今后几十年发展和支持的方向;材料功能化、高纯化是企业产品追寻的目标;大型化、规模化及先进性、可靠性、前瞻性是每一个企业必须解决的问题和遵循的原则。我国经济的快速增长及国防工业对材料需求量的增加,使得对原材料有了越来越严格的冶金质量标准,仍然需要电子束冷床熔炼技术不断改进、发展并走向成

熟,发展成具有重要战略意义的高科技材料产业。国内应加大研究力度,及时跟踪国际先进熔炼技术,制定相关的技术标准、开发更多材料领域,并且相关设备的制造技术也应该进一步提升,扩大优质“无缺陷”材料产能,以满足国民经济发展和国防工业的需要。

参考文献 References

- [1] 张以忱. 电子枪与离子束技术[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2004.
ZHANG Y C. Electron Gun and Ion Technology[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2004.
- [2] 马立蒲, 刘为超. 有色金属加工[J], 2008, 37(6): 28-36.
MA L P, LIU W C. Nonferrous Metals Processing[J], 2008, 37(6): 28-36.
- [3] MITCHELL A. Materials Science and Engineering: A[J], 1999, 236(2): 217-223.
- [4] 张英明, 孙军, 韩明臣, 等. 宇航材料工艺[J], 2007(5): 50-52.
ZHANG Y M, SUN J, HAN M C, et al. Aerospace Materials & Technology[J], 2007(5): 50-52.
- [5] 马济民, 贺金宇, 庞克昌. 钛的铸锭和锻造[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2012.
MA J M, HE J Y, PANG K C. Ingot and Forging of Titanium[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2012.
- [6] LUETJERING G, ALBRECHT J. Ti-2003 Science and Technology, 5 Volume Set[C]// Luetjering G, Albrecht J. Proceedings of the 10th World Conference on Titanium. Hamburg: Wiley-VCH, 2004.
- [7] 彭予民, 王恒. 宝钢技术[J], 2012(5): 17-22+28.
PENG Y M, WANG H. Baosteel Technology[J], 2012(5): 17-22+28.
- [8] 刘彩利, 赵永庆, 田广民, 等. 中国材料进展[J], 2015, 34(02): 163-169.
LIU C L, ZHAO Y Q, TIAN G M, et al. Materials China[J], 2015, 34(02): 163-169.
- [9] 杨蓉, 杨国庆, 李有华, 等. 世界有色金属[J], 2018(10): 15-17.
YANG R, YANG G Q, LI Y H, et al. World Nonferrous Metals[J], 2018(10): 15-17.
- [10] 张延宾, 孙照富, 尹中荣. 真空[J], 2014, 51(4): 22-25.
ZHANG Y B, SUN Z F, YIN Z R. Vacuum[J], 2014, 51(4): 22-25.
- [11] 陈战乾, 国斌, 陈峰, 等. 金属世界[J], 2009(2): 39-42.
CHEN Z Q, GUO B, CHEN F, et al. Metal World[J], 2009(2): 39-42.
- [12] 郝斌. 钛工业进展[J], 2010, 27(2): 43.
HAO B. Titanium Industry Progress[J], 2010, 27(2): 43.
- [13] 陈峰, 陈丽, 国斌, 等. 中国有色金属学报[J], 2010, 20(s1): s873-s876.
CHEN F, CHEN L, GUO B, et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metals[J], 2010, 20(s1): s873-s876.
- [14] 彭强, 张焱, 张学伟, 等. 中国钛业[J], 2016(4): 35-37.
PENG Q, ZHANG Y, ZHANG X W, et al. China Titanium Industry[J], 2016(4): 35-37.
- [15] 王晓君, 陈战乾, 陈峰, 等. 电子束冷床炉熔炼技术[C]//中国有色金属工业协会. 中国有色金属工业协会钛锆铅分会 2007 年年会

- 论文汇编. 北京, 2007: 148-152.
- WANG X J, CHEN Z Q, CHEN F, *et al.* Electron Beam Cold Bed Melting Technology [C]// China Nonferrous Metals Industry Association. Proceedings of China Nonferrous Metals Industry Association: Titanium, Zirconium and Hafnium Annual Meeting 2007: Beijing, 2007: 148-152.
- [16] 马荣宝, 陈峰, 国斌. 钛工业进展[J], 2008, 25(5): 37-40.
- MA R B, CHEN F, GUO B. Titanium Industry Progress[J], 2008, 25(5): 37-40.
- [17] 张文林, 孙涛, 李娟莹. 冶金设备[J], 2003(04): 32-34+31.
- ZHANG W L, SUN T, LI J Y. Metallurgical Equipment[J], 2003(04): 32-34+31.
- [18] BAKISH R. JOM[J], 1998, 50(11): 28-30.
- [19] SCHILLER S, HEISIG U, PANZER S. Electron Beam Technology [M]. Berlin: Verlag Technik GmbH, 1982.
- [20] 田世藩, 马济民. 材料工程[J], 2012(2): 77-85.
- TIAN S F, MA J M. Journal of Materials Engineering[J], 2012(2): 77-85.
- [21] 李育贤, 杨丽春. 金属世界[J], 2012(6): 51-55.
- LI Y X, YANG L C. Metal World[J], 2012(6): 51-55.
- [22] Bakish R. JOM[J], 1991, 43(5): 42-44.
- [23] Bakish R. JOM[J], 1994, 46(10): 25-27.
- [24] 莫畏, 邓国珠, 罗方承. 钛冶金[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1988.
- MO W, DENG G Z, LUO F C. Titanium Metallurgy [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1988.
- [25] Zhuka H V, Kobryn P A, Semiatin S L. Journal of Materials Processing Technology[J], 2007, 190(1-3): 387-392.
- [26] 刘路. 电子束冷床熔炼大规格纯钛扁锭的缺陷及其影响因素研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2015.
- LIU L. Study on Defects and Influencing Factors of Large-Size Pure Titanium Flat Ingot by Electron Beam Cold Hearth Melting [D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2015.
- [27] 朱俊杰, 包淑娟, 刘茵琪, 等. 材料开发与应用[J], 2016, 31(1): 52-54.
- ZHU J J, BAO S J, LIU Y Q, *et al.* Development and Application of Materials[J], 2016, 31(1): 52-54.
- [28] 唐增辉, 辛社伟, 洪权, 等. 中国材料进展[J], 2018, 37(3): 204-209.
- TANG Z H, XIN S W, HONG Q, *et al.* Materials China[J], 2018, 37(3): 204-209.
- [29] AKHONIN S V, TRIGUB N P, ZAMKOV V N, *et al.* Metallurgical and Materials Transactions B[J], 2003, 34(4): 447-454.
- [30] 李育贤, 杨丽春. 有色金属(冶炼部分)[J], 2017(3): 58-61.
- LI Y X, YANG L C. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy) [J], 2017(3): 58-61.
- [31] 谭毅, 石爽. 材料工程[J], 2013(8): 92-100.
- TAN Y, SHI S. Journal of Materials Engineering [J], 2013(8): 92-100.
- [32] 刘如斌, 包淑娟, 王非, 等. 材料开发与应用[J], 2018, 33(2): 68-72.
- LIU R B, BAO S J, WANG F, *et al.* Development and Application of Materials[J], 2018, 33(2): 68-72.
- [33] SHAMBLEN C E. Metallurgical and Materials Transactions B [J], 1997, 28(5): 899-903.
- [34] 赵永庆, 刘军林, 周廉. 稀有金属材料与工程[J], 2005, 34(4): 531-538.
- ZHAO Y Q, LIU J L, ZHOU L. Rare Metal Materials and Engineering [J], 2005, 34(4): 531-538.
- [35] 岳旭, 杨国庆, 李渭清, 等. 中国钛业[J], 2017(2): 18-23.
- YUE X, YANG G Q, LI W Q, *et al.* China Titanium Industry [J], 2017(2): 18-23.
- [36] 《中国航空材料手册》编委会. 中国航空材料手册, 第4卷: 钛合金和铜合金[M]. 北京: 中国标准出版社, 2002.
- Editorial Committee of China Aeronautical Material Handbook. China Aeronautical Material Handbook, Volume 4: Titanium Alloys and Copper Alloys [M]. Beijing: Standards Press of China, 2002.
- [37] 黄海广, 曹占元, 李志敏, 等. 特种铸造及有色合金[J], 2016, 36(1): 90-93.
- HUANG H G, CAO Z Y, LI Z M, *et al.* Special Casting & Nonferrous Alloys [J], 2016, 36(1): 90-93.
- [38] 雷文光, 于兰兰, 毛小南, 等. 中国有色金属学报[J], 2010, 20(s1): 381-386.
- LEI W G, YU L L, MAO X N, *et al.* The Chinese Journal of Nonferrous Metals [J], 2010, 20(s1): 381-386.
- [39] 雷文光, 于兰兰, 毛小南, 等. 铸造[J], 2010, 59(9): 912-916.
- LEI W G, YU L L, MAO X N, *et al.* Foundry [J], 2010, 59(9): 912-916.
- [40] 常化强, 朱俊杰, 刘茵琪, 等. 材料开发与应用[J], 2017, 32(1): 58-61.
- CHANG H Q, ZHU J J, LIU Y Q, *et al.* Development and Application of Materials [J], 2017, 32(1): 58-61.
- [41] 阚勉, 前义治, 赵克德. 稀有金属材料与工程[J], 1987(6): 60-66+54.
- WANG M, QIAN Y Z, ZHAO K D. Rare Metal Materials and Engineering [J], 1987(6): 60-66+54.
- [42] 李育贤, 杨丽春. 金属世界[J], 2016(1): 41-44.
- LI Y X, YANG L C. Metal World [J], 2016(1): 41-44.
- [43] 黄海广, 曹占元, 李志敏, 等. 热加工工艺[J], 2015, 44(7): 137-140+144.
- HUANG H G, CAO Z Y, LI Z M, *et al.* Hot Working Technology [J], 2015, 44(7): 137-140+144.
- [44] 郑亚波, 陈峰, 乔璐, 等. 中国钛业[J], 2014(3): 36-41.
- ZHENG Y B, CHEN F, QIAO L, *et al.* China Titanium Industry [J], 2014(3): 36-41.
- [45] 杨绍利. 钒钛材料[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2007.
- YANG S L. Vanadium and Titanium Material [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2007.
- [46] 王焱辉, 刘奇, 薄新维, 等. 高纯钒制备技术及加工性能研究进展 [C]// 第三届钒钛微合金化高强度钢开发应用技术暨第四届钒产业先进技术交流会论文集. 重庆: 钒钛资源综合利用产业技术创新战

- 略联盟, 2017: 6.
- WANG Y H, LIU Q, BO X W, *et al.* Research Progress on Preparation Technology and Processing Properties of High Purity Vanadium[C]// Proceedings of the 3th Conference on Vanadium Titanium Microalloying High Strength Steel Development and Application and the 4th Exchange Meeting of Advanced Technology of Vanadium Industry. Chongqing: The Strategic Alliance of the Vanadium and Titanium Resources Comprehensive Utilization and Industrial Technology Innovation, 2017: 6.
- [47] 周永军, 王瑞丹. 沈阳航空工业学院学报[J], 2006, 23(1): 35-37.
- ZHOU Y J, WANG R D. Journal of Shenyang Aerospace University [J], 2006, 23(1): 35-37.
- [48] 方正春. 材料开发与应用[J], 1994, 9(1): 24-32.
- FANG Z C. Development and Application of Materials[J], 1994, 9(1): 24-32.
- [49] 丁雨田, 董孝兵, 胡勇, 等. 铸造技术[J], 2015, 36(8): 2056-2060.
- DING Y T, DONG X B, HU Y, *et al.* Foundry Technology[J], 2015, 36(8): 2056-2060.
- [50] 陈李, 夏天东, 王晓军, 等. 金属功能材料[J], 2008, 15(3): 29-33.
- CHEN L, XIA T D, WANG X J, *et al.* Metallic Functional Materials [J], 2008, 15(3): 29-33.
- [51] 李阔. 大规格纯镍扁锭的电子束冷床熔炼工艺研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2016.
- LI K. Research on Electron Beam Cold Hearth Melting Process of Large-Size Pure Nickel Ingot [D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2016.
- [52] 李阔, 史亚鸣, 起华荣, 等. 热加工工艺[J], 2017, 46(5): 86-89.
- LI K, SHI Y M, QI H R, *et al.* Hot Working Technology[J], 2017, 46(5): 86-89.
- [53] 王丁. 宽幅大卷重镍卷开发及工艺基础研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2016.
- WANG D. Development and Basic Research of Large-Width Heavy Nickel Coil [D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2016.
- [54] HARUNA Y, MITCHELL A, SCHMALZ A J. High Temperature Materials and Processes[J], 1995, 14(3): 173-191.
- [55] 侯宝峰. 中国资源综合利用[J], 2017, 35(9): 25-28.
- HOU B F. China Resources Comprehensive Utilization [J], 2017, 35(9): 25-28.
- [56] 于志强, 马文会, 吕国强, 等. 过程工程学报[J], 2016, 16(6): 1009-1015.
- YU Z Q, MA W H, LV G Q, *et al.* The Chinese Journal of Process Engineering[J], 2016, 16(6): 1009-1015.
- [57] 肖全松, 张纯. 江西化工[J], 2011(3): 21-25.
- XIAO Q S, ZHANG C. Jiangxi Chemical Industry[J], 2011(3): 21-25.
- [58] 罗大伟, 张国梁, 张剑, 等. 铸造技术[J], 2008, 29(12): 1721-1726.
- LUO D W, ZHANG G L, ZHANG J, *et al.* Foundry Technology[J], 2008, 29(12): 1721-1726.
- [59] 吕东, 马文会, 伍继君, 等. 材料导报[J], 2009, 23(5): 30-33.
- LV D, MA W H, WU J J, *et al.* Materials Reports[J], 2009, 23(5): 30-33.
- [60] 王强, 董伟, 谭毅, 等. 功能材料[J], 2010, 41(s1): 144-147.
- WANG Q, DONG W, TAN Y, *et al.* Journal of Functional Materials [J], 2010, 41(s1): 144-147.
- [61] 谭毅, 石爽, 姜大川. 无机材料学[J], 2015, 30(8): 785-792.
- TAN Y, SHI S, JIANG D C. Journal of Inorganic Materials[J], 2015, 30(8): 785-792.
- [62] OSOKIN V A, SHPAK P A, ISHCENKO V V, *et al.* Metallurgist [J], 2008, 52(1/2): 121-127.
- [63] MOROZOV E I, MUSATOV M I, CHUCHURYUKIN A D, *et al.* Investigation of Various Methods of Melting and Casting of Titanium Alloys[C]// KIMURA H, IZUMI O. Titanium'80 Science and Technology. New York: AIME, 1980: 2157-2167.
- [64] HARKER H R. Vacuum[J], 1990, 41(7-9): 2154-2156.
- [65] MITCHELL A, TRIPP D W. The Melting of Titanium and Its Alloys [C]// LACOMBE P, TRICOT R, BERANGER G. Proceedings of 6th World Conference on Titanium. Cannes: Societe francaise de Metallurgie, 1988: 603-613.
- [66] ZHAO X, REILLY C, YAO L, *et al.* Applied Mathematical Modelling[J], 2014, 38(14): 3607-3623.
- [67] WOOD J R. JOM[J], 2002, 54(2): 56-58.
- [68] 邹武装. 世界有色金属[J], 2011(9): 48-50.
- ZOU W Z. World Nonferrous Metals[J], 2011(9): 48-50.
- [69] 杨遇春. 世界有色金属[J], 1999(6): 35-36.
- YANG Y C. World Nonferrous Metals[J], 1999(6): 35-36.
- [70] ARDENNE A V, LENK P, NEUMANN M. 40 Years Von Ardenne EB Guns-Milestones and Current Applications[C]// BAKISH R. Proceedings of the Conference Electron Beam Melting and Refining State of the Art 1998. Englewood: Bakish Makish Corporation, 1998: 152-163.
- [71] 曲银化, 刘茵琪, 张俊旭. 乌克兰电子束冷床熔炼钛及钛合金技术的发展现状[C]// 中国有色金属学会. 第十三届全国钛及钛合金学术交流会论文集. 洛阳: 2008: 111-114.
- QU Y H, LIU Y Q, ZHANG J X. Development of Electron Beam Cold-Bed Smelting of Titanium and Titanium Alloys in Ukraine [C]// The Nonferrous Metals Society of China. Proceedings of the 13th Conference on Titanium and Titanium Alloys. Luoyang: 2008: 111-114.
- [72] 王立新. 钛工业进展[J], 2000(4): 19-21.
- WANG L X. Titanium Industry Progress[J], 2000(4): 19-21.
- [73] 贾国斌, 尹中荣. 稀有金属材料与工程[J], 2012, 41(S2): 113-117.
- JIA G B, YIN Z R. Rare Metal Materials and Engineering[J], 2012, 41(S2): 113-117.
- [74] 杨冬梅. 钢铁钒钛[J], 2016, 37(04): 47.
- YANG D M. Iron Steel Vanadium Titanium[J], 2016, 37(04): 47.