

GH3128 合金“VIM + ESR”和“NVIM + ESR” 冶炼过程中的脱气行为及夹杂物研究

付建辉^{1,2} 刘庭耀^{1,2} 张健^{1,2} 赖宇^{1,2}

(1 成都先进金属材料产业技术研究院有限公司,成都 610303;

2 海洋装备用金属材料及其应用国家重点实验室,鞍山 114009)

摘要 利用氧氮分析仪对“真空感应熔炼 + 电渣重熔”(VIM + ESR)和“非真空感应熔炼 + 电渣重熔”(NVIM + ESR)两种冶炼工艺下冶炼 GH3128 合金中的氧含量、氮含量进行检测,并进行了脱氧、脱氮的热力学计算;利用 ASPEX 扫描电镜分析了两种冶炼工艺下 GH3128 合金中夹杂物的成分、尺寸分布以及数量。结果表明,采用“VIM + ESR”工艺更能有效的去除合金液中的氮,夹杂物类型主要是 Al-Ti-O 型复合氧化物夹杂,还有少部分的 Al₂O₃、TiO_x 氧化物夹杂,而采用“NVIM + ESR”的双联工艺,合金中产生的夹杂除氧化物夹杂类,还有硫化物、氮化物夹杂;且采用真空冶炼工艺更能有效降低夹杂物数量,并细化夹杂物。

关键词 GH3128 夹杂物 真空感应熔炼 非真空感应熔炼 ASPEX 扫描电镜

Study on Degassing Behavior and Inclusion in “VIM + ESR” and “NVIM + ESR” Smelting Processes of GH3128 Alloy

Fu Jianhui^{1,2}, Liu Tingyao^{1,2}, Zhang Jian^{1,2} and Lai Yu^{1,2}

(1 Chengdu Advanced Metal Materials Industry Technology Research Institute Co., Ltd., Chengdu 610303;

2 State Key Laboratory of Metal Material for Marine Equipment and Application, Anshan 114009)

Abstract The oxygen and nitrogen content of GH3128 alloy with two smelting processes of “VIM + ESR” and “NVIM + ESR” are measured by oxygen nitrogen analyzer, and the thermodynamic calculation of deoxidation and denitrification has been carried out. The composition, size distribution and quantity of inclusions in GH3128 alloy with two smelting processes are analyzed by ASPEX SEM. The results show that: The process of “VIM + ESR” can remove the N in the alloy more effectively, the inclusions are mainly Al-Ti-O composite oxide inclusions, with a small number of Al₂O₃ and TiO_x oxide inclusions, the inclusions in alloy by process of “NVIM + ESR” are not only oxide inclusions, but also sulfide and nitride inclusions. And uses the vacuum smelting process can effectively reduce the number of inclusions, and refine the inclusion.

Material Index GH3128, Inclusion, Vacuum Induction Melting, Non-Vacuum Induction Melting, ASPEX SEM

GH3128 合金是由我国自行研制的镍基高温合金,该合金主要以 W、Mo 进行固溶强化,并用 B、Ce、Zr 等元素强化晶界来提高合金的强度,属于固溶强化型镍基高温合金^[1]。GH3128 合金具有高的塑性、较高的持久蠕变强度以及良好的抗氧化性和冲压、焊接等性能,其综合性能优于同类的镍基固溶合金(如 GH3044、GH3536 等),主要适用于在 950 ℃ 以下长期使用的航空发动机、燃气涡轮发动机以及加力燃烧室壳体等高温结构零部件。近几年,GH3128 合金有望在超高温气冷堆和中间换热器等部件上成为主要结构材料^[2-3]。

1 试验内容

1.1 试验方法

试验用 GH3128 合金(镍基合金)采用“真空感应熔炼 + 电渣重熔”(VIM + ESR)和“非真空感应熔

炼 + 电渣重熔”(NVIM + ESR)两种冶炼工艺。感应炉采用 6 t 的工业设备炉冶炼 Φ175 mm 的电极棒,相较于非真空感应熔炼,真空感应熔炼具有以下特点:(1)由于其全部冶金过程是在与大气隔离的条件下进行的,因此避免了大气对熔液的污染;(2)在高温条件下熔液中一些非金属氧化物可能发生分解而减少钢液中夹杂物的数量,从而提高钢液的纯净度;(3)其冶炼过程主要控制的生产条件为温度、真空度和冶炼时间,通过调整变量的参数,真空感应熔炼能够准确地控制熔液的化学成分^[4-5]。

试验采用二元渣系 CaF-CaC₂ 电渣重熔精炼工艺生产 Φ335 mm 的电渣锭(冶炼参数:电压 6 773 V;电流 9 200 ~ 10 000 A)。最终得到两种工艺条件下 GH3128 合金冶炼产品的平均化学成分见表 1 所示。

1.2 试验仪器

采用 ASPEX 扫描电镜-能谱仪^[6](图 1 所示):

表 1 GH3128 合金化学成分 / %

Table 1 GH3128 alloy chemical composition / %

C	W	Mo	Al	Ti	Fe	Mn	Si	Cr	Ni
0.03	8.46	7.92	0.61	0.69	0.85	0.25	0.06	19.81	61.32

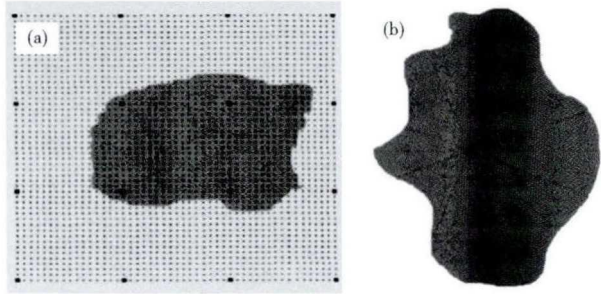


图 1 ASPEX 扫描电镜工作原理示意图:(a)搜索和测量网格;
(b)特征图像
Fig. 1 Schematic diagram of working principle of ASPEX SEM:
(a) search grid and measurement grid;(b) representative image

将样品放入设备样品室开始抽真空,然后自定义检测要求,系统自动制定算法,首先电子射束采用大步长扫描整个样品区域,当发现夹杂物时,自动切换成小步长扫描,并使用旋转弦线算法找到夹杂物的中心并以 22.5° 的间隔绘制 8 条通过中心的弦,从而确定夹杂物的形状、尺寸、坐标位置等,与此同时能谱仪开始对夹杂物进行成分分析,最终实现快速搜索及精确测量^[7]。

ASPEX 扫描电镜对检测面 25 mm × 25 mm 面积上大于 1 μm 的非金属夹杂物进行扫描分析。氧含量和氮含量采用氧氮分析仪进行检测。

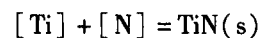
2 实验结果及讨论

2.1 GH3128 合金冶炼过程中的热力学分析

上述两种冶炼工艺均采用 Al 脱氧,并进行钛铝合金化。由于缺乏镍合金液中的相关数据,因此在本文中选用 Fe 液中的数据做近似的估算,包括合金元素之间的相互作用系数近似的取 Fe 液中 1 600 °C 时的合金元素间的相互作用系数^[8-9],计算结果可用于定性讨论。

2.1.1 脱氮的热力学分析

GH3128 合金在冶炼过程中氮化物形成的热力学方程根据式(1)、式(2):



$$\Delta_r G_m^\theta = -294\,520 + 109.66 T \text{ (J} \cdot \text{mol}^{-1}) \text{ (1)}$$



$$\Delta_r G_m^\theta = -245\,990 + 107.59 T \text{ (J} \cdot \text{mol}^{-1}) \text{ (2)}$$

其反应的平衡常数分别为:

$$K_1^\theta = \frac{a_{\text{TiN}}}{a_{[\text{Ti}]} a_{[\text{N}]}} = \frac{1}{f_{\text{Ti}} [\text{Ti}] f_{\text{N}} [\text{N}]} \text{ (3)}$$

$$K_2^\theta = \frac{a_{\text{AlN}}}{a_{[\text{Al}]} a_{[\text{N}]}} = \frac{1}{f_{\text{Ti}} [\text{Al}] f_{\text{N}} [\text{N}]} \text{ (4)}$$

由此,整理后可得 [Ti]、[N] 和温度的关系、[Al]、[N] 和温度的关系可分别由式(5)、式(6)表示:

$$-\frac{15\,381.9}{T} + 5.74 = \lg[\text{Ti}] + \lg[\text{N}] + \lg f_{\text{Ti}} + \lg f_{\text{N}} \text{ (5)}$$

$$-\frac{12\,847.3}{T} + 5.62 = \lg[\text{N}] + \lg[\text{Al}] + \lg f_{\text{Al}} + \lg f_{\text{N}} \text{ (6)}$$

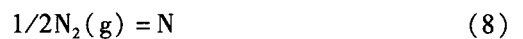
其中, N 和 Ti、N 和 Al 的活度相互作用系数可以通过 Wagner 模型的关系表示出^[10]:

$$\lg f_i = \sum e_i^j [j] \text{ (7)}$$

式中: f_i - 活度系数; e_i^j - 活度相互作用系数,根据上述关系,采用一阶相互作用系数,计算得到不同温度下 Ti-N、Al-N 平衡曲线,结果如图 2 所示。

由图 2 看出,在合金液中 Ti 脱氮的能力强于 Al,当合金中 Ti 和 Al 的含量都为 0.6% 时,在温度 1 723 K 下,平衡的 N 含量分别为 11×10^{-6} 、 2.4×10^{-4} 。

另外,在真空条件下, N 在合金熔体中发生的溶解反应如式(8)所示:



反应平衡常数与温度的关系:

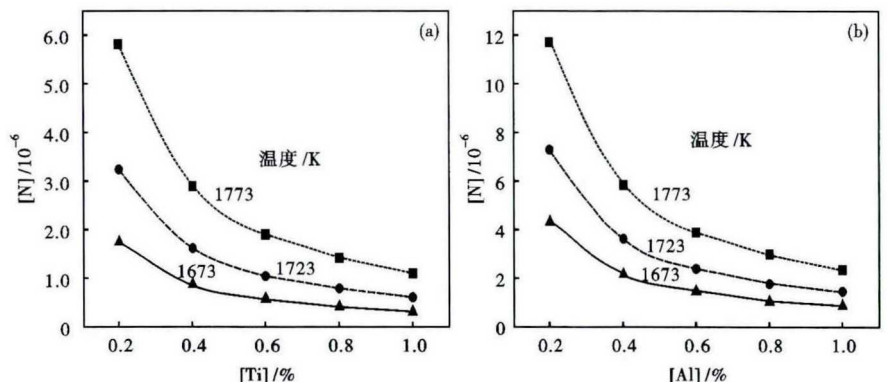


图 2 1 673 ~ 1 773 K 时 Ti-N (a) 和 Al-N (b) 的平衡曲线
Fig. 2 Equilibrium curves of Ti-N (a) and Al-N (b) at 1 673 ~ 1 773 K

$$\lg K_N = \frac{-518}{T} - 1.063 \quad (9)$$

氮的溶解度与 N_2 分压关系服从 Sieverts 定律,再根据等温方程,由此可以较方便的计算出在低压下,温度 $T(^\circ\text{C})$ 时, P_{N_2} 和 $[N]$ 的关系式为式(10):

$$\lg P_{N_2} = \frac{1\ 036}{T} + 2.126 + 2\lg[N] \cdot f_N \quad (10)$$

式中: P_{N_2} - 真空感应炉内的 N_2 分压,以真空度计算。

由此得出,不同真空度下 N 在 GH3128 合金熔体中溶解度的平衡值,见表 2 所示。可见,在真空条件(0.13 ~ 1.33 Pa)下冶炼,在 1 400 ~ 1 500 $^\circ\text{C}$ 下均有可能脱氮至 1×10^{-6} 左右,而当真空度为 10 Pa 时,脱氮能力也远大于 Ti、Al 合金的脱氮能力,由此可见,真空度对脱氮能力的影响远大于合金。

2.1.2 脱氧的热力学分析

同理,在 GH3128 合金冶炼脱氧过程中必然会产生氧化物夹杂。由式(11)、式(12)的化学反应及其生成吉布斯自由能:

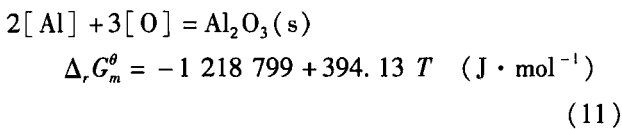
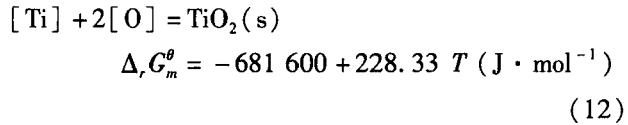
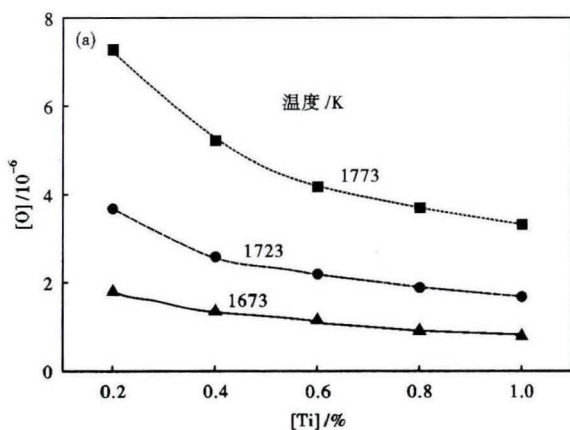


表 2 0.1 ~ 100 Pa, 1 673 ~ 1 773 K 时 N 在 GH3128 合金熔体中溶解度的计算值/ 10^{-6}

Table 2 Calculated value of solubility of N in GH3128 alloy melt with 0.1 ~ 100 Pa at 1 673 ~ 1 773 K / 10^{-6}

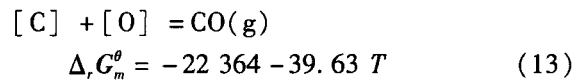
压力/Pa	1 773 K	1 723 K	1 673 K
0.1	0.44	0.43	0.42
1	1.39	1.36	1.33
10	4.39	4.30	4.21
100	13.87	13.60	13.32



根据范特霍夫等温方程,可计算得到不同温度下 Ti-O、Al-O 平衡曲线,见图 3 所示。

由图 3 可以看出,当 Ti、Al 达到一定的含量时,与之平衡的 $[\text{O}]$ 就趋于稳定,尤其是 Al 与之平衡的氧非常低,在 1 673 K 时,当 $[\text{Al}]$ 为 0.6% 时,平衡的 $[\text{O}]$ 只有 2×10^{-8} 。

另外,GH3128 母合金中含有少量 C,在高真空条件下合金液中过剩的 C 可与 $[\text{O}]$ 作用生成 CO, CO 为气相,因此提高真空度可使 C-O 反应的平衡向右移动。其反应的方程式为:



反应式中的平衡常数为:

$$K^\theta = \frac{P_{\text{CO}}}{a_{\text{C}} a_{\text{O}}} = \frac{P_{\text{CO}}}{w_{\text{C}} w_{\text{O}}} \times \frac{1}{f_{\text{C}} f_{\text{O}}} \quad (14)$$

式中: P_{CO} - 真空感应炉内的 CO 分压,以真空度计算; $f_{\text{C}} f_{\text{O}}$ - 分别为 C、O 的活度系数; $w_{\text{C}}、w_{\text{O}}$ - 分别为 C 和 O 的百分含量。

根据等温方程得到:

$$\lg K^\theta = \frac{22\ 364 + 39.63 T}{2.303 RT} \quad (15)$$

本文主要讨论了真空条件下低氧区的 C-O 反应,在此条件下忽略 $[\text{C}]$ 与 $[\text{O}]$ 之间的相互作用系数的影响,因而 $f_{\text{C}} f_{\text{O}}$ 乘积可近似于 1。根据推导, $[\text{C}]、[\text{O}]、P_{\text{CO}}$ 之间的关系可表示为式(16):

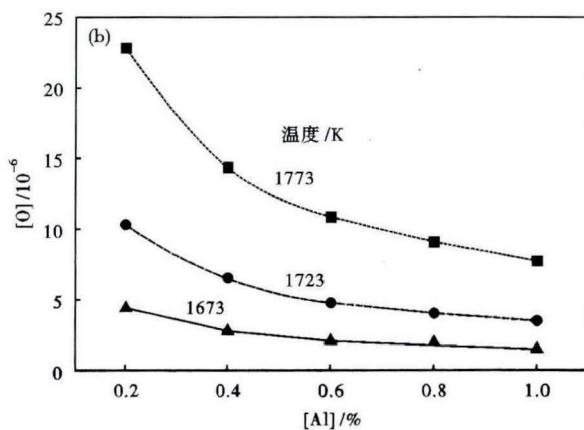


图 3 1 673 ~ 1 773 K 时 Ti-O(a) 和 Al-O(b) 的平衡曲线

Fig. 3 Equilibrium curves of Ti-O (a) and Al-O (b) at 1 673 ~ 1 773 K

$$\lg p_{CO} - \lg w_C - \lg w_O = \frac{1\ 168.01}{T} + 2.07 \quad (16)$$

根据表 1 中检测的 GH3128 合金成品中 C 含量为 0.03%，计算得到在不同的温度、不同真空度下平衡 O 的含量，见图 4 所示。

可见，在真空条件下，C 含量为 0.03%，当真空度为 100 Pa 时，其溶解氧就可达到 2.3×10^{-6} ，而当真空度在 0.1 Pa 时，其溶解氧达到一个极低的水平。

2.2 不同冶炼工艺过程中 N、O 含量的变化

由图 5(a) 可见，在真空冶炼条件下，受限于检测条件，只能得到不同阶段的 N 含量 $< 20 \times 10^{-6}$ ；

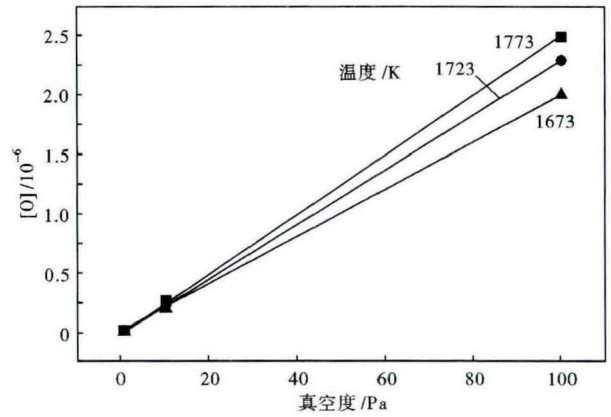


图 4 0.03% C GH3128 合金真空度对平衡 [O] 的影响
Fig. 4 Effect of vacuum on balance [O] of 0.03% C GH3128 alloy

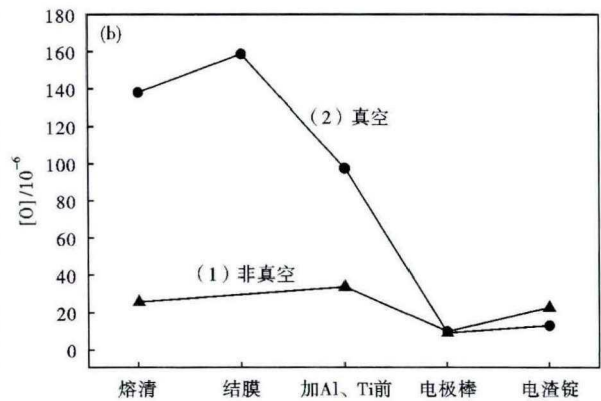
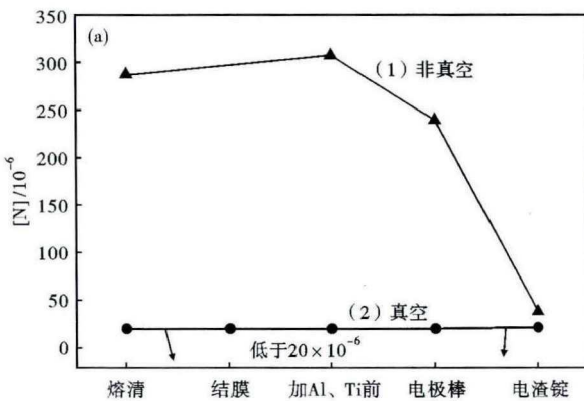


图 5 非真空(1)和真空(2)冶炼过程中 [N](a) 和 [O](b) 的变化
Fig. 5 Changes of [N] (a) and [O] (b) in NVIM (1) and VIM (2) melt process

而在非真空条件下，加 Al、Ti 前，氮含量在 300×10^{-6} 左右，浇铸成电极棒后降至 230×10^{-6} ，是真空冶炼条件下电极棒中氮含量的 11 倍。由此可见脱氮的过程主要受真空度影响，[N] 形成 N_2 ，扩散到金属液面后被真空抽走，因此在真空条件下更容易脱氮，这与前面的理论计算结果相吻合。

由图 5(b) 可见，在真空条件下，在加 Al、Ti 等脱氧剂后，氧含量下降明显，最终在电极棒取样氧含量为 9×10^{-6} ，停留在真空度为 100 ~ 1 000 Pa 的理论计算范围内，受限于真空冶炼的动力学条件，即使真空度更低，氧含量也很难降低，若要想达到理论计算值则需要极长的平衡时间；而非真空冶炼得到的电极棒氧含量为 10×10^{-6} ，与真空冶炼条件下脱氧效果相当。另外，根据分析检测真空冶炼不同阶段下 C 的变化，基本稳定在 0.013% 左右，由此可见脱氧反应主要依靠 Al、Ti 等强还原剂进行脱氧。

2.3 GH3128 合金在不同双联工艺冶炼过程中的夹杂物类型及数量的演变

对 GH3128 合金采用两种不同的熔炼工艺在冶炼不同阶段统计得到的夹杂物类型和数量见表 3 所示。典型的夹杂物类型和形貌分别如表 4 和图 6 所示。

由表 3 可见，采用真空感应熔炼工艺(1~4 号试样)的夹杂物类型主要为氧化物夹杂和复合型的氧化物夹杂，氮化物夹杂在此阶段几乎没有，而在此

表 3 冶炼过程各工艺阶段试样各类夹杂物数量 / [个 · (25 mm²)⁻¹]

Table 3 Number of different inclusions in sample of each process stage of melting process / [number · (25 mm²)⁻¹]

试样序号	试样工艺阶段	硫化物	氮化物	复合型氧化物	氧化物	合计
1	真空感应熔清	3	5	1 351	180	1 539
2	真空感应结膜	2	6	912	183	1 103
3	真空感应加 Al、Ti 前	2	4	590	20	616
4	真空熔炼后电极棒	1	0	55	0	56
5	真空熔炼后电渣锭	3	100	56	0	159
6	真空感应工艺成品	27	76	35	0	138
7	非真空熔炼熔清	90	63	118	54	325
8	非真空熔炼加 Al、Ti 前	145	141	231	100	617
9	非真空熔炼电极棒	191	292	78	50	611

表4 ASPEX SEM分析检测的夹杂物类型
Table 4 Types of inclusions detected by ASPEX SEM

夹杂物	类型
氧化物	TiO _x , Al ₂ O ₃ , CaO
氮化物	TiN, SiN, AlN
硫化物	TiS, CaS
复合型氧化物夹杂	Ca-Al-Ti-O, Ca-Si-Al-O, Al-Ti-O

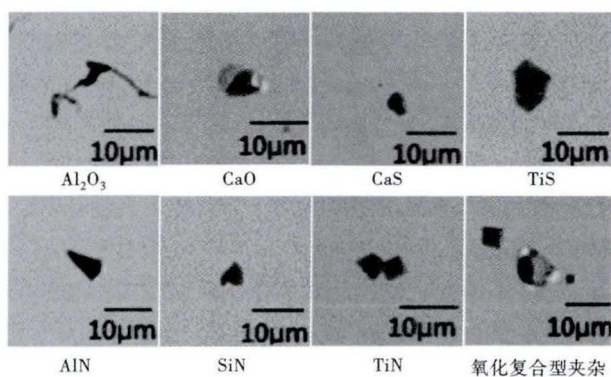


图6 GH3128合金典型夹杂物形貌

Fig. 6 Morphology of typical inclusion in GH3128 alloy

后的电渣工艺阶段产生的夹杂物主要是氮化物夹杂;在采用非真空感应熔炼工艺下,夹杂物类型在加入Al、Ti前以氧化物夹杂为主,加入Al、Ti后,又出现大量氮化物夹杂以及硫化物夹杂,而氧化物夹杂数量减少。由此可见采用真空感应熔炼去氮效果明显,这与前面的分析结果一致,在真空条件下由于[N]形成N₂,扩散到金属液面后被真空抽走,因此能有效去氮。

从表3中还可以看出在熔清阶段,真空感应工艺的夹杂物(1号试样)总数量比非真空感应工艺的夹杂物(7号试样)总数量多4.7倍,这主要因为在

采用非真空感应熔炼时,需加入一定量的CaO-Al精炼渣系,熔渣具有较强的吸附夹杂能力,因此此阶段非真空熔炼工艺中夹杂物数量较少。但采用真空冶炼后电极棒中(4号试样)夹杂物总数只有56个,而采用非真空工艺后电极棒中(9号试样)夹杂物总数为611个,表明真空条件下更能有效的降低夹杂物的数量。这主要是因为真空条件下不仅避免了大气对熔液的污染,而且能有效的减少了活性元素(Al、Ti)的损耗,因此夹杂物数量较少。

在真空感应熔炼阶段,小颗粒夹杂物的所占比例在逐渐增大,主要以<2 μm的夹杂物为主,占总数的53%;而在非真空条件下,以2~6 μm的夹杂物为主,占总数的67%。总体上真空感应熔炼工艺下夹杂物更为细小。

3 结论

(1)根据对GH3128合金进行热力学计算分析以及检测两种工艺条件下氮、氧气体含量的变化,结果表明,在真空条件下脱氮效果明显,而脱氧主要依靠强还原剂,受限于动力学条件的控制,真空条件下脱氧效果有限。

(2)GH3128合金中夹杂物类型及形貌的演变主要受冶炼工艺的影响,在采用真空感应+电渣的双联工艺时,产生的夹杂物类型主要是Al-Ti-O型复合氧化物夹杂,还有少部分的Al₂O₃、TiO_x氧化物夹杂;而采用非真空感应+电渣的双联工艺,产生的夹杂除氧化物夹杂类,还有硫化物、氮化物夹杂。

(3)相比非真空冶炼工艺,采用真空冶炼更能有效的降低夹杂物的数量,并细化夹杂物颗粒。

参考文献

- [1] 傅宏镇,陈玉平,魏育环,等.碳、钨、钼和铁对GH128合金显微组织和性能的影响[J].钢铁研究学报,1985,1(5):75-82.
- [2] 吴常钧,金哲学.长期时效和晶粒度对GH333和GH128合金热疲劳的影响[J].钢铁研究学报,1986,6(2):38-46.
- [3] 李香飞.GH3128镍基高温合金切削性能研究[D].天津:天津职业技术师范大学,2016.
- [4] 王振东,曹孔健,何纪龙.感应炉冶炼[M].北京:化学工业出版社,2007:625-655.
- [5] 王晓峰,周晓明,穆松林.高温合金熔炼工艺讨论[J].材料导报A,2012(4):108-113.
- [6] 史智越,徐海峰,许达,等.采用ASPEX和旋转疲劳法表征GCr15轴承钢夹杂物[J].钢铁,2019,54(4):55-62.
- [7] 于会香,邵肖静,张静,等.采用ASPEX扫描电镜研究钢中总氧和非金属夹杂物的定量关系[J].工程科学学报,2015,37

(S1):35-44.

- [8] 黄希祜.钢铁冶金原理[M].4版.北京:冶金工业出版社,2013.
- [9] 陈家祥.炼钢常用图标手册[M].北京:冶金工业出版社,2010.
- [10] 魏寿昆.冶金过程热力学[M].北京:科学出版社,2010.

付建辉(1986-),男,副研究员,2008年重庆科技学院(本科)毕业,变形高温合金研发。E-mail:435368139@qq.com

收稿日期:2020-05-26