

高温合金中 微量元素的 作用与控制

徐志超 马培立 主编

冶金工业出版社

高温合金中 微量元素的作用与控制

徐志超 马培立 主编



内 容 提 要

本书系现代航空及动力工业中广泛应用的高温合金中微量元素的作用及控制论文集, 内容包括三个方面: 高温合金中微量元素的作用; 高温合金中微量元素的控制; 高温合金中微量元素的分析技术。

在高温合金中微量元素的作用方面, 不仅包括有益和有害微量元素对高温合金热加工性能、常温力学性能、复杂应力条件的力学性能、抗氧化及抗腐蚀性能、宏观及微观组织结构的影 响, 而且涉及微量元素分布和最佳含量上所获得的新成果, 并且从界面交互作用的微观机理上揭示了微量元素影响的本质。在高温合金中微量元素的控制方面, 提供了真空感应冶炼、真空自耗重熔、真空感应+真空自耗双联工艺、电渣重熔等冶炼工艺中微量元素控制的数学模型和经验公式, 指出了微量元素的控制因素、获得的最佳含量与冶炼过程中温度、压力、电制度、熔化速率、熔渣成分等具体工艺参数的相互关系, 既具有理论价值, 又能具体指导生产实践。同时也提供了利用现代分析仪器获得微量元素分析准确性的条件和经验。

本书可供工厂从事金属材料生产和研究的工程技术人员用来指导生产, 也可供高等学校有关专业师生及科研单位的科技人员参考。

高温合金中微量元素的作用与控制

徐志超 马培立 主编

*

冶金工业出版社出版

《北京北三环中路66号》

新华书店北京发行所发行

冶金工业出版社印刷厂印刷

*

787×1092 1/16 印张33 1/2 字数 791 千字

1987年12月第一版 1987年12月第一次印刷

印数00,001~1,910册

统一书号: 15062·4615 定价8.15元

前言

“高温合金中微量元素的作用及控制”这一理论研究和实际应用相结合的课题由冶金工业部于1979年下达。该课题由冶金工业部北京钢铁学院、钢铁研究总院、抚顺钢厂、长城钢厂、上海第五钢铁厂和中国科学院金属研究所承担。大冶钢厂、齐齐哈尔钢厂、上海钢铁研究所参加了课题的研究工作。在冶金部军工办、钢铁司、国家科委和中国金属学会的大力支持下，经过七年的共同努力，已经如期全面地完成了原订计划，并取得显著成绩。冶金工业部于1985年11月在苏州召开了“高温合金中微量元素的作用及其控制”课题的鉴定会。

国内有关专家的鉴定认为,这一研究成果取得了显著的经济效益及社会效益,并对我国高温合金的进一步发展和合金质量水平的提高起了积极作用,是工厂与科研院所、高等学校相结合,理论研究与生产实践相结合,材料研究与工艺研究相结合的成功实践。关于微量元素对合金在接近使用条件下的力学行为为影响的研究,填补了国内的技术空白,提出了控制镁含量的数学模型、经验公式和工艺参数,并在工业生产中得到了广泛地应用。在微量元素作用机理研究方面有所突破,达到国际先进水平。

在近七年的时间内，研究较多的是我国目前使用较广泛的高温合金，如GH220、GH698、GH169、GH33A、GH37、GH36、GH132、GH135、GH302、GH901、GH761等18个牌号的镍基和铁基高温合金。涉及的微量元素包括有益元素镁、锆、钙、硼、铈、钨、铅、钼、铌和有害元素铝、碲、锡、砷、磷、氮、氢、氧等16个元素。特别对镁在变形高温合金中的作用及控制进行了系统深入的研究。

这次鉴定会共收到学术论文、评述及译著97篇,其中5篇已在国际会议论文集中发表,另有15篇已在国内学术刊物上发表。编委会经过逐篇评审之后,除对文字内容及图表进行删节外,还对某些论文进行了合并,现选登其中的81篇。分为3个部分:微量元素的生理机理;微量元素的控制;微量元素的分析技术。

由于编者水平有限，经验不足，如有错误及不足之处，请予批评指正。

编委会

一九八六年六月

编辑委员会

主编 徐志超 马培立

副主编 胡尧和 甄宝林

编委 陈国良 杨锦炎 谢锡善

仲增嘏 傅 杰 王 迪

40114

序

《高温合金中微量元素的作用与控制》一书总结了近七年来我国在高温合金微量元素的应用和微合金化理论方面所取得的可喜成就。这些成就必将有力地推动高温合金的生产和研究工作，并在材料科学方面作出重要贡献。

在金属材料，尤其是在高温金属材料中，界面的结构、状态和特性往往是影响材料力学性能、工艺性能甚至理化性能的关键因素。对界面结构和状态的研究和控制自然应成为当前和今后材料和材料科学研究的一项重要任务。本书中所列研究结果表明，微量元素的合理利用确实是控制界面结构或状态的一条重要的有效途径。最新研究结果还表明，某些微量元素还可以在一定程度上通过界面交互作用影响合金的凝固过程，从而使铸造高温合金的组织 and 性能获得明显改善。

本书内容主要反映了冶金工业部北京钢铁学院、钢铁研究总院、抚顺钢厂、长城钢厂、上海第五钢厂以及中国科学院金属研究所的有关科研成果。大冶钢厂、齐齐哈尔钢厂和上海钢铁研究所也参加了这方面的课题研究并作出了成绩。

本书中收集的论文中有20篇已在国内外公开发表。

高温合金中微量元素的控制及其作用研究虽然已取得可喜成就，但还有许多工作要做，希望本书的出版能有助于这方面工作的进一步深入开展并使其不断取得新的成就。

高 良

一九八六年六月八日

目 录

一、综 述.....	1
高温合金中微量元素的作用与控制.....	3
二、高温合金中微量元素的作用机理.....	11
在高温长期暴露下微量元素镁对镍基与铁镍基高温合金的作用.....	13
GH220合金中微量元素镁的研究.....	24
镍-铬-钴基高温合金中微量元素镁分布规律的研究.....	33
镁对镍基高温合金蠕变性能的影响.....	40
镁在镍基高温合金中的分布及其对晶界状态的影响.....	47
镁在两种高温合金中的分布和形态.....	57
微量镁对于 γ' 相强化效应的研究.....	67
镁对镍基高温合金蠕变性能的影响.....	72
硅对GH220合金组织和性能的影响.....	85
镁在GH220合金中的作用.....	90
镁在GH220合金中作用的研究.....	94
微量元素镁对GH698合金蠕变、疲劳及其交互作用的影响.....	99
微量硼、钴在GH698合金中的作用.....	109
镁对GH33A及GH698合金热加工工艺性能的影响.....	117
微量元素镁、钴对GH698合金力学性能的影响.....	121
GH698合金中镁的分布及其对碳化物形态的影响.....	125
微量镁、钴对GH698合金力学性能的影响.....	134
镁、钴对GH698合金组织和性能的影响.....	142
用镁微合金化的GH169合金.....	147
微量镁、钙对GH169合金热轧棒材的影响.....	154
微量钙对GH169合金长时效后性能的影响.....	162
镁对GH169合金碳化物析出行为和性能的影响.....	166
GH33A合金性能改进的基础研究.....	170
微量元素镁、钴对GH710合金高温强度的影响.....	182
硼在低碳高钒铝镍基变形合金中的作用.....	187
微量镁、钴对镍基变形高温合金GH33A蠕变裂纹长大行为的影响.....	193
微量元素镁、钴对GH33A合金的有益作用.....	202
镁对GH33A合金周期持久和周期蠕变性能的影响.....	207
镁、钴对GH33A合金长时效后组织与性能的影响.....	216
镁、钴对GH33A合金蠕变特性影响的研究.....	222
含镁GH33A合金持久缺口敏感性的研究.....	229
在蠕变、疲劳及其交互作用下GH33A合金的力学行为.....	233

缺口对涡轮盘材料GH33A合金高温低周疲劳性能的影响	241
镁、锆对GH33A合金700°C蠕变, 低周疲劳以及蠕变-疲劳交互作用下裂纹扩展速率的影响	250
镁在GH33A合金中的作用与机理探讨	258
微量元素镁、锆对GH33合金中温性能的影响	267
微量元素镁对GH37合金高温塑性的影响	272
用镁微合金化改善GH37合金的工艺塑性和消除持久缺口敏感性	276
镁对GH37合金组织和性能的影响	279
三种材料打结的坍塌熔炼GH37合金的研究	284
高强度、无缺口敏感性的GH36A合金	287
铝镁对GH36合金强韧化的作用	295
微量铝、镁对GH36A合金在复杂应力条件下力学性能改进的研究	305
微量铝、镁元素对GH36合金抗氧化性能的影响	315
含微量镁的GH36合金长期应力时效后的组织稳定性	319
适量镁消除GH36合金缺口敏感的机理	323
铝、镁对GH36合金组织和性能的影响	330
氮对GH36合金性能的影响	333
铈铈含量及微量铝对GH132合金中温塑性的影响	341
钙对GH30合金组织和性能的影响	349
Cr20Ni80合金电极棒热裂原因的探讨	353
镁对镍基高温合金热加工性能的影响	359
加铝的镍基合金相的组成和析出规律	364
Fe-Ni-Cr基合金中硼化物相的作用	369
硼对15Cr-40Ni型合金组织和性能的影响	374
碳和硼对GH135合金力学性能和组织结构的影响	379
碳、硼、硅对GH761合金力学性能和组织的影响	387
硼与镍基合金中的疏松	397
碳对IN-738合金抗热腐蚀性性能的影响	404
硅对GH135合金力学性能和组织结构的影响	412
稀土元素对Fe-Ni-Cr基合金力学性能和化学性能的影响	420
稀土铜在一种钴基高温合金中的行为	426
微量元素对GH35合金力学性能的影响	431
三、高温合金中微量元素的控制	439
镍基高温合金真空电弧重熔过程中镁挥发的动力学	441
镍基高温合金真空感应熔炼过程中镁挥发动力学	448
GH220合金添加镁工艺的研究	454
真空感应炉熔炼GH698合金加镁工艺研究	458
GH33A合金加镁和锆的工艺研究	461
镍基高温合金电流重熔过程镁含量的控制	465

GH99合金电渣重熔过程镁含量的控制	473
GH36A合金电渣重熔过程中镁的控制	480
电渣重熔工艺参数对钢中镁含量的影响	487
电渣重熔GH36C渣系及工艺对合金含镁量的影响	492
采用电渣重熔过程输入功率递减工艺控制GH36C合金电渣锭镁含量的均匀 性问题	497
四、高温合金中微量元素的分析技术	499
镁在GH220合金中的分布	501
微量元素锆、镁在GH698合金相同的分配	505
GH698合金 γ' 相中的镁	509
GH33A合金中微量镁、锆的相分析	513
原子吸收光谱法测定高温合金中微量镁	516
原子吸收分光光度法测定高温合金中的镁	521

一、综 述

高温合金中微量元素的作用与控制

北京钢铁学院

冶金工业部钢铁研究总院

抚顺钢厂

高温合金的微合金化技术已成为高温合金生产与科研的重要组成部分。本文初步总结了国内有关高温合金中微量元素的作用与控制的主要研究成果,并提出了这方面进一步发展的几个主要方向。

一、高温合金中微量元素作用与机理的研究

为了改善合金的冶金质量与使用性能,各研究单位及工厂对GH220、GH698、GH169、GH99、GH33A、GH36、GH37、GH23、GH30、GH132、GH135、GH761、GH901以及K17、In738等高温合金材料,进行了微合金化的研究工作,现分别综述如下。

1. GH220合金

该合金是使用温度可达950°C的镍基合金。合金中加入适量镁,对950°C拉伸强度无明显影响,延伸率和断面收缩率可大幅度提高。940°C216MPa持久性能获得显著改善,断裂寿命提高近二倍,持久塑性也明显提高,与此对应,850°C蠕变的第Ⅱ阶段延长,第Ⅲ阶段推迟出现。不含镁的GH220合金,其持久性能及高拉塑性都达不到技术条件的要求。GH220合金的最佳镁含量范围约在0.004~0.008%之间。

镁在GH220合金中的行为可归纳如下:

- (1) 微量镁使晶界粗大粒状碳化物细化。镁含量过高则起不到细化碳化物的作用。
- (2) 镁与硫形成高熔点MgS,净化晶界,减小硫的有害作用。
- (3) 镁进入 γ' 相,使 γ' 相的长程有序度 S 值从0.86提高到0.92,反相畴界能从 186.19×10^{-3} 提高到 $212.93 \times 10^{-3} \text{J/m}^2$ 。镁含量过高则使 γ' 相的 S 值及反相畴界能降低。
- (4) 在铸态合金中,镁促进 $\gamma + \gamma'$ 共晶的形成,镁进入二次碳化物及 γ' 相之中,提高 γ' 相的溶解及析出温度约20°C左右,使 γ' 相更为稳定。
- (5) 镁作为表面活性元素偏聚于晶界。在长时效过程中,晶界镁偏聚更加严重,但偏聚层厚度变薄,说明镁的偏聚为平衡偏聚。
- (6) 长时效过程中晶界镁浓度不断提高,GH220合金在900°C左右镁的偏聚速度最快。由于晶界结构的不均匀性导致镁在晶界偏聚的不均匀分布。晶界的镁浓度与合金镁含量、时效条件有关,因而出现850°C长时效后合金最佳性能的镁含量向稍低方向移动的现象。

此外,还研究了硅对GH220合金组织和性能的影响。硅含量低于0.29%对合金组织和性能无明显影响,硅高于0.29%,将促使碳化物大量析出并使晶粒细化,高温拉伸及持久塑性明显提高。但合金的含硅量增多,会有 μ 相、Laves相析出,从而使持久寿命及室温冲击韧性下降,因而GH220合金中的硅含量宜控制在0.15%以下。

2. GH698合金

加入适量镁可有效地使碳化物分散和细化,且碳化物数量减少,从而大幅度提高合金的中温塑性及850~1000°C的热加工性能。由于碳化物数量减少,合金晶粒长大的敏感性增加了。合金中加入镁、铈使 γ' 相析出数量增多,可改善晶内与晶界 γ' 相的析出形态与分布。上述组织的改善有效地消除了合金的中温低塑性,750°C光滑与缺口持久性能也明显提高。合金性能的改善是由于在裂纹前端较无镁合金形成了较大的塑性区,因而有利于松弛应力集中,延长了裂纹扩展时间的结果。

微量镁明显提高了合金750°C蠕变断裂的塑性与寿命,提高含有蠕变分量的疲劳蠕变交互作用性能,这一有利影响取决于蠕变分量的大小。镁偏聚于合金的晶界,并随蠕变孔洞的形成不断偏聚于孔洞的表面而降低孔洞的表面能,降低孔洞的长大速率。镁在孔洞的偏析使硫的偏析受阻,降低了硫的不利影响。

合金中加入硼、铈对拉伸、持久及蠕变性能均带来有利影响。无硼、铈合金的持久、蠕变断口为典型的沿晶脆断,而含硼、铈合金的断口则有明显塑性切窝和变形条纹、呈沿晶和穿晶的混合型断裂特征。

3. GH169合金

研究表明合金中加入0.005~0.10%镁获得最佳效果,镁对室温拉伸性能无明显影响,但使650°C拉伸塑性及持久寿命和持久塑性均明显提高,对消除缺口持久敏感性作用显著。镁的加入不仅延长了该合金的蠕变第Ⅰ阶段,并使第Ⅱ阶段更为明显,同时断裂形态也发生了很大变化,裂纹由无镁合金的楔形变为含镁合金的洞形,因而断口形态也由无镁合金的沿晶脆性断裂转变为含镁合金的韧性混合断裂。

镁加入合金后偏聚于晶界,并在长达5000 h的长时效后,这种偏聚显著增加,这就使得镁的有益作用一直保持在长时使用中。镁除强化晶界外,还对 δ -Ni₃Nb相的析出产生影响,使其析出由晶界转向晶内,可改善晶内和晶界强度的配合。

在合金中加入微量钙将会强烈降低合金长时效后的蠕变性能,因此,在该合金中不宜采用钙或钙、镁复合微合金化的方法。

4. GH33A合金

加入0.003~0.015%镁和0.02~0.04%铈,合金可以获得最佳性能。镁、铈、铜等微量元素起到去除硫、氧、氮等有害杂质的作用,使沿晶界偏聚的硫化物、氧化物消失、晶界净化。同时,晶界碳化物球化。在时效过程中,镁、铈使 γ' 相的析出和长大速度降低,并使 η 相析出推迟,合金的组织稳定性提高。

有关镁、铈、铜等元素对合金力学性能的影响,进行了大量的研究工作,结论归纳如下:

(1) 合金的持久寿命和塑性分别提高1倍和3~6倍,无缺口敏感性,以加入Mg-La的效果最好。

(2) 在平面应力和应变条件下,镁、铈对700°C蠕变断裂的影响明显。合金中加入镁,最小蠕变速率和应力指数降低,蠕变激活能提高,延长蠕变第Ⅰ阶段,产生明显的蠕变第Ⅱ阶段。

(3) 合金经700、750°C长期时效后,镁、铈的有利影响依然存在,较之无镁、铈合金的持久寿命和塑性仍然分别高1.3倍和3倍。

(4) 微量元素的作用主要是强化晶界。在750°C不同应力条件下, 镁对合金的高温晶界滑移影响明显, 加镁合金的高温晶界滑移速度大于无镁合金。镁使合金蠕变断裂特征由沿晶脆性断裂改变为沿晶韧性断裂。

(5) 在复杂应力条件下, 由于镁主要强化晶界, 随蠕变分量的增强, 镁通过对蠕变损伤的改善而提高蠕变-疲劳交互作用的性能, 也减缓了裂纹扩展速率。

微量镁可以提高合金的周期蠕变性能, 但有利作用不如纯蠕变条件下明显。此外, 对GH33A合金分别进行了加入Mg、La、Mg+La、Mg+Ce、Mg+La+Ce等的研究。持久寿命提高近50%, δ 、 ψ 分别提高4倍和2倍以上, 无缺口敏感性。微量元素有利作用的发挥与合金的热处理工艺有关。

5. GH37合金

适量镁可改善合金的热加工塑性和中高温塑性, 其主要原因是晶界得到了强化。镁含量在0.0004~0.0023%之间, 随镁含量增多发生晶界 $M_{23}C_6$ 的聚集和数量增多, 并有 M_6C 析出。镁含量低于0.0020%, 合金有较长的持久寿命。

6. GH36A合金

加入适量铝、镁, 解决了长期以来存在的缺口敏感问题, 650°C持久 δ 可达15%。由原来的低塑性沿晶断裂为主过渡为以穿晶为主的混合断裂。650°C373MPa光滑持久寿命可达700h, 缺口持久寿命大于2500h, 比原型合金高1~2个数量级。最佳性能的铝、镁含量分别为0.30与0.003%。铝、镁是通过影响钒、铌的碳化物及 $M_{23}C_6$ 的析出特征而起强化作用。微量铝、镁使蠕变第Ⅰ阶段速率降低, 延迟产生蠕变裂纹, 充分发展了蠕变第Ⅱ阶段, 导致长寿命高塑性断裂, 并改善了光滑和缺口试样的蠕变-疲劳交互作用性能。

微量铝、镁改善GH36合金的高温抗氧化性能, 改变了合金的抗氧化机制, 同时改善了合金的耐腐蚀性能。

7. 其他合金

试验表明, 镁可以改善GH99合金的性能, 提高GH710合金的高温性能及GH23合金的热加工性能。钙可改善GH30合金的组织与性能, 但过量钙使GH30合金的热加工性能和成材率降低。

8. 碳和硼对高温合金性能的影响

(1) 碳、硼对35Ni-15Cr型铁基合金持久性能的影响最为明显。碳和硼的原子偏聚于晶界, 其含碳量波动万分之一和硼含量波动十万分之一就可使持久寿命发生成倍变化。这种高温强化作用, 碳需要超过在合金中的溶解度才有效, 形成一定数量的碳化物起强化作用。而硼含量达到或稍许超过其溶解度就显示不出最长的持久寿命, 产生强化作用的不是硼化物, 而是硼原子在晶界的富集。

(2) 硼以固溶及二次硼化物状态存在, 可提高Fe-42Ni-12Cr-4W-1.5Mo-4.5Ti-2Al合金的持久性能。而一次硼化物无此作用, 数量多反而引起持久性能下降。

(3) 在40Ni-15Cr铁基合金中, 随硼含量增多, 晶粒细化, 合金具有良好的热加工性能, 且提高了高温拉伸塑性。由室温 σ_K 值的变化可知, 高硼合金经长时间时效后的下降幅度较小。 M_3B_2 在晶界和晶内析出, 抑制了 μ 相析出。

(4) GH761合金中碳对晶界的强化作用远小于硼, 碳含量为0.01~0.04%时持久寿命处于最高水平, 且不出现缺口敏感性。硼含量增多, 合金的持久寿命大幅度提高,

0.007%硼达到峰值。硼强烈抑制晶界 η 相生成。硼含量在0.004%以下,以固溶状态和 M_3B_2 形式存在于合金之中,二者均对提高晶界强度有利。但硼含量过高,不仅使夹杂物数量增多,且晶界硼化物为层状,使持久强度降低。

硅含量小于0.4%时,对合金性能影响不大,再多则合金性能下降。硅对TCP相的生成有较强的促进作用。

(5) GH901合金的碳含量在0.035~0.06%时,持久性能达到最高值,高于或低于此范围则持久性能变差。硼含量在0.010%时,持久寿命达到最高值。

(6) 在镍基合金中,B含量提高到0.1~0.2%时,凝固区间虽然增宽,但疏松倾向反而大大减小。硼在 γ 固溶体中的溶解度很小,凝固时富集于凝固固溶体前沿的液体中。高硼合金凝固时,凝固固溶体周围包了一层极高硼含量的低熔点液体,形成网状的补缩通道,从而扩大了可补缩的温度区间,减少了不能补缩的剩余液体量和温度区间。因此,这种合金不仅疏松少,而且工艺宽容度大。

(7) 随着In738合金中碳含量升高,抗蚀性将得到明显改善,效果以800°C附近最为突出。高碳合金的氧化层中铬、钛、铝等抗高温腐蚀元素含量明显低于低碳合金。碳能够阻碍碱性熔融,并促进富铬的氧化膜形成。

9. 钨、铈、钇、铪对高温合金组织与性能的影响

(1) 22Ni-22Cr-14W-Co基合金中,钨在高温淬火过程中优先偏聚于晶界,从而影响了碳、铬、钨等元素的偏聚行为,使碳化物的析出发生变化。钨含量的提高,减缓了碳化物的析出速率,达到0.02%La时明显改善合金的高温塑性。

(2) 钨、铈、钇及混合稀土对Fe-Ni-Cr基合金的拉伸强度和塑性影响很小,使900°C持久寿命提高50~100%、并明显改善750~1050°C的抗氧化性能。

(3) 铪的加入是改善合金的中温性能的有效途径之一。铪大量进入 γ' 相,提高 γ' 相固溶温度约40°C,铪使 MC_6 、 M_3B_2 的形态从“草书体”状或骨架状向块状或条状转变。铪降低了固液相线,扩大两相区温度约10°C。

10. 微量有害杂质元素的影响

(1) 在K17合金中,砷对性能的有害影响最严重,微量砷就会使性能全面下降很多。铅的影响也很严重,但对 σ_b 的有害影响小于砷、锡的有害作用。砷的有害作用主要表现在影响合金的持久性能。

(2) GH132合金铸锭中的氢含量不同,但试棒的氢含量降至同一水平时,合金的塑性相近。铅含量大于2ppm时,急剧恶化合金的中温塑性,导致中温低塑性产生。

(3) GH135合金的硅含量超过0.7%时,室温 a_k 及抗张强度明显下降。试验温度提高到650°C时,硅的不利影响减弱。随硅含量增多,合金长时效后的塑性直线降低。硅促进 σ 、Laves、C相的形成。

二、高温合金中微量镁的控制

实践表明,镍基高温合金中的镁含量有一个最佳成分范围。在此范围内,合金具有最好的综合性能。例如,双真空工艺熔炼的GH220合金,当镁含量为0.005~0.008%时,综合性能最好。冶炼工艺路线对合金最佳镁含量有影响,电渣重熔锭的最佳镁含量低一些,如用非真空感应炉熔炼的GH36A合金最佳镁含量为0.007%,而非真空感应炉—电渣重熔

的GH36A合金最佳镁含量为0.003%。因而,把高温合金中的镁含量准确控制在最佳成分范围是重要的。

由于高温合金多采用双真空工艺、真空感应—电渣重熔及大气熔炼—电渣重熔生产,所以对真空感应熔炼、真空电弧重熔及电渣重熔高温合金过程中镁的控制做了深入细致的研究,综述如下:

1. 镍基高温合金在真空感应熔炼过程中镁的控制

在真空感应熔炼过程中,蒸汽压很高的镁挥发很快。要准确控制熔炼金属中的镁含量,必须准确控制熔炼及浇注过程中镁的挥发速度。为此在50kg及3000lb真空感应炉上研究了GH220合金熔炼过程镁的挥发动力学。试验表明,镁的挥发受液相边界层中镁扩散及界面镁挥发反应混合控制。据此,导出镁挥发的动力学公式:

$$[Mg]_s = [Mg]_0 \exp\left(-K_{23} \frac{A}{V} \tau\right)$$

并进一步总结出可用于生产的经验公式:

$$[Mg] = A(B-T)P_{Ar}Mg$$

对于GH698合金,在Is700V11型3吨真空感应炉研究了镁的收得量与充氩压力、钢液温度、加镁后保持时间的关系,确定了如下最佳工艺参数:加镁时充氩压力为20000~25000Pa;钢液温度为1460~1470°C;加镁后保持时间为11~12min。

对于GH33A合金,在1t真空感应炉上研究了镁回收量与充氩压力 P_{Ar} 、保持时间 τ 、钢液温度 T 和镁浓度 c_{Mg} 的关系,得到如下经验公式:

$$[Mg]_{10} = 880P_{Ar} - 0.167\tau - 0.1505T - 1.35c_{Mg} - 0.265$$

镁的收得率可稳定在70%左右。

2. 镍基高温合金在真空电弧重熔过程中镁的控制

真空电弧重熔过程中镁的控制实际上就是镁挥发速度的控制。为了确定镁的挥发速度,首先要确定真空电弧重熔过程中镁的主要挥发部位。GH220合金的研究结果表明,镁的挥发主要发生于电极端部熔滴形成阶段,流经电极端的金属液不能全部暴露于真空中,镁挥发过程受控于镁原子由原始电极区向金属液层一气相界面迁移的速度。根据动力学研究结果,得到镁挥发的动力学公式为

$$[Mg]_1 = [Mg]_0 \exp(-K_{12} A^{1/2} W^{-1})$$

由此可知,通过控制电极镁含量 $[Mg]_0$ 及熔化速率 W (相应的功率),可实现最佳镁控制。

对于GH33A合金,采用二次真空电弧重熔,根据30炉一次真空电弧重熔及18炉二次真空电弧重熔的生产统计结果,在此生产条件下,镁的收得率分别稳定在10%和25%左右。

3. 电渣重熔过程中镁的控制

1) 镍基高温合金电渣重熔过程中镁的控制

镁是易氧化和易挥发的元素,电渣重熔过程中镁的控制比较困难。国内曾研究过镍基高温合金电渣重熔过程中 $CaF_2-MgO-Al_2O_3-CaO-TiO_2$ 渣系成分,电极中铝含量,渣池温度及气相压力等因素对合金锭中镁含量 $[Mg]$ 的影响,发现 $[Mg]$ 分别随 N_{MgO} 、 N_{CaO} 、 $[Al]_0$ 、 T 及 p 的增高而增加,随 $N_{Al_2O_3}$ 的增高而减小,建立了电渣过程控制 $[Mg]$

的关系式:

$$[Mg] = 0.88 N_{MgO}^{(4.114 - 1.851 N_{CaO} + 1.07712 N_{Al_2O_3}) N_{Al_2O_3}^{1.252}} [Al]_0^{0.841} p^{0.322} e^{(20.845 - 6049/T)} \%$$

根据上式对GH220、GH49、GH37、GH44、GH99等合金预测电渣重熔锭中镁含量与实测值比较,误差小于5ppm,故此控镁关系式可为镍基高温合金电渣重熔生产上用来调整熔渣成分等因素,为获得电渣锭中最佳镁含量范围提供依据。

GH99合金除发现钢中镁含量随渣中 Al_2O_3 的降低、 MgO 与 CaO 的增高而增高外,还发现提高电压、降低电流和适当增多渣量可提高钢中镁含量。值得指出的是,用不含镁的电极(含镁量小于0.001%)和含镁较高的电极在相同配比的 $CaF_2-Al_2O_3-MgO-CaO$ 渣系下重熔时,两个电渣锭的镁含量基本相同。据此提出了在冶炼电极时完全可以不加镁的设想。此外,研究了工艺因素对GH99合金锭高度方向及径向镁分布的影响,发现为保证镁均匀分布,渣系起始 MgO 及 Al_2O_3 含量不宜过高,补缩填充时间不宜过长。

2) 铁基高温合金电渣重熔过程中镁的控制

此项研究属于开拓性工作。国内曾研究过自耗电极中铝及镁含量、 $CaF_2-Al_2O_3-CaO-MgO$ 渣系中 MgO 含量(保持 CaO/MgO 为常数)、碱度、熔炼气氛对铁基GH36合金电渣重熔过程中镁变化的影响。

在试验条件下, Mn 、 Si 、 Al 、 Mg 同时烧损,重熔锭含镁量受大气中氧化反应(通过电极表面及变价氧化物作用)制约,自耗电极中的铝通过还原渣中 MgO 反应可起保镁作用。热力学计算及试验结果表明,不能单靠GH36合金中的锰与硅使重熔锭中镁含量高于0.0020%,也不能靠合金元素与渣中 CaF_2 反应可能生成的钙来还原镁。为使 $[Mg]_e \geq 0.0020\%$,应使 $[Al]_e \geq 0.10\%$ 。

$[Mg]_e$ 随 (MgO) 的提高而提高,随渣碱度降低而降低,在相同 MgO 含量条件下,当碱度为2.93时, Mg 的收得率为22.5%,当碱度为4.21时,镁的收得率为56%。试验选择了 $CaF_2-MgO-11CaO \cdot 7Al_2O_3 \cdot CaF_2$ 的共晶成分渣系,熔点为1290°C,此渣系可改善重熔后钢锭表面质量。

研究 $[Mg]_e$ 对 $[Mg]_i$ 的影响。在试验条件下,用 MgO 为15%渣系重熔, $[Mg]_e$ 在0.0035~0.0100%范围内对 $[Mg]_i$ 无影响;用 MgO 为18%和21%渣系重熔, $[Mg]_e$ 随 $[Mg]_i$ 的增加而增加。所有渣系成分条件下,用不含镁的自耗电极重熔比用含镁的自耗电极重熔 $[Mg]_e$ 低($[Al]_e$ 相同)。为此,当采用熔渣进镁操作时,为保证镁的最佳控制,应注意选择渣系。

氩气保护有助于抑制大气的氧化作用,从而提高镁的回收率。氩气保护对铁基高温合金电渣重熔过程控制镁,特别对熔渣进镁操作是必要的。重熔过程输入功率递减工艺可提高重熔镁含量的均匀性。

三、高温合金微合金化技术的发展方向

1. 扩大研究范围

微量元素(例如镁)可改变合金中碳化物、氮化物的析出数量、类型、尺寸及分布。所以研究微量元素对铸造合金及某些对碳化物或氮化物偏析敏感的合金(包括合金钢)的作用具有重要意义。微量元素对于提高铸造合金的冲击性能、减小某些合金的点状偏析及碳化物不均匀性,会起到良好作用。