

№ 3

难熔金属文集

冶金部钢铁研究院

2

毛主席语录

思想上政治上的路线正确与否是决定一切的。

鼓足干劲，力争上游，多快好省地建设社会主义。

我们的方针要放在什么基点上？放在自己力量的基点上，叫做自力更生。

我国人民应该有一个远大的规划，要在几十年内，努力改变我国在经济上和科学文化上的落后状况，迅速达到世界的先进水平。

人类总得不断地总结经验，有所发现，有所发明，有所创造，有所前进。

前 言

难熔金属及合金是发展近代尖端技术、国防工业和国民经济各部门必不可缺少的材料之一。我院难熔金属材料方面，在冶金部的领导和关怀下，在兄弟单位的大力支持、密切协作下，取得了一定的进展。这本文集就是我院从事难熔金属工作的同志们，在无产阶级文化大革命和批林批孔运动中，认真落实伟大领袖毛主席“抓革命、促生产、促工作、促战备”的指示，取得的一些成绩。汇成文集，以便交流。内容包括钨、钼、铌合金的研究，钨、钼粉末冶金的研究和加工工艺，防护涂层等方面的研究共21篇。由于水平有限，错误之处一定难免，希望批评指正。

钢铁研究院

1974. 10

目 录

- 1 钨的真空自耗电弧熔炼
- 2 电子束炼钨的脱氧及晶粒细化
- 3 钨板的研制和性能
- 4 粉末冶金钨板的研制
- 5 多孔钨渗铜材料
- 6 电子束熔炼钨—碳合金的断口金相研究
- 7 关于轧制钨板过程中破裂形成的探讨
- 8 **Mo-0.5Ti**合金的半工业性真空电弧熔炼
- 9 粉末纯钼簿板的试制
- 10 **Mo-0.5Ti**合金板材组织状态对机械性能的影响
- 11 黑色金属压铸用钼合金模具材料
- 12 钼合金的生产和应用
- 13 以**W-Mo-Si** 熔烧涂层保护钼
- 14 钼及其合金在玻璃纤维工业中的应用
- 15 **D 43** 铌基合金的冶炼探讨
- 16 **D 43** 铌合金组织结构及性能的研究
- 17 铌合金高温短时抗氧化涂层
- 18 铌合金**D-43** 上硅化物涂层
- 19 扫描电子显微镜在难熔金属材料研究方面的应用
- 20 1600°C弹性模量测定装置
- 21 等静压力机

钨的真空自耗电弧熔炼

冶金部钢铁研究院

一、前言

钨是难熔金属，其熔点高达 3410°C ，它的电子逸出功小，热电发射能力高，因此钨的真空自耗电弧熔炼具有突出的特点。国外从五十年代末到六十年代初进行了大量研究工作，但至今仍未能达到统一的认识，所采用的熔炼工艺制度也很不一致〔1〕。虽然也熔炼出一些合格的钨及其合金的铸锭，而且最大自耗电熔钨锭已达直径300毫米。但是仍不能说钨的真空自耗电弧熔炼工艺技术、理论已经完全成熟。

我们于1966年开始在试验室小型自耗炉内进行了钨的电弧炉熔炼试验，在熔炼钨合金以及钨钨合金所获得经验基础之上，首先成功地用高温通氢垂熔钨条，采用直流正极性供电，炼出了直径64毫米、锭型完整的纯钨锭（见图1）。以后又在50公斤自耗炉上扩大试验，成功地炼出了质量良好的直径100和125毫米钨锭。随着科研任务的发展，在内外两个三结合方针的指导下，于1967年到1968年间又在炼钢厂利用普通炼钢真空自耗炉成批地炼出了直径160和215毫米钨锭。这些钨锭经挤压开坯，锻造，最后轧制成 $530\times 530\times 10$ 毫米，质量合格的钨板〔2〕。热机械加工证明，所炼钨锭的质量基本上是

良好的。

二、熔炼工艺

1. 原料

在我们的工作中采用了两种形式的原料

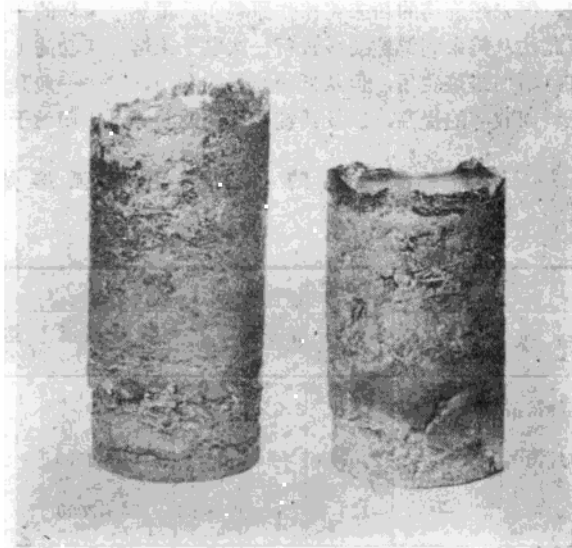


图1 最初熔炼钨锭外观（直径64毫米）

作钨的自耗电电极，一是垂熔后的钨条，二是电子熔炼的铸锭。

前一种是直接利用高温通氢垂熔钨条作自耗电电极。钨条的几何尺寸为 $(9\sim 13)^2\times (300\sim 500)$ 毫米，密度大于95%理论密度，在小型试验中主要用此种原料，先将钨条用氢气保护电阻对接焊接成需要的长度，再将若干根接长的钨条捆成一束作成自耗电

极。在小型试验自耗电电极直径和长度皆较小时,此种方式是可行的。在熔炼160毫米直径铸锭时,也曾采用此种办法,虽然也能成功地熔炼,但操作麻烦,不可靠,熔炼过程中会有大段钨条落入熔池,扰乱熔炼的正常进行,对铸锭的纯度和组织均匀性都有害,因此如非必须则不应采用此种原料。

第二种是用电子束炉熔炼的钨锭作电弧炉熔炼的自耗电电极,实质上是电子束-电弧重熔。用电子束锭作自耗电电极,自耗炉装料简单,操作可靠、安全。自耗电电极在物理方面对熔炼过程的影响基本消除。电子束熔炼可采用高纯钨条作原料,也可采用一般工业纯钨条作原料,(甚至可以直接采用压制成型,但未经烧结的粉末钨棒作原料)。虽然用此法从钨条到钨锭要多进行一次电子束熔炼,增加熔炼费用,但从低级原料的利用,原料回收率的提高,以及铸锭质量的改善等

方面综合来看,此种重熔方式仍然是合理的。特别是在没有粉末冶金制造的大直径、高纯度、高密度钨自耗电电极的条件下,采用此种重熔方法炼制大直径钨锭甚至是必须的。

所用原料的代表成分见表2。

2. 主要熔炼工艺参数

钨的自耗炉熔炼我们全部采用真空直流正极性(自耗电电极接电源负极)熔炼。为了保证铸锭的质量完好,没有试图采用交流供电或直流反极性供电,也未用过保护气氛。根据我们工作中积累的经验,在供电制度上,我们选用了高电压,相对低电流的方式。与国外所发表的资料不同,与自耗电电弧炉安全操作的一般概念也不相一致,但在实践中是成功的(在以下讨论部分再详述)。熔炼操作一般是手动控制。熔炼过程的主要工艺参数归纳于表1。

钨的真空自耗电电弧熔炼主要参数

表 1

自 耗 电 极 种 类	截 面 尺 寸 (毫米)	铸 锭 直 径 (毫米)	锭直径 比 极直径	熔 炼 参 数				
				电 弧 电 压 (伏)	电 弧 电 流 (安培)	熔 化 速 度 (公斤/分)	真 空 度 (毫米汞柱)	稳 弧 磁 场 (安×匝)
高纯钨条	9×9×4 (∅20)	64	3.2/1	45	3000	—	—	—
高纯钨条	—	100	—	50~55	5000~6000	—	—	—
高纯钨条	—	125	—	~55	~7000	—	—	—
高纯钨条 (注)	12×12×24 (∅67)	160	2.4/1	51~55	7500~9000	2.19~2.92	(1-5)×10 ⁻³	(1~3)×1000
高纯钨条	—	160	—	60	8000~10000	2.24~2.58	"	"
电子束锭	∅57	160	2.8/1	56~59	8000~9000	~5.1	"	13×300
电子束锭	∅67	160	2.4/1	60~61	7000~8000	4.1~4.4	"	15×300
电子束锭	∅84	160	1.9/1	60~61	8000~9000	3.1~3.4	"	"
电子束锭	∅84	215	2.6/1	58~60	11000~12000	7.3~7.4	"	"

(注): 本栏数据引自文献(3)。

由表1数据可见,在各主要参数之间并没有一定的可见的规律性。这一方面是由于原料不同,炉子条件不同,操作各异所致;另一方面也是由于我们积累的数据尚少,还不能作真正的统计分析。但从中似乎也可以看到如下特点:1)随着结晶器直径增加,所需要的熔炼电压也相应增高, $\phi 64$ 毫米结晶用45伏电压可行, $\phi 160$ 毫米以上结晶器用45伏电压就不能正常熔炼。2)铸铈/电极直径比随结晶器直径的增加,可以逐渐减小,直到低于2:1。

三、结 果

1. 铈锭成分

铈子的化学成分举例列于表2。经电子束熔炼后,铈中碳、氧含量显著降低,再进行电弧重熔,碳氧进一步降低,但效果不如电子束熔炼。金属杂质由于分析灵敏度以及制样技术的影响,在电子束熔炼后未见明显变化,而在自耗重熔后,某些金属杂质含量反而有所增加,这可能是在冶炼过程及取样过程中混进杂质所致。

铈的原料和铈锭的化学成分(%)

表 2

		C	O	Al	As	Bi	Co	Cu
1	工业铈条	0.001~0.0013	0.001~0.0010	<0.0005	<0.001	<0.0001	<0.005	<0.0013
2	电子束铈 (自耗电极)	<0.001	0.00085	"	"	"	"	0.005
3	电弧铸铈	>0.001	0.00076	0.00097	"	"	"	0.0064
4	铈 用铈条作自耗电极	0.0030	0.0034	0.0009	<0.0025	<0.001	<0.002	0.0021

	Fe	Mg	Mn	Ni	Pb	Sb	Si	Ti	V
1	0.0017	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0001	<0.002	<0.002	<0.0005	<0.0005
2	0.0034	"	"	"	"	"	0.0024	"	"
3	0.013	0.00084	0.00089	0.00078	"	"	0.0054	0.00053	"
4	0.012	0.0013	<0.0005	0.030	<0.0002	<0.0005	0.005	0.0031	0.0016

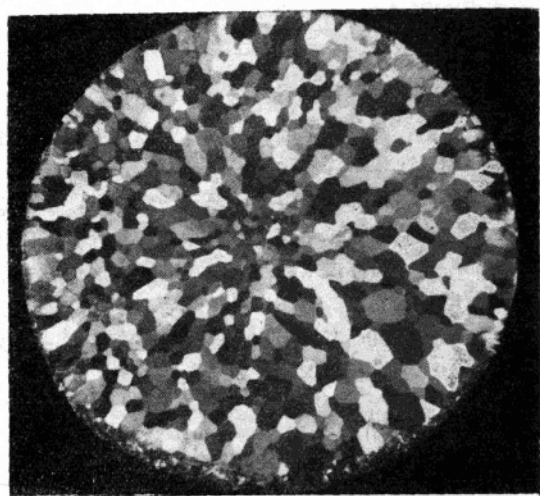
注:表中1为2的原料,2为3的原料

一次电弧熔炼与电子束-电弧二次重熔结果比较,无论碳、氧含量,还是金属杂质含量,前者皆较多。对于铈这类难熔金属,在熔炼过程中要求尽可能降低杂质含量,特别是间隙元素含量。二次重熔能达到这一目的,应该引起特别注意。

2. 铸铈组织

直径160毫米铈锭的低倍组织如图2所

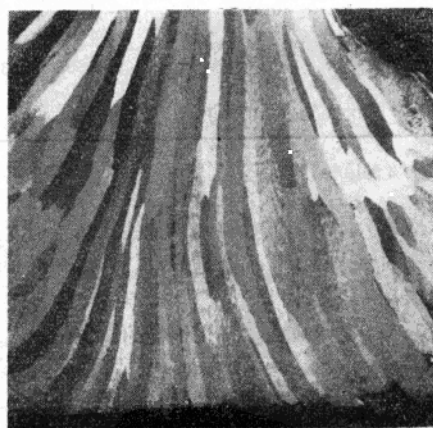
示。其显著特点是柱状晶特别发达,不仅直径大,而且延伸很长,甚至贯通整个铸锭(如图2C)。这就给铸铈的开坯带来一定困难,为了细化铈锭的铸态组织,我们在铈中加入1~3%的钼,得到组织显著细化的铈锭,其低倍组织见图3。这种铈子的加工性比组织粗大的纯铈锭改善很多。同样加入少量铌(<1.0%)也能细化晶粒。



a 锭顶横剖面

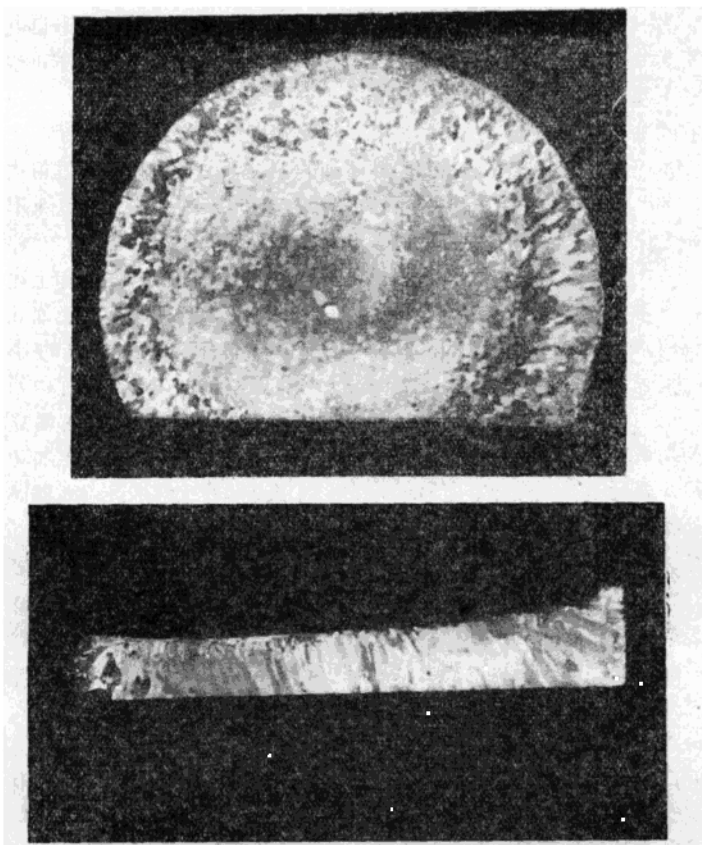


b 锭顶纵剖面



c 锭身纵剖面

图2 纯锡锭的低倍组织 (直径160毫米)



a 横剖面

b 锭顶纵剖面

图3 含钼%3的钨锭的低倍组织(直径160毫米)

3. 锭子扒皮损耗率

为保证挤压开坯顺利进行,得到优质的挤压坯,在挤压之前,需将电弧熔炼锭切去头尾,去除锭子两端质量不良部分,并进行扒皮以清除表面缺陷,消除缺口敏感性的影响。锭子质量越好,扒皮切头损失越小,因此扒皮切头损耗率应是一个重要的质量指标。表3列出两种锭子的平均扒皮切头损耗率。工作后期,加强了热封顶操作,可以基本上消除顶部缩孔,则不再切头,损耗率相应降低不少。

4. 铸锭缺陷

真空自耗电弧熔炼钨锭的主要缺陷是表面凹陷,冷结和内部裂纹。表面缺陷一凹

钨锭扒皮切头损耗率

表 3

结晶器直径 (毫米)	扒皮后直径 (毫米)	切头扒皮损耗率 (%)	备 注
215	195	35.5 (注)	表面缺陷
160	146	28.2	基本扒净

注: 215毫米钨锭因锭长度比160毫米锭短,切头切尾损失所占比重较大,因此损耗率较大。

陷、冷结主要是工艺因素造成的,当电弧短,锭冠高或熔炼功率不足时,都会造成熔池不能充满结晶器而产生这类缺陷。适当调

整熔炼参数即可得到改善。另一主要缺陷—内部裂纹，其产生原因尚不十分明确。曾发现个别钨铈在扒皮后在锭子下部沿纵向有数条肉眼可见的微细裂纹，有的甚至从下到上贯穿整个锭子，在直径方向也很深，它们基本上是沿晶界生长的。

四、讨 论

根据我们的实践经验，参考文献资料，以下就真空自耗电弧熔炼钨的几个工艺问题进行初步的探讨。

1. 结晶器烧穿问题

结晶器烧穿是熔炼钨初期最常见的困难之一。烧穿的原因主要有冷却强度不够，供电制度不合理，自耗电被偏摆，以及结晶器材料不合格（紫铜内有夹渣、气泡等缺陷）等等。

（1）冷却强度不够是烧穿结晶器的主要原因之一。由于结晶器冷却强度不够，在熔炼过程中造成弧区局部过热，铜大量蒸发，导致电弧（甚至阳极斑点）移至该处，在自耗电电极与结晶器壁之间产生强大电弧，将此处结晶器壁烧毁这种烧穿情况往往可以由电流表的读数看出，此时电流计指针可见地迅速上升（而不是突然上冲）。我们在某厂熔炼 160 毫米锭子时就发生过这种情况。最初由于结晶器的冷却设计不合理，曾先后连续十余次烧穿结晶器。将冷却设计加以改进后，一次试炼即获得成功。修改前结晶器壁厚 14 毫米，水套间隙 22 毫米，进出水管各两根，直径 50 毫米，均沿法向连接，进水压力 2.5 公斤/厘米²，出水压力 1.2 公斤/厘米²。改进后，结晶器壁厚仍为 14 毫米，水套间隙减小为 10 毫米，进水管分两路由切线方向引入，直径 50 毫米，进水压力提高到 4.5 公斤/厘米²，出水管二根，直径 75 毫米，法向连接，出水压力 1.2 公斤/厘米²。改进后冷却水套间隙减小了，进出水压差提高了，冷却水在水套中的流速加快，这就大大

增加了冷却强度，使结晶器能够承受来自电弧的巨大热流。修改后，结晶基本上不再烧穿。

（2）熔化速度慢造成结晶器烧穿，在冷却条件不变的情况下，当自耗电电极过粗或功率不够，导致自耗电电极缓慢熔化，甚至不熔化时，电弧在结晶器的一个地区过久停留，也会造成结晶器壁局部过热，发生和上述第（1）项同样的烧穿。这两种烧穿、漏孔的形式基本一样，中间有一个不规则的小孔，周围一大片烧毁痕迹。在熔炼过程中如发现自耗电电极熔化速度显著变慢时，必需立即调节功率，使电极熔化正常。如果增加功率后仍无效，则应立即停止熔炼。否则延长时间，将可能造成结晶器烧穿。

（3）电弧击穿，在熔炼初期，由于熔池尚未形成，电弧位置不稳，电流也容易波动，由于电弧位置和电流的波动，阳极斑点跳上结晶器壁，则造成结晶器烧穿。在熔炼初期，熔炼情况尚不稳定情况下过快地加大电流就会造成这种形式的烧穿。在这种情况下，漏孔形状比较规则（接近圆形），周围的烧伤面积较小。

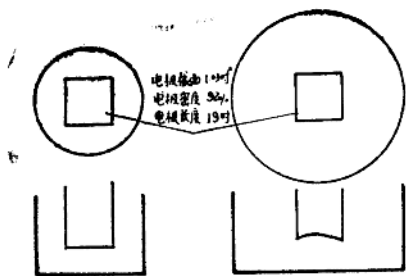
（4）我们的体会是，只要结晶器冷却设计合理，冷却强度足够大，加上工艺操作得当，是完全可以防止结晶器烧穿的。而且，结晶器的烧穿有时（如第 1，2 两种情况）也是有预兆的。

2. 关于结晶器与电极的直径比

在试炼钨的初期，结晶器直径和自耗电电极直径之比（以下叫做锭/极比）被认为是熔炼能否进行的关键参数，认为只有当锭/极比相当大时，自耗电电极才能熔化，一个最典型的资料如图 4 所示（4）。

从图 4 可见，当锭/极比小时，即使电流（相应地功率）较大，电极完全不熔化，但锭/极比加大后，电流（功率）减小了，电极却能以正常速度熔化。

A. E. La Marche (5) 的实验结果



结晶器直径=2.25吋	结晶器直径=3.75吋
最大电压=44伏	最大电压=42伏
最大电流=5500安培	最大电流=4000安培
熔化速度=0	熔化速度=1.93磅/分

图4 铢/极比对电极熔化速度的影响

也表明,密度为95~100%的1吋²的自耗铢电极能在 ϕ 4吋结晶器中熔化,而不能在 ϕ 2.5吋结晶器中熔化。

在我们的工作中也遇到过类似情况。用4支 9×9 毫米的铢条作自耗电电极在直径64毫米结晶器中熔炼,开始自耗电电极正常熔化,随后由于电弧变短(下料过快),熔池上生成较厚的铢冠,电极不再熔化,即使加大电流,加长电弧,电极仍不熔化。停止熔炼后,取出铢子,敲掉铢冠,重新装入结晶器,以原自耗电电极和供电制度继续熔炼,熔化又顺利进行,熔池上不再生成显著的铢冠,该自耗电电极顺利熔完。熔炼过程示意如图5。铢冠形成后可以看作结晶器直径减小,因而产生和铢/极比减小一样的效果。

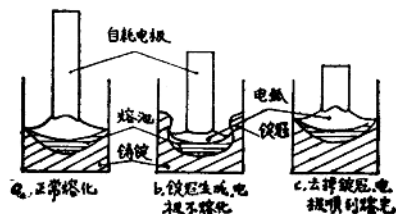


图5 铢冠对电极熔化速度的影响

因此,当初认为炼铢时,铢/极比应相当大,到3:1左右。但是随着工艺技术的发展,这个比值已经减小,如直径250毫米

结晶器以2.1/1合适〔6〕。在表1中也可见,当铢/极比小于2/1时,熔炼也可顺利进行。

铢/极比影响自耗电电极熔化速度的原因究竟何在呢?归纳起来可作如下解释。

Sell 和 March〔7〕研究计算了铢自耗电电弧的功率分配,指出,在该试验条件下正常熔化时,作为阴极的铢自耗电电极的能量收入中,来自正离子的轰击能约占60%,证明电极熔化速度正比于正离子轰击能。正离子由金属铢蒸汽原子热离化和电离而来,只有当结晶器直径足够大,因而熔池(熔融金属)表面积也足够大时,才能从熔池表面蒸发出大量铢蒸汽,以提高电弧中的正离子流密度,供给阴极以大量能量,维持自耗电电极正常熔化。因为熔池表面温度控制范围(即过热度)有限,靠加大电流并不能显著提高熔池温度,以增加铢的蒸发,因而不能加快自耗电电极的熔化。铢的逸出功小,热电发射能力高,在熔池大小不变时,可以靠热发射增加电弧电流(此时电弧电流中热电子流占压倒多数),但正离子流不变,因此也不能促进自耗电电极的熔化。

Г. X. Васюков〔8〕等实验指出,直流正极性铢自耗电电极只有当铢熔池处于沸腾时才能熔化。即只有电弧区残余气压不超过熔池温度下液态铢的饱和蒸汽压时,铢才能熔化。固然,只有当铢熔池处于沸腾状态时,铢才能大量蒸发,在电弧中形成高度离化的等离子体,保证在阴极有高的正离子流密度,才有保证自耗电电极的熔化。但是这里没有讲到自耗电电极与熔池的大小,显然不考虑这个对比关系是不行的。在大电极、小熔池的情况下,熔池有可能处于沸腾状态,但自耗电电极却得不到熔化所需的足够的热量。

如上所述,在电弧电压较低时,铢/极比小,熔池相对地较小,产生铢蒸汽的机会少,自耗电电极从电弧得不到足够的能量,故不能熔化。另外,铢/极比小,弧区抽空条

件差,残余气压有可能高过钨的饱和蒸汽压,自耗电极也不能熔化。

结随着晶器直径的加大以及原料条件的改善(放气量减小),熔池更容易形成和扩大(对熔池中心来说,熔池大冷却强度相对减小);弧区抽空条件也得到改善;特别是我们采用高电弧压后,钨蒸汽的离化程度增加,正离子的轰击能也提高,因而阴极能量总收入中来自正离子的能量可能超过上述 Sell 等的计算值;所以合适的锭/极比可以逐渐减小到 2:1 或更低。

锭/极比的降低对整个钨的熔炼有利,锭/极比减小,自耗电极相对加大,熔池辐射热损失减少,功率消耗可以降低;熔池容易充满结晶器,使锭子表面质量提高。

3. 电弧电压(弧长)的控制

按照真空自耗炉的安全操作要求,弧长应当尽量小,以免电弧过长,阳极斑点漂移到结晶器壁上,烧坏结晶器。弧长是和电弧电压直接相关的,电压增高,电弧加长。因此在熔炼钨这种高熔点金属时,由于其电弧温度高,总想控制较短的电弧,即采用较低的电弧电压。在国外已发表的资料中尚未见到电压超过 42 伏的(1)(2)。而在我们的工作中所采用的电弧电压(炉子总电压,用电子束铸锭作自耗电极,在电极上的电压降相当小)大都在 60 伏左右。经验证明,采用高电压是可行的,也是有利的。

(1) 在我们熔炼直径 125 毫米 50W—50Mo 合金时,曾发现,自耗电极截面不变,电弧电压 35 伏,电流 8000 安培(功率 280 千瓦),电极熔化速度慢,电流不稳,熔池小;改为电压 40 伏,电流 6500 安培(功率 260 千瓦),总功率降低了 20 千瓦,但是电极熔化速度反而加快,而且电流稳定,熔池正常,充满结晶器。由此可见,不仅总功率而且电弧电压本身对钨这类金属自耗电极的熔化速度是有直接影响的。这可能是由于电压提高加强了钨蒸汽的离化和提高了正

离子的轰击能量,从而改变了能量在两极间的分配,更有利于功率的利用。对于钨正是这样,采用高电弧电压操作,有利于电极的熔化,而且降低了总功率的消耗。

(2) 高电压可以改善锭子质量。电压低,电弧短,电制度不稳。由于电弧短,自耗电极熔化尖端与熔池表面之间距离小,金属熔滴在由电极下落到熔池过程中,容易使电极和熔池瞬时短路,一方面造成电流、电压的激烈波动;另一方面瞬时短路造成部分熄弧,使熔池温度局部降低,熔池情况波动,既不利于熔炼的顺利进行,也影响铸锭组织的均一性。采用高电弧电压操作,消除了这种现象,电流、电压稳定,熔炼情况正常,锭子质量好。

(3) 高电压可以改善锭表质量。电压低,电弧短,由于电弧的磁吹力,熔池中液态金属被吹向结晶器壁,在熔池上形成高而厚的锭冠。熔池继续上升时,已凝固的锭冠不易被再熔化,而锭冠往往组织疏松,成分不良,因此使铸锭表面质量严重恶化,凹陷、冷结等缺陷增多,增加金属的扒皮损耗。采用高电弧电压操作,锭冠不易生成,锭表面质量改善。还可以减小锭/极比,也有利于改善锭表面质量。

(4) 曾作过个别试验,在正常熔炼过程中,突然切断电流,停止熔炼。测得当电压为 60 伏时,电极尖端距锭子表面约 30~35 毫米,比电极与结晶器壁之间的间隙小。这个测定不一定很准确。但从安全操作角度看,使用这样高的电压是没有问题的。

(5) 电压低、电弧短,有利控制电弧。电弧复盖熔池面积小,对防止烧坏结晶器有利,但对锭表面质量不利。电压高,电弧较长,电弧复盖面积大,有利于熔池充满结晶器,获得好的锭表面质量。在使用稳弧磁场的情况下,电弧长一些,也是可以控制的,不一定成为烧坏结晶器的原因。

4. 铸锭裂纹及其防止

如前所述,在个别钨铈扒皮后,可见明显的纵向贯穿裂纹。这是我们所遇到的最严重的钨铈缺陷。了解产生裂纹的原因,提出防止的措施是一个重要任务。

据 George A. R. 报道(10),真空自耗电弧熔炼的88W—6Mo—6Nb合金铸锭从炉内取出后有严重的纵向裂纹,虽然在出炉后进行消除应力热处理仍不能消除裂纹,只有将合金成分改为92W—6Mo—2Nb,才能炼出完整铸锭。

我们在熔炼直径215毫米50W—50Mo合金时,也发现铸锭有辐射状纵向贯穿裂纹。在合金中加入0.02~0.04%C后,铸锭不再产生裂纹。

未见有关纯钨铈裂纹的资料。

可以推断,铸锭裂纹的产生与铸锭本身的化学成分有关,当合金本身太脆(如88W—6Mo—6Nb)时,在铸锭结晶过程中,因热应力造成沿晶界拉裂。50W—50Mo合金

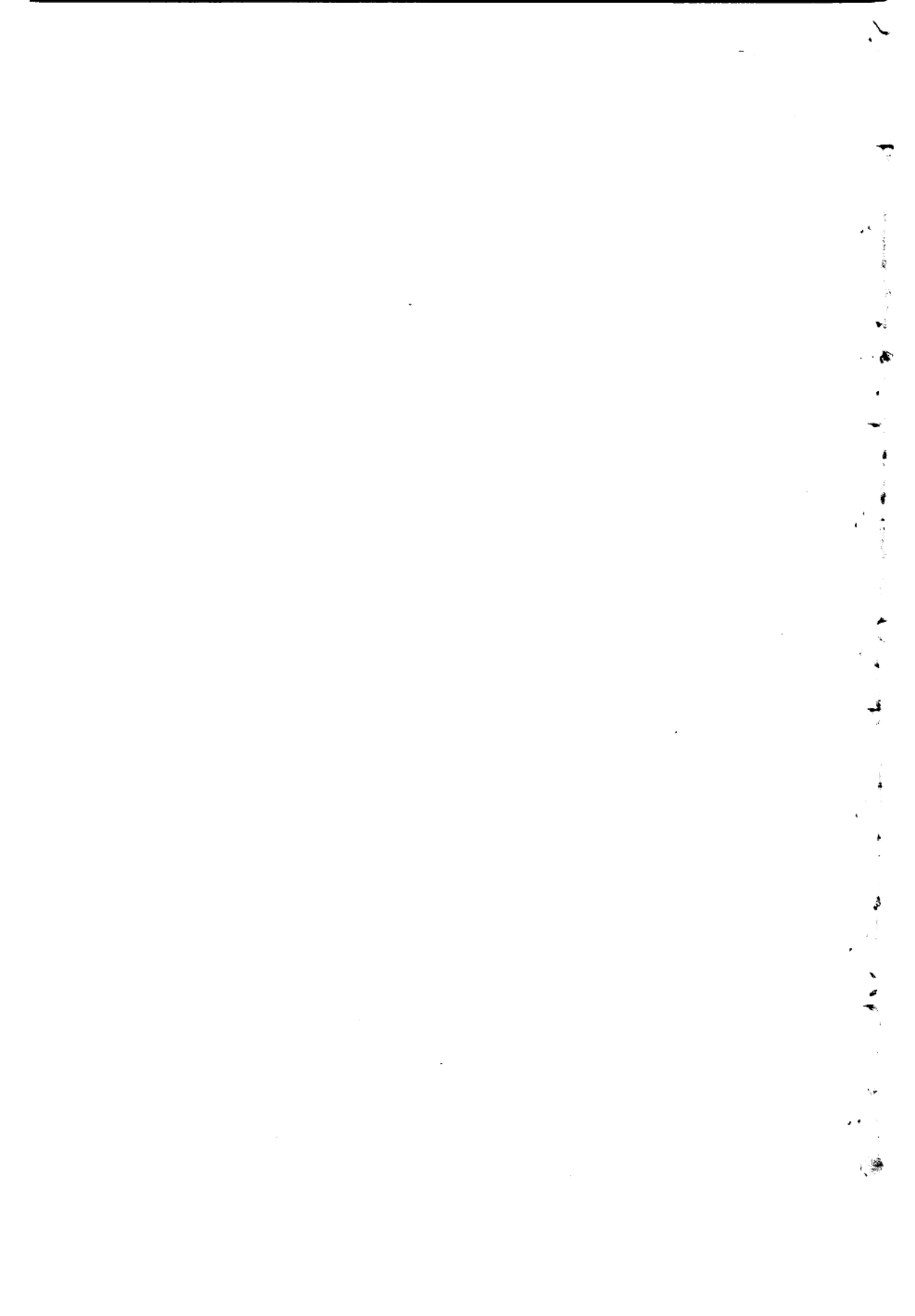
虽然结晶组织很细,但性脆,晶粒间结合力较弱,加上杂质的影响也容易因冷却时的热应力所破坏。加入少量碳既使合金含氧量降低,又能在晶界生成钨、钼的碳化物,都可以起到强化晶界的作用,防止铸锭裂纹的形成。

高纯钨铈其结晶相当粗大(见图2),少量杂质集中在有限的晶界,降低晶界强度,同上述一样因热应力造成裂纹是一个原因。另外结晶器垫底料的形状与清净程度也对裂纹有影响,如果垫底料较薄或导热性良好,温度梯度大,热应力强,有利裂纹形成;垫底料不清洁,杂质混入铸锭,成为裂纹生成的根源。

因此,防止钨铈裂纹的措施可能有:1. 微量合金化,如加碳、铌、钨等以强化晶界。2. 细化晶粒,如加钼、铌等。3. 采用清洁的厚度较大的垫底料,以消除外来杂质的有害影响和减缓自下而上的冷却速度。

参 考 文 献

- (1) D. J. Maykuh: «A D-258137», 1960, 12
- (2) 重熔钨铈板材的加工(钢铁研究院内部资料)1970
- (3) 钨板的研制和性能,《新金属材料», 1973, №1, 67—74页
- (4) «Elec. furn steel proceedings», Vol. 17, 38 页
- (5) A. E. LaMarche: «Trans. of vac. met. conf. », 1960, 65—81
- (6) R. H. Hicks: «Trans. Vacuum Metallurgy Conf. », 1964, 342—353
- (7) H. G. Sell: «Trans. of vac. met. conf. », 1960, 15—48
- (8) Г. X. Васюков: «Физ. И ХИМИЯ ОБРАБОТКИ МАТЕРИАЛОВ», 1969, №1, 51—57
- (9) J. L. Ratliff: «J. of metals», 1964, Vol. 6, № 12, 950
- (10) A. R. George: «AD-290635», 1962, 10



电子束炼钨的脱氧及晶粒细化

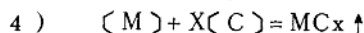
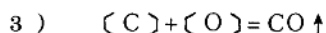
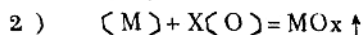
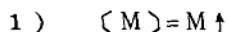
冶金部钢铁研究院

钨在金属中具有最高的熔点，它在高温材料的应用中，占有显著的地位。但妨碍它更广泛应用的重要原因之一，是它的脆性，国内外对此正进行大力研究。自真空自耗炉在工业上能成功的熔炼钨之后，钨已成为空间技术中重要的结构材料之一。但由于受真空自耗炉结构和工艺条件的限制，仍不能得到高质量的钨材。采用电子轰击炉熔炼钨，为提高钨的纯度开辟了新的途径，但到目前为止，用这种方法熔炼出加工性能良好的钨锭尚有困难。我们在扩大铸锭尺寸、加工成材的工艺过程中，确认铸锭的纯度与晶粒度的大小是直接影响铸锭加工成材性能的重要因素。本文就上述问题，在熔炼过程中对金属的纯化和晶粒细化的工艺及其机理进行了探讨，并对所得到的一些效果进行叙述。

一、金属纯化

众所周知，钨对间隙元素的敏感性极大。据 Hahn 等人〔1〕报导，氧在钨中的溶解度小于 1 PPM。而目前工业钨条中一般含有 20~50 PPM，经过熔炼后铸锭中氧的含量越高，钨的可加工性就越差，了解熔炼过程中间隙元素的行为，特别是 C、O 这种典型元素，研究如何脱除它们以使金属纯化，改善钨的性能，无疑地具有现实意义。

一般在水冷铜结晶器中（无耐火材料参加反应）进行真空熔炼，液体-气体之间的反应有：



反应式 1) 是指钨中的金属和非金属夹杂由熔体转为气态除去；4) 为熔体中形成炭化物的挥发；2) — 3) 分别为金属氧化物脱氧和炭氧反应。

熔炼过程中的炉压 (P)、温度 (T) 和时间 (τ) 是决定上述反应能达到的程度。与其他真空熔炼法相比较，电子束方法的实际优越性就在于能够达到较低的 P，较高的 T 和可以任意延长金属保持于液态的时间 τ 。从而使上述反应进行更为彻底，以获得最高纯度的工业用金属。

试验采用 $9 \times 9 \times 300 \sim 600$ 毫米粉末冶金法制成的钨条，在环状电子枪 45 瓩电子束炉及远聚焦电子枪 200 瓩电子束炉中进行熔炼。工作炉压为 10^{-5} 毫米汞柱。

在一定真空度下进行电子束熔炼，决定 T, τ 的工艺参数实际上就是熔炼功率和速度。称熔炼单位重量金属所消耗的电能为比电耗，并以 E 代表，其单位为瓩-小时/公斤。

图 1 为熔炼过程中选择 E 值对钨中氧含量的影响。随着 E 值的增加，氧含量明显的降低。当控制 E 值达到 50~60 时，钨中氧含量可达 5 PPM 左右。E 值增大到一定程度之后，可预料氧将保持在某个水平上，这点已被图上同样条件下钨的熔炼结果所证实。从现实需要出发为完成一定的脱氧任务，应该选择相应合适的 E 值。

在电子束熔炼钨、钼过程中我们曾经发

现(2)存在有平均脱氧量远远超过平均脱碳量的现象,且被认为是由于高温真空下金

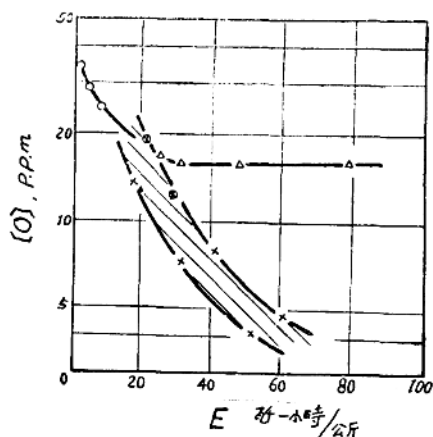


图1. 电子束熔炼的比能耗与氧含量的关系

x-45吨炉子炼钨; ⊗-200 吨炉子炼钨; ○-真空电弧炉炼钨; △-电子束炉炼钨。

属氧化物挥发的结果。因而可以预料到,假若钨料中氧炭比例是足够大时,造成氧化钨挥发脱氧的趋势并不是不可能的。

从热力学考虑,高温下气态氧化物,如WO、ZrO、TiO、CO的稳定性是依序增加。当钨料在熔炼过程中,炭的脱除量远大于脱氧时,则可认为氧的脱除主要是由于炭

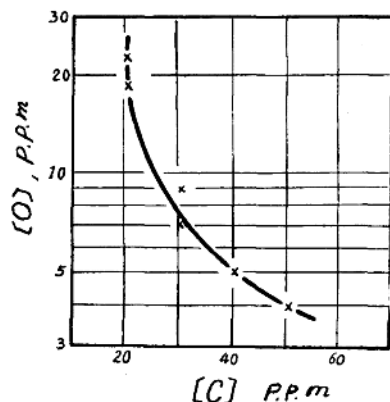


图2 电子束熔炼钨中炭氧浓度的关系
氧反应的结果,而氧化物挥发脱氧这里可被

忽略。

熔炼结果,钨液中的碳氧浓度关系如图2所示。当[C]浓度由20变至50PPm时,相应的[O]浓度将由20降到4PPm。 $[C] \cdot [O]$ 值为 $2 \sim 4 \times 10^{-6}$,看来钨液中若炭浓度继续提高,氧浓度还有下降的趋势。与此同时,正确的控制炭氧浓度,可以获得需要的铸态晶粒组织,这将在下面说明。

钨的电子束熔炼试验过程中,发现脱炭量远大于脱氧量。显然,在脱碳机构中除脱氧反应之外,还可能存在着炭或炭化物在高温高真空下的挥发脱除,根据Olette(3)的挥发系数 $\alpha = (\gamma_c / \gamma_w) \cdot (P_c^0 / P_w^0) \cdot \sqrt{M_w / M_c}$ 判断:在熔炼钨的温度 $\sim 4000^\circ K$ 下,炭和钨的蒸汽压比 $(4.5) P_c^0 / P_w^0 \leq 10^5$;原子量比 $M_w / M_c = 15.3$;假如认为炭在钨中为无限稀溶液,则活度系数比 $\gamma_c / \gamma_w \approx 1$ 。在上述条件下,挥发系数 $\alpha > 1$ 是可能的。换言之,炭在钨液中完全可能由于本身的挥发而使浓度降低,虽然有关高温下金属炭化物蒸汽压的数据普遍缺乏,但在熔炼过程中,微量炭分子周围被钨分子所包围,且WCx生成的自由能为负值,故以WCx形式挥发脱除的可能性也仍是存在的。

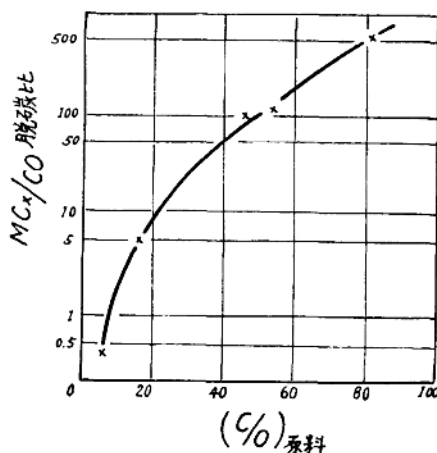


图3 熔炼过程中脱炭比与原料中炭氧比的关系

图3表明氧脱炭和挥发脱炭量的比例并非定值,它与原料中所含的炭、氧含量紧密相关。随着原料中C/O值的增加,脱炭比 MCx/CO 也增加,当熔炼前选用的原料中 $(C/O)=5$ 时,氧脱炭量比挥发脱炭量约大一倍;而当原料中 (C/O) 增至80时,挥发脱炭量可能比氧脱炭量大500倍,在生产过程中,若从脱炭角度出发,避免可能发生金属碳化物的挥发,最好选用较低的C/O比的钨坯料。综合考虑炭氧均为杂质,则应选择恰当的C/O比的原料。

钨经电子束熔炼以后,氮、氢、铁、锰、硅等杂质含量也有不同程度的降低。

二、晶粒细化

电子束熔炼的铸锭其特点之一是晶粒粗大,因此,使残余氧化物的均匀分布产生了困难,因为在这种情况下,晶界的表面大大的受到了限制,甚至含有不溶杂质极低的时候,都能生成连续的氧化物薄膜,从而影响了铸锭的可锻性。有人计算经过变形和退火后的棒材比同样重量的铸锭,其晶粒表面要大500~1000倍。在熔炼工艺固定的情况下,晶粒的大小随结晶器的直径增加而增加,而杂质的影响也随之而增大。例如直径为100毫米,含氧量为0.0003%时的钼锭,断口看不到氧化物的存在,而当直径为230毫米时,则可观察到很多斑点状的氧化物(6)。由于钨对氧的溶解度更低,对钨的影响亦将更为显著。

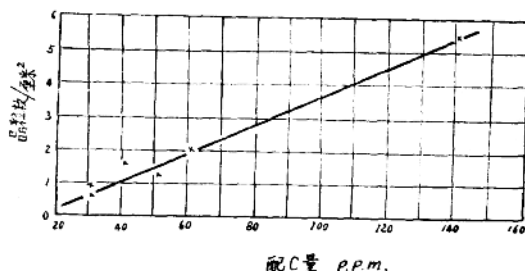


图4 铸态钨中含炭量与晶粒度的关系

到目前为止,有关在电子束熔炼钨的过程中细化晶粒的报导还很少,我们参考真空自耗炉炼钼细化晶粒的经验,探讨了加入少量合金元素对晶粒细化的作用。

1) 炭:在合金原料制备过程中,以炭化钨的形式,加入少量的炭,这种原料经电子束熔炼后,发现对晶粒的细化有较明显的影响。不同含量对晶粒细化作用的结果如图4所示。

从图4中可以看到,在熔炼工艺固定的情况下,随含炭量的增加,晶粒度有显著的细化并成一直线关系。由于加入了不同的含炭量,虽使晶粒变细,但出现了不同形状与数量的炭化物,分布于合金内。据初步研究,发现有五种不同类型的炭化物存在,而哪种炭化物以及多少数量对钨的压力加工最为有利,将另行讨论。

2) 锆:锆对晶粒细化的影响,比碳小得多,只有在较大含量的情况下才有较明显

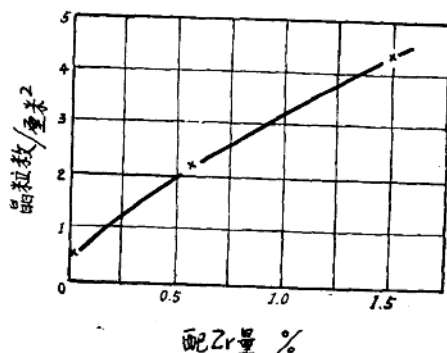


图5 锆对铸态钨晶粒度的影响

的效果。图5中示出:当加入锆0.5~1.5%时,对晶粒细化约相当于炭0.006~0.01的作用。锆在电子束熔炼过程中大量挥发,使合金成分难于控制,经熔炼后,金属中的锆含量甚少。

3) 硼:硼是以炭化硼的形式加入粉末原料中的。粉末冶金法制备高含量硼的料棒是十分困难的,特别是