

净化工艺对 K4169 合金返回料纯净度的影响

马秀萍, 周同金, 刘东方, 王紫宸, 张华霞, 孟宇

(北京航空材料研究院, 北京 100095)

摘要: 采用提高精炼温度和延长精炼时间的纯净化熔炼工艺, 对K4169合金返回料及新料进行熔炼, 与未经纯净化熔炼的返回料对比分析, 测定三种不同状态合金的主成分波动情况、气体含量、浮渣面积、大样电解氧化夹杂含量。研究表明: 经过纯净化熔炼工艺后的返回料, 主成分无明显波动; 气体元素O、N含量分别降低了15%和40%; 浮渣面积及氧化夹杂含量分别降低了82%与83%。通过采取特殊纯净化熔炼工艺, 能够有效降低返回料中气体与氧化夹杂含量, 合金纯净度水平提高明显。

关键词: K4169返回料; 纯净化熔炼; 气体含量; 氧化夹杂

铸造高温合金由于采用精密铸造技术, 可以铸造形状复杂、壁比较薄的零件。但是由于浇注系统及报废零件的存在, 铸造工厂存在大量的返回料。由于高温合金中所含镍等金属元素比较昂贵, 为了降低成本, 国内外已广泛开展了返回料再利用的研究工作^[1-8]。精密铸造过程中合金液和型壳材料接触, 表面会残留或粘附陶瓷壳型, 成为非金属夹杂, 而高温合金中影响使用性能最主要的因素之一就是非金属夹杂。由于非金属夹杂的存在, 零件在服役过程中这些非金属夹杂成为裂纹源, 缩短使用寿命。高温合金返回料纯净化处理的方法之一就是合适的熔炼工艺和陶瓷过滤器净化技术^[9-13], 降低合金中的氧氮含量和夹杂含量, 从而提高使用合金的纯净度。本文主要针对K4169合金返回料开展纯净化熔炼工艺, 研究采取纯净化熔炼工艺对K4169合金的纯净度影响, 为K4169返回料的回收利用提供技术依据。

1 试验方法

将K4169合金返回料, 包括浇道、冒口及报废零件表面经清洁预处理, 在容量为500 kg的真空感应熔炼炉重熔成合金锭, 分别采用普通熔炼工艺和纯净化熔炼工艺。纯净化熔炼在普通工艺基础上提高精炼时间, 通过陶瓷过滤器进行两次净化。1[#]试样是采用普通工艺熔炼的100%返回料锭, 2[#]试样是采用纯净化工艺熔炼100%的返回料锭, 3[#]试样是采用纯净化工艺熔炼的全新材料锭。

从不同工艺熔炼的合金锭上部切取三段4 kg试样, 取其中第一段4 kg试样按照HB5406进行浮渣试验, 对比浮渣面积。另一段4 kg试样表面车去氧化皮, 加工成 (2.8 ± 0.2) kg的电解萃取试样, 试样置于强酸中电解7~10天, 将不能溶解于强酸的非金属夹杂从溶液中萃取出来分级称重, 采用体式显微镜观察形貌, 用JSM-6480LV型扫描电镜进行能谱分析。第三段试样在ZG-25 kg真空感应熔炼炉中熔炼浇注成灯笼试棒, 选取6根无铸造缺陷试棒进行如下热处理: (1095 ± 10) °C, 保温1.5 h, 空冷; (955 ± 10) °C, 保温1 h, 空冷; (720 ± 10) °C, 保温8 h, 以56 °C/h的速率炉冷至 (620 ± 10) °C, 保温8 h, 空冷。经热处理的试棒加工成工作部位尺寸为 $\Phi 5$ mm的试样, 分别测试拉伸性能和持久性能。

作者简介:

马秀萍(1983-), 女, 工程师, 学士, 主要从事真空感应熔炼方面的研究。
E-mail: maxiuiping19@163.com

中图分类号: TG146.1⁺5
文献标识码: A
文章编号: 1001-4977(2019)05-0431-04

收稿日期:

2019-04-01 收到初稿,
2019-04-11 收到修订稿。

2 试验结果

2.1 纯净化熔炼工艺对合金化学成分的影响

不同工艺熔炼的K4169返回料和新料合金测定的主量及气体元素含量的分析结果见表1。从表1中可以看出,经过纯净化工艺熔炼后,返回料合金锭中主量元素未发生明显变化,而氧和氮含量发生了很大的变化。1[#]试样中氧和氮元素均高于全新料,尤其是氮含量高达 60×10^{-6} ,是全新料的三倍。经过纯净化熔炼工艺后的2[#]试样,氧含量降低至 11×10^{-6} ,达到了新料水平,N含量降低到 37×10^{-6} ,氧和氮分别降低了15%和40%。

2.2 纯净化熔炼工艺对浮渣面积的影响

对经不同工艺熔炼的K4169返回料和新料合金按照HB 5406—2016中要求进行浮渣试验,并对浮渣面积进行对比,浮渣照片见图1。从图1中可以看出,1[#]试样为普通工艺熔炼的返回料,由于合金液中氧化夹杂未能充分去除,合金液面浮渣面积最大,浮渣面积高达3.9%。2[#]试样经过纯净化熔炼工艺,有效去除了合金液中氧化夹杂,浮渣面积减小到0.7%。3[#]试样为全新料合金锭,并采用了纯净化工艺熔炼,浮渣面积为0.5%。返回料经纯净化工艺熔炼后,浮渣面积减少了82%,经纯净化工艺熔炼的返回料合金浮渣面积基本接近全新料合金。

2.3 纯净化熔炼工艺对合金锭中氧化夹杂物的影响

表2为不同工艺熔炼的合金电解萃取的氧化物重量,表3为扫描电镜EDS测定的氧化物化学成分,图2为氧化物在体视显微镜下放大20倍后观察的形貌。从中可以看出,1[#]试样夹杂物总量为10.80 mg/10kg,试样中有两种颜色的氧化夹杂物,呈透明状夹杂物富

含Si和Al元素,直径约为300 μm ;外形较为圆润的黑色氧化夹杂物中富含铁元素;直径80~140 μm 的夹杂物占比为4%,直径140~300 μm 的占79%,直径大于300 μm 的占比为17%。2[#]试样夹杂物总量为1.78 mg/10kg,氧化夹杂有两种,一种呈透明状富含Si元素,尺寸约为800 μm ,另一种呈白色富含Ca元素,尺寸分布为140~300 μm 。3[#]试样夹杂物总量为1.23 mg/10kg,只有白色的富含Ca元素的氧化夹杂物,尺寸分布在250~550 μm 。采用净化熔炼工艺后,返回料合金锭中非金属夹杂含量降低了83%,夹杂物尺寸也明显减小,说明经过纯净化熔炼工艺后,返回料合金锭中氧化夹杂降低到和新料相近的水平。

2.4 纯净化熔炼工艺对力学性能的影响

图3为经不同工艺熔炼合金的力学性能检测结果。由图3a可以看出,返回料经过纯净化工艺熔炼后,拉伸强度和屈服强度有所提高,塑性略有降低。3[#]试样具有最佳的拉伸强度和屈服强度,2[#]试样次之,塑性呈略降趋势,但是强度和塑性变化均不明显。从图3b可以看出,经过纯净化熔炼工艺后,返回料持久寿命和伸长率均得到明显提高,分别从15 h和3.7%提高到40 h和4.3%,分别提高了160%和16%,持久寿命和伸长率几乎达到了全新料水平。

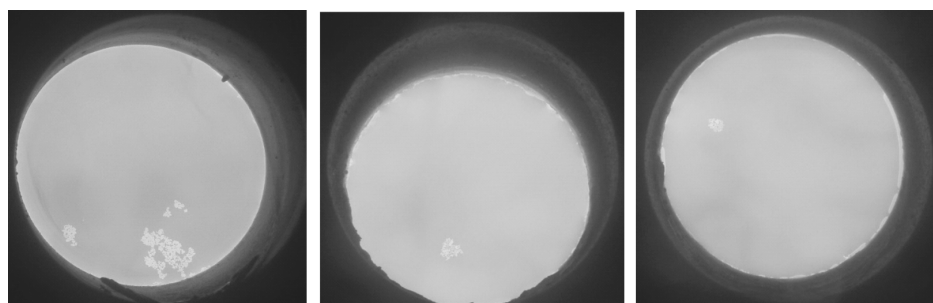
3 讨论

在采用纯净化熔炼工艺后,由于在合适的精炼温度下延长了精炼时间,并提高了精炼温度,脱氮速率随着钢液沸腾作用而增加,随着精炼时间和精炼温度的增加,氮含量逐渐降低,因此使得合金液中氧和氮得到去

表1 不同工艺熔炼后K4169合金中的化学成分

Table 1 Chemical composition of K4169 alloy samples undergoing different melting processes

项目	C	Cr	Co	Mo	Ni	Al	Ti	Nb	O	N	H
标准	0.02~0.08	18.0~21.0	≤ 1.00	2.85~3.30	51.0~55.0	0.40~0.70	0.75~1.15	4.50~5.40	实测	实测	实测
1 [#]	0.061	18.95	<0.20	3.08	52.34	0.56	0.97	5.00	0.001 6	0.006 0	0.000 07
2 [#]	0.060	19.18	0.08	2.96	52.77	0.60	0.91	4.91	0.001 1	0.003 7	0.000 05
3 [#]	0.058	19.20	0.02	2.97	52.48	0.62	0.86	4.97	0.001 0	0.002 4	0.000 05



(a) 普通工艺熔炼返回料 (b) 纯净化工艺熔炼返回料 (c) 纯净化工艺熔炼全新料

图1 不同工艺熔炼后K4169合金的浮渣面积

Fig. 1 Area of scum in K4169 alloy samples undergoing different melting processes

除。在浇注过程中采用了两块不同孔隙率的陶瓷过滤器，利用过滤器的滤饼和表面吸附净化作用将大块夹杂物挡在过滤器表面，较小的夹杂物吸附在过滤器内部，因此经过纯净化工艺熔炼后的返回料中气体含量和氧化夹杂含量减少^[14]，其氧化夹杂水平基本达到了新料合金锭中的水平。

1[#]试样中黑色氧化夹杂为富含铁元素的氧化物，白色氧化物富含铝和硅元素。氧化夹杂可能来源于陶瓷型壳的Al₂O₃面层，富铁氧化物可能是由于K4169合金中铁含量高达19%，在浇注零件的过程中产生了富铁氧化物。由于在熔炼过程中未采取纯净化熔炼工艺，Al₂O₃和铁的氧化物未能有效过滤而残留在合金中。2[#]试样和3[#]试样经过了纯净化工艺熔炼，夹杂尺寸和数量都明显下降，返回料中的Al₂O₃和富铁夹杂物被有效去除。

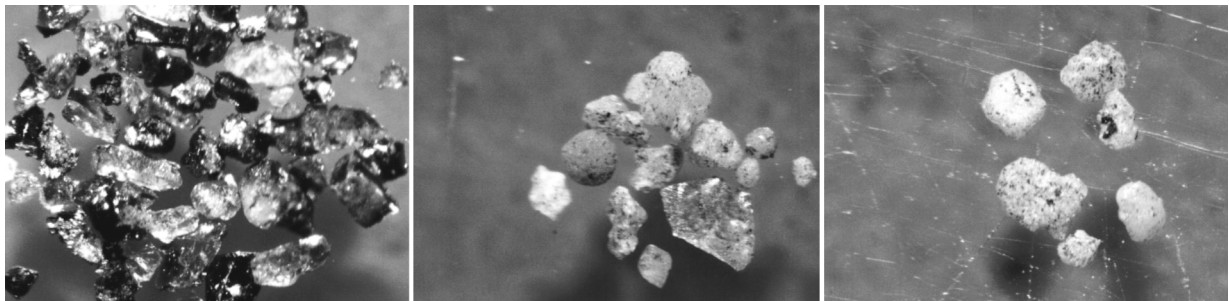
经过纯净化熔炼的返回料力学性能得到提高，主要得益于经过纯净化熔炼后合金气体元素及非金属夹杂含量的降低。普通工艺熔炼的返回料中氮含量和非金属氧化夹杂含量远高于纯净化熔炼工艺，合金锭中氧和氮含量较高时，极易形成非金属夹杂，这些氧化物和氮化物夹杂一方面促进了裂纹产生及扩展；另一

表2 不同工艺熔炼后K4169合金锭氧化夹杂物含量
Table 2 Content of oxide inclusions in K4169 alloy samples undergoing different melting processes

样号	返回料比例/%	原样重/kg	剩余样重/kg	电解样重/kg	夹杂物总量/mg	夹杂物比例/[mg·(10 kg) ⁻¹]
1 [#]	100	2.822	0.599	2.223	2.40	10.80
2 [#]	100	2.824	0.572	2.252	0.40	1.78
3 [#]	0	2.756	0.311	2.445	0.30	1.23

表3 不同工艺熔炼后K4169合金氧化夹杂物EDS成分
Table 3 EDS composition of oxide inclusions in K4169 alloy samples undergoing different melting processes w_B/%

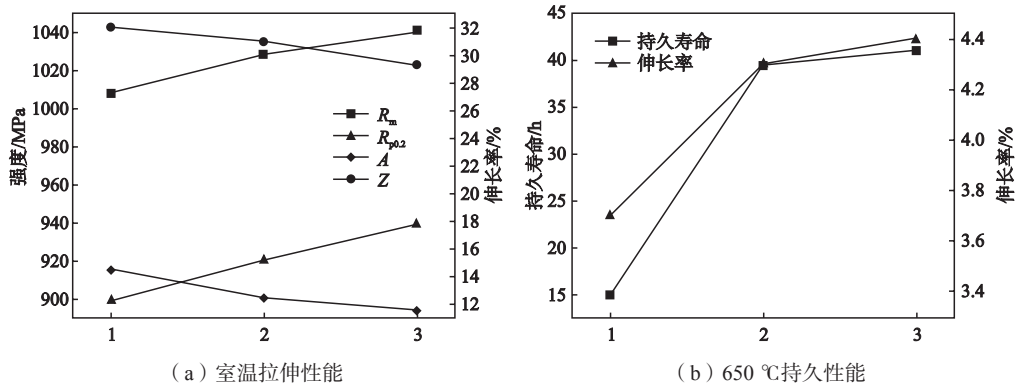
试样编号	氧化物颜色	O	Mg	Al	Si	S	K	Ca	Ti	Cr	Fe	Ni
1 [#]	透明	33.23	—	35.24	26.77	0.34	0.52	0.75	1.85	—	2.09	—
1 [#]	黑色	37.57	—	13.62	11.72	—	—	—	0.55	—	36.83	—
2 [#]	白色	64.06	0.74	0.40	6.72	—	—	23.61	0.53	0.35	0.69	1.13
2 [#]	透明	70.55	—	0.69	18.51	—	—	0.15	0.35	0.22	0.34	0.22
3 [#]	白色	58.28	0.73	0.11	0.18	—	—	31.59	0.78	0.42	0.52	1.95



(a) 普通工艺熔炼返回料 (b) 纯净化工艺熔炼返回料 (c) 纯净化工艺熔炼全新料

图2 不同工艺熔炼后K4169合金中氧化夹杂物形貌

Fig. 2 Morphologies of oxide inclusions in K4169 alloy samples undergoing different melting processes



(a) 室温拉伸性能

(b) 650 °C持久性能

图3 不同熔炼工艺对K4169合金力学性能的影响

Fig. 3 Effect of different melting processes on mechanical properties of k4169 alloy

方面, 由于非金属氧化夹杂的存在将降低液态金属的流动性, 使铸件中的孔隙和疏松增加, 碳化物形状由汉字状变成块状, 造成零件强度和持久性能的下降。周波^[15]等人的研究表明, 当返回料比例小于30%, 氮含量为 45×10^{-6} ; 而当返回料比例超过50%后, 氮含量升高到 56×10^{-6} 时, 屈服强度和持久性能明显下降, 其主要原因是合金中气体含量增加。高温合金中氮含量与气孔和非金属夹杂密切相关。本文中K4169返回料经过纯净化熔炼后, 氮和氧含量降低到 34×10^{-6} 和 11×10^{-6} , 分别降低了40%和15%, 非金属夹杂含量减少了83%。由于气体含量的降低, 减少了非金属夹杂形成几率, 同时经过陶瓷过滤器的有效过滤, 将已存

在于合金液中的氧化夹杂有效去除, 减少了潜在裂纹形成源, 因此性能得以提高。

4 结论

(1) 经纯净化熔炼工艺后, 返回料中主要元素无明显变化, 氧和氮含量分别从 16×10^{-6} 和 60×10^{-6} 降低到 11×10^{-6} 和 30×10^{-6} , 分别降低了15%和40%, 氧含量达到了和新料相当的水平。

(2) 返回料经纯净化工艺熔炼后, 返回料中浮渣面积减小了82%, 氧化夹杂从10.83 mg/10 kg降低到1.78 mg/10 kg, 降低了84%, 返回料纯净度几乎接近新料水平。

参考文献:

- [1] YANG Y H, Yu J J, SUN X F, et al. Effect of revert addition on microstructure and mechanical properties of M951 Ni-base superalloy [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2012 (532): 6-12.
- [2] 满延林, 王宇飞, 杨刚, 等. 返回次数对镍基K4169合金组织及性能的影响 [J]. *稀有金属*, 2012, 36 (1): 54-60.
- [3] 张华霞, 吴昌新, 桂忠楼. 纯净化DZ125合金返回料研究 [J]. *材料工程*, 2009 (8): 68-75.
- [4] 陈卓, 甄宝林, 陈家芝, 等. 返回料的返回次数对K414合金成分和性能的影响 [J]. *钢铁研究学报*, 2006, 18 (4): 44-47.
- [5] 王宇飞, 满延林, 杨刚, 等. 返回料添加比例对K414合金成分及力学性能的影响 [J]. *铸造*, 2012, 61 (3): 320-323.
- [6] 李志军, 周兰章, 郭建, 等. 返回料添加比例对K44合金热疲劳性能的影响 [J]. *材料工程*, 2005 (08): 24-27.
- [7] 袁超, 郭建亭, 王铁利, 等. 返回料添加比例对铸造钴基高温合金K640S组织与性能的影响 [J]. *金属学报*, 2000, 36 (09): 961-965.
- [8] 满延林, 王宇飞, 王兴雅, 等. 返回熔炼对K414合金组织及性能的影响 [J]. *铸造*, 2013, 62 (7): 666-669.
- [9] CHEN F W, HUANG X B, WANG Y, et al. Investigation on foam ceramic filter to remove inclusions in revert superalloy [J]. *Materials Letters*, 1998 (34): 372-376.
- [10] 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.
- [11] 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.
- [12] 王新, 冯文刚, 刘一鸣, 等. 高温合金K424返回料真空冶炼工艺研究 [J]. *铸造*, 2005, 54 (7): 678-681.
- [13] 董加胜, 曲文生, 楼琅洪, 等. 新型陶瓷过滤器过滤净化对K417返回料组织性能的影响 [J]. *材料导报*, 2008, 22 (XI): 445-447.
- [14] 郭建亭. 高温合金材料学 [M]. 北京: 科学出版社, 2008.
- [15] 周波, 赵明汉, 赵京晨, 等. 返回炉料添加量对K4169合金力学性能的影响 [J]. *钢铁研究学报*, 2003, 15 (7): 196-199.

Effect of Refining Process on Cleanness of K4169 Superalloy Reverts

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

Abstract:

The reverts and virgin of K4169 alloy were melted by refining process, which is enhancing the refining temperature and prolong the refining time. Thereafter, the comparison was made with the re-melted reverts of K4169 alloy with no refining. The fluctuation of main elements, gas content and the area of scum in three alloys under different melting conditions were studied. The evaluation of inclusion content with the large sample electrolytic method was also carried out. The results show that there is no obvious fluctuation in the main elements in the refined reverts; the contents of O and N decrease by 15% and 40%, respectively; and the area of the scum and the content of oxide inclusions decrease by 82% and 83%, respectively. By adopting special refining process, the total content of gas and oxide inclusions in the reverts can be effectively reduced, and the cleanness obviously improved.

Key words:

K4169 reverts; purified re-melting process; gas content; oxidation inclusion.