DOI:10.16410/j.issn1000-8365.2022.04.008

铸造高温合金熔炼过程中增硼现象研究与分析

逯红果[1,2],马中钢[2],李化坤[2],徐　琳[2],王光华[2],李道乾[2],殷凤仕[1]
(1.山东理工大学 机械工程学院,山东 淄博 255049;2.山东瑞泰新材料科技有限公司,山东 淄博 256100)

摘　要:采用 500 kg 真空感应熔炼炉、光谱仪研究了铸造高温合金熔炼过程中增硼问题,并分析了熔炼铸造高温合金增硼的原因。结果表明:铸造高温合金在采用含有硼酸夯筑成型的氧化镁坩埚熔炼过程中,C 和 Al、Ti 会与 B_2O_3 发生反应,导致合金中硼元素增加。但是,随着坩埚使用次数的增加,碳和铝、钛会与 B_2O_3 反应减弱,合金中硼元素趋于稳定值。

关键词:真空熔炼;增硼;铸造高温合金

中图分类号:TG132.3; TG243　　**文献标识码**:A　　**文章编号**:1000-8365(2022)04-0282-03

Research and Analysis on the Phenomenon of Boron Increase in the Melting Process of Casting Superalloy

LU Hongguo[1,2], MA Zhonggang[2], LI Huakun[2], XU Lin[2], WANG Guanghua[2], LI Daoqian[2], YIN Fengshi[1]
(1. School of Mechanical Engineering, Shandong University of Technology, Zibo 255049, China; 2. Shandong Ruitai New Material Technology Co., Ltd., Zibo 256100, China)

Abstract: A 500 kg vacuum induction melting furnace and spectrometer were used to study boron addition in casting superalloy smelting process, and the causes of boron addition in casting superalloy were analyzed. The results show that C, Al and Ti will react with B_2O_3 during the crucible melting of cast superalloy made of rammed magnesium oxide containing boric acid, resulting in the increase of boron element in the alloy. However, with the increase of crucible usage, the reaction of carbon, aluminum and titanium with B_2O_3 weakens, and the boron element in the alloy tends to be stable.

Key words: vacuum melting; increase boron; casting high temperature alloy

铸造高温合金具有良好的高温强度、抗氧化腐蚀、抗高温蠕变和抗高温疲劳等性能,广泛应用于航空、航天和燃气轮机等行业[1]。铸造高温合金中除了含有钨、钼、铌、钛、铝和铬等主要元素外,还含有硼、锆和铯等微量元素。其中,硼作为一种重要的微量元素,在铸造高温合金中扮演着重要角色[2]。研究表明:微量的硼元素能够显著改善晶界析出相的形貌与分布,提高合金的持久性能和抗拉强度[3-5]。同时,硼元素的偏析对大型铸件抗拉强度和热塑性影响较大[6-7],应严格控制硼含量。然而,根据HB7763-2020《航空发动机用等轴晶铸造高温合金锭规范》可知:部分铸造高温合金对硼元素范围要求较窄在0.001%≤B≤0.010%,如何实现对硼元素的精准控制,一直是高温合金熔炼过程中重点研究内容。

铸造高温合金主要采用真空感应熔炼炉制备,利用高温、高真空度降低合金中的杂质和气体元素含量[8]。而在采用新夯筑的氧化镁坩埚生产铸造高温合金过程中,常常会出现硼元素超标现象。为了实现对硼元素的精准控制,需研究、分析生产过程中硼元素超标的原因。

1　试验方法

试验采用 500 kg 真空感应炉熔炼多批次不同牌号铸造高温合金,化学成分见表 1。合金熔炼采用新夯筑氧化镁坩埚,每个牌号熔炼 10 炉次。氧化镁坩埚的主要成分是镁砂和硼酸。其中,镁砂成分见表 2。采用型号为 Labspark 750A 安捷伦光谱仪分析合金中硼含量。

2　试验结果

表 3 为采用真空感应炉熔炼不同牌号合金硼含

收稿日期:2022-01-26
基金项目:山东省重点研发计划(2021JMRH0204);淄博市"双十"项目(2019SS090001);沂源县新旧动能转换科技创新项目(202101005)
作者简介:逯红果(1988—),硕士,中级工程师.研究方向:金属材料的组织和性能研究.电话:17560312304,Email:luhongguo12345@163.com
通讯作者:殷凤仕(1967—),教授,博士生导师.研究方向:高性能高温金属材料的组织和性能研究.电话:13605331243,Email:fsyin@sdut.edu.cn

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

表1 母合金化学成分 *w*/%
Tab.1 Chemical composition of the ingots

牌号 / 配比	C	Cr	Mo	W	Nb	Al	Ti	Co	Fe	B	Ni
K4169	0.070	19.0	3.2	--	5.0	0.7	1.1	--	17.0	0.003	余
K424	0.200	10.5	3.0	1.8	1.0	5.5	4.6	13.0	--	0.013	余
K4648	0.075	35.0	3.4	5.4	1.2	1.2	1.2	--	--	0.005	余
K536	0.090	22.5	9.5	1.0	--	--	--	2.4	20.0	0.005	余

表 2 镁砂化学成分 *w*/%
Tab.2 The chemical composition of magnesia

MgO	Al_2O_3	CaO	SiO_2	Fe_2O_3	TiO_2	Other
53.4	34.3	1.1	7.8	0.5	1.2	1.7

量检测结果。由表 3 可知，采用新夯筑的氧化镁坩埚熔炼不同牌号的铸造高温合金，检测结果与表 1 中硼元素配比量存在差异性。结合表 1 和表 3 可知，熔炼 K4169、K4648 和 K424、K536 合金时，出现增硼现象。其中，K4169 合金前 3 炉增硼量为 0.003 1%、0.002 2%和 0.001 5%，K424 合金前 3 炉增硼量为 0.006 3%、0.004 5%和 0.002 7%，K4648 合金前 3 炉增硼量为 0.005 1%、0.003 8%和 0.003 1%，且随着熔炼次数的增加，合金中的增硼含量逐渐降低，并趋于稳定状态。熔炼 K536 合金时，只是在第一炉出现了微量增硼现象，增硼量为 0.000 8%，其余 9 炉处于稳定状态。

3　讨论

由表 3 可知，K4169、K4648、K424 和 K536 合金采用新夯筑的氧化镁坩埚熔炼后，均出现增硼现象。且随着氧化镁坩埚使用次数的增加，合金中硼检测值趋于稳定。已知，合金中的硼元素主要来自原材料镍硼，考虑到镍硼合金的烧损率，合金中硼元素含量应该减少。因此，熔炼过程中硼元素除了来自镍硼外，还存在其它增硼因素。

已知，氧化镁坩埚在夯筑过程中会添加一定量的硼酸(H_3BO_3)作为粘结剂。硼酸在烧结夯筑的氧化镁坩埚过程中主要起到了以下作用[9-14]：①硼酸在 300 ℃脱水形成 B_2O_3，并与 CaO、MgO、SiO_2 等形成低熔点化合物，降低烧结温度；②促进尖晶石的形成，改善了烧结质量，提高耐压强度；③调节坩埚的体积变化率，减小产生裂纹的概率，提高使用率。因此，合金中增硼现象可能与含有硼酸的氧化镁坩埚有关。为了进一步探究 C、Al 和 Ti 对 B_2O_3 反应的反应作用，根据无机热力学化学手册可知[10,14]：

$$2C_{石墨}+O_{2(g)}=2CO_{(g)},\Delta G_{(1)}/(J\cdot mol^{-1})=-228\,800-171.54\,T \quad (1)$$

$$2B_{(s)}+1.5O_{2(g)}=B_2O_{3(l)},\Delta G_{(2)}/(J\cdot mol^{-1})=-1\,228\,800+210.04\,T \quad (2)$$

$$B_2O_{3(s)}=B_2O_{3(l)},\Delta G_{(3)}/(J\cdot mol^{-1})=24\,060-33.26\,T \quad (3)$$

$$2B_{(s)}+1.5O_{2(g)}=B_2O_{3(s)},\Delta G_{(4)}/(J\cdot mol^{-1})=-1\,252\,860+243.3\,T \quad (4)$$

由公式(1)(4)可得：

$$3C_{石墨}+B_2O_{3(s)}=3CO_{(g)}+2B_{(s)},\Delta G_{(5)}/(J\cdot mol^{-1})=909\,660-500.61\,T \quad (5)$$

令 $\Delta G_{(5)}=0$，可得 $T=1\,817$ K (1 544 ℃)。可见，在 1 544 ℃以上，C 和 B_2O_3 开始反应向熔体中溶解供硼。

同理，合金中 Al、Ti 和 B_2O_3 也发生还原反应，具体反应如下：

$$2Al_{(l)}+1.5O_{2(g)}=Al_2O_{3(s)},\Delta G_{(6)}/(J\cdot mol^{-1})=-1\,682\,900+323.24\,T \quad (6)$$

$$Al_{(s)}=Al_{(l)},\Delta G_{(7)}/(J\cdot mol^{-1})=10\,795+11.55\,T \quad (7)$$

$$2Al_{(s)}+1.5O_{2(g)}=Al_2O_{3(s)},\Delta G_{(8)}/(J\cdot mol^{-1})=-1\,661\,310+346.34\,T \quad (8)$$

由公式(4)和(8)可得：

$$2Al_{(s)}+B_2O_{3(s)}=Al_2O_{3(s)}+2B_{(s)},\Delta G_{(9)}/(J\cdot mol^{-1})=-408\,450+103.04\,T \quad (9)$$

令 $\Delta G_{(9)}=0$，可得 $T=3\,964$ K (3 690 ℃)。可见，在 3 690 ℃以下，Al 和 B_2O_3 开始反应向熔体中溶解供硼。

同理，$Ti_{(s)}+O_{2(g)}=TiO_{2(s)},\Delta G_{(10)}/(J\cdot mol^{-1})=-941\,000+177.576\,T$ (10)

由公式(4)和(10)可得：

表3 合金中硼含量检测结果 *w*/%
Tab.3 Test results of boron content

牌号 / 炉号	第 1 炉	第 2 炉	第 3 炉	第 4 炉	第 5 炉	第 6 炉	第 7 炉	第 8 炉	第 9 炉	第 10 炉
K4169	0.006 1	0.005 2	0.004 5	0.004 2	0.003 9	0.003 9	0.003 4	0.003 4	0.003 5	0.003 4
K424	0.019 3	0.017 5	0.015 7	0.014 6	0.013 7	0.014 1	0.013 4	0.013 8	0.013 6	0.013 4
K4648	0.010 1	0.008 8	0.008 1	0.007 8	0.007 1	0.006 9	0.006 4	0.005 5	0.005 5	0.005 7
K536	0.005 8	0.005 2	0.004 9	0.004 8	0.004 8	0.004 7	0.004 8	0.004 7	0.004 8	0.004 7

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

$$1.5Ti_{(s)}+B_2O_{3(s)}=1.5TiO_{2(s)}+2B_{(s)},\Delta G_{(11)}/(J\cdot mol^{-1})=-158\ 640+23.06\ T \quad (11)$$

令 $\Delta G_{(11)}=0$，可得 T=6 879 K (6 606 ℃)。可见，在 6 606 ℃以下，Ti 和 B_2O_3 开始反应向熔体中溶解供硼。

考虑到高温合金熔炼过程中最高温度在 1 680 ℃左右。因此，熔炼过程中，铝钛与坩埚壁接触的过程中会发生还原反应。根据上述公式可知，C、Al 和 Ti 元素与 B_2O_3 发生还原反应，导致高温合金熔液中硼含量增多。但是，根据表 3 可知，K4169、K4648、K424 和 K536 4 种合金在熔炼过程中，硼的增加量存在一定的差异性。其中，K424 合金熔炼过程中增硼量最大，第 1 炉增加的硼含量为 0.006 3%。其次是 K4648 合金第 1 炉的增硼量为 0.005 1%，K4169 合金第 1 炉增硼量为 0.003 1%，而 K536 合金熔炼过程中增硼量最小，第 1 炉增加的硼含量为 0.000 8%。根据表 1 可知，K424 合金中碳、铝和钛含量所占百分比较高。因此，合金熔炼过程中增硼存在差异性与碳、铝和钛含量有关。同时，根据 HB/Z131-2020《铸造高温合金选用原材料技术要求》可知，金属铁、金属铬或高纯铬中含有大量的氧氮元素，合金在熔炼过程中，若钢液中氧氮含量加高，C、Al 和 Ti 会优先与氧氮反应生成氧氮化合物，降低了与 B_2O_3 的反应量，导致合金中硼增加量减少。其次，熔炼完合金后，采用含有硼酸的镁砂补炉或坩埚壁上形成新的裂纹，也存在增硼现象[15-18]。

如何精准控制合金中硼元素。首先，对于新夯筑的氧化镁坩埚，应根据夯筑氧化镁坩埚过程中硼酸的添加量，结合每炉硼增加量的相关数据，制定出每炉硼含量配比。而对于多次使用后氧化镁坩埚，钢液中增硼量减少，此刻，应该考虑硼元素的烧损率，实践表明：硼烧损率为 15%~20%，通过硼的烧损率合理控制硼元素的配比量；其次，采用不含硼酸的方法夯筑成型氧化镁坩埚。但是，采用不含硼酸方法制备氧化镁坩埚，会导致氧化镁坩埚烧结温度升高，且坩埚容易产生裂纹，降低了使用寿命[11-12]。因此，熔炼高温合金过程中建议对于新夯筑的氧化镁坩埚采用两次铁洗炉后，再采用一次纯镍洗炉，降低氧化镁坩埚的增硼量[19-20]。

4 结论

(1)采用含有硼酸夯制成型的氧化镁坩埚熔炼过程中，硼酸会降价氧化镁坩埚的烧结成型温度，提高氧化镁坩埚的使用性能。但是，含有 C 和 Al、Ti 元素的合金熔炼过程会与 B_2O_3 发生反应，导致合金中硼元素增加，造成硼元素超标。

(2)采用新夯制氧化镁坩埚熔炼含硼的高温合金过程中，应首先进行多次洗炉，并且前 3 炉合理控制合金中硼元素的配比量。

(3)对于含有较多碳、铝和钛元素的合金，熔炼过程中建议采用不含硼酸夯制成型氧化镁坩埚。

参考文献：

[1] 郭建亭. 高温合金材料学(上册)[M]. 北京：科学出版社, 2008.
[2] 郭建亭. 几种微量元素在高温合金中的作用与机理[J]. 中国有色金属学报，2011, 21(3): 465-475.
[3] 李 娜，郭守仁，卢德忠，等. 微量元素磷、硼对直接时效 IN718 合金持久蠕变性能的影响[J]. 金属学报，2003, 39(12): 1255-1258.
[4] 周伟，刘林，介子奇，等. 硼对 K4169 高温合金流动性及缩松的影响[J]. 稀有金属材料与工程，2014, 43(12): 3082-3087.
[5] 幽殿鹏，刘家胜，顾欣，等. 微量元素 B 对高 W、Cr 镇基高温合金性能的影响[J]. 特种铸造及有色合金，2015, 35(7): 779-781.
[6] 金莹，朱建雷，邓超，等. 硼对 HSLA 钢高温塑性变形行为的影响[J]. 铸造技术，2021, 42(9): 759-762.
[7] 冯微，张华霞，田国利，等. 硼对大型高温合金铸件高温拉伸性能的影响[J]. 铸造技术，2019, 40(7): 642-648.
[8] 王振东. 感应炉冶炼 500 问[M]. 北京：机械工业出版社, 2009.
[9] 孙美硕，关岩，毕万利，等. 掺加硼元素低温烧结氧化镁对磷酸镁水泥性能的影响[J]. 新型建筑材料，2018(5): 88-91.
[10] 叶大伦. 实用无机物热力学数据手册[M]. 第二版. 北京: 冶金工业出版社，2001.
[11] 金开锋，吴瑞云，彭伟平，等. 真空感应炉坩埚制备及维护应用[J]. 中国设备工程，2020(5): 35-36.
[12] 王振东. 感应炉冶炼工艺技术[M]. 北京：机械工业出版社，2012.
[13] 赵定国，王书桓，郭建龙，等. 含硼炉渣对耐火材料的侵蚀[J]. 过程工程学报，2013, 13(2): 333-338.
[14] 梁英教，车荫昌. 无机物热力学数据手册 [M]. 沈阳: 东北大学出版社, 1993.
[15] 赵朋，杨树峰，杨曙磊，等. 镍基高温合金均质化冶炼研究进展[J]. 中国冶金，2021, 31(4): 1-11.
[16] 曾庆林. 延长坩埚使用寿命的方法[J]. 铸造技术，2005, 26(9): 835-836.
[17] 田玉亮，王玲，董建新，等. 均匀化处理过程中 Waspaloy 合金铸锭中元素分配规律的研究[J]. 稀有金属材料与工程，2006, 35(9): 1412-1417.
[18] 乐可襄，董元篪，王世俊，等. 用 FeSi 升温钢液对[P]、[S]及对坩埚侵蚀的影响[J]. 铁合金，1988(3): 1-5.
[19] 李化坤，马中钢，逯红果，等. 镍基高温合金真空感应熔炼过程研究[J]. 山东冶金，2020, 42(5): 33-34.
[20] 王雷，袁超，董骞骞，等. 镍基铸造高温合金的真空冶炼工艺[P]. 201711049516.5, 2017-10-31.

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net