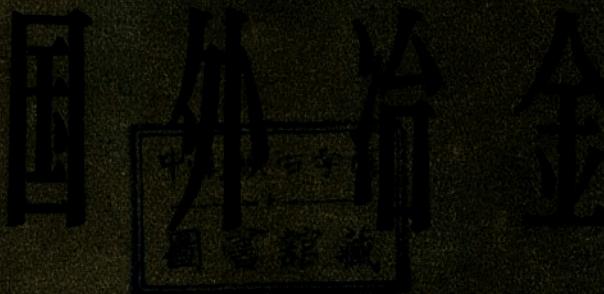


22805

公 司 全 部 裝 備



上海市科学技术編譯館

冶金譯丛  
国外冶金

第二輯

冶金譯丛編譯委員會

\*

上海市科学技术編譯館出版  
(上海南匯路59號)

新华书店上海发行所发行 各地新华书店經售

商务印书館上海厂印刷

\*

开本 787×1092 1/16 印张 7 1/2 字数 234,000  
1964年4月第1版 1964年4月第1次印刷  
印数 1—3,400

編号：669·191  
定价：0.95元

## 目 录

1. 真空熔炼和某些微量元素对一种镍基热强合金持久試驗性能的試驗 .....	1
2. 真空自耗电弧炉熔炼合金鋼的研究 .....	14
3. 鋼在真空感应熔炼时的蒸发損失 .....	28
4. 不锈鋼熔体中氧含量的計算 .....	33
5. 高鉻鋼液吹氧时主要工艺因素对鉻燒損的影响 .....	40
6. 氧气頂吹轉炉炼鋼法动力学 .....	45
7. 霍潑金斯法熔炼合金 .....	53
8. 鐵合金生产技术的最新进展 .....	58
9. 易切削不锈钢 .....	67
10. 論最新低温装置中使用的金属材料 .....	79
11. 无镍结构鋼的探索 .....	86
12. 合金元素对硅錳結構鋼强度、塑性和淬透性的影响 .....	89
13. 理論应用于冷軋 .....	92
14. 幢軋过程运动学的研究 .....	100
15. 鋼中非金属夹杂物在軋制过程中的变形 .....	102
16. 康拜因发动机双金属軸衬-鋁合金抗磨层的疲勞断裂 .....	108
17. 銅基彈性合金强化方法的研究 .....	110
18. 高强度鑄造鋁合金 A.17-4 .....	118

# 1. 真空熔炼和某些微量元素对一种鎳基热强合金持久試驗性能的試驗

W. Peter 等

过去十年中，德国創始的真空电弧熔炼法和真空感应熔炼法<sup>[1~2]</sup>，在美国特別获得了大力推广，而欧洲直到目前才刚刚开始应用这些方法。工业部門，尤其是航空工业以及原子能工程材料部門大量需要热强合金，就有利于这方面的发展。因此，为了满足更高的要求，目前不仅是對氧亲和力强的金属，如钛、鋯或铌，即使許多鎳基热强合金，也均在真空中熔炼。

文献中論及热强合金在真空中熔炼的理由如下：

1. 熔炼时可以避免对氧亲和力强的元素，如鋯、硼、钛和鋯的燒損，因此能够正确規定其含量，特别是微量元素硼和鋯<sup>[3~8]</sup>。
2. 减少气体含量，尤其是氧、氮和氬的含量<sup>[3,4,6~10]</sup>。
3. 降低氧化物和氯化物夹杂量，改善純度<sup>[5,9,13~16]</sup>。
4. 对热加工性能有良好的影响，因此，許多热强合金有可能进行鍛造和軋制<sup>[6,7,11,13,14,16]</sup>。
5. 改善持久性能<sup>[3,4,6~15,17]</sup>。

对于最后一点，不單純是由于真空中熔炼的作用，R. F. Decker、J. P. Rowe 和 J. W. Freeman<sup>[18]</sup>还发现了微量元素硼和鋯对改善鎳基合金持久試驗性能的影响。后来，这个发现多次地在其他鎳基合金中也得到了證明<sup>[3,6,11,17,19~26]</sup>，并可从这些合金測定这两个微量元素的影响。

但是有很多問題到現在还没有解决。比如，为什么在真空中熔炼后，热加工性能和持久性能就会获得改善的問題，还不能很好解决。还有，关于此时是否需要特殊的熔炼条件，也未作过报道。此外，是否采用迄今已知的真空中熔炼法，即用感应、电弧和最近发明的电子束法<sup>[1,2]</sup>，在改善性能方面都能达到相同的效果，还是它們中的一种方法对于熔炼鎳基耐热合金特別适宜，这方面也沒有明确的数据。同样，关于碳、氧、氮和氬元素对于持久性能的影响，至今也沒有明确的答案。最后，鎳基热强合金完全不含硼

和鋯时究竟能达到怎样的持久性能，也不清楚。对于这些問題，本文将采用鎳-鉻-鋯-鈦-鋁合金尽可能地予以說明。

## 一、各种真空冶炼法的重熔試驗

通过真空感应炉、真空电弧炉和真空电子束炉的一些重熔試驗，确定了真空熔炼对于微量元素和气体含量，以及对于所选試驗合金持久性能的主要影响。所有重熔試驗的原材料都是从 150 或 1,000 公斤碱性感应炉中炼出来的。化学成份波动范围列于表 1，除少数例外情况，本文所論及的炉次都在此范围内。

表 1 所有試驗熔炼的化学成份范围

% C	% Si	% Mn	% P	% S	% Al	% B
0.01~ 0.10	0.01~ 0.60	0.01~ 0.20	0.002~ 0.010	0.003~ ~0.010	1.35~ 1.75	≤ 0.010

% Co	% Cr	% Fe	% Ni	% Ti	% Zr
17.5~ 20.0	18.5~ 20.5		55~ 59.5	2.40~ 2.70	≤0.200

檢驗不同炉次时，用鎳的尾部鍛成边长 20 毫米的方棒，再由方棒制成长 40 毫米的持久試样。所有鎳在 1,100~1,050°C 温度范围最后加热时約变形 4 倍，并注意到鍛造时不使温度升高。为了使持久性能經過热加工后尽可能不受影响，这些措施是必要的。鍛完后，鍛棒在空气中冷却。热处理是 1,080°C 下作 8 小时固溶处理，接着是 850°C 下作 8 小时的时效处理。所有持久性能試驗都是在 850°C 和 20 公斤/毫米<sup>2</sup> 应力下进行的。

### (一) 真空感应熔炼法

重熔是在 25 公斤真空感应炉<sup>[1,2]</sup>中进行的。为了避免合金料中钛和鋯与坩埚的硼酸发生反应，炉衬就采用熔融镁砂，不加入任何硼酸物。空气中

熔炼的原料在真空中下熔炼，并接着在 $1,550 \pm 30^{\circ}\text{C}$ 下作不同长时间的除气。之后，在氮气下将液体注入铜质模。

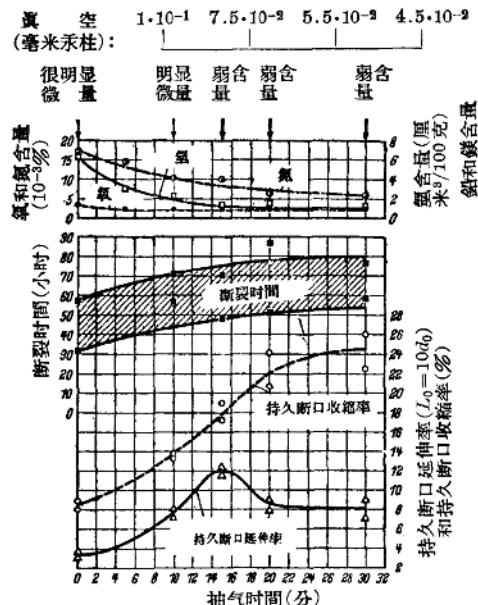


图1 真空感应炉中重熔含 55% Ni、20% Co、20% Cr、2.5% Ti 和 1.5% Al 的合金时，抽气时间对于铅、镁、氧、氮和氢含量、以及对于 $850^{\circ}\text{C}$ 和 20 公斤/毫米<sup>2</sup> 应力下持久试验结果的影响

真空感应炉重熔试验结果见图1。抽气时间增加时，测定的压力降低，这个压力不必完全和熔炼物上的作用压力相一致，抽空30分钟后，达到 $4.5 \cdot 10^{-2}$

毫米汞柱。这个图中并未表明的合金元素含量，熔炼时只在检验方法误差范围内变化。真空中挥发的元素砷、镉、锌、镁、钙、铋、锑和铅<sup>[2]</sup>，利用光谱分析只能测得镁和铅的含量变化。抽15分钟气以后，这两种元素的光谱线强度不再变化，因此，原有的微量镁和铅，在这个抽气时间以后几乎已经完全挥发。所有含气量在真空中除气时都有降低。30分钟抽气时间内，含氮量从0.017降为0.006%，含氢量从6.2降为0.9厘米<sup>3</sup>/100克，含氧量从0.003降为0.002%。虽然不是所有结果都随抽气时间的增加而继续提高，但由于真空中处理，持久试验结果全部得到了改善。至于试样在20公斤/毫米<sup>2</sup>应力和 $850^{\circ}\text{C}$ 的断裂时间，则从45提高到70小时，持久断口收缩率从9提高到25%，并且在抽气30分钟以后，虽然不会再有改善，但持久断口延伸率在抽气15分钟后已达到最高值12%。接着延伸率又降低，降为8%，但仍要比未除气材料的3.5%高得多。对于氮气的影响，下面将作详细说明，这里仅确定，持久断口延伸率的最高值，在含氮量0.010%时出现。根据这些结果，一个较长的抽气时间，以及因此而得到的较高真空中度，首先只对断裂时间和持久断口收缩率起有利作用，而与此相反，对于持久断口延伸率则不利。

## (二) 真空电弧熔炼法

重熔<sup>[1,2]</sup>是在25公斤真空电弧炉中进行的，其所采用的电极也是用经过空气熔炼的原材料制成的。

两个比较组的重熔结果列于表2。此表未列出

表2 真空电弧炉重熔的结果

比 較 組	熔 炼 方 式	平 均 真 空 度 (毫米汞柱)	高蒸气压 微量元素 的含量*	气 体 含 量			持 久 試 驗 結 果**		
				厘 米 $^3$ 100克 $\text{H}_2$	%N	%O	断 裂 時 間 (小時)	断 口 伸 展 率 ( $L_0 = 10d_0$ ) (%)	断 口 收 縮 率 (%)
1	原料的 熔 炼	760	× ×	3.4	0.009	0.003	44.6 49.2	4.2 4.5	17.1 9.8
	真空熔炼	$1 \times 10^{-3}$	× ×	1.4	0.010	0.003	47.3 50.3	10.2 9.8	17.2 20.0
2	原料的 熔 炼	760	明显微量	9.2	0.020	0.004	60.3 77.4	8.6 6.5	15.3 11.5
	真空熔炼	$5 \times 10^{-3}$	弱 微 量	3.0	0.012	0.003	94.3 99.0	11.0 9.0	19.0 15.5

\* ×为未检查

\*\* 应力 20 公斤/毫米<sup>2</sup>,  $850^{\circ}\text{C}$

基本成份，因为基本成份是不变的。第一个重熔試驗（比較組1）是在一个直徑150毫米的銅制結晶器中和真空中度为 $1 \times 10^{-3}$  毫米汞柱时进行的。除氮从3.4降为1.4厘米 $^3$ /100克外，气体的含量不变。至于对持久試驗結果中的断裂時間并无明显影响，但持久断口延伸率从4.5提高为10%，而持久断口收縮率仅从13.5提高为18.5%。第二个重熔試驗（比較組2）是在150毫米直徑的結晶器中进行的，它用較高持久断口延伸率的原材料作为电极，其結果是延伸率从7.5提高为10%，沒有象第一比較組那样大。这个試驗的断裂時間从69提高至97小時，持久断口收縮率从13.5提高为17%。由于原材料中的含气量高，第二个真空熔炼时只达到 $5 \times 10^{-3}$  毫米汞柱的真空中度。因此，氮和氮也未达到第一个比較試驗时的最終含量。微量元素鎂和鉛在此也有揮发。一般可以确认，原材料中含气量愈高，则經25公斤真空电弧炉处理，真空中度良好时的含气量降低也愈剧烈；但低于0.010%的N和0.002%的O含量，恐怕是不可能达到的。同样，持久試驗數值特別是

持久断口延伸率，只有当电极材料的原来性能不好时才能得到改善。

### （三）真空电子束熔炼法

在1个25公斤电子束炉中，在70毫米直徑的結晶器和 $8 \times 10^{-5}$  毫米汞柱的良好真空中度下，进行了重熔試驗。与电弧炉不同，这个方法的熔炼速度可以任意地減小，而熔池不会凝結。因此，真空中度能較长時間地在熔炼物上发生作用。它和真空电弧炉一样，完全不存在金属与結晶器耐火材料发生反应的危險性。因此，用这个方法除气，比上述其他方法要强烈得多（表3），含氮量从7.2降为0.6厘米 $^3$ /100克，含氮量从0.018降为0.005%，含氧量从0.003降为0.001%。含鎂量和含鉛量能与真空感应熔炼同样地降低。虽然重熔后的含气量很低，但奇怪的是持久試驗數值沒有发生特殊的改善；断裂時間从51减为46小時，持久断口延伸率和收縮率分別从3.5提高为4%和从16.5提高为21%。

表3 真空电子束重熔的結果

熔炼方式	平均真空中度 (毫米汞柱)	高蒸气压 下微量元素 鉛 鎂	气 体 含 量			持 久 試 驗 結 果*		
			厘米 $^3$ 100克 $H_2$	% N	% O	断裂時間 (小時)	断口延伸率 ( $L_0 = 10d_0$ ) (%)	断口收縮率 (%)
原料的熔炼	700	很明显的 微 量	7.2	0.018	0.003	25.0	4.0	20.8
						63.6	1.8	11.5
						65.0	4.1	17.1
真空熔炼	$8 \times 10^{-5}$	弱 微 量	0.6	0.005	0.001	33.5	4.2	29.2
						46.1	3.2	17.1
						57.2	3.6	15.7

\* 应力20公斤/毫米 $^2$ , 850°C

为了进行比較起見，将相同的原材料在結晶器直徑为70毫米的真空电弧炉內于真空中度 $5 \times 10^{-2}$  毫米汞柱下进行重熔，此时的熔炼速度为电子束炉的8倍，含氮量从7.2降为1.7厘米 $^3$ /100克，含氧量从0.003降为0.002%，含氮量保持0.018%不变。虽然除气少，但持久断口延伸率从3.5提高为8%。

比較各种炉子重熔的結果可以确定，真空熔炼对持久試驗數值尤其是可变形性发生有利影响，但是，主要的改善，特别是持久断口延伸率，只有在不导致最小含气量的熔炼条件下才能达到。显然，一种气体，或不止一种气体，对于可变形性发生有利的

影响，这一点基本上与 R. F. Decker、J. P. Rowe 和 J. W. Freeman<sup>[14]</sup> 的結果相符合，他們报道了氮和氧对于一种約含 20% Cr、15% Co、4% Mo、3% Ti 和 3% Al 的鎳基合金持久断口延伸率和收縮率的有利作用。与此相反，C. M. Hammond 和 R. A. Flinn<sup>[15]</sup> 发现，另一种約含 13% Cr、6% Mo、6% Al、2% Nb 和 0.5% B 的鎳基合金的持久断口延伸率，由于較高含氮量而变坏。根据 W. E. Jones<sup>[17]</sup> 的研究，一种鎳基合金的断裂時間，視含氮量降低而增加，而这个情况不能从真空电子束炉重熔中获得證明。因此，对气体的影响在另外的一系列試驗中进行了檢查。

## 二、气体的影响

从图1、表2及表3可以看到真空熔炼时总含气量的变化。只减少一种气体元素而同时保持其他气体元素不变,是不可能的。因此,关于氧和氮的影响,只能有部分了解,而与此相反,关于氮的作用,通过一种特殊试验而获得了丰富的资料。

### (一) 氧 气

分析测定这种合金的含氧量,包括材料中真正溶解的、即显微镜看不到的氧,以及与其他元素化合的而显微镜下可以看到的氧化物夹杂中所有的氧。图2表示这些夹杂和碳氮化钛在一起的情况。由于钛和铝量高,同时由于硼和锆量低,通过反应



$[\text{Me}]$ =真正溶解的脱氧剂

$[\text{O}]$ =真正溶解的氧

$\langle \text{MeO} \rangle$ =氧化悬浮物,

大部分真正溶解的氧在比这个合金熔点高很多的温度时已能变为氧化悬浮物。这些氧化悬浮物在开口式感应炉熔炼时就大部分分离出来,因为出炉前的含氧量仅有0.001~0.002%。因此,真正溶解的氧肯定低于这个含量。

氧化物夹杂的成份是很有意义的。关于元素钛、铝、硼和锆在镍基熔体中的正确脱氧作用几乎完全不清楚,在一个碱性炉衬开口式感应炉中,将试验合金的重熔物在没有任何炉渣保护的情况下在1,600°C保持1小时。此时,熔池上就象空气中的铸件那样,在浇流周围造成坚硬氧化皮层,它们由于

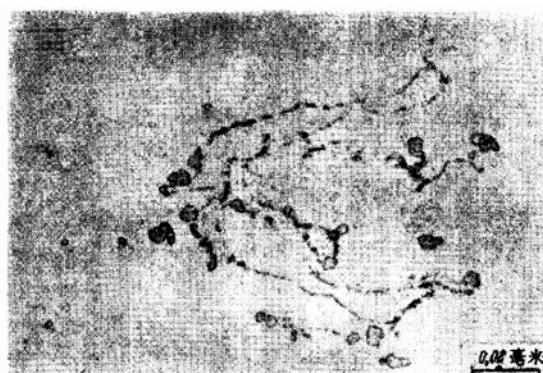


图2 在一个约含55%Ni、20%Co、20%Cr、2.5%Ti和1.5%Al合金未经腐蚀试样中的碳氮化钛和条带状氧化物(500:1)

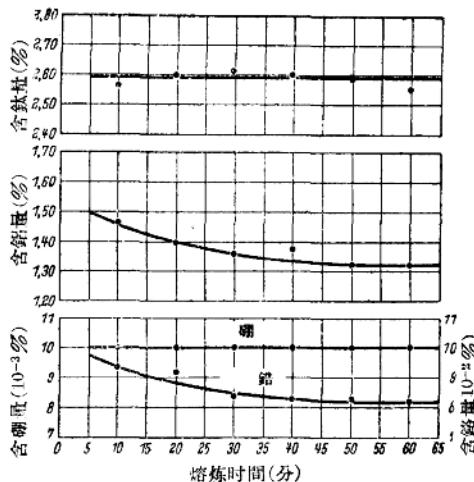


图3 开口式感应炉中无炉渣复盖熔炼时元素钛、铝、硼和锆的烧损

对氧有较大亲合力而发生烧损。从图3可以看到,在上述成份和温度下只有元素铝和锆发生氧化,因为它们的含量随着熔炼时间而减少。与此相反,钛和硼则因为两个其他元素的关系,受到保护而不发生烧损。因此,溶解的氧 $[\text{O}]$ 仅由元素铝和锆来决定。合金中存留的氧化物夹杂 $\langle \text{MeO} \rangle$ ,主要是包括铝和锆氧化物之总和,为条带状,如图2所示。它们可能是从浇流氧化而来,因为炉中悬浮物自己还要分离。

对开口式感应炉、真空电弧炉、真空感应炉和真空电子束炉的大量熔炼物,利用热抽取法测定其中的含氧量。开口式感应炉熔炼物的频率最大值为0.003~0.004%,比开口式熔炼出炉前的0.001~0.002%要高。由于空气中出炉时,熔炼物的浇流受到氧化,因而含氧量接近增加一倍,并相应地使纯度变坏。真空电弧炉重熔时的频率最大值为0.002~0.003%,真空感应炉重熔为0.002,电子束重熔为0.001%。采用不同真空法时,氧化物夹杂就相应地减少或完全清除。

为了检查W.E.Jones<sup>[1]</sup>所指出断裂时间与镍基热强合金含氧量之间的关系,根据上述试验,只能讨论0.001~0.004%含氧量的熔炼物。从表4所列的两比较组可以看到,含氧量从0.004减至0.002或从0.003减为0.001,对于断裂时间没有什么改善,因此,Jones的结论在这种含量

表4 含氧量对于持久試驗結果的影响

比較組	熔炼方式	炉子种类	含 氧 量 (%)	持久試驗結果*		
				断裂时间 (小时)	断口延伸率 ( $L_0=10d_0$ ) (%)	断口收缩率 (%)
1	原料熔炼	开口式感应炉	0.004	60.3	8.6	15.3
				77.4	6.5	11.5
		真空电弧炉	0.003	59.4	10.0	13.5
	重 熔	真空感应炉	0.002	85.0	7.0	17.1
				72.2	5.0	13.5
				74.0	5.2	20.8
2	原料熔炼	开口式感应炉	0.003	25.0	4.0	20.8
				63.6	1.8	11.5
				65.0	4.1	17.1
	重 熔	真空电弧炉	0.002	30.0	10.1	21.0
				41.0	6.5	17.1
		真空电子束炉	0.001	27.5	5.1	20.9
				57.0	4.9	19.0

\* 应力 20 公斤/毫米<sup>2</sup>, 850°C 时。

范围内不能得到证明。但是可以想象，含氧量超过 0.004% 时，对相应的持久强度而言，Jones 的数值是有影响的，因为这时候，组织强烈地被带状氧化物沾污。R. F. Decker 和他的同事<sup>[14]</sup>指出，含氧量较高时，持久断口延伸率和收缩率的改善在本试验中不能明确得到证明。为了进行检查，将真空电弧炉熔炼的材料又在开口式感应炉中重熔，并在空气中浇铸，因此发生铸造氧化。通过这个试验，当基本成份和持久强度近乎保持不变，持久断口延伸率和收缩率仅有不显著的提高，分别从 6.5 提高到 8% 和从 17 提高到 23%。

## (二) 氮 气

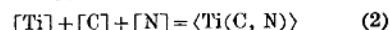
在纯镍中，温度为 1,600°C 和氮压力为 1 大气压时，氮溶解度为 42.5 厘米<sup>3</sup>/100 克<sup>[28]</sup>。含有 20% Co 时，这个数值就降低一半<sup>[28]</sup>。开口式炉熔炼试验合金的含氮量，波动于 4~12 厘米<sup>3</sup>/100 克。它部分是从炉料中来的，部分是从炉渣中来的，而特别多的是从石灰和萤石中来的。它在浇铸、凝固、锻造和接着在冷却时逸出了一部分。因此，150 公斤锭子锻造后的含氮量为 2~8 厘米<sup>3</sup>/100 克，而真空中熔炼的熔炼物通常只含 1~2 厘米<sup>3</sup>/100 克。

一般有这样的看法，认为含氮量较高能够影响镍基热强合金的可锻性。在有些熔炼物中，浇铸时倾入湿萤石，这样就提高了含氮量，以致在锻造后，

每 100 克材料中还存在 10~16 厘米<sup>3</sup>的氮气。就是这样高的氮气含量，对试验材料的可锻性也没有不利的作用，相反的，真空熔炼改善热变形性<sup>[28]</sup>的原因，不是由于含氮量减小，否则在较高含氮量时，也就必然会使可锻性变坏。

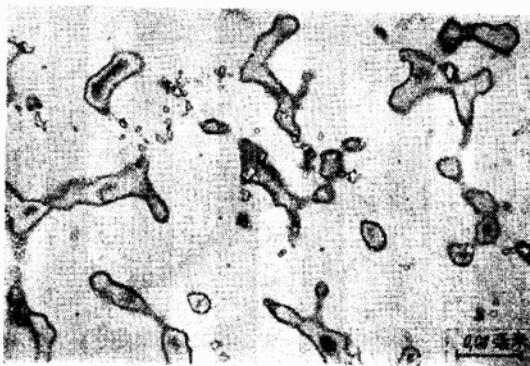
## (三) 氮 气

这种合金的含氮量，包括真正溶解并在显微镜下看不到的氮[N]和生成碳氮化钛的氮( $Ti(C, N)$ )。如图 2 指示的碳氮化钛，此时可用下列反应式



测定真正溶解的氮含量，但关于镍-铬-钛熔炼物反应，还缺乏热力学数据，这是计算平衡常数所需要的。因此，研究了碳氮化钛的构成和性能与不同含氮量的关系，其方法是在这种情况下首先将碳的影响忽略不计，就象生成纯氮化钛那样。

虽然氮在纯镍钛熔体中的溶解度很小<sup>[28]</sup>，但试验类型的一种合金，在空气中熔炼还没有加入钛时，由于铬的作用而吸收了大量的氮。加入钛前，从熔炼物取一试样，放在水中冷却，并用显微镜检查，但看不到任何氮化物。只有直接加入钛以后，则如图 4a 所示，试样中才有大量的小晶体，如果存在有足够的氮，这种小晶体就会被排列成块状。值得注意的是，氮化钛晶体在常态时与熟悉的氮化钛立方晶体有很大区别。它们比较小，排成小小的交叉，而轮



(a) 鈦加入后 3 分钟



(b) 鈦加入后 20 分钟

图 4 a 和 b 熔炼物中加入鈦后形成氮化鈦  
(电解腐蚀; 500:1)

并不怎样强烈地突出基体。经过电解腐蚀，也可以看到試样的树枝状凝固組織。氮化物块状不仅在初級凝固范围内，而且在剩余熔炼物的較强烈腐蚀范围内呈现出来，这說明块状已經存在于熔炼物中，而不象所假定的那样，在試样凝固时才产生。第二个試样是在鈦加入熔体 20 分钟后取出的，对它也同样进行了組織检查。从图 4b 可以看到，这时候氮化钛更与熟悉的立方常态相象，这更加证实了氮化物是在液态时产生和增多的。

較大鏡子凝固时，熔体中已經存在的氮化物和氮化物块状聚集，向中心方向偏析，同时可能有所增多和变大，最后，在剩余熔体范围内积聚。鏡子在锻造和軋制时，氮化物块状变形形成熟悉的条状氮化物。如果产生很多的条数，则对于所試驗合金的断裂时间有不利的影响。图 5 表示一系列在空气中熔炼的很不純的合金(尽可能在成份上取得一致)，在持久試驗中的持久强度与氮化物純度的关系，純度由纵向磨面上每毫米的氮化物条数表示。每种熔炼物用

不同純度的試样来检查。如图 5 所示，断裂时间視氮化物条数增加而不断减少，波动范围大，这表明了还有很多其他影响因素也在发生作用。

因此，为了获得均匀和良好的持久强度，必須要有一个良好的氮化物純度，这样的純度只有降低熔

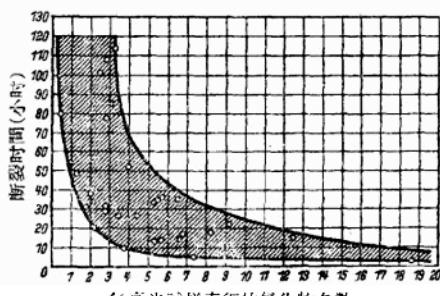


图 5 氮化物純度对于約含 55% Ni、20% Co、20% Cr、2.5% Ti 和 1.5% Al 合金試样在 850°C 和 20 公斤/毫米<sup>2</sup> 应力下的断裂时间的影响

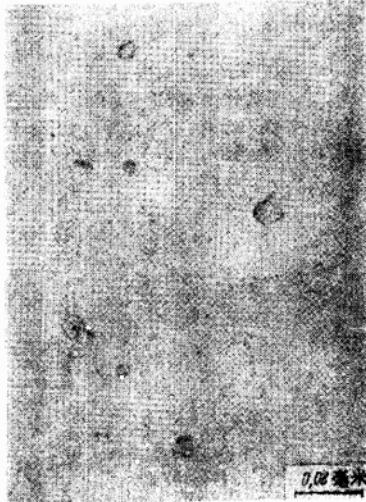
体含氮量才能达到。对此，利用真空熔炼是最为可能的，在25公斤真空感应炉中熔炼了一些含氮量不同和含碳量几乎不变的熔炼物，它们约在20倍变形后的横断面组织如图6a至c所示。含氮量为含 $0.004 \pm 0.002\%$ 时，几乎看不出什么氮化物。 $0.013\% N$ 时已可看出较大的数量，但在组织中均匀分布。含氮量为 $0.02\%$ 时，已构成氮化物的块状聚集，它随含氮量增加而增加，并在延伸的材料中造成条形氮化物。

前面已经提及，持久断口延伸率可能由于含氮

量过低而降低。为了说明这个问题，在真空感应炉中各熔炼了两炉不同含硼量和含钛量的三类合金。第一炉在真空处理后立即浇注。第二炉在之后还通几分钟氮气，因此又发生吸氮作用。持久试验的结果列如图7。所有熔炼各炉，在持久强度接近不变时，其持久断口延伸率由于吸氮而大大提高。含氮量为 $0.004 \pm 0.002\%$ 时，改善还不显著，在 $0.008 \pm 0.002\%$ 以上时，就明显产生这种改善现象。由图6a至c可以看到，延伸率的改善与组织中发生可察觉的氮化钛相是同时进行的。



(a)  $0.03\% C$  和  $0.004\% N$  的試样



(b)  $0.03\% C$  和  $0.013\% N$  的試样



(c)  $0.05\% C$  和  $0.020\% N$  的試样

圖6 a至c 約含 55% Ni、20% Co、20% Cr、2.5% Ti 和  
1.5% Al 合金未腐蝕試樣中的碳氮化鈦(500:1)

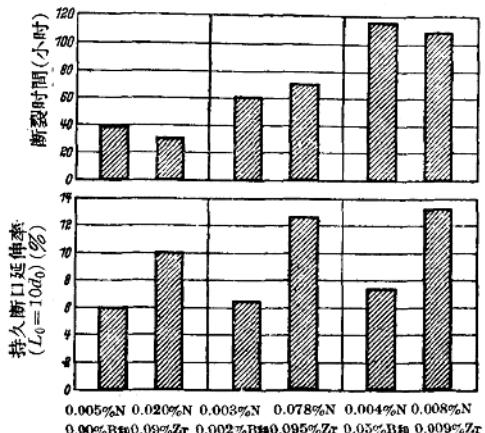


图 7 含氮量对约含 55% Ni、20% Co、20% Ur、2.5% Ti、1.5% Al 和不同硼和锆含量熔炼物在 850°C 和 20 公斤/毫米<sup>2</sup> 应力时持久试验结果的影响

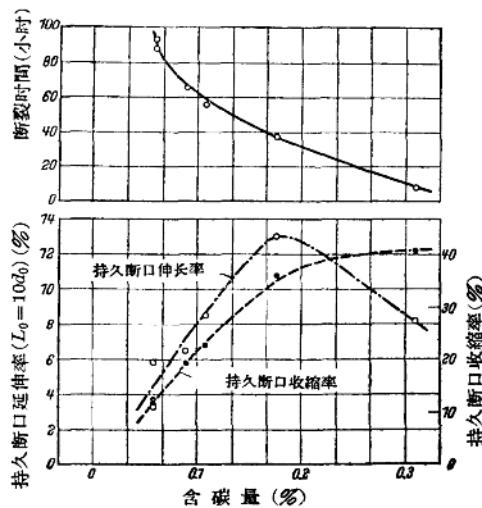
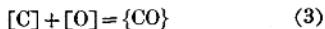


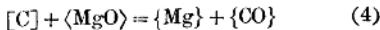
图 8 含碳量对约含 55% Ni、20% Cr、20% Co、2.5% Ti、1.5% Al 和 0.005% B 熔炼物在 850°C 和 20 公斤/毫米<sup>2</sup> 应力时持久试验结果的影响

### 三、含碳量的影响

关于碳对这种类型合金持久性能的影响几乎完全不了解，它的含量一般最高为 0.10%。空气中熔炼时，可能因为氧气亲和力强的元素含量高，碳不经过反应式



即能烧去。在有铜结晶器的真空熔炼炉中，它同样也没有变化，因为燃烧所需的氧在预炼合金中往往不存在。只有在真空感应炉中通过熔池——坩埚反应，在减低压力时



才能产生碳的燃烧，因此用该法完全能够达到 0.01% 的含碳量。

为了确定碳的影响，在 25 公斤感应炉中生产了几炉含碳量逐步增加、但含硼量固定为 0.005% 的熔炼物。气体和高蒸气压微量元素的影响，通过 2 小时在 1,600°C 和 10<sup>-4</sup> 毫米汞柱真空中除气予以消除。图 8 表示持久试验结果与含碳量的关系。含碳量从 0.06 升高至 0.31% 时，断裂时间从 90 小时急剧下降至 10 小时，与此相反，持久断口收缩率連續升高至 40%，而持久断口延伸率在约含 0.20% C 时达到最高值 13%。这种合金的持久数值可利用碳作任意改变。但持久断口延伸率和收缩率数值的改善，总是和缩短应力时间分不开的。

图 9a 至 c 表示含碳量对于试验合金约在 20 倍

变形后横断面组织的影响。在未经腐蚀状态时，只能看到碳氮化钛，不过由于它的含碳量较高，和含氮量高的碳氮化钛比起来显得更灰色些。含碳量为 0.03% 时（图 6a），组织中不发生碳氮化物。因此，碳在这种范围内是真正溶解的，或者凝结在未经腐蚀的磨面上不能察觉。在 0.06% C（图 9a）时，已经可以看到个别的碳氮化物。再提高含碳量，则它们的数字愈大，它们的形状也愈变圆。大量的钛按照这种方式凝结，并不会造成  $r'$ -时效相<sup>[30]</sup>。此外，在变形材料中，原来存在的类状碳氮化物产生很多条形。以上两种情况可能和随着含碳量的增加而断裂时间剧烈降低有关。

### 四、高蒸气压微量元素的影响

真空处理时，高蒸气压微量元素中，只有镁和铅含量的变化能够用光谱分析来测定。利用一系列试验，对于这些浓度变化是否对试验合金的机械性能发生影响，进行了检查。因此，为了这两个元素，在 25 公斤真空感应炉中各炼了三炉，它们的成份完全相同，熔炼条件也相同。这些熔炼物的含氮量和含碳量很低，不会对良好的变形值有什么影响。第一炉均在真空处理后立即浇注，而第二炉均在浇注以前，一炉添加 0.005% Pb、另一炉添加 0.005% Mg 作为合金成分。第三炉的含铅量和含镁量各为 0.010%。

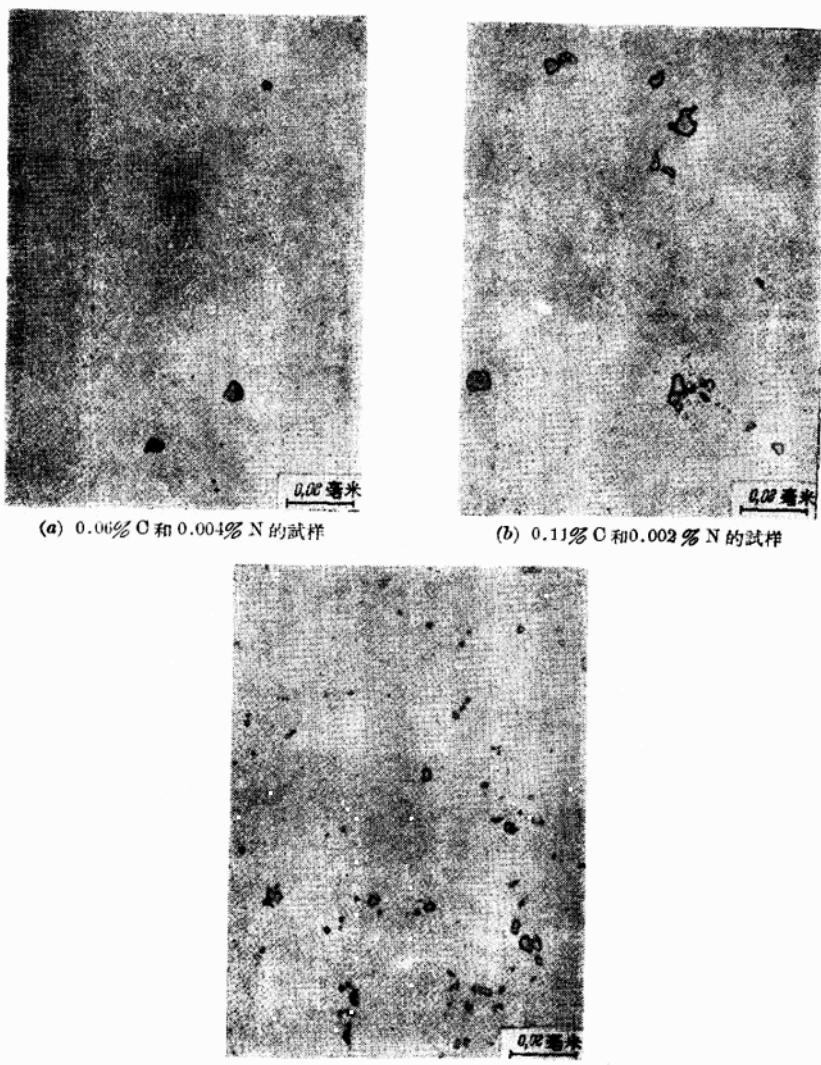


图9 a至c約含 55% Ni、20% Co、20% Cr、2.5% Ti 和  
1.5% Al合金未經腐蝕試樣中的碳氮化鉻(500:1)

### (一) 鉛

加入鉛的影响可以从表5看出。热变形性、断裂时间、持久断口延伸率和收縮率，都由于加入鉛量而大幅度下降。即使加入量很少超过材料中原有的微量，结果也很清楚。鉛量极小时，持久数值已大大变坏。

### (二) 鎂

如表6所示，鎂一系列的試驗均沒有明确的結

表5 含鉛量对于持久試驗結果的影响

熔炼 炉 号	% Pb*	热变形性	持久試驗結果**		
			断裂 时间 (小时)	断口延伸率 ( $L_0=10d_0$ ) (%)	断口收縮 (%)
1	—	良好，无缺陷	72.2 71.8	4.5 3.9	11.8 7.9
2	0.005	不能满意，有 輕度邊裂	23.9 26.2	1.5 1.5	2.0 3.0
3	0.010	不好，有強烈 橫裂	2.8 2.9	0.1 0.0	2.1 0.0

\* 加至熔炼物

\*\* 应力 20 公斤/毫米<sup>2</sup>，在 850°C

果。当热变形性不因加入镁而发生影响，断裂时间有稍稍下降的趋势，当然这不一定完全是由于加入镁的缘故。同样，持久断口延伸率和收缩率也与加入量无关，因此，镁在真空炉中的挥发，对于试验合金的性能没有显著影响。所以，各真空法所获得的热变形性和持久性能的改善，绝大部分是由于降低了含铅量的缘故。

表 6 含镁量对于持久试验结果的影响

熔炼炉号	%Mg*	热变形性	持久试验结果**		
			断裂时间(小时)	断口延伸率( $L_0=10d_0$ )(%)	断口收缩率(%)
1	—	良好，无缺陷	149.2	3.2	6.5
			101.3	2.0	5.9
2	0.005	良好，无缺陷	111.0	5.0	9.0
			102.0	3.8	9.0
3	0.010	良好，无缺陷	96.9	2.8	5.9
			63.7	2.8	5.9

\* 加入熔炼物中。

\*\* 应力 20 公斤/毫米<sup>2</sup>，在 850°C 时。

## 五、低蒸气压微量元素的影响

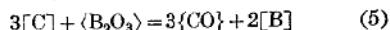
微量元素硼和铝的蒸气压很低，在所有真空处理法中，如果没有熔池——坩埚反应的可能性，则它们的含量不变；但在开口式炉和真空感应炉中，由于炉衬耐火材料，在一定条件下可以对上述元素的含量发生变化，下面将对此予以详细叙述。

### (一) 硼

在元素硼和铝对于镍基耐热合金持久性能的影响没有很好认识以前，已经做过引人注意的测定。用碳酸镁和加入 2% 硼酸熔结的 150 公斤感应炉中熔炼表明，所得镍基合金的断裂时间比在用 60% 熔化镁砂和 40% 熔化矾土，而没有硼加入的坩埚中熔炼的要高得多。根据 R. F. Deeker、J. P. Rowe 和 J. W. Freeman<sup>[18]</sup> 的研究，含 20% Cr、15% Co、4% Mo、3% Ti 和 3% Al 的合金从含硼酸和氧化铝的坩埚中吸取硼和铝，并因此大大改善持久性能，至此，上述现象才得到了解释。

在 25 公斤真空感应炉中进行了从坩埚吸取硼的研究。为了这个目的，熔化镁砂炉衬中含有不同的硼酸加入量。对 14 炉试验合金在 1,600°C 和 10<sup>-4</sup> 毫米汞柱真空中进行 2 小时的熔炼后研究它们的含硼量，其结果列于图 10。采用无硼酸坩埚的两种在

熔炼后没有微量硼，因为熔化苦土与其他很多耐火材料相反，本来就不带有硼酸。但是，即使坩埚加入 1% 硼酸，第一炉就吸硼 0.003%，而第二炉只有 0.001%。如果坩埚用加入量为 2% 的硼酸制成，则第一炉的含硼量甚至为 0.0065%，并且在以后几炉下降为 0.0025~0.0020%。从 2% 硼酸坩埚中吸硼的变化曲线可以看到，即在一般坩埚寿命能达到的 30 炉时，还吸硼 0.001~0.002%。在这种坩埚中根本不可能进行无硼的熔炼，因为在真空感应炉中，通过反应式



和



总是有硼被还原入熔池的。

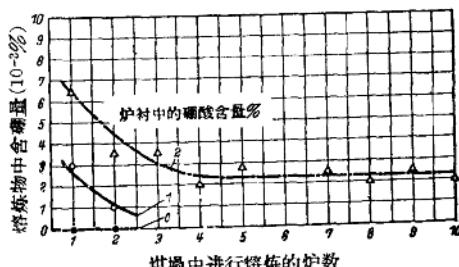


图 10 坩埚中硼酸含量对于熔炼物含硼量的影响

开口式感应炉中可能只有反应(6)的变化，因为一氧化碳压力为 1 大气压和含碳量 < 0.10% 时，反应(5)不致向右方进行，把硼酸还原为硼。

图 11 表示含硼量对于文献中<sup>[7, 14]</sup> 两种镍基热强合金持久试验值的影响。这两种合金的区别只是含铝量不同。0.002% 以下的含硼量，已经能大大改善这两种合金的断裂时间和持久断口延伸率。在含 3% Al 的合金中，由于含硼量增加，这些性能还继续改善，而含 1.5% Al 的合金中之含硼量超过 0.002%，就不发生这种剧烈的增长。本文试验的那种含 2.5% Ti 和 1.5% Al 的合金，其如何受含硼量的影响还没有得到比较精确的结果。从 K. E. Volk 和 A. W. Franklin<sup>[26]</sup> 研究只知道含硼量为 0.006~0.010%，对于这种合金也是有利的。

因此，在真空感应炉中试验了一系列 25 公斤炉的熔炼，以研究硼对这种合金持久性能的影响。为了避免气体和高蒸气压微量元素的影响，所有试验熔炼都在一种无氧化硼镁砂坩埚中，在 1,600°C 和 10<sup>-4</sup> 毫米汞柱下进行 2 小时的除气。因而含氮量约降为 0.004%。硼是在真空熔炼过程中以硼铁形式

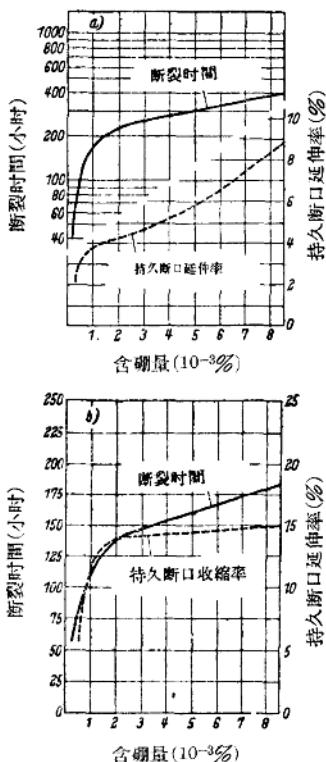


图 11 a 和 b 含硼量对于镍基合金持久試驗結果的影响

(a) 約含 55% Ni, 20% Cr, 15% Co, 4% Mo, 3% Ti 和 3% Al 合金在 850°C 和 17.5 公斤/毫米<sup>2</sup>应力 (根据 R. F. Decker, J. P. Rowe 和 J. W. Freeman<sup>[14]</sup>)  
 (b) 約含 55% Ni, 20% Cr, 14% Co, 4% Mo, 3% Ti 和 1.5% Al 的合金应力沒有给出 (根据 F. N. Damara, J. S. Huntington 和 S. E. Machlin<sup>[15]</sup>)

加入的。后来测得的含硼量，与加入量所希望达到的含量非常一致。这些熔炼物的持久試驗結果如图 12 所示。含硼量降至 0.004% 时，在給定的檢驗条件下，断裂时间增加至接近 100 小时，持久断口收縮率約增至 12%，而持久断口延伸率增至 5%。更高的含硼量不会对断裂时间再有改善，而持久断口延伸率和收縮率反有稍稍下降。这个图列出了以往不了解的极其重要的結果，这种合金沒有什么含硼量时，其断裂時間只有几小时。硼含量为极微量时，这种材料才具有所需要的性能。因此可以說明，为什么熔炼这种合金时的炉衬类型有这样大的意义。

对进行了一系列这种試驗的破断了的試样，作了金相研究。此时，試样在 22% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 12% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

和 66% H<sub>2</sub>O 混合物中作一定时间的电解腐蝕。晶粒呈綠色，晶界呈淡黃色。

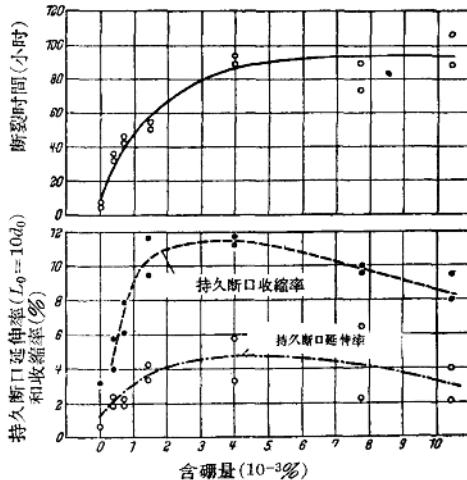


图 12 含硼量对于約含 55% Ni, 20% Co, 20% Cr, 2.5% Ti 和 1.5% Al 合金在 850°C 和 20 公斤/毫米<sup>2</sup>应力时持久試驗結果的影响

## (二) 钼

钼对試驗合金持久数值的影响，也进行了研究，虽然在这一方面，K. E. Volk 和 A. W. Franklin<sup>[23]</sup>的研究已提供了一些結果。熔炼是在与含硼熔炼物的相同条件下进行的。持久試驗結果如图 13 所示。所有結果是按分析測定的含钼量的关系画出的，这也象含硼試样那样是和含量有关的。含 0.04~

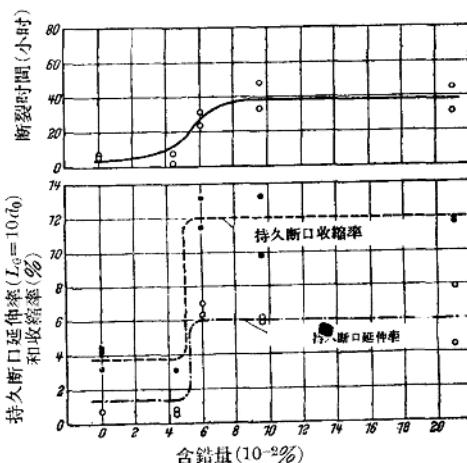


图 13 含钼量对于約含 55% Ni, 20% Co, 20% Cr, 2.5% Ti 和 1.5% Al 合金在 850°C 和 20 公斤/毫米<sup>2</sup>应力时持久試驗結果的影响

0.08% 时，断裂时间显著提高。如含鋯再增加，则不会继续得到改善，这点与 Volk 和 Franklin 的试验结果很相接近。变形数值在 0.04 和 0.06% 间有一个显著的飞跃，接着就保持不变。超过 0.06% 的含鋯量，对于全部持久性能有着有利的影响，虽然断裂时间远没有象含硼那样的剧烈改善。

对被断了的持久试样，也进行了金相研究。它在上述腐蚀剂中电解腐蚀后，不呈现任何析出物。因此，这个现象只有在含硼熔炼物时发生。在含硼和含鋯熔炼物中所观察到的晶界红边，在含鋯 0.05% 以后也就消失。因此，硼和鋯相同，在晶界附近都有扩散作用。

### (三) 硼和鋯

最后，图 14 表示硼和鋯对于这种合金断裂的持久强度的共同影响。此时所需的熔炼物，也和含硼及含鋯合金的生产方式相同。从图中可以看到，当含鋯量增加时含硼熔炼物的持久时间还可以进一步改善。

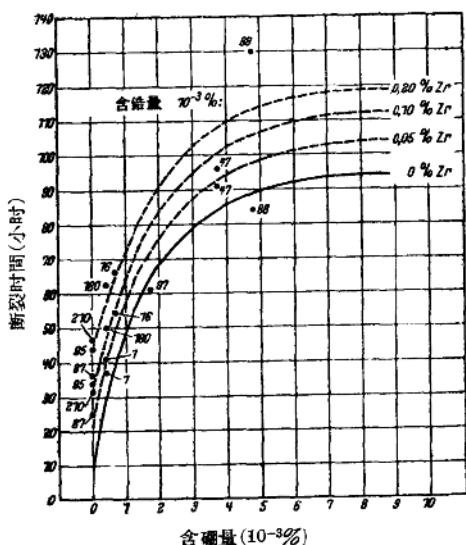


图 14 含硼和含鋯量对于约含 55% Ni、20% Co、20% Cr、2.5% Ti 和 1.5% Al 合金在 850°C 和 20 公斤/毫米<sup>2</sup> 应力时断裂时间的影响

### 六、結論

真空熔炼以及一些微量元素对于一种约含 55% Ni、20% Cr、20% Co 和 2.5% Ti 镍基热强合金性能的影响，用真空感应、真空电弧和真空电子

束炉的熔炼物进行了测定。不同炉子中重熔结果指出，采用真空熔炼时，持久试验结果，特别是这时候的变形性大大增加，但是，持久断口延伸率的改善，只有在含气量不会过低的熔炼条件下才能达到。确定含氮量超过  $0.008 \pm 0.002\%$ ，对于持久断口延伸率是有利的。其他作者所指出的较高含氧量可改善可变形性的意见，不能获得肯定的证实。氮气对于这种试验合金热加工性的影响，即使含量达 16 厘米<sup>3</sup>/100 克时也不能得到证明。含碳量超过 0.1% 时，获得持久断口延伸率和收缩率的良好数值，但断裂时间较差。高蒸气压微量元素，在不同真空处理法的情况下，只有镁和铅可改变它们的含量。各种真空法所达到的热变形性和持久数值的改善，大部分是由于很低含铅量的降低以及少量含镁量不占重要位置。

对于微量元素硼和鋯也进行了检查。此时指出，从含硼酸的坩埚炉衬中总是有硼被还原入熔炼物的。含硼量至 0.004% 时，断裂时间、持久断口收缩率和延伸率都剧烈增加。含量再增高，对于断裂时间不会有进一步改善，而相反，持久断口收缩率和延伸率又重新下降。这种合金不含硼时，在给定的试验条件下其断裂时间只不过是几小时。这个重要结论是以往所不知道的。只有在这个特殊有效元素的含量极少时，所试验材料才会具有所需要的性能。熔炼物的含鋯量在 0.04~0.08% 时，其断裂时间显著提高，而含量更高时，则不会继续改善了。含硼熔炼物的鋯加入量，同样对断裂时间发生有利影响。

### 参考文献

- [1] Gruber, H.: VDE Fachberichte 21 (1960) S. I/50~I/61.
- [2] Winkler, O.: Metallurg. Rev. 5 (1960) S. I/117.
- [3] Richmond, F. M.: The effect of vacuum melting on the high-temperature properties of nickel-base superalloys. In: High temperature materials. Conference Cleveland, Ohio, Vom 16. bis 17. April 1957. New York 1959, S. 407/26; vg 1. Metal Ind. 92 (1958) S. 63/66.
- [4] Vacuum melting today, Staff report metal progr. 74 (1958) S. 94/99.
- [5] Nulk, D. E.: Metal progr. 74 (1958) S. 103/09.
- [6] Child, H. C., u. G. T. Harris: J. Iron steel Inst. 190 (1958) S. 414/31.
- [7] Darmara, F. N., J. S. Huntington, E. S. Machlin: J. Iron steel inst. 191 (1959) S. 266/75. Hierau Hinweis auf die noch Nicht veröffe-

- ntlichte Arbeit von W. E. Jones.
- [8] Ogiermann, G.: Nickel-Ber. 17 (1959) S. 403/11.
- [9] Giesen, K.: Molyblän-Dienst 6 (1960) S. 1/11.
- [10] Effects of vacuum melting on gas content and metal structure of cast nickel-base alloys. In: High temperature materials. Conference cleveland, Ohio, vom 16. bis 17. April 1957. New York 1959. S. 345/63.
- [11] Pitler, R. K., E. E. Reynolds u. W. W. Dyrkacz: Consumable-electrode vacuum Remelting of high-temperature alloys. In: High temperature materials. Conference cleveland, Ohio, vom 16. bis 17. April 1957. New York 1959, S. 378/87.
- [12] Stuirmann, M. J.: Wright Air Development Center. Veröff. Nr. 57-678. März 1958, 103 S.
- [13] Moore, W. F., u. A. J. Kiesler: Foundry trade J. 104 (1958) S. 741/45.
- [14] Mat. Aeronautics a. Space Administration. Technical note D-6, Aug. 1959. 43 S.
- [15] Dyrkacz, W. W.: Vortrag vom 7. Oktober 1960. Paris Association technique de la sidérurgie.
- [16] Decker, R. F., J. P. Rowe u. J. W. Freeman: AIME Annual Meeting. San Francisco 15. bis 19. Februar 1959.
- [17] Gittus, J. H.: Metal Treatm. Drop Forg. 27 (1960) S. 15/18.
- [18] National advisory committee for aeronautics. Washington. Technical Note, Nr. 4049. Juni 1957. 34 S.
- [19] Koffler, R. W., W. J. Pennington, F. M. Richmond: universal-cyclops stell corp. research development. Rept. 48. Juni 1958.
- [20] Pennington, W. J.: Metal progr. 73 (1958) S. 82/86.
- [21] Decker, R. F., u. J. W. Freeman: J. metals 10 (1958) S. 102.
- [22] Decker, R. F., u. J. W. Freeman: National advisory committee for aeronautics. Washington. Technical note, Nr. 4286. Aug. 1958. 54 S.
- [23] Brow J. T.: Metal progr. 74 (1958) S. 87/90.
- [24] Gudtsov, N. T., R. I. Trubetskova u. M. L. Bernshtain: Chem. Abstr. 53 (1959) S. 7927.
- [25] Volk, K. E., u. A. W. Franklin: Z. Metallkd. 51 (1960) S. 172/79.
- [26] Decker, R. F., u. J. W. Freeman: Trans. metallurg. soc. AIME 218 (1960) S. 277/85.
- [27] Olette, M.: Mém. sci, Rev. métallurg. 57 (1960) S. 467/80.
- [28] Busch, T., u. R. A. Dold: Trans. metallurg. soc. AIME 218 (1960) S. 488/90; vgl. Stablund Eisen 81 (1961) S. 1147/48.
- [29] Peter, W., u. H. Spitzer: Stahl und Eisen 82 (1962), S. 1287/98 (Werkstoffaussch., 1335).
- [30] Betteridge, W.: The nimonic alloys. London 1959. 332 S.

(上接第 44 頁)

- [20] А. Ф. Мырзымов(реф), Сталь, 1957, № 2, 189.
- [21] С. И. Хитрик, Е. И. Кадинов. Физико-Химические основы производства стали. Металлургиздат, 1961, 213.
- [22] В. И. Лапидский. Теория и практика металлургии, 1937, № 8, 42.
- [23] С. М. Гнучев, З. В. Клочкова. Производство стали. Сб. Трудов ЦНИИЧМ. Вып. 21, Металлу-

ргиздаг, 1960, 160.

- [24] С. И. Хитрик, Е. И. Кадинов, П. В. Демидов и др. Бюллетень ЦНИИЧМ, 1960, № 21 (401), 47.
- [25] С. И. Хитрик, Е. И. Кадинов, Г. М. Бородулин и др. Металлургическая и горнорудная промышленность. ИТИ УССР, Киев, 1962, № 1, 17.

高淑性譯 郭光輔校

- [譯自 «Известия высших учебных заведений, Черная Металлургия» 10:50~60 (1962)]

## 2. 真空自耗电弧炉熔炼合金钢的研究

W. Peter 等

真空自耗电极电弧炉熔炼法，最初用于熔炼一些与氧具有极大亲和力的金属，例如钛。这种方法在美国正在日益增长，同时已开始用于生产特殊钢<sup>[1][2]</sup>。文献[3~4]所记载的气体含量和偏析的降低，钢锭中心组织的致密，热加工性的改善，纯洁度和材料性能的提高，都成为发展这种方法的基础。为了证明上列事实和推断这种熔炼新方法的利弊，在另一个场合下于一个1吨试验炉内熔炼了一系列常用的钢种，并进行了加工和研究。已经试验了渗碳钢16MnCr5、调质钢34Cr4和35NiCrMo14、滚珠轴承钢100Cr6、冷轧辊钢S5Cr7、刃具钢X210CrW12、高速工具钢DMo5(S6-5-2)、热模钢X30WCrV53、奥氏体不锈钢X10CrNiTi189、耐热钢X15CrNiSi2419和一些镍基热强合金。现将研究过程和结果叙述如下。

### 一、研究过程

用作自耗电极的原料，除渗碳钢16MnCr5和热强合金分别用平炉和碱性感应炉熔炼外，均用电弧炉熔炼。浇注时，大部分下注于圆柱形钢锭模中。电极头部用水冷封顶，但往往由于直接在头部罩壳下存在着缩孔，使电极在真空炉内焊接时发生困难。然而，少量缩孔并不妨碍熔炼。电极直径常常选用比钢锭直径小60毫米的，以避免电弧损坏结晶器。装入真空中耗炉以前，整根电极用砂石磨光，以除去表面氧化皮。为了对比，每次浇注电极时，同时还浇注一根普通的圆锥形钢锭，其平均直径和真空钢锭相等。

熔炼时，所用结晶器的直径大部份为400毫米。对高速工具钢DMo5和热强合金而言，结晶器直径降低到300毫米。真空中熔炼的钢锭长度，最高为950毫米。所测得的真空中度，总是小于熔池上面实际作用的压力，它根据电极材料的含气量，在 $10^{-1}$ 至 $10^{-3}$ 毫米汞柱之间波动。所选择的熔炼电流强度，要使熔池上面的钢锭边缘凝固区，尽可能有很小的幅度。只有在少数情况下，将电流作了变动，以观察它的影响。为了减少头部缩孔，熔炼末期在100

毫米汞柱氯气压力下，将电流逐渐下降，以达到头部缓慢而致密地凝固的目的。

为了评定热加工性，两种钢锭往往在同一条件下进行锻造。经两倍变形后，将钢坯剥皮并用超声波进行检查。为了鉴定化学成份和研究硫化物夹杂和氧化物夹杂的纯洁度，在这种变形程度下从头部和尾部切取了样片。在其中部，于整个钢坯断面上，将它分成十个区域，制成磨片试样，同时沿着纵向根据H. Diergarten<sup>[10]</sup>的方法，测定了每平方厘米内夹杂粒数之和。根据测定结果，将全部夹杂以夹杂单位大小来计算。以钛稳定化的奥氏体不锈钢中氮化物夹杂的纯洁度，经过十二倍变形后，在钢坯断面上按氮化物夹杂评级来测定。调质结构钢的机械性能，随着变形程度沿纵向和横向进行测定。抗张和冲击试样，从钢坯边缘、边缘和中心的过渡区以及中心部位取得。不论空气中或真空中熔炼的钢锭，其变形程度最小的总是在尾部，而最大的总是接近在头部区。

### 二、钢锭表面和热加工性

检验真空自耗电弧炉内熔炼的钢锭，首先是从钢锭表面开始的。假定电极材料是以铝来脱氧的，则钢锭表面和电流强度有很大的关系。根据K. Bungardt和H. Vollmer<sup>[11]</sup>的研究结果，熔池的温度随着电流的增加而提高，因而，在熔池上面经常不断地直接在结晶器边缘生成的钢环，能够被重新熔化，使得钢锭表面变得更漂亮，如图1右面所示的S5Cr7钢锭就是这样的。在低的电流与低的熔池温度时，这钢环未能被重新熔化，形成无数重皮，而导致表面质量恶化，图1左面的钢锭便是一个例子。如某种材料在浇成电极以前只用硅进行脱氧，则在真空中耗炉内，脱氧残留物硅酸和碳素之间会产生强烈的反应，大量碳素成为气体析出；由此而引起的强烈沸腾，会在结晶器边缘造成一个高而相当厚的钢环，熔池凝固时不能充分与它焊合。图2表示，用S5Cr7钢制成的两根电极，采用同一电流强度，而在熔炼时使用不同脱氧剂，这样，在只用硅脱氧的材