

氧化镁坩埚与镍基高温合金界面反应机理

陈光耀^{1,2}, 廖厚劲¹, 邓少文¹, 冯齐胜¹, 高鹏越¹, 王恩会³, 赵云松⁴, 侯新梅³, 李重河^{1,2}

(1. 上海大学材料科学与工程学院, 省部共建高品质特殊钢冶金与制备国家重点实验室, 上海市钢铁冶金新技术开发应用重点实验室, 上海 200072; 2. 上海市特种铸造工程技术研究中心, 上海 201605; 3. 北京科技大学碳中和研究院, 北京 100083; 4. 北京航空材料研究院先进高温结构材料重点实验室, 北京 100095)

摘 要: 坩埚式感应熔炼镍基高温合金的纯净度与合金-坩埚界面反应程度密不可分, 明确两者界面反应机理对实现高纯净度合金制备具有重要意义。采用 MgO 坩埚分别感应熔炼纯 Ni 和镍基高温合金, 通过 X 射线衍射仪、扫描电子显微镜及氧/氮分析仪研究了坩埚与金属熔体接触前后相组成、显微形貌及金属中氧含量的变化规律, 进而研究了 2 种金属与 MgO 坩埚间界面反应, 明晰了界面反应机理。研究表明: 使用 MgO 坩埚熔炼纯 Ni 时, 纯 Ni 熔体对坩埚内壁润湿, 但并未见明显界面反应发生。而高温合金熔体与 MgO 坩埚存在界面反应, 该反应以 MgO 在合金熔体中溶解-分解为主, 分解 O 与熔体中 Al 反应形成 Al_2O_3 , 其中: 一部分 Al_2O_3 会上浮至合金表面; 另一部分 Al_2O_3 会与 MgO 坩埚基体反应生成 $MgAl_2O_4$, 同时, 该生成物一部分附着在坩埚内壁; 另一部分也受电磁搅拌进入合金表面, 最终在合金表面形成由 Al_2O_3 , $MgAl_2O_4$ 和一部分合金混合而成的厚度约 80 μm 的浮渣层。

关键词: 坩埚; 感应熔炼; 镍基高温合金; 界面反应; 浮渣

中图分类号: TQ17 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)12-3832-09

网络出版时间: 2024-11-15



镍基高温合金由于其优异的高温力学特性和良好的抵抗介质氧化/腐蚀性能而被广泛应用于航空发动机的叶片、燃烧室和涡轮盘等重要部位, 发挥着不可替代的支撑作用, 是国外重点进行技术封锁的核心领域^[1-2]。目前, 高温合金常采用三联冶炼工艺制备, 即真空感应熔炼(VIM)+电渣重熔(ESR)+真空自耗重熔(VAR)来制备高质量合金^[3-4]。这其中, 真空感应熔炼是实现镍基高温合金冶炼制备的第一步, 其质量控制对后续合金的加工起到直接影响^[5]。

镍基高温合金的感应熔炼常需采用耐火材料坩埚来作为盛装合金熔体的容器。但在合金熔炼过程中, 耐火材料会与合金熔体发生相互作用, 包括化学反应和物理冲刷, 进而导致耐火材料因溶解或剥落进入到合金液中, 增加合金中杂质的含量, 对镍基高温合金的最终质量造成影响^[6-9]。因此, 坩埚耐火材料的选择对高质量镍基合金制备具有重要意义。

目前, 真空感应熔炼镍基高温合金常用坩埚耐火材料主要有 Al_2O_3 ^[10-11], CaO ^[12]和 MgO ^[13]。这其中, Al_2O_3 耐火材料熔点较低(2 069 $^{\circ}C$), 与镍基高温合金熔体在高温长时间的接触条件下, 合金熔体会对坩埚内壁造成剧烈冲刷, 使得坩埚侵蚀严重, 进而影响到坩埚使用寿命; 同时, 由于 Al_2O_3 本身脆性, 使得其易剥落而进入到合金熔体中造成夹杂污染, 进而影响合金质量^[14]。 CaO 耐火材料具有较高熔点(2 650 $^{\circ}C$)和热力学稳定性, 可有效减少其对合金熔体的污染; 同时, 由于 CaO 在与高温合金熔体接触时, 游离 Ca 会与合金熔体中 S 生成 CaS , 附着在坩埚内壁, 实现脱硫作用, 因此其是一种可用于净化镍基高温合金熔体的特种耐火材料^[15]; 但 CaO 在空气中极易水化, 使得其大规模使用寿命受到了一定程度的限制^[16]。 MgO 耐火材料同样具有高熔点(接近 2 852 $^{\circ}C$), 是一种常见大规模使用的高温

收稿日期: 2024-06-03。 修订日期: 2024-07-08。

基金项目: 国家重点研发计划(2022YFB3404501); 国家自然科学基金(52374360, U2341267, 52104305)。

第一作者: 陈光耀(1987—), 男, 博士, 副教授。

通信作者: 侯新梅(1979—), 女, 博士, 教授。

李重河(1962—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2024-06-03. Revised date: 2024-07-08.

First author: CHENGGuangyao(1987—), male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: cgybless1@shu.edu.cn

Correspondent author: HOU Xinmei(1979—), female, Ph.D., Professor.

LI Chonghe(1962—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: houxinmeiustb@ustb.edu.cn; chli@staff.shu.edu.cn

合金熔炼用耐火材料^[17]。如李化坤使用 MgO 坩埚熔炼高温合金, 通过控制精炼温度和时间, 能得到冶金质量较好的高温合金铸锭^[18]。但针对现有研究结果表明, MgO 耐火材料用于熔炼高温合金时, MgO 与高温合金中的 Al 易反应生成 $MgAl_2O_4$, 形成夹杂物, 影响高温合金质量^[19]。目前, 在熔炼过程中 $MgAl_2O_4$ 生成过程及产生的机理并未进行深入研究。

本工作通过使用纯 Ni 金属和镍基高温合金 DD419, 采用 MgO 坩埚对 2 种金属进行真空感应熔炼实验, 结合 X 射线衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)和氧/氮分析仪, 分析了熔炼前后的坩埚物相和微观形貌的变化规律, 分析熔炼前后的 2 种金属的氧污染变化, 研究了坩埚与高温合金的界面反应, 阐述了两界面反应机理。

1 实验

1.1 样品制备

采用高纯 MgO 原料[纯度(质量分数)>99.5%], 将 MgO 粉料与铅球和无水酒精按质量比 3.0:5.0:0.8

配比, 置于球磨罐中, 在行星球磨机中混料 8 h, 取出粉料后放置于干燥箱烘干 12 h。采用冷等静压机成型制备 MgO 坩埚素坯, 保压压力和时间分别为 150 MPa 和 3 min。随后, 将坩埚素坯置于高温硅钼棒烧结炉中, 在 1 750 °C 温 6 h 烧成, 烧成的坩埚外径、内径和高度分别为 60、50 mm 和 70 mm。

取电解纯 Ni 金属块和高温合金 DD419 铸锭(成分见表 1), 取 100 g Ni 块通过打磨, 酸洗直接使用; 高温合金铸锭采用慢走丝线切割电火花机床, 切取 2 cm×2 cm×4 cm 的长条状合金锭, 约 120 g, 经打磨和酸洗后使用。将 MgO 坩埚置于真空感应熔炼炉线圈中, 坩埚周围填充电熔 MgO 砂, 以防止坩埚破裂, 导致金属熔体漏液对感应线圈造成短路影响。随后, 将 2 种金属分别置于 MgO 坩埚内, 用机械泵配合分子泵抽真空至约 1×10^{-2} Pa, 反充氩气至 0.06 MPa 后停止, 重复 3 次洗气操作, 在高真空中进行熔炼实验, 缓慢升温至合金底部有液体出现时, 迅速升温至 1 550 °C, 并在此温度下保温 20 min 后随炉冷却。熔炼后样品经线切割、冷镶嵌、磨抛后待用。

表 1 镍基高温合金成分表

Table 1 No minal element composition of the Ni-based superalloy

Grade	Cr	Co	Mo	W	Ta	Hf	Re	Al	Ni	w/%
DD419	6.36	9.49	0.59	6.23	6.43	0.10	2.92	5.44	Balance	

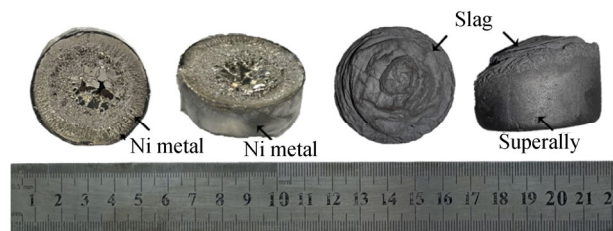
w—Mass fraction.

1.2 样品表征

采用 Bruker D8 advance 型 X 射线衍射仪对熔炼前后的坩埚内壁进行物相分析。采用 FEI Nova NanoSEM 450 型场发射扫描电子显微镜结合能谱分析观察坩埚熔炼前后的显微形貌。采用脉冲加热惰性熔融—红外线吸收法测定熔炼前后的纯 Ni 和高温合金中氧含量。

2 结果与讨论

图 1 为纯 Ni 和高温合金在 MgO 坩埚中熔炼后冷却的宏观形貌图。由图 1a 可以看出, 纯 Ni 呈现金属光泽, 未见杂质出现在纯 Ni 表面。而由图 1b 可见, 熔炼后的高温合金则呈现黑色, 合金与坩埚接触面光滑, 但在合金表面出现明显的褶皱层, 这是因为在熔炼过程中合金熔体表面形成了一层浮渣, 冷却过程中的浮渣与合金熔体收缩不一致而出现的形状差异; 显然, 从合金表面浮渣可初步判断, MgO 坩埚与高温合金在接触时发生了界面反应。



(a) Pure Ni cooled in the crucible (b) Superalloy cooled in the crucible

图 1 在 MgO 坩埚中冷却的纯 Ni 和高温合金宏观形貌
Fig. 1 Macroscopic picture of the pure Ni and superalloy cooled in the MgO crucibles

图 2 为 MgO 坩埚熔炼前和熔炼纯 Ni 及高温合金后的内壁显微形貌。结合图 2a 和表 2 中点 A 的 EDS 结果可看出, 熔炼前的坩埚内壁由 MgO 晶粒组成, 且晶粒形貌完整, 连接紧密; 同时晶界清晰可见。熔炼纯 Ni 后的坩埚内壁出现了灰白色晶粒(点 B)覆盖在灰黑色晶粒(点 C 和点 D)的表面, 如图 2b 所示。由表 2 中点 B~点 D 的 EDS 结果显示, 灰白色晶粒为残留的金属 Ni, 而灰黑色晶粒则为 MgO 基体。显然, 纯 Ni 熔体对 MgO 坩埚表现出一定的润湿性,

冷却后的金属会部分残留在坩埚内壁,这也与图 1a 中金属锭沾附一定的坩埚耐火材料结果相一致。同时,由裸露的 MgO 晶粒间晶界可看出,纯 Ni 熔体并未对坩埚内壁造成侵蚀。图 2c 为熔炼高温合金后的坩埚内壁形貌。由图 2c 可知,熔炼后的坩埚内壁形貌发生了明显变化, MgO 晶粒形貌和晶界已消失,

这说明坩埚表面已受到了高温合金熔体的侵蚀。表 2 中 EDS 结果显示,点 E 处晶粒主要由 Mg, Al 和 O 元素组成,且配比接近于 MgAl_2O_4 相组成,因此,可知 MgAl_2O_4 为合金熔体与坩埚的界面反应产物;而点 F 处晶粒则主要由 Mg 和 O 元素组成,并含有少量的 Al 元素,可知该处为 MgO 坩埚基体。

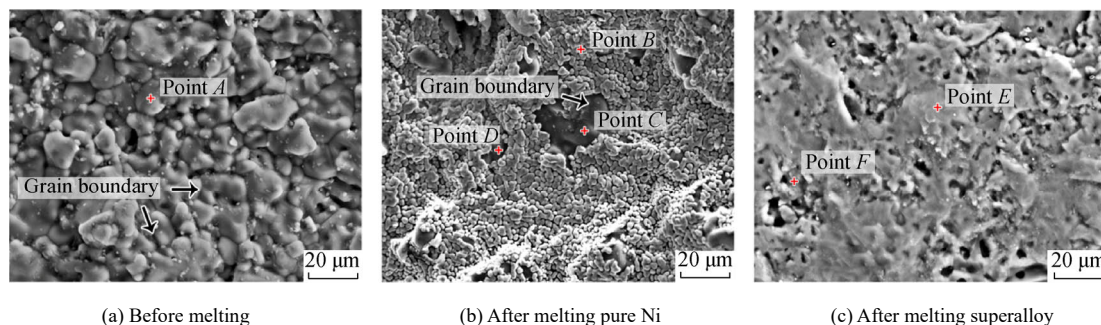


图 2 MgO 坩埚熔炼前和熔炼纯 Ni 及高温合金后的内壁显微形貌

Fig. 2 SEM pictures of inner surface of MgO crucibles before and after melting pure Ni and superalloy

表 2 图 2 中点 A~点 F 的 EDS 结果

Table 2 EDS results of points A–F in Fig.2

Points	O	Mg	Al	Ni	Possible phase	x/%
A	29.79	70.21			MgO	
B				100	Ni	
C	32.84	67.16			MgO	
D	31.56	68.44			MgO	
E	35.85	19.79	44.37		MgAl_2O_4	
F	29.79	61.24	8.94		MgO	

x—Mole fraction

图 3 为 MgO 坩埚熔炼纯 Ni 和高温合金后内壁显微形貌和面扫描结果。由图 3a~图 3b 可以看出,熔炼完纯 Ni 的坩埚内壁明显附着大量 Ni 元

素,而 Mg 和 O 元素呈重叠状态,即为裸露的 MgO 坩埚基体。而从图 3c~图 3d 可以看出,熔炼完高温合金后的坩埚内壁存在大量 Al 元素分布,且 Al 的分布与 Mg 的分布呈现一定的重叠,通过对图 2c 的分析,推测重叠部分为反应生成物 MgAl_2O_4 相;与此同时, Mg 元素存在未与 Al 元素重叠的区域,则可知其依然为 MgO 基体。很显然,相比纯 Ni,高温合金中存在 Al 元素(见表 1),由于 Al 元素对 O 元素有较强的亲和力,可知该元素参与了熔体与坩埚间的界面作用,导致合金熔体出现了浮渣的现象,具体在后文会进一步深入分析。

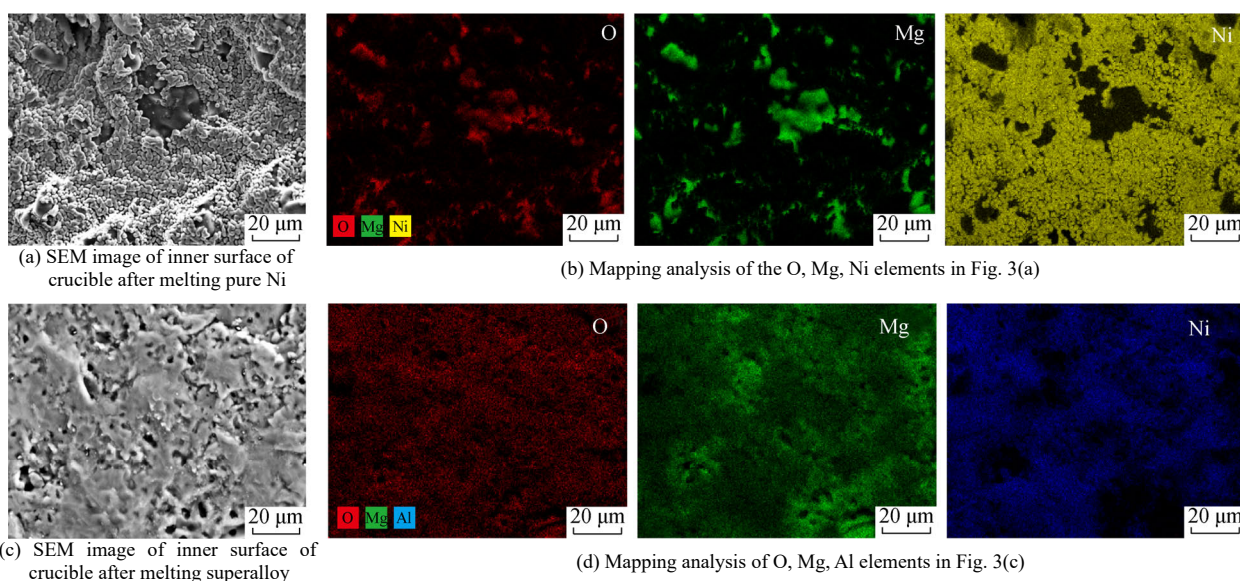


图 3 熔炼纯 Ni 和高温合金后的 MgO 坩埚内壁 SEM 照片和 EDS 能谱

Fig. 3 SEM images of inner surface of MgO crucibles after melting pure Ni and superalloy and EDS images

图 4 为 MgO 坩埚熔炼前和熔炼纯 Ni 及高温合金后的内壁 XRD 谱。由图 4a 可以看出, 熔炼前的坩埚内壁由 MgO 组成, 且并未发现其它杂质相存在。由图 4b 可见, 在熔炼纯 Ni 后, 坩埚内壁除了 MgO 基体相, 还出现了金属 Ni 相, 这是因为金属附着在坩埚内壁导致, 但并未见其它杂质相存在, 说明了纯 Ni 并未与坩埚基体发生界面反应。而在熔炼高温合金后的坩埚内壁除了 MgO 基体相, 还出现了 MgAl_2O_4 相, 如图 4c 所示。显然, 高温合金与坩埚内壁发生了界面反应, 导致 MgAl_2O_4 产物相的出现。上述 XRD 分析也与图 2 和图 3 分析结果

相一致。

图 5 为使用 MgO 坩埚熔炼纯 Ni 和高温合金靠近上表面的截面显微形貌。由图 5a 可以看出, 纯 Ni 表面平整, 结构完整, 未见杂质层存在。而由图 5b 可以看出, 熔炼后的高温合金表面呈现不平整的状态, 且存在约 $80\text{ }\mu\text{m}$ 左右的浮渣层。这说明, 相比纯 Ni, 高温合金熔体与 MgO 坩埚间界面反应导致的生成物会上浮至合金表面, 形成浮渣层; 而随着合金熔体的急速冷却, 浮渣与合金熔体冷却速度不一致, 使得浮渣表面出现了一定的褶皱现象 (见图 1b)。

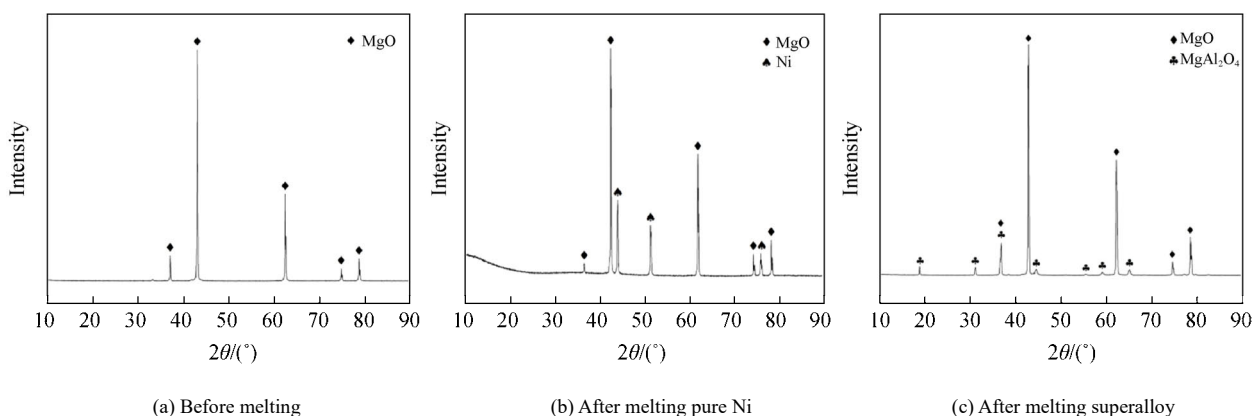


图 4 MgO 坩埚熔炼前和熔炼纯 Ni 及高温合金后的内壁 XRD 谱

Fig. 4 XRD patterns of inner surface of MgO crucibles before and after melting pure Ni and superalloy

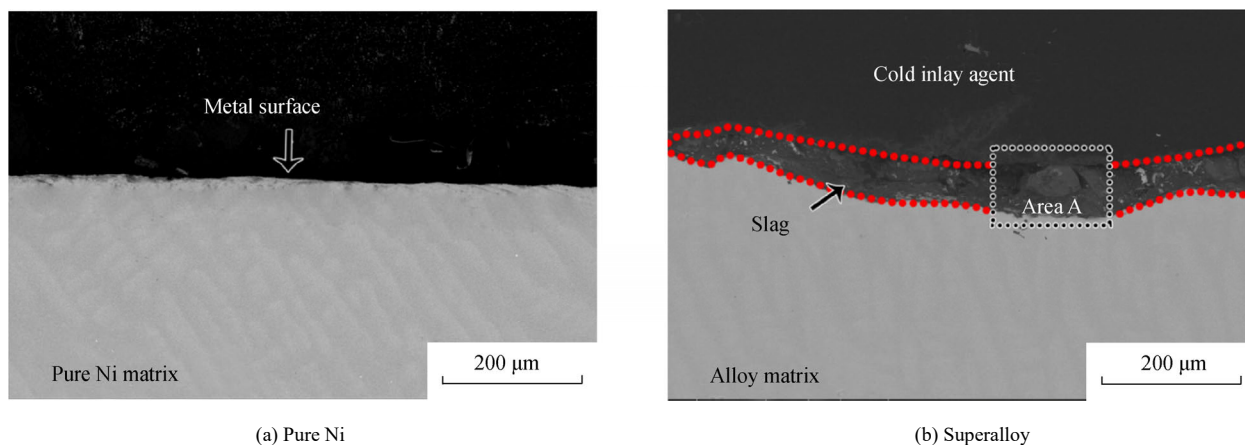


图 5 MgO 坩埚熔炼的纯 Ni 和高温合金截面显微形貌

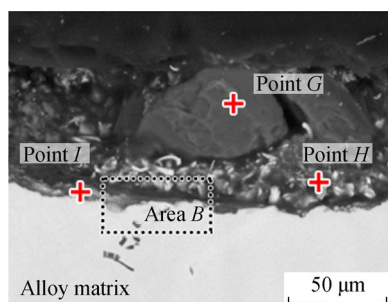
Fig. 5 Microstructure of cross-section of pure Ni and superalloy after melting in MgO

为进一步分析高温合金熔体与 MgO 坩埚的界面反应机理, 对图 5b 中区域 A 进行更深入的显微结构分析, 结果如图 6 所示。由图 6a 可以看出, 浮渣内部存在大颗粒物质; 围绕该颗粒周围还存在一层灰黑色致密化物质, 且与灰白色的合金基体呈色明显不同, 可知浮渣主要形成于合金表面。由表 3 中 EDS 结果可知, 点 G 主要由 Al 和 O 元素组成, 可知大颗粒物质为 Al_2O_3 。从点 H 的 EDS 结果可知, Al_2O_3

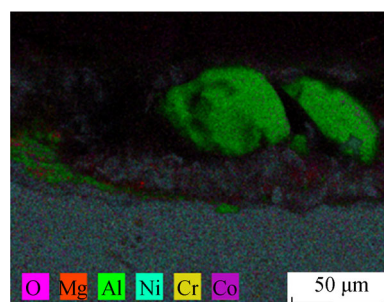
颗粒周围还存在由合金熔体与 MgAl_2O_4 混合而成的渣层 (见图 6c); 此外, 在合金表面除了 Al_2O_3 颗粒, 还存在连续分布的 Al_2O_3 层, 由点 I 和图 6c 的 O, Al 元素映射分析可知。据此, 可推断由于合金熔体与 MgO 坩埚间发生界面反应, 生成了 Al_2O_3 和 MgAl_2O_4 产物。而 Al_2O_3 密度 ($\rho=3.5\text{ g/cm}^3$) 和 MgAl_2O_4 密度 ($\rho=3.64\text{ g/cm}^3$) 均小于高温合金熔体密度 ($\rho>8\text{ g/cm}^3$); 因此, 在熔体受电磁搅拌作用下, 密度轻

的 Al_2O_3 和 MgAl_2O_4 渣会上浮。同时, 由于 Al_2O_3 和 MgAl_2O_4 熔点分别为 $2\,059\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $2\,135\text{ }^\circ\text{C}$, 合金熔炼温度($1\,550\text{ }^\circ\text{C}$)难以让浮渣熔化, 进而形成较厚的

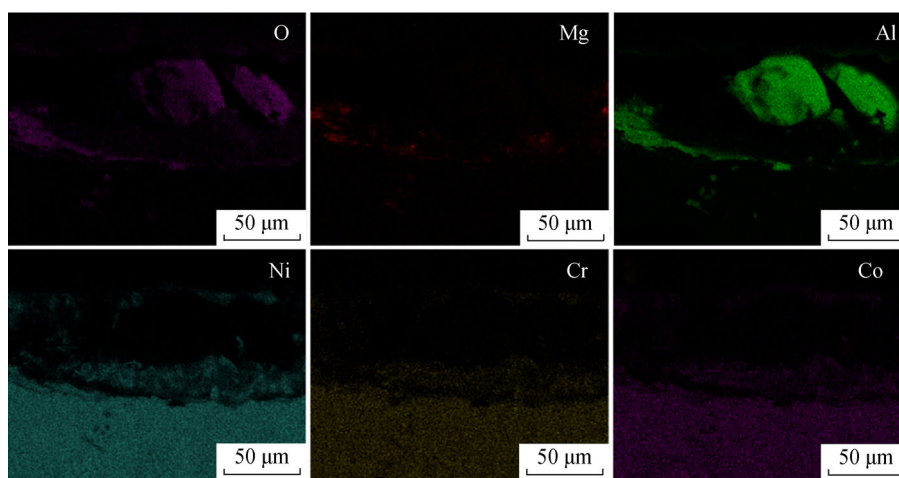
一层膜覆盖在熔体表面。而在合金与浮渣的接触面, 还存在一部分的 Al, Mg 和 O 的重叠的富集区域, 对该区域 B 进行进一步的显微形貌分析。



(a) SEM image of magnified picture of area A in Fig. 5(b)



(b) EDS elemental mapping in Fig. 6(a)



(c) Mapping analysis of O, Mg, Al, Ni, Cr and Co elements in Fig. 6(a)

图 6 高温合金横截面 SEM 照片和 EDS 能谱

Fig. 6 SEM photograph of cross-section of superalloy and EDS images

表 3 图 6a 中点 G~点 I 的 EDS 结果

Table 3 EDS results of points G~I in Fig.6(a)

Points	O	Mg	Al	Ti	Cr	Co	Ni	Ta	W	Re	x/%
G	53.42		46.59								
H	27.91	9.09	18.50	0.51	4.02	5.54	33.51	0.42	0.42	0.08	
I	46.49	0.72	45.49		0.55		5.62				

图 7 为图 6a 中区域 B 中显微形貌。从图 7a 可以看出, 在合金表面附着一层灰黑色物质; 进一步通过图 7c 可以看出, 该物质中存在 O, Al 和 Mg 元素的重叠。表 4 中 EDS 结果显示, 点 J 中 Al, Mg 和 O 的摩尔比为 $1:2:4$, 可知连续的灰色物质存在 MgAl_2O_4 ; 同时, 对点 K 进行分析发现, 其中还有 Al_2O_3 相, 并存在微量 Mg 和 Cr 相, 进一步说明合金表面浮渣是由 Al_2O_3 和 MgAl_2O_4 混合而成。与此同时, 还发现在该区域还存在一部分的 Cr 元素的富集, 这是因为在 $\text{AO} \cdot \text{R}_2\text{O}_3$ 结构中, A 位可为 Mg, 而 R

则可为 Al^{3+} 或 Cr^{3+} 组成; 因此, 形成的 MgAl_2O_4 与 MgCr_2O_4 同属尖晶石结构。这就导致 Al^{3+} 和 Cr^{3+} 极易出现如图 7 所示的重叠的现象; 而具体元素分布需要接下来的研究中进行更加深入的微观结构表征。

图 8 为 MgO 坩埚熔炼高温合金后合金表面浮渣的 XRD 谱。由图 8 可以看出, 高温合金浮渣表面则由 Al_2O_3 , MgAl_2O_4 和高温合金相组成。结合图 2c 和图 6 中熔炼高温合金后坩埚内壁和浮渣组成分析, 可知 Al_2O_3 和 MgAl_2O_4 均为合金熔体与坩埚的界面反应产物。

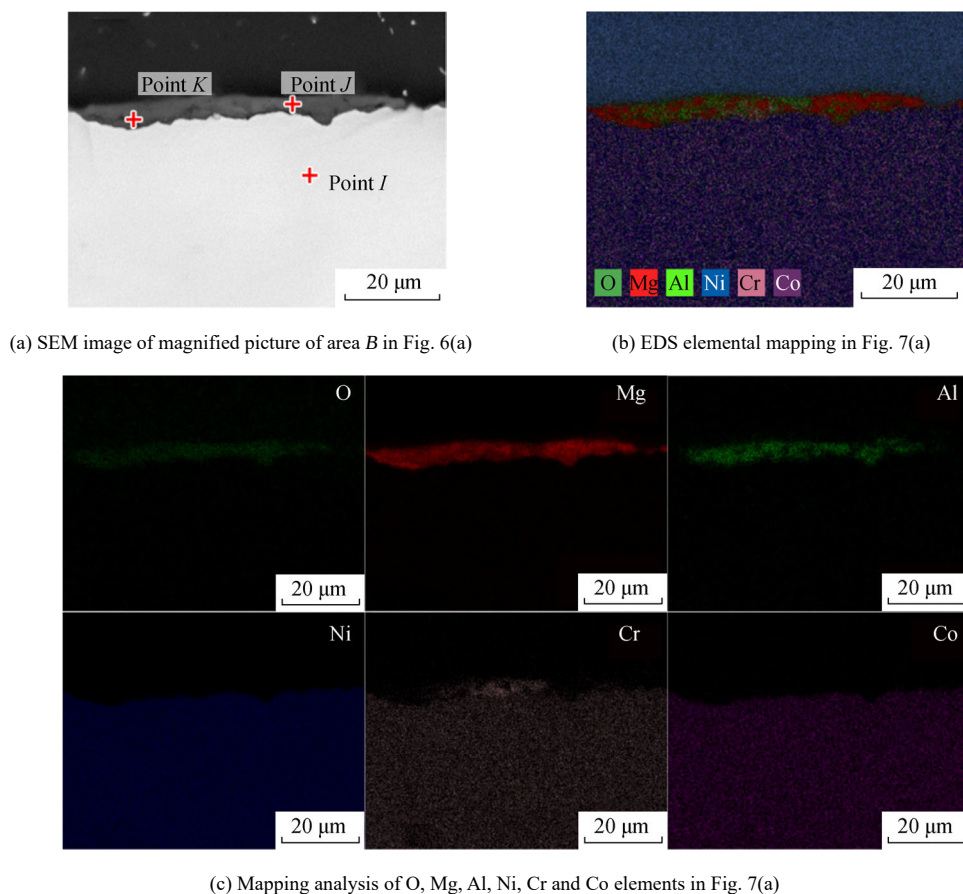


图 7 高温合金横截面 SEM 照片和 EDS 能谱

Fig. 7 SEM photograph of cross-section of superalloy and EDS images

表 4 图 7a 中点 J~点 L 的 EDS 结果

Table 4 EDS results of points J~L in Fig. 7(a)

Points	O	Mg	Al	Ti	Cr	Co	Hf	Ta	W	Re	Ni
J	48.79	16.82	33.28		1.34						
K	49.86	7.60	41.99		0.55						
L			10.78	1.04	7.67	10.14	0.14	2.11	1.81	1.04	65.27

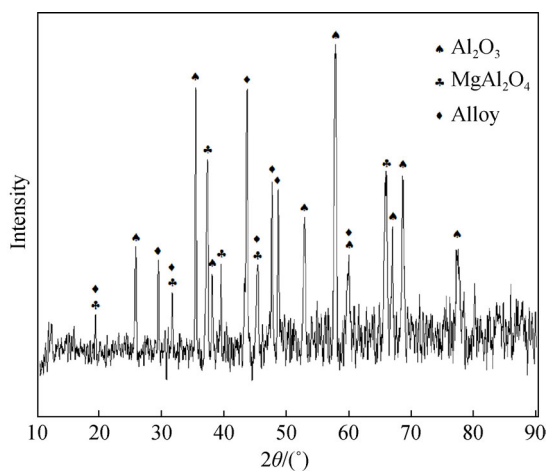
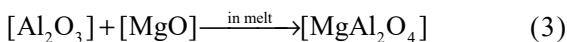
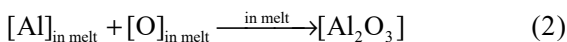
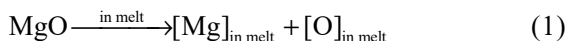


图 8 MgO 坩埚熔炼高温合金后浮渣表面 XRD 谱

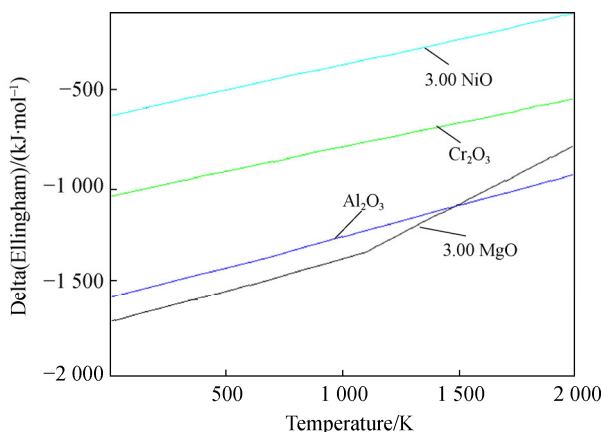
Fig. 8 XRD patterns of surface of slag after melting superalloy in MgO crucible

图 9 为 NiO、 Cr_2O_3 、MgO 和 Al_2O_3 的埃林汉图和纯 Ni 及高温合金中熔炼前后的氧含量。由图 9a 可以看出，在 1550 °C 高温合金熔体的保温条件下，氧化物稳定性大小排序分别为 Al_2O_3 、MgO、 Cr_2O_3 、NiO。这说明 MgO 的热力学稳定性要高于 NiO。因此，MgO 与纯 Ni 熔体并不会发生化学反应，而从图 1 和图 3 中纯 Ni 的金属形貌及熔炼后的坩埚内壁分析可验证此结论。但这并不代表两者并不发生反应，实际上，MgO 坩埚耐火材料在熔体中仍会发生溶解-分解作用，而对 Ni 熔体造成较少的氧污染。但由于高温合金中添加了 Al 等活性元素，Al 对在此状态下对 O 的亲合力要明显强于 Mg、Cr 和 Ni；Al 会与 MgO 分解的 O 生成稳定性更高的 Al_2O_3 ，进而促进 MgO 的溶解反应的发生，而增大对合金熔体的氧污

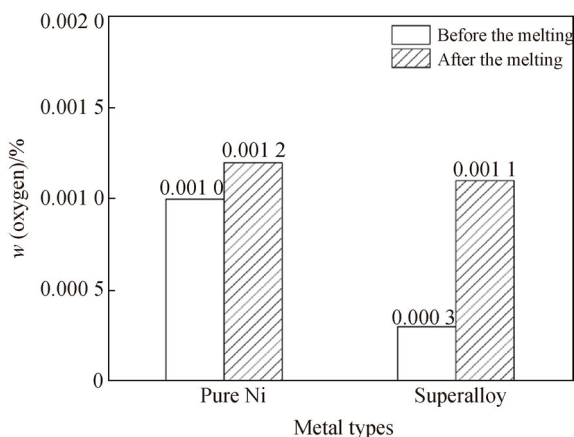
染,如图 9b 所示。与此同时,在高温合金熔体与 MgO 坩埚的界面接触处,生成的 Al_2O_3 会与 MgO 进一步反应生成 MgAl_2O_4 。具体反应方程如下所示:



在熔炼过程中,由于高温合金熔体与 MgO 坩埚内壁接触,在界面处会快速生成 Al_2O_3 产物相,而在强烈的电磁搅拌作用下,一部分 Al_2O_3 会上浮;另一部分则与坩埚基体反应生成 MgAl_2O_4 。与此同时,由于高温合金熔体与坩埚基体是充分接触,即使发生界面反应,生成的 MgAl_2O_4 也应呈现均匀的分布。而通过图 3 中 Mg, Al 和 O 元素的分布形式,可以发现, MgAl_2O_4 在坩埚内壁分布并不均匀;与此同时,通过在图 6 和图 8 分析中发现了浮渣也存在 MgAl_2O_4 相,因此,可知 MgAl_2O_4 附着在内壁时同样受电磁搅拌作用,导致部分 MgAl_2O_4 进入熔体后上浮,进而使得浮渣由 Al_2O_3 和 MgAl_2O_4 及部分金属组成。



(a) Ellingham image of NiO, Cr_2O_3 , MgO and Al_2O_3



(b) Oxygen concentration

图 9 Ellingham 图以及纯 Ni 和高温合金熔炼前后的氧含量
Fig. 9 Ellingham image and oxygen concentration of pure Ni and superalloy before and after melting.

3 结论

1) 金属纯 Ni 并不与 MgO 发生界面反应,但镍基高温合金则会与 MgO 坩埚存在明显的界面反应,使得合金收到污染,并产生浮渣层。

2) 浮渣层厚度约为 $80\text{ }\mu\text{m}$, 且由 Al_2O_3 , MgAl_2O_4 和合金混合而成;这其中, Al_2O_3 和 MgAl_2O_4 均为合金熔体与 MgO 坩埚界面反应的生成物。

3) MgO 耐火材料在合金熔体中溶解生成 Mg 和 O, 进而与合金熔体中 Al 反应生成 Al_2O_3 , 一部分 Al_2O_3 上浮, 一部分与坩埚内壁 MgO 基体反应生成 MgAl_2O_4 ; 同时, 生成的 MgAl_2O_4 一部分附着在坩埚内壁; 另外一部也会上浮进入渣层。

参考文献:

- [1] 孙志敏. 高温合金之父与材料百科全书: 纪念师昌绪先生百年诞辰[J]. 百科知识, 2020(34): 71–72.
SUN Zhi min. Encycl Knowl, 2020(34): 71–72.
- [2] 郑玉荣, 吴新年, 王晓民. 镍基高温合金核心技术发展[J]. 中国材料进展, 2015, 34(3): 246–252.
ZHENG Yurong, WU Xinnian, WANG Xiaomin. Mater China, 2015, 34(3): 246–252.
- [3] 王庆增, 石磊, 唐超. GH4720Li 合金 VIM+PESR+VAR 三联工艺及冶金质量[J]. 宝钢技术, 2020(3): 62–65.
WANG Qingzeng, SHI Lei, TANG Chao. Baosteel Technol, 2020(3): 62–65.
- [4] CHOUDHURY A. State of the art of superalloy production for aerospace and other application using VIM/VAR or VIM/ESR[J]. ISIJ Int, 1992, 32(5): 563–574.
- [5] 高小勇. FGH96 粉末高温合金母合金的纯化技术研究[D]. 北京: 北京科技大学, 2020.
GAO Xiaoyong. Study on purification technology of FGH96 powder superalloy master alloy[D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2020.
- [6] 李亚格, 刘雪枫, 李杭, 等. 熔渣与耐火材料高温润湿研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2023, 51(3): 677–686.
LI Yage, LIU Xuefeng, LI Hang, et al. J Chin Ceram Soc, 2023, 51(3): 677–686.
- [7] 毛露, 杨宇辰, 陈光耀, 等. $\text{BaZrO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合模壳与 Ti-46Al-8Nb 熔体界面反应机理[J]. 硅酸盐学报, 2022, 50(12): 3314–3322.
MAO Lu, YANG Yuchen, CHEN Guangyao, et al. J Chin Ceram Soc, 2022, 50(12): 3314–3322.
- [8] 宋庆忠, 潜坤, 舒磊, 等. 镍基高温合金 K417G 与氧化物耐火材料的界面反应[J]. 金属学报, 2022, 58(7): 868–882.
SONG Qingzhong, QIAN Kun, SHU Lei, et al. Acta Metall Sin, 2022, 58(7): 868–882.
- [9] LI J P, ZHANG H R, GAO M, et al. Effect of vacuum level on the interfacial reactions between K417 superalloy and Y_2O_3 crucibles[J]. Vacuum, 2020, 182: 109701.
- [10] LI X, ZHAO Y D, WANG L Z, et al. Study on the stability of different refractories during the melting process of a K4169 Ni-based superalloy [J]. Ceram Inter, 2023, 49(18): 29573–29583.

- [11] QI X D, FU L P, DU R Q, et al. Properties of various $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ refractories and their reaction behaviours in contact with Ti6Al4V melts[J]. *J Alloys Compd*, 2023, 959: 170599.
- [12] LIN C Y, SHENG N C, FAN S G, et al. Interfacial desulfurization reaction between binary Ni-Al/Ti-Ta alloy melt and CaO ceramic refractory[J]. *Surf Interfaces*, 2024, 44: 103718.
- [13] GARCIA-MICHELENA P, CHAMORRO X, HERRERO-DORCA N, et al. Effect of the crucible composition on the Inconel 718 vacuum induction melting process efficiency[J]. *J Mater Res Technol*, 2023, 23: 3351–3361.
- [14] 宋庆忠. 合金熔体与氧化物耐火材料界面反应研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2021.
SONG Qingzhong. Study on interfacial reaction between alloy melt and oxide refractories[D]. Shenyang: Northeastern University, 2021.
- [15] 曹济源, 马北越, 李广明, 等. 提高镁钙系材料防水化性能的研究进展[J]. 耐火与石灰, 2022, 47(6): 25–28.
- CAO Jiyuan, MA Beiyue, LI Guang ming, et al. *Refract Lime*, 2022, 47(6): 25–28.
- [16] 于秋月. MgO-CaO 耐火材料抗水化性能研究进展[J]. 有色矿冶, 2018, 34(2): 39–42.
YU Qiuyue. *Non Ferr min Metall*, 2018, 34(2): 39–42.
- [17] GAO X Y, ZHANG L, QU X H, et al. Effect of interaction of refractories with Ni-based superalloy on inclusions during vacuum induction melting[J]. *Int J miner Metall Mater*, 2020, 27(11): 1551–1559.
- [18] 李化坤, 马中钢, 逯红果, 等. 镍基高温合金真空感应熔炼过程研究[J]. 山东冶金, 2020, 42(5): 33–34.
LI Huakun, MA Zhonggang, LU Hongguo, et al. *Shandong Metall*, 2020, 42(5): 33–34.
- [19] 陈肇友. 相图与耐火材料[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2014.

Interaction Mechanism Between MgO Crucible and Ni-Based Superalloy

CHEN Guangyao^{1,2}, LIAO Houjin¹, DENG Shaowen¹, FENG Qisheng¹, GAO Pengyue¹, WANG Enhui³,
ZHAO Yunsong⁴, HOU Xinmei³, LI Chonghe^{1,2}

- (1. State Key Laboratory of Advanced Special Steel & Shanghai Key Laboratory of Advanced Ferrometallurgy, School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200072, China;
2. Shanghai Special Casting Engineering Technology Research Center, Shanghai 201605, China;
3. Institute for Carbon Neutrality, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;
4. Science and Technology on Advanced High Temperature Structural Materials laboratory, Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China)

Extended Abstract

Introduction The purity of the Ni-based superalloy is directly related to the alloy-crucible interaction during induction melting. It is thus of great significance to clarify the interaction mechanism for the achievement of preparing the high-purity superalloys. In this study, pure Ni and Ni-based superalloys were melted in MgO crucibles, respectively. The phase composition, microstructure of the crucible and the oxygen concentration of the metals were analyzed by scanning electron microscopy, X-ray diffractometry and O/N analyzer. The interaction between the metals and the crucibles were investigated, and the interaction mechanism was elucidated. The results indicate that after melting pure Ni in MgO crucible, pure Ni melt exhibits a good wettability to the crucible, but little interaction occurs. However, a significant interaction between the superalloy melt and MgO crucible occurs. This reaction primarily involves the dissolution and decomposition of MgO in the alloy melt. The decomposed element O reacts with element Al to form Al_2O_3 products, which can float to the surface of the superalloy. Also, some Al_2O_3 can further react with MgO crucible matrix to generate MgAl_2O_4 product, which can attach to the inner surface of the crucible, and float into the slag, respectively. A slag layer with the thickness of approximately 80 μm composed of Al_2O_3 , MgAl_2O_4 , and a portion of the alloy can be formed on the surface of the alloy.

Methods In this study, an industrial grade MgO (purity>99.5%) was used as a raw material. The MgO powder was mixed and ground in ethanol in a concrete mixer with yttria stabilized zirconia (YSZ) balls at a speed of 300 r/min. The mass ratio of powders, YSZ balls and ethanol were 3.0 : 5.0 : 0.8. The ground powder was then dried in an oven for 12 h. The MgO crucible green body was fabricated via cold isostatic pressing at 150 MPa for 3 min. Subsequently, the green body was sintered in a high-temperature silicon molybdenum rod sintering furnace at 1750 °C for 6 h. The outer diameter, inner diameter, and height of the sintered crucible are 60, 50 and 70 mm, respectively.

An electrolytic pure Ni and DD419 alloy was used as an experimental metal. Pure Ni of 100 g was ground and acid pickled. The DD419 alloy was cut into 2 cm×2 cm×4 cm block caret, and its weight was 120 g. After grinding and acid pickling, the alloy was used as an experimental metal. The sintered MgO crucible was placed in a coil of a vacuum induction melting furnace, and filled with fused MgO sand around the crucible. It could prevent the short circuit of the induction coil due to the leakage of the molten metal. The experimental metal was inserted into the crucible, and the furnace was evacuated with a mechanical pump and a molecular pump to approximately 1×10^{-2} Pa. The furnace was backfilled with high-purity argon to 0.06 MPa, and repeated for three times in order to eliminate the influence of the residual oxygen. The melting experiment was conducted in high vacuum. The metal temperature was raised slowly until the appearance of the liquid at the bottom of the metal. The temperature of the molten metal rapidly increased to 1

550 °C, and hold at this temperature for 20 min. Finally, the molten melts were cooled in the crucibles to obtain the corresponding samples. After melting, the samples were cut *via* wire-electrode cutting and polished for the coming use.

Results and discussion The surface of pure Ni after melting in the MgO crucible is smooth without the appearance of the impurities. However, the surface of the superalloy has a black slag layer with a thickness of 80 μm, indicating that the slag is formed during the interaction between the alloy and the crucible. The surface of the slag can form a wrinkled shape due to the difference in the cooling rate between the slag and the alloy melt. No corrosion phenomenon occurs on the surface of the crucible after melting pure Ni. However, some Ni melt is residual on the surface of the crucible due to the wettability. In contrast, after melting the alloy in the crucible, the grain morphology and grain boundaries on the surface of the crucible disappear, indicating that the surface of the crucible is corroded by the alloy melt, thus leading to the generation of MgAl₂O₄ products. The slag primarily consists of Al₂O₃ and MgAl₂O₄ as well as some residual alloy melt, respectively. The generation of Al₂O₃ and MgAl₂O₄ products is attributed to the reaction at the melt-crucible interface. These products can float into the surface of the alloy melts under the electromagnetic stirring because Al₂O₃ and MgAl₂O₄ products have a lower density than that of the alloy melts. The thermodynamic stability for Al₂O₃, MgO, Cr₂O₃ and NiO indicates that element Al in the alloy has an intense affinity for element O, leading to the dissolution of MgO refractory and the oxygen contamination of the alloy melt. The uneven distribution of MgAl₂O₄ in both the inner surface of the crucible and the slag exhibits that the interaction and electromagnetic stirring significantly affect the formation of the slag.

Conclusions Pure Ni did not react with MgO crucible. However, DD419 alloy could exhibit a significant interaction with the crucible, resulting in the alloy contamination and the formation of a slag layer. The thickness of the slag layer was 80 μm, and it consisted of Al₂O₃, MgAl₂O₄ and some alloy. In addition, Al₂O₃ and MgAl₂O₄ were the interaction products between the alloy melt and the crucible. The dissolution of MgO refractory could result in the release of elements Mg and O, respectively. Element Al reacted with element O to generate Al₂O₃ products. A portion of the products could float, and another part could react with MgO matrix on the inner wall of the crucible to form MgAl₂O₄. Meanwhile, some of the generated MgAl₂O₄ was adhered to the inner wall of the crucible, and another portion was floated into the slag layer.

Keywords crucible; induction melting; nickel -based superalloy; interaction; slag