

难熔金属文集

(第一分册)

难熔金属文集编辑组编

上海科学技术情报研究所

难熔金属文集

(第一分册)

难熔金属文集编辑组编

*

上海科学技术情报研究所出版

新华书店上海发行所发行

上海商务印刷厂印刷

*

开本: 787×1092 1/16 印张: 11.75 字数: 297,000

1976年9月第1版 1976年9月第1次印刷

印数: 1—4,700

代号: 151634·296 定价: 1.45 元

(限国内发行)

前 言

“难熔金属文集”是在全国人民贯彻执行党的基本路线,坚持以阶级斗争为纲,深入学习无产阶级专政理论的大好形势下,受“第一届难熔金属学术交流会”的委托编辑出版的。

难熔金属及其合金具有高熔点、高强度及良好的热导性和抗腐蚀性能等特点,是一种较好的高温结构材料,正在广泛地应用于原子能、宇航、电子、机械、化工、纺织和医疗器械等方面。特别是无产阶级文化大革命以来,我国难熔金属材料得到迅速发展。在此基础上1974年10月于长沙召开了“第一届难熔金属学术交流会”,会上提出一百多篇报告。本文集选登了会议推荐的有关钨、钼、钽、铌金属及其合金的熔炼、加工、焊接、涂层、应用等方面的生产、科研报告。它反映了我国冶金战线广大工人、干部和技术人员,遵照毛主席“**备战、备荒、为人民**”的伟大教导,独立自主、自力更生、艰苦奋斗、奋发图强,发展我国难熔金属材料取得的丰硕成果。

为促进科学技术交流,会议责成宝鸡有色金属研究所、沈阳金属研究所、钢铁研究院、沈阳有色金属加工厂、抚顺钢厂、中南矿冶学院,有色金属研究院,上海钢铁研究所等单位组成“难熔金属文集”编辑小组。经编辑小组审定编排后分三册出版。第一分册介绍难熔金属及其合金的熔炼(包括粉末冶金工艺)、合金与组织性能、防护涂层及焊接。第二分册介绍难熔金属的加工工艺及应用。第三分册介绍近几年来国外难熔金属的研究概况,包括合金的强化、脆性、氧化、防护和应用等方面的情况。

由于我们水平有限,在审定、编排工作中难免有缺点错误,希望批评指正。

难熔金属文集编辑组

1976年1月

目 录

一、熔炼和粉末冶金	1
电子束熔炼 Nb752 合金的研究	1
电子束熔炼 铌-钨-钼合金中熔池表面温度的测定及合金元素的挥发 与杂质脱除过程的研究	14
真空感应烧结 钼板坯	36
TZM 钼合金研制	40
钼、铌的电子束熔炼与加工	48
大规格钼、铌板坯的垂熔烧结及其轧制	59
钨的真空自耗电弧熔炼	66
二、合金与组织性能	72
钨板轧制过程中破裂形成的探讨	72
热处理对 Mo-0.5Ti 合金薄板力学性能的影响	80
Mo-0.5Ti 合金薄板的弯曲塑性	85
钼及钼合金的再结晶	90
D43 铌合金组织结构及性能的研究	97
新型钼合金的研究	108
三、防护涂层及焊接	116
Mo-0.5Ti 合金大面积薄板抗氧化防护层的研究	116
二硅化钼涂层材料的粉化研究	125
高温短时使用的铌合金防护涂层 Si-Ti-Cr 共渗涂层	130
D43 铌合金硅化物涂层	141
铌合金抗氧化保护层	146
钨与石墨的高温钎接研究	156
渗硅钼合金薄板扩散点焊	163
Nb752 合金真空充气脉冲氩弧焊	171
电子束焊接 Nb752 合金的机械性能	177
Ta-10W 合金的电子束焊接性能研究	181

电子束熔炼Nb752合金的研究

冶金部金属研究所

【摘要】本文介绍了有关 Nb752 合金的电子束熔炼工艺和熔炼参数,并对熔炼该合金的提纯效果、合金成分变化、铸锭成分的波动、熔炼参数和原料成分的选择等问题,进行了研究和讨论。

Nb752 合金(Nb-10W-2.5Zr)高温时有较高的强度,室温下有良好的塑性、加工性和焊接性能。该合金的塑性在很大程度上取决于合金中气体和杂质的含量,而且合金组分 Nb、W、Zr 在高温下均易氧化和吸气,因此,须采用更有效的熔炼方法。电子束熔炼具有许多特点,如能够有效的去除杂质,提纯效果高,因此我们采用了在高真空中二次电子轰击的方法。

几年来通过科研、生产和使用三结合形式的群众运动,以粉末冶金铌合金条为原料,在真空中经过两次电子束熔炼,成功地炼出了直径为 130 毫米,长 1.3 米,重达 150 公斤的 Nb752 合金铸锭,并以此为坯料加工出厚为 0.5 毫米、宽 600 毫米、长达 1000~1500 毫米的薄板产品。

一、熔 炼 准 备

实验用原料为经过粉末冶金烧结的 Nb752 合金条,其尺寸为 15×17×350 毫米和 17×17×480 毫米。合金条成分选用高锆和低锆两种,见表 1。

电极的准备比较简单,由于采用水平横进料,只需把数根铌合金条交叉搭配起来,用直径 1 毫米的铅丝或较粗的纯铌丝捆牢绑直即可。在电极末端装上一个辅助夹具,可使残余料长度减少到 100 毫米左右。

电子束熔炼采用连续铸锭,熔炼之前在引锭杆上端装上一个与坩埚尺寸相适应的,长约 50 毫米左右的垫片(又称底垫),垫片材料应与熔炼合金材料相同或相近。

二、熔 炼 实 验

Nb752 合金是在 $5 \times 10^{-4} \sim 5 \times 10^{-5}$ 毫

表 1 Nb752 合金条分析数据

合金条 类 别	原 料 批 号	分析数据: %(重量)					
		W	Zr	C	N ₁	O ₂	H ₃
高 锆 铌 合金条		订 货 要 求					
	Π752-2	8.90	6.66	0.047	0.069	0.25	13
	Π752-3	8.96	6.91	0.034	0.071	0.36	
	Π752-5	8.88	6.83	0.024	0.061	0.37	
	Π752-11	8.74	6.85	0.019	0.044	0.18	
	Π752-12	8.82	6.73	0.014	0.032	0.20	
	Π752-15	9.09	6.93	0.070	0.034	0.25	9
	Π752-16	8.97	6.63	0.028	0.030	0.50	
	Π752-30	9.17	6.53	0.039	0.055	0.31	
	71-03	9.86	6.56	0.062	0.051	30	11
71-05	9.25	6.60	0.070	0.052	—	11	
低 锆 铌 合金条	Π72-12	9.24	5.27	0.060	0.030	0.20	9
	Π72-15	9.42	5.05	0.051	0.031	0.20	6
	73-2	9.45	5.15	0.045	0.029	0.15	5

* H 含量为: c. c./100 g 表示

米汞柱真空下,分别在 150 瓩和 200 瓩的电子束炉内二次熔炼。电子束炉如图 1 所示。炉子上方垂直安装一支多室式远聚焦电子

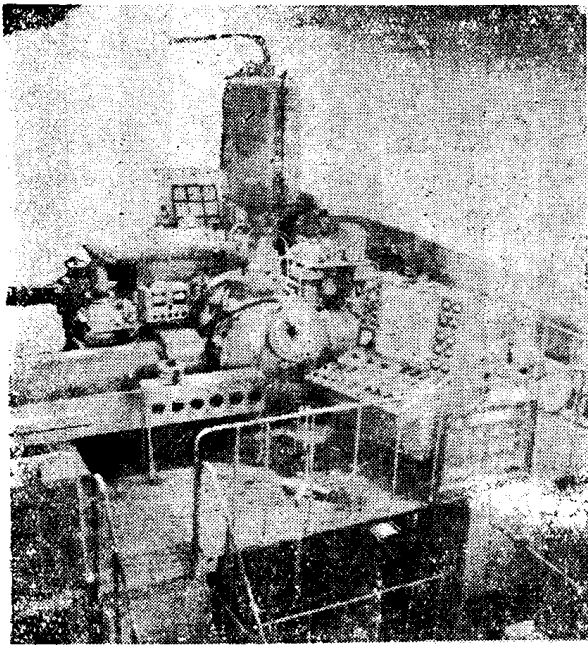


图1 150 瓩电子束熔炼炉

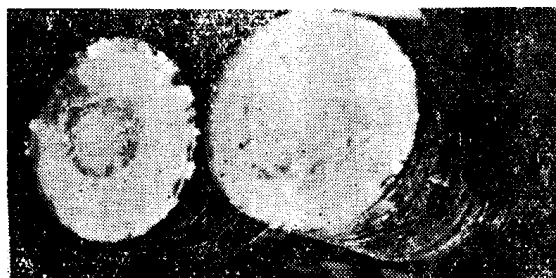
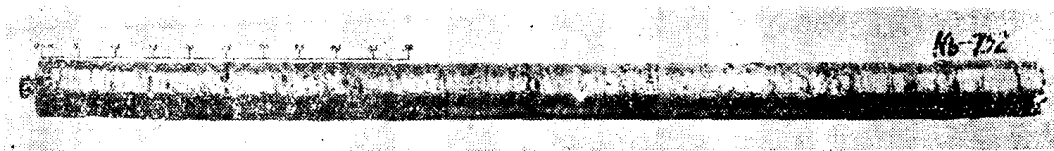
枪, 两侧水平横进料, 电极最长为 2.4 米, 铸锭最长 1.5 米。一次初熔电极断面为 35×55 毫米 (6 根铌合金条) 或 35×35 毫米 (4 根铌合金条), 炼成直径 80 毫米的铸锭; 然后将此

锭作为电极, 再重熔成直径 130 毫米的成品锭。熔化功率和比电能是根据原料的纯度、合金组元含量、成品纯度的要求和收得率综合确定的。如高铌合金条, 一次初熔成 $\phi 80$ 毫米铸锭时, 其熔化功率 130 瓩, 比电能为 11; 低铌合金条, 熔化功率为 120 瓩, 比电能为 8; 二次重熔功率为 190~200 瓩, 比电能 13~16, 炼出直径 130 毫米的合格铸锭, 如图 2 所示。

电子束熔炼过程一般可分为三个阶段: 升压、熔炼和保温封顶。

升压阶段是将电子枪功率由低逐渐升到熔炼所需值, 随着功率的增加 (电压的升高), 要相应的调节电子束的聚焦和偏转, 使电子枪保持正常工作并转入熔炼。

熔炼阶段是将电极熔化并铸成锭子。熔炼时当电极的端头伸进坩埚上方电子轰击区时, 因受到高速电子的轰击而熔化, 熔液一滴一滴地从电极端头落入坩埚内, 随着电极的连续熔化, 坩埚内熔池液面逐渐上升, 此时用



上图: 一次初熔的 $\phi 80$ 毫米铸锭

中图: 二次重熔的 $\phi 130$ 毫米铸锭

下图: $\phi 80$ 毫米和 $\phi 130$ 毫米铸锭的顶部

图2 电子束熔炼的 Nb752 合金锭

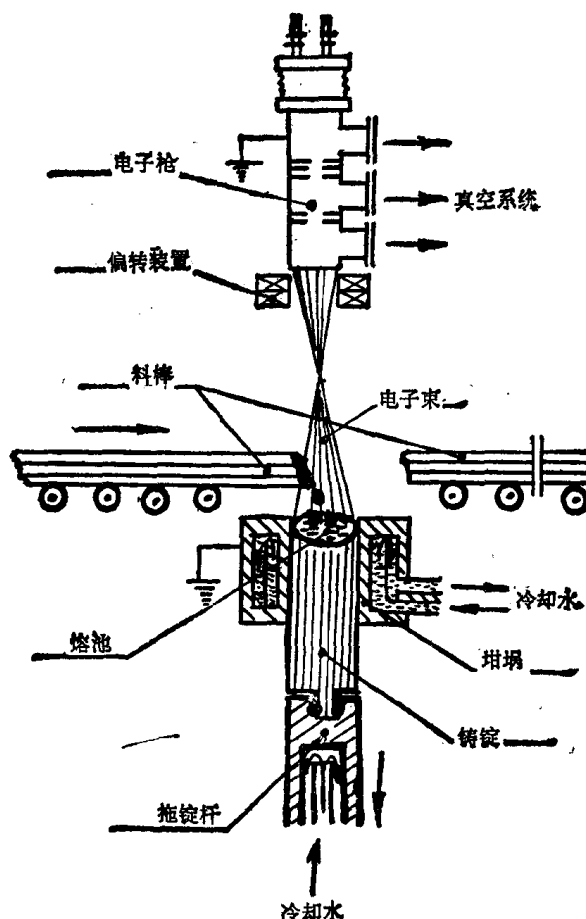


图3 电子束熔炼示意图

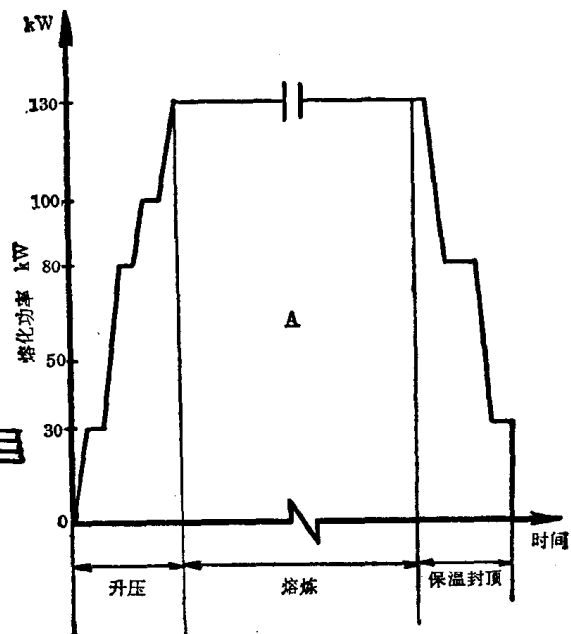
拖锭杆拖锭，使液面保持于一定的位置。图3为电子束熔炼示意图。

在一侧电极快熔完时，把另一侧电极送到坩埚附近，借助熔池的热辐射预热电极，当一侧熔完后，紧接着熔化另一侧。

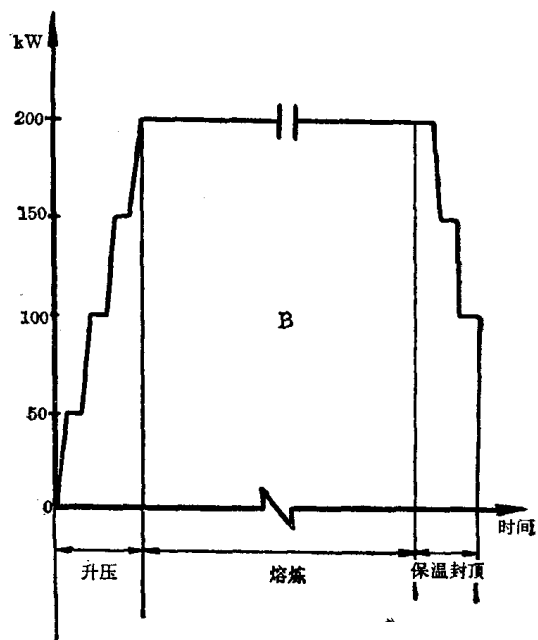
该合金的熔炼虽然熔速较小，液态金属中气体杂质又能较充分排除，但在电极熔完时仍需要采取保温封顶操作。如曾在一次初



图3 未经保温封顶的 $\phi 80$ 毫米铸锭顶部



(a) 一次熔炼工艺($\phi 80$ 毫米铸锭)



(b) 二次重熔工艺($\phi 130$ 毫米铸锭)

图5 Nb-752合金熔炼工艺制度

熔(熔速为14.4公斤/小时)时进行突然停电而不保温封顶的试验，其结果铸锭上部形成较大的缩孔(见图4)。而经过适当的保温封顶操作后完全消除了这种缩孔。封顶操作采取分段降低功率的方法。对一次初熔Nb752合金一般需要1~2分钟的保温时间，而二次

表 2 Nb752 合金熔炼参数及化学成分和杂质含量分析

试 验 批 号	炉 号	样 品 编 号	坩 埚 尺 寸 毫 米	熔 化 功 率 瓩	比 电 能 瓩·小 时 公 斤	熔 炼 次 数	熔 炼 挥 发 损 失 %	熔 炼 真 空 度 毫 米 汞 柱	化 学 成 分 及 杂 质 变 化						原 料		
									W		Zr		C	N ₂		O ₂	H ₂ [*]
									含 量	变 化 率 %	含 量	变 化 率 %					
第 三 批	72018	1-1	φ80	130	9	1		5~7×10 ⁻⁵	8.93/9.73	9.0	6.0/3.96	34	0.03/0.01	0.043/0.016	0.20/0.024	Π752-8	
	72022	3-3	φ80	130	10	1		1~2×10 ⁻⁴	8.90/9.74	9.4	6.66/3.82	43	<0.01	0.025	0.25/0.033	7.2/2.4	Π752-2
	72026	5-3	φ80	130	10	1		1~3×10 ⁻⁴	8.97/10.14	13	6.63/3.97	40	0.028/0.02	0.030/0.021	0.50/0.040	1.3	Π752-16
	72023	4-1	φ80	130	11	1		5~8×10 ⁻⁵	8.97/10.00	11.4	6.63/3.64	45	0.028/0.010	0.030/0.018	0.50/0.042	9.4/4.1	Π752-16
	73003		φ80	130	11	1	4.1	3~5×10 ⁻⁵	/9.85	—	/3.90		0.008	0.016			
第 四 批	73004		φ80	130	11	1	5.0	1×10 ⁻⁴ ~5×10 ⁻⁵	/9.83	—	/3.93		0.010	0.018			
	73-7	1	φ130	200	13	2	3.8	1×10 ⁻⁴ ~7×10 ⁻⁵	10.00/10.14	1.4	3.64/2.34	35	0.010	0.0038			
	73-7	2	φ130	200	13	2	3.8	1×10 ⁻⁴ ~7×10 ⁻⁵	9.73/10.36	6.5	3.96/2.33	40	0.011	0.0031			
	73-8	5	φ130	200	13	2	3.8	1~2×10 ⁻⁴	9.93/10.29	3.6	3.43/0.36	32	0.010	0.0044			
	73048 ^a		φ80	120	8	1		1~3×10 ⁻⁴	945/10.08	6.7	5.15/3.38	34	0.045/0.015	0.15/0.038	5/5		Π73-2
第 四 批	16C2 ^a		φ80	120	8	1	7.7	1~3×10 ⁻⁴	9.24/9.85	6.6	5.27/4.12	22		0.20/0.032	9/3.5		Π72-12
	16R1		φ80	130	11	1	5.4	1×10 ⁻⁴ ~8×10 ⁻⁵	8.88/9.71	9.3	6.83/4.76	30		0.37/0.04	13/3		Π752-5
	16C3		φ80	130	11	1	5.9	1~4×10 ⁻⁴	9.86/9.99	1.3	6.56/4.05	38		0.30/0.035	8.5/4		71-03
	16C4		φ80	130	11	1	5.7	1~7×10 ⁻⁴	9.25/9.72	5	6.60/4.62	25		0.37/0.033	11/3.5		71-05
	16C7		φ130	200	20	2	5.7	1×10 ⁻⁴ ~4×10 ⁻⁵	9.71/9.74	0.3	4.69/0.21	33	/0.009	/0.004	/2.4		
第 四 批	16C8 ^b		φ130	200	13	2	2.1	1×10 ⁻⁴ ~4×10 ⁻⁴	10.10/10.41	3	3.60/2.50	31	/0.009	/0.0029			
	16C9		φ130	200	16	2	2.5	1×10 ⁻⁴ ~5×10 ⁻⁵	9.85/9.88	0.3	4.08/3.24	45	/0.008	/0.0065	/3.3		

* H 的含量以 C. O/100 g 表示。

^a 原料为低锆铌合金条。

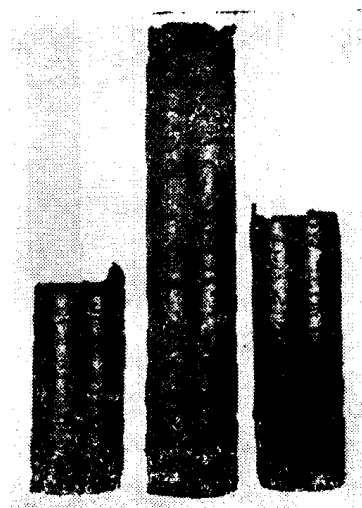
^b 低锆铌合金条炼出的一次锭作为原料进行二次重熔。

重熔则需要 3~5 分钟。

Nb752 合金的熔炼参数和熔炼工艺见表 2 和图 5。

铸锭需在炉内真空冷却, 出炉过早会因铸锭温度较高而氧化。实验表明, 直径 80 毫米的铸锭需冷却 2 小时; 直径 130 毫米的铸锭需要 3 小时, 出炉后空冷。

Nb752 合金的铸锭表面经常出现横向裂纹, 这与熔炼材料的性质有关。实验中发现, 在相同的熔炼和操作条件下, 纯 Nb 和 Nb-291 合金 (Nb-10W-10Ta) 的铸锭表面较光滑, 很少出现横向裂纹, 而 Nb752 合金, 无论是一次锭或是二次锭, 均易出现横向裂纹, 合金中 Zr 含量越高越易出现裂纹, 如图 6 所示。当然, 熔炼条件和操作者的熟练程度, 也直接影响锭子的表面质量。例如, 在坩埚内表面不光滑, 电子束聚焦和扫描不当和拉锭距离过大等等, 容易产生横向撕裂和横向裂纹。横向裂纹一般宽约 1~2 毫米, 深 1~3 毫米, 长 10~40 毫米, 严重的横向撕裂可达宽 10~15 毫米, 深 8~10 毫米, 长 40~80 毫米,



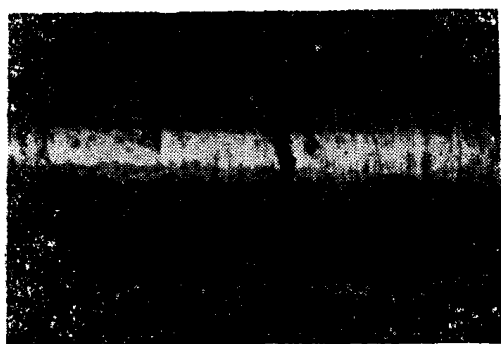
16 号: 光滑银白色的纯铌锭。

22 号: 暗灰色, 有严重横向裂纹 (原料含 6.12% Zr)。

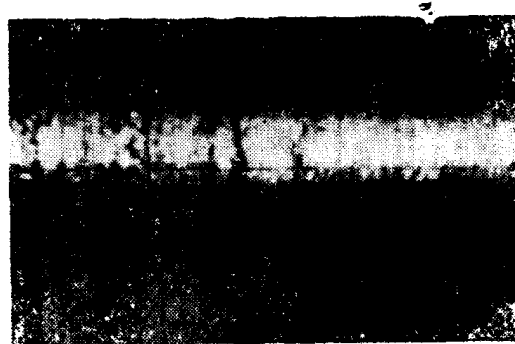
24 号: 灰色, 有较轻的横向裂纹 (原料含 5.45% Zr)。

图 6 铸锭表面质量比较
(熔化功率为 50 瓩, $\phi 55$ 毫米锭)

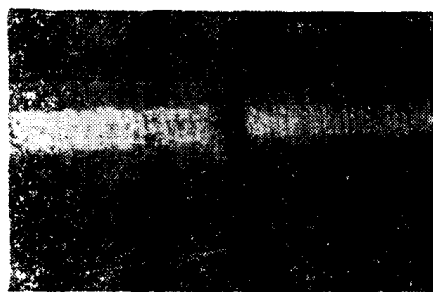
见图 7。为了消除这些缺陷须经常注意调节电子束的聚焦和扫描以保持整个熔池的流动性, 要严防在熔池有局部冷凝时拉锭, 并要采取“小拉、勤拉”和“顶拉”的拖锭方法, 实践证明, 采取这些措施后, 铸锭表面质量有显著



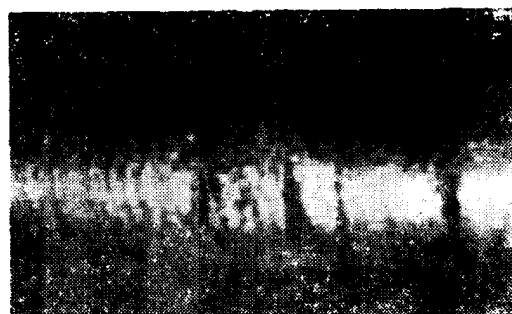
(a) 横向微裂纹



(b) 锭子连接处裂缝



(c) 严重横向撕裂



(d) 横向撕裂与横向裂纹

图 7 铸锭表面的缺陷 ($\phi 130$ 毫米铸锭)

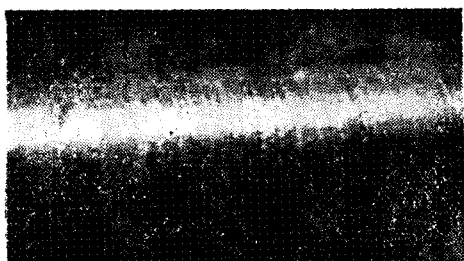


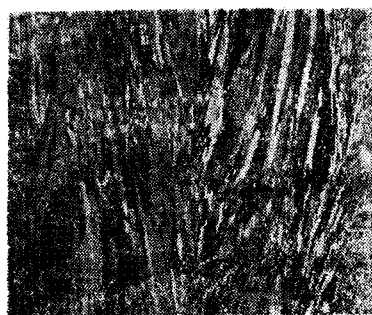
图8 比较光滑的铸铌表面($\phi 130$ 毫米铸铌)

的改善,见图8。

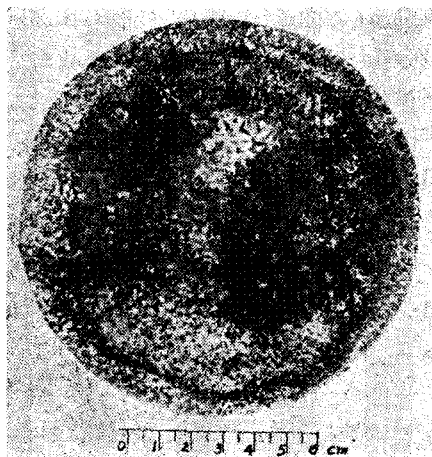
铌合金比较昂贵,在熔炼过程损失较大,因此,如何降低其熔炼损失是一个值得注意的问题。熔炼损失包括两部分,即飞溅损失和挥发损失。就上述熔炼条件而言,挥发损失是主要的。早期试验时,每熔炼一次熔炼损失达5~10%,经过两次重熔的铌子总损失达15%左右^[1]。近几年来由于改进了原料成分和熔炼参数,可使二次熔炼总损失降低至8~10%。熔炼高铌合金条在熔化功率为130 瓩、比电能为11,一次初熔成 $\phi 80$ 毫米铌时,其熔炼损失约4~6%;而低铌合金条在熔化功率为120 瓩、比电能为8时,损失降低为2.7%。重熔时的熔炼损失随着熔速的减小而增大,如二次重熔时当熔速由15.4

表3 熔炼损失比较

炉号	熔炼 次数	坩埚 尺寸 毫米	熔化 功率 瓩	比电能 瓩·小时 公斤	熔速 公斤 小时	原料含 铌量 %	熔炼 损失 %
73003	1	80	130	11	11.8	6.5	4.1
73004	1	80	130	11	11.8	6.5	5.0
16C1	1	80	130	11	11.8	6.83	5.4
16C3	1	80	130	11	11.8	6.56	5.9
16C4	1	80	130	11	11.8	6.60	5.7
16C2	1	80	120	8	15	5.27	2.7
16C7	2	130	200	20	10	4.69	5.7
16C8	2	130	200	13	15.4	3.60	2.1
16C9	2	130	200	16	12.5	4.08	2.5
73-8	2	130	200	13	15.4	3.48	3.8



(a) 铸铌纵剖面



(b) 铸铌横剖面

图9 Nb752 合金铌的宏观组织
(二次重熔的 $\phi 130$ 毫米铌)

公斤/小时降到10 公斤/小时,合金损失从2.1%增至5.7%,见表3。

该合金铌的宏观组织示于图9。由图可看出,铸铌是由沿着铌子轴向伸长的柱状晶粒组成,在铌子顶部没有缩孔,只残留微小的疏松。在横断面上,铌子周围边缘形成明显的细晶粒区,宽约8~12毫米,这是由于铸铌

表4 铸铌硬度值(维氏,公斤/毫米)

测量部位	1	2	3	4	5	6	7	8	9
硬度值	206	197	198	206	206	199	194	199	203
测量部位	10	11	12	13	14	15	16	17	18
硬度值	206	201	197	203	202	203	191	193	191
测量部位	19	20	21	22	23	24	25	26	
硬度值	198	197	199	206	206	206	199	193	

在水冷铜坩埚内快速冷凝的结果。中间为较粗大的多边形等轴晶。在铸锭横断面上沿着径向测量了硬度,其结果表明,硬度值与晶粒度关系不大,见表 4。二次重熔的 $\phi 130$ 毫米锭的硬度值为 HV 191~206。

三、试验结果及讨论

1. 提纯效果

电子束熔炼的主要特点之一是高的提纯

效果。由于电子束熔炼可在高真空下进行,而且电子束的轰击面积和熔化功率可任意调节,所以熔池既能达到高温又能控制熔速使液态熔池保持较长的时间。而且所用水冷铜坩埚对材料也没有沾污的危险。低压、高温、慢速和坩埚无沾污等性能,为提纯提供了充分的条件,从而能够有效的提纯金属及合金。

为了掌握 Nb752 合金在熔炼过程中气体和夹杂物的去除规律,曾经进行过试验性研究^[2],其结果见图 10、11。

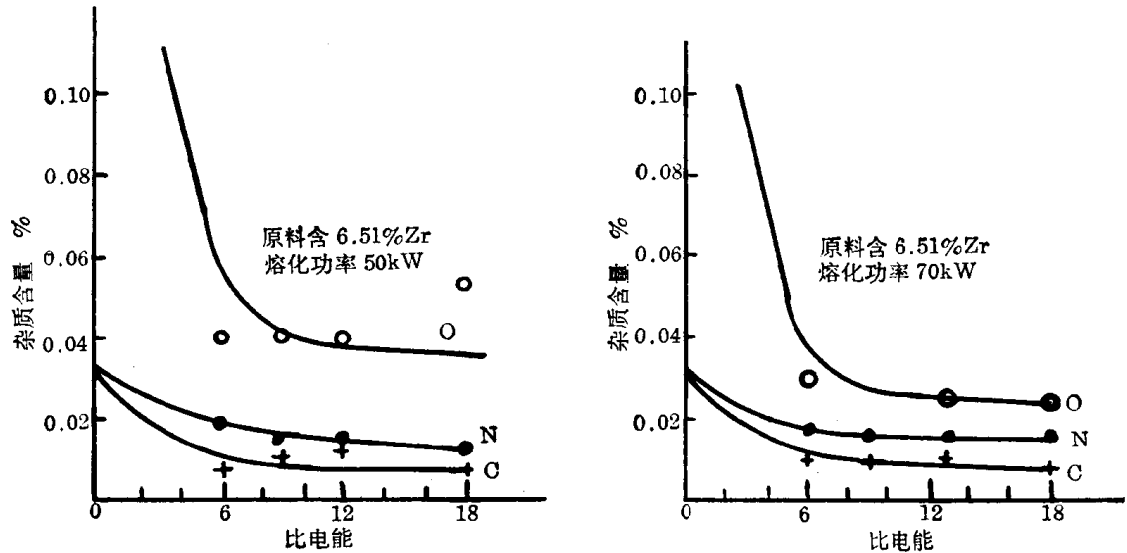


图 10 铸锭中杂质含量与熔化功率和比电能的关系 (一次熔炼)

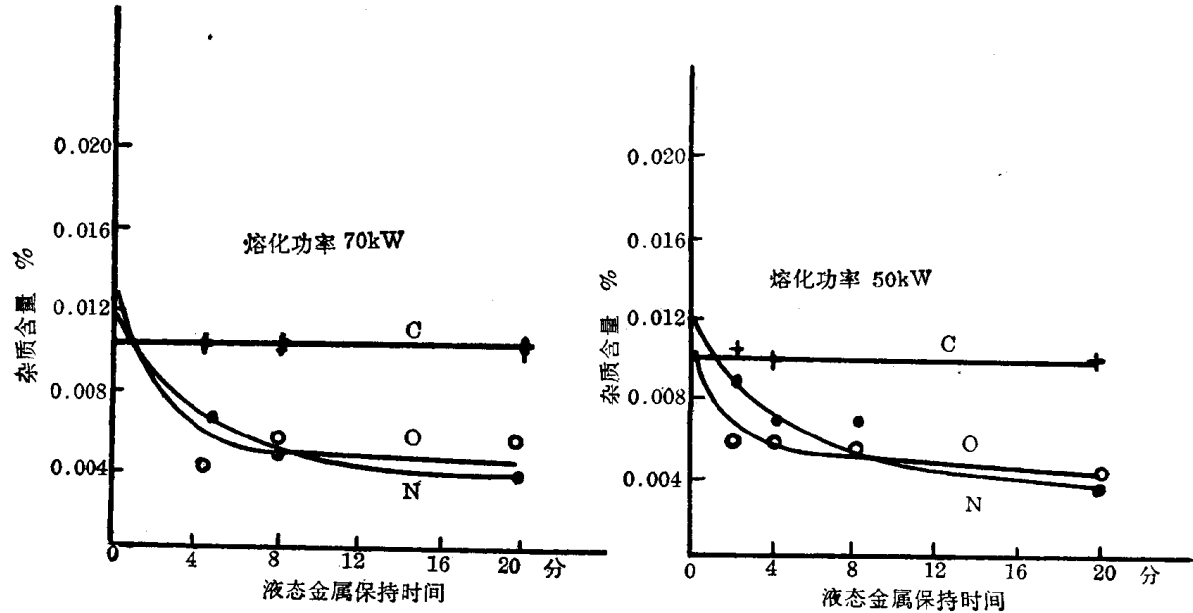


图 11 二次重熔时, 杂质含量与熔化速度的关系

表5 铸锭中气体和杂质的含量

炉 号	熔炼次数	坩埚尺寸 毫米	熔化功率 瓩	比 电 能 瓩·小时/公斤	气体及杂质含量 %, 熔炼前/熔炼后			
					O ₂	H ₂	C	N ₂
72001-1	1	φ80	130	9	0.40/0.033		0.05/0.01	0.07/0.02
72018	1	φ80	130	9	0.20/0.024		0.010	0.016
72019	1	φ80	130	9	/0.021		0.012	0.016
72020	1	φ80	130	9	0.25/0.026	7.2/2.6	<0.01	0.016
72021	1	φ80	130	9	0.25/0.025	7.2/2.6	0.018	0.017
72022	1	φ80	130	10	0.25/0.033	7.2/2.4	<0.01	0.025
72023	1	φ80	130	11	0.50/0.042	9.4/4.1	0.010	0.018
72025	1	φ80	130	10	/0.022	/1.6	—	0.016
72026	1	φ80	130	10	/0.016	/2.5	0.013	0.016
16C2	1	φ80	120	8	0.20/0.032	9/3.5		
16C3	1	φ80	130	11	0.30/0.035	8.5/4.0		
16C1	1	φ80	130	11	0.37/0.040	13/3		
16C4	1	φ80	130	11	0.37/0.033	11/3.5		
752-3	2	φ130	200	13	0.0077		0.0055	<0.01
752-4	2	φ130	200	13	0.0057		0.0050	<0.01
16C8-1	2	φ130	200	13	0.0041	3	0.0080	0.0049
16C8-3	2	φ130	200	13	0.0029		0.007	0.0055
16C7-2	2	φ130	200	20	0.0040	2.4	0.009	0.007
16C9	2	φ130	200	16	0.0065	3.3	0.008	0.0052
73-7	2	φ130	200	13			0.010	0.0038
73-8	2	φ130	200	13			0.010	0.0044

* H 的含量以 c. c./100 g 表示。

从图 10 中可以看出, 在熔化功率一定时, 合金中 C、O₂、N₂ 的含量随着比电能的增大而迅速下降, 其中 O₂ 的去除速度最快。当达到某一数值后不再下降, 达到或接近平衡状态。同时还可以看出, 熔化功率(即影响熔池温度)对杂质的去除也有影响。在同一比电能下不同的熔化功率就有不同的杂质含量。在不同的熔化功率下杂质的平衡浓度也不同。从直径 80 毫米铸锭的熔炼结果也同样可以看出: 在熔化功率 130 瓩下, 比电能 在 9~11 区间内变化(相当于熔速在 11.8~14.4 公斤/小时), 看不出对铸锭中 C、O₂、N₂ 含量有明显影响, 见表 5。这也说明在该熔化功率下, 在比电能 9~11 区间, 杂质浓度已接近于平衡状态。

从图 11 可以看出, 在二次重熔时液态金属保持时间越长(即比电能的增大), O₂、N₂ 含量越低, 一直降低到某一平衡状态浓度时

为止。C 和 H₂ 在一次初熔时, 基本能被去除, 二次重熔时几乎不再变化。

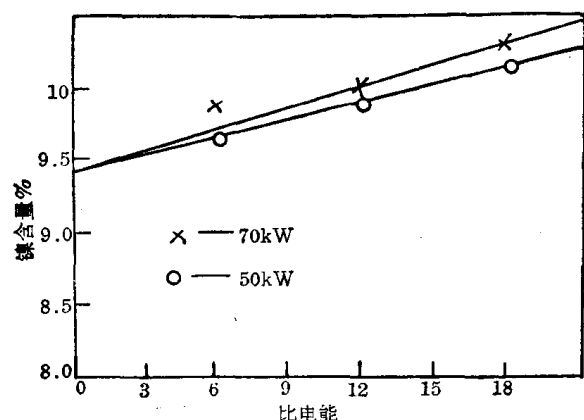
从较大尺寸铸锭的熔炼分析数据可看出, 电子束熔炼的气体 and 杂质的去除效果是很显著的, 经过二次电子轰击后, 合金中 O₂ 含量从 0.15~0.50% 降低到 0.003~0.007%; C 从 0.02~0.05% 降低至 0.005~0.009%; N₂ 从 0.03~0.07% 降低至 0.003~0.007%; H₂ 从 5~11 ppm 降低至 2~3 ppm。

2. 合金成分的变化

在熔炼过程中合金组元 W 和 Zr 的含量也将由于挥发损失而相对发生变化。该合金成分的允许波动范围分别为 W 9~11%, Zr 2~3%, 其余为 Nb。由于 Nb、W、Zr 及其氧化物的蒸汽压不同, 各组元的挥发损失也不同。钨的蒸汽压比铌低, 熔炼中挥发损失很少(小于 1%), 容易控制, 而锆及其氧化物

的蒸汽压比铌高,熔炼中挥发损失较大,而且随着熔化功率和比电能的变化而显著变化,因此,钨含量的控制是熔炼该合金的关键。

熔炼过程中钨是以钨的低价氧化物和纯钨形式挥发的。其挥发损失量与熔池表面温度、压力、钨的浓度、熔池表面的大小、液态金属保持的时间等因素有关。过去曾在直径 55 毫米坩埚内分别用 50 瓩、70 瓩熔化功率,进行过不同比电能的熔炼试验^[2],其结果合金组元钨、钨含量与熔化功率和比电能的关系示于图 12。从图看出,铸锭中钨、钨的含量因熔池温度和液态金属保持时间的不同而不同。在同一熔化功率下,所得到的试验数据较分散,主要是由于熔炼中操作条件的改变,



原料中含 9.42%W、5.1%Zr

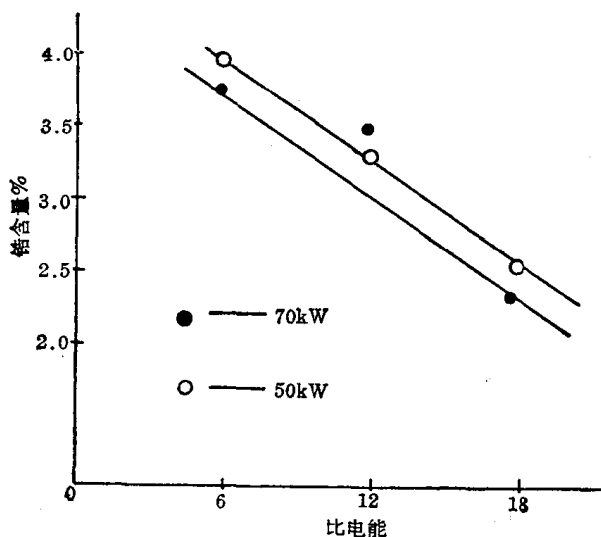


图 12 铸锭中 W、Zr 含量与熔化功率和比电能的关系

使熔池温度,特别是熔化速度发生变化所致。由图中还可以看出,在某一熔池温度下,钨含量随着比电能的增加而迅速下降,但下降的速度逐渐变慢,最后将达到一个平衡状态,以后再增大比电能也就失去了作用。在二次重熔时,钨含量还会继续下降,但烧损量因原料和熔池中钨浓度的减少而减少。较大铸锭的熔炼也有同样的结果。但是,不管一次初熔还是二次重熔,每熔炼一次后铸锭中钨含量均有下降,其下降率均为相对原料中钨含量的 30~45%。

钨在熔炼过程中挥发很少,只是由于铌、钨的大量挥发而使钨的含量相对提高,其一次初熔增量为原含量的 5~11% 二次重熔时又提高原含量的 1~6%。

对炉内凝聚的挥发物经荧光 X 光分析结果表明,挥发物的主要成分是铌和钨(见表 6)。钨在挥发物中的含量与合金中钨和氧的浓度有关。在一次初熔原料中含 6.5~6.8% Zr、0.15~0.5% O₂ 时挥发物中含 42~45% Zr, 48~50% Nb; 而二次重熔原料中含 3.5~4.0% Zr, 0.02~0.06% O₂ 时挥发物中含 32~37% Zr, 59~63% Nb。

表 6 熔炼挥发物分析数据

炉号	熔炼次数	坩埚尺寸毫米	熔化功率瓩	比电能 瓩·小时/公斤	挥发物成分 %	
					Nb	Zr
16C1	1	80	130	11	50.0	42.2
11C2	1	80	120	8	48.0	45.2
16C7	2	130	200	20	58.8	37.4
16C8	2	130	200	13	63.0	37.0
73-9	2	130	200	13	61.0	32.3

3. 铸锭成分偏析

铸锭横向和纵向化学成分分布是否均匀,直接影响着锭子的质量。如前所述,熔炼 Nb752 合金的主要问题是控制钨的含量及分布。

引起铸锭成分波动的主要原因是熔化速

度和熔池温度不均匀。试验中发现, 尽管熔化功率和坩埚尺寸相同, 但由于电子束扫描半径不同使熔池表面温度分布相差可达几百度, 熔池表面平均温度也不相同^[2]。另外, 当电子枪的输出功率不稳定或熔炼过程中真空度波动较大, 电子束聚焦变坏, 均会使熔池温度发生变化。引起熔化速度不均匀的原因很多, 例如间断进料, 电极不直, 熔滴落到坩埚外边, 突然掉料, 坩埚上沿形成“冷料”等等。当原料突然掉入熔池内或用电子束偏转来熔化坩埚上沿堆积的“冷料”时, 就相当于熔化速度突然增大数倍(即比电能减小)。此时从图 12 可知, 凝固的铸锭中锆含量增高、钨含量降低。从铸锭纵向剖面的宏观组织(见图 13)可以看出: 由于熔速不均匀, 低倍组织上出现不同颜色, 暗灰色区域含锆高, 白色区域含锆低。再有, 电极有时歪斜不直, 有可能发生一部分熔滴落到坩埚外边, 或者料条掉到

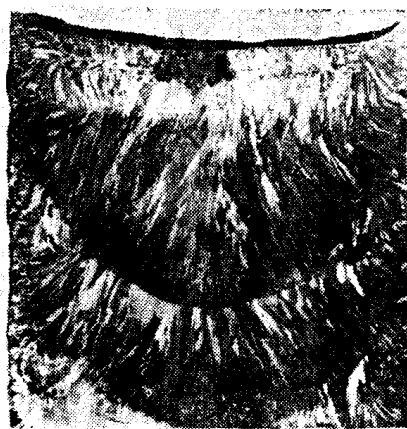


图 13 不同熔速时铸锭纵向低倍组织
(一次熔炼的 $\phi 80$ 毫米锭)

坩埚外部。此时进料速度虽然没变, 但实际上滴入熔池内的金属液却减少了。这就相当于熔速变慢, 铸锭中锆含量将会偏低, 钨含量偏高。特别应当指出, 有时两炉料才能炼出一根所需长度的铸锭。由于每炉正式熔炼之前, 随着电子枪功率的升高, 炉壁吸附气体受到熔池和电极的热辐射作用而大量放气, 引起炉内真空度下降, 电子束严重发散, 因此被

迫停止高压送电, 待真空回升后再给电。每炉要把熔炼功率升到所需值(120~200 瓩), 均需一段较长时间。在这个间歇时间内, 由于加热时间过长, 锭子连接处的成分有明显变化。图 14 为一次初熔的 $\phi 80$ 毫米锭子两炉连接处纵剖面宏观组织。图中呈黑色带为最低锆含量 1.8% Zr 区, 实际腐蚀后发亮, 照象时由于反光呈黑色。这个区域宽约 6 毫米, 其它部位含约 3.0~3.5% Zr。

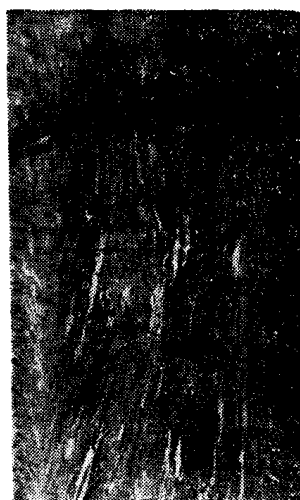


图 14 铸锭两炉连接处纵剖面宏观组织

表 7、8 示出由于熔池温度和熔化速度的变化而引起的铸锭成分波动和偏析。

如前所述, 合金成分的变化, 主要取决于熔池温度和液态金属保持时间。为了确保锭子成分均匀, 除了要经常调节电子束的聚焦和扫描外, 熔炼者应严格控制进料速度。当有大块料掉入熔池内或用电子束偏移来熔化坩埚上堆积的“冷料”时, 应停止进料以便熔化的液滴在坩埚内保持一定时间。当电极歪斜严重, 熔滴落到熔池外边或有大块料条落到坩埚外边时, 应加快进料速度, 以保持实际熔速不变。两炉锭子连接处, 在真空度允许的条件下, 应尽量缩短升压时间以便较快地转入正常熔炼。采取这些措施后可炼出成分比较均匀的铸锭(见表 9、10)。

4. 关于熔炼参数和原料成分的讨论

电子束熔炼操作比较复杂, 为了得到质

表7 铸锭横断面化学成分的偏析

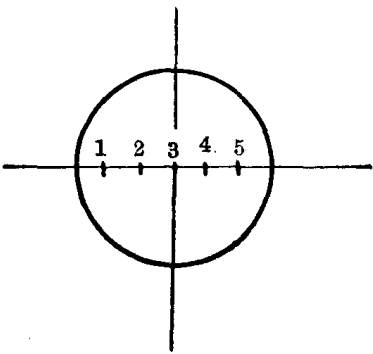
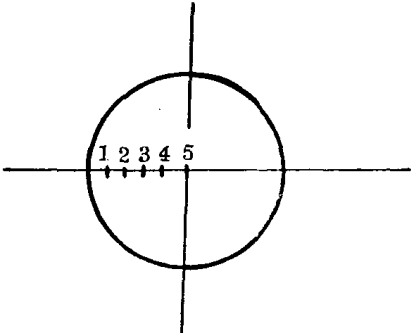
样品编号	铸锭尺寸 毫米	熔炼次数	W %	Zr %	取 样 部 位
1	80	1	9.99	2.67	
2	80	1	9.38	4.13	
3	80	1	9.43	4.17	
4	80	1	9.70	3.99	
5	80	1	10.13	2.61	
1	130	2	9.95	4.08	
2	130	2	9.86	4.28	
3	130	2	9.67	4.40	
3	130	2	9.65	4.72	
5	130	2	9.56	4.77	

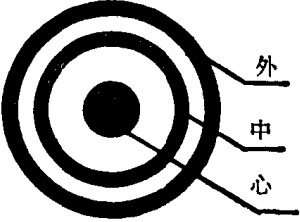
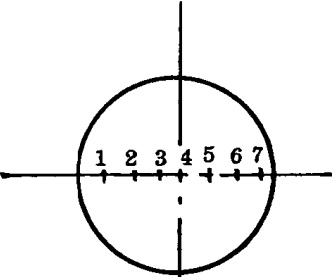
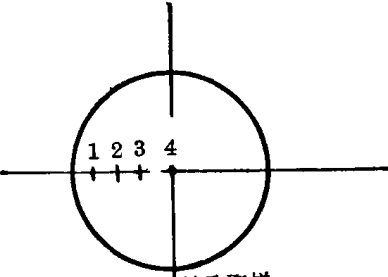
表8 铸锭纵向成分分析

炉 号	样品编号	铸锭尺寸 毫米	熔炼次数	成 分 %		说 明
				W	Zr	
73003	1	80	1	10.28	3.26	正常熔炼 扫“冷料”或掉料条于熔池内
	2	80	1	9.41	4.55	
72-60	1	130	2	9.81	2.91	正常熔炼
	2	130	2	10.41	2.04	两炉连接处
	3	130	2	0.81	2.97	正常熔炼
73-9	7	130	2	9.96	2.78	正常熔炼
	9	130	2	11.22	0.96	两炉连接处

表9 铸锭纵向成分分析

炉 号	取 样 编 号	熔 炼 次 数	成 分 %	
			W	Zr
73011	1	1	10.14	3.52
	2	1	9.99	4.09
	3	1	10.10	3.57
	4	1	10.22	3.31
73-7	1	2	10.14	2.34
	2	2	10.36	2.33
	3	2	10.44	1.96
	4	2	10.48	2.00
	5	2	10.29	2.36

表 10 铸锭横断面化学成分分析

炉 号	样 品 编 号	铸锭尺寸 毫米	熔 炼 次 数	化 学 成 分 分 析 %				取 样 部 位
				W	Zr	C	N	
72020	外	80	1	9.59	3.83	—	—	
72020	中	80	1	10.05	3.84	—	—	
72020	心	80	1	9.81	3.67	—	—	
Nb752	1	130	2	9.95	3.22	0.006	0.010	
Nb752	2	130	2	9.87	3.35	—	—	
Nb752	3	130	2	9.95	3.37	0.006	0.011	
Nb752	4	130	2	10.02	3.29	0.008	0.011	
Nb752	5	130	2	9.76	3.30	0.006	0.011	
Nb752	6	130	2	9.83	3.24	0.008	0.012	
Nb752	7	130	2	9.83	3.16	0.005	0.012	
16C8-3	1	130	2	10.02	2.71	0.014	0.009	
16C8-3	2	130	2	10.10	2.80	0.013	0.009	
16C8-3	3	130	2	10.20	2.75	0.009	0.010	
16C8-3	4	130	2	10.02	2.79	0.008	0.010	

量良好的铸锭,需要控制许多工艺参数,包括熔化功率、比电能、真空度、束斑直径、电子束扫描半径、熔池液面高度、拉锭方式等等。选择合理的熔炼参数的依据是,保证去除铸锭中的杂质使之达到所要求的范围和铸锭成分合格、铸锭质量良好、较低的熔炼损失。从前面的讨论中可知,在一定的熔炼真空度下,杂质的去除和合金组元的挥发程度主要取决于熔池的温度和液态金属的保持时间,即熔化功率和比电能。从图 10 看出,由于原料中 C、N₂ 含量均较低,在较小的比电能下也能很

快的降低到最低值。关键是控制氧的含量。如果在一次熔炼中要把氧含量从 0.15~0.50% 降低到 0.03~0.06%,则所需要的比电能 在 700 瓩时为 5~8, 在 50 瓩时为 6~12。从一次熔炼 $\phi 80$ 毫米铸锭的例子也可看出,在瓩的熔化功率 130 瓩下,比电能从 9 变化到 11 时铸锭中的杂质含量基本不变(见表 2 和 5)。对于低锆铌合金条,在熔化功率为 120 瓩,比电能为 8 时也可以达到相同的杂质含量(见表 2)。这说明,就现在生产的 Nb 752 合金条纯度而言,在 120 瓩的熔化功

率下,用比电能 8,已能满足去除夹杂的要求。以前之所以选用较大的熔化功率和比电能是因为原料中锆含量的配比不适当。

应当指出,选定合适的熔化功率和比电能,只是保证炼出高质量铸锭的必要条件,但不是充分条件。如前所述,在相同的熔化功率和比电能下,炼出的锭子成分有时却相差很大。因此,操作的精细程度和工作经验也是很重要的。

在熔炼过程中锆元素易于烧损,所以合金条中的锆含量应比成品锭高些。合金条中的锆含量应根据已选定的熔炼工艺及其参数而定。从实践中得出,就现在生产的 Nb752 合金条纯度而言,经一次电子轰击后,希望铸锭中含 $3.2\sim 3.8\% \text{Zr}$ 和 $0.03\sim 0.06\% \text{O}_2$ 。从 $\phi 80$ 毫米锭子的实际熔炼数据可知(表 2)在 130 瓩下要把锆含量从 6.5% 降低至 $3.2\sim 3.8\%$,所需比电能值为 10 以上;而将氧含量降低至 $0.03\sim 0.06\%$,所需比电能为 $5\sim 8$ 。这说明原料中的锆含量过高,其结果必须选用大的熔化功率和比电能,促使金属铌和锆的大量挥发,造成浪费。

在上述试验的基础上,对合金条中的锆含量从 6.5% 调整到 $5.0\sim 5.3\%$,对一次初熔的 $\phi 80$ 毫米锭,其熔化功率由 130 瓩降到 120 瓩,比电能从 11 降为 8。经改进后炼出了杂质含量和化学成分均合格的合金锭,一次熔炼损失也大大降低,只为 2.7% 左右。总之认为,用低锆铌合金条是合理的。

四、结 语

(1) 由于电子束熔炼具有高熔池温度、高真空、慢熔速和液态金属不被坩埚材料沾污等一系列优点,为提纯金属提供了更好的条件。实践表明,用电子束熔炼的 Nb752 合金,其气体和杂质含量很低,能满足使用要求。

(2) Nb752 合金对熔炼工艺要求较严,合金组元锆的含量及其分布与熔炼操作很有关系。为得到质量良好的铸锭,除了要选择合适的原料成分和熔炼参数外,还要在整个熔炼过程中,注意调节电子枪使之保持正常工作,确保恒定的熔化功率和熔化速度,控制熔池表面温度,采用“小拉、勤拉”和“顶-拉”拖锭法。

(3) 在保证铸锭化学成分和纯度的前提下,通过改变铌合金条中的锆含量和熔炼参数,可进一步降低熔炼损失,提高生产率和收得率。采用低锆铌合金条 $5.0\sim 5.3\% \text{Zr}$,可将两次熔炼总损失从 $8\sim 11$ 降低到 5% 左右。

参 考 资 料

- [1] 冶金工业部金属研究所:内部资料 1971 年 8 月
- [2] 电子束冶炼铌-钨-锆合金中合金元素的挥发与杂质脱除过程的研究