

GH132、GH136 合金钛的烧损量降到 0.2% 左右,合金锭头尾偏差波动在 0.15% 以下,使合金的成分和性能都趋于均匀。

(2)控制重熔过程的工作电压 如采用二元渣( $\text{CaF}_2:\text{Al}_2\text{O}_3=80:20$ )重熔 GH132 合金时,初始冶炼时采用较高的工作电压,随着重熔的进行逐渐降低工作电压,对控制钛的均匀性亦取得了良好的效果。

(3)渣中加入铝粉 如采用三元渣( $\text{CaF}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{CaO}=75:15:10$ )电渣重熔 GH132 合金时,适量加入铝粉,使钛的烧损量达到 0.3% 以下,锭头尾偏差在 0.2% 范围内。

### 7.3.4 电渣钢锭的偏析

重熔过程中如果熔速控制不当会产生宏观偏析,主要是点状偏析。

点状偏析是一种宏观低倍冶金缺陷。在钢材的横断面上为暗灰色的斑点,其大小因偏析程度和变形比不同而异。经金相、电子探针及 X 光结构分析确定,点状偏析主要是由 MC 型碳化物组成。而点状偏析的产生与钢锭凝固结晶的条件及结晶性质有关。就目前我国高温合金电渣重熔常用锭型( $\phi 165 \sim 420$ )来看,高熔速则易出现点状偏析,因此应通过调整渣系、渣量、熔速等因素避免点状偏析的出现。例如 GH4037 合金  $\phi 230$  锭的重熔,其点状偏析出现率与熔化速率的关系统计如图 7-9 所示。

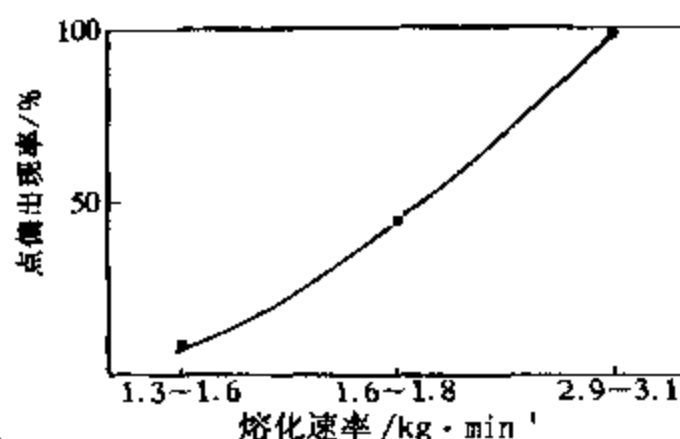


图 7-9 GH4037 合金重熔熔化速率与点状偏析出现率的关系  
(锭型  $\phi 230$ , 渣系  $\text{CaF}_2:\text{Al}_2\text{O}_3=70:30$ )

### 7.3.5 电渣重熔的效果

#### 7.3.5.1 改善钢锭质量

经电渣重熔的合金,钢锭质量显著提高。电渣重熔锭基本没有缩孔、疏松、偏析、内裂等冶金缺陷。与常规浇注的钢锭相比,柱状晶与钢锭轴向呈  $20^{\circ} \sim 30^{\circ}$  夹角,有利于去除夹杂,改善了夹杂物分布状态。锭表面光滑,不用扒皮,可直接进行热加工。以 GH36 合金为例,原用电弧炉工艺生产,采用下注法浇成  $\phi 700$  锭型,锥度为 10.8,冒口质量占整个钢锭质量的 20%,铸造成材率仅达 40%~50%,该合金生产的涡轮盘材,往往因夹杂物裂纹使探伤废品率高达 5%~10%,有时甚至整炉报废。采用电弧炉+电渣重熔工艺生产后,完全杜绝了夹杂物裂纹,改善了碳化物偏析,使成材率达到了 70%~80%。

#### 7.3.5.2 改善合金热加工塑性

采用电弧炉工艺试制 GH4037 合金时,浇出的  $\phi 500$ kg 锭,热加工塑性极差,无法铸造成材。改用电渣重熔工艺后,显著地改善了热加工塑性,铸造收得率可达 80% 以上。此外它比真空电弧炉重熔的合金有着更宽的锻造温度范围和允许较大的变形量,如图 7-10 所示,难加工的 Udimet 700 合金,由真空自耗重熔改成电渣重熔后,热加工塑性明显提高。

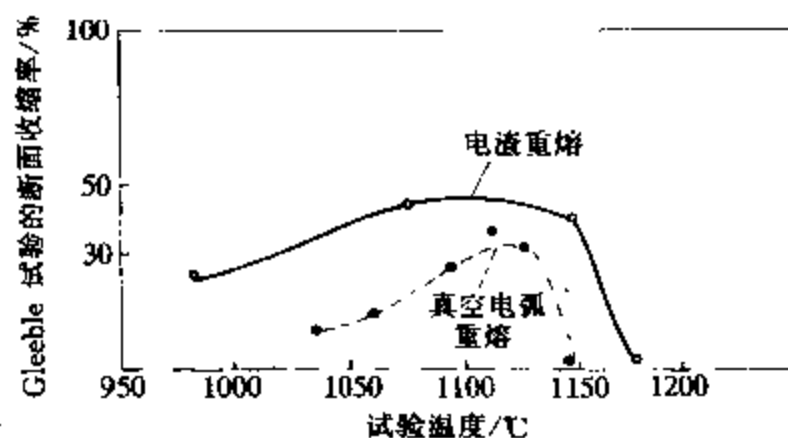


图 7-10 高温下 U700 合金的变形能力(Gleeble 试验)

对于难变形合金 GH49( $\alpha$ u929),国外多采用热挤压或包套直接轧制进行热加工,我国采用真空感应炉+电渣重熔工艺生产,不用包套直接轧制成材。

#### 7.3.5.3 提高合金的性能

经电渣重熔后,合金的性能都会得到不同程度的提高,尤其是合金的中温拉伸塑性和高温持久寿命改善的特别明显,表 7-4 列出了采用不同冶炼工艺生产的 GH4037 合金的性能对比数据。

表 7-4 各种冶炼工艺的 GH4037 合金力学性能

性能 冶炼工艺	800℃拉伸			850℃ $\sigma = 196\text{MPa}$ 持久寿命/h
	$\sigma_b/\text{MPa}$	$\delta/\%$	$\varphi/\%$	
电渣重熔	720~820	5~20	9~25	70~170
电弧炉	740~800	4~15	8~18	60~80
非真空感应炉	690~780	4~8	8~10	50~120
技术条件要求指标	$\geq 680$	$\geq 3$	$\geq 8$	$\geq 40$

综上所述,电渣重熔工艺在我国高温合金生产领域得到了迅速的发展。目前已纳入国标的变形高温合金牌号共有 24 个,其中只有三个牌号的部分生产仍采用电弧炉工艺、非真空感应炉工艺外,其余均采用电渣重熔工艺生产。

## 7.4 真空感应炉熔炼

真空感应炉是真空熔炼的主要设备。真空感应熔炼的温度、压力可以单独控制。通过电磁感应搅拌控制合金熔体内质量的传输,从而使真空熔炼的合金成分(包括主要成分和各种杂质含量)得到精确的控制,这是其他熔炼工艺难以做到的。以高温合金 IN-718 为例,其 100 炉真空感应冶炼的分析统计结果列于表 7-5。

表 7-5 100 炉 IN-718 合金(真空感应炉熔炼)化学成分的控制

化学成分	合格成分范围 (质量分数)/%	实际成分范围 (质量分数)/%	分析次数	分析精度/%
C	0.02~0.08	0.04~0.05	95	$\pm 0.003$
Ti	0.80~1.15	0.90~1.10	97	$\pm 0.03$
Nb	4.75~5.50	5.05~5.40	99	$\pm 0.08$
Al	0.30~0.70	0.50~0.60	95	$\pm 0.02$

注:IN-718 名义成分:0.04C, 19.0Cr, 18.0Cr, 3.0Mo, 5.2Nb, 0.8Ti, 0.6Al, 余 Ni。

工业用真空感应炉最早出现于 19 世纪 20 年代,当时主要用于高铬钢和电工软磁合金的生产,由于抽气能力的限制,最大真空度在 2~5 托以下。在二次大战期间,航空喷气发动机对高温合金材料的需要以及高能真空泵的出现,真空感应炉的生产得到飞速发展。1958 年容量为 1t 的真空感应炉投产,1961 年 5t 容量的真空感应炉投产,现在容量为 60t 的真空感应炉已投入生产。我国则是在 1956 年从国外引进小型真空感应炉,并进行高温合金的试验和生产,至今国内的几个特殊钢厂已装备有 3~6t 的大型真空感应炉。

与其他高温合金熔炼工艺相比较,真空感应炉熔炼具有如下特点:

- (1)没有空气和炉渣的污染,冶炼的合金纯净;
- (2)在真空下冶炼,创造了良好的去气条件,熔炼的合金气体含量低;
- (3)真空条件下,金属不易氧化,可精确地控制合金的化学成分,特别是把含有和氧、氮亲和力强的活性元素如 Al、Ti、B、Zr 等控制在很窄范围内;
- (4)原材料带入的低熔点有害杂质如 Pb、Sn、Bi、Sb、As……等,在真空下可蒸发去除一部分,使材料得到提纯,提高材料的性能;
- (5)在真空条件下,碳具有很强的脱氧能力,其脱氧产物 CO 不断被抽出炉外,没有采用金属脱氧剂所带来的脱氧产物;
- (6)炉内的气氛及气压可选择控制。由于氧化损失少,合金元素利用效率高;
- (7)感应搅拌使熔体成分均匀,加速熔体表面的反应,缩短熔炼周期;
- (8)真空感应炉的不足之处主要有两方面:一是仍存在着熔体与坩埚耐火材料反应,玷污熔体。另一是合金锭的结晶组织与普通铸锭一样,晶粒粗大,不均匀,缩孔大,凝固偏析严重。

### 7.4.1 冶金反应

真空感应炉熔炼的主要冶金反应有脱氧、除气、杂质及组分的挥发、熔体-坩埚反应等,现叙述如下:

#### 7.4.1.1 脱氧

在真空熔炼中,碳脱氧是最主要的脱氧反应,这是由于碳氧反应的生成物是气体,有利于脱氧反应的进行,而且在合金锭中不留下脱氧产物的非金属夹杂。

碳脱氧反应如下:



$$K = p_{CO}/a_C a_O = \frac{p_{CO}}{f_C \cdot C\% \cdot f_O \cdot O\%} \quad (7-2)$$

式中  $K$  ——平衡常数;

$p_{CO}$  ——反应体系内CO分压力;

$a_C, a_O$  ——分别为碳和氧的活度;

$f_C, f_O$  ——分别为碳和氧的活度系数;

$C\%, O\%$  ——分别为碳和氧的浓度。

在铁和镍的熔体中  $K$  与温度  $T$  的关系为:

$$\lg K_{Fe} = 548/T + 2.352 \quad (7-3)$$

$$\lg K_{Ni} = 3230/T + 2.26 \quad (7-4)$$

式中  $K_{Fe}, K_{Ni}$  分别为铁液和镍液的平衡常数。

为了简化计算,根据稀溶液的原则,式7-2内  $f_C$  和  $f_O = 1$ ,则式7-2可写成

$$K \approx p_{CO}/C\% \cdot O\% \text{ 或 } O\% \approx p_{CO}/K \cdot C\% \quad (7-5)$$

由式7-3、式7-4、式7-5可计算不同CO压力下碳的脱氧能力。例如1600℃下铁液镍液内与0.1%C平衡的氧浓度在CO压力为  $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$  下为  $2.26 \times 10^{-2}\%$  与  $1.05 \times 10^{-3}\%$ ,而在CO压力为  $0.1 \text{ Pa}$  下为  $2.4 \times 10^{-8}\%$  与  $1.05 \times 10^{-9}\%$ 。平衡氧浓度几乎与  $p_{CO}$  成正比,表明真空熔炼下碳是强有力的脱氧剂,上述计算还表明碳在镍基合金中脱氧能力强于铁基合金中。

但无论是铁液、镍液或高温合金熔体,实际真空感应熔炼后其氧含量为 $(2\sim 30)\times 10^{-6}$ ,即 $2\times 10^{-4}\%\sim 3\times 10^{-3}\%$ ,与理论计算相差4~5个数量级。其原因是熔体与坩埚反应的影响,这方面将另有所述。

CO脱氧过程分两阶段:

(1)沸腾期 CO气泡在靠近熔池界面的坩埚壁上生核并形成气泡,穿过熔体造成沸腾。

(2)脱附期 熔体内碳和氧的浓度不断下降,当熔体内生成的CO压力不足以形成气泡核心,CO只在熔池表面生成,并脱附进入气相。

一旦气泡生核就开始长大,其长大速度与下述因素有关:真空度、熔体内CO气体的过饱和度、气泡在熔体内上升的液静压力及上升到达熔池表面所需的时间。在真空条件下,上述诸因素中起控制作用是液相内的扩散,即熔体内CO扩散到气泡——熔体界面及通过界面的扩散。当熔池中[C]比[O]高得多时,氧的扩散迁移是控制因素,按Fick第一定律:

$$-dO\%/dt = (D_0/\delta_0)(F/V)(O\% - O_{\text{平衡}}\%) \quad (7-6)$$

由式7-6积分可求得脱氧时间 $t$ :

$$t = 2.3 \frac{V\delta_0}{FD_0} \lg \frac{O_0\% - O_{\text{平衡}}\%}{O\% - O_{\text{平衡}}\%} \quad (7-7)$$

式中  $F$  —— 熔池表面积;

$V$  —— 熔池体积;

$\delta_0$  —— 边界扩散层的有效厚度;

$D_0$  —— 氧在熔体内的扩散系数;

$O_{\text{平衡}}\%$  —— 与气相平衡的浓度,可以根据式7-5求出。

#### 7.4.1.2 除气

氧、氮和氢是高温合金中主要气体杂质,真空熔炼主要目的之一就是去除这些气体。氧是活泼元素,在合金熔体中不是以氧气形态存在,是通过上述脱氧反应作为化合物面被排除的。这里除气指的是脱氮和脱氢。

1600℃, 1 大气压下, 氮和氢在铁、镍中的溶解度为: 0.042% (氮在铁内), 0.0027% (氢在铁内), 0.001% (氮在镍内), 0.0038% (氢在镍内)。

根据气体在溶液中的平方根定律:

$$[N] = \frac{1}{2} N_{2(\text{气})}, [H] = \frac{1}{2} H_{2(\text{气})}$$

$$a_N = f_N \cdot \%N = K_N \sqrt{p_{N_2}} \quad (7-8)$$

$$a_H = f_H \cdot \%H = K_H \sqrt{p_{H_2}} \quad (7-9)$$

N 和 H 在溶液中浓度很小,  $f_N = 1, f_H = 1$ ,

故  $\%N = 0.042 \sqrt{p_{N_2}}$  (在铁液内),  $\%N = 0.001 \sqrt{p_{N_2}}$  (在镍液内),  $\%H = 0.0027 \sqrt{p_{H_2}}$  (在铁液内),  $\%H = 0.0038 \sqrt{p_{H_2}}$  (在镍液内)

如果 Ni 液熔池表面的氮压力是  $1.33 \times 10^{-2} \text{Pa}$ , 则 1600℃ 下达到平衡时的氮和氢含量应为  $3.6 \times 10^{-7}$  和  $1.37 \times 10^{-6}$ 。

高温合金内有十余种以上的元素, 某个元素  $i$  对氮或氢的活度系数的影响用相互作用系数  $e_N^{(i)}$  或  $e_H^{(i)}$  表示。

$$e_N^{(i)} = \partial \lg f_N / \partial (\%i) \quad (7-10)$$

$$e_H^{(i)} = \partial \lg f_H / \partial (\%i) \quad (7-11)$$

元素  $j, k, l \dots$  的影响根据加和性原则

$$\lg f_N = e_N^{(i)} \%i + e_N^{(j)} \%j + e_N^{(k)} \%k + \dots \quad (7-12)$$

$$\lg f_H = e_H^{(i)} \%i + e_H^{(j)} \%j + e_H^{(k)} \%k + \dots \quad (7-13)$$

如上所述, 如果没有显著降低氮或氢的活度系数的元素存在, 镍基或铁基高温合金在真空感应熔炼条件下除气是很容易达到较完善的程度。实际上, 真空感应炉熔炼高温合金含氮量一般为  $(10 \sim 30) \times 10^{-6} \text{N}$  和  $(1 \sim 3) \times 10^{-6} \text{H}$ , 这主要是由于高温合金中 Cr、V、Al、Ti、Nb 等元素与 N 生成分解压力很低的稳定氮化物, 显著降低氮在合金熔体中的活度, 特别是 Al、Ti 元素对残余氮量影响更大。

除真空度外, 熔体温度及保持时间对除气有影响, 图 7-11 是

我们对 GH2901 铁基高温合金在 25kg 真空感应炉上系统研究的结果。如图所示温度愈高、精炼时间愈长,脱氮效果愈好,熔体中氮量愈低,且氮量的下降与精炼时间呈渐近线的关系,即开始下降快,而后氮量下降愈来愈缓慢。

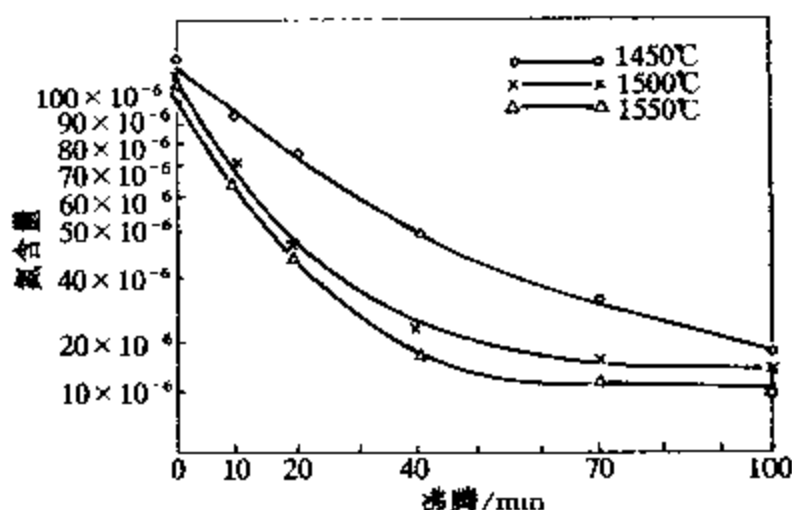


图 7-11 GH901 含氮量与精炼温度、时间的关系

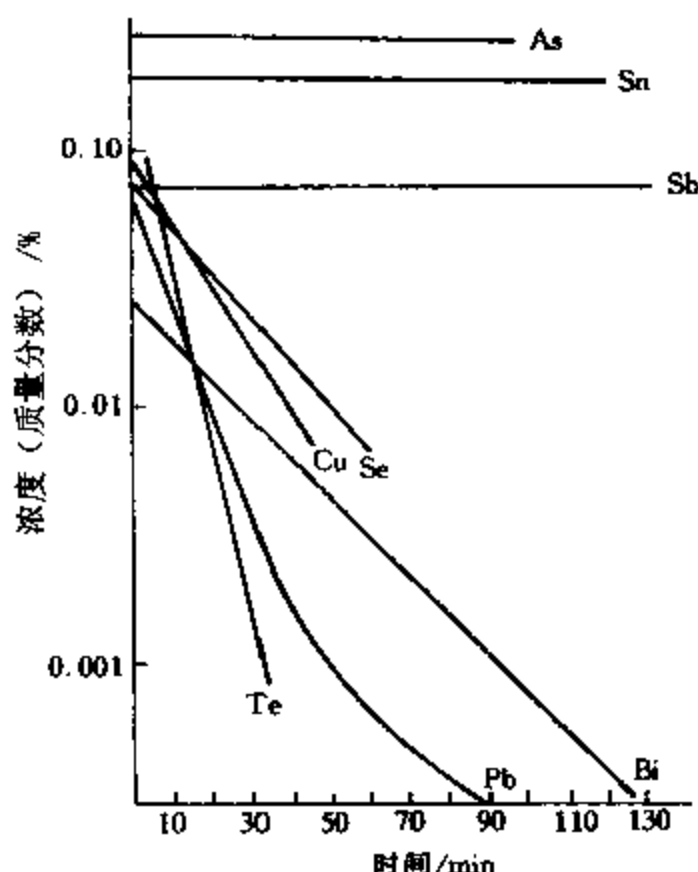


图 7-12 真空下 80Ni-20Cr 合金熔体中有害元素的挥发

真空感应炉精炼过程中,脱氮速度还受脱碳速度的影响。脱碳速度高,熔池沸腾,熔体中氮迅速向 CO 气泡扩散并被携带进入气相,因而脱氮速度也加快,这从图 7-11 和图 7-12 的脱氮、脱碳与精炼温度 and 时间的曲线对应关系可以得到证实。

#### 7.4.1.3 挥发

有害元素 As、Sb、Sn……等在高温合金中尽管含量很低,但它们显著降低合金性能。由于它们一般蒸气压都很

高,故采用真空熔炼可有效地被挥发去除。真空下有害元素在 80Ni-20Cr 合金熔体中的挥发如图 7-12 所示。



合金熔体中各组分的挥发, 与它的蒸气压、浓度、温度和炉内气压有关。Olette 根据溶质和溶剂的相对挥发速率推导出合金熔体在真空条件下组成的变化。

一种物质  $i$  在  $dt$  时间内从熔体中挥发损失的质量  $dm_i$ , 按 Hertz - Knudsen - Langmuir 公式为:

$$\frac{dm_i}{dt} = L \epsilon \gamma_i N_i p_i^0 \sqrt{\frac{M_i}{T}} \cdot S \quad (7-14)$$

式中  $L$  —— 常数;

$\epsilon$  —— 冷凝系数;

$\gamma_i$  —— 物质  $i$  的活度系数;

$N_i$  —— 物质  $i$  的物质的量;

$p_i^0$  —— 物质  $i$  的蒸气压;

$M_i$  —— 物质  $i$  的原子量;

$T$  —— 温度, K;

$S$  —— 熔池表面积。

假定无限稀合金熔体含  $m_x$  克基体金属  $x$  和  $m_y$  克合金元素  $y$ , 加热到  $T$  K 并抽真空,  $x$  和  $y$  的相对挥发速率  $\frac{dm_y}{dm_x}$  应与  $\frac{m_y}{m_x}$  成比例。

$$\frac{dm_y}{dm_x} = \gamma_y \frac{P_y^0}{P_x^0} \sqrt{\frac{M_x}{M_y}} \cdot \frac{m_y}{m_x} \quad (7-15)$$

式中的前三项称为挥发系数  $\alpha$ , 即:

$$\alpha = \gamma_y \frac{P_y^0}{P_x^0} \sqrt{\frac{M_x}{M_y}} \quad (7-16)$$

则

$$\frac{dm_y}{dm_x} = \alpha \frac{m_y}{m_x} \quad (7-17)$$

移项、积分可得合金元素  $y$  和基体金属  $x$  挥发的百分数:

$$Y = 100 - 100 \left( 1 - \frac{X}{100} \right)^\alpha \quad (7-18)$$

由上式可见,  $\alpha = 1$  时,  $Y = X$ , 合金元素和基体金属的挥发百分数相等, 因此在挥发过程中合金组成并不发生变化;  $\alpha > 1$

时,  $Y > X$ , 在挥发过程中  $y$  的浓度将降低; 反之  $\alpha < 1$  时, 在挥发过程中  $y$  反而富集。

上式也可用如下代替表示:

$$\frac{\Delta m_y}{m_y} = 1 - \left( 1 - \frac{\Delta m_{Ni}}{m_{Ni}} \right)^{\alpha_y} \quad (7-19)$$

式中  $\Delta m_y$  和  $\Delta m_{Ni}$  分别表示镍基合金熔体和合金元素  $y$  的挥发量(克)。

式 7-18 和式 7-19 中, 只需要知道挥发系数  $\alpha$  即可推断真空感应炉熔炼时合金元素或有害杂质能不能挥发去除, 而且还可算出合金元素或有害杂质去除一定百分数后基体金属的挥发损失。至于计算  $\alpha$  时所需要的  $p^0$  和  $\gamma$  以及基体金属的  $p^0$  和  $\gamma$  值可由文献查得。

Olette 对铁基合金熔体中的一些元素的挥发系数  $\alpha$  进行了计算, 所得结果列于表 7-6。从表中可以看到。由于活度系数和原子量差别等的影响, 各元素挥发系数的顺序和蒸气压的顺序大有差别。元素按挥发系数增大的排列顺序应为: Si、V、Ti、P、Co、Ni、Al、Fe、As、S、Cr、Sn、Cu、Mn。

表 7-6 二元铁基合金熔体 Fe-y 中合金元素 y 的挥发系数  $\alpha_y$  计算值

元素 y	Al	As	Co	Cr	Cu	Mn	Ni
$\alpha_y$	0.77	3	0.18	3.5	100	960	0.3
元素 y	P	S	Si	Sn	Ti	V	
$\alpha_y$	0.005	3.2	$1.4 \times 10^{-4}$	33	$3 \times 10^{-3}$	$4 \times 10^{-4}$	

值得指出的是 As、S、P 的沸点或升华温度很低, 它们在 1500℃ 以上的高温下蒸汽压极高, 但是它们在 Fe 基或 Ni 基合金熔体中并不容易去除, 这显然是由于它们和 Fe 或 Ni 间的结合力大大降低了它们的活度, 而使它们的挥发系数都较低。P 在合金熔体中难以去除, 与合金熔体中含氧量有关, 其行为与碳相似。S 也难以从 Fe 液或 Ni 液中挥发去除, 但合金熔体中有 C、Si 等元素存在, 所以真空熔炼时有一定脱 S 效果, 此时最可能的脱 S 反应是

CS, CS<sub>2</sub> 和 SiS 的挥发。

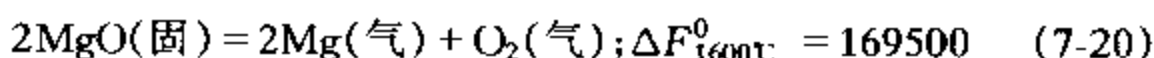
顺便指出,通过挥发性化合物 CS、SiS 和 COS,脱 S 既麻烦又缓慢,比较实际的方法是在合金熔体中生成不溶解的稳定的硫化物,如 CaS、MgS、CeS 和 LaS<sub>2</sub> 等。加入生石灰 CaO 与 S 形成 CaS 可将 S 由 0.01% 脱除到 0.002%~0.004%,但这种方法不利于合金熔体的洁净度。目前高温合金生产中较多的是采用加入镁和稀土元素 La、Ce 或混合稀土的方法,但是镁和稀土元素在合金中的残余含量应予控制。镁和稀土元素的加入不只是脱 S,并对合金组织和性能应有有利作用。

表 7-6 中  $\alpha_{\text{Si}}$  的计算值只有  $1.4 \times 10^{-4}$ ,其挥发系数最低,因此真空熔炼时,硅不可能挥发去除。

#### 7.4.1.4 合金熔体—坩埚反应

真空感应熔炼中,用作坩埚的耐火材料通常为氧化镁 (MgO)。高温真空下, MgO 有一定的分解压,但与合金熔体,尤其是含有碳或其他活性元素的熔体相接触时,更有可能被还原,影响合金的组成,特别是含氧量的变化。

以 1600℃ MgO 坩埚熔化纯铁为例:



由式 7-20、式 7-21 得

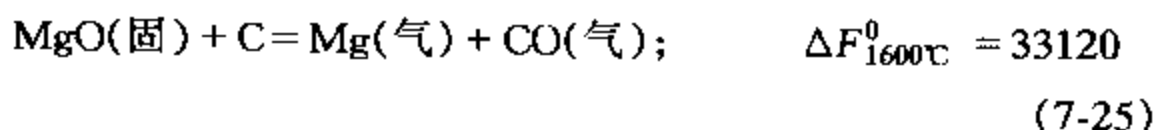


算得  $K = p_{\text{Mg}} \times \text{O}\% = 6.6 \times 10^{-7}$ 。真空感应熔炼时一般真空度设为 1.33Pa,相应平衡时铁液的含氧量为 0.066%。实际熔炼证明,铁液从坩埚吸氧的过程很缓慢,在不大于 0.133Pa 压力下铁液保持 7 个多小时,含氧量由 0.002% 增加到 0.025%。

高温合金一般含碳,当合金熔体含碳时,其与坩埚反应将更严重,以含碳的铁液为例:



由式 7-23、式 7-24 得



$$K_{1600^\circ\text{C}} = p_{\text{Mg}} \cdot p_{\text{CO}} / \text{C}\% = 1.35 \times 10^{-4}$$

反应中产生的 Mg 和 CO 分子数相等, 故  $p_{\text{Mg}} = p_{\text{CO}}$ ,

$$p_{\text{CO}} = \sqrt{1.35 \times 10^{-4} \times \text{C}\%} = 1.16 \times 10^{-2} \sqrt{\text{C}\%}$$

$$p_{\text{Mg}} + p_{\text{CO}} = 2.32 \times 10^{-2} \sqrt{\text{C}\%} \quad (7-26)$$

设铁液含 0.05% C, 则  $p_{\text{Mg}} + p_{\text{CO}}$  可达到  $5.19 \times 10^2 \text{Pa}$ , 高于真空感应炉实际压力 1~2 数量级, 即此时的铁液中碳能使 MgO 坩埚还原, 形成 Mg 和 CO 气体, 并使合金熔体脱碳。坩埚与合金熔体反应所产生的供氧脱碳作用与熔池内的碳脱氧作用将同时进行。由于碳脱氧作用反应速度快, 因此合金熔体内含碳量不断下降的同时, 含氧量开始时下降, 但降到某一极值后, 在熔炼继续进行, 含氧量反而提高。图 7-13 示出了 25kg 真空感应炉冶炼铁基合金 GH901 的碳、氧含量与温度、精炼时间的关系。

由图可见, 温度愈高, 碳含量下降愈快。残余碳含量愈低, 而氧含量开始上升的时间就愈早, 氧含量上升得也愈多。1500℃ 温

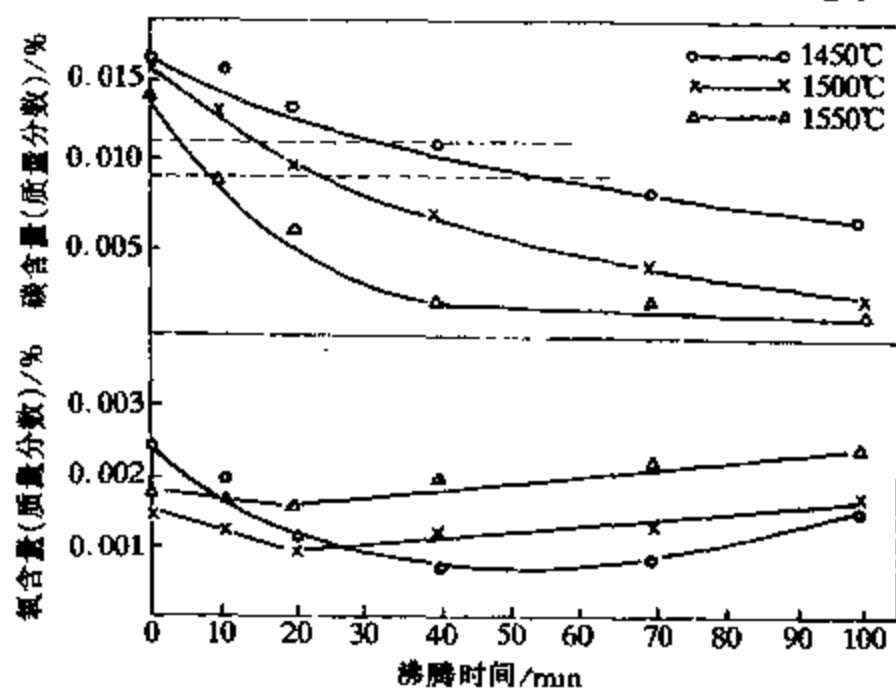


图 7-13 GH901 合金中 C、O 含量与精炼温度及时间的关系

度下,碳量降至 0.01% 时出现氧含量上升的拐点,显然控制碳含量也是控制氧含量的关键。

### 7.4.2 熔炼设备

真空感应炉不仅是特殊钢厂冶炼特殊钢和高温合金的主要设备,而且更是航空厂用于铸造航空发动机用高温合金的惟一设备。钢厂用于冶炼变形高温合金,其炉子容量较大,一般为 0.5~6t 甚至几十吨。航空厂等铸造高温合金的熔炼与铸造的真空感应炉,一般容量较小为 10kg~0.5t,且 0.2~0.5t 炉冶炼高温合金母合金,10~50kg 炉用于重熔和浇铸熔模精密铸件。

真空感应炉小至 10kg 炉容量,大至几十吨炉容量,其设备组成大致相同(见图 7-14)。

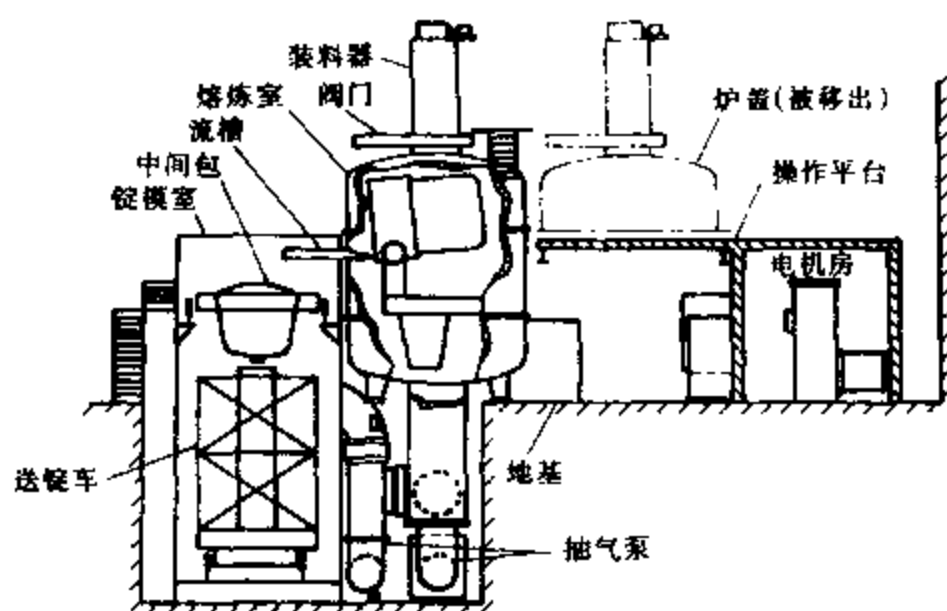


图 7-14 大型真空感应炉设备简图

(1)带感应圈的坩埚 其设计与装置和非真空感应炉相同,但应特别注意绝缘技术,避免真空下感应圈的电弧放电和电晕现象。真空感应炉一般采用  $MgO$  坩埚,4t 以下感应炉坩埚用电熔镁砂打结,4t 以上大炉用镁砖炉衬。

(2)炉盖与炉体 炉盖与炉体是双层水冷结构,用作密封熔炼室、浇注室和锭模室的外壳。炉子的形状根据使用要求和设计而

不同,为了提高效率,特别是大炉子多为双室炉,其一为坩埚熔炼室,另一为锭模室。熔炼室与锭模室之间有一封闭阀门,阀门的开闭由液压传动系统完成。当熔炼浇注结束,在不破坏熔炼室的真空下,锭模可移出锭模室。

炉盖上装有合金装料器和窥视孔。

(3)高频电源 电源的频率和功率与非真空感应炉电源相同,熔炼功率从 10kg 炉的 40kW 到 30t 炉的 6600kW,随着炉子容量增大而增大。2t 以上大炉,熔炼功率的增加为 0.11~0.29kW/kg。

(4)真空系统 真空感应炉一般配备有机械泵、罗茨泵、增压泵和扩散泵,低真空下作为预真空泵采用机械泵和罗茨泵抽气,真空度达到 0.13Pa 后,扩散泵和增压泵开始运行。

(5)冷却水系统 感应圈、炉盖、炉体真空机和电源冷却用水一般为工业用水,备有冷却水塔,使冷却水循环使用。电源用水采用离子水处理循环系统;感应圈装有紧急备用水源,当水压降低或断水情况下,备用水源阀门自动打开,保证熔炼正常进行。

(6)锭模装置 锭模的形状规格、合模及拉引机构根据合金锭要求不同而不同。通常有两种规格:  $\phi 75\text{mm} \times 750\text{mm}$  的圆棒,主要用作感应炉铸造重熔母合金;大直径圆棒用作二次重熔电极棒,此外还可直接浇注成异型锭用作锻压轧制的坯料,锭模浇注前放入炉内锭模室,锭模室内底部一般有导轨,锭模在运锭车上通过导轨进入或拉出。

(7)装料机构 装料器一般装于炉盖上,大炉除合金小加料器外还有一个大加料器。大加料器可用于冶炼前及冶炼过程中分炉料的加入。合金小加料器分格放置所要加入的合金料,打开隔离阀门,每一格合金料可分别加入到坩埚内。

(8)辅助装置 除上述设备装置以外,根据熔炼的需要还应有以下结构:1)取样装置。为了控制熔炼过程中合金成分的变化,进行在线成分检测,应有取样装置,通过真空闭锁设置取出熔体试样;2)光学的和热电偶测温装置,监控合金熔炼温度;3)真空计测

仪表用来显示和记录真空系统内特定部位及熔炼过程中炉内真空度的实际情况;4)惰性气体引入装置,目的是防止熔池过大的沸腾飞溅和加镁等化学反应的需要;5)自动控制设备系统。控制熔炼过程进行和监视各种参数用的控制元件、仪器、微机和程控系统。

### 7.4.3 熔炼工艺

#### 7.4.3.1 冶炼前准备

(1)设备检查 开炉前应对设备作全面检查。炉体、电器、机械、水冷、测温、真空、锭模等各系统均应正常,特别是真空系统,应对泵的状态、真空计和炉体的密封状况作认真的检查。

(2)坩埚准备 坩埚质量直接影响生产产量和合金质量,坩埚耐火材料的质量和打结烧结对冶炼合金含氧量有直接影响。由于普通焙烧的镁砂含  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  等杂质较多,真空感应炉通常使用电熔镁砂或铝镁尖晶石。打结烧结后的坩埚应待高真空洗炉后方能正式冶炼。

(3)原材料准备 采用真空冶炼的合金通常对夹杂、气体及有害元素含量要求严格,因此真空熔炼高温合金均应采用高纯度金属或合金为原材料,特别是对低熔点有色金属杂质含量要求更加严格。表 7-7 为美国 GE 公司对变形高温合金产品中有害元素的控制限量。

表 7-7 美国 GE 公司规定的高温合金中有害元素限量范围

元 素	质量百分数最高值	元 素	质量百分数最高值
铋 Bi	0.00003	硅 Si	0.35
铜 Cu	0.30	银 Ag	0.0005
铅 Pb	0.0005	硫 S	0.0020
氮 N	0.0100	碲 Te	0.00005
氧 O	0.0050	铊 Tl	0.0001
硒 Se	0.0003	锡 Sn	0.0050
磷 P	0.015	钙 Ca	0.005

#### 7.4.3.2 装料

与非真空感应炉冶炼相类似,不同合金料按其熔点、易氧化程度、密度、加入数量及挥发情况等的不同放在炉内不同部位,并选择合适的加入时间。对于蒸气压很高的元素(如 Mn、Mg),为保证其回收率,应浇注前在一定压力的氩气下加入;Al、Ti、Nb、Ce、Zr、B 等应在精炼期加入,而 Ni、Cr、Mo、Co、V、Fe 等均在熔炼前或熔炼过程中装入坩埚;脱氧用的碳块,可以是将碳全部加入坩埚中,但合金中的残余碳往往难于控制。也可以是装料时加入部分碳块,另一部分碳在全熔后加入,既有利于碳沸腾脱氧,又易控制最终碳量。但随炉料加入的碳,应不与坩埚壁接触,也不应与铬块装在一起,以免对脱氧不利。

#### 7.4.3.3 熔化

熔化期的主要任务是使炉料熔化、去气、去除低熔点有害杂质和非金属夹杂物,并使合金液有适当的温度,使系统达到足够的真空度,为精炼期创造条件。

单室真空感应炉每次熔炼完毕,必须破坏真空,此时系统和坩埚会吸收大量气体,因此继续开炉送电前应将系统抽至较高真空度,以消除由于真空系统、坩埚表面和炉料所吸收残留的气体对冶炼过程的影响。在系统达到一定真空度后,开始送电熔化,一般采用逐步提升功率,较慢熔化的工艺制度,缓慢熔化对减缓熔化期的沸腾,消除飞溅,提高脱气效果有利。

真空感应炉冶炼,绝大部分气体是在炉料熔化过程中被排除掉的。这是因为熔化过程中,炉料是逐渐熔化的,钢液的相对表面积很大,熔池深度也比较浅,非常有利于去气,这从冶炼过程中真空度的变化可以观察到。图 7-15 为铁基高温合金在 200kg 真空感应炉冶炼过程中电力制度与真空度变化情况。高真空下送电,随着送电功率的不断增加和炉料的升温熔化,炉内真空度不断降低,说明熔化阶段有大量气体放出,直到炉料全熔后,炉内真空度才得以迅速升高。因此应结合真空泵能力,适当控制熔化期的送电功率。原则上讲,熔化期长一些好,以利于气体的充分排除,免



得熔化速度过快,直到炉料熔清后,还继续大量放出气体,真空度一直很低,影响以后的高温精炼。

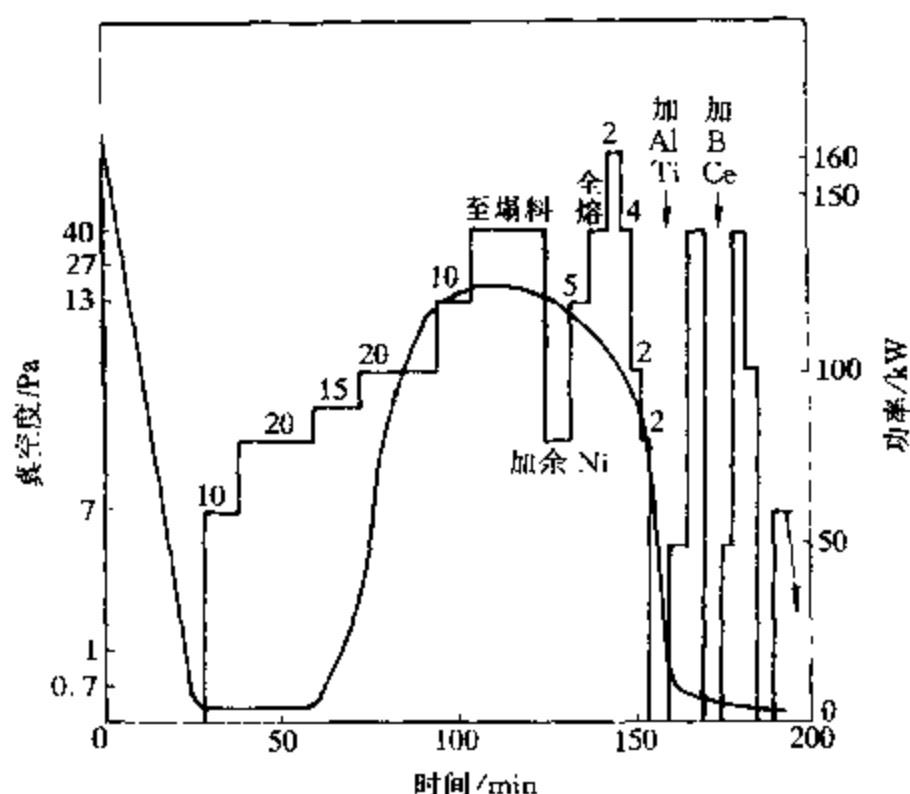


图 7-15 冶炼过程的电力制度与真空度的变化

#### 7.4.3.4 精炼

精炼期的主要任务是继续完成脱氧、去气、去除挥发有害杂质,进一步纯净合金,调整合金成分,并使之均匀化。

实践证明,精炼期的精炼温度、保持时间和真空度,是真空感应熔炼中三个重要工艺参数。一般说,真空度高些好,此时对碳氧反应、对减少金属液的氧化、对气体和非金属夹杂的排除以及有害杂质的挥发去除等方面都是有利的。精炼温度高和保持时间长可加速碳氧反应并使反应完全,但温度过高或时间延长会加剧坩埚供氧反应,使合金熔体中氧含量反面上升。

与脱氧反应不同,熔体脱氮是单纯的真空挥发效应,因此熔炼温度愈高,保持时间愈长,合金熔体中氮含量愈低。

解决真空下脱氧和脱氮的矛盾,以获得氮、氧含量都低的合金,必须根据具体合金的要求,合理控制精炼期温度、时间和真空度三个重要参数。

#### 7.4.3.5 合金化

在合金熔体脱氧脱氮良好的情况下,可以进行合金化操作,因为所加入的合金元素一般都与氧或氮有很大的亲和力。合金元素先后加入顺序应根据金属与氧亲和力大小和易挥发的程度。Al、Ti 加入时熔池温度低一些为宜,因为 Al、Ti 合金化的同时将产生脱氧反应,放出大量的热量,使钢液温度迅速提高;另一方面这些元素在较低温度下加入有利于钢液进一步脱氧。B、Ce、Zr 一般在出钢前加入。当需要加 Mn、Mg 等合金元素时,由于它的蒸气压高,如在 1600℃ 时 Mn 的蒸气压约为  $3.32 \times 10^3 \text{ Pa}$ , Mg 则大于  $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ , 在高真空下将大量挥发而损失。因此,需要出钢前在一定压力的氩气气氛保护下加入。

#### 7.4.3.6 浇注

熔炼好的合金在真空状态下或氩气气氛下进行浇注,可以直接浇注成钢锭或浇注成重熔电极棒。浇注温度及浇注速度应随钢种和锭型而异,浇注时应以中等功率继续供电,将氧化膜推向坩埚后壁,使其不至于混入锭中。浇注时,一般均采用中间漏斗,中间漏斗内放有挡渣坝,以阻止氧化物进入锭模中。近年来为了进一步纯净钢液,国内外多采用陶瓷过滤器对钢液进行过滤。

### 7.4.4 纯净合金的生产

今天,合金锭的纯洁度已经成为最重要的质量问题之一,因为它直接关系到最终产品的非金属夹杂含量。高温合金的非金属夹杂主要是氧化物和氮化物,它们的数量、大小和形态分布对合金的低周疲劳性能有明显的影响。

高温合金锭纯洁度的定量鉴定目前比较通行的方法有金相法、电解法和电子束钮扣炉法。金相法基本上与钢铁内非金属夹杂物的定量鉴定方法相同,所不同的是等级分类。由于高温合金真空冶炼后夹杂量相对较少,因此需要观察较大的面积,才能作出有意义的金相等级鉴定。电解法是将试样在电火花切割机内切割并将基体腐蚀使夹杂浮雕突现的方法。试样截面积比金相法大得

多,但即使每个试样截面积为  $32.3\text{cm}^2$ ,仍需 20 个切片试样,总计  $645\text{cm}^2$  观察面积。但是这种方法并不能对所有高温合金适用,电火花切割试样表面过度,使试样表面形貌无法鉴别夹杂物。电子束钮扣炉法最先由美国 PW 公司于 70 年代末应用成功,其后 GE 公司也进行了改进采用,试样重约  $0.5 \sim 1.4\text{kg}$ ,在水冷铜坩埚的电子束钮扣炉内熔化并凝固成半球体钮扣试样。试样熔化过程中,氧化物夹杂漂浮并聚集在钮扣顶部中心。控制熔炼参数,减少氧化物的挥发,并在凝固后集成一团聚体,采用扫描电镜-能谱仪-图像分析仪对该团聚体进行分析测定,即可鉴定该试样氧化物夹杂的数量、组成和大小。当然夹杂团聚体也可以采用化学电解萃取称重的方法测定夹杂的含量。

生产洁净合金锭,减少夹杂的含量应注意如下操作工序:

(1)采用纯净的合金料,并经喷砂、酸洗或碱洗来洁净表面。合金料应干燥,最好在装炉前经适当烘烤。废料及返回料在进入大炉真空感应炉之前最好经电炉及真空脱气处理;

(2)炉体各部分特别是坩埚及锭模,使用前必须清理干净,以免外来夹杂混入合金熔体内。另外在熔炼过程中,应尽量缩短熔炼时间,减少熔体与坩埚反应;

(3)采用陶瓷过滤器。国内外高温合金的生产采用陶瓷过滤器净化技术还是 80 年代的事,陶瓷过滤器净化作用机理一般认为有阻挡、沉淀和吸附作用。高温合金陶瓷过滤器的材质采用  $\text{ZrO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $3\text{Al}_2\text{O}_3 - 2\text{SiO}_2$ 、高纯莫来石和氧化铝等,这些材料具有高温高强度,并且稳定性好。过滤器的孔隙率为  $10 \sim 20$  平均孔隙数/英寸(1 英寸 =  $0.0254\text{m}$ ),不同高温合金牌号的陶瓷过滤器效率不同,GH169 合金最好约为 95%,K38 合金次之约为 83%,K18 合金最差,但仍可达 50%。

陶瓷过滤器的采用,不仅提高了高温合金锭或铸件的纯洁度,而且为高温合金返回料的使用提供了可靠保证,多种牌号的高温合金返回料熔化并经陶瓷过滤器净化后,达到或接近新料合金水平。

## 7.5 真空电弧炉重熔

真空电弧炉重熔是为生产钛、锆等活泼金属和钨、钼、钽等难熔金属而发展起来的一种熔炼方法。50年代初国外开始用来重熔高温合金,我国采用真空电弧炉重熔也已走过了二十多年的历程,熔炼的高温合金牌号已有几十种。真空电弧炉的容量达7~10t,用于重熔高温合金锭生产的结晶器直径最大的已达508mm,锭重达3~4t。

### 7.5.1 设备装置

真空电弧炉设备如图7-16所示,主要组成有:

(1)电源。根据炉子容量的大小,电源功率可由100~1000kW。电弧重熔所用直流电由饱和电抗器或可控硅整流器提供,保证稳定的电弧特性下以最大的需求功率进行操作。熔炼经常是在短路或接近短路条件下进行,故系统应有清除暂时短路、重新起动电弧并返回到预定工作条件的装置。工作电流5000~30000A,工作电压20~45V。

(2)铜结晶器。铜结晶器周围被水套包裹,冷却水流过水套,将铜结晶内铸锭的热量带走。结晶器用铜制作,目的是尽快将铸锭热量传给流动水。铜结晶的内径就是合金锭的尺寸。

(3)炉体。它是置于铜结晶器上部的圆筒,下端法兰带真空密

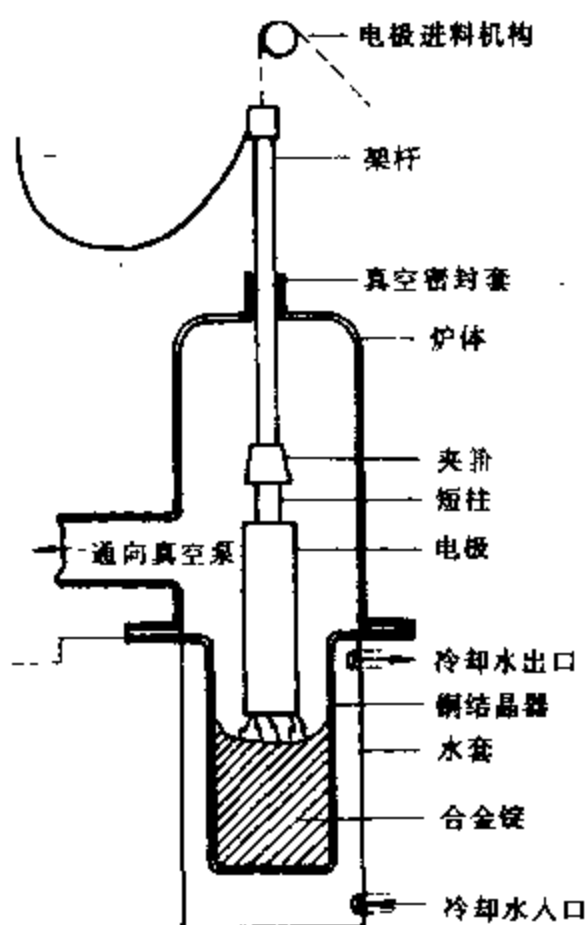


图 7-16 真空电弧炉简图

封槽置于铜结晶器上端。炉体使熔化电极在真空密封下进行。炉体上端有密封套,允许夹料架杆上下移动,炉体上有窥视孔和真空通道。

(4)电极。电弧重熔炉用的电极棒是由电弧炉、感应炉和真空感应炉熔炼浇注的合金棒。熔炼时该合金棒为负极,合金棒上端焊接上同一合金的短柱,短柱通过夹箱被固定在架杆上,架杆顶端与电源负极相连,电流通过夹箱传送给电极棒,架杆有冷却水系统。

(5)真空系统。真空电弧炉根据熔炼用量选择合适的机械泵和扩散泵组。

此外还有真空、水和电的控制系统,进行全过程的控制和监视,保证真空电弧炉安全、顺利地生产。

### 7.5.2 重熔工艺过程

真空电弧重熔工艺是通过电极合金棒(阳极)与置于铜结晶器(阴极)底部的合金块料起弧使棒料熔化。电弧电流达到上万安培,电压一般为20~45伏,电弧放出的热量除加热熔化电极棒之外,还使流入铜结晶器内的熔滴形成一定深度的熔池。随着电极棒的熔化,功率逐渐加大,直至达到所需熔化速率的功率水平。结晶器内的金属液体形成熔池同时开始由下往上凝固结晶。合金牌号和合金锭尺寸不同,则熔化速率和合金锭凝固速率不同。熔化临近结束,功率逐渐减小,使合金锭热顶,消除或减少缩孔尺寸,熔炼结束,合金锭经适当冷却后移出水冷结晶器。

电极和结晶器或熔池之间电弧间隙的控制和保持是真空电弧重熔工艺的重要环节,电弧间隙对热量损失、熔池形状和铸锭表面有显著影响。一般电弧间隙在熔炼过程中控制在19mm以内。由于电弧间隙小,难免产生金属液滴在电极和熔池之间的搭桥而导致电压降落,即所谓“液滴短路”。

真空电弧重熔过程中还必须控制电极熔化速率与磁场效应,熔化速率通过熔池形状和深浅对合金锭结晶质量有很大影响。控

制电极移动和电流强度来控制熔化速率还不太稳定,最好采用测力传感器直接测量电极重量的变化来控制。大直流电源产生的强磁场,与熔池中的电流发生作用,造成熔池内金属液体流动,影响电弧稳定性,并产生铸锭的凝固缺陷。减小这种磁场效应,只能通过炉子结构设计,使电流同轴分布,以减小磁场来实现。

为了使成分更加均匀,铸态组织细化,偏析减少,常常在结晶器上附加一个磁场,使熔池作周期性的换向旋转。磁场线圈匝数、磁场电流和换向间隔时间应根据熔化工艺确定。

### 7.5.3 熔炼特点

像其他真空熔炼一样,真空电弧炉熔炼具有脱气、脱氧和低熔点有害杂质挥发去除的特点。脱气是在被加热的电极、熔滴形成及熔池内进行的,特别是氢在真空和电弧高温下大部分被脱除,可降到 $(1\sim2)\times 10^{-6}$ 。脱氧主要是靠碳脱氧及氧化物夹杂的上浮。由于氮在高温合金中一般以氮化物形态存在,而真空电弧熔炼速率又较高,因此,其脱氮效果还不如真空感应炉。表 7-8 列出了 GH132 合金经电弧炉熔炼的电极棒与其真空电弧炉重熔后铸锭的气体含量和有害杂质的对比情况。

表 7-8 电弧炉熔炼的电极棒经真空电弧炉重熔后气体及有害杂质含量的变化

项 目	H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	Pb	Ag	As	Sn	Sb
电 极	7.8 $\times 10^{-6}$	19 $\times 10^{-6}$	40 $\times 10^{-6}$	1.4 $\times 10^{-6}$	0.38 $\times 10^{-6}$	58 $\times 10^{-6}$	47 $\times 10^{-6}$	24 $\times 10^{-6}$
一次真空自耗	1.1 $\times 10^{-6}$	18 $\times 10^{-6}$	(40~45) $\times 10^{-6}$	0.3 $\times 10^{-6}$	0.1 $\times 10^{-6}$	56 $\times 10^{-6}$	46 $\times 10^{-6}$	6 $\times 10^{-6}$
二次真空自耗	1.05 $\times 10^{-6}$	17 $\times 10^{-6}$	(40~45) $\times 10^{-6}$	0.28 $\times 10^{-6}$	0.12 $\times 10^{-6}$	54 $\times 10^{-6}$	46 $\times 10^{-6}$	7 $\times 10^{-6}$
三次真空自耗	1.0 $\times 10^{-6}$	9 $\times 10^{-6}$	(40~45) $\times 10^{-6}$	0.22 $\times 10^{-6}$	0.13 $\times 10^{-6}$	42 $\times 10^{-6}$	42 $\times 10^{-6}$	7 $\times 10^{-6}$

经真空电弧炉重熔后,高温合金的主要元素含量变化很小或没有影响,活性元素 Al、Ti 及少量元素 Si、S、P 等也无太大变化,

从而保证了成分控制的准确性和均匀性。锰的熔损较大,随钢种、凝固条件和真空度而变,一般锰的损失为 5%~30%,幸好在多种高温合金中不含锰。

真空电弧炉重熔是在水冷铜结晶器内进行,没有耐火材料的污染,一些不稳定非金属夹杂物在高温电弧作用下可分解,一些较稳定的氧化物、氮化物等夹杂在电弧作用下破碎、细化或上浮,因此电弧炉重熔后的合金锭纯洁度得到显著改善。在真空电弧炉内液态金属在真空和高温下暴露时间较短,大部分氧化物及氮化物夹杂不是靠分解被去除,而是在熔池表面上被去除,漂浮的夹杂被电弧排斥到熔池边缘,在结晶器壁上结垢,影响合金锭的表面质量。尽管真空电弧重熔能提高合金纯净度,但是改善的程度与初始电极棒的纯度有关。

真空电弧炉重熔是在水冷铜结晶器内进行的,熔融金属在高度冷却条件下,由结晶器底部向上逐渐凝固结晶,从而减少了中心疏松,防止合金元素及夹杂物的偏析。合金锭头部可以充分加热,完全避免缩孔,得到组织均匀、无缩孔和组织致密的合金锭,显著改善了合金的热加工性能。许多难变形高温合金如 A286、Waspalloy、M-252 等经真空电弧重熔后,由于热加工性能得到显著改善,得以锻造成材。

#### 7.5.4 缺点及存在问题

真空电弧重熔存在的主要问题是合金锭表面质量和偏析。由于熔池中的漂浮夹杂被驱除到结晶器壁上,而低熔点有害杂质也挥发冷凝在结晶器壁上,因此凝固后的合金锭表面富集这些杂质,为此在热加工之前,合金锭表面必须切削或打磨去除。

与真空感应熔铸相比,真空电弧合金锭的宏观及微观组织偏析有了很大改善,但偏析问题没有完全克服,仍有两类偏析存在即:斑点偏析和白点偏析。斑点偏析是合金熔体中高溶质元素偏聚形成的成分偏析区,它源于熔体液固粥状区域中流体流动产生的高偏析通道,如熔池中电弧不稳定引起金属液体的突然运动或

者由单向熔池旋转等。固液相线温差愈大的合金,斑点偏析愈明显,如 GH169 合金。为此必须严格控制熔化速率并使之稳定,尽可能形成较大的热梯度和较小的外磁场。

白点偏析区富含碳化物、碳氮化物或氧化物,对合金的大应力低周疲劳性能影响特别显著,其形成原因可能是结晶器壁上的冷凝物和熔池边缘的氧化物夹杂被凝固金属包裹,在电弧的作用下它们进入熔池,在未被重熔或漂浮出熔池之前已处于凝固区域内。

## 7.6 其他重熔工艺

除上述真空电弧炉和电渣炉重熔高温合金之外,其他重熔工艺尚未得到工业应用,但下述一些工艺正在积极开发和规模性试验之中,这些工艺是电子束重熔(EBCHR)等离子重熔(PMR)和真空电弧双电极重熔(VADER)。

### 7.6.1 电子束重熔

电子束炉是 50 年代中期才用于生产的冶炼设备,其最初应用是在真空下熔铸难熔金属。电子束炉是在高真空下用单根或多根电子枪(阴极)发射出来的高能电子束,轰击被熔炼的物料(阳极)并使其发热熔化,熔滴落入水冷结晶器中形成熔池并逐渐凝固。另有一根电子枪发射的电子束用来加热并控制结晶器内的金属熔池的温度及其深度。凝固的金属锭不断地移动被带出结晶器,金属熔池表面的高度保持不变。电子束重熔的熔池温度过热度高,熔池又浅,对合金精炼非常有利,一些非金属夹杂物分解或被碳还原去除。电子束重熔法具有真空感应熔炼和真空电弧重熔两者的优点,既可使熔池维持较长时间,又排除了耐火材料的污染,在物料熔化、熔滴形成及滴落过程中进行冶金物理化学反应,去除大量气体和杂质。一些实验表明,经电子束重熔后,氮下降 3/13、氧下降 2/7、氢下降 3/5、铅和铋减少 1/3~3/8、锑减少 3/13~2/7。电子束重熔可在较宽的温度范围内控制熔化和结晶过程,调整铸锭组织,使合金力学性能的波动更小。GH4698 合金电子束重熔与



真空电弧重熔后力学性能的对比如表 7-9 所示。

电子束重熔炉的关键部件是高压设备及电子束枪,此外还需要有较高的抽真空能力的机械泵和抽散泵的真空机组,水冷铜炉膛的真空室,喂料和锭模引拉机构等。

表 7-9 真空电弧和电子束熔炼 GH4698 合金模锻件性能

重熔工艺	$\sigma_b$ /MPa	$\sigma_{0.2}$ /MPa	$\delta$ /%	$\varphi$ /%	$A_K$ /J
真空电弧炉	1216	746	21.5	22.5	50.56
电子束熔炼炉	1260	818	28.0	32.5	72.52

### 7.6.2 等离子弧重熔

等离子炉出现于 60 年代初,它是用等离子电弧作为热源对合金料进行熔炼和精炼的。等离子弧是在一对电极之间的气体被电离成为电流通道,导致电流通过气体放电形成的电弧,因而这是一种电离度更高能量更集中的电弧,等离子弧平均气体温度为 3000~6000℃,电弧的流速快,最大可达 10m/s,弧的电压和电流相当稳定。

等离子弧重熔是在惰性气氛或其他可控气氛中,利用超高温的等离子弧熔融金属,被熔化的金属集聚在水冷结晶器中,再引拉成锭。其主要优点是熔炼温度极高,高于其他任何熔炼炉所能达到的熔炼温度。等离子弧重熔的热效率高,生产速率快,熔炼气氛可自由选择,并可根据需要进行带渣或无渣熔炼。由于重熔是在氩气或其他可控气氛下进行,金属熔池比较洁净,合金中的气体、有害夹杂含量以及合金锭的性能水平接近于真空熔炼的效果。

等离子弧重熔炉的主要组成是等离子电弧发生器。

### 7.6.3 真空自耗双电极重熔炉

真空自耗双电极重熔炉出现于 70 年代后期,目的是获得细晶铸锭,改善合金锭的热加工性能,该设备示意图见图 7-17。如图所示,真空自耗双电极重熔炉的设备大体上与真空电弧重熔炉相

同,其差别在于前者采用两支金属电极,并使用无水冷的结晶器。另外其所需电能差不多都是用来熔化电极棒料,只有很少一部分用于加热熔滴,而真空电弧重熔炉用于熔化电极与用于维持熔池的电能大致相等,因此真空自耗双电极重熔炉的能量损耗比真空电弧炉少 40%。

真空自耗双电极重熔炉的冶金反应与真空电弧炉一样,但两者的电极熔化及合金锭凝固特性有显著差别,真空自耗双电极重熔炉没有金属熔池,只是两个水平对置的电极引弧、熔化,熔滴落入没有水冷的旋转结晶器后立即凝固,因此合金锭为细等轴晶组织,无宏观偏析,无斑点或白点缺陷。

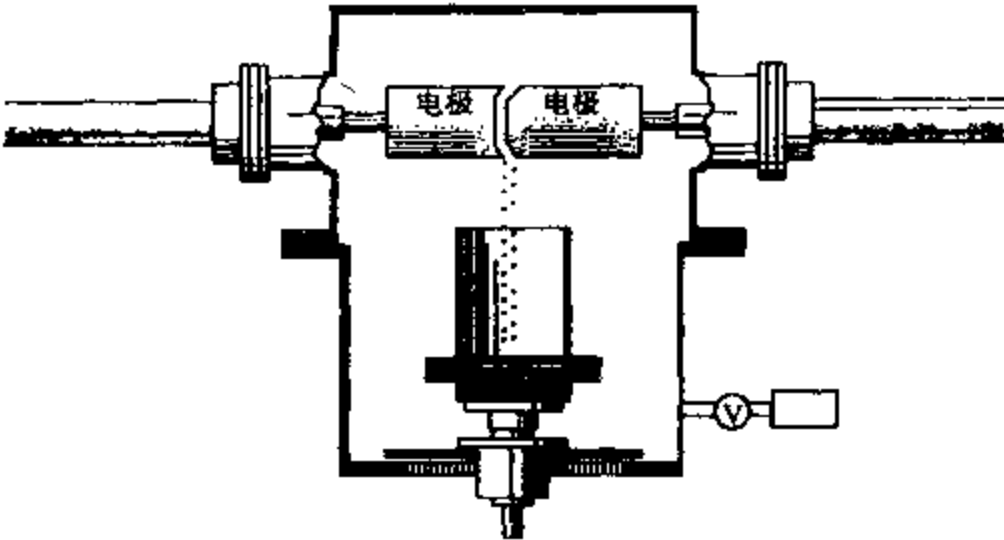


图 7-17 真空自耗双电极重熔炉简图

上述几种重熔炉的工艺特点对比如表 7-10 所列。

表 7-10 各种重熔工艺的特征比较

项 目	真空电弧重熔 VAR	大气电渣重熔 ESR	电子束重熔 EBR	等离子弧重熔 PAR
能源	自由电弧	电阻热	电子束	等离子弧
电流	直流	交流(直流)	直流	直流(交流)
电能消耗 $\times 10^6/\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}$	3.6	5.4	3.6~7.2	3.6~7.2
工作压力/Pa	<1.33	$1.01 \times 10^5$	$1.33 \times 10^{-1} \sim 1.33 \times 10^{-3}$	$1.01 \times 10^5$ 气氛可变

续表 7-10

项 目	真空电弧重熔 VAR	大气电渣重熔 ESR	电子束重熔 EBR	等离子弧重熔 PAR
温度情况	稍许过热, 不能控制	稍许过热, 不能控制	过热,可控制	过热,可控制
熔池温度/℃	<1750	<1700	1800	1800
气体去除	好	差	很好	好
杂质挥发	好	不能	优越	稍微
结晶控制	通过电能输入 稍能控制	通过几个参数 稍能控制	灵活性好与 熔速无关	灵活性好与 熔速无关
熔炼高 Mn、 N 合金	难	易	难	可以
熔炼高 Al、 Ti 合金	易	难	可	可
锭表面质量	必须扒皮	不须扒皮	不须扒皮	锭表面光滑 不须扒皮

## 参 考 文 献

- 1 国外特殊钢生产技术.冶金部特殊钢情报网编
- 2 国外真空自耗熔炼设备及生产情况.上海钢研所
- 3 高温合金冶炼工艺.北京钢铁学院
- 4 钙对 GH30 合金热塑性的作用及在熔炼过程中的工艺控制.第六届全国高温合金年会论文集
- 5 GH140 铁镍铬基耐热合金冶炼过程中熔渣组成分、气体含量、非金属夹杂物形态的研究.第六届全国高温合金年会论文集
- 6 3H698 镍基高温合金评述 3H698 译文集
- 7 真空自耗电弧炉熔炼对 GH132 合金质量的影响.第六届全国高温合金年会论文集
- 8 高温合金真空感应炉熔炼工艺研究.合金钢.第 20 期
- 9 A.M. 萨马林编.真空冶金学.北京:中国工业出版社,1965
- 10 邵象华.金属学报.1964;7(1):85-102
- 11 Pridgeon J, W. *et al*. Superalloys Source Book. ASM, 1984. 201-216
- 12 Olette M. Proceedings of the 4-th international Conference on Vacuum metallurgy, 1973;1974:29-34
- 13 Shamblen C E, Chang D P, Corrado J A. Superalloys. 1984:509-520
- 14 Apelian D, Sutton W H. Superalloys. 1984:423-434
- 15 肖永明.铸造高温合金论文集.北京:中国科学技术出版社,1993:222-230

## 8 高温合金铸造技术

### 8.1 熔模精密铸造

高温合金含有大量稀缺或纯金属元素,价格昂贵,且其主要用于制造燃气轮机叶片及喷嘴等形状复杂、精度及表面粗糙度低的小零件,因此高温合金适于采用熔模精密铸造成形工艺。

现代熔模精密铸造方法形成于19世纪40年代初期,其实质与我国古代的失蜡铸造相同。这种方法采用可熔化的一次性使用的模型,而所得铸件又有较高精度和较低表面粗糙度,故而得名为熔模精密铸造。

与其他铸造成形技术相比,熔模精密铸造的特点如下:

(1)精度高、表面粗糙度低。铸件公差可达到公称尺寸的 $\pm 0.5\%$ 以内,表面粗糙度 $R_a$ 为 $6.3\sim 0.8$ ,从而可减少甚至无需切削加工;

(2)可铸出壁薄质量小且形状复杂的零件。铸件壁厚可小至 $0.5\text{mm}$ 以下,质量可小于 $0.1\text{g}$ ;

(3)几乎不受合金种类的限制。特别适合于难以切削或锻压加工的合金;

(4)大量生产或小批生产均可适用;

(5)铸造工艺过程复杂,工序多,因而影响铸件质量的工艺因素多,必须严格控制各种原材料及各项工艺操作,才能稳定生产;

(6)生产周期较长,铸件也不宜过大过厚(一般几十公斤以下)。

熔模精密铸造的生产工艺过程为熔模制造、型壳、合金重熔、浇注和铸件清理及修补,其生产工序流程如图8-1所示。

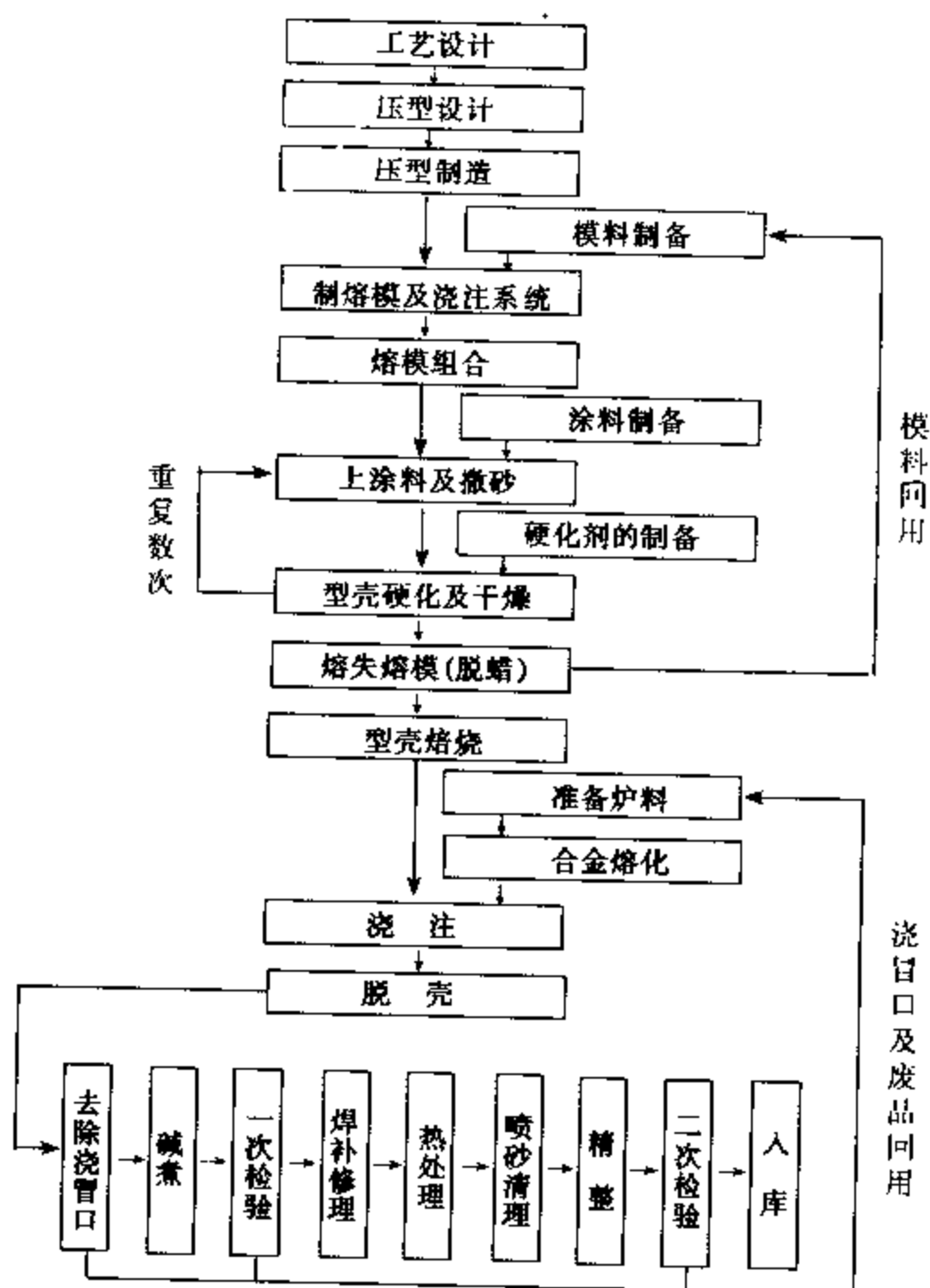


图 8-1 熔模精密铸造流程图

### 8.1.1 熔模制造

熔模制造包括模料制备、制作熔模及浇注系统、型芯制作和熔模组合等四个工序。

#### 8.1.1.1 模料制备

制造熔模的材料称为模料,我国模料资源丰富,国内常用的几种模料原材料种类、技术要求及工艺物理性能列于表 8 1。

表 8-1 模料原材料的主要技术要求

序号	原材料名称	产地	技术条件	物理性能					
				熔点 /℃	软化点 /℃	自由收缩率/%	抗拉强度 /MPa	灰分(质量分数)/%	密度 /g·cm <sup>-3</sup>
1	石蜡	大连、锦西	GB446—77	58—70	>30	0.50—0.70	0.20—0.30	<0.11	0.88—0.91
2	地蜡	上海、锦西、南充	SYB1605—76	67—80	40	0.60—1.10	1.5—2.0	<0.03	0.85—0.95
3	硬脂酸	大连、上海	QB523—66	54—57	35	0.60—0.69	0.15—0.20	<0.02	0.86—0.89
4	褐煤蜡	寻甸、曲靖、舒兰		82—85	48	1.63	4.5		0.88—0.93
5	蜂蜡	云南		63—67	40	0.78—1.00	0.30	<0.03	0.91—0.93
6	川蜡	四川、贵州		80—82		0.80—1.20	1.15—1.30	0.04—0.06	0.92—0.95
7	松香	广东、福建	LY204—74		74	0.07—0.09	4.90	<0.03	1.03—1.09
8	聚乙烯	兰州、上海	HG2—247—65	104—115	80	2.00—2.50	7.85—15.70	<0.06	0.92—0.93
9	EVA <sup>①</sup>	上海、北京	EVA28/250	62—75			2.95—5.90		0.94—0.95
10	聚苯乙烯	兰州、上海	HG2—299—65	160—170	70—80	0.65—0.75	29.50—49.00	0.02—0.04	1.05—1.07
11	乙基纤维素			160—180			>49.00	0.30—0.80	1.00—1.20
12	尿素		HGB2166—62	130—134		0.10	1.67—1.82	<0.03	1.335

注:该表数据由各单位提供,测试方法有所不同,仅供参考。

①EVA即乙烯醋酸乙烯酯共聚物。

模料按其主要组成不同,可分为蜡基模料、松香基模料、塑料模料和尿素模料等。按其熔点高低则模料又可分为三类:低温模料、熔点低于 60℃,如石蜡-硬脂酸模料;中温模料,熔点在 60~120℃之间,如松香-川蜡基模料;高温模料,熔点高于 120℃,如组成 50%松香,30%聚苯乙烯和 20%地蜡的模料。

以各种矿物蜡(石蜡、提纯地蜡、褐煤蜡)、动物蜡(川蜡、蜂蜡)或植物蜡(棕榈蜡)为主体的模料即为蜡基模料。迄今为止,该类模料是熔模精密铸造生产中最重要的一种制模材料。但大多数蜡基模料强度低、热稳定性较差、收缩较大,对于质量要求较高的易

变形的叶片类铸件和大型零件则往往采用松香-蜡基模料(表 8-2)。松香-蜡基模料的主要不足之处是容易变质。除此之外,在熔模精密铸造中有时也采用塑料模料和尿素模料。塑料模料一般以聚苯乙烯为原料,采用压制或发泡成型的方法制模,脱模则采用  $7.58 \times 10^5 \text{Pa}$  的高压蒸气熔出或在  $400^\circ\text{C}$  以上高温下烧失,或用三氯乙烯蒸气溶解。尿素易溶于水和酒精,是一种水溶性模料,在制造内腔形状复杂的熔模时,往往作可溶性型芯使用。

表 8-2 松香-蜡基模料的成分、配比和性能

组成及 性能 序号	成分和配比(质量)/%									工艺物理性能			
	松 香	聚合 松香	424 树脂	川 蜡	地 蜡	石 蜡	褐 煤 蜡	聚 乙 烯	EVA	熔点 / $^\circ\text{C}$	热稳 定性 / $^\circ\text{C}$	抗弯 强度 /MPa	收缩率 /%
1	60			30	5			5		90	>40	5.90	0.88
2	75			15	5			5		94	>40	9.80	0.95
3	30		27	35	5			3			>40	6.00	0.78
4		17	40			30	10		3	74~78	>40	5.30	
5	40				20	40				58	34		0.8

#### 8.1.1.2 制作熔模和浇注系统

把配制好的模料注入压型,待冷凝成型后即为熔模。模料注入压型有自由浇注和压注两种,自由浇注使用液态模料,用来制造要求不高的浇注系统熔模。通常制作熔模皆采用压注法,该法使用糊状模料,即通过搅拌机将液态模料边搅拌边冷却,最后搅制成糊状蜡膏,其目的是加速凝固、减小收缩。

压制熔模,可采用手动压蜡轮、杠杆式或齿条式手动压蜡机、气动压蜡机。多工位自动压蜡机和制模联动线装置。

压型是熔模铸造的重要工艺装备,压型型腔的尺寸精度与表面粗糙度,决定了熔模所能达到的精度和粗糙度。压型型腔的结构设计要根据铸件的几何形状、设计特点和制造工艺等因素。生产中常用的压型如表 8-3 所示。

表 8-3 压型的分类

分类方法	压型种类	制造方法	可达精度	可达粗糙度	制造成本	生产率	使用范围	备注
按制型材料分	钢	机械加工	2级	$R_a 0.8$	高	高	大量生产	
	铝	机械加工或铸造	2~4级	$R_a 1.6 \sim 0.4$	高	高	大量生产或大件的生	
	易熔合金	铸造	4级	$R_a 3.2 \sim 1.6$	低	中等	单件、小批或试生产用、形状复杂、型腔不易加工的铸件、或精度、粗糙度要求不高的铸件	易熔合金可回收, 成本低
	石膏压型	灌浆	4级	$R_a 3.2 \sim 1.6$	低	低	单件、小批、试生产用、精度、粗糙度要求不高的铸件用	模料冷却慢生产率低
	塑料压型	贴层	6~7级	$R_a 6.3 \sim 3.2$	低	低	同上	
按机械化程度分	手工					低		手工压型可根据不同批量用不同材料, 机械化、自动化压型一般用钢材
	机械化					较高		
	自动化					高		
按型腔数量分	单腔					低		
	多腔					高		

压型型腔尺寸一般根据下列公式确定:

$$L_M = L_0(1 + K) \pm \Delta A_M; K = K_1 + K_2 + K_3 \quad (8-1)$$

式中  $L_M$  ——型腔尺寸;

$L_0$  ——铸件平均尺寸;

$K$  ——综合线收缩率;

$\Delta A_M$  ——制造公差;

$K_1$  ——合金收缩率;

$K_2$  ——模料收缩率;

$K_3$  ——型壳的膨胀和变形, 通常取负值。

由于铸件结构的不同, 即铸件壁厚和形状的不同, 以及工艺操



作过程的影响,要准确测算  $K$  值必须对不同条件下的具体零件进行测试。几种铸造高温合金的收缩率如表 8-4 所示。

表 8-4 铸造高温合金的收缩率

合金牌号	K213	K231	K2130	K4002	K417	K418	K419	K423
收缩率/%	1.4	1.6	1.8	2.0	2.0	2.0	2.0	2.2

压型型腔尺寸的制造公差一般为铸件公差的  $1/4 \sim 1/6$ , 因此型腔尺寸的精度等级通常在 4 级~6 级。压型型腔的表面粗糙度为  $R_a 0.16 \sim 1.25$  之间, 配合表面粗糙度一般为  $R_a 0.63 \sim 2.5$ , 压型型体外壳的非配合表面一般用  $R_a = 3.2$

要制得质量合格的熔模, 必须制订相应的工艺规程, 对模料温度、压型温度、压注压力、保压时间及分型剂的使用等因素给予明确的规定。通常石蜡硬脂酸的低温模料的压注温度为  $45 \sim 48^\circ\text{C}$ , 压型工作温度为  $20 \sim 25^\circ\text{C}$ , 压注压力为  $(0.5 \sim 3.03) \times 10^5 \text{Pa}$ , 保压时间约  $0.5 \sim 3 \text{min}$ ; 松香-川蜡基中温模料的压注温度为  $70 \sim 85^\circ\text{C}$ , 压型工作温度为  $20 \sim 30^\circ\text{C}$ , 压注压力为  $(3.03 \sim 5.05) \times 10^5 \text{Pa}$ , 保压时间为  $0.5 \sim 3 \text{min}$ 。分型剂的作用是便于起模, 并降低熔模表面粗糙度, 变压器油或 1:1 的酒精蓖麻油混合液用作石蜡硬脂酸的低温模料, 松香基模料则采用硅油或乳化硅油。

熔模浇注系统的作用是: (1) 平稳地把液体金属引入型腔; (2) 良好的补缩作用, 防止铸件产生缩孔和疏松; (3) 在熔模组合和制造过程中起支撑作用; (4) 熔模熔失时作为液体模料流出的通道。

熔模浇注系统通常由浇口杯、直浇口、横浇口及内浇口组成。直浇口是壳型的支柱, 兼有冒口补缩作用, 常用直浇口直径为  $33 \sim 52 \text{mm}$ , 高为  $250 \sim 320 \text{mm}$ 。熔模组焊在距浇口杯顶面  $70 \sim 100 \text{mm}$  以下位置, 最下的内浇口距直浇道底不应小于  $20 \sim 40 \text{mm}$ , 以缓冲液态金属浇注流的冲击和飞溅。横浇口起分配液流、补缩和挡渣作用。内浇口位置、数量、形状和截面尺寸大小等的设计不仅需考虑壳型的充填、凝固补缩和铸造应力的产生, 而且必须考虑铸件的清理、加工和表面质量等问题。

### 8.1.1.3 型芯制造

根据铸件的不同要求和内腔复杂程度,熔模精密铸造型芯采用可溶型芯、石英玻璃管芯和陶瓷型芯。可溶型芯制成后,置于压型,压制蜡模后,放入水溶液中,使型芯溶解脱除,获得所需型腔。常用的可溶型芯有尿素芯和碳芯,碳芯以聚乙二醇为基体材料,并添加一定的碳氢酸钠、云母粉或滑石粉作为活性填料和惰性填料。

60年代以来,为使涡轮进口温度不断提高,航空发动机广泛采用了气冷空心叶片。空心叶片内腔孔型细小而又简单,可采用石英玻璃管型芯,内腔孔型复杂的叶片采用陶瓷型芯。陶瓷型芯使用的基体材料主要有石英玻璃、电熔刚玉、锆英石和氧化镁等。制取陶瓷型芯一般采用热压注法,其工艺流程如图8-2,常用陶瓷型芯材料配方列于表8-5。

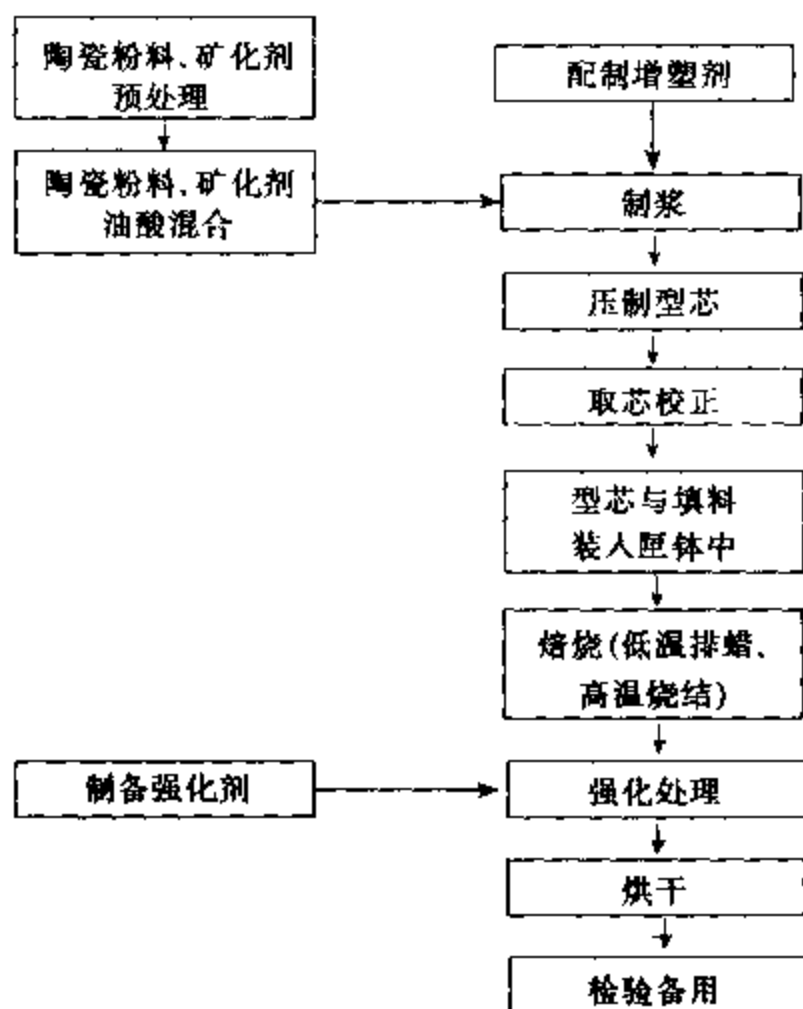


图 8-2 陶瓷型芯制造工艺流程图

表 8-5 常用陶瓷型芯配方

序号	配 方								焙烧温度 /℃	填料
	基体材料		矿化剂			增塑剂 <sup>①</sup>		油酸 <sup>②</sup>		
	石英玻璃	刚玉	工业氧化铝	A、C、S	铝-硅系	蜡基	松香基			
1	85		15			15~20		0.5~1	1200	工业氧化铝
2	95			5		15~20		0.5~1	1200	
3	90				10	15~20		0.5~1	1200	
4		95		5		15~20		0.5~1	1300	
5		94			6		25	0.5~1	1300	

①占粉料质量的百分数。

陶瓷型芯中添加有适量矿化剂和增塑剂。矿化剂用以促进型芯烧结,降低烧结温度或缩短烧结时间,其组成主要为  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{SiO}_2$ 。增塑剂的作用是使型芯粉料在加热状态下具有流动性,压注时能充满压型型腔,常用增塑剂有石蜡和松香等。

#### 8.1.1.4 熔模组合

熔模在组合前必须经过清理和修整,去掉毛刺、飞边及表面脏物,并进行外观、几何形状及尺寸检验,对不符合要求的熔模进行修补和校正。

按照铸件工艺设计要求,选择浇注系统熔模,并将合格的熔模与浇注系统熔模组合成整体熔模。组合模组时,必须照顾到焊接、上涂料和撒砂方便,脱蜡流道畅通,有利于铸件补缩及切割方便等因素。

模组的组合通常有手工组合法和联模组合法两种,手工组合用电烙铁焊切刀或用不锈钢板制成加热刀片,并使用由松香、石蜡及其添加剂组成的粘结剂粘合模组。联模组合采用组合模具组合熔模,即将需要组合的熔模安放在组合模具内,注入液态模料,直接制成带浇注系统的熔模组。

#### 8.1.2 型壳

将模组浸涂涂料,撒砂后晾干,如此浸涂、撒砂、晾干重复进行 6~10 遍后,即形成型壳,型壳用热水或高压蒸气脱除熔模,再经高温焙烧后制得具有足够强度和高温稳定性的型壳。

### 8.1.2.1 涂料配制

涂料是由耐火粉料和粘结剂按一定比例配制而成。高温合金熔模精密铸造所用的耐火粉料有刚玉粉、锆英石、高岭土熟料、莫来石等。刚玉粉为电熔氧化铝,耐火度约达  $2000^{\circ}\text{C}$ ,化学稳定性与机械强度高,热膨胀稳定、均匀,抗激冷激热。刚玉粉价格贵,因含有约  $0.6\%$  的  $\text{Na}_2\text{O}$  杂质,与硅酸乙酯、硅溶胶等酸性粘结剂配合使用时,在  $1050^{\circ}\text{C}$  左右的高温下形成以钠长石( $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ )为主的多元低熔点共熔物,降低型壳强度,是使型壳在  $1200^{\circ}\text{C}$  以上时强度急剧下降的主要原因,此外刚玉型壳的线膨胀率也较大。提高刚玉粉的纯度,降低  $\text{Na}_2\text{O}$  含量,可在更高温度下使用,用作定向凝固型壳材料。锆英石分子式为  $\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$ ,除具有刚玉粉的特性外,导热性好,蓄热能力大,所配制的涂料涂挂性更好。锆英石含有极小剂量放射性( $\alpha = 7.4 \times 10^4 \text{Bq/kg}$  以下),只要严格控制其杂质含量,注意劳动保护,对人体不会产生有害影响。高岭土和莫来石等铝-硅系耐火材料与刚玉型壳相比,具有更高的高温强度和软化点,热稳定性好,抗变形能力强和热膨胀小等一系列优点,可显著提高铸件的尺寸精度,几种铝-硅系耐火材料的化学成分及相组成见表 8-6。

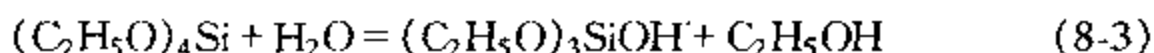
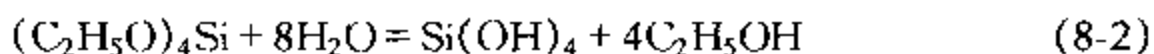
表 8-6 几种铝-硅系耐火材料化学成分及相组成

材料名称	化学成分(质量分数)/%								主要相组成
	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{TiO}_2$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$	
上店土	40~46	49~55	<1.2	<1.5	<0.3		<0.7		莫来石相 > 50% + 30% 玻璃相 + $\leq 7\%$ 方石英
莫来卡特	42~43	54~55	0.75	0.08	0.1	1.5~2.0	0.1	0.1~0.3	莫来石相平均 57% + 玻璃相
铝矾土混合料	66~70	24~28	$\leq 1.5$	$\leq 4$	$\leq 0.5$		$\leq 0.5$		莫来石相 > 59% + $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
高岭土合成料	42	51.96	0.60	0.7	0.23	0.78	0.5	0.2	莫来石相 + 玻璃相

用作高温合金熔模精密铸造粘结剂的有硅酸乙酯和硅溶胶,它们不含有  $\text{Na}_2\text{O}$  等杂质,制成的型壳耐火度高,高温下型壳变形及开裂倾向小,铸件尺寸精度高。

作为粘结剂的硅酸乙酯必须经过水解成为水解液,才具有粘结能力。硅酸乙酯和水混合不能互溶,因此水解时需用乙醇、丙酮或异丙醇等作溶剂,为加速水解过程,水解液中还加入适量盐酸。

水的加入量和水解工艺对粘结剂的质量与型壳制造工艺和性能有重大影响。根据加入水量多少不同,硅酸乙酯水解反应有如下两种:



式 8-2 为硅酸乙酯中全部乙氧基被水中  $(\text{OH})$  所取代,生成原硅酸和乙醇。式 8-3 为硅酸乙酯中一个乙氧基被水中一个羟基取代,生成硅醇和乙醇。原硅酸脱水生成硅酸  $(\text{H}_2\text{SiO}_3)$ , 缩聚而成无机硅聚合物。硅醇在缩聚时析出缩聚水,在缩聚水的作用下继续水解,如此水解—缩聚反应连续进行下去,形成有机硅聚合物并不断长大。

由于水解时硅酸乙酯和水通过溶剂不可能混合得很均匀,故实际硅酸乙酯水解液是不完全的硅酸溶胶及部分不完全水解产物(有机硅聚合物),为便于分析,统一以  $\text{SiO}_2$  含量表示,一般水解液含  $\text{SiO}_2$  为 18%~22%。在型壳干燥硬化过程中,所有粘结剂和硅酸溶胶缩聚成无机硅聚合物,而在高温焙烧时,这种无机硅聚合物再不断脱水,缩合成具有硅氧键  $(-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-)$  的网状聚合物而获得高温强度。

目前国内常用的硅酸乙酯水解工艺是一次水解法,即把水和酸倒入溶剂中。酸的倒入次序为盐酸、醋酸、硫酸,搅拌 1~2min,在搅拌过程中将硅酸乙酯慢慢注入混合液,水解是放热反应,通过硅酸乙酯注入速度,控制水解反应温度。水解液使用前须在室温下密封保存 1 天,使水解—缩聚反应继续进行,急需时至少封存 2h 后使用。水解液存放时间一般不超过一星期,否则水解液粘度

过大,甚至冻凝而失去流动性。

水解液制成后应分析  $\text{SiO}_2$  和  $\text{HCl}$  含量,并经毛细管粘度计测定,合格的水解液粘度一般为 4~6 厘泡,且无色透明,无絮状沉淀物。

由耐火粉料和水解液即可配制成涂料,以刚玉粉为耐火材料的涂料配比和密度控制如表 8-7 所示。

表 8-7 刚玉粉为耐火材料的涂料配比和密度

表层涂料		加固层涂料	
水解液:刚玉粉	密 度	水解液:刚玉粉	密 度
1:(2.2~2.5)	2.0~2.1	1:(2.0~2.2)	1.9~2.0

表中刚玉粉粒度为 320 目,  $M_{10} \sim 28$ 。涂料粘度一般为 25s 左右,当用密度作为控制粘度标准时,密度则如上表所示。

作为粘结剂的硅溶胶可直接用来配制涂料,无需水解过程,国内外几种硅溶胶涂料配比举例如表 8-8 所示。

为了改善硅溶胶涂料的涂挂性,可以在涂料中加入表面活性剂聚异丙二醇醚、十二醇环氧乙烷环氧丙烷缩合物、渗透剂 T 和浸润剂 JFC。也可以将模组在浓度为 0.5%~1% 的聚乙烯醇水溶液浸一下,晾干后再上面层涂料。

硅溶胶在不断搅拌下添加粉料,粉料加完后再继续搅拌 1~3h,使粘度合适并趋于稳定,搅拌完毕后,静置 2h 以上,使气泡逐渐逸出。或采用抽真空法,减压除气在真空度十至数十毫米汞柱下处理 5~10min。

#### 8.1.2.2 型壳涂制

型壳涂制工艺如下:(1)用乙醇擦洗或用肥皂水、洗涤剂洗涤后再用清水冲净,使熔模除油脱脂,提高熔模和涂料间的湿润能力;(2)上涂料和撒砂,砂的粒度表面层为 46~60 目,加固层自 36~46 目逐渐过渡到 20~24 目;(3)型壳干燥和硬化,在模组上涂料和撒砂后,该涂料层必须进行充分干燥和硬化,才能涂挂下一层。硅酸乙酯粘结剂的每一层涂料的干燥和硬化有三个过程,即

1)溶剂的挥发;2)粘结剂继续水解-缩聚和凝聚,为缩短周期,涂料层在空气中干燥硬化一段时间后,再在氨气中干燥和硬化。氨气的作用是它和涂料层表面水分反应生成  $\text{NH}_4\text{OH}$  或  $\text{NH}_4^+$  和  $\text{OH}^-$  离子( $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_4\text{OH} = \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$ ),消耗了一部分水分,使涂料层干燥,同时  $\text{OH}^-$  离子又使硅有机聚合物继续水解,直至变为无机硅聚合物的凝胶;3)包覆在耐火粉料颗粒表面的粘结剂胶膜由于溶剂挥发而收缩,使型壳变得疏松多孔。

表 8-8 国内外几种硅溶胶涂料配比和性能

材 料		序 号				
		1	2	3	4	5
		加 入 量				
国内几 种硅溶 胶涂料 配比和 性能	硅溶胶/mL	1000	1000	1000	1000	1000
	乙醇/mL	200	220~250			
	电熔刚玉/kg	2.4~2.6	按密度控制			
	石英玻璃/kg					1.7~1.8
	锆英石/kg				4.5~4.7	
	铝矾土/kg			2.05~2.20		
	表面活性剂/%	<0.3	0.2~0.4	0.3	0.3	0.3
	消泡剂(质量分数)/%	0.1~0.3				
	涂料密度/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	2.0~2.2	2.0~2.3	$\geq 2.0\sim 2.1$	$\geq 2.4$	$\geq 1.7\sim 1.8$
	粘度/ $\text{s}^{\text{①}}$			80~100	65~80	240~300
	涂料用途			表面层	表面层	表面层
国外几 种硅溶 胶涂料 配比和 性能	硅溶胶(30% $\text{SiO}_2$ )/kg	9.48	11.35	9.48	4.8	
	水/kg	3.785		3.785		
	电熔刚玉/kg				11.5	
	锆英石/kg	45.36	45.36	40.7	5.8	
	石英/kg			4.54		
	氧化钴晶粒细化剂/kg				0.9	
	表面活性剂/mL	10	10	10	330	
	消泡剂/mL				53	
	密度/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	2.7~2.75	2.9~2.95	2.65~2.7		
	涂料用途	通常使用	用于高 强度型壳	用于带 小孔的铸件	用于表面 层(铸件晶 粒细化)	

①漏斗式粘度计,容量 100mL,出口孔径  $\phi 4\text{mm}$ 。

为了得到满意的型壳质量,型壳干燥与硬化时应注意:1)干燥区的温度保持在 $20\sim 25^{\circ}\text{C}$ 左右,不宜过高或过低;2)加强通风;3)提高干燥区的空气相对湿度( $50\%\sim 80\%$ 范围内);4)通风干燥 $1.5\sim 2\text{h}$ 后,氨气干燥 $20\sim 30\text{min}$ ,氨干后吹风消味 $15\sim 30\text{min}$ 。

型壳的层次即厚度决定了型壳的实际强度,但涂料层次过多,造成生产周期长,型壳透气性和退让性差,而涂料层次过少,型壳强度不够,造成铸件变形甚至型壳破裂。涂料层次主要取决于铸件大小、质量及合金种类和浇注方式等,浇注零件的质量和涂料层次之关系如图8-3所示,通常小铸件的型壳层次为6~9层。

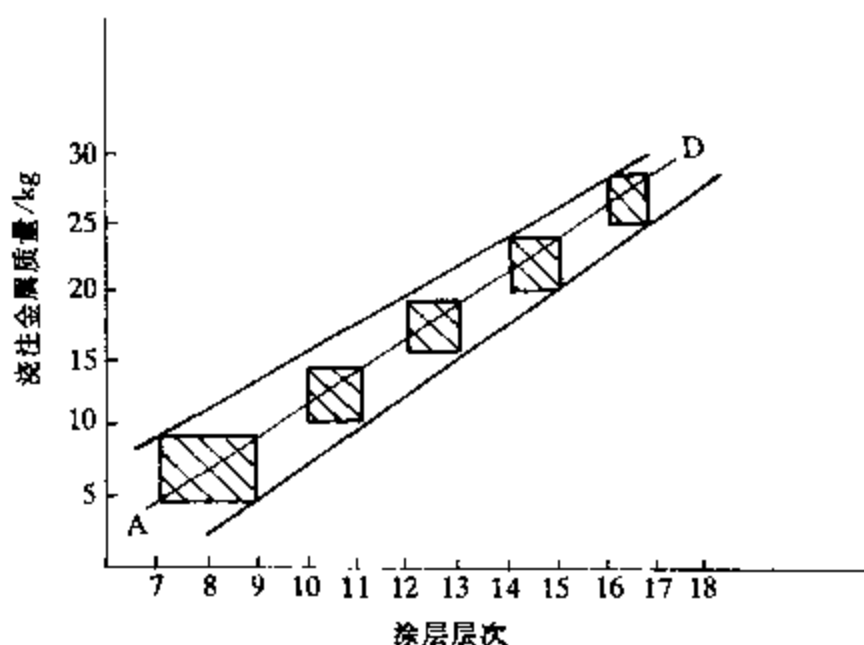



图 8-3 浇注金属质量与型壳涂料层层次的关系

(注:1.  经验数据;2. 涂层包括面层和封严层,不包括强化层;3. AD 线为真空与非真空浇注分界线,AD 线上方为非真空浇注,下方为真空浇注;4. 面层为硅溶胶-刚玉粉涂料,加固层为硅酸乙酯-高岭土熟料涂料)

硅溶胶型壳的涂制工艺与硅酸乙酯不同之处是型壳干燥和硬化,硅溶胶无化学硬化过程,其干燥过程实质上是溶剂的挥发。硅溶胶浓度增加,胶体质点间形成硅氧键而将耐火材料颗粒联结,另一方面溶剂的去除,耐火材料颗粒在毛细管现象的作用力下,彼此接近,从而使型壳获得了强度。随着溶剂挥发,型壳强度的提高如图8-4所示。国内两种硅溶胶涂料的制壳工艺如表8-9和表8-



10 所示。熔模精铸生产中常用的硅溶胶技术特性见表 8-11。

表 8-9 硅溶胶涂料制壳工艺一

层次	涂料密度 /g·cm <sup>-3</sup>	撒砂粒度/目	干 燥			
			温度/℃	风速/m·min <sup>-1</sup>	相对湿度/%	时间/h
1	2.15~2.20	60(或 80)	18~27	排风扇吹风	<50	3
2	2.10~2.15	60	18~27		<50	3
3	2.00~2.10	46	18~27		<50	3
4	2.00~2.10	24(或 20)	25~30		<50	3
5	1.96~1.98	24(或 20)	25~30		<50	3
6	1.96~1.98	24(或 20)	25~30		<50	3
7	1.96~1.98	24(或 20)	25~30		<50	3
8	1.96~1.98	24(或 20)	25~30		<50	3

注:涂料及撒砂的耐火材料均采用电熔刚玉。

表 8-10 硅溶胶涂料制壳工艺二

层次	涂料密度 /g·cm <sup>-3</sup>	涂料粘度 /s	撒砂粒度 /目	干 燥			
				温度/℃	风速 /m·min <sup>-1</sup>	相对湿度 /%	时间/h
1	2.00~2.10	80~100	40/70	22~24	240~300	≤50~60	1~1.5
2	1.90~2.0	70~80	40/70	24~26	240~300	≤50~60	1.5~2
3	<2.0	<80	20/40	24~26	240~300	≤50~60	1.5~2
4	<2.0	<80	20/40	24~26	240~300	≤50~60	1.5~2
5	<2.0	<80	20/40	26~28	240~300	≤50~60	1.5~2
6	<2.0	<80	20/40	26~28	240~300	≤50~60	1.5~2
7	<2.0	<80	20/40	~30	240~300	≤50~60	1.5~2

注:涂料及撒砂的耐火材料均为铝矾土。粘度用容量 100ml., 出口直径 4mm 的漏斗式粘度计测定。

表 8-11 常用硅溶胶技术要求

产地及代号	SiO <sub>2</sub> (质量 分数)/%	Na <sub>2</sub> O(质量 分数)/%	密度 /g·cm <sup>-3</sup>	pH 值	胶粒直径 /μm	比表面积 /m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup>	外观
英 Mon Santo- syton X 30	28.4~30.4	<0.05	1.20~1.21 (15.5℃)	9.5~10.0 (20℃)	(11~16) ×10 <sup>-3</sup>	250	浅乳白 或乳白
上海试剂二厂	25~30	≤0.04	1.15~1.18	8.5~10.5	(10~20) ×10 <sup>-3</sup>		浅乳白 或乳白
成都试剂厂	28~30	≤0.5	1.17	8~10	(10~20) ×10 <sup>-3</sup>		浅乳白 或乳白
兴光机械厂	29~31	≤0.4	1.19~1.22	9~10	(7~20) ×10 <sup>-3</sup>		淡青或 乳白

### 8.1.2.3 熔化熔模

型壳涂挂完毕后,在外面涂一层料浆作为封严层,自干 12h 以上后脱蜡熔化熔模。低温模料可用热水脱蜡,中温模料的熔点高于  $100^{\circ}\text{C}$ ,常用过热蒸气脱蜡,熔失温度大于  $140^{\circ}\text{C}$ ,高压蒸气罐中的压力为  $3.5 \sim 6.3 \text{ kg/cm}^2$ ,熔失时间为  $10 \sim 30 \text{ min}$ 。此外还可使用热空气熔失法、三氯乙烯蒸气熔失法和微波炉熔失法等。

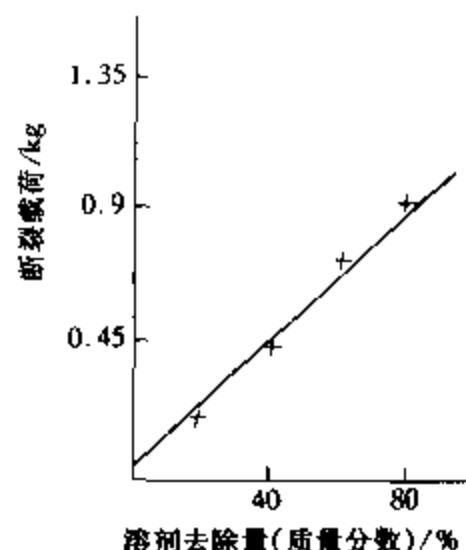


图 8-4 溶剂的挥发与型壳强度的关系

### 8.1.2.4 型壳焙烧

焙烧的作用使硅酸凝胶和无机硅聚合物脱水,并最终形成硅氧键结合的无机硅聚合物,以获得高强度及高温稳定性好的型壳。硅酸凝胶中的水分在  $200^{\circ}\text{C}$  以上即除去大部分,  $800^{\circ}\text{C}$  以上基本除尽,故焙烧温度应大于  $800^{\circ}\text{C}$ ,一般  $900 \sim 950^{\circ}\text{C}$ ,保温  $1 \sim 2 \text{ h}$  后即可取出浇注。浇铸质量要求极严的航空零部件,为了保证型壳质量,焙烧后的型壳还要用洗涤剂清洗,清洗剂有醇类清洗剂和硅酸乙酯水解液清洗剂,清洗合格的型壳在浇口杯上用粘胶纸封住,防止灰尘掉入。

硅酸乙酯与硅溶胶粘结剂型壳相比,其不足之处在于:(1)水解处理比较麻烦,型壳强度受多种因素影响而波动;(2)型壳表面产生茸毛状或霜状的  $\text{SiO}_2$ ,俗称“白膜”或“白霜”,降低了型壳强度和表面粗糙度。相应地,硅溶胶粘结剂型壳稳定性好,可长期有效;制壳工艺简便,无需预处理及氨干;材料来源丰富、成本低;不会产生“白膜”、“白霜”等疵病,型壳表面光洁;型壳表面细化效果好;型壳高温强度高,如图 8-5 所示,可用于定向凝固型壳。

### 8.1.3 合金重熔与浇注

为了获得高质量的熔模精密铸件,高温合金一般采用双联法,即先冶炼成母合金锭,经成分分析和质量检验合格后,在浇注零件

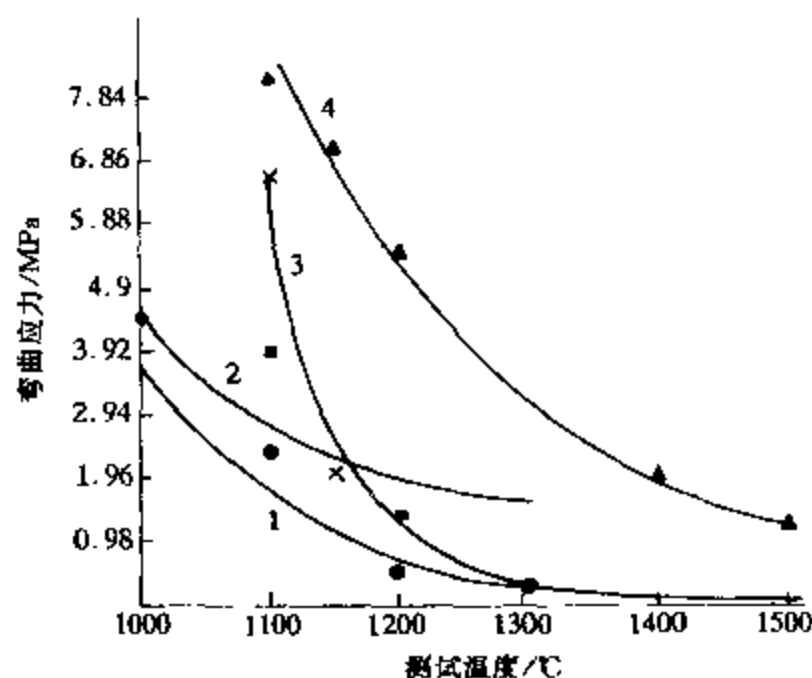


图 8-5 型壳的高温抗弯强度

1—硅酸乙酯刚玉型壳；2—硅酸乙酯铝矾土型壳；  
3—硅溶胶刚玉型壳；4—硅溶胶铝矾土型壳

时用来进行重熔和浇注。通常高温合金采用真空感应炉熔炼和真空感应炉重熔浇注零件。合金化低的镍基和钴基合金亦可采用非真空感应炉或电弧炉熔炼后电弧翻转炉浇注。

真空炉坩埚的基体材料主要是用电熔镁砂,此外还有电熔刚玉砂、电熔氧化锆或其混合料。坩埚炉衬一般采用干打法捣制而成,而后再经 1600~1700℃ 高温烧结。目前高温合金常常使用预制坩埚,预制坩埚通常采用等静压法压制成型,经 1650℃ × 3h 烧结而成。

母合金在真空感应炉内重熔时,由于熔炼时间短,故各元素含量变化很小。为保证铸件质量,航空铸件用母合金锭不允许有一次缩孔,二次缩孔不大于  $\phi 9\text{mm}$ ,铸锭表面要打磨去除飞边、毛刺和氧化物。合金重熔锭直径为  $\phi 70 \sim 80\text{mm}$ ,长度按浇注重量计算。高温合金型壳预热温度为 900~1050℃,浇注温度为合金液相线温度以上 100~160℃。为避免浇不足、冷隔和出现激冷晶粒等缺陷,真空浇注速度不少于 2s,薄壁铸件为 1s。

高温合金的液相线温度可按如下 Cook 经验公式确定:

$$t_{\text{液}} = 1508 - 258B - 51.5C - 32.2Zr - 17Ti - 11.9Al - 4.84Mo - 2.41Cr - 1.63V + 0.72Co \quad (8-4)$$

铸件的冷凝速度主要受浇注温度和型壳温度的影响,从而影响到合金铸态组织和性能。真空条件下型壳中铸件的冷凝速度与大气中不同,大气下对流散热的作用较大,故单壳浇注时铸件的冷速较快,而填砂铸型因保温性能好,冷速较慢。在真空下,对流散热效应减弱,主要依靠传导和辐射作用散热,而填砂铸型中的耐火材料颗粒能吸收铸件放出的热量,故比单壳浇注时的冷速要快些。冷速快,则铸件晶粒细,合金的拉伸强度和塑韧性都较好,但高温下的持久性能要差些。

一般来说,冷速快,高温力学性能较好;冷速慢,中温力学性能较好。采用型壳预冷处理,即型壳在高温下冷却  $5 \sim 10\text{min}$ ,造成型壳的内外壁温差较大,经浇注后,型壳内的合金铸件在开始的凝固高温阶段获得较慢的冷却速度,而后在较低温度时冷速加快,使高温合金兼有较好的高温和中温持久性能。

高温合金的流动性与其成分有关,合金元素按其流动性强弱程度的影响,由强至弱的顺序如下:钛、铌、钼、铝、钴、钨,钴及钨的加入量高于  $5\%$  时,对流动性无明显影响。由于钛及铝等元素在炉真空条件下迅速氧化产生大量氧化膜,因此成为恶化合金流动性最严重的元素,但在真空熔化和浇注条件下,这些含有钛、铝等生成氧化膜元素的合金流动性得到显著改善。

高温合金凝固时要收缩,这种收缩大部分发生在有效的补缩还在起作用的时候,此时有大量的液体补缩而不产生孔穴。由于高温合金成分复杂,凝固范围较宽(如 IN713C 为  $27^{\circ}\text{C}$ , IN100 为  $72^{\circ}\text{C}$ ),合金以糊状方式凝固。当合金凝固中固相量超过  $60\% \sim 70\%$  左右时,大量的补缩即行停止,这时惟一的补缩方式是毛细管补缩,当凝固进行到后期毛细管补缩也变得无效时,便形成了显微疏松(图 8-6)。

从压力观点来分析,形成显微疏松的条件是  $p_l \leq p_e$ ;即局部液体金属压力  $p_l$  小于平衡压力  $p_e$ 。

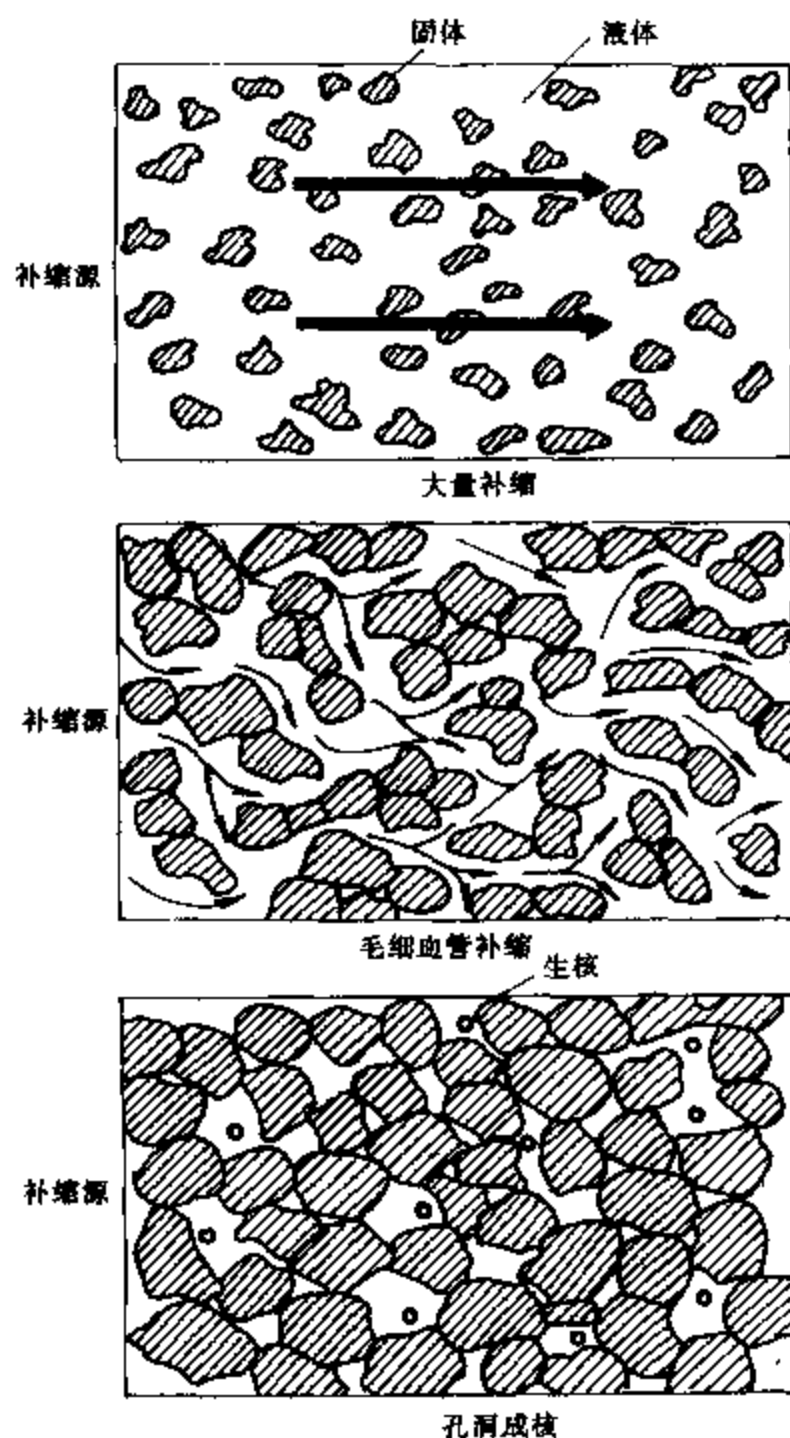


图 8-6 显微疏松形成示意图

$$p_l = p_0 + p_m - \Delta p \quad (8-5)$$

式中  $p_0$  ——液体金属外部压力, 大气下冶炼为  $1.01 \times 10^5 \text{Pa}$ ;  
 $p_m$  ——凝固部位所处液体金属静压力;  
 $\Delta p$  ——液体金属流过糊状区所需的负压降。

$$p_c = p_g + p_s \quad (8-6)$$

式中  $p_g$ ——溶解于液体金属中的气体压力,在凝固末期,即使微量的初始气体含量,由于液体金属量显著减少而可能使剩余气体压力  $p_g$  明显提高,导致显微疏松的形成;

$p_s$ ——液体金属表面张力。

真空铸造时,由于没有大气压力的作用( $p_0 \approx 0$ ),铸件显微疏松倾向性大,尤其当浇注系统和补缩冒口安置不当,或是浇注温度过高或过低,都容易导致铸件疏松。

#### 8.1.4 铸件的清理与修整

##### 8.1.4.1 脱壳

高温合金铸件型壳冷却时间一般为4~8h,采用自然冷却方法,然后脱壳取出铸件。脱壳采用手动和机械震击两种方法,其后再作铸件表面清理,清除表面残余的型壳及氧化皮,所用的方法是普通清理滚筒、抛丸清理滚筒、喷砂(丸)清理和化学清理及电液压和高压水力清砂。

##### 8.1.4.2 切除浇冒口

其方法有手工锯切、气割、等离子切割、阴极切割、砂轮切割以及压力机、冲剪机和液压切割机等。

##### 8.1.4.3 修整

(1)打磨 目的是去除铸件浇冒口的余根、毛刺及由于型壳开裂而引起的细小坡缝,修复铸件表面不平整处和个别尺寸超差的缺陷。在精铸车间,一般采用砂轮机打磨去除浇冒口的余根。

(2)矫正 由于熔模变形、型壳变形以及清理与切除浇冒口的外力作用、热处理等因素而引起铸件变形,为此需对铸件进行矫正,使之恢复到图纸要求的几何形状和尺寸,即采用外力,使变形铸件产生一定量的反变形。结构简单的小批量铸件一般采用手工方法矫正,结构复杂的大批量生产的铸件,则采用矫正模具在压力机下进行机械矫正。矫正量应包括金属的回弹量,经过矫正的铸

件需加热以消除内应力。

(3)补焊 一般情况下,有气孔、缩孔、浇不足、砂眼、夹砂、渣眼、冷隔等缺陷,经修补后,可满足技术条件要求,又符合经济原则时可允许补焊。铸件在补焊前应将该缺陷加工除去,使该处露出良好的金属,缺陷处的边缘打磨成  $60^{\circ} \sim 70^{\circ}$  的坡口,其深度不得超过铸件壁的  $2/3$ ,其所占面积不超过缺陷平面的  $1/3$ 。

## 8.2 定向凝固及单晶铸造

航空发动机涡轮叶片的运行经验表明,大多数裂纹都是沿着垂直于叶片主应力方向的晶粒间界即横向晶界上产生和发展的。因此消除这种横向晶界,则可大大提高叶片抗裂纹生长能力。定向凝固就是基于这种设想对叶片铸件的凝固过程进行控制,以获得平行于叶片轴向的柱状晶粒组织。柱状晶之间只有纵向晶界而无横向晶界,这就是定向凝固的柱晶叶片,如果采取某些措施,只允许有一个晶粒成长的柱晶,从而消除了一切晶界,这就是单晶叶片。

由于定向凝固技术用于真空熔铸高温合金涡轮叶片,航空发动机的材料和性能有了极大的提高,特别是单晶叶片的性能和使用寿命比普通精铸叶片提高了许多倍,因此自 70 年代初期,定向凝固高温合金涡轮叶片开始应用以来,世界各先进的军用及民用航空发动机都普遍采用定向凝固或单晶铸造叶片。

### 8.2.1 定向凝固原理

进行定向凝固以得到连续完整的柱状晶组织,必须满足以下两基本条件:

(1)在整个凝固过程中,铸件的固-液相界面上的热流应保持单一方向流出,使成长晶体的凝固界面沿一个方向推进;

(2)结晶前沿区域内必须维持正向温度梯度,以阻止其他新晶核的形成。

定向凝固时合金熔液注入壳型,首先同水冷底板相遇,于是靠

近板面的那一层合金熔液迅速冷至结晶温度以下而开始结晶,但此时形成的晶粒,其位向是混乱的,各个方向都有。在随后的凝固进行过程中,由于热流是通过已结晶的固体金属合金有方向性地向冷却板散热,且结晶前沿是正向温度梯度,根据立方晶系的金属及合金(Ni、Fe、Co等及其高温合金)在结晶过程中晶体 $\langle 100 \rangle$ 是择优取向,长大速度最快,从而那些具有 $\langle 100 \rangle$ 方向的晶粒择优长大,而将其他方向的晶粒排挤掉。只要上述定向凝固条件保持不变,取向为 $\langle 100 \rangle$ 的柱状晶继续生长,直到整个叶片,如图8-7所示。

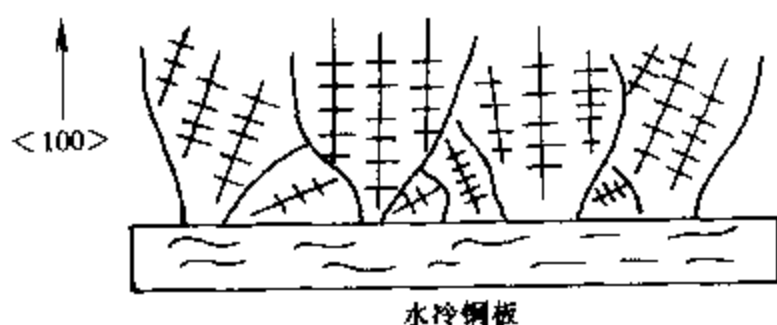


图 8-7 晶体定向成长示意图

定向凝固的结晶组织与凝固参数即温度梯度  $G$  和凝固成长速率  $R$  有密切关系。温度梯度是指该处的温度随距离的变化 ( $\partial T / \partial Z$ ), 特别是凝固区附近的温度梯度  $G$  值的大小是控制定向凝固的关键性参数。多年来定向凝固工艺的改进多着眼于此, 如最初的功率降低法,  $G$  值小于  $10^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ , 而现在的液体金属冷却法则可达到  $200^{\circ}\text{C}/\text{cm}$  以上。 $G$  值愈大, 合金的凝固区愈窄, 铸件的补缩愈好, 疏松愈少组织愈致密。

凝固成长速率  $R$  是指柱状晶生长的速率,  $R$  值愈大, 则凝固过程愈短, 生产效率愈高。

温度梯度  $G$  与凝固成长速率  $R$  的比值  $G/R$  是合金凝固区成长形态的特征参数, 不同的  $G/R$  比值, 会获得不同的结晶组织。 $G/R$  比值小, 通常为树枝状凝固界面, 得到柱状晶或等轴晶, 目前工业生产中的铸锭和铸件的结晶组织都属于这一类。 $G/R$  比值增大到某临界值以上时, 则凝固界面为胞状, 得到胞状晶。当  $G/R$  比



值很大时,凝固界面平滑,得到平面型结晶,凝固界面结晶形式与  $R$ 、 $G$  值的关系如图 8-8 所示。

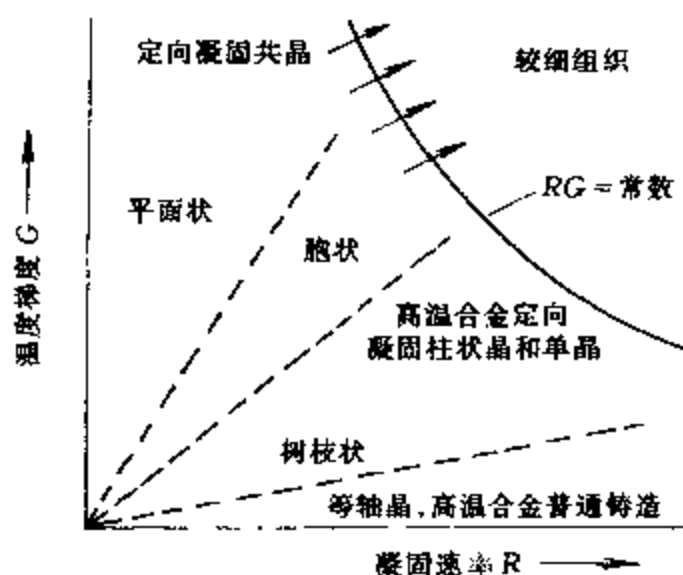


图 8-8 温度梯度  $G$  和凝固速率  $R$   
对凝固界面结晶形式的影响

温度梯度  $G$  与凝固速率  $R$  的乘积  $G \times R$  用  $\beta$  表示,其物理意义为单位时间内的温度变化,即冷却速率。

$$\beta = G \times R = \frac{T_L - T_S}{l} \times \frac{l}{\Delta\tau} = \frac{T_L - T_S}{\Delta\tau}$$

式中  $T_L$  和  $T_S$  ——为液相线和固相线温度;

$\Delta\tau$  ——局部凝固时间,即铸件某处由液相线温度到固相线温度所经过的时间间隔;

$l$  ——固液相线温度差所经距离,也即为  $\Delta\tau$  局部凝固时间内柱状晶成长的距离。

一定的合金,冷却速率越大,则局部凝固时间越短,该合金晶体的二次枝晶臂距( $s_2$ )越小,其关系如下:

$$s_2 \propto (\Delta\tau)^n, \quad 1/3 \leq n \leq 1/2$$

二次枝晶臂距细小,意味着合金组织均匀致密,强度和抗疲劳性能好。图 8-9 为 Mar-M200 合金的  $s_2$  与  $\Delta\tau$  的关系。

纯金属熔体在凝固过程中不发生成分的变化,故其内各部分的液相线温度  $T_L$  是一个恒定值,这样,纯金属熔体内不存在着组

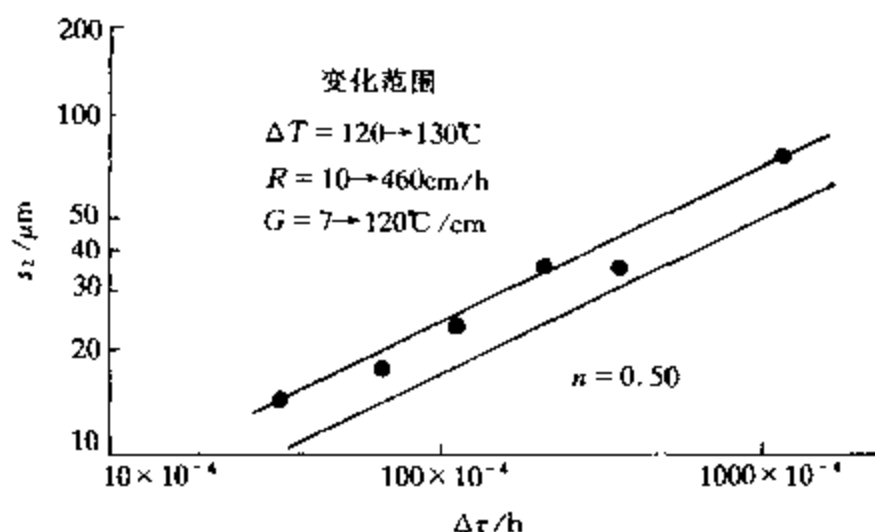


图 8-9 Mar-M200 合金的  $s_2$  -  $\Delta\tau$  关系  
( $\Delta\tau = \Delta T / RG$ )

成过冷现象。与纯金属熔体不同,合金熔体存在着组成过冷,即凝固过程中,通常合金熔体组成在随时变化,因此其内液相线温度  $T_L$  相应跟着改变,且根据合金性质、凝固成长速率和熔体所在位置而定。这样合金中实际温度分布为  $T_1$  和  $T_2$  时,温度梯度虽是正值,但仍有过冷区出现,若过冷度大到足以使液相形核,则将破坏柱状晶的正常成长,只有如  $T_3$  那样温度梯度正值很大,超过该处液相线温度的变化梯度时,才没有组成过冷,如图 8-10 所示。

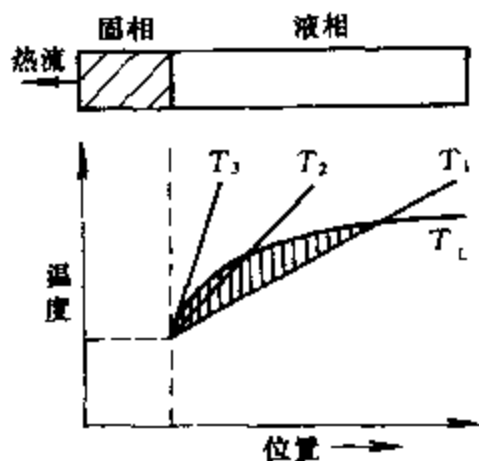


图 8-10 组成过冷示意图

### 8.2.2 定向凝固工艺

定向凝固工艺主要有发热铸型法、功率降低法、高速凝固法和液态金属冷却法等。目前高速定向凝固法是高温合金精铸定向凝固技术中应用最广的一种方法,大量涡轮叶片都是采用这种工艺生产的,液态金属冷却法尚处于试验阶段。各种定向凝固工艺简述如下:

### 8.2.2.1 发热铸型法

其凝固过程如图 8-11 a 所示。金属液注入后,由于水冷铜板的激冷导热,底部开始结晶,形成细小等轴晶层,以后晶粒择优取向, $\langle 100 \rangle$ 取向晶粒优先长大,开始柱晶生长。在柱晶长大过程中,铸型周围的发热剂放热补充热流,使柱晶继续长大,直至过热逐渐消失,温度梯度  $G$  值减小,开始等轴晶的生长。发热铸型法简单便宜,其主要缺点是随板距增大, $G$  与  $R$  值均迅速下降,使柱晶由轴向平面转向扇面,树枝晶大小及偏角发生变化。

### 8.2.2.2 功率降低法(PD 法)

是最初用于生产规模的定向凝固叶片铸造工艺,其装置如图 8-11 b 所示。该装置的感应体一般由石墨制成,其内型壳放置于水冷底盘上,合金的熔化、铸型预热、浇注及铸件的凝固等均在真空下进行,型壳预热到合金的浇注温度后,再浇入合金熔液,随之切断下面一组的感应圈的电流,使其内合金熔液在上高下低的温度梯度下从水冷底板处开始结晶并向上长大,随后逐渐降低上部感应圈的电功率,保证柱状晶的生长直至全部凝固结束。

功率降低法可以根据预定的凝固曲线控制凝固增长速率  $R$ ,从而得到较满意的柱晶组织。缺点是:1)周期长,生产效率低;2)由于凝固过程中凝固区前方发生合金熔体的局部对流,容易在铸件表面产生呈链状分布的“雀斑”缺陷,消除“雀斑”的关键是增大凝固区附近的温度梯度;3)随着柱状晶的生长,凝固区逐渐远离冷却底盘,温度梯度  $G$  和凝固增长速率  $R$  逐渐变小,铸件水平方向出现温度差,侧壁的类型壳散热,造成铸件组织在垂直和水平方向上的不均匀性。

### 8.2.2.3 高速凝固法(HRS 法)

为了提高定向凝固速率,发展了高速定向凝固法,其装置如图 8-11 c 所示。与功率降低法不同之处,只是在感应加热体下部安装一隔热挡板,并在水冷底盘下添上一个型壳抽出机构,使浇注后型壳随同冷却底板逐渐下移。隔热挡板则挡住了感应体的辐射热,使型壳内未凝固区处于热区的高温下,而型壳移出部分的凝固

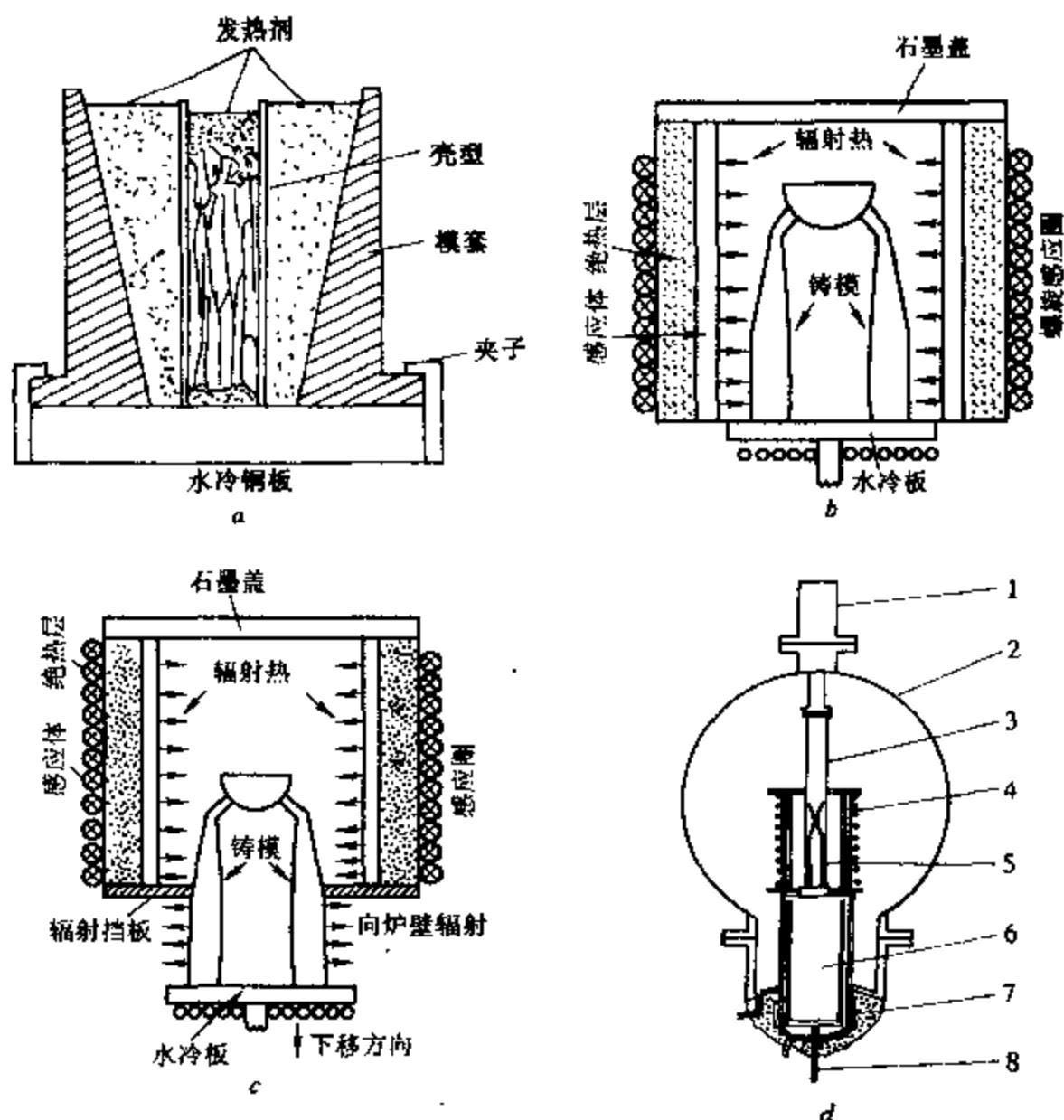


图 8-11 定向凝固工艺装置示意图

a—发热铸型法；b—功率降低法；c—高速凝固法；d—液态金属冷却法

1—降落机构；2—真空室；3—吊架；4—加热器；5—型壳；

6—液锡池；7—电热丝；8—转轴

区处于冷区，热流则由水冷板通过传导移出，一部分热流则通过辐射向四周散热，从而合金凝固界面前沿的温度梯度  $G$  值比一般功率降低法提高 2 倍，凝固增长速率  $R$  值提高近 4 倍。铸件质量和生产效率都显著提高，较长的定向叶片也可由此法制得。

#### 8.2.2.4 液体金属冷却法(LMC 法)

该法装置如图 8-11 d 所示，其特点是有一冷却剂槽。对冷却剂的要求是熔点低，沸点高，蒸气压低，且对高温合金的物理化学

和力学等性能应无影响。通常用的冷却剂为液体锡,锡的熔点只有 505K,沸点高达 2540K。

浇注后的型壳从加热器中移出,逐渐浸入到低于约 300℃ 的液锡熔池中,使合金凝固界面上形成很大的温度梯度和凝固成长速率。

功率降低法、高速凝固法和液体金属冷却法的主要冶金工艺参数如表 8-12 所示。

表 8-12 三种定向凝固工艺的主要冶金工艺参数

项 目	PD 法	HRS 法	LMC 法
温度梯度 $G / ^\circ\text{C} \cdot \text{cm}^{-1}$	7~11	26~30	73~103
生长速度率 $R / \text{cm} \cdot \text{h}^{-1}$	8~12	23~27	53~61
粥状区高/cm	10~15	3.8~5.6	1.5~2.5
冷却速率/ $^\circ\text{C} \cdot \text{h}^{-1}$	90	700	4700
局部凝固时间/min	85~88	8~12	1.2~1.6

### 8.2.3 单晶铸造工艺

从热流控制角度来看,上述定向凝固工艺均可用来制得单晶。单晶工艺主要是在型壳设计上有所不同,即增设了单晶选择通道,使一定数量的晶粒进入单晶选择通道底部,只有一个晶粒从选择通道顶部露出并充满整个型腔。单晶选择通道一般采用小直径向上角度的螺旋体或几个直角转弯的通道,典型的螺旋体直径为 0.3~0.5cm。与定向凝固过程相同,在水冷铜板上首先形成许多任意取向的晶粒,然而在择优取向生长原则下, $\langle 100 \rangle$ 取向的晶粒优先生长,有更快的生长速度,通常有 2~6 个 $\langle 100 \rangle$ 或 $\langle 110 \rangle$ 取向的晶粒进入单晶选择通道,经过一或二圈的螺旋体后,只有一个 $\langle 100 \rangle$ 晶粒出现于型腔底部并生长,从而制得单晶叶片。

为了阻止型壳内各部分杂晶形核的发生,单晶型壳的预热温度和熔融合金的过热度更高,典型的模温为 1500~1600℃,比定向凝固柱晶高出 25~100℃,温度梯度也由约 36℃/cm 提高到 72℃/cm。

单晶叶片型壳设计特点及合金熔体在选择通道内的凝固过程示意如图 8-12 所示。图 8-13 是一种单晶涡轮叶片及其选择通道的实物图片。

在单晶叶片凝固过程中,有一系列的截面变化发生,如叶身到

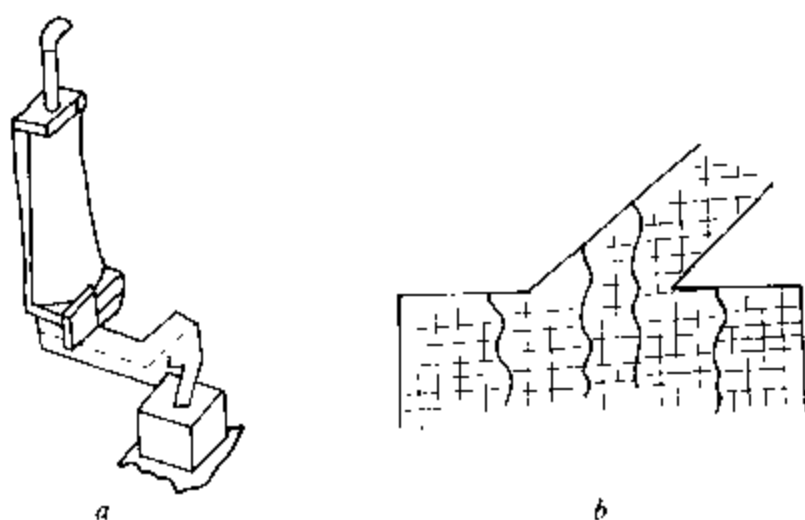


图 8-12 单晶法示意图

a—单晶叶片铸型设计; b—单晶叶片凝固过程

平台及平台到榫根,此时必须调节热流,使固、液相等温线近似水平并使之位于挡板附近处,以防止杂晶生核,破坏单晶的生长,为此必须通过挡板设计、壳模的厚度及型壳移动速度的调节,来恰当地控制热流,使其凝固界面保持水平并在挡板附近。

#### 8.2.4 定向凝固及单晶合金的成分与组织特征

从合金成分上看,定向凝固高温合金与普通精铸合金并无区别,目前常用的定向凝固柱晶合金有 Mar-M200、M002、René80H、René125、René150、B-1900、Жс6y、Жс32、Жс36、DZ4、DZ22 等,如表 8-13 所列。

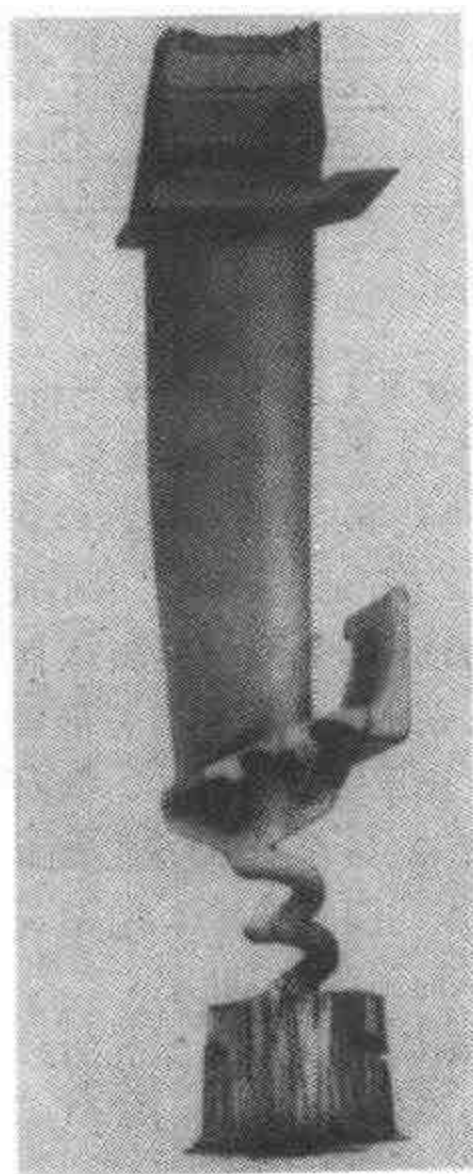


图 8-13 单晶叶片及其选择通道实型

表 8-13 常用定向凝固高温合金的成分

序号	合金牌号	化学成分(质量分数)/%														V
		C	Cr	Co	W	Mo	Nb	Ta	Hf	Zr	Al	Li	B	Re	Ni	
1	Mar-M200	0.13	9.0	10.0	12.0		1.0			0.05	5.0	2.0	0.015		余	2.2
2	M002	0.15	9.0	10.0	10.0			2.5	1.5	0.05	5.5	1.5	0.015		余	
3	In100	0.18	10.0	15.0		3.0				0.06	5.5	4.7	0.014		余	
4	Rene80H	0.073	12.9	9.6	4.9	4.0			0.74	0.01	3.02	4.48	0.015		余	
5	Rene125	0.11	9.0	10.0	7.0	2.0		3.8	1.5		4.8	2.5			余	
6	Rene150	0.06	5.0	10.0	5.0	1.0		6.0	1.5		5.5		0.015		余	
7	B-1900	0.10	8.0	10.0		6.0		4.0		0.10	6.0	1.0	0.015		余	
8	Ж6y	0.15	5.0	9.0	11.5	1.1	1.4		0.1		5.9	1.1	0.015	2.0	余	
9	Ж36	0.0001	4.29	8.6	11.6	1.2	0.8			0.02	6.1	1.2		2.0	余	
10	DZ4	0.13	9.5	5.7	5.5	3.9				0.02	6.0	1.9	0.018		余	
11	1X22	0.14	9.0	10.0	12.0		1.0		1.5		5.0	2.0	0.015		余	

60年代中期,进行定向凝固研究同时,开始单晶涡轮叶片的早期发展工作,主要努力集中在像 Mar-M200 这样的现成高温合金成分的单晶制造,因此这些单晶与早期的定向 Mar-M200 合金相比在性能上并无多大改进,而价格更昂贵。这一段时间里,单晶方面的工作中止,定向凝固合金得到迅速发展和应用。

70年代中期,对加钨的 Mar-M200 合金的热处理研究发现:蠕变强度受细小  $\gamma'$  相体积百分数支配,而最大提高细小  $\gamma'$  相体积百分数的关键是提高合金初熔点温度和固溶热处理温度。由于单晶没有晶界,因此它不需要加入在常用高温合金中必不可少的晶界强化元素 C、B、Zr 和 Hf 等,这样合金的初熔点温度可大大提高,如 DSMar-M247 和 SCNASAIR-100 两个合金,前者为定向凝固合金,后者为单晶合金,只是由于后者没有 C、B、Hf、Zr 等元素,初熔点温度由前者的 1240℃ 升高到 1330℃,净增 90℃,晶界强化元素与初熔点温度的关系见图 8-14。初熔点高的合金可在较高的固溶温度下处理,使一次  $\gamma'$  相完全溶解,而在随后的时效处理中得到更多的二次细小  $\gamma'$  相,同时又大大减轻树枝状偏析程度,其蠕变强度显著增加,1098℃ 103MPa 的断裂时间由 55.7h 增加到 477.7h。从此,单晶高温合金开始迅速发展和普及应用,目

前国内外涡轮叶片常用的单晶高温合金成分如表 8-14 所示。

表 8-14 国内外常用的单晶镍基高温合金

国别	合金牌号	主要化学成分(质量分数)/%										
		Cr	Co	W	Mo	Re	Ta	Nb	Hf	Al	Ti	其他
美国	PWA1480	10.0	5.0	4.0			12.0			5.0	1.0	
	PWA1484	5.0	10.0	6.0	2.0	3.0	8.7		0.1	5.6		
	CMSX-2	8.0	4.6	8.0	0.6		6.0			5.6	1	
	CMSX-3	8.0	4.6	8.0	0.6		6.0		0.1	5.6	1.0	
	CMSX-4	6.4	9.5	6.3	0.6	2.90	6.50		0.1	5.7	1.0	
	CMSX-6	10.0	5.0		3.0		2.0		0.1	4.8	4.7	
	NASIR-100	9.0		10.5	1.0		3.3			5.75	1.2	
英国	SRR99	8.0	5.0	10.0			3.0			5.5	2.2	
	RR2000	8.0	8.0	4.0	4.0		5.0	1.0		6.0	4.0	
法国	MXON	8.0	5.0	8.0	2.0		6.0			6.1		
中国	DD-3	9.5	5.0	5.5	4.0					5.9	2.2	0.01C
	DD402	8.0	4.7	8.0	0.5		6.0			5.6	1.0	
	DD-8	16.0	8.5	6.0			1.0			3.8	3.8	<0.03C

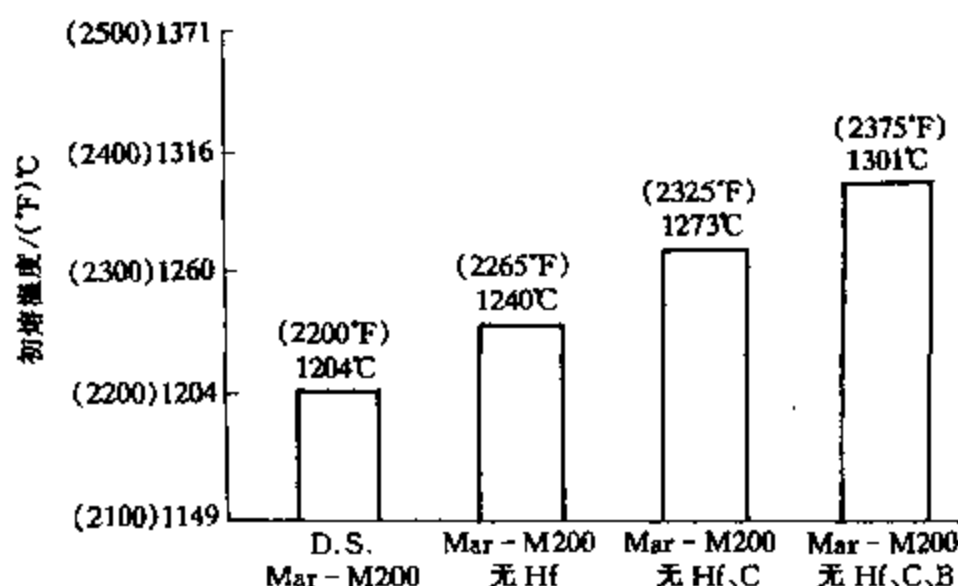


图 8-14 晶界强化元素与初熔点温度的关系

与普通高温合金的成分相比,除了无晶界强化元素 C、B、Zr 等外,单晶镍基高温合金含有较高的钼量,某些单晶合金还添加铼。钼像钨一样提高合金的高温强度,还能显著改善组织稳定性,抗腐蚀性,提高  $\gamma'$  相的体积百分数和扩大固溶处理温度范围,并



且有很好的单晶可铸性。铈的强化作用则表现在固溶强化及防止单晶合金中的  $\gamma'$  相粗化。

定向凝固合金呈柱晶组织,按择优取向原则,柱晶取向一般为  $\langle 100 \rangle$ ,但柱晶间并不严格平行,往往有短小的横向晶界存在,柱晶与主应力轴之间的偏离一般控制在  $10^\circ \sim 15^\circ$  之内。柱晶合金组织与定向凝固工艺有关,随着温度梯度  $G$  与凝固生长速度  $R$  值的提高,枝晶组织及  $\gamma'$  相尺寸变细小,碳化物等偏析程度减轻,合金的强度及塑性随之得到改善。

单晶合金组织受定向凝固参数的影响,图 8-15 是 NASIR-100 合金在不同凝固速率  $R$  下(温度梯度  $G$  值不变)的铸态组织形貌,即随着凝固速率  $R$  值的增大,分别得到平面、胞状、粗枝和细枝的界面凝固单晶。平面界面凝固的合金显微组织只有  $\gamma$  基体相和  $\gamma'$  相两相组成, $\gamma'$  相粗大,且呈不规则形状。而在胞状和枝晶界面凝固单晶内,往往有少量  $\gamma/\gamma'$  共晶出现于胞晶间或枝晶间隙内, $\gamma'$  相随凝固速率增大而愈益细小,形状趋向于规则的立方体。

当前,单晶炉的温度梯度  $G$  值不大,为了获得平面或胞状单晶凝固,必然减小凝固速率  $R$  值,而获得过大的不规则形态的  $\gamma'$  相,使合金高温蠕变性能降低,因此至今各国实际研究和应用的单晶涡轮叶片,都是枝晶凝固下的合金组织。

定向及单晶合金对瞬时拉伸性能的影响如图 8-16 和图 8-17 所示,与普通铸造合金相比,单晶和定向合金的拉伸强度  $\sigma_b$  提高不多,但延伸塑性有明显的改善。

定向及单晶合金的一个显著特点是其弹性模量小,如图 8-18 所示,从而定向及单晶合金的热疲劳性能成倍提高,表 8-15 列出了 Mar-M200 合金的普通铸造、定向和单晶涡轮叶片典型热疲劳试验结果,图 8-19 是现代单晶合金和普通铸造的 IN100 合金的承温能力与热疲劳寿命对比结果。

定向及单晶合金的最显著的性能特点是蠕变强度及持久性能的成倍提高,特别是持久塑性远远高于普通铸造合金,如表 8-16 所示。

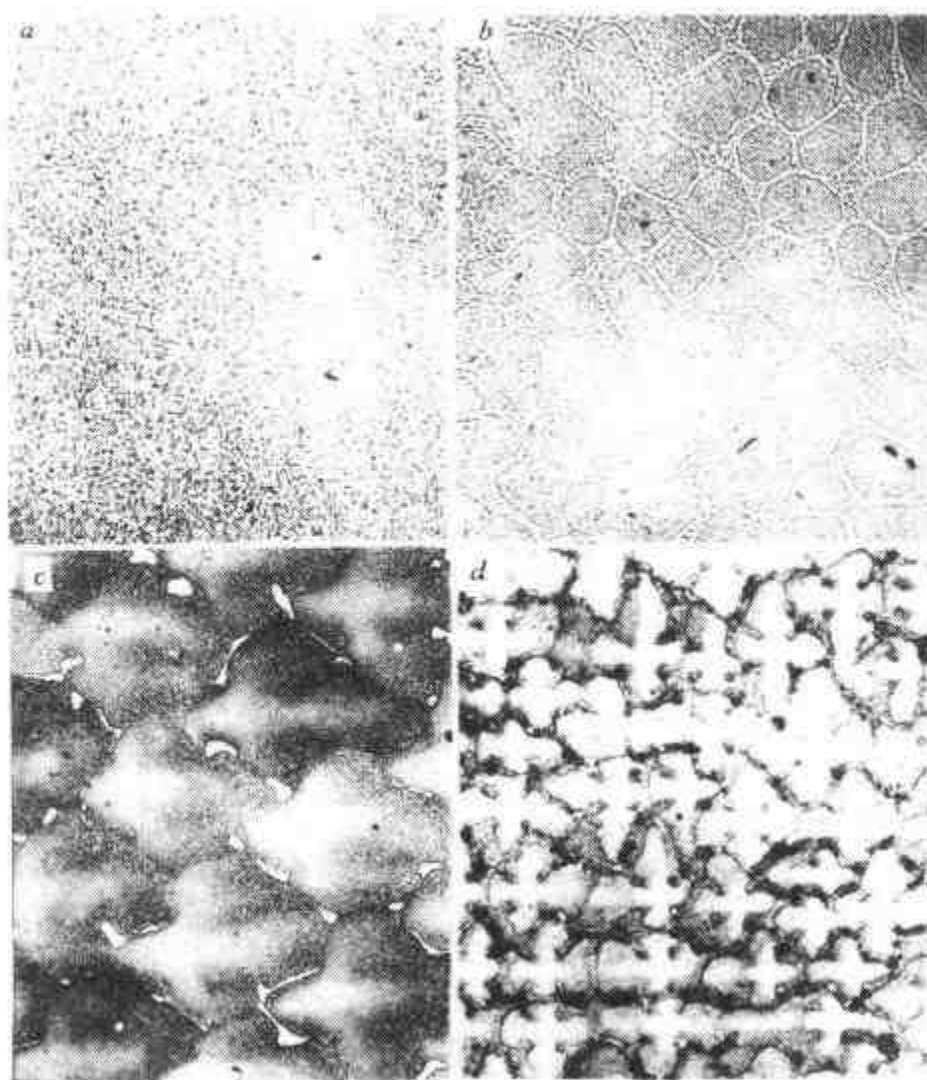


图 8-15 单晶合金凝固组织形貌

$a$ —平面凝固单晶,  $1.4\mu\text{m/s}$ ;  $b$ —胞状界面凝固单晶,  $2.8\mu\text{m/s}$ ;  
 $c$ —粗枝界面凝固单晶,  $13.9\mu\text{m/s}$ ;  $d$ —细枝界面凝固单晶,  $83.3\mu\text{m/s}$ ;

表 8-15 Mar-M200 合金典型热疲劳性能

材料	试 样	循 环 数			总循 环数	结果
		1093℃	1149℃	1204℃		
普通铸造	燃气涡轮叶片	300			300	裂纹
普通铸造	燃气涡轮叶片	600	400		1000	裂纹
普通铸造	燃气涡轮叶片	600	200		800	裂纹
定向凝固	燃气涡轮叶片	600	400	400	1400	没损坏
定向凝固	燃气涡轮导向叶片	600	400	400	1400	没损坏
定向凝固	燃气涡轮叶片	600	400	400 + 1232℃ 115 个循环 + 1260℃ 51 个循环	1566	没损坏
单晶	燃气涡轮叶片	600	400	1400	2400	没损坏

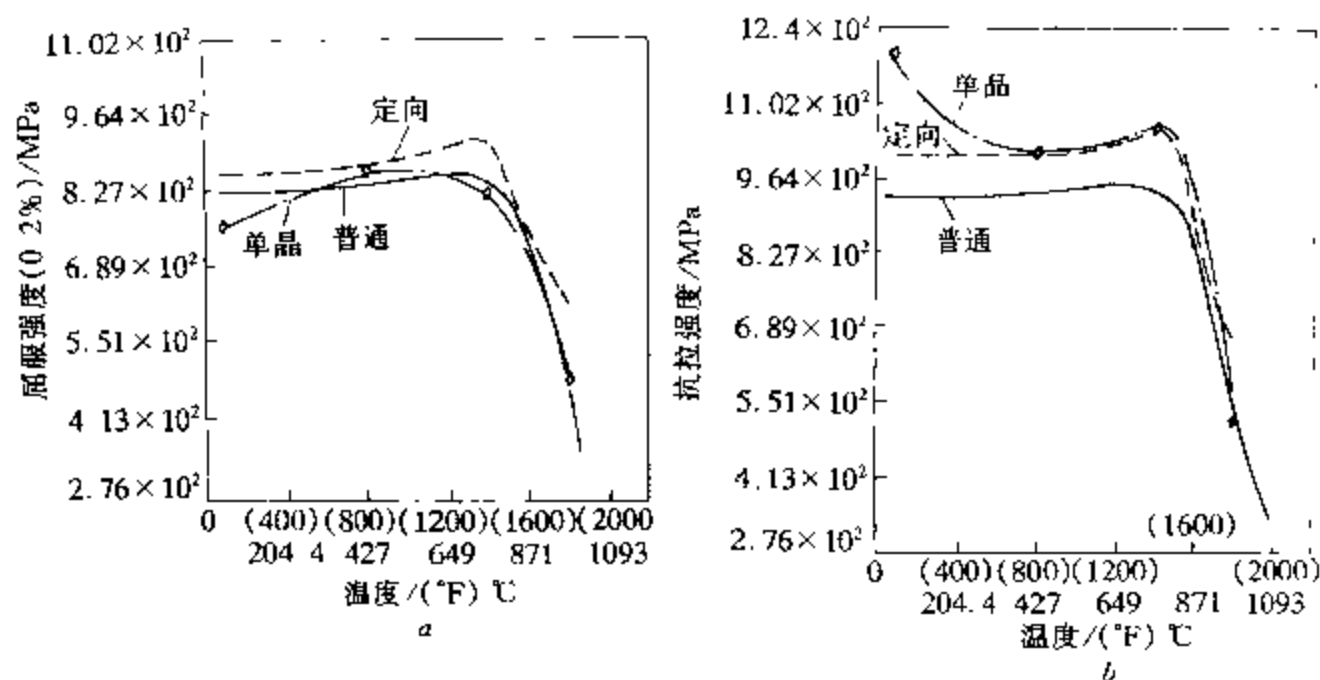


图 8-16 不同温度下三种铸造形态(普通铸造、定向、单晶)的 Mar-M200 合金拉伸性能

a· 屈服强度与温度的关系; b— 抗拉强度与温度的关系

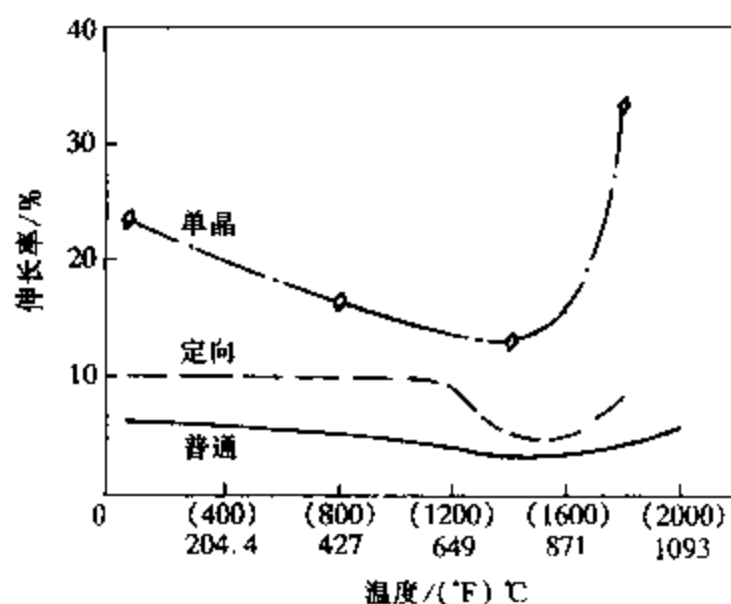


图 8-17 不同温度下三种铸造形态(普通铸造、定向、单晶)的 Mar-M200 合金延伸率

单晶合金的力学性能还与其晶体取向有关,不同取向对单晶合金 PWA1480 持久寿命及屈服强度的影响如图 8-20 及 8-21 所示。

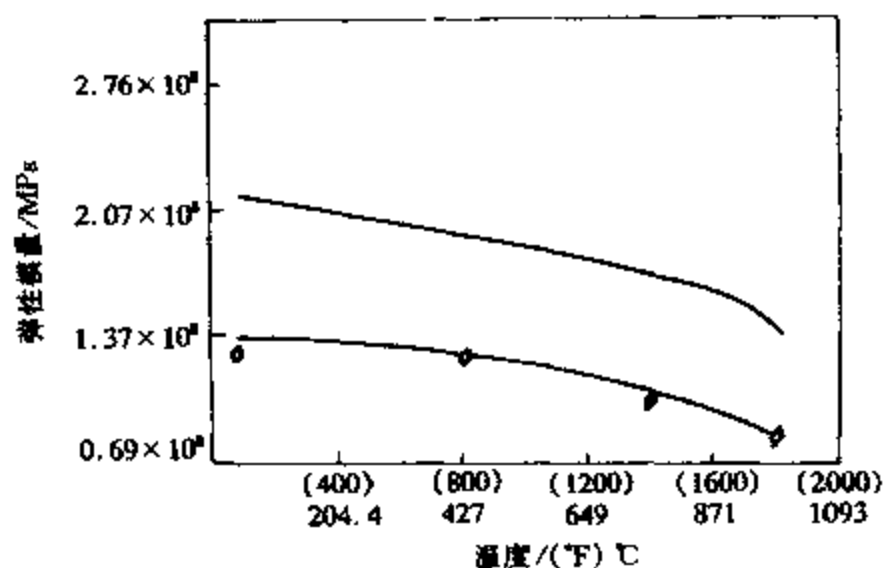


图 8-18 定向与普通铸造 Mar-M200 合金的弹性模量  $E$  随温度的变化

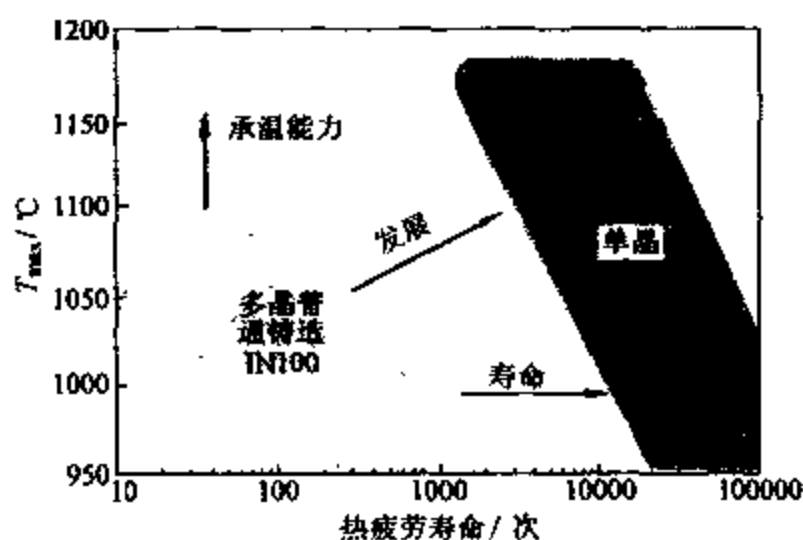


图 8-19 现代单晶合金与普通铸造镍基高温合金 IN100 的承温能力和热疲劳寿命

表 8-16 Mar-M200 合金的蠕变强度和持久性能

铸造类型	760℃, 689.5MPa			871℃, 345MPa			982℃, 209MPa		
	持久寿命 /h	$\delta$ /%	最小蠕变速率 $/\text{mm} \cdot (\text{mm} \cdot \text{h})^{-1}$	持久寿命 /h	$\delta$ /%	最小蠕变速率 $/\text{mm} \cdot (\text{mm} \cdot \text{h})^{-1}$	持久寿命 /h	$\delta$ /%	最小蠕变速率 $/\text{mm} \cdot (\text{mm} \cdot \text{h})^{-1}$
普通铸造	4.9	0.45	$70.0 \times 10^{-5}$	245.9	2.2	$3.4 \times 10^{-5}$	35.6	2.6	$23.8 \times 10^{-5}$
定向凝固	366.0	12.5	$14.5 \times 10^{-5}$	280.0	35.8	$7.7 \times 10^{-5}$	67.0	23.6	$25.6 \times 10^{-5}$
单晶	1914.0	14.5	$2.2 \times 10^{-5}$	848.0	18.1	$1.4 \times 10^{-5}$	107.0	23.3	$16.1 \times 10^{-5}$

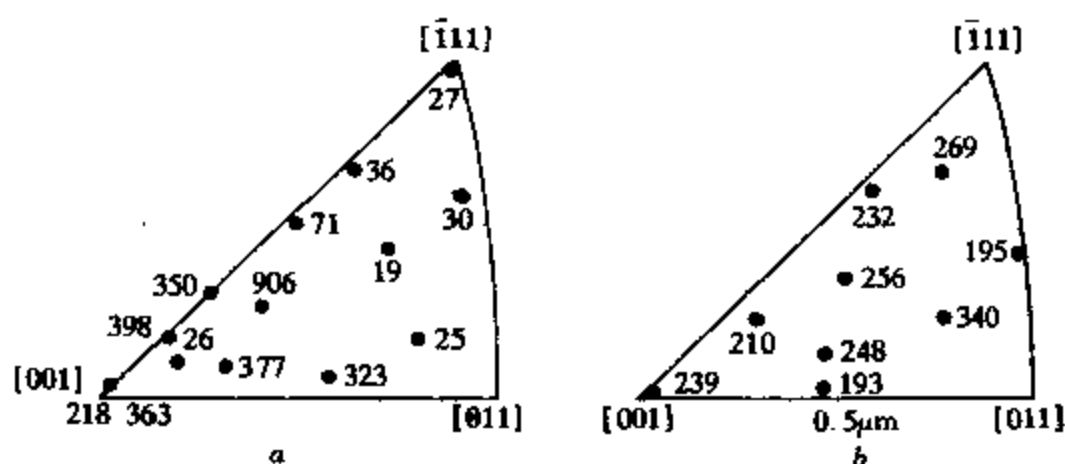


图 8-20 PWA1480 单晶合金的持久寿命与其取向的关系  
a -760°C, 758MPa; b -980°C, 200MPa

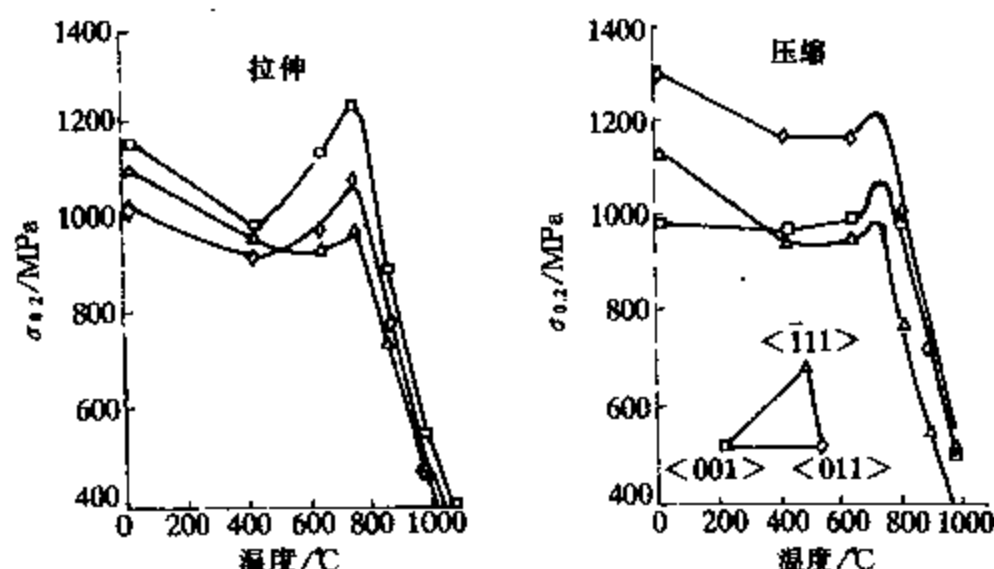


图 8-21 PWA1480 单晶合金的拉伸和压缩屈服强度  
与晶体取向的关系

### 8.3 细晶铸造

熔模精密铸造的高温合金叶片铸件, 由于铸型焙烧温度高达 1000°C 左右, 通常浇注后的合金晶粒比较粗大, 粗大的晶粒固然有较高的耐热强度, 但抗疲劳性能降低。实际使用表明, 大多数叶片损坏是由热疲劳造成的, 为此需要提高其抗疲劳的能力。晶粒大小及形状与高温合金叶片抗疲劳能力的关系见表 8-17。

表 8-17 晶粒大小及形状与高温合金(GE4)涡轮叶片抗疲劳能力的关系

晶粒形状	晶粒平均直径/mm		热疲劳循环(2min) 室温到高温 /℃	开始发生 裂纹时的 循环次数	裂纹发展到 深度为 0.5mm 时 的次数
	外部	内部			
等轴晶	0.60	2.10	920	63	100
	0.37	1.14		174	286
	0.13	0.59		379	475
	0.12	0.88		700	
等轴晶	0.11	0.46	1020	124	
柱状晶	0.18	1.71		43	
等轴晶	0.11	0.47	1070	31	<41
混合晶	0.21	1.08		13	<19

如表所示,在各种试验条件下,细晶粒比粗晶粒组织的抗疲劳能力强,经受更多的疲劳循环次数后才开始出现裂纹。此外柱状晶或混合晶(等轴晶及柱状晶)的叶片,抗疲劳能力更差,这是由于裂纹首先在叶片边缘与叶片主应力垂直方向的柱状晶边界处发生,并沿着晶界向叶片内部扩展,而不像细小的等轴晶组织,晶界曲折,能有效地阻碍裂纹的扩展。

叶片和盘整体铸造的整铸涡轮,中心轮毂部分处于低温高应力工作状态下,疲劳断裂是主要破坏模式要求获得细晶粒组织,叶片部分处于高温低应力工作状态下要求有更高的抗蠕变变形能力的粗大柱状晶组织。以往,采用传统的精铸工艺不可能获得中心轮毂细晶组织的整铸涡轮,80年代以来国内外采用细晶铸造工艺铸出了过去传统精铸工艺所不能获得的这种理想组织的整铸涡轮,如图 8-22 所示。

获得细晶粒铸件的方法有:快速冷凝法、振动法、搅拌法和表面孕育法。快速冷凝、振动和搅拌等三种方法是使整个铸件的外表和内部都获得细晶粒组织,主要应用于高温合金锭和整铸涡轮及细晶涡轮盘坯的铸造上。表面孕育法能获得表面细等轴晶粒而内部为粗晶粒的组织,以保证涡轮叶片或导向叶片兼有良好的抗疲劳和高温热强度性能,因此在叶片精铸件上得到广泛应用。

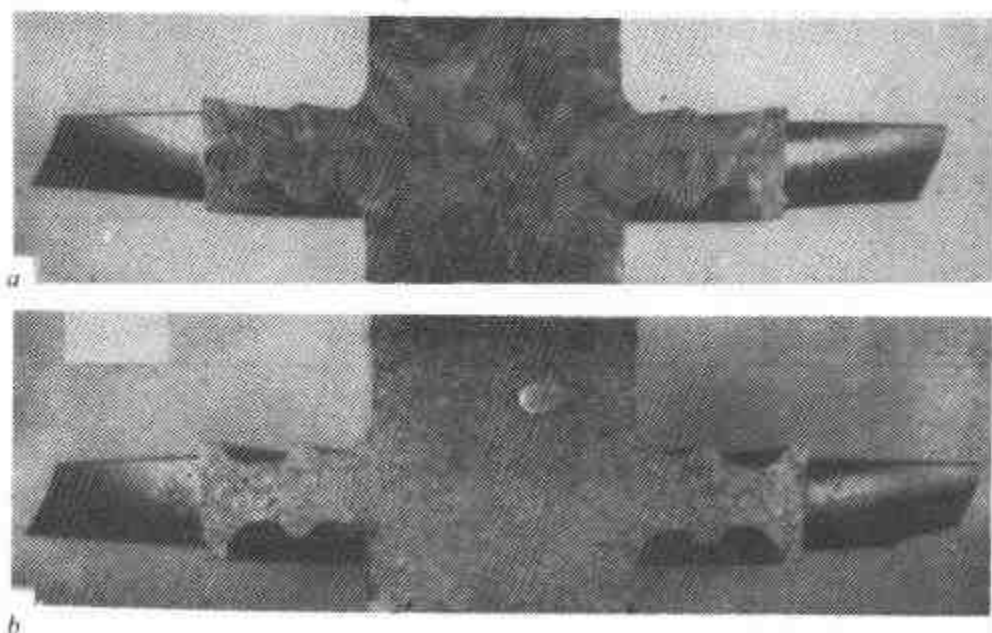


图 8-22 普通精铸和细晶铸造的整铸涡轮晶粒组织对比

*a*—普通精铸;*b*—细晶铸造

### 8.3.1 快速冷凝、振动和搅拌法

快速冷凝法是靠浇注温度和铸型的热性质,使铸型内的金属熔体过冷并均匀生核。冷却速度  $R$  提高或凝固界面前沿的温度梯度  $G$  减小,则  $G/R$  值随之减小,凝固后的等轴晶粒愈细。只要是不太厚大的铸件,采用快速冷凝法都能获得细晶组织。K18 等铸造镍基高温合金的实验表明:采用传统的精铸工艺下浇注温度为  $p + 85^{\circ}\text{C} \sim p + 200^{\circ}\text{C}$  ( $p$  为合金熔化温度),细晶铸造下浇注温度则选用  $p + 22^{\circ}\text{C} \sim p + 28^{\circ}\text{C}$ ,否则过低温度下浇注叶缘薄部  $0.25\text{mm}$  以下处浇不足,而浇温高于  $p + 35^{\circ}\text{C}$ ,又会出现大等轴晶或柱状晶粒。控制浇温同时还必须尽可能降低合金的熔化过热温度,模温控制在  $1000 \sim 1100^{\circ}\text{C}$  为宜。

振动法是在铸件凝固过程中引入振动,使凝固着的树枝晶断裂,并成为新的结晶核心而获得细化,振动包括低频、声频和超声的振动,都能在不同程度上使铸件细化。

搅拌法与振动法原理相同,采用电磁的或机械的搅拌作用,使正在凝固中的树枝晶被未凝固的液体金属流动而断裂破碎,促使晶粒有效细化。

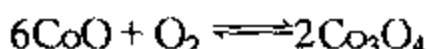
细晶铸造与传统精铸铸件晶粒度对比如表 8-18 所示。

表 8-18 细晶铸造与传统精铸铸件晶粒度对比

铸造工艺	晶粒直径/mm	晶粒数目/mm <sup>3</sup>
传统精铸	约 6	1
机械搅拌	约 0.5	7
快速冷凝	约 0.18	170

### 8.3.2 表面孕育法

为了使铸件表面晶粒细化,目前采用的方法是将孕育剂(或称细化剂)加入到型壳面层浆料,使所制成的型壳面层中包含孕育剂,高温的合金液浇入型壳,即与型壳表面接触并与之发生作用。镍基高温合金普遍使用的孕育剂是钴的氧化物,即氧化亚钴( $\text{CoO}$ )或四氧化三钴( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ),或为二者的混合物,另一种钴的氧化物  $\text{Co}_2\text{O}_3$  很少使用。 $\text{CoO}$  是立方晶型,根据制取方法不同,其粉末颜色由灰绿色到暗灰色,密度  $6.45\text{g/cm}^3$ ,在空气中加热时,约  $400^\circ\text{C}$  左右就开始氧化生成  $\text{Co}_2\text{O}_4$ 。 $\text{Co}_3\text{O}_4$  也是立方晶型,粉末态,呈乌黑色,密度  $6.07\text{g/cm}^3$ ,当温度升高到  $900\sim 950^\circ\text{C}$  时,又能分解析出氧并转变成  $\text{CoO}$ :



在还原气氛条件下, $\text{CoO}$  在  $120\sim 200^\circ\text{C}$  就能被还原为金属钴。

面层料中氧化钴孕育剂的含量对叶片铸件晶粒细化的作用示于图 8-23。如图所示,细化效果随着氧化钴含量增加而加强,含量为 15% 时,效果显著,达到 20% 时效果最佳,再继续增加氧化钴含量,效果不大。当然,细化效果还取决于制壳及熔铸工艺,只要配合适当,氧化钴的用量能适当降低。

除氧化钴之外,铝酸钴、硅酸钴、铬酸钴、钛酸钴等,也可以作孕育剂使用,视合金种类及成分不同而取之。

氧化钴孕育细化作用的原理一般认为:在真空( $0.13\text{Pa}$ ),高温



(1100~1400℃)及浇注的高温合金熔体中的活性元素铬、铝、钛等作用下,处于型壳面层中的氧化钴或钴的复合氧化物被部分还原成金属钴粒子,这种初生态的钴粒子进入正在凝固的铸件表面层,它与母液镍基合金具有相同的面心立方晶格结构和相近的点阵常数,而作为合金的外来晶核,使铸件表层得以细化。

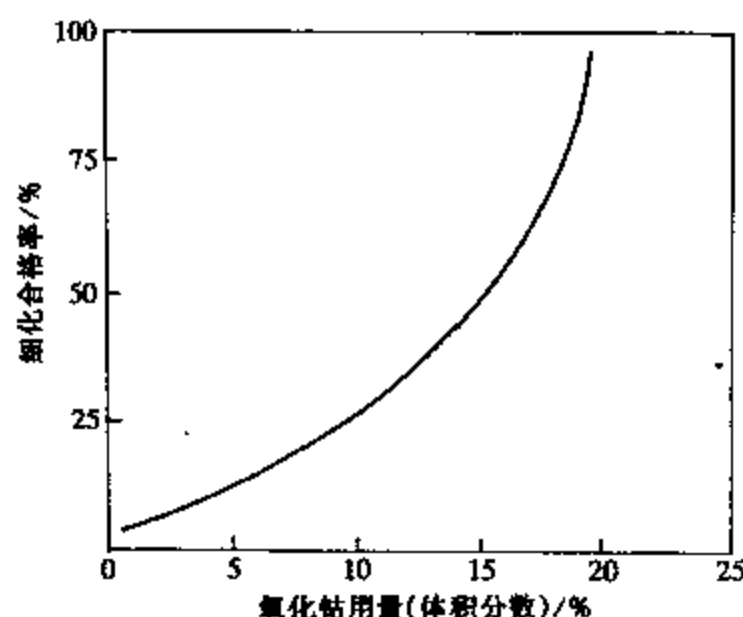


图 8-23 晶粒细化效果与氧化钴用量关系

现将表面孕育法的铸造工艺简述如下。

(1)制壳 将氧化钴粉料(粒度为  $2\sim 3\mu\text{m}$ )与刚玉粉(M20)按 1:4 配比混合均匀,1300℃下预焙烧 2h,冷却后球磨 4~5h 并过筛 100、140 或 200 号筛,即成所需的面层细化料,将此细化料与水解液按 60%与 40%的质量比例配制成面层涂料制壳。浸涂制壳工艺按一般蜡模精铸工序进行,即浸涂—挂砂—风干和氨干,以后继续用普通浆料涂挂制壳,制好的型壳经脱蜡、焙烧后,即可装入真空感应炉内等待浇注。

氧化钴和刚玉混合粉( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )在高温焙烧时结构不稳定,有固相反应而生成钴的铝酸盐即铝酸钴( $m\text{CoO}\cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$ ),型壳焙烧时这种固相反应将导致面层剥落,影响铸件的表面质量。为此,添加氧化钴的刚玉粉细化料应经 1300℃预焙烧,使上述固相反应在制壳前完成。为了增强晶粒细化效果,焙烧后的细化料需经球磨,使细化料粉末细小。

预焙烧后的面层粉料实际上是由刚玉和铝酸钴所组成,铝酸钴是一种尖晶石型的蓝色结晶物质,随其组成中  $m/n$  比值增加,颜色由浅变深, $m/n = 1$  时为深蓝色。常用的细化料中  $\text{CoO}$  含量为 20%,该比值约为 0.3,呈天蓝色。

显而易见,采用刚玉粉加 5% ~ 10% 铝酸钴直接配制成面层浆料,配合以合适的制壳和熔铸工艺,同样能获得良好的细化效果。

用硅酸乙酯水解液作粘结剂制壳时,有时会在型壳内表面形成一层  $\text{SiO}_2$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  组成的“白膜”或“白霜”,使浇注的合金液与孕育剂分隔,减少了相互接触的机会,细化效果变坏。“白膜”是由于面层涂料中存在不完全水解物造成的。当型壳进行强化处理时,浸润的硅酸乙酯强化液就渗透到型壳面层与蜡模之间,并附着在型壳的内表面上,也会形成“白膜”。调整水解液配制和制壳工艺,能够防止或减轻“白膜”。

用硅溶胶作型壳粘结剂,所用的细化料与稀释的硅溶胶质量比例为 3:1 或更大,这样由于浆料粘度很大,涂制的面层厚度可达 0.8 ~ 1.0mm,因而能大大减轻型壳内表面“白膜”的形成,得到比硅酸乙酯水解液更强的细化效果。

(2)熔铸工艺 在非真空下浇注高温合金或合金钢时,为了获得细化晶粒的效果,可在浇注前向 800 ~ 1000℃ 型壳的型腔中注入少许三氯乙烯或庚烷等溶剂,形成还原性气氛,使型壳面层中的氧化钴孕育剂还原生成金属微粒钴、发挥细化作用。

与传统熔模精铸工艺一样,随着浇注温度升高,表面孕育法的晶粒尺寸也随之增大,只是由于孕育剂有抑制晶粒粗化的作用,因而允许浇注温度稍高些,浇注温度范围更宽些,有利铸件质量的改进。浇注温度愈低,所得晶粒愈细小,但可能导致冷隔、疏松等其他缺陷。

型壳温度提高可以破坏型壳表面的胶膜,使合金液与面层的孕育剂直接接触,并且由于它们接触时的温度更高些,容易发生反应,而有利于铸件表面晶粒的细化,这是表面细化型壳采用较高型

壳焙烧温度的原因。

### 8.3.3 细晶铸造合金性能

细晶铸造的高温合金性能高于传统精密铸造合金性能,甚至于某些性能接近变形合金的性能。现以 IN718 铁镍基高温合金为例,拉伸、持久、低周疲劳和高周疲劳性能对比如下。IN718 合金采用 Microcast - X 细晶精密铸造专利工艺,即快速冷凝法浇铸合金液同时搅拌获得细晶,晶粒度达到 ASTM3 ~ 4 级(0.07 ~ 0.11mm),合金细晶铸造后经 1120℃/103MPa/3h 热等静压和标准热处理。

(1)室温强度 室温拉伸性能对比如表 8-19 所示,细晶铸造的 IN718 合金拉伸强度和屈服强度显著高于普通精铸合金,达到变形 IN718 的 90%。

表 8-19 细晶铸造、普通精铸 + 热等静压和变形合金 IN718 的室温拉伸性能对比

IN718	$\sigma_b$ /MPa	与变形 合金对比 /%	$\sigma_{0.2}$ /MPa	与变形 合金对比 /%	$\delta$ /%	与变形 合金对比 /%	$\phi$ /%	与变形 合金对比 /%
变形合金	1317 (191.1)	100	1056 (153.2)	100	31.8	100	48.1	100
细晶铸造	1146 (166.3)	87	942 (136.7)	89	15.1	47	23.1	48
普通精铸 + 1120℃ (2050°F)HIP	970 (140.7)	74	831 (120.5)	79	16.3	51	28.9	60
普通精铸 + 1163℃ (2125°F)HIP	1017 (147.5)	77	891 (129.3)	84	16.7	53	31.2	65

(2)高温拉伸性能 细晶铸造、普通精铸 + 热等静压和变形合金 IN718 不同温度的拉伸性能示于图 8-24。如图所示,在该合金使用温度范围内,除面缩率以外,其他拉伸性能( $\sigma_b$ 、 $\sigma_{0.2}$  和  $\delta\%$ )都是细晶铸造显著好于普通精铸 + 热等静压 IN718 合金。

(3)持久性能 细晶铸造、普通精铸 + 热等静压和变形合金 IN718 持久性能对比如图 8-25 所示。

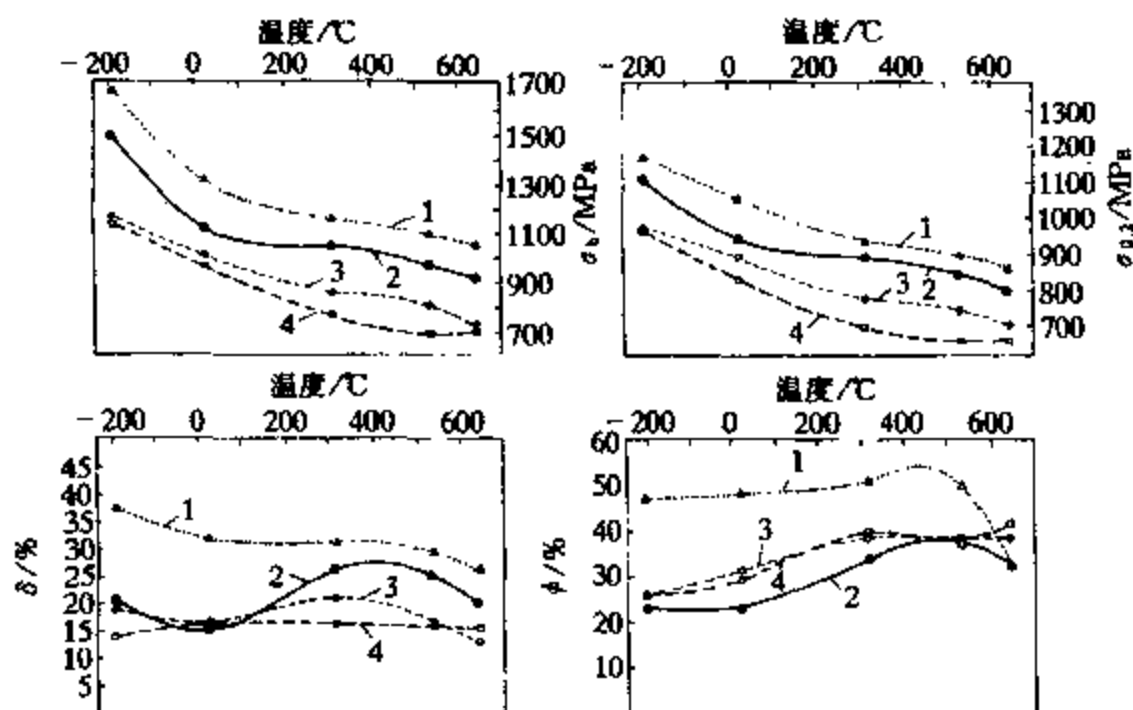


图 8-24 细晶铸造、普通精铸 + 热等静压和变形合金

IN718 不同温度的拉伸性能

1—变形合金 AMS5662; 2—细晶铸造 - X; 3—普通精铸 + 2125°F 热等静压;  
4—普通精铸 + 2050°F 热等静压

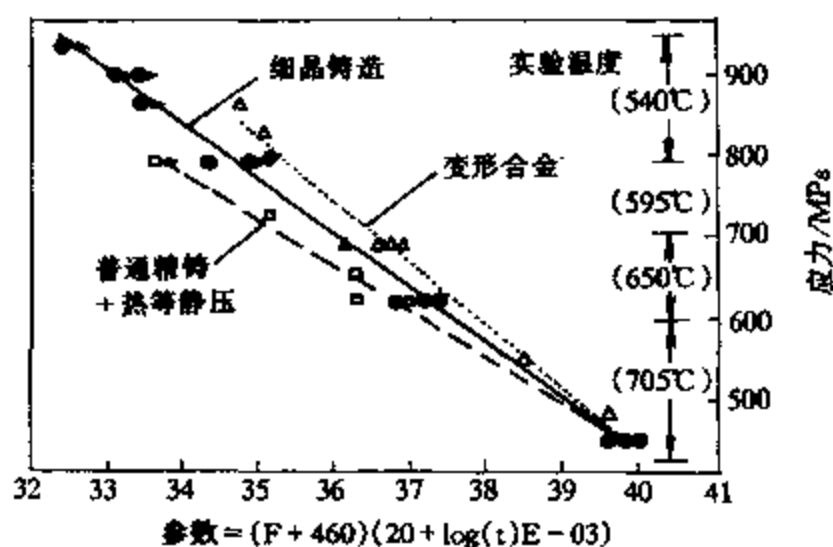


图 8-25 细晶铸造、普通精铸 + 热等静压和  
变形合金 IN718 持久性能对比

如图所示, 细晶铸造 IN718 合金持久性能比普通精铸的提高约 28°C, 比变形合金略低约 14°C。

(4) 低周疲劳性能 细晶铸造、普通精铸 + 热等静压和变形合

金 IN718 的低周疲劳性能对比如图 8-26 所示。图 8-26 表明细晶铸造合金低周疲劳性能几乎与变形合金相同,而高出普通精铸合金疲劳寿命一倍以上。

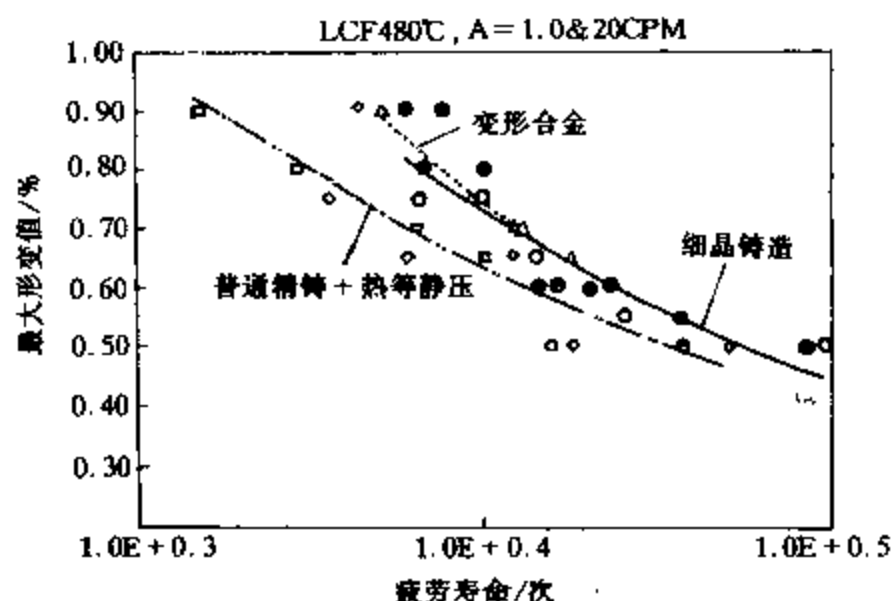


图 8-26 细晶铸造、普通精铸+热等静压和变形合金  
IN718 低周疲劳性能对比

(5)高周疲劳性能 上述三类不同工艺获得的 IN718 合金高周疲劳性能示于图 8-27, 如图所示, 细晶铸造 IN718 合金高周疲

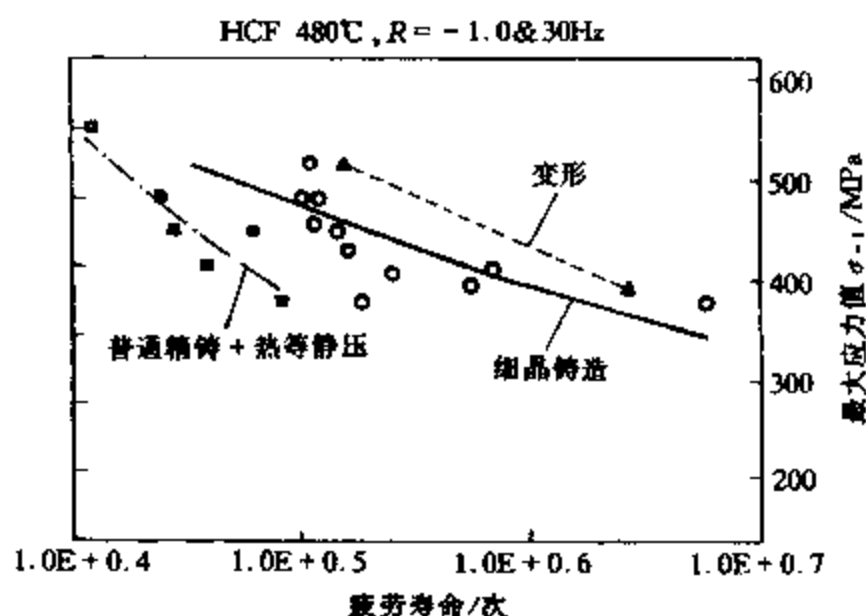


图 8-27 细晶铸造、普通精铸+热等静压和变形合金  
IN718 高周疲劳性能

寿命为普通精铸 + 热等静压合金的 5 ~ 14 倍。

## 8.4 喷涂铸造

目前世界上大量生产的板、管、带、棒等各种型材在冶金厂都是采用钢锭通过轧制、挤压、锻造等工艺而成型成材的。但其生产工艺复杂、工序多、成本高、能耗及原材料损失大,金属熔体直接形成成材,是多年来冶金和铸造工作者为之奋斗的重大目标,喷涂铸造就是这种直接成型成材的铸造新工艺。

喷涂铸造成形原理如下:在惰性气体  $N_2$  或  $Ar$  保护下,金属或合金熔体在气体压力下经喷嘴雾化喷出,雾化熔滴或固体粒子喷射到底垫上形成基层,以后的雾化熔滴或固体粒子一层一层喷射在基层上连续凝固增厚,直至达到所要求的形状尺寸。图 8-28 是喷涂铸造原理图示。

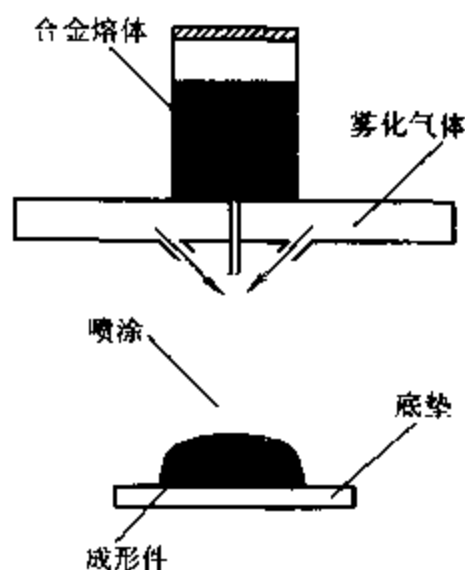


图 8-28 喷涂铸造原理简图

喷涂铸造工艺的优点很突出:  
(1)由熔体直接一步形成成材,节能、省时、降低原材料的消耗。以管件为例与传统的锻轧或粉末冶金工艺相比如图 8-29 所示,工序可减少 4 ~ 9 道;  
(2)操作简单方便,本工艺设备可同时完成板、管、带和锭坯的生产,只需对底垫的形状和运动方式略作变更即可;  
(3)应用的金属合金材料范围宽广,铝、铜、钢铁、高温合金等特别是两种或两种以上的金属合金复合及金属基复合材料都可适用;  
(4)喷涂铸造是一种快速凝固过程,获得的铸件成分均匀、无偏析、细晶粒组织。

雾化和喷涂是喷涂铸造的工艺关键所在,现叙述如下。

### 8.4.1 雾化

在流向雾化器之前,需将金属或合金材料熔化,不含活性元素

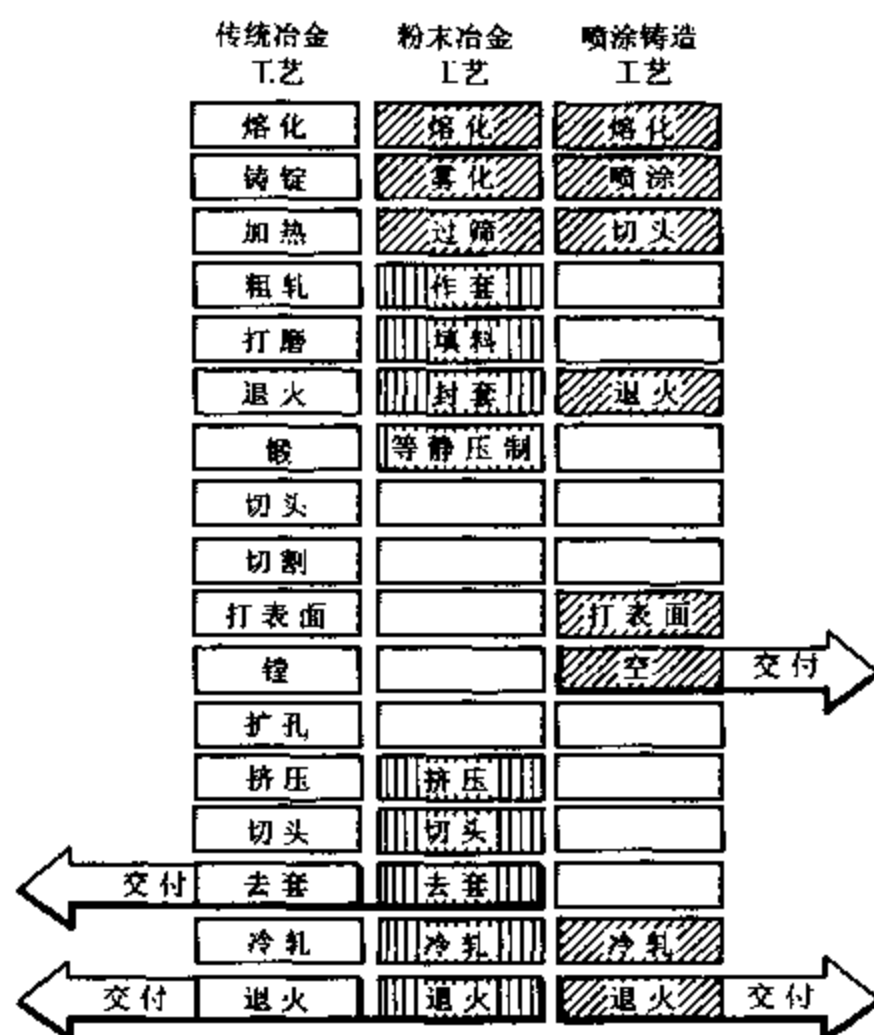


图 8-29 高温合金管件生产工艺过程比较

的合金如 Stellite 等可用倾转炉非真空下熔化,然后顶注浇入坐在雾化器上部的坩埚容器内,含有活性元素较多的高温合金,采用真空感应熔炼,并以底注为宜,液体金属直接从炉底注入坩埚容器。为获得高质量的液体金属,要防止液体金属过热过大和停留时间过长,根据工艺过程和成型件种类不同,一般液体金属供给速率为  $1 \sim 10\text{t/h}$ 。

液体金属流过雾化喷嘴在惰性气体的压力作用下被离散分裂成液滴,液滴颗粒有小有大服从正态分布规律,根据雾化喷嘴的几何形状、气体压力及金属液体与气体的相对速度相对质量比等因素,决定液滴颗粒平均尺寸,通常为  $0.1 \sim 0.2\text{mm}$ ,液滴从雾化喷嘴中喷出,在飞行过程中形成颗粒,同时被气流加速并冷却,释放热量,以达到最佳的喷涂条件,即喷射到底垫上的金属颗粒仍含有

部分液体,温度则处于固液相线之间。

雾化喷嘴的设计通常有两类:开型和闭型,如图 8-30 *a* 和图 8-30 *b* 所示。闭型喷嘴用于铝等低熔点金属,其缺点是金属液体输送过程中有凝固堵塞的危险,开型喷嘴适用于高温合金等熔点较高的金属,液体金属在重力作用下下降进入雾化喷嘴,液体金属与雾化喷嘴不直接接触,从而保持所需气体温度,为了保持金属液流在恒压下下降,避免液流下降时液流减速引起的不稳定态,应在坩埚容器内施以气体,调节其压力控制金属流速,保持金属液体的稳定流动。

雾化喷嘴喷射出的金属熔体呈锥状分布,锥中心的质量流大,喷涂制件中心区域厚于边缘,对于宽大喷涂制件应采用双喷嘴或多喷嘴以克服单喷嘴的不足。

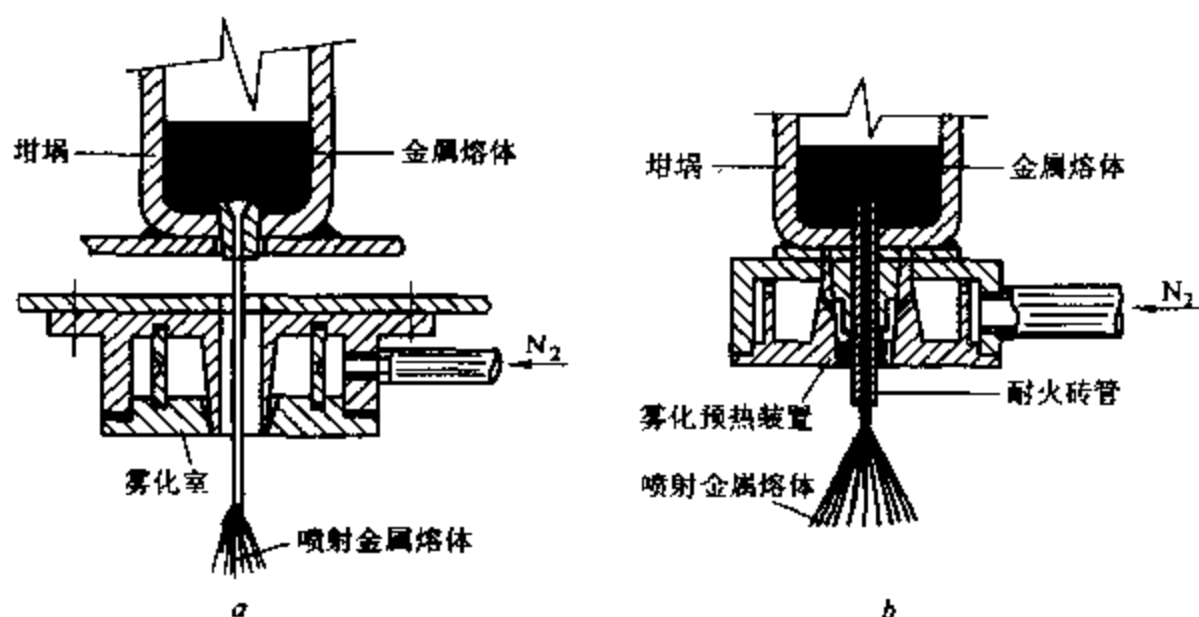


图 8-30 两种喷涂雾化喷嘴简图

*a*—开型喷嘴;*b*—闭型喷嘴

雾化喷嘴控制整个液体金属喷锥体的形状,根据最终制品形状来选择合适的喷嘴,此外喷嘴的功能还有:分配给颗粒以足够的动能,保证制件致密成形;向颗粒提供保护气氛;阻止颗粒在飞行和喷涂凝固过程中氧化。

供给雾化喷嘴的气体的压力和流动状态应予以仔细控制,图



8-31 是喷涂铸造用气体分配和控制系统简图。在低温贮存缸内贮存液氮或液氩,经气化室,液氩或液氮转化成气体状态,在氧气表等气体控制系统下,调节控制喷嘴的气体流量。

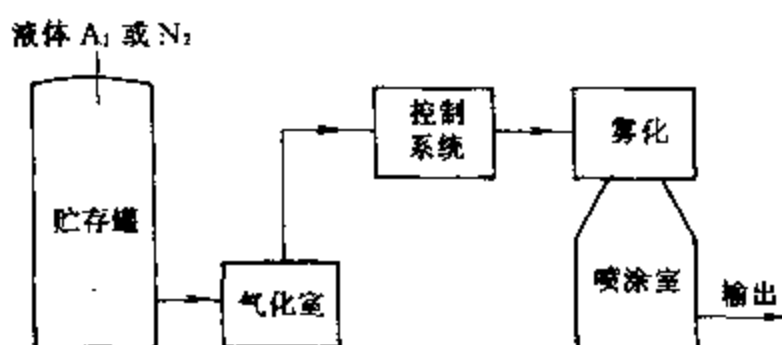


图 8-31 气体分配和控制系统

### 8.4.2 喷涂凝固

在喷涂过程中,大小、速度、温度和凝固经历阶段不同的各个颗粒、连续地到达底垫表面或已经到达凝固的颗粒表面上,根据喷涂凝固条件的变化,或是所有颗粒都已凝固成粉末,或是由于过热度高,在底垫上形成自由流动的熔化合金层。正确的喷涂铸造应是介乎此二者之间的半凝固状,即部分到达的颗粒尚未凝固,以便在底垫上形成一薄层熔化合金层,部分的颗粒则已凝固成粉末状,此种喷涂凝固又可分为颗粒状和非颗粒状喷涂两种。颗粒状喷涂时,颗粒喷涂到达的表面已经凝固,大部分乃至全部颗粒喷涂凝固后仍保留其颗粒特性,喷涂制件由各种大小、形状和组织特征不同的颗粒组成多孔集合体,其中的大颗粒,在雾化喷涂中最热区域,凝固后具有典型的铸态柱状晶组织。细颗粒,在喷涂凝固较冷区域,颗粒状不变形并具有典型的胞状枝晶组织,类似于粉末冶金制件。这种不均匀的喷涂组织特性保留在喷涂制件上,且在随后的加工过程中也难以消除。非颗粒状喷涂时,颗粒到达的表面还未完全凝固,在半液半凝固层中颗粒失去它的特征,形成均匀致密的细等轴晶粒的喷涂制件,与原喷涂的颗粒大小无关。

喷涂凝固组织还受屏蔽气氛氧化程度及颗粒到达底垫的冲击

程度的影响,屏蔽气氛不完善,造成喷涂层面氧化,使到达的颗粒与原有层的湿润条件恶化、层间不能完全充填,凝固后层与层间形成显微疏松区。

底垫表面对喷涂凝固首层的性能和组织有影响,底垫表面光滑,将导致凝固制件表面呈桔皮皱纹,伴有细小的横向裂纹,在随后轧制时形成大量龟裂。底垫表面太粗糙,将使底垫与凝固制件难以分离,合适的底垫表面粗糙程度应足以使喷涂到达的颗粒停留在原位而不能自由移动,但又不能造成与底垫的粘结,经喷丸处理的钢板可用作底垫,温度以  $100^{\circ}\text{C}$  左右为宜。

底垫形状及其运动方式不同,可获得不同种类的喷涂制件,如图 8-32 所示。管状底垫作旋转运动并与喷吹方向作垂直移动,则为管状喷涂制件,瑞士 Sandvik 钢铁公司采用感应加热坩埚熔化量  $1\sim 7\text{t}$ ,置于雾化室,雾化速率  $80\sim 100\text{kg}/\text{min}$ ,通过液面氩气控制金属流速,以氮气作为雾化气,金属回收率  $80\%\sim 95\%$ ,管件致密度接近于  $100\%$ ,力学性能不低于相应的压力加工管件。圆盘状底垫旋转体,沿喷涂方向一致相对移动,

保持凝固层面与雾化喷嘴距离不变,即可获得盘状喷涂制件。盘件的直径大小可通过底垫圆盘的直径大小及其与喷嘴距离来调节。板带喷涂制件可由平板底垫横向移动或桶形底垫旋转而成,目前已制得厚  $5\sim 10\text{mm}$ 、宽  $1\text{m}$ 、长  $2\text{m}$  的带材。平板状底垫与桶

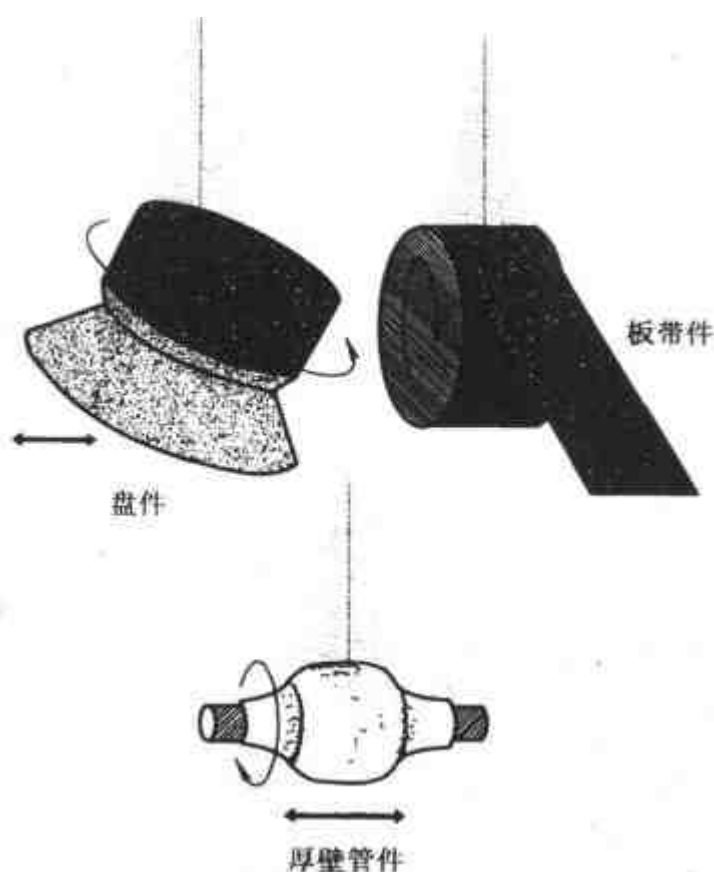


图 8-32 喷涂制件与底垫形状及运动方式的关系

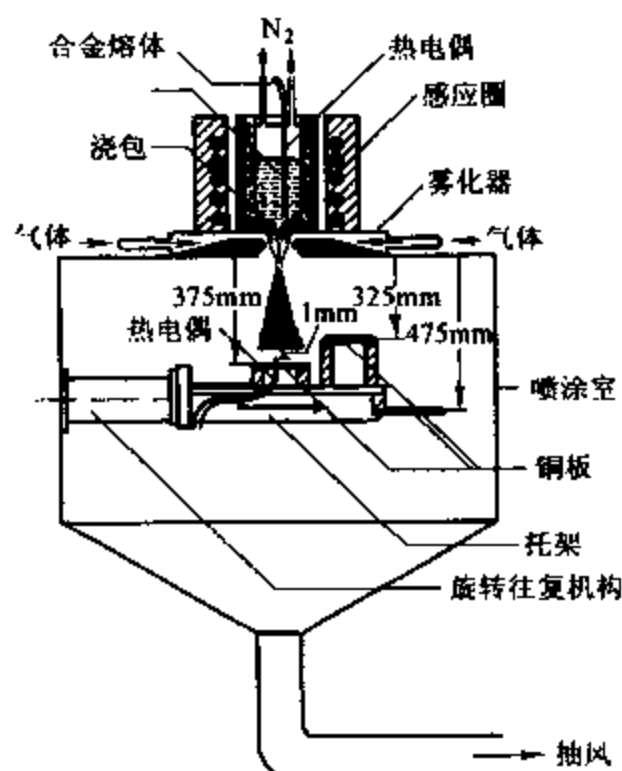


图 8-33 平板状底垫的喷涂铸造

状底垫的喷涂铸造过程如图 8-33 和图 8-34 所示。

喷涂铸造的临界条件简述如下：喷涂铸造是一种随机过程，喷涂颗粒与其位置和时间有关，即颗粒速率的函数。在稳态喷涂铸造过程中，颗粒与时间无关，只是喷涂锥体内的位置的函数，对于致密等轴晶粒的无疏松层状边界的喷涂临界条件下，要求喷涂层在后续颗粒未到达前呈非凝固状态，即：

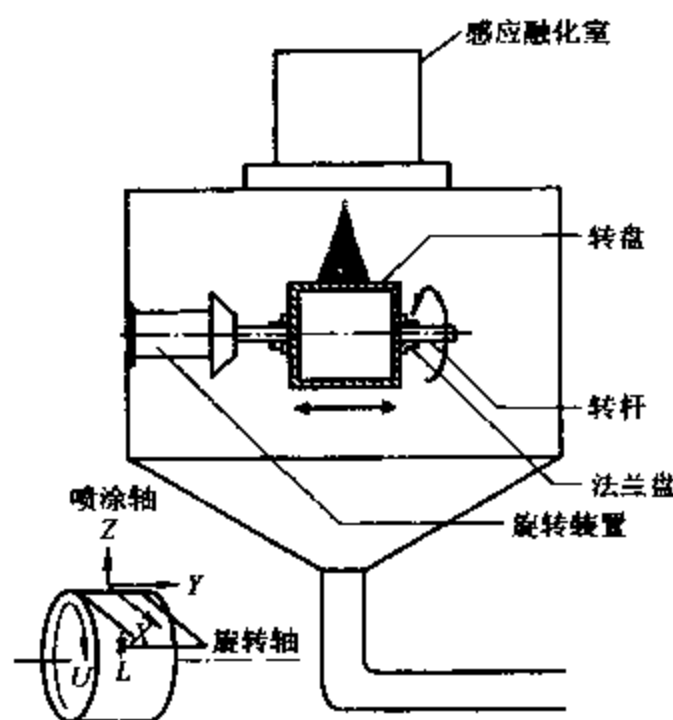


图 8-34 桶形底垫的喷涂铸造

$$u = rs/4\alpha^2\rho v \quad (8-7)$$

式中  $u$ ——临界速率；

- $r$ ——颗粒平均半径；
- $s$ ——液体密度；
- $\alpha$ ——喷涂层半径与颗粒半径  $r$  之比,  $\alpha > 1$ ；
- $\rho$ ——喷涂材料密度；
- $v$ ——喷涂颗粒平均速率,  $\rho v$  乘积是到达喷涂层表面的金属速率。

在临界速率下, 金属颗粒到达喷涂层表面刚好开始凝固所需时间, 应等于热量从已喷涂凝固面上导出所需时间, 因此临界条件可写作:

$$\frac{q}{\rho v} < 4[(T - T_1)h + H] \quad (8-8)$$

- 式中  $T$  —— 金属液体颗粒到达喷涂层面的温度；  
 $T_1$  —— 固相线温度；  
 $q$  —— 单位面积喷涂层的热转移速率；  
 $h$  —— 金属热容；  
 $H$  —— 熔化潜热。

### 8.4.3 喷涂铸件性能

喷涂铸造制件为均匀细晶粒等轴晶组织, 晶粒直径  $6 \sim 50\mu\text{m}$ , 比粉末冶金制件晶粒粗, 而比传统冶金铸造晶粒细得多, 因而兼有良好的室温拉伸强度和高温持久性能。经高温退火和标准时效处理后几种高温合金的喷涂铸件中温拉伸性能如表 8-20 所示, 喷涂铸造和普通铸造的 René80 的室温拉伸强度  $\sigma_b$  和屈服强度  $\sigma_{0.2}$  (采用  $\text{N}_2$  和  $\text{Ar}$  气雾化) 对比如图 8-35 所示, 在  $800^\circ\text{C}$  以前, 喷涂铸造材料的  $\sigma_b$  和  $\sigma_{0.2}$  高于普通铸造材料约  $10\% \sim 20\%$ , 这显然是由于前者细晶粒组织的缘故。

由于氩气雾化环境下, 喷涂铸件的含氧和氮量较低, 虽高于真空铸造合金, 但明显低于粉末冶金和等离子喷涂材料的气体含量, 因此高温合金一般都采用氩气雾化。不同成形工艺制件及不同雾化气体下的喷涂铸件气体含量( $\text{O}_2$  与  $\text{N}_2$ ) 对比情况列于表 8-21 和

表 8-22。

表 8-20 几种喷涂铸造高温合金的中温拉伸性能

合 金	René80	AF115	MERL76	Astroloy 650C
$\sigma_{0.2}$ /MPa	1040	1080	1007	903
$\sigma_b$ /MPa	1471	1464	1327	1347
伸长率/%	12	15	21	27
760C				
$\sigma_{0.2}$ /MPa	1008	1049	1007	887
$\sigma_b$ /MPa	1152	1242	1102	1040
伸长率/%	26	30	30	30

表 8-21 等离子喷涂、粉末热等静压及喷涂铸造 René80  
合金气体 ( $O_2$ ,  $N_2$ ) 含量对比

材 料	$O_2$	$N_2$
原材料	$(19 \sim 17) \times 10^{-6}$	$(12 \sim 14) \times 10^{-6}$
Ar 气雾化喷涂铸造	$(40 \sim 44) \times 10^{-6}$	$(18 \sim 13) \times 10^{-6}$
$N_2$ 气雾化喷涂铸造	$(99 \sim 102) \times 10^{-6}$	$(185 \sim 146) \times 10^{-6}$
等离子喷涂	458	96
粉末热等静压 (-400 目)	$264 \times 10^{-6}$	$20 \times 10^{-6}$

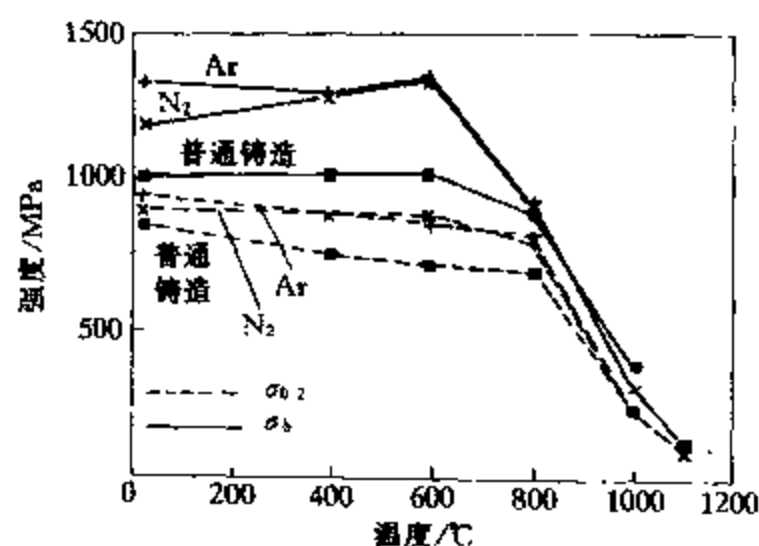


图 8-35 喷涂铸造与普通精密铸造 René80  
合金拉伸性能对比

表 8-22 Ar 与 N<sub>2</sub> 雾化喷涂制件的 O<sub>2</sub> 和 N<sub>2</sub> 量

材 料	IN718		René80	
	N	O	N	O
真空熔炼	$70 \times 10^{-6}$	$4 \times 10^{-6}$	$9 \times 10^{-6}$	$2 \times 10^{-6}$
N <sub>2</sub> 雾化喷涂铸造	$330 \times 10^{-6}$	$22 \times 10^{-6}$	$165 \times 10^{-6}$	$7 \times 10^{-6}$
Ar 雾化喷涂铸造	$90 \times 10^{-6}$	$32 \times 10^{-6}$	$8 \times 10^{-6}$	$26 \times 10^{-6}$

喷涂制件的气体含量还与喷涂颗粒大小有关,随着颗粒增大,比表面积减小,气体含量下降, René80 中 O<sub>2</sub> 含量与其雾化颗粒直径的关系示于图 8-36。

由于氧含量高,真空等离子喷涂或粉末热等静压成形制件有明显的中温低塑性区,在 800~1000℃ 之间,这两种成形的 René80 材料的伸长率下降到 4% 以下,但喷涂成形的 René80 材料即使在 800~1000℃ 之间,拉伸伸长率仍大于 13%,如图 8-37 所示。

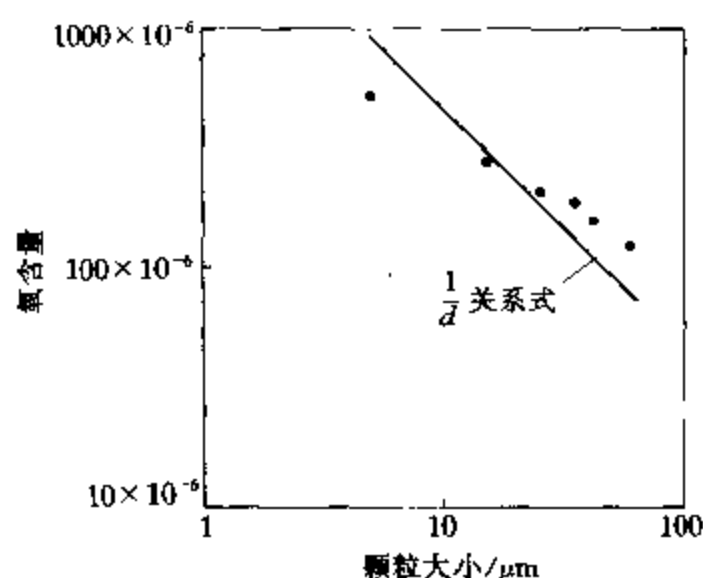


图 8-36 René80 合金雾化颗粒含氧量与其直径的关系

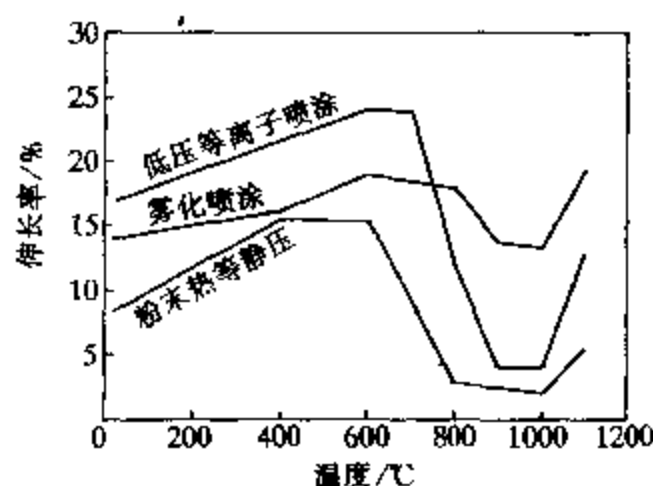


图 8-37 等离子喷涂、粉末热等静压和喷涂铸造 René80 合金的伸长率与温度的关系

## 参 考 文 献

- 1 熔模精密铸造编写组编. 熔模精密铸造. 北京:国防工业出版社出版, 1981
- 2 栗祐主编. 无余量熔模精密铸造. 北京:国防工业出版社出版, 1984
- 3 高温合金手册编写组编. 高温合金手册. 1982
- 4 铸造高温合金论文集编委会编. 铸造高温合金论文集 1993. 北京:中国科学技术出版社, 1993
- 5 傅恒志主编. 铸钢和铸造高温合金及其熔炼. 西安:西北工业大学出版社, 1985: 170
- 6 VerSnyder F L, Shank M E. Mater. Sci. and Eng., 1970;6(4):213
- 7 Meyer - Olbersleben F, *et al* . Superalloys 1992. Edited by S. D. Antolovich *et al* ., TMS, 1992;785
- 8 Shah D, M, Duhl D, N, Superalloys 1984. Edited by Maurice Gell *et al* ., AIME, 1984: 105
- 9 Fiedler H C *et al* . J., of Metals, 1987;39(8):28
- 10 Bricknell R, H. Metall. Trans., 1986;17A. April:583
- 11 Chang K M Fiedler H C. Superalloys 1988. Edited by S. Antolovich *et al* ., TMS, 1988;485
- 12 Bouse G, K, Behrendt M, R. Superalloy 718. Metallurgy and applications. edited by E. A. Loria. TMS, 1986;319

## 9 高温合金热加工

### 9.1 高温合金热加工基础

在高温合金的发展进程中,由于合金化程度不断提高,合金的加工塑性随高温强度的提高而降低。合金的组织结构变得愈加复杂,锻压加工工艺技术的发展不但要解决变形高温合金的最佳工艺参数选择问题,而且要解决高温合金在选定的工艺参数下,获得要求的组织和性能,以便满足不同零件使用的性能要求。根据不同高温合金的组织性能特点,采取特殊冶炼、热处理工艺获得要求的组织结构,使合金提高工艺塑性和降低变形抗力;控制热加工参数使合金加工后获得要求的组织结构,从而使合金获得优异的使用性能,这是确定热加工工艺的一项基本原则。

#### 9.1.1 变形高温合金的发展

变形高温合金应用于燃气涡轮发动机,主要是燃烧室、涡轮叶片、涡轮与压气机盘。

燃烧室材料目前仍在使用可成形性、可焊接性好的板材合金。在俄罗斯,除使用固溶强化板材 ЭИ602、ЭИ868 等外,目前已经采用 ЭИ99、ВЖ-105 等时效强化板材;在美国,仍大量使用 Hastelloy X 合金,发展了 H-188 和 Inconel617 合金,正在发展弥散强化 (ODS) 板材;在英国,目前较广泛使用 C263 时效板材;在我国,目前大量使用的仍主要是固溶铁基、镍基板材,如 GH1140、GH1015、GH1139、GH3044、GH3128 等合金,研制了 GH99、GH163、GH105 时效板材合金。

涡轮工作叶片材料,在俄罗斯至今仍广泛使用变形合金 ЭИ437Б、ЭИ617、ЭИ929、ЭИ220 合金;在英国仍采用 Nimonic80A、105、115、118 等合金;美国早期使用变形合金 Udimet500、



正文