

电子束熔炼对 DZ125 合金返回料 夹杂物分布影响研究

黄丹蓝, 薛佳宁*, 安宁*, 邬雅靓, 石枫, 曹合欢, 杨帆, 李重阳

(北京北冶功能材料有限公司, 北京 100196)

摘要: 含钎铸造高温合金由于其返回料中氧化钎等夹杂物比重大, 使用传统方法难以去除, 本实验使用高能电子束对 DZ125 合金返回料进行熔炼, 并对电子束熔炼后的铸锭顶部、内部以及炉膛内收集的料渣成分、形貌及夹杂物分布进行分析。结果表明采用电子束熔炼后, HfO_2 和 Al_2O_3 能够在高能电子束作用下大量上浮到铸锭表面, 使返回料内部的难溶氧化物夹杂得到有效去除。

关键词: 高温合金返回料; DZ125 合金; 电子束精炼; 夹杂物

中图分类号: TG?? **文献标识码:** A **文章编号:**

铸造高温合金在航空航天领域应用广泛, 但由于国内返回料回收技术的局限性, 返回料合金锭纯净度水平较低, 难以达到要求, 造成战略性金属资源的大量浪费^[1,2]。返回料合金中含有比新料更多的非金属夹杂物, 不能直接用于制造生产, 有效去除返回料中的夹杂物使其纯净度达到新料水平, 是提高高温合金返回料利用率的理想方法^[3-5]。

定向凝固合金相较于普通铸造合金其力学及蠕变性得到了较大的提高, 在航空发动机高压涡轮叶片材料中应用越来越广泛。其中 DZ125 是最具有代表性的含钎定向合金之一, 含钎合金由于其返回料中氧化钎等夹杂物比重大, 使用传统真空感应重熔方法难以去除。此外, 不同于等轴高温合金, 含钎定向合金返回料在国内并未得到应用。由于 DZ125 合金中含有 Hf、W、Mo、Ta 等战略性金属资源, 因此迫切需要对定向高温合金返回料纯净化冶炼的共性关键问题开展深入研究。

电子束精炼由于其高真空度、电子束能量集中且可控性好、使用无污染的水冷铜坩埚等特点, 可以使熔体充分发生脱气反应, 有利于成分精确控制及杂质和夹杂物去除, 相较于其他熔炼方法具有独特优势^[6-9]。因此在真空感应熔炼的基础上, 拟使用电子束精炼技术对返回料进行处理, 达到难熔夹杂物超低含量控制的要求。本实验采用 DZ125 合金返回料为原料, 对电子束精炼后收

集的炉膛内料渣及铸锭最后凝固区上表面及内部剖面的成分、形貌及分布进行分析, 从而阐明电子束熔炼过程中难熔夹杂物去除机制及精炼效果。

1 实验

实验用原材料为真空感应熔炼 DZ125 合金返回料合金锭, 成分如表 1 所示。实验采用 300kW 电子束熔炼炉, 熔炼功率采用 26kW。熔炼前原料经砂轮打磨氧化皮后清洗表面。将原料装入送料道, 引锭头固定于拉锭装置, 封闭后启动真空系统。当真空度达到要求后预热电子束枪灯丝, 使用电子束斑轰击坩埚内引锭头表面形成熔池, 然后将原料缓慢送入电子束轰击区使得熔融液滴滴入水冷铜坩埚, 熔炼过程中将坩埚中熔池深度保持在 10mm~15mm, 同时将底锭缓慢下拉使之连续凝固成锭。熔炼结束后缓慢降束直至关闭电子枪, 电子枪室及铸锭充分冷却后卸真空取出铸锭, 铸锭直径为 88mm。

电子束熔炼过程示意图如图 1 所示, 除铸锭外还收集了从熔池中溅射的料渣。使用 SEM(JEOL JSM-6510)、能谱仪(EDAX Genesis XM2 S60)、OM(基恩士 VHX-6000)和 EPMA(岛津 EPMA-1720H)对收集到的料渣、铸锭最后凝固区表面及铸锭内部进行微观形貌观察及成分分析, 并使用 X 射线衍射仪(RIGAKU SmartLab SE)对铸锭表面及剖面进行 XRD 物相分析。

表 1 DZ125 返回料合金锭成分 wt (%)

Table 1 Chemical composition of DZ125 revert alloy ingot

C	Cr	Co	W	Mo	Ta	Al	Ti	Hf	B	Ni
0.105	8.77	9.89	6.89	2.06	4.09	5.01	1.19	1.62	0.015	Bal.

基金项目: 国家重点研发计划“含钎铸造高温合金返回料超纯净电子束精炼技术研究”(2022YFB3705003); 航空发动机及燃气轮机重大专项基础研究项目(J2019-VI-0010-0124)

作者简介: 黄丹蓝, 女, 1994 年生, 硕士, 助理工程师, 北京北冶功能材料有限公司, 北京 100196, E-mail: huangdanlan@bycg.com; 薛佳宁, 女, 1991 年生, 博士, 高工, 北京北冶功能材料有限公司, 北京 100196, E-mail: xuejianing@bycg.com

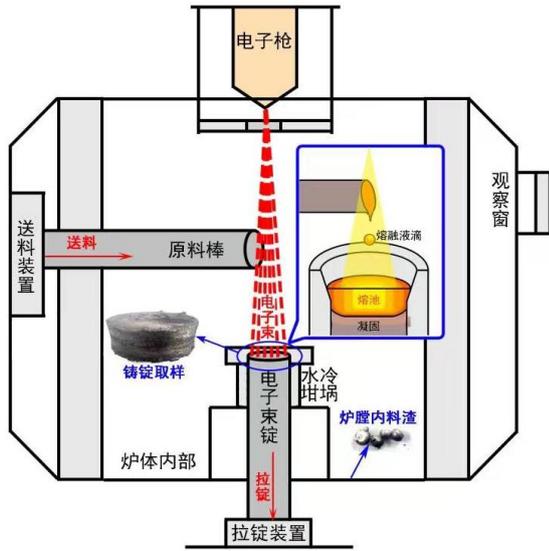


图 1 电子束熔炼过程示意图

Fig.1 Schematic diagram of electron beam melting process

2 结果分析与讨论

2.1 铸锭最后凝固区与内部剖面形貌及成分分析

2.1.1 最后凝固区表面形貌与成分分析

铸锭最后凝固区表面形貌从边缘到中心部分呈不同形态，如图 2 所示。

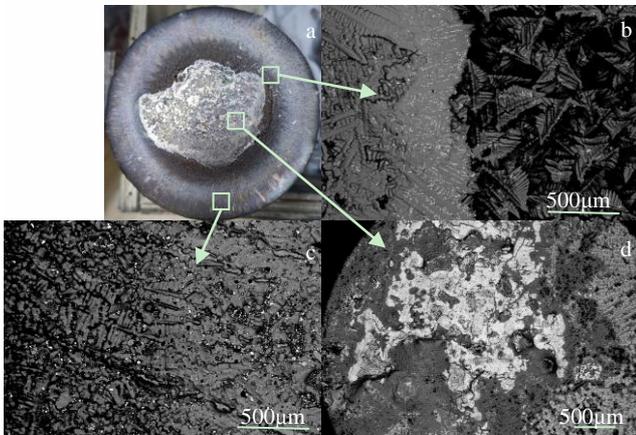


图 2 铸锭顶部表面形貌：(a)铸锭顶部宏观照片；(b)最后凝固区边缘背散射图像；(c)最后凝固区 1/2 半径处背散射图像；(d)最后凝固区芯部背散射图像

Fig.2 Surface morphology of top of the ingot: (a) macrograph of top of the ingot; (b) BSE image at edge of last solidified region; (c) BSE image at 1/2 radius of last solidified region; (d) BSE image at the center of last solidified region

在凝固过程中，电子束束流在熔体表面缓慢降束，仍可为晶体生长正常提供热量，熔体表面晶粒长大在最后凝固区形成较大晶粒的区域。最后凝固区边缘由于具有较大的过冷度，存在生长较为充分的胞状枝晶，成分

较为均匀有小尺寸分散分布的析出物，如图 2(b)所示。最后凝固区 1/2 半径处由于凝固过程中体积收缩没有充分的液体金属补充，树状晶轴之间不能被填满从而形成缩孔，并且在枝晶间隙中存在较小的规则形状析出物，如图 2(c)所示。最后凝固区芯部形貌构成较为复杂，除基体外主要分为三部分，无规则白色物质、具有规则形态的白色析出物及黑色物质，如图 2(d)和图 3 所示。利用电子探针对最后凝固区表面进行成分分析，结果见表 2 及表 3。可以得出白色的无规则形态物质为 HfO_2 ，白色的有规则形态的析出物则为含有高 Ta 含量及含 W 及 Ti 的复杂碳化物，黑色物质为 Al_2O_3 与少量 SiO_2/CaO 的复合物。

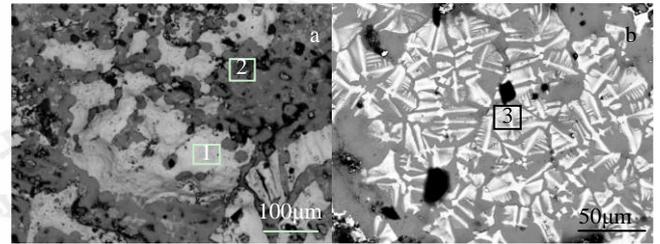


图 3 最后凝固区芯部背散射照片：(a)无规则的 HfO_2 及 Al_2O_3 、 SiO_2 混合物；(b)具有规则形态的复杂碳化物

Fig.3 BSE images at the center of the last solidified region: (a) formless HfO_2 and a mixture of Al_2O_3 and SiO_2 ; (b) complex carbides with regular morphology

凝固过程中，枝晶两侧不断排出溶质导致溶质在枝晶间富集为碳化物析出提供条件。碳化物的形态由外部边缘的“草书体”向中心部分的块状变化，块状的 MC 碳化物相较于草书体在高温条件下更稳定，因此集聚于最后凝固区温度最高的表面芯部。而较大的冷却速率会加速碳化物在枝晶间的形核过程，导致碳化物分布更加弥散，尺寸减小^[10]，因此边缘冷却速率较快的部分则具有更多细小的“草书体”MC 碳化物。最后凝固区由边缘至芯部冷却速率逐渐减慢，碳化物由弥散分布、尺寸细小到聚集相连、尺寸变大，分布范围也从枝晶间到晶粒内部变化。同时 HfO_2 、 Al_2O_3 与少量 SiO_2/CaO 的复合物在边缘和 1/2 半径处均有出现，但尺寸大小和分布密度均低于芯部。在最后凝固区芯部表面形貌中， HfO_2 呈聚集分布，并在其中掺杂有 Al_2O_3 或少量 SiO_2 与 CaO ，尺寸能够达到 1mm；在枝晶间及晶粒中具有相连的较大尺寸的块状复杂碳化物，与 HfO_2 有明显界限。

表 2 铸锭表面组分 EPMA 分析结果

Table 2 EPMA Analysis results of ingot surface composition

Position		HfO_2	Al_2O_3	SiO_2	CaO
1	Mol%	99.886	0.114	-	-
2	Mol%	-	88.701	3.221	8.077

表 3 铸锭表面碳化物 EPMA 元素分析结果

Table 3 Results of EPMA elemental analysis of carbides on ingot surface

Position		C	Al	Mo	Ti	Cr	Co	Ni	Hf	Ta	W
3	wt%	8.088	0.001	3.313	10.308	0.978	0.857	4.074	7.739	53.843	12.914
	at%	46.867	0.003	2.4	14.975	1.307	1.012	4.825	3.016	20.711	4.885

2.1.2 铸锭内部剖面组织形貌与成分分析

铸锭剖面照片及微观组织形貌如图 4 所示，分别对铸锭内部上、中、下取样进行金相及电镜组织分析。由图 4 可知最后凝固区剖面组织形貌主要由枝晶构成，在枝晶间隙中存在复杂碳化物及共晶组织，Ta 元素的加入可以促进 MC 碳化物的形成，加剧元素偏析^[11]。从图 4(b)、(e)可以看出在剖面上部接近最后凝固区的位置，存在尺寸超过 200 μm 的较大不规则丝状 HfO₂ 及小颗粒

Al₂O₃ 组成的混合物。HfO₂ 及 Al₂O₃ 的混合物多以 HfO₂ 包裹 Al₂O₃ 存在，因此推断由于 Al₂O₃ 具有较大的表面张力，更易在热量及搅拌的作用下结合并上浮，在上浮过程中吸附细小的 HfO₂ 包裹在外部，最终在铸锭表层区域凝固。而观察图 4(c)、(d)铸锭中部及底部的金相组织发现，铸锭内部不存在 HfO₂ 和 Al₂O₃ 等氧化物夹杂，组织主要是由基体 γ 相，强化相 γ' 相和碳化物组成。说明铸锭内部的夹杂物在电子束作用下能够得到有效去除。

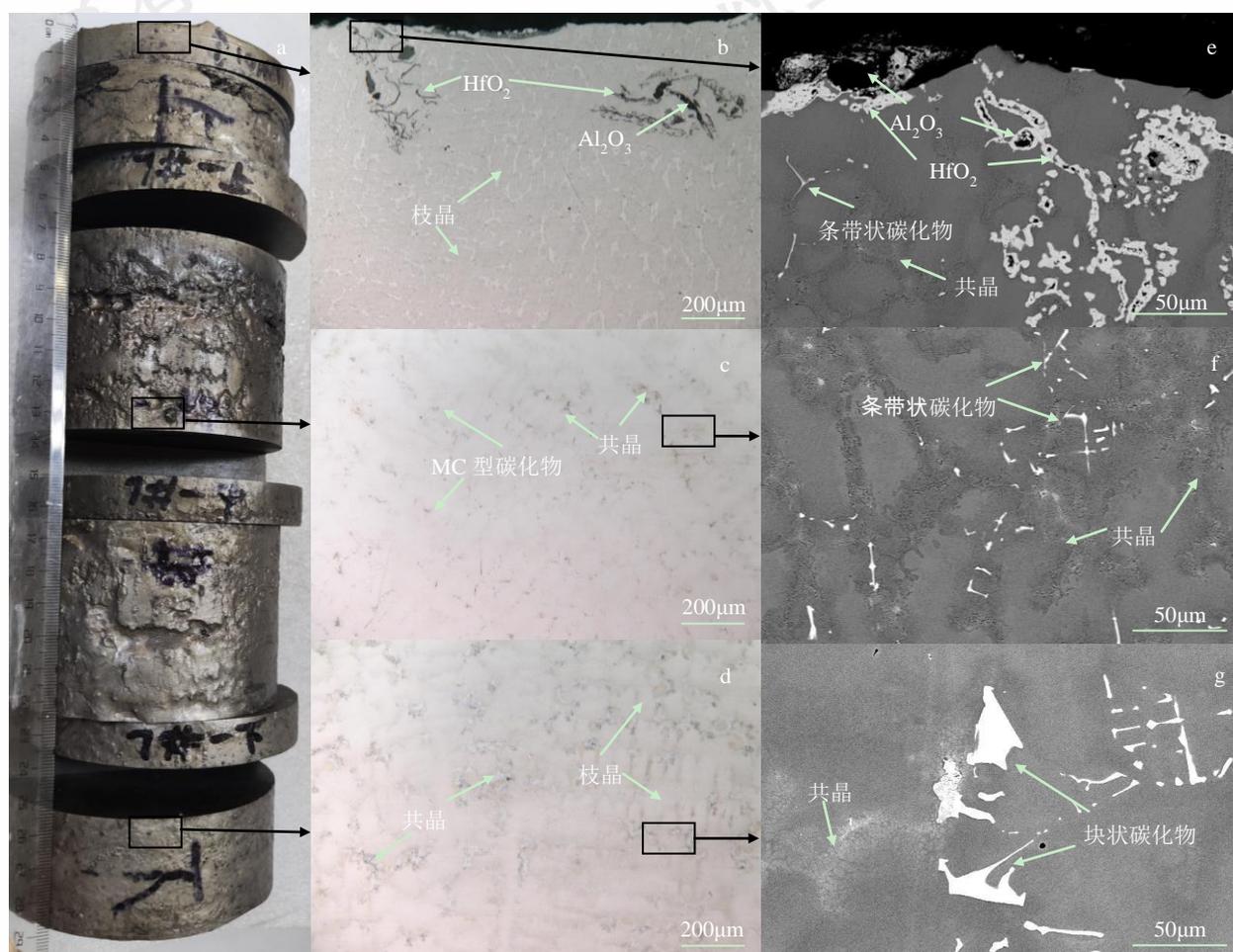


图 4 (a)铸锭宏观照片；铸锭 (b)顶部、(c)中部和 (d)底部剖面的金相组织；以及 (e)顶部、(f)中部和 (g)底部局部放大的背散射图像

Fig.4 (a) Macrograph of the ingot; the metallographic structure of (b) top, (c) middle, (d) and bottom of the ingot; and the magnified BSE images of (e) top, (f) middle, (g) and bottom of the ingot

在铸锭内部存在的碳化物有两种形态，分别为条带状和块状，如图 4(f)、(g)所示。对两种不同形态的碳化物进行 EPMA 元素分析，结果见表 4。可以看出图 4(f)中条带状碳化物是富 Ta、Ti、W、Hf 等元素，该碳化物

为 MC 型一次碳化物，主要是由于凝固过程中溶质元素再分配产生枝晶偏析使 Ta、Ti、Hf 在枝晶间隙与 C 形成碳化物^[12]。而若 Hf 元素较高则碳化物以块状存在，如图 4(g)所示。

表 4 不同形态碳化物 EPMA 元素分析结果

Table 4 EPMA analysis results of elements in different shape of carbide

Shape		C	Al	Mo	Ti	Cr	Co	Ni	Hf	Ta	W
Banded	wt%	6.925	0.209	1.816	10.469	1.093	1.059	5.705	9.689	55.340	7.695
	at%	42.393	0.570	1.392	16.072	1.547	1.321	7.146	3.992	22.489	3.078
Blocky	wt%	5.745	0.296	0.812	6.301	0.423	1.272	11.038	25.530	43.909	4.673
	at%	38.017	0.873	0.672	10.456	0.647	1.714	14.946	11.368	19.286	2.020

2.2 铸锭物相分析

对铸锭表面及剖面进行 XRD 物相测试, 获得铸锭不同区域的衍射图谱, 如图 5 所示。由衍射图谱可知, 铸锭下部及中部剖面由 γ 相基体构成, 没有明显的碳化物及 HfO_2 的衍射峰。铸锭表面最后凝固区边缘位置物相主要由 γ 相基体构成, 并含有少量的 HfO_2 。在凝固区内除基体及 HfO_2 外, 开始出现 TaC , 并随着向芯部接近, TaC 含量进一步增加。XRD 图谱结果表明 TaC 在边缘及外围区域占比较少, 而在最后凝固区有大量分布, 这与最后凝固区的表面形貌特征一致。此外, XRD 衍射图谱所得到的夹杂物特征峰与扫描电镜能谱所得到的元素成分分析一致, 证明了氧化物夹杂主要聚集至最后凝固区表面位置。

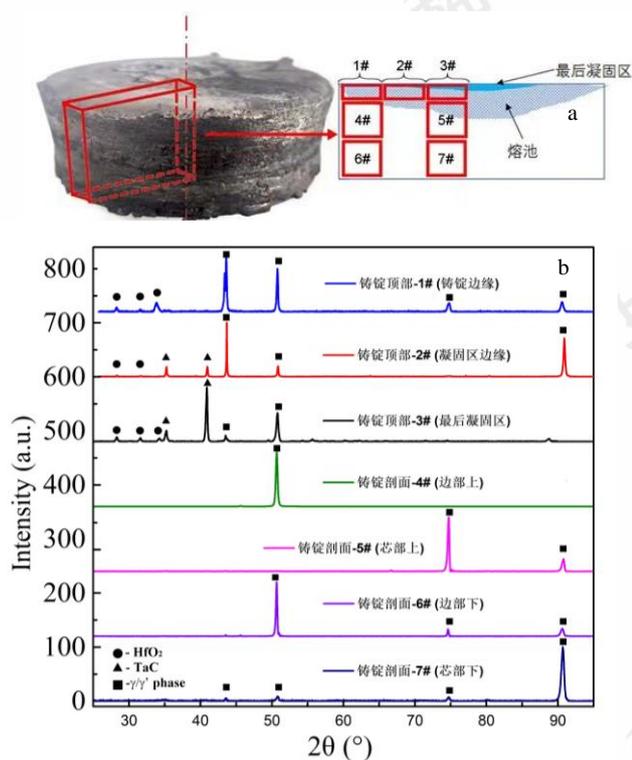


图 5 (a)铸锭取样位置示意图; (b)XRD 图谱

Fig.5 (a) Schematic diagram of sampling position; (b) XRD patterns

2.3 炉膛内料渣形貌和成分分析

炉膛内料渣为电子束熔炼过程中飞溅出的液滴凝固

形成, 因此为近似球状。对炉膛内料渣进行镶样处理并进行打磨抛光, 在扫描电镜下观察料渣内部组织, 如图 6 所示。分析料渣内部背散射照片可以看到形状规则的细小白色析出相倾向于在晶界附近分布, 并在料渣内部的分布较为均匀。而在料渣接近表面的边缘位置则观察到大块聚集在一起的白色丝状杂质, 部分内部包裹黑色夹杂物, 尺寸达到 $100\mu\text{m}$, 并且部分杂质与料渣外表面相连。

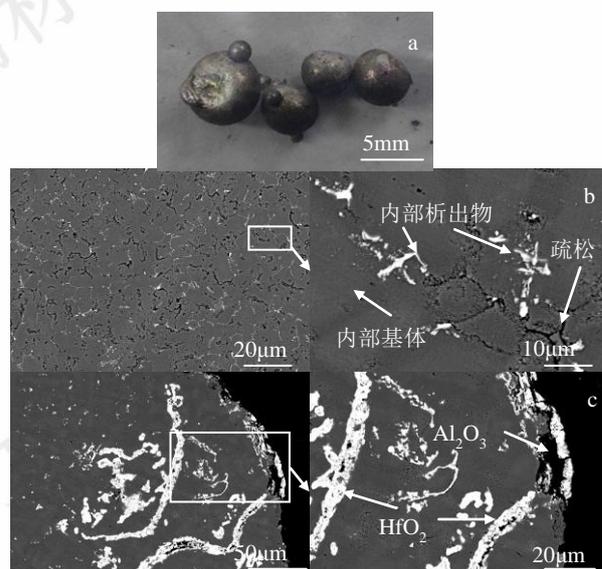


图 6 (a)炉膛内料渣宏观照片; 料渣剖面背散射照片: (b)料渣内部, (c)料渣边缘

Fig. 6 (a) Macrograph slag in the furnace; section BSE images of (b) interior and (c) edge of the slag

对料渣内部进行能谱元素分析, 结果见表 5, 可以看到料渣内部基体的成分接近 DZ125 合金; 料渣内部晶界处的白色析出相中 Ta 含量达到 40wt% 以上, Hf 含量达到 14wt%, 且含有 C 元素, 应为富 Ta、Hf 的碳化物析出; 料渣接近边缘的白色杂质中仅含有 O、Hf 和少量 Ni 元素, 且 O 和 Hf 的原子比接近 2:1, 因此白色丝状物为 HfO_2 。此外通过能谱分析可知氧化钽内部包裹黑色杂质为氧化铝。氧化夹杂在料渣中分布位置更倾向在液滴表面聚集, 而料渣是熔炼过程中熔池表面液体飞溅形成的, 这进一步证明了电子束熔炼工艺在熔池中形成的搅拌作用能够使大比重难上浮 HfO_2 聚集到熔池表面。

表 5 炉膛内料渣能谱元素分析结果

Table5 EDS analysis results of elements of the slag in the hearth

Positon		C	O	Al	Mo	Ti	Cr	Co	Ni	Hf	Ta	W
Matrix	wt%	-	2.25	5.07	1.68	1.23	8.52	9.61	56.38	1.85	9.18	4.06
	at%	-	8.04	10.77	1.01	1.46	9.39	9.35	55.08	0.59	2.91	1.27
Precipitates on interior	wt%	11.36	0.60	0.78	2.44	5.81	2.14	2.42	10.82	18.38	39.04	6.21
	at%	53.21	2.10	1.62	1.43	6.82	2.31	2.31	10.37	5.79	12.13	1.90
White inclusion on the edge	wt%	-	12.18	-	-	-	-	-	1.68	86.14	-	-
	at%	-	59.84	-	-	-	-	-	2.24	37.92	-	-
Black inclusion on the edge	wt%	-	43.69	56.31	-	-	-	-	-	-	-	-
	at%	-	56.69	43.31	-	-	-	-	-	-	-	-

3 结论

3.1 采用电子束熔炼含钎定向合金 DZ125 返回料, 熔炼后铸锭最后凝固区表面主要含有聚集状氧化夹杂物及 MC 碳化物。其中 HfO_2 及 Al_2O_3 主要分布在中心表面, 由于冷却速率不同, 表面外边缘到中心部分 MC 碳化物由弥散分布在枝晶间到聚集相连尺寸变大, 在中心表面枝晶内部也聚集着大范围的更稳定的块状碳化物。

3.2 铸锭剖面微观组织主要由枝晶构成, MC 碳化物和共晶组织存在于枝晶间隙。大尺寸 HfO_2 及 Al_2O_3 等氧化物夹杂主要聚集在铸锭顶部近表面位置, 而铸锭内部不同位置均未发现氧化物夹杂。采用 EPMA 进行微区成分分析并结合铸锭不同位置 XRD 衍射图谱物相确定夹杂物的分布情况, 证明了采用电子束熔炼后难熔氧化物主要聚集至最后凝固区表面位置。

3.3 炉膛内料渣表面存在集聚的大尺寸 HfO_2 , 表明高能电子束滴溶对熔池起到搅拌作用, 使得难熔的 HfO_2 上浮并集中在熔池表面, 由于 Al_2O_3 较大的表面张力, 细小的 HfO_2 更易吸附在 Al_2O_3 表面形成复合夹杂物从而凝固在铸锭顶部, 因此采用电子束滴熔工艺能够有效达到去除大比重大难熔氧化物的目的。

参考文献 References

- [1] Zhang Huaxia(张华霞), Wu Changxin(吴昌新), Gui Zhonglou(桂忠楼). *Journal of Materials Engineering*(材料工程)[J], 2009, 08: 68-70+75.
- [2] Liu Enze(刘恩泽), Liu Xiaofei(刘晓飞), Guo Jinhua(郭金花)et

al. *Non-ferrous Mining and Metallurgy*(有色矿冶)[J], 2021, 37(03): 45-47.

- [3] Pu Yongliang(蒲永亮), Kou Shengzhong(寇生中), Dong Tianwen(董天文)et al. *Metallic Functional Materials*(金属功能材料)[J], 2018, 25(04): 22-26.
- [4] Zhang Huaxia(张华霞), Ma Guohong(马国宏), Ma Xiuping(马秀萍)et al. *Foundry Technology*(铸造技术)[J], 2018, 39(10): 2173-2175.
- [5] Tan Zheng(谭政), Tong Jian(佟健), Ning Likui(宁礼奎)et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2019, 48(08): 2694-2700.
- [6] Tan Yulu(谭宇璐), Zhang Yanmei(张艳梅), Lu Bing(卢冰文)et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2023, 52(01): 222-229.
- [7] Liu Wensheng(刘文胜), Long Luping(龙路平), Ma Yunzhu(马运柱)et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2015, 44(01): 113-117.
- [8] Vassileva V, Vutova K, Mladenov G. *Vacuum* [J], 2001(2/3): 62.
- [9] Seiser B, Drautz R, Pettifor D G. *Acta Materialia*[J], 2011, 59(2): 749-763.
- [10] Zhang Zhiguo, Khong Jiachuan, Billy Koe et al. *Scripta materialia*[J], 2021, 193(1): 71-76.
- [11] Peng Peng, Liu Zijie, Xu Yuanli et al. *China Foundry*[J], 2023, 20(05): 376-386.
- [12] Hu Liang(胡亮), Wang Jue(王珏), Ju Jia(巨佳)et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2022, 51(11): 4219-4226.

Study on influence of electron beam melting on the distribution of inclusions in DZ125 superalloy revert

Huang Danlan, Xue Jianing*, An Ning*, Wu Yajing, Shi Feng, Cao Hehuan, Yang Fan, Li Chongyang

(Beijing Beiye Functional Materials Corporation, Beijing 100096, China)

Abstract: Due to the large proportion of the inclusions, it's hard to remove the inclusions such as hafnium oxide in the cast superalloy containing hafnium. In this experiment, DZ125 superalloy revert were melted by high energy electron beam to remove refractory inclusion, and the composition, microstructure and distribution of slag collected from different positions after electron beam melting were analyzed. The results show that HfO_2 and Al_2O_3 in the superalloy revert floats to the surface of the ingot under the action of high-energy electron beam, the refractory oxide inclusion in the revert can be effectively removed.

Key words: superalloy revert; DZ125 alloy; electron beam refining; inclusion

Corresponding author: Xue Jianing, Ph. D., Senior engineer, Beijing Beiye Functional Materials Corporation, Beijing 100096, P. R. China, E-mail: xuejianing@bygcg.com; An Ning, Ph.D., Professor, Beijing Beiye Functional Materials Corporation, Beijing 100096, P. R. China, E-mail: anning@bygcg.com