

[文章编号] 1004-0609(2002)02-0217-04

镍基高温合金的真空感应熔炼脱氧^①

牛建平^{1, 2}, 孙晓峰¹, 金涛¹, 杨克努¹, 管恒荣¹, 胡壮麒¹

(1. 中国科学院金属研究所, 沈阳 110016; 2. 沈阳大学材料工程系, 沈阳 110044)

[摘要] 研究了在真空感应炉中使用 CaO 坩埚熔炼镍基高温合金的脱氧效果, 分析了加入 0.02% C 和 0.5% Al 对脱氧的影响, 初步进行了在 CaO 坩埚中脱氧反应的热力学计算。研究表明: 熔化期可以脱除大部分的氧; 采用 CaO 坩埚, 选择合适的熔炼工艺及 C 和 Al 加入量, 可使氧的含量降低到小于 0.000 6%。

[关键词] 镍基高温合金; 真空感应熔炼; CaO 坩埚; 脱氧

[中图分类号] TF 133⁺.2

[文献标识码] A

氧在高温合金中作为微量杂质元素存在, 其存在形式为固溶态及氧化物夹杂, 图 1 所示为镍基高温合金中的 Al_2O_3 夹杂。以固溶态存在的氧对高温合金的性能基本无影响, 而氧化物夹杂通常是疲劳裂纹的萌生地及扩展通道, 从而影响高温合金的蠕变和持久强度等性能^[1~4]。Jones^[5]的研究表明, 当氧含量下降到 0.005 0% 以下时, 高温合金的断裂寿命显著增加。镍基高温合金由于其自身的特点, 决定了其熔炼必须采用一些特殊的熔炼方法, 如真空感应熔炼(VIM)、电渣重熔(ESR)、真空蒸发沉积(VAR)、电子束冷室炉床重熔(EBCHM)法等, 其中以 VIM 法应用最为普遍。而在 VIM 法中采用 CaO 坩埚对铁及某些牌号的高温合金的超纯净熔炼已取得了明显的效果^[6, 7]。本文作者讨论了在 VIM 法中采用 CaO 坩埚超纯净熔炼镍基高温合金过程中氧的变化规律及加 C, Al 对脱氧的影响。

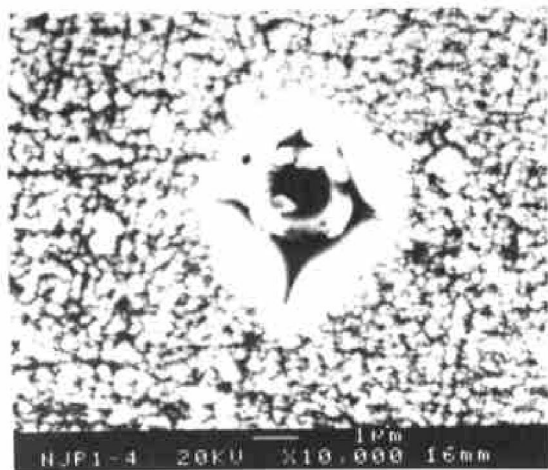


图 1 镍基高温合金中的 Al_2O_3 夹杂

Fig. 1 Al_2O_3 in Ni-base superalloy

1 实验

熔炼设备为 VIM-50/25 真空感应熔铸炉。合金成分为 Ni-6Cr-2Mo-6W-5Co (质量分数, %)。使用的 CaO 坩埚采用 CIP (Cold isostatic pressing) 工艺成型^[8], 其理化指标为 $w(\text{CaO}) > 85\%$, $w(\text{SiO}_2) < 1.5\%$, 体积密度 $\geq 2.7 \text{ g/cm}^3$, 气孔率 $< 15\%$, 耐火度 $> 1800^\circ\text{C}$ 。在 Ni, Cr, Mo, W 和 Co 合金原料中的含氧量分别为 0.008%, 0.013%, 0.038%, 0.001 2% 和 0.014% (质量分数)。

在熔炼过程中, 每隔一定时间, 将合金液注入金属模中取样。将试样切削加工成 $d4 \text{ mm} \times 40 \text{ mm}$ 棒材, 在丙酮中进行超声波清洗后, 用美国 LECO 公司生产的 TC-436 氧氮测定仪测定氧的含量, 在低氧量程(0.000 1% ~ 0.05%) 范围内, 精确度为 $\pm 0.000 1\%$, 灵敏度为 0.000 01%。用 W-Re 浸入式热电偶测定熔炼温度。

炉子漏气率经校正为 $1.4 \times 10^{-2} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3/\text{s}$, 冶炼时真空度保持在 0.1 Pa 左右。

2 结果及讨论

2.1 1500 °C 和 1600 °C 精炼时氧的变化

根据合金成分和每种炉料氧的含量, 可以计算出炉料的总氧含量为 0.008 8%。图 2 为在 1500 °C 和 1600 °C 采用 CaO 坩埚精炼时氧含量的变化情况。可以看到: 在 1500 °C 熔炼时, 从炉料开始熔化到升温至 1500 °C 的 25 min 内, 合金液体中的氧含

① [收稿日期] 2001-04-29; [修订日期] 2001-10-12

[作者简介] 牛建平(1962-), 男, 副教授, 博士研究生。

量从 0.008 8% 降低到 0.004 2%；在 1 600 °C 熔炼时，从炉料开始熔化到升温至 1 600 °C 的 35 min 内，合金液体氧含量从 0.008 8% 降低到 0.002 2%，说明熔化期可以脱除大部分的氧，熔化期时间较长有利于脱氧，其原因是熔化时间较长有利于 C 和 O 反应的充分进行。另外，1 500 °C 保温精炼时，氧含量随精炼时间的增加继续降低，当降低到 0.002% 左右的时候，继续增加精炼时间，氧含量不继续下降，说明碳脱氧反应和耐火材料供氧反应达到平衡，在 1 600 °C 保温精炼时，氧含量随精炼时间的增加，基本不发生变化，说明碳脱氧反应在熔化期内基本达到介稳平衡状态。碳氧反应中的碳来源于炉料和坩埚材料。从图 2 还可以看出，在 1 600 °C 保温精炼时，其最终的氧含量高于 1 500 °C 精炼时的氧含量，说明在较高温度下精炼，耐火材料向金属液中的供氧较多。

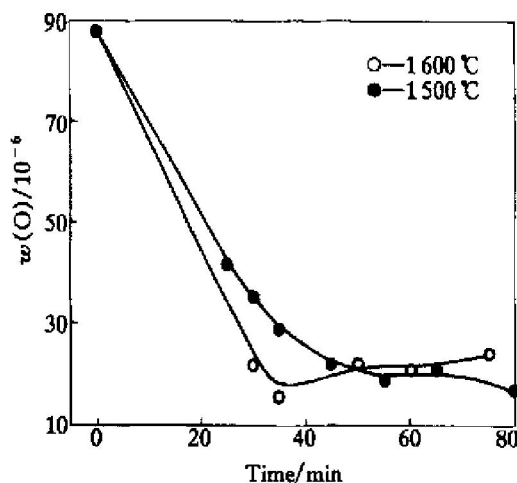


图 2 1 500 °C 和 1 600 °C 精炼时氧含量的变化情况

Fig. 2 Changes of oxygen content during refining at 1 500 °C and 1 600 °C

2.2 1 500 °C 精炼时加 C, Al 对脱氧的影响

因为碳脱氧为气态产物，不会遗留非金属夹杂，所以在活性元素(如 Ti, Al 等)加入之前用碳充分脱氧是十分必要的。图 3 所示为在 1 500 °C 加入 0.02% C 精炼时碳和氧含量的变化情况，图 4 为加 0.02% C 外，分别加入 0.5% Al 和 1% Al 在 1 500 °C 精炼时碳和氧含量的变化曲线。从图 3 可以看出，加入 0.02% C 后，在熔化期内氧含量从 0.008 8% 降低到 0.001 0%，脱除率可达 89%，可见加 C 促进了碳氧反应的进行。其后随精炼时间的增加，氧含量不断增加，但碳含量却不断降低。氧含量增加一是由于 CaO 坩埚吸收的水份在熔炼过程中分解，其中的氧进入金属液中；二是耐火材料向金属液中供氧。图 4 表明在炉料中加入 0.02% C 后，再加入

0.5% Al 可以使氧的含量进一步降低，加入 Al 5 min 后氧含量从 0.001 3% 降低到 0.000 6%，其后不继续降低。两次加 Al 时，第一次加入 0.5% Al 后经过 30 min 熔炼，氧含量从 0.001 3% 降低到 0.000 5%；第二次加入 0.5% Al 后，氧含量继续降低但降低的幅度越来越小。经过 60 min 的精炼，合金的氧含量降低到 0.000 4%。图 5 为一次加入 0.5% Al 后 Al 含量随时间的变化曲线。可以看出，铝含量的变化与氧的变化基本同步。

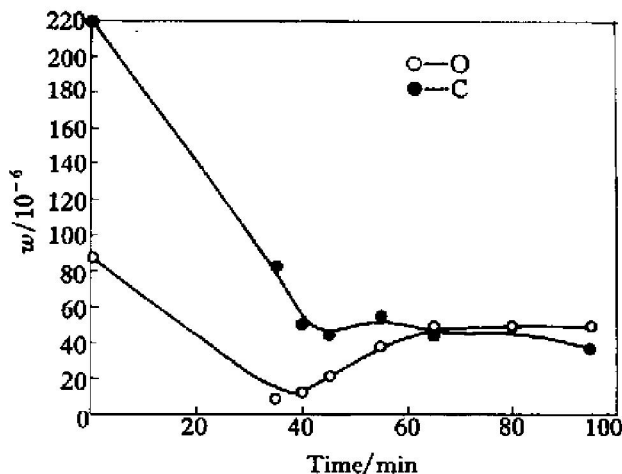


图 3 1 500 °C 加入 0.02% C 精炼时碳和氧含量的变化

Fig. 3 Changes of oxygen and carbon contents when adding 0.02% C at 1 500 °C

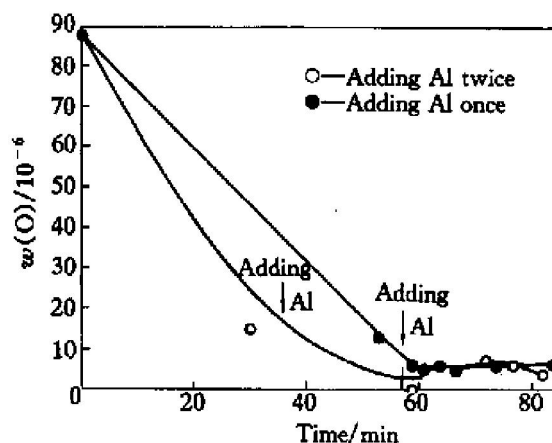


图 4 1 500 °C 加入 0.02% C 和 Al 精炼时氧含量的变化

Fig. 4 Changes of oxygen contents when adding 0.02% C and Al at 1 500 °C

2.3 脱氧反应的简单热力学计算

在真空中 C 和 O 反应可由下式表示：



式中 $[C]_{Ni}$ 为 Ni 熔体中溶解的碳， $[O]_{Ni}$ 为 Ni 熔体中溶解的氧。

式(1)的平衡常数表示为

$$K_1 = \frac{p(CO)}{f_C [C] f_O [O]} \quad (2)$$

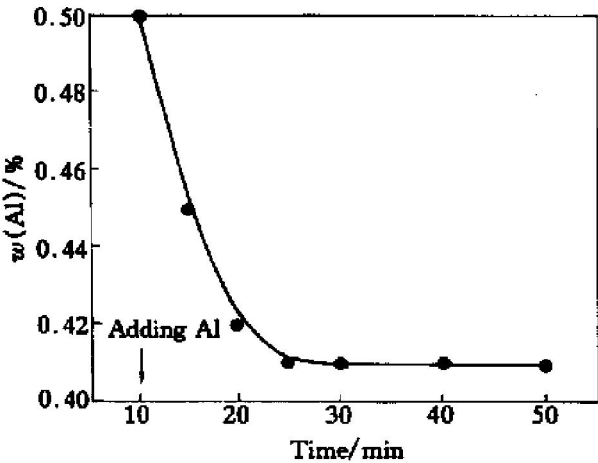


图 5 1 500 ℃加入 0.5% Al 精炼时 Al 含量的变化
Fig. 5 Changes of Al content under adding 0.5% Al at 1 500 ℃

式中 $p(\text{CO})$ 为 CO 的分压, f_{C} 和 f_{O} 分别为 C 和 O 的活度因子。

由于缺乏镍合金液中合金元素与碳的相互作用系数的数据, 所以选用铁液体中的相关数据, 近似计算出在 1 500 ℃和 1 600 ℃不同压力下 $[\text{C}]$ 与 $[\text{O}]$ 的平衡浓度关系如图 6 所示, 在图中也列出了真空感应熔炼结果。可见所有实验数据均位于 $p(\text{CO})$ 为 $1.013\,25 \times 10^3 \sim 1.013\,25 \times 10^2 \text{ Pa}$ 附近, 而实际冶炼的真空度为 0.1 Pa, 所以实验结果远未达到碳氧反应平衡时的浓度, 说明采用碳脱氧的反应主要受控于反应的动力学条件, 另外还有耐火材料的供氧反应。实验结果表明, 在低压下碳具有很强的脱氧能力, 一般可脱氧至 0.003%~0.010%。

碳氧反应达到相对平衡后, 加 Al 可以进一步

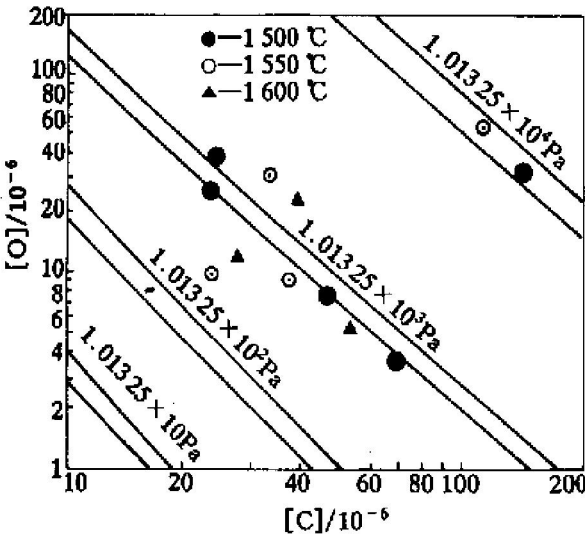


图 6 不同真空度下 $[\text{C}]$ 和 $[\text{O}]$ 平衡值及实验值
Fig. 6 Equilibrium concentrations of carbon and oxygen and experimental results under different vacuum levels

脱氧, 其反应如式 (3) 所示:

$$2[\text{Al}] + 3[\text{O}] = \text{Al}_2\text{O}_3 \tag{3}$$

反应 (3) 生成的 Al_2O_3 和 CaO 耐火材料通过反应形成低熔点的 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 渣:

$$\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{CaO} = 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \tag{4}$$

形成的渣吸附于坩埚壁上而去除。对 CaO 坩埚壁在使用前后取样进行 X 射线衍射分析, 结果见图 7。可以看到, 在 CaO 坩埚壁上存在脱氧后形成的 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 渣。

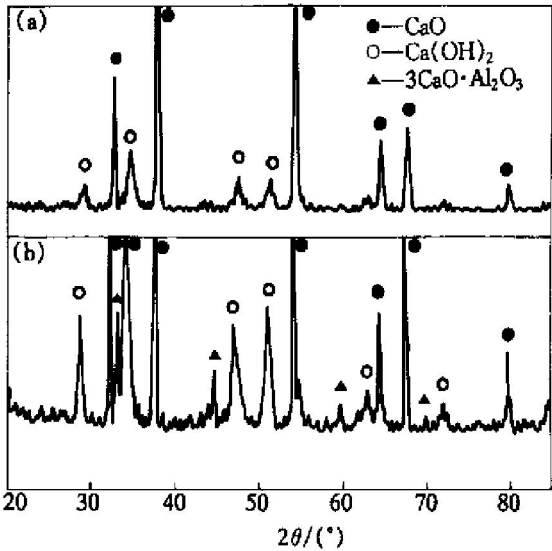


图 7 CaO 坩埚壁的 X 射线衍射分析
Fig. 7 XRD patterns of CaO crucible surface
(a) —Before use; (b) —After use

2.4 过滤对脱氧的影响

获得超纯净合金的最重要的辅助方法就是过滤, 并已在实践中获得良好的效果^[9, 10]。本实验中采用 Al_2O_3 和 CaO 过滤网分别进行了过滤试验, Al_2O_3 和 CaO 过滤网的孔隙度均为 $1.55/\text{cm}^2$ 。过滤效果见表 1。从表 1 可以看到, 过滤对于氧的脱除有明显的效果, 采用 Al_2O_3 和 CaO 过滤网, 其氧的过滤脱除率分别为 33% 和 50%。

表 1 Al_2O_3 和 CaO 过滤网的过滤效果

Filtration materials	Oxygen content(mass fraction, %)	
	Before filtration	After filtration
Al_2O_3	0.000 6	0.000 4
CaO	0.000 6	0.000 3

3 结论

1) 在 CaO 坩埚熔炼时较长熔化期利于脱氧, 当熔化期时间从 25 min 增加到 35 min 时, 其脱氧

率从 52% 增加到 75%。

2) 采用 CaO 坩埚精炼镍基高温合金时, 精炼温度采用 1 500 °C 较 1 600 °C 更有利于脱氧。

3) 加入 0. 02% C 有利于熔化期内氧的脱除, 当熔化期时间为 35 min 时, 氧的脱除率可达 89%。

4) 加 Al 可进一步脱氧, 加 Al 后合适的精炼时间为 25~ 30 min, 氧含量可降低至 < 0. 000 6%。

5) 采用 Al₂O₃ 和 CaO 过滤网, 可以分别过滤掉 33% 和 50% 的氧。

[REFERENCES]

- [1] 陈荣章. 单晶高温合金发展现状 [J]. 材料工程, 1995, 8: 3- 12.
CHEN Rong-zhang. Development status of single superalloys [J]. Journal of Materials Engineering, 1995, 8: 3- 12.
- [2] 刘奎, 张炳大, 张顺南, 等. 硫、氧对 M17F 高温合金组织和高温持久性能的影响 [J]. 金属学报, 1995, 3(Suppl): 370- 373.
LIU Kui, ZHANG Bing-da, ZHANG Shun-nan, et al. Effect of sulfur and oxygen on microstructure and high temperature rupture property of M17F superalloy [J]. Acta Metall Sinica, 1995, 3(Suppl): 370- 373.
- [3] 李守军, 罗威豹, 张红斌. GH132 合金在冶炼过程中的氮氧的变化规律 [J]. 金属学报, 1995, 3(Suppl): 175- 179.

LI Shou-jun, LUO Wei-bao, ZHANG Hong-bin. The variation rule of nitrogen and oxygen during melting alloy GH132 [J]. Acta Metall Sinica, 1995, 3(Suppl): 175- 179.

- [4] Halali M, West D R F, Mclean M. Primary and second melting of superalloys [A]. Kissinger R D. Superalloys 1996 [C]. Liege, Belgium, 1996. 457.
- [5] Jones W E. Deoxidation of Ni-base superalloys [J]. Vacuum metallurgy, 1957, 5: 189- 192.
- [6] Degawa T, Ototani T. Refining of high purity Ni-base superalloy using calcia refractory [J]. Tetsu to Hagane, 1987, 14: 1691- 1697.
- [7] 孙长杰, 邢纪萍. 氧化钙坩埚在高纯净化合金研究中的应用 [J]. 金属学报, 1998, 7: 731- 734.
SHUN Chang-jie, XING Ji-ping. Application of calcia crucible to melt high purity alloys [J]. Acta Metall Sinica, 1998, 7: 731- 734.
- [8] 刘彦海. 石灰质耐火材料的生产和应用 [J]. 耐火材料, 1998, 32(3): 149- 150.
LIU Yan-hai. Production and application of lime refractory [J]. Refractory, 1998, 32(3): 149- 150.
- [9] CHEN Fu-wang, HUANG Xue-bing, WANG Yong, et al. Investigation on foam ceramic filter to remove inclusions in revert superalloy [J]. Materials Letter, 1998, 34: 372- 376.
- [10] Bates P. The use of ceramic filters to remove inclusions [J]. Steel Times, 1995, 7: 268- 269.

Deoxidation during vacuum induction melting of Ni-base superalloy

NIU Jian-ping^{1, 2}, SUN Xiao-feng¹, JIN Tao¹, YANG Ke-nu¹, GUAN Heng-rong¹, HU Zhuang-qi¹

(1. Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China;

2. Department of Materials Engineering, Shenyang University, Shenyang 110044, China)

[Abstract] The deoxidation effect in vacuum induction melting of Ni-base superalloy by using CaO crucible was studied. The influence of adding 0. 02% C and 0. 5% Al on deoxidation was also analyzed. Thermodynamics calculation of the deoxidation reaction in CaO crucible was done. The results show that most oxygen can be removed in melting period. In CaO crucible, adopting proper melting technology and carbon and aluminium addition amounts, oxygen content could be reduced to below 0. 000 6%.

[Key words] Ni-base superalloy; vacuum induction melting; CaO crucible; deoxidation

(编辑 杨 兵)