

# 坩埚材质对 K465 合金真空感应熔炼过程痕量元素影响规律

刘东方<sup>1</sup>, 姜 华<sup>1</sup>, 丁 琪<sup>2</sup>, 张华夏<sup>1</sup>, 刘茜珂<sup>1</sup>, 孟 宇<sup>1</sup>

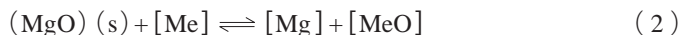
(1. 中国航发北京航空材料研究院 熔铸中心, 北京 100094; 2. 陆军装备部航空军事代表局驻株洲地区航空军事代表室, 湖南株洲 412002)

**摘要:** 为了掌握坩埚材质对高温合金真空感应熔炼过程痕量元素含量的影响规律, 以K465镍基铸造合金为载体, 通过对炉前样进行成分分析, 对比研究了采用氧化铝和氧化镁坩埚进行真空感应熔炼高温合金过程中痕量元素含量的变化规律。结果表明: 与氧化铝基坩埚相比, 氧化镁基坩埚由于坩埚反应导致合金液中的 [Mg] 含量随时间增加, 添加活性元素Al、Ti、Ce、Y后, [Mg] 含量增加速率增大。与氧化镁基坩埚相比, 氧化铝坩埚更稳定, 因而稀土元素Ce+Y的收得率更高。坩埚材质对痕量元素Zn、Pb、S、As、Sn、Se含量的变化规律无明显影响。

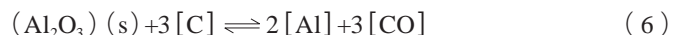
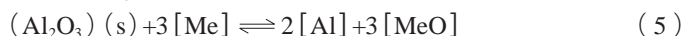
**关键词:** 高温合金; 真空感应熔炼; 坩埚反应; 痕量元素; 真空挥发

高温合金因其优异的高温性能被广泛应用于航空发动机的热端部件<sup>[1]</sup>。真空感应熔炼隔断了金属与空气的接触, 熔炼的合金纯净度高, 便于成分精确控制, 气体(O、N、H)含量低, 因而被广泛应用于高温合金母合金的熔炼。真空熔炼优点之一, 是可利用真空挥发去除原材料带入的低熔点有害杂质元素, 如Te、Pb、Se、Bi等, 使材料得到提纯<sup>[2]</sup>。虽然这些有害元素在高温合金中含量很低, 但它们显著降低合金的力学性能, 特别是持久性能<sup>[3]</sup>。挥发过程是一个复杂的反应过程, 各组分挥发量和速度取决于很多因素, 主要包括蒸气压、浓度、熔炼温度、熔体保持时间、炉内真空度、熔池搅拌情况和液态金属比表面积<sup>[4]</sup>。另外, 高温合金熔炼过程中, 在高温高真空下, 坩埚材料与钢液不可避免地发生着界面反应及坩埚材料的自分解反应<sup>[2]</sup>。目前熔炼高温合金常用的坩埚材料有氧化镁坩埚和氧化铝坩埚。

MgO坩埚可能存在的反应有:



Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>坩埚可能存在的反应有:



其中: [Me]指合金熔体中的活性元素。当[MeO]为高熔点杂质时, 将会导致合金液中非金属夹杂物含量增加, 影响合金纯净度。

真空感应炉熔炼高温合金的冶金化学反应因坩埚材料和熔池合金成分的不同而有所不同。所以掌握坩埚材质对高温合金真空熔炼过程中痕量元素含量的影响规律, 对于合理选择坩埚材料、正确制定熔炼工艺、保证有害元素去除、减少有益元素损失、准确控制合金成分具有重要意义。本试验以K465镍基铸造合金为载体, 对

作者简介:

刘东方(1988-), 男, 工程师, 从事高温合金熔炼研究工作。电话: 010-62496802, E-mail: ldf2011ldf@163.com

通讯作者:

孟宇, 男, 高级工程师。电话: 010-62496802, E-mail: myu2007@126.com

中图分类号: TF133

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977(2022)

12-1495-04

收稿日期:

2022-07-06 收到初稿,

2022-08-11 收到修订稿。

比研究了分别采用氧化铝和氧化镁坩埚进行真空感应熔炼高温合金过程中痕量元素含量的变化规律。

## 1 试验材料与方法

### 1.1 试验材料

K465合金是一种合金化程度高、具有高热强性的镍基铸造高温合金，其特点是W、Mo、Nb等难熔元素含量较高，具有良好的综合性能，适用于1 050 ℃以下工作的涡轮发动机工作叶片和导向叶片，K465合金的化学成分见表1。

### 1.2 试验方法

在VIM1500型真空感应熔炼炉内分别采用氧化镁和氧化铝坩埚各熔炼一炉K465母合金。熔炼过程可分为装料、熔化、精炼及出钢浇注等环节<sup>[6]</sup>。熔炼过

程中，Ni、Co、Cr等主元素先期加入坩埚中，然后开始送电、逐渐升功率化料。待炉料熔化后开始精炼，精炼结束后停电降温，待降温至结膜温度后依次加入Al、Ti、Ce、Y等微合金化元素。合金化过程结束后，调整钢液至浇注温度，将钢液浇注到锭模中，得到合金锭。按照图1所示，熔炼过程中，在精炼初期、中期、末期、停电结膜结束加Al+Ti前、加Ce+Y前、加Ce+Y后等不同时间点从合金液中舀取样品，分别得到试样1~6，并在浇注的合金锭本体上切取样品得到试样7。K465合金真空感应熔炼过程及取样操作如图1所示，以精炼开始时间为零点，得到的不同取样点与时间的对应关系见表2。试样经切削加工成25 mm × 25 mm × 15 mm大小的块状，在丙酮中进行超声波清洗后，利用辉光放电质谱法（GDMS）分析试样中的痕量元素含量。

表1 K465合金的化学成分  
Table 1 Chemical composition of K465 alloy

Table 1 Chemical composition of K465 alloy										$w_B / \%$
C	Co	Cr	W	Mo	Al	Ti	Nb	Zr	B	
0.13~0.20	9.0~10.5	8.0~9.5	9.5~11.0	1.2~2.4	5.1~6.0	2.0~2.9	0.8~1.2	≤0.04	≤0.035	
Ce	Y	Fe	Si	P	S	Mn	Pb	Bi	Ni	
≤0.020	≤0.010	≤1.0	≤0.40	≤0.015	≤0.010	≤0.40	≤0.001	≤0.000 5	余量	

表2 不同试样与时间的对应关系

Table 2 Corresponding relationship between different samples and time

试样1	试样2	试样3	试样4	试样5	试样6	试样7
0	23	46	80	105	120	127

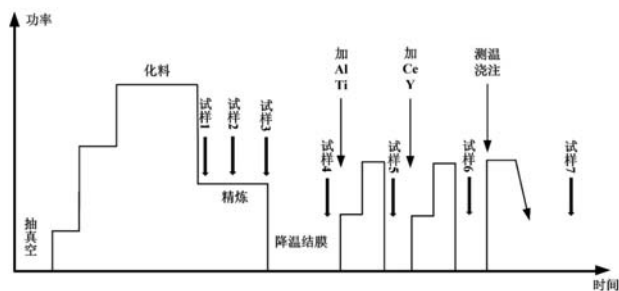


图1 K465合金真空感应熔炼过程及取样操作示意图

Fig. 1 Schematic diagram of VIM process and sampling operation of K465 alloy

## 2 试验结果与讨论

### 2.1 Mg 元素含量变化

图2为分别采用氧化铝和氧化镁坩埚熔炼K465合金时Mg含量变化趋势图。该图显示：精炼开始后，0~80 min内随时间的延长合金液中的Mg含量不断增加；第80 min时加Al、Ti，Mg含量的增速加大；第105 min加入Ce、Y后，Mg含量随时间的增速进一步加大；浇注后合金锭（取样7）中的Mg含量较浇注前合金液（取样6）中的Mg含量有所降低。

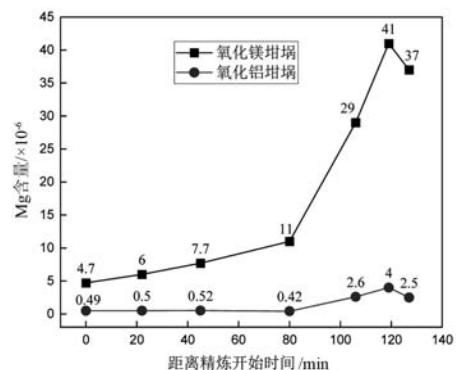


图2 K465合金熔炼过程中Mg含量变化趋势图

Fig. 2 Variation trend of Mg content in K465 alloy during melting process

这是由于高温合金熔炼过程中，在高温高真空下，精炼开始后，随着时间的延长，坩埚材料自分解反应产生的[Mg]不断进入合金液中，因而合金液中的[Mg]含量不断增加。同时，高温下坩埚材料与合金液还不可避免地发生着界面反应，合金液中的合金化元素将坩埚材料中的Mg置换出来进入合金液中，即  $(MgO)(s) + [Me] \rightleftharpoons [Mg] + [MeO]$ 。加入Al、Ti、Ce、Y等活泼元素后，坩埚反应程度加剧，因而合金液中的[Mg]元素含量增速加大<sup>[1]</sup>。开始浇注后，合金液与坩埚材料脱离，且合金液中的[Mg]在中间包中存在着挥发，因而合金锭中的[Mg]含量较浇注前合金液中的[Mg]含量略有降低。据此可以猜测，对于不同牌号的高温合金，因其化学成分不同，与坩埚反应程

度不同,合金液中的[Mg]含量增加程度也应各有不同。

此外,从图中还可以看出,采用氧化铝坩埚熔炼K465合金过程中[Mg]含量变化幅度较采用氧化镁坩埚熔炼时小。这是因为氧化铝基坩埚以氧化铝材料为主,只含有不足10%的氧化镁,坩埚反应程度弱,因而Mg增加的程度较小。

### 2.2 Ce+Y 元素含量变化

图3为分别采用氧化铝和氧化镁坩埚熔炼K465合金时Ce+Y元素的含量变化趋势图。该图表明:采用相同

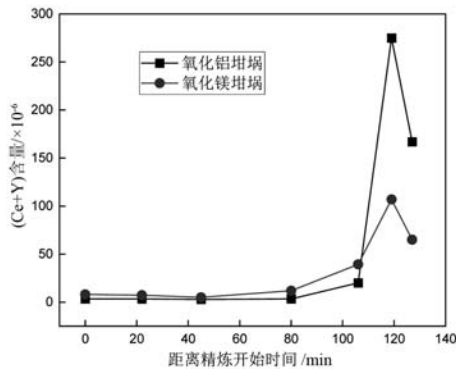


图3 K465合金熔炼过程中Ce+Y含量变化趋势图

Fig. 3 Variation trends of Ce+Y content in K465 alloy during melting process

原材料熔炼K465合金时,化清后合金液中的Ce+Y含量相当,第80 min时加入Al、Ti,因原材料Al、Ti中含有少量的杂质Ce、Y,因而Ce+Y含量稍有升高;第106 min时,加入Ce+Y后合金液中的Ce+Y含量迅速升高,且氧化铝坩埚较氧化镁坩埚具有更高的Ce+Y含量,这是由于在高温下氧化铝坩埚较氧化镁坩埚热力学上更加稳定<sup>[7]</sup>,因而氧化铝坩埚更不容易与稀土元素Ce和Y发生反应,故采用氧化铝坩埚熔炼时稀土元素的损耗小、收得率高。

### 2.3 痕量元素含量变化

图4为分别采用氧化镁坩埚(图a)和氧化铝坩埚(图b)熔炼K465合金时Zn、Pb元素的含量变化趋势图。该图显示,无论是采用氧化镁坩埚还是氧化铝坩埚熔炼K465合金,精炼开始后,随着时间的延长,合金液中的Zn、Pb含量不断下降。这是由于Zn、Pb的饱和蒸气压较高,在高温高真空下,当真空室内压力降低于其饱和蒸气压时,这些元素能从金属液中挥发从而被去除<sup>[8]</sup>。

图5为分别采用氧化镁坩埚(图a)和氧化铝坩埚(图b)熔炼K465合金时S、As、Sn、Se元素的含量

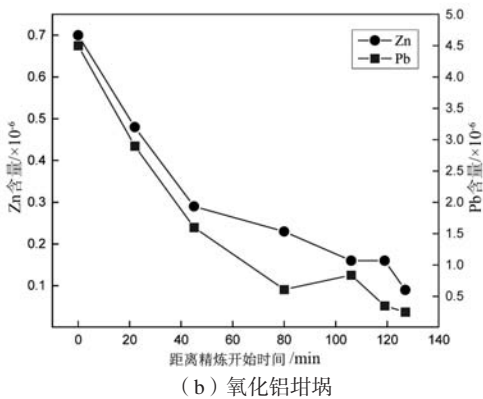
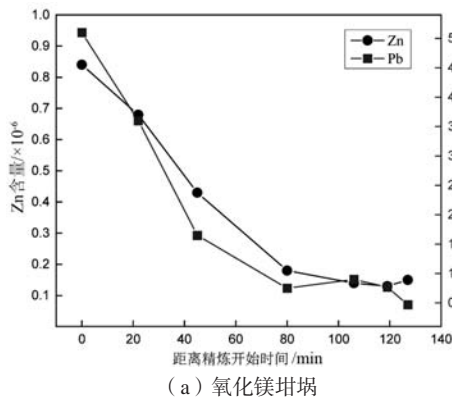


图4 K465合金熔炼过程中Pb、Zn含量变化趋势图

Fig. 4 Variation trends of Pb, Zr content in K465 alloy during melting process

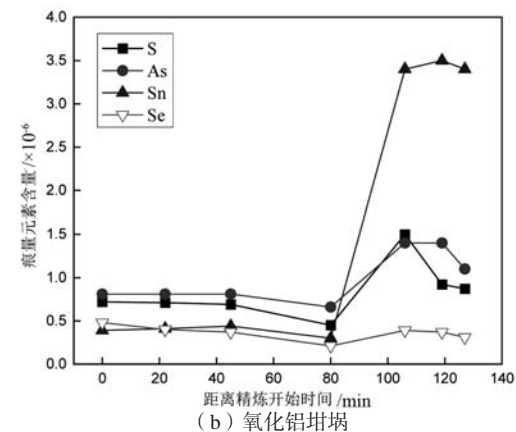
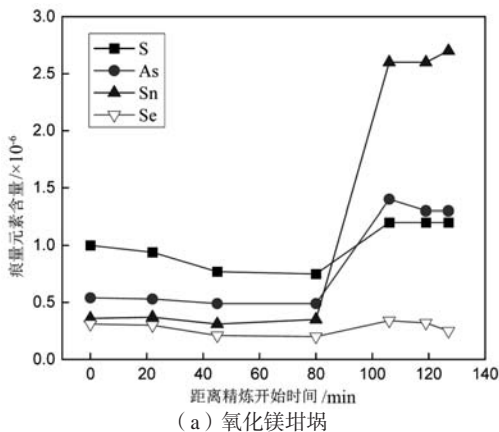


图5 K465合金熔炼过程中S、As、Sn、Se含量变化趋势图

Fig. 5 Variation trends of S, As, Sn and Se content in K465 alloy during melting process

变化趋势图。该图显示上述元素无论是采用氧化镁坩埚还是氧化铝坩埚熔炼时，在精炼过程中含量基本保持不变，加Al、Ti后各元素含量有不同程度的上升。这是由于在高温合金真空感应熔炼过程中，虽然利用高真空和高温的条件，能够有效去除易挥发的低熔点杂质，但是当这些易挥发的低熔点杂质元素锡、砷、锑、铋、硒等含量降到较低水平时（ $< 5 \times 10^{-6}$ ），通过真空精炼去除效果也是非常有限的<sup>[9]</sup>。而Al、Ti等原材料由于纯度不足，原材料中可能含有一定量的S、As、Sn、Se等元素，故添加Al、Ti等原材料后，合金液中的杂质元素含量升高。对所使用的Al、Ti原材料中的微量元素含量进行检测，结果如表3所示，结果与上述推论相符。由上可见，坩埚材质对微量元素Zn、Pb、S、As、Sn、Se含量的变化规律无明显影响。高温合金材料的纯净度很大程度上取决于所用原材料的纯净度。

#### 参考文献:

- [1] REED R C. The superalloys: fundamentals and applications [M]. Cambridge: Cambridge University Press, 2006.
- [2] 郭建亭. 高温合金材料学: 中册 制备工艺 [M]. 北京: 科学出版社, 2008.
- [3] 郭建亭, 朱耀南, 师昌绪. 国外涡轮喷气发动机涡轮盘材料的现状及发展 [J]. 金属学报, 1974 (1): 74-98.
- [4] 黄乾尧. 高温合金 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2000.
- [5] 裴忠治. K465镍基高温合金的研究 [D]. 沈阳: 东北大学, 2008.
- [6] 刘喜海, 徐成海, 刘险峰, 等. 真空冶炼 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2013.
- [7] 姜兰. 用于镍基高温合金熔炼氧化锆耐火材料的研究 [D]. 上海: 上海大学, 2017.
- [8] TURILLON P P. Evaporation of elements from 80/20 nickel-chromium during vacuum induction melting [C]//Transactions of Vacuum Metallurgy Conference, 1963.
- [9] DURBER G L R, BONEHAM M. Trace element control in vacuum induction and consumable-electrode melted Ni superalloys [J]. Metals Technology, 1984, 11 (1): 428-437.

## Influence Rule of Crucible Materials on Trace Elements in Vacuum Induction Melting of K465 Superalloy

LIU Dong-fang<sup>1</sup>, JIANG Hua<sup>1</sup>, DING Qi<sup>2</sup>, ZHANG Hua-xia<sup>1</sup>, LIU Xi-ke<sup>1</sup>, MENG Yu<sup>1</sup>

(1. Center of Melting & Casting, AECC Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100094, China; 2. Aviation Military Representative Office of the Army Equipment Department Aviation Representative Office in Zhuzhou, Zhuzhou 412002, Hunan, China)

#### Abstract:

In order to acquire the influence of crucible materials on trace elements in vacuum induction melting (VIM) of superalloys, the content variations of the trace elements in the VIM of K465 nickel-based superalloy melted with alumina and magnesia crucible were studied, respectively by the ladle analysis. The results showed that compared with the alumina crucible, the [Mg] content in the alloy melt increased with time due to the crucible reactions, and it increased at a higher rate with the addition of active elements Al, Ti, Ce and Y. Compared with the magnesia crucible, the alumina crucible was more stable, so the yield of rare earth elements Ce+Y was higher. It is also found that the crucible materials have no obvious influence on the variation of the contents of trace elements Zn, Pb, S, As, Sn and Se.

**Key words:** superalloy; vacuum induction melting; crucible reaction; trace elements; vacuum volatilization

表3 Al和Ti原材料中的微量元素含量  
Table 3 Trace elements contents in Al and Ti raw materials

原材料	S	As	Se	Sn
Al	1.2	0.01	< 0.05	4.1
Ti	15	37	0.4	110

### 3 结论

(1) 与氧化铝基坩埚相比，氧化镁基坩埚由于坩埚反应，坩埚材料中的Mg不断进入合金液，导致合金液中的[Mg]含量增加；添加活性元素Al、Ti、Ce、Y后，合金液中的[Mg]含量增加速率增大。

(2) 与氧化镁基坩埚相比，氧化铝坩埚热力学上更加稳定，更不容易与稀土元素Ce和Y发生反应，故采用氧化铝坩埚熔炼时稀土元素的损耗小、收得率高。

(3) 坩埚材质对微量元素Zn、Pb、S、As、Sn、Se含量的变化规律无明显影响。