

真空感应熔炼工艺对镍基高温合金 氧氮含量的影响

马秀萍, 周同金, 刘东方, 万旭杰, 孟宇, 张华夏

(北京航空材料研究院, 北京100095)

摘要: 研究了真空感应熔炼过程中不同熔化时间和精炼工艺对合金中氧和氮含量的影响。结果表明: 镍基高温合金中氧和氮含量随着合金中铬含量增加呈增加趋势; 熔化30 min时, 合金中氧和氮含量分别降低36%和14%。随着精炼时间的延长, 氮含量呈下降趋势, 氧含量在精炼前30 min呈降低趋势, 精炼40 min时氧含量反而增加。精炼过程中增加电磁搅拌后, 提高了脱除氧氮速率, 同时也提高了坩埚增氧速率。当精炼30 min时氧和氮脱除量比无电磁搅拌精炼工艺分别提高17%和22%; 精炼时间达到40 min时, 氮含量持续降低25%, 而氧含量比无电磁搅拌精炼工艺增加12%。

关键词: 真空感应熔炼; 熔化时间; 精炼工艺

镍基高温合金被广泛应用在航空发动机中热端部件。当高温合金中存在较高的氧和氮含量时, 将与合金元素形成氧化物和氮化物, 成为零件服役过程中的裂纹源。另外, 由于氮化物的存在, 在合金液凝固过程中将促进碳化物的粗化, 并在碳化物周围形成显微疏松, 降低合金性能, 零件质量下降^[1]。因此需要将镍基高温合金中氧和氮含量控制的越低越好。随着高推重比发动机的发展, 发动机材料使用温度越来越高, 对于氧氮含量的要求越来越高^[2]。真空感应熔炼由于具有良好的真空气氛有利于将熔炼的镍基高温合金中的氧、氮有效去除, 一般都采用真空感应熔炼生产镍基高温合金。牛建平等人研究了CaO坩埚熔炼镍基高温合金的脱氧脱氮工艺^[3-8], 结果显示, 通过提高真空度、精炼温度和精炼时间均能提高合金中氧氮脱除率。但是目前熔炼镍基高温合金使用最广泛的坩埚材料为MgO, 对于用MgO坩埚熔炼镍基高温合金时, 如何有效去除氧和氮含量的工艺研究较少, 因此有必要开展此方面的工艺研究。

1 试验方法

按照表1中合金成分, 在ZG-25 kg真空感应熔炼炉用相同工艺熔炼不同Cr含量的合金锭各一炉, 合金中Cr含量(质量分数)分别为4%、6%、8%、10%、12%、14%、16%、18%、20%、22%、24%、26%、33%, 其余主量元素保持不变, 浇注完成后从合金锭上部切取试样检测气体含量。

选择Cr含量为22%的合金作为试验合金, 采用容量为500 kg的IS65V8型真空感应炉熔炼4炉合金, 熔炼炉极限真空度为0.066 Pa, 精炼过程中真空度 ≤ 3 Pa, 熔炼坩埚采用电熔镁砂捣制并高温烧结而成。

为了研究不同熔化时间和精炼工艺对氧和氮含量的影响, 设计的试验方案见表2。在熔化阶段通过调节不同送电功率控制熔化速率, 1[#]和4[#]合金熔化时间为 t , 2[#]和3[#]试样熔化时间分别为 $t+15$ min和 $t+30$ min, 熔清后用Al₂O₃材质的浸入式取样器炉前取样。精炼过程采用两种精炼工艺, 1[#]合金采用常规连续高温精炼工艺, 4[#]试样在连续精炼工艺基础上增加了电磁搅拌工艺, 即每精炼10 min后增加一次5 min电磁搅

作者简介:

马秀萍(1983-), 女, 工程师, 主要从事真空感应熔炼方面的研究。E-mail: maxiuping19@163.com

中图分类号: TG243

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977(2019)07-0730-04

收稿日期:

2019-05-27 收到初稿,
2019-05-28 收到修订稿。

表1 不同Cr含量的试验合金成分
Table 1 Chemical composition of test alloy

C	Cr	Co	W	Al	Ti	Nb	Ta	Ni
0.095 ~ 0.135	4.0~33.0	18.5 ~ 19.50	1.80 ~ 2.20	1.50 ~ 1.90	3.20 ~ 3.60	0.80 ~ 0.90	1.20 ~ 1.30	余量

拌, 精炼0、10 min、20 min、30 min及40 min时分别取样, 并在浇注完成后从合金锭上部切取试样。

用Leco836氧氮分析仪检测试样氧氮含量, 所有试样尺寸均为 $\Phi 5 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ 。

2 试验结果与讨论

2.1 不同铬含量对合金中氧、氮含量的影响

图1为不同铬含量的镍基高温合金中氧、氮含量变化。从图1可以看出, 合金中氧、氮含量随着Cr含量增加而呈上升趋势, 当Cr含量为4%时, 氧和氮含量分别为 3×10^{-6} 和 4×10^{-6} , 当Cr含量增加到33%时, 氧和氮含量分别升高至 17×10^{-6} 和 42×10^{-6} 。随着合金中Cr含量升高, 合金中氧和氮含量显著升高, 但是氧含量增加幅度小于氮含量。分析其原因主要有两方面: 一方面原材料中的氮和氧主要来自于金属Cr。表3为镍基高温合金常用原材料中氧和氮含量, 从表3中可见, 金属Cr中氧和氮含量均明显高于其他原材料, 比其他镍、钴等原材料中高一个数量级, 因此合金中Cr含量越高, 原材料带入合金中氧、氮含量也越高。另一方面, 由于Cr与氮的亲合力较强, 可与氮形成氮化物, 显著增加氮在镍基高温合金液中的溶解度, 增加脱氮的难度。因此随着镍基高温合金中Cr含量增加, 氮含量也增加^[9-10]。

2.2 不同熔化时间对氧、氮含量的影响

根据合金成分和每种原材料中氧和氮含量, 计算出原材料中所带入氧和氮含量分别为0.031%和0.080%。在金属原材料熔化阶段采取不同送电功率控制熔化速率, 熔清后炉前取样检测的氧氮含量见图2。从图2中可以看出, 原材料中带入的氧和氮含量在熔化期间得到大幅度降低, 氧和氮的脱除率分别高达80%和30%。随着熔化时间的延长, 氧和氮含量继续呈降低趋势。熔化时间为 t 时, 氧和氮含量分别 22×10^{-6} 和 49×10^{-6} , 熔化时间延长15 min后, 氧和氮含量分别下降为 19×10^{-6} 和 44×10^{-6} , 熔化时间继续延长至30 min后, 氧和氮含量分别降低到 14×10^{-6} 和 42×10^{-6} 。

当炉料刚开始熔化在炉底形成熔池, 由于此时熔池较浅、比表面积大, 炉料中气体含量处于较高水平, CO气泡有利于从熔池中逸出, 因此有利于C-O反应快速进行。氧属于表面活性元素, 随着氧的脱除, 熔池中的氮随着氧脱除时生成的CO气泡逸出合金液, 因此在熔化阶段氧和氮脱除率较高。随着熔化时间的

表2 试验方案
Table 2 The test scheme

试样编号	熔化时间/min	精炼工艺
1 [#]	t	连续精炼40 min
2 [#]	$t+15$	连续精炼40 min
3 [#]	$t+30$	连续精炼40 min
4 [#]	t	精炼40 min, 每精炼10 min+电磁搅拌5 min

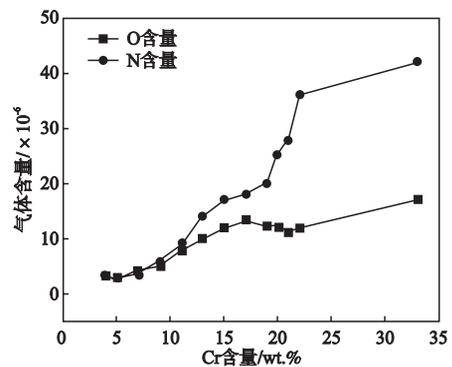


图1 合金中氧和氮含量随Cr含量的变化情况
Fig. 1 Changes of oxygen and nitrogen concentrations with Cr content in alloys

表3 主要原材料中氧氮含量
Table 3 Concentrations of oxygen and nitrogen in raw materials

项目	Cr	Ni	Co	W	Mo
O	0.05	0.0028	0.0023	0.002	0.002 3
N	0.03	0.0005	0.0005	0.001	0.000 7

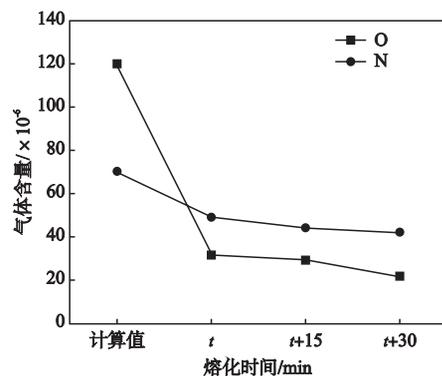


图2 不同熔化时间对合金中氧、氮含量的影响
Fig. 2 Concentrations of oxygen and nitrogen at different melting times

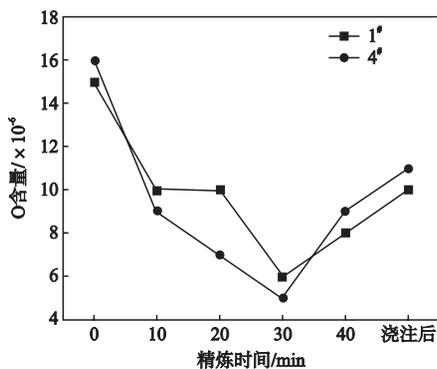
延长, 熔化速率越慢, 熔池变深的速率越慢, C-O反应进行时, 有利于CO气泡逸出的条件越充分, 随着熔化时间延长, 氧和氮含量降低幅度越大^[11]。因此在熔炼过程中, 应该适当延长熔化速率, 但是延长熔化速率又将导致熔炼效率下降, 熔化时间工艺的制定需要综合考虑脱氧量和生产效率而制定。

2.3 精炼工艺对氧氮含量的影响

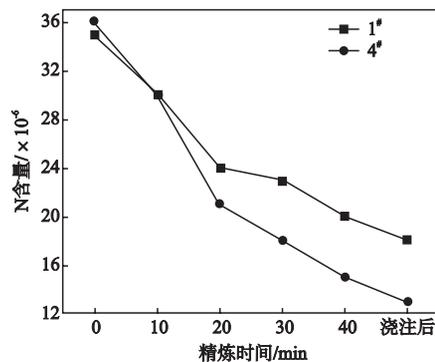
不同精炼工艺下合金中氧和氮含量变化趋势如图3, 图中, 1#合金采用常规连续高温精炼工艺, 4#试样在连续精炼工艺基础上增加了电磁搅拌工艺。从图3a可以看出, 精炼开始时, 1#和4#合金中氧含量分别为 15×10^{-6} 和 16×10^{-6} , 随着精炼时间延长, 在精炼时间前30 min内, 1#和4#合金中氧含量均呈降低趋势, 精炼30 min后, 1#和4#合金中氧含量分别下降至 6×10^{-6} 和 5×10^{-6} , 氧含量比精炼初期分别下降了56%和69%。当

精炼时间延长至40 min时, 氧含量却增加至 8×10^{-6} 和 9×10^{-6} , 与精炼30 min时合金中氧含量相比分别增加了33%和80%, 精炼过程中增加了电磁搅拌的4#合金在前30 min精炼过程中脱氧量高于1#合金, 而精炼时间达到40 min后, 4#合金中氧含量增加量远大于1#合金, 说明在精炼过程中增加电磁搅拌后提高了脱氧速率的同时, 也增加了坩埚增氧速率。

从图3b中看出, 随着精炼时间的延长, 两种精炼工艺的合金中氮含量均呈下降趋势。精炼初期, 1#和4#合金中N含量分别为 35×10^{-6} 和 36×10^{-6} , 随着精炼时间延长, N含量呈下降趋势, 精炼时间达到30 min时, N含量分别下降至 23×10^{-6} 和 18×10^{-6} , N的脱除量分别达到34%和50%; 精炼时间40 min时, N含量下降至 20×10^{-6} 和 15×10^{-6} , N的脱除量分别为43%和58%。精炼过程中增加电磁搅拌后, 提高了脱氮速率, 精炼40 min后, 合金中最终N含量从 20×10^{-6} 下降至 15×10^{-6} 。



(a) 氧含量



(b) 氮含量

图3 不同精炼工艺对合金中氧、氮含量的影响

Fig. 3 Concentration changes of oxygen and nitrogen under different refining processes

由于在熔化阶段已经脱去原材料中大部分的气体, 且真空度较高, 在精炼阶段使得C-O反应不断向生成CO的方向进行。随着合金液中氧含量不断降低, C-O反应脱氧速率逐渐减缓, 在精炼期, 精炼温度一般高达 $1550 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上, 在高温精炼过程中, 合金液中气体通过C-O反应再进行脱气, 同时高温高真空下, MgO坩埚分解形成Mg蒸气挥发, 坩埚向合金液中供氧, 当合金液中氧含量降低到炉衬供氧的最高理论氧含量时, 氧元素脱气速率小于坩埚供氧速率, 合金液中氧含量将出现增加趋势^[12-14]。氮元素的脱除主要是依靠真空脱气率, C-O反应造成的沸腾增加了合金液与真空态气相的接触面积, 可以增加脱气速率。同时电磁搅拌加速了CO气泡扩散并携带合金液中氮进入气相, 促进脱氮。因此在精炼过程中增加电磁搅拌后, 加速了氧

和氮脱除速率^[15]。两者综合作用使得脱氧和坩埚供氧速率的平衡点提前, 在合金中精炼40 min时, 供氧速率大于脱气速率, 因此4#试样中氧含量大于1#试样, 而氮含量低于1#试样。总之, 在真空感应熔炼高温合金时, 精炼工艺和时间应综合考虑脱氧和脱氮效果而制定。

3 结论

(1) 当合金中铬含量从4%增加到33%时, 氧和氮含量分别从 3×10^{-6} 和 4×10^{-6} 增加至 17×10^{-6} 和 42×10^{-6} 。

(2) 合金在熔化期间, 随着熔化时间的延长, 合金中氧和氮含量的脱除率增加; 熔化时间增加到30 min时, 氧和氮含量分别降低36%和14%。

(3) 随着精炼时间的延长, 氮含量一直呈下降趋势, 氧含量在前30 min呈降低趋势, 精炼40 min时氧含

量反而增加。精炼过程中增加电磁搅拌后,提高了脱除氧氮速率,同时也提高了坩埚增氧速率。当精炼30 min时,氧和氮脱除量分别提高17%和22%;当精炼时间达到40 min时,氮含量持续降低至 15×10^{-6} ,而氧含量高于无电磁搅拌精炼工艺。

参考文献:

- [1] 袁超, 郭建亭, 李谷松, 等. 铸造高温合金中氮的影响机理与控制 [J]. 中国有色金属学报, 2011, 21 (4): 733-746.
- [2] 张业欣, 王万林. 铸造高温合金与纯净化熔炼技术发展现状 [J]. 金属材料与冶金工程, 2015, 43 (4): 28-32.
- [3] 牛建平, 杨克努, 孙晓峰, 等. 采用CaO坩埚超纯净熔炼Ni基高温合金 [J]. 机械工程材料, 2001, 25 (5): 19-20.
- [4] 牛建平, 杨克努, 管恒荣, 等. 真空冶金现状及其应用前景 [J]. 真空, 2002 (6): 7-13.
- [5] 姚力强, 张彬, 张景海, 等. 真空感应熔炼低气体含量32CrMnSi2Ni6MoV的工艺研究 [J]. 钢铁研究, 2009, 37 (4): 45-47.
- [6] 于文馨, 牛建平. 镍基高温合金的真空感应熔炼脱氧和脱氮 [J]. 新技术新工艺, 2002 (3): 32-33.
- [7] 王国全, 韩笑, 王飞, 等. 镍基高温合金脱氧的研究 [J]. 真空, 2005, 42 (3): 40-42.
- [8] 牛建平, 孙晓峰, 金涛, 等. 镍基高温合金真空感应熔炼脱氧 [J]. 中国有色金属学报, 2002, 12 (2): 217-220.
- [9] 牛建平. 纯净钢及高温合金制备技术 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2009.
- [10] 郭建亭. 高温合金材料学 (中册)册制备工艺 [M]. 北京: 科学出版社, 2008.
- [11] 刘喜海, 徐成海, 刘险峰, 等. 真空冶炼 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2013.
- [12] 薛正良, 高俊波, 齐江华, 等. 真空感应熔炼过程炉衬材料向合金液供氧现象的研究 [J]. 特殊钢, 2005, 26 (1): 6-8.
- [13] 薛正良, 李正邦, 张家雯, 等. 真空感应熔炼碳脱氧研究 [J]. 钢铁, 2003, 38 (6): 12-14.
- [14] 高明, 马颖澈, 赵秀娟, 等. 真空感应熔炼中的碳脱氧 [J]. 材料研究学报, 2001, 15 (3): 275-278.
- [15] 史凤岭, 韩欢, 牛昌安, 等. 精炼时间对K424合金纯净度的影响 [J]. 铸造, 2015, 64 (1): 83-87.

Effect of Vacuum Induction Melting Process on Oxygen and Nitrogen Concentrations in Nickel-Based Superalloy

MA Xiu-ping, ZHOU Tong-jin, LIU Dong-fang, WAN Xu-jie, MENG Yu, ZHANG Hua-xia
(Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China)

Abstract:

The effects of different melting times and refining processes on the concentrations of oxygen and nitrogen in nickel-based superalloy were studied. The results show that the concentrations of oxygen and nitrogen in the superalloy increased with the content of chromium. When the melting time was prolonged to 30 min, the concentrations of oxygen and nitrogen in the alloy were decreased by 36% and 14%, respectively. With the extension of refining time, the concentrations of nitrogen and oxygen showed a downward trend in 30 min; however, the oxygen concentration increased after 40 min. After adding electromagnetic stirring in the refining process, the deoxidation and denitrogenation rates were increased, and the rate of oxygen increasing in crucible also increased. When the refining time was up to 30 min, the amount of oxygen and nitrogen removal was 17% and 22% higher than those of the non-electromagnetic stirring refining process, respectively. When the refining time was up to 40 min, the nitrogen concentration continued to decrease by 25%, while the oxygen concentration increased by 12% compared with the non-electromagnetic stirring refining process.

Key words:

vacuum induction melting; melting time; refining process