

JG4246A 合金返回料夹杂物分析

郝志博^{1,2} 骆合力^{1,2} 李尚平^{1,2} 韩少丽^{1,2} 韩光炜^{1,2}

(1.钢铁研究总院高温材料研究所; 2.北京钢研高纳科技股份有限公司)

摘 要 分析了不同类别 JG4246A 返回料清洗处理前后表面夹杂物种类及分布。结果发现,返回料清洗前表面以与型壳反应后生成的 Al₂O₃ 夹杂物为主,面积分数为 24%~25%,同时存在少量 HfO₂、富 Ti 氧化物及富 Zr 和 Hf 的氧化物。返回料处理后,表面仍存在一定数量 Al₂O₃ 夹杂物,少量富 Hf、富 Zr 和 Si 夹杂。返回料 100% 清洗并熔化后浮渣较多,无法满足返回料再利用需求,需进一步提高返回料母合金洁净度。

关键词 铸造高温合金返回料; JG4246A; 清洗处理; 夹杂物

中图分类号 TG249.5; TG132.3

文献标志码 A

DOI:10.15980/j.tzzz.2022.08.027

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



Analysis of Inclusions in JG4246A Revert

Hao Zhibo^{1,2}, Luo Heli^{1,2}, Li Shangping^{1,2}, Han Shaoli^{1,2}, Han Guangwei^{1,2}

(1.High Temperture Materials Department, Central Iron and Steel Research Institute;

2.GAONA Aero Materral Co., Ltd.)

Abstract: The kinds and distributions of inclusions in the surface of different types of JG4246A revers before and after cleaning treatment were systematically analyzed. The results indicate that the Al₂O₃ inclusions forming after the reaction with the shell are mainly on the surface of the revert before cleaning treatment, accounting for about 24%~25% of the area fraction. At the same time, there are a small amount of HfO₂, Ti-rich inclusions and Zr- and Hf- rich inclusions, while there are still a certain amount of Al₂O₃ inclusions, a small amount of Hf-rich inclusions and Zr- and Si-rich inclusions on the surface of the revert after cleaning treatment. After 100% cleaning treatment reverts were melted, and the molten steel with a lot of scum could not meet the demand for reuse of the reverts. It is necessary to further improve the cleanliness of the revert master alloy.

Key Words: Cast Superalloy Revert, JG4246A, Cleaning Treatment, Inclusions

铸造高温合金制备过程中浇道、冒口以及废品最终形成了大量的返回料。由于坍塌和型壳面层骨料的剥蚀、型壳材料与钢水反应带来的污染,铸件表面的高温氧化与粘砂、冒口缩孔对气体和粉尘的表面吸附等,导致返回料中夹杂物和有害气体含量增高^[1],严重影响合金的韧性和疲劳寿命^[2~6]。不同体系铸造高温合金返回料表面夹杂种类和析出行为存在较大差异,同一合金不同类别返回料表面夹杂物也有一定区别。夹杂种类、析出行为、分布等直接影响其后续处理方法、处理过程以及处理难易程度等,进而返回料夹杂物分析成为其再利用过程中的关键环节。因此,系统分析返回料中的夹杂物非常必要。

JG4246A 是一种铸造 Ni₃Al 基高温合金,其 Al、

Ti、Hf 含量高达 10%^[7],属于高 Al、Ti 含量铸造高温合金,具有优异的高温强度和高温抗氧化性^[8,9]。由于该合金铸件均为复杂薄壁件,制备的难度非常大,出品率低,形成大量返回料,回收再利用需求十分迫切。作为高 Al、Ti 体系铸造高温合金代表,合金易形成致密氧化膜,返回料处理难度增加。本课题分析研究了 JG4246A 合金不同种类返回料清洗处理前后夹杂物特征,以期为了了解合金返回料洁净度状态以及后续处理,实现返回料的回收利用提供参考。

1 试验材料及方法

试验原材料为某企业提供的浇冒口、浇道、废调节片等返回料,其主要化学成分见表 1。

收稿日期:2022-06-07;修改稿收到日期:2022-06-29

基金项目:国家级-军品配套科研项目(JPPT-135-GH-11)

第一作者简介:郝志博,男,1987 年出生,博士,北京(100081),E-mail:386098874@qq.com

通信作者:骆合力,男,1964 年出生,教授级高工,北京(100081),E-mail:13801373343@163.com

引用格式:郝志博,骆合力,李尚平,等. JG4246A 合金返回料夹杂物分析[J]. 特种铸造及有色合金,2022,42(8):1 053-1 056.

HAO Z B, LUO H L, LI S P, et al. Analysis of inclusions in JG4246A revert[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2022, 42(8):1 053-1 056.

表 1 JG4246A 合金返回料的主要化学成分

Tab.1 Main chemical composition of JG4246A alloy %								
w/B								
C	Cr	Al	Ti	Hf	Mo	W	Y	Ni
0.1	7.8	8.2	1.0	0.5	4	2	0.01	余量

以废调节片和浇道为主的返回料需要抛丸清洗。具体工艺流程为:分拣-切割-抛丸;开放式浇冒口回炉料含夹杂元素和有害气体较多,同时存在开放式缩孔,不仅会聚集夹杂物,还会卷入有害气体,进一步形成夹杂。开放式缩孔不易清洗,因此需要通过碱煮实现深度去杂。其清洗流程为:分拣-切割-碱煮-烘干-抛丸。采用 JSM-6480LV 扫描电镜和 JSM7800F 扫描电镜、能谱仪等对清洗处理后返回料表面进行观察。采用 100%清洗处理后返回料在 25 kg 真空感应熔炼炉中熔炼,真空度小于 3 Pa,观察返回料合金液表面浮渣情况。

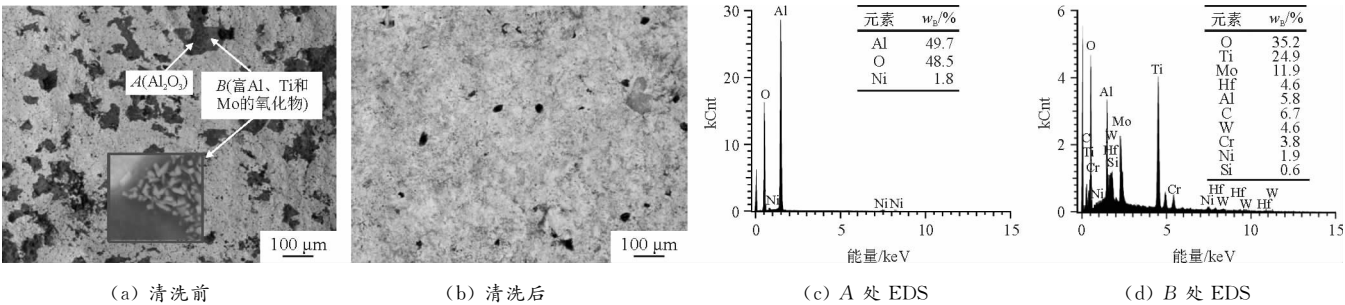


图 1 JG4246A 调节片表面清洗前后形貌及 EDS 分析

Fig.1 Surface morphologies of JG4246A regulating plate before and after cleaning treatment and EDS analysis

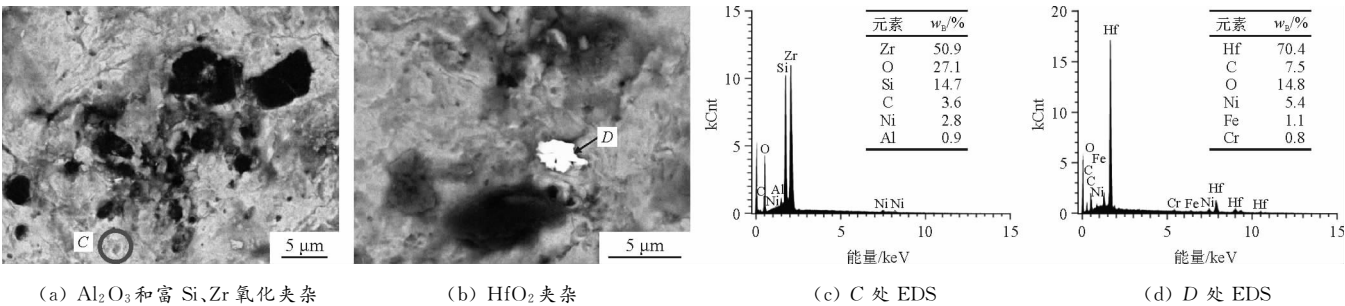


图 2 JG4246A 调节片表面清洗后细小夹杂形貌及 EDS 分析

Fig.2 Morphologies of fine inclusions on the surface of JG4246A regulating plate after cleaning treatment and EDS analysis

节片表面,见图 2b,能谱分析见图 2d。

图 3 为 JG4246A 合金浇道返回料清洗前后形貌。由图 3a 可以看出,浇道清洗前表面以富 Si 和 Zr 型壳材料为主,其能谱见图 3c,所占面积分数为 38.5%。在型壳材料间隙内存在数量相对较多黑色的 Al₂O₃夹杂,其所占面积分数为 24.2%,灰黑色富 Ti 和 Cr 的氧化物分布于型壳间隙内,其能谱见图 3d,其面积分数约为 12.1%,少量亮白色为富 Zr 和 Hf 的氧化物,能谱见图 3e,面积分数约占 6.8%。经清洗处理后,在低倍下(见图 3b),仅观察到团簇状黑色 Al₂O₃夹杂,呈随机分布,

2 试验结果与讨论

2.1 试验结果

图 1 为 JG4246A 调节片返回料清洗处理前后形貌。可以看出,大量黑色 Al₂O₃夹杂随机分布于表面,其能谱见图 1c,部分呈片状(见图 1a 中箭头处),部分呈颗粒状随机分布于基体上,经统计所占面积分数约为 25.1%。片状 Al₂O₃中部分复合少量 Si 元素;部分夹杂上还分布着富 Ti、Hf 和 Mo 的灰白色氧化夹杂(见图 1a,其能谱见图 1d),经统计所占面积分数约为 16.5%。从图 1b 可以看出,黑色片状的 Al₂O₃夹杂消失,少量黑色块状 Al₂O₃夹杂随机分布于基体,同时在基体上弥散分布着团簇状黑色细小 Al₂O₃颗粒,其形貌见图 2a,图 2a 中还发现尺寸更为细小的 Si、Zr 氧化物,呈灰色(见图 2a 中圆圈处);少量富 Hf 氧化物存在于清洗后的调

所占面积分数 19.01%。对清洗后浇道在高倍下进行检测,其形貌见图 4,在清洗后浇道中存在嵌入式的白色 HfO₂夹杂,团簇状黑色 Al₂O₃夹杂,以及与基体灰度相近的富 Si 和 Zr 氧化夹杂(见图 4 中黑色圆圈处),呈蓬松颗粒状。

JG4246A 合金返回料中包含了开放式浇冒口,浇冒口分为内外表面,外表面清洗前后效果与浇道相近,而内表面相对较为复杂。对 JG4246A 合金浇冒口返回料内表面清洗前后效果进行分析,其清洗前形貌见图 5。从图 5a 中可以看出,清洗前浇冒口内表面夹杂物

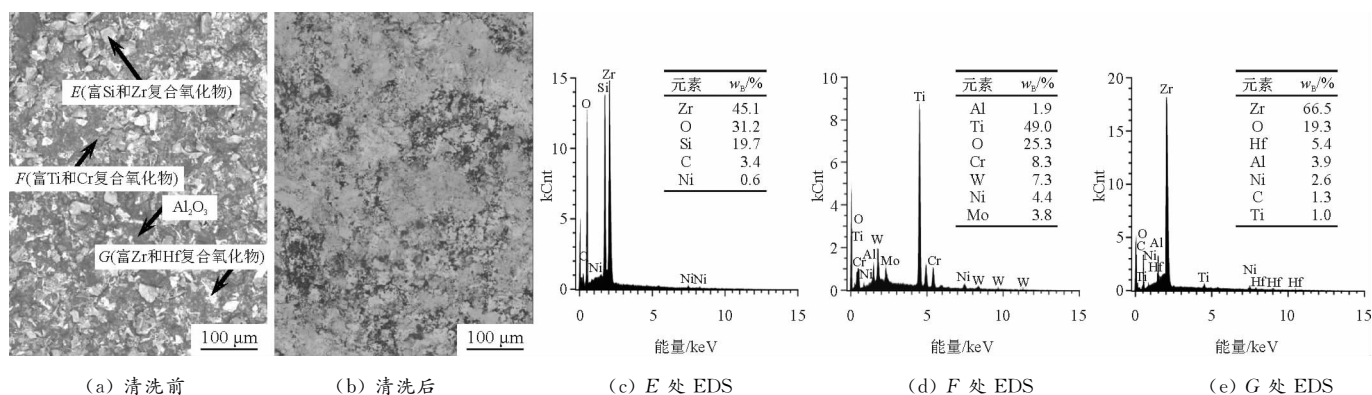


图3 JG4246A 合金浇注清洗前后形貌及 EDS 分析

Fig.3 Morphologies of JG4246A runner before and after cleaning treatment and EDS analysis

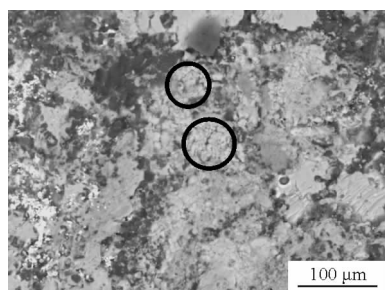


图4 JG4246A 合金返回料清洗后形貌

Fig.4 Morphology of JG4246A revert after cleaning treatment

多,白色絮状为 HfO_2 夹杂,数量较少,所占面积分数为 2.5%,银白色骨架状区域为富 Ti、Mo 和 Al 氧化物,所占面积分数为 55.16% (见图 5d),呈膜状,见图 5b,在膜下仍存在黑色 Al_2O_3 夹杂和呈点状分布的白色 HfO_2 夹杂。图 5a 中灰黑色区域含有富 Al 和 Ca 的氧化物,所占面积分数为 42.34%,其高倍形貌见图 5c,图中球形颗粒为富 Al 和 Ca 的氧化物,能谱见图 5e。图 6 为浇冒口内表面清洗后形貌,图中黑色为 Al_2O_3 夹杂,呈片状,所占面积分数为 52.68%,白色为 HfO_2 夹杂,所占

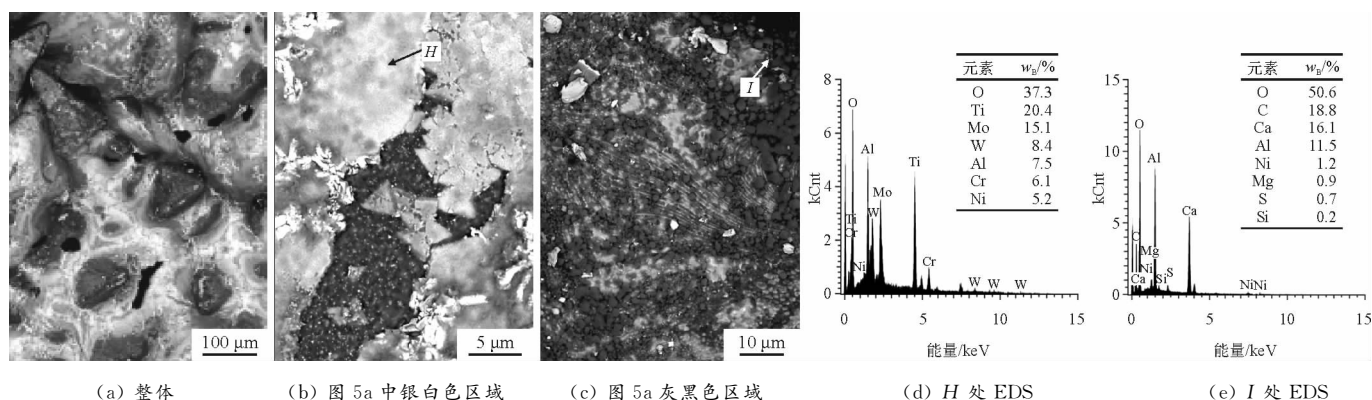


图5 JG4246A 浇冒口内表面清洗前形貌及 EDS 分析

Fig.5 Morphologies of the inner surface of JG4246A pouring riser before cleaning treatment and EDS analysis

面积分数为 2.36%。

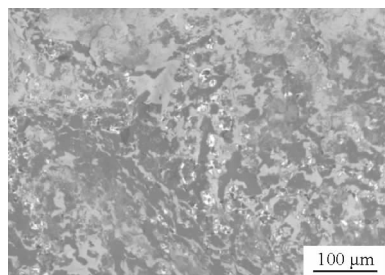


图6 JG4246A 浇冒口内表面清洗后形貌

Fig.6 Morphology of the inner surface of JG4246A pouring riser after cleaning treatment

2.2 返回料表面夹杂物形成原因

对比分析 JG4246A 合金返回料表面,发现未清洗返回料表面夹杂主要包括富 Si 和 Zr 型壳材料,与型壳反应后生成的 HfO_2 、 Al_2O_3 、富 Al 和 Si 氧化物、富 Ti 氧化物和富 Zr 和 Hf 的氧化物。

JG4246A 熔点接近 1 350 °C,为了保证浇注过程中的流动性,一般在过热度为 100~150 °C 下进行浇注。真空环境下,浇注合金液以热传递和辐射的方式散热,型壳材料吸收合金液释放的热量,导致其内表面温度升高,达到型壳与合金接触面氧化反应的热力学条件。同时反应过程中释放大量潜热,增加了型壳与合金接触面的反应时间,造成 JG4246A 合金返回料表面夹杂物的

形成。

型壳材料与合金反应后,在铸件和浇注系统表面物理化学粘附大量富 Si 和 Zr 氧化夹杂,导致清壳后返回料表面存在富 Si 和 Zr 型壳材料。反应进行剧烈程度、形成夹杂物数量种类等与合金元素活性、含量等相关^[10~12]。JG4246A 合金中含 Hf,其活性高,且具有集肤效应,并优先与型壳反应,生成 HfO_2 ^[11~13],但合金内 Hf 含量低,因此返回料表面 HfO_2 夹杂少;而 Al 具有较高的蒸气压,合金表面形成范围较广的富 Al 氧化物夹杂;另外,合金内含有一定量 Ti 元素,Ti 较 Al 含量低,且其自由能差比 Al、Hf 小,因此富 Ti 氧化物形成数量较低。

2.3 返回料表面夹杂控制

对比分析 JG4246A 合金返回料清洗效果,可以证明“分拣-切割-抛丸”和“分拣-切割-碱煮-烘干-抛丸”两种清洗前处理工艺,在去除返回料表面型壳材料方面,起到一定成效,但是并不能够完全有效清除返回料表面夹杂。返回料表面仍存在一定数量 Al_2O_3 夹杂,以及少量富 Hf、富 Zr 和 Si 夹杂。同时无法去除返回料内部夹杂,这些夹杂仍对返回料的使用存在严重影响。

对清洗后返回料进行熔化试验时,返回料合金液面上仍漂浮大量钢渣膜(见图 7)。仅靠清洗处理无法满足返回料再利用需求,因此仍需高纯熔炼,深度去除夹杂,并实现返回料母合金的高洁净制备。

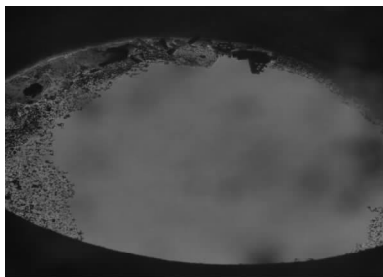


图 7 返回料清洗后熔合金液面夹杂形貌
Fig.7 Inclusion morphology of molten surface after revert cleaning

为了降低 JG4246A 合金返回料处理难度,需从返回料表面夹杂形成机制上考虑尽可能减少夹杂的生成。型壳材料的稳定性是影响返回料表面夹杂物的主要因素,合金液浇注和凝固过程温度高,易引发型壳材料与合金接触面的反应,而添加稳定剂或使用稳定型壳材料,提高界面反应门槛,减缓反应程度是降低返回料表面夹杂的有效措施。同时控制合金的浇注工艺参数也是降低合金返回料表面夹杂的有效手段。在保证合金液流动性的同时适当降低浇注温度、提高铸件凝固和冷却速度、减缓反应程度和反应时间等,可以减少返回料表面夹杂的生成。

3 结 论

(1)JG4246A 合金返回料表面夹杂主要包括富 Si 和 Zr 型壳材料,与型壳反应后生成的 HfO_2 、 Al_2O_3 、富 Al 和 Si 氧化物、富 Ti 氧化物和富 Zr 和 Hf 的氧化物等。

(2)经清洗处理后,JG4246A 合金返回料表面夹杂主要以 Al_2O_3 为主,仍存在少量富 Hf、富 Zr 和 Si 夹杂。

(3)JG4246A 合金返回料表面清洗处理无法满足返回料再利用需求,仍需高纯熔炼,深度去除夹杂或在制备过程中降低返回料夹杂物的生成。

参 考 文 献

- [1] BAI P, ZHANG H R, LI Y M, et al. Effect of Y_2O_3 crucible on purification of Ni₃Al-based superalloy scraps[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2019, 48(2): 406-410.
- [2] HU D Y, WANG T, MA Q H, et al. Effect of inclusions on low cycle fatigue lifetime in a powder metallurgy nickel-based superalloy FGH96[J]. International Journal of Fatigue, 2019, 118: 237-248.
- [3] 张莹. 镍基粉末高温合金中碳、氧化物的遗传演变及对组织性能的影响[J]. 航空制造技术, 2021, 64(23/24): 80-86.
- [4] 李晓, 张麦仓, 张丽娜, 等. 夹杂物对粉末冶金高温合金力学性能的影响[J]. 特殊钢, 2001, 22(1): 25-28.
- [5] 谭政, 佟健, 宁礼奎, 等. 纯净化制备对 DZ125L 合金组织和力学性能的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2019, 48(8): 2 694-2 700.
- [6] 王定刚, 肖程波, 宋尽霞, 等. 返回料循环使用次数对 K465 合金热疲劳性能的影响[J]. 兵器材料科学与工程, 2015, 38(4): 89-93.
- [7] 中国金属学会高温材料分会. 中国高温合金手册(下卷)[M]. 北京: 中国质检出版社, 2012.
- [8] 王建涛, 骆合力, 李尚平, 等. 冷却速率对 MX246A 合金组织和持久性能的影响[J]. 铸造, 2010, 59(4): 355-357.
- [9] 王建涛, 韩伟, 骆合力, 等. Ni₃Al 基 MX246A 合金的应力-应变曲线及加工图[J]. 钢铁研究学报, 2014, 26(3): 57-62.
- [10] GAO X Y, ZHANG L, QU X H, et al. Investigation on the formation mechanism of non-metallic inclusions in high-aluminum and titanium-alloyed Ni-based superalloy [J]. Vacuum, 2020, 177: 1-8.
- [11] 解方良, 骆合力, 李尚平, 等. DZ125 合金返回料夹杂物分析[J]. 铸造技术, 2017, 38(9): 2 196-2 200.
- [12] 王丽丽, 李嘉荣, 唐定中, 等. SiO_2 - ZrO_2 陶瓷型芯与 DZ125, DD5 和 DD6 三种铸造高温合金的界面反应[J]. 材料工程, 2016, 44(3): 9-14.
- [13] VALENZA F, MUOLO M L, PASSERONE A. Wetting and interactions of Ni and Co-based superalloys with different ceramic materials[J]. Journal of Materials Science, 2010, 45: 2 071-2 079.

(编辑:刘晨辉)