

文章编号: 1004 - 0609(2003) 03 - 0550 - 04

熔体过热处理对铸造镍基高温合金吸氮行为的影响^①

周 丽^{1, 2}, 孙晓峰¹, 殷凤仕^{1, 2}, 侯贵臣¹, 郑 启¹, 管恒荣¹, 胡壮麒¹

(1. 中国科学院 金属研究所, 沈阳 110016; 2. 山东理工大学 化学工程学院, 淄博 255012)

摘 要: 研究了不同温度的熔体过热处理对 M963 合金吸氮行为的影响。结果表明: 在 1 600~ 1 650 °C 进行熔体过热处理, 合金中的氮含量因精炼作用而略有降低; 但当过热温度达到 1 700 °C 时, 由于熔体结构的变化而使合金开始吸氮; 当过热温度达到 1 850 °C 时, 合金中的氮含量由原来的 0.000 6% (质量分数) 急剧增加到 0.004 7% (质量分数)。

关键词: 熔体过热处理; 高温合金; 氮; 熔体结构

中图分类号: TF 133

文献标识码: A

氮在高温合金中作为有害气体元素能形成非金属夹杂, 如 TiN 和 Ti(C, N) 等, 而这些夹杂物通常是疲劳裂纹的萌生地及扩展通道, 影响合金的蠕变和持久强度等性能^[1]。高温合金中的气孔率也与氮有关^[2, 3]。所以, 研究高温合金熔炼时氮的变化规律具有十分重要的意义。对真空感应熔炼(VIM) 镍基高温合金母合金的过程中氮的变化规律进行了很多研究^[4~6], 但尚未见有关在重熔浇注铸件的过程中氮的变化规律报道。作者近期的研究工作发现, 对 M963 铸造镍基高温合金熔体进行适当温度的过热处理, 可显著改变该合金的高温持久性能, 但同时也发现, 当熔体过热温度达到 1 650 °C 以上时, 合金中的氮含量开始升高, 样品内的疏松增加, 持久性能恶化。本文作者从热力学的角度讨论了熔体过热温度对该合金吸氮行为的影响规律。

1 实验方法

采用真空感应炉熔炼母合金, 其化学成分见表 1。差热分析表明, 该合金的液相线温度约 1 345 °C。在 VIM-25/50F 型真空感应炉中重熔浇注试样。重熔时, 对熔体进行过热处理, 即母合金熔化后继续加热到液相线以上不同温度保温 5 min, 然后降温浇注到已预热好的陶瓷型壳中。浇注温度和型壳预热温度分别为 1 450 °C 和 850 °C。气体分析试样为 4 mm × 4 mm × 40 mm 长条, 用美国 LECO 公司生

产的 TC-436 氧氮测定仪测定 O 和 N 的含量。仪器的测量范围在 0.000 05% ~ 0.1% 时, 准确度为 ±0.000 1%, 灵敏度为 0.000 01%。炉子漏气率为 1.4×10^{-2} Pa·m³/s, 熔体过热处理时的真空度保持在 0.1 Pa 以下。

表 1 M963 合金的化学成分

Table 1 Chemical composition of M963 superalloy (mass fraction, %)

C	Cr	Co	W	Mo	Al	Nb
0.16	8.77	9.69	10.68	1.49	5.56	1.00
Ti	S	P	O	N	Ni	
2.42	< 0.003	< 0.002	0.000 6	0.000 6	Bal.	

2 结果与分析

经不同温度熔体过热处理的样品中的气体含量分析结果列于表 2。可见, 适当温度的熔体过热处理起到了精炼合金的作用, 氮含量略有降低。当过热温度超过 1 650 °C 以后, 合金中的氮含量开始增加, 过热温度达到 1 850 °C 时, 氮含量急剧增加到 0.004 7% (质量分数)。熔体过热处理温度对合金中的氧含量影响不大。

由于缺少元素在镍熔体中溶解的热力学数据, 故以元素在铁熔体中溶解的热力学数据^[7]代替进行近似分析, 说明熔体过热处理对合金中氮含量异常

① 收稿日期: 2002 - 07 - 17; 修订日期: 2002 - 09 - 28

作者简介: 周 丽(1961 -), 女, 在职硕士研究生, 实验师。

通讯联系人: 周 丽, 电话: 0533 - 2781664; E-mail: fsyin@imr.ac.cn

表 2 熔体过热温度对合金中氮含量的影响

Table 2 Effect of melt-superheating temperature on nitrogen content in test alloy

Temperature/ °C	w(O) / %	w(N) / %
1 550	0.000 6	0.000 6
1 600	0.000 6	0.000 4
1 650	0.000 5	0.000 4
1 700	0.000 5	0.000 6
1 750	0.000 4	0.001 0
1 850	0.000 5	0.004 7

变化的原因。

氮的溶解反应为



$$\Delta G_{(1)}^{\ominus} / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}) = 3\,595 + 23.87T$$

在 1 850 °C 下, $\Delta G_{(1)}^{\ominus} = 54\,271 \text{ J/mol}$, 为较大的正值, 说明升高温度不利于 N_2 的溶解。反应平衡常数 K 为

$$K = a_{[\text{N}]} / p(\text{N}_2)^{1/2} \approx w(\text{N}) \% / p(\text{N}_2)^{1/2} \\ = \exp(-\Delta G_{(1)}^{\ominus} / RT) = 0.046\,2$$

式中 $a_{[\text{N}]}$ 为熔体中 N 的活度, 近似为 N 的浓度; $p(\text{N}_2)$ 为真空炉内 N 的分压, 近似等于炉内的真空度(0.1 Pa)。所以, 熔体中 N 的平衡浓度为

$$w(\text{N}) \% = Kp(\text{N}_2)^{1/2} = 0.046\,2 \times 10^{-3} \% \\ = 4.62 \times 10^{-5} \%$$

低于母合金中的氮含量($6 \times 10^{-4} \%$), 也就是说超高温熔体过热处理应该使合金中的氮含量继续降低, 但这与实验结果相矛盾。超高温熔体过热处理使合金中氮含量异常升高可能与熔体过热处理引起合金熔体结构的变化有关。

M963 母合金由 γ 镍基固溶体、 γ' 有序相及 MC (M 主要是 Ti) 碳化物组成^[8, 9]。Ti 元素属 γ' 相形成元素, 除形成 MC 碳化物以外主要分布在 γ' 相中。可见, 固态合金中的 Ti 原子主要被 MC 碳化物和 γ' 有序相束缚着。镍基合金在加热熔化时, 其结构的变化一般是从有序到无序^[10], 合金刚熔化时, 在熔体中仍存在 $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$ 型的团簇及以碳化物为主的难熔化合物质点。镍基合金在液相线以上存在未熔碳化物已被实验所证实^[11]。因此, 在熔体过热处理过程中将继续发生下列反应:



式中 s 表示固相, 下同。

熔体过热温度越高, 反应(2)和反应(3)进行得越充分, 合金熔体中的成分越均匀。反应(3)的自由能变化可由下列 3 个反应式:



$$\Delta G_{(4)}^{\ominus} / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}) = -54\,758 - 44.77T$$



$$\Delta G_{(5)}^{\ominus} / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}) = 21\,318 - 41.87T$$



$$\Delta G_{(6)}^{\ominus} = -188\,100 + 11.66T$$

求得 $\Delta G_{(3)}^{\ominus} / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}) = 154\,660 - 96.17T$ 。令 $\Delta G_{(3)}^{\ominus} = 0$, 可得 $T = 1\,609 \text{ K}$ (1 336 °C)。可见, 在 1 336 °C 以上, $\text{TiC}(\text{s})$ 开始向熔体中溶解。

熔体中的 $[\text{Ti}]$ 原子与 $[\text{N}]$ 原子将发生如下反应:



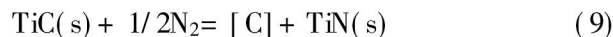
反应自由能的变化可通过式(1)、式(4)和下列反应式:



$$\Delta G_{(8)}^{\ominus} / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}) = -3\,367\,199 + 93.67T$$

求得 $\Delta G_{(7)}^{\ominus} / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}) = -3\,316\,036 + 114.57T$ 。可见式(7)在熔体过热温度范围具有很大的负值, 熔体中有很强的形成 $\text{TiN}(\text{s})$ 的能力。

由式(1)、(3)和(7)可得



$$\Delta G_{(9)}^{\ominus} / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}) = -1\,067\,781 + 42.26T$$

其反应平衡常数可由下式计算:

$$K = a_{[\text{C}]} / p(\text{N}_2)^{1/2} = \exp(-\Delta G_{(9)}^{\ominus} / RT)$$

在 1 850 °C 下, $K = 1.16 \times 10^{24}$, N_2 的平衡分压为

$$p(\text{N}_2) = (a_{[\text{C}]} / K)^2 = (0.15 / 1.16 \times 10^{24})^2 \\ = 1.67 \times 10^{-50} (\text{atm}) = 1.70 \times 10^{-45} \text{ Pa}$$

式中 $a_{[\text{C}]}$ 为熔体中碳的活度, 以合金中的碳的质量分数近似代替, 即 $a_{[\text{C}]} = 0.15$ 。真空室的氮分压 0.1 Pa 远高于以上计算的平衡分压。可见, 只要熔体中的残余 $\text{TiC}(\text{s})$ 溶解到熔体中释放出自由的 Ti 原子, 反应(9)就能够进行, 合金中的氮含量就会升高。由于 MC 碳化物和 $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$ 型的团簇非常稳定, 在较低的过热温度下, 合金中的 Ti 原子主要被束缚在 MC 碳化物和 $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$ 型的团簇中, 这时合金不仅不吸氮, 相反因精炼作用而使合金中的氮含量略有降低。随着过热温度提高, MC 碳化物和 $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$ 型的团簇不断减少, 熔体中自由 Ti 原子增加, 这时合金熔体将从环境中吸氮, 形成 TiN , 从而使合金中的氮含量升高。图 1 所示为扫描电镜下观察到的带有氮化物核心的 MC 碳化物颗粒, 图 2 为其能谱分析结果。可见, 熔体中形成的 TiN 在随后的凝固过程中可成为 MC 碳化物形核的核心。

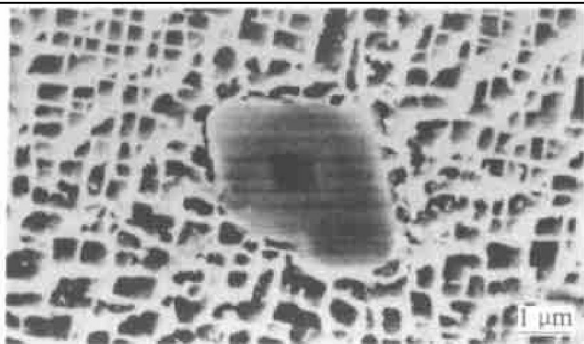


图1 带有氮化物核心的MC碳化物

Fig. 1 MC carbide particle with nitride core
in test alloy after melt treatment
at 1 850 °C for 5 min

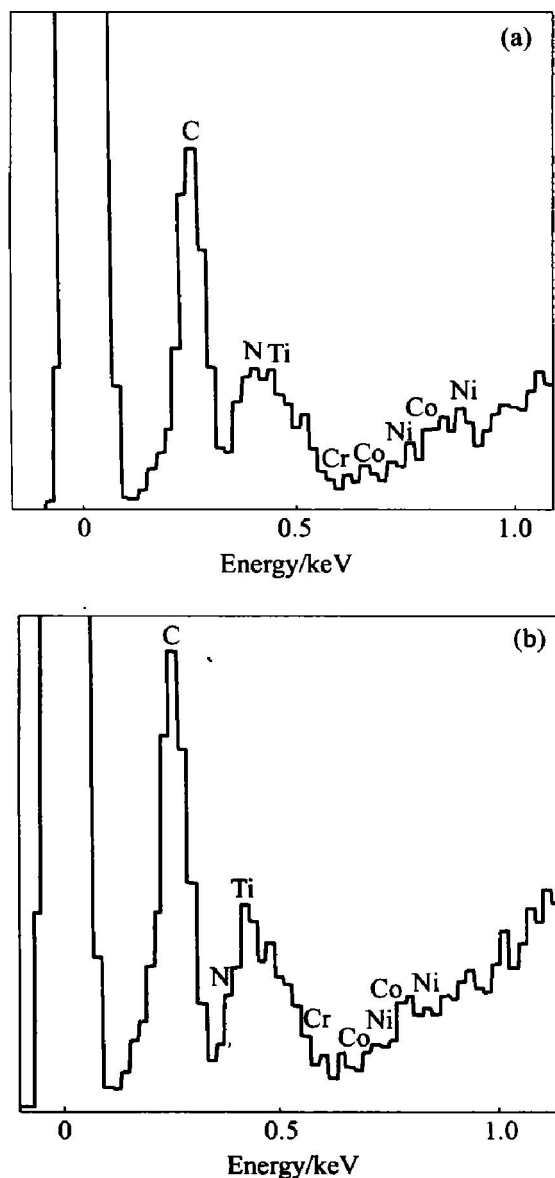


图2 带核心的碳化物颗粒的能谱分析结果

Fig. 2 Results of EDS of cored carbide
particles indicating that the core is nitride
(a) —Central part; (b) —Periphery

3 结论

不同温度的熔体过热处理对 M963 合金中氮含量有不同的影响。1 600~ 1 650 °C 熔体过热处理因精炼作用而使合金中的氮含量略有降低, 但当过热温度达到 1 700 °C 时, 由于熔体结构的变化而使合金开始吸氮, 当过热温度达到 1 850 °C 时, 合金中的氮含量由原来的 0.000 6% (质量分数) 急剧增加到 0.004 7% (质量分数)。

REFERENCES

- [1] 黄乾尧, 李汉康. 高温合金[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2000. 64.
HUANG Qian yao, LI Han kang. Superalloys[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2000. 64.
- [2] McLean M, Strang A. Effects of trace elements on mechanical properties of superalloys[J]. Metals Technology, 1984, 11(10): 454 - 464.
- [3] Painter R E, Young J M. Liquid metal treatments to reduce microporosity in vacuum cast nickel based superalloys[A]. Reichman S, Duhl D N, et al. Superalloys 1988[C]. The Metallurgical Society, USA, 1988. 417.
- [4] 牛建平, 孙晓峰, 金涛, 等. CaO 坩埚在超纯净熔炼 Ni 基高温合金过程中对脱 N 的影响[J]. 材料工程, 2000(12): 6 - 7.
NIU Jian ping, SUN Xiao feng, JIN Tao, et al. The influence on denitrogenation during refining Ni base superalloy using CaO crucible[J]. Material Engineering, 2000(12): 6 - 7.
- [5] NIU Jian ping, SUN Xiao feng, YANG Ke nu, et al. Denitrogenation and desulphurization during vacuum induction melting refining Ni base superalloy[J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2002, 12(1): 11 - 15.
- [6] 孙长杰, 邢纪萍. 氧化钙坩埚在高净化合金研究中的应用[J]. 金属学报, 1998, 34(7): 731 - 734.
SUN Chang jie, XING Ji ping. Application of calcia crucible to melt high purity alloys[J]. Acta Metall Sin, 1998, 34(7): 731 - 734.
- [7] 雷永泉. 铸造过程物理化学[M]. 北京: 新时代出版社, 1982. 222 - 229.
LEI Yong quan. Physical Chemistry in Cast Process[M]. Beijing: New Times Press, 1982. 222 - 229.
- [8] YIN Feng shi, SUN Xiao feng, YUAN Chao, et al. Effect of heat treatment on microstructure and high temperature tensile properties of cast nickel base superalloy with high W, Mo and Nb contents[J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2002, 12(1): 83 - 87.

- [9] 殷凤仕, 袁 超, 孙晓峰, 等. 铸造镍基高温合金 M963 合金的显微组织研究[J]. 金属热处理, 2001, 26(7): 1-2.
YIN Feng-shi, YUAN Chao, SUN Xiao-feng, et al. Investigation on microstructure of cast nickel-base superalloy M963 [J]. Heat Treatment of Metal, 2001, 26(7): 1-2.
- [10] 桂忠楼. 镍基高温合金的 BOP 处理[J]. 航空制造工程, 1995(4): 12-14.
GUI Zhong-lou. High temperature treatment of melt of Ni-base superalloys[J]. Aero Manufacture Eng, 1995(4): 12-14.
- [11] Liu L, Zhen B L, Banerji A, et al. Effect of melt homogenization temperature on the cast structures of IN738LC superalloy[J]. Scripta Metall, 1994, 30: 593-598.

Effect of melt superheating treatment on nitrogen absorption behavior in cast nickel base superalloy

ZHOU Li^{1, 2}, SUN Xiao-feng¹, YIN Feng-shi^{1, 2}, HOU Guo-chen¹,
ZHENG Qi¹, GUAN Heng-rong¹, HU Zhuang-qi¹

(1. Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China;

2. College of Chemical Engineering, Shandong University of Technology, Zibo 255012, China)

Abstract: The effect of melt superheating treatment at different temperatures on the nitrogen absorption behavior of the nickel base superalloy M963 was investigated. The results show that, the melt superheating treatment between 1 600 °C and 1 650 °C can cause a slight decrease in nitrogen content of the alloy owing to the refinement; but the melt superheating treatment above 1 700 °C begins to increase the nitrogen content of the alloy because it changes the melt structure; and when the melt superheating temperature reaches 1 850 °C, the nitrogen content of the alloy increases from 0.000 6% to 0.004 7%.

Key words: melt superheating treatment; superalloy; nitrogen; melt structure

(编辑 彭超群)