

铸造高温合金中氮的影响机理与控制

袁超¹, 郭建亭¹, 李谷松¹, 周兰章¹, 葛云超², 王巍²

(1. 中国科学院 金属研究所 高温合金研究部, 沈阳 110016;

2. 海军驻哈尔滨气轮机厂有限责任公司 军事代表室, 哈尔滨 150046)

摘要: 总结中国科学院金属研究所高温合金与金属间化合物课题组近年来开展的几种铸造高温合金中氮(N)的研究结果; 讨论了铸造高温合金中 N 的控制方法。结果表明: 无论镍基还是钴基铸造高温合金, N 含量随 Cr 含量或返回次数和比例的增加而增大, 过高的 N 含量降低合金的力学性能, 并导致合金质量明显下降, 但 N 的影响机理不同; 对镍基铸造高温合金, N 主要以极难分解的 TiN 颗粒团簇存在于合金熔体中, 在凝固过程中作为核心促进 TiC 碳化物的析出与快速长大, 块状碳化物阻塞枝晶间的通道, 降低合金液的流动性和补缩性, 导致合金组织中的显微疏松明显增加以及合金力学性能的降低; 对钴基铸造高温合金, 高 N 含量提高合金的初始凝固温度, 使得合金枝晶组织粗大, 枝晶间板条状 M_7C_3 共晶碳化物数量增多、尺寸增大, 抑制周围基体中 $M_{23}C_6$ 相的沉淀, 导致共晶碳化物/基体界面更容易形成裂纹而降低合金力学性能。

关键词: 铸造高温合金; 镍基高温合金; 钴基高温合金; 氮; 影响机理

中图分类号: TG132.3

文献标志码: A

Effect mechanism and control of nitrogen in cast superalloys

YUAN Chao¹, GUO Jian-ting¹, LI Gu-song¹, ZHOU Lan-zhang¹, GE Yun-chao², WANG Wei²

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

2. Navy Commissary Department, Harbin Gas Turbine Co., Ltd., Harbin 150046, China)

Abstract: The resent work in the Department of Superalloys and Itermetallic Composites, Institute of Metal Research, about the effect of nitrogen (N) on the microstructure and properties of cast superalloys was summarized. The control of N cast superalloys melting process was discussed. The results show that N content increases with the increase of Cr content in the virgin alloys, and the increment of recycle times or revert proportion in reverted alloys. Increasing N content considerably reduces the mechanical properties of both cast Ni-based superalloys and Co-based superalloys. In cast Ni-based superalloys, N reacts mainly with Ti to form TiN particles in the melt, which acts as profuse nucleus for subsequent carbides nucleation and growth at a higher temperature than in the normal solidification. These blocky carbides with large size can block the dendrite channels, and reduce the fluidity of the final liquid fraction and the permeability of the solidification structure. Consequently, increasing N content results in a greater degree of microporosity, which leads to a significant decrease in the mechanical properties of cast Ni-based superalloys. In Co-based superalloy, high N content will extend the solidification window during the solidification process, and then leads to the coarse carbide eutectic structure by increasing the quantity of the interdendritic Cr_7C_3 carbide eutectic, which restrains the $M_{23}C_6$ particles precipitates in the interdendritic regions. This microstructure is conducive to promote the initiation and propagation of the cracks and decrease the mechanical properties of cast Ni-based superalloys.

Key words: cast superalloy; Ni-based superalloy; Co-based superalloy; nitrogen; effect mechanism

高温合金中的氮与氧、氢等被称为残余气体而归为有害元素^[1]。尽管在高温合金真空冶炼过程中可以利用碳作为脱氧剂形成活性气泡脱氮,但由于氮与高温合金中的主要强化元素(如 Cr、Al、Ti 和 Nb 等)具有很强的亲和力,去氮并非易事。通常是通过严格筛选原材料、提高真空度等手段来降低高温合金中的氮,可接受的氮含量水平是 $2 \times 10^{-5} \sim 4 \times 10^{-5}$ ^[2]。现代高温合金氮含量的控制目标是 $1 \times 10^{-5} \sim 2 \times 10^{-5}$ 以下。高温合金中含氮量随铬含量提高而线性增加,因此,高铬抗热腐蚀高温合金中往往氮含量偏高。高温合金返回料冶炼时由于缺少新料合金冶炼时较强烈的脱气反应,导致气体含量特别是氮含量明显增加。因此,随着高铬抗热腐蚀高温合金的广泛使用,以及大量积压的高温合金返回料回收与利用,高温合金中氮的控制问题再次引起重视^[3-9]。

本文作者总结了所在课题组近年来开展的铸造高温合金中氮的研究结果,包括 3 种抗热腐蚀铸造镍基高温合金(K444、K446、K452)和一种铸造钴基高温合金(K640S),重点探讨氮对合金组织与性能的影响机理,并讨论了氮的控制方法。

1 氮的来源

尽管与冶炼工艺有关,铸造高温合金中的氮主要来自于冶炼原材料,特别是金属铬。图 1 所示为几种典型抗热腐蚀铸造高温合金和高强度镍基铸造高温合金中 N 含量与合金元素的关系。由图 1 可见,合金中 N 含量与 Cr 含量呈线性增加关系,而与沉淀强化元素(Al+Ti+Nb+V+Ta)含量呈线性减少关系。事实上,金属铬中的 N 含量可高达 10^{-3} ,电解铬中的 N 含量也在 $0.6 \times 10^{-4} \sim 1.0 \times 10^{-4}$ 以上,金属铬中的 N 带入高温合金液中,即使在真空冶炼条件下脱 N 也绝非易事,因此,含铬量高的铸造高温合金往往具有较高的 N 含量。铸造高温合金中 N 含量与沉淀强化元素(Al+Ti+Nb+V+Ta)含量的线性减少关系(见图 1(b))可为高铬抗热腐蚀高温合金的脱 N 提供一个有益启示:一方面,这些沉淀强化元素特别是 Ti 同样与 N 元素具有强亲和力而增加脱 N 难度,但沉淀强化元素含量比 Cr 含量低;另一方面,沉淀强化元素又与 O 具有强反应能力,产生的沸腾效应不仅促进了氮化物颗粒的上浮与去除,还提高合金液气表面的 N_2 分气压,这反而有利于高铬高温合金的脱 N 动力学过程。因此,在冶炼抗热腐蚀铸造高温合金时,除控制原材料中杂质与气体含量外,要充分利用易氧化元素的沸腾效应

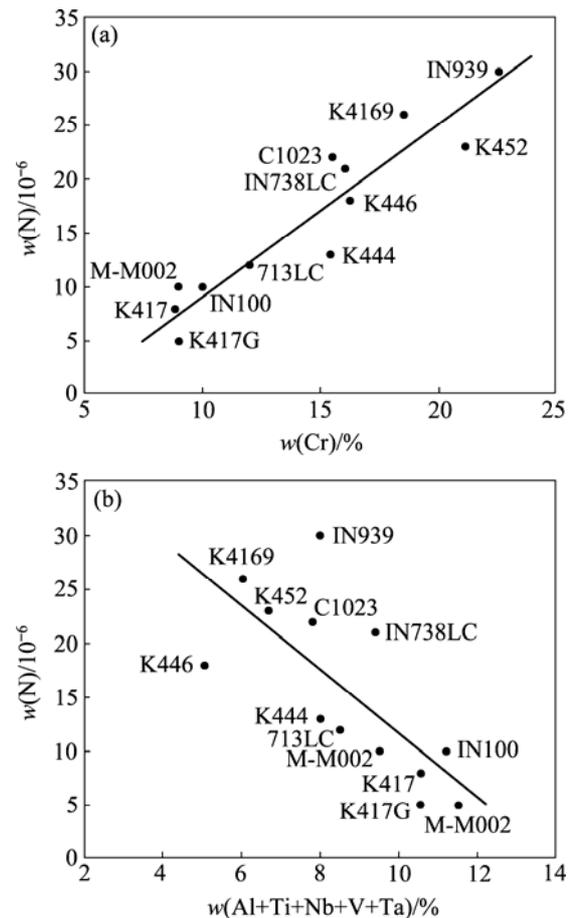


图 1 铸造高温合金中 N 含量与合金元素含量的关系

Fig.1 Relationship between N content and alloying elements in several virgin cast superalloys: (a)Cr; (b) Al+Ti+Nb+Ta

而达到脱 N 效果。

图 2 所示为铸造高温合金返回料中 N 含量与循环使用次数及返回料添加比的关系。由图 2 可知,高温合金返回料中的 N 含量随循环使用次数(返回次数)及返回料添加比例呈线性增加,说明高温合金返回料中的 N 含量主要来自于 N 的多次积累。由于铸造合金中存在强烈的亲 N 元素(如 Cr、Al、Ti 和 Nb 等),N 主要以难分解的氮化物形式存在。由于氮化物密度小,且不易被液态金属侵蚀,一般在精炼搅拌时倾向于留在液体表面,在铸件表面形成厚度约为 $200 \mu m$ 的富 N 层,富 N 层内组织粗大、紊乱,并存在大量疏松和夹杂(见图 3)。如果返回料表层去除得不彻底,在随后重熔时带入一定量的 N。同时,高温合金返回料中的 N 含量增加还与真空感应炉冶炼过程有关。冶炼新料时通常先将 C 与不易反应的元素,如 Ni、Co、Cr、Mo 等,此时由于 C 脱氧产生沸腾去除坩埚内气体,活泼元素则在沸腾除气后加入。冶炼返回合金时则没有这种沸腾除气过程,去 N 更为困难。因此,返回料本身

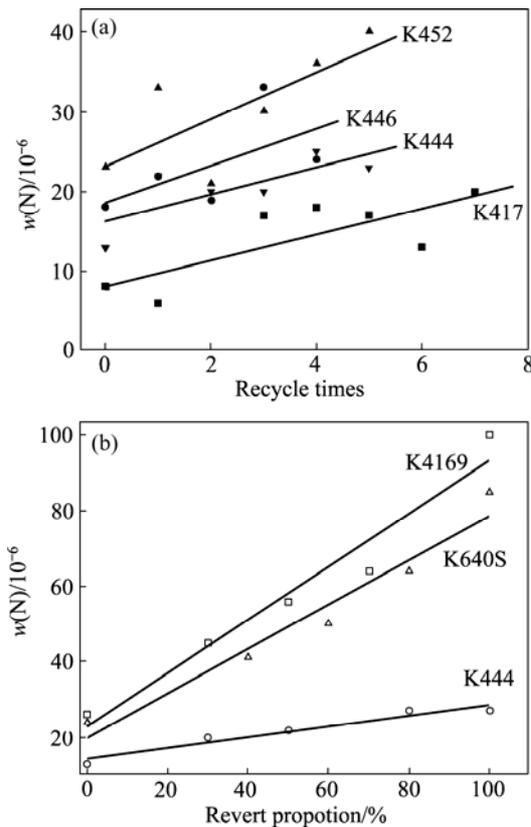


图 2 铸造高温合金返回料中 N 含量与循环使用次数和返回料添加比例的关系

Fig.2 Relationship among N content, recycle time(a) and revert proportion(b) for revert in cast superalloys

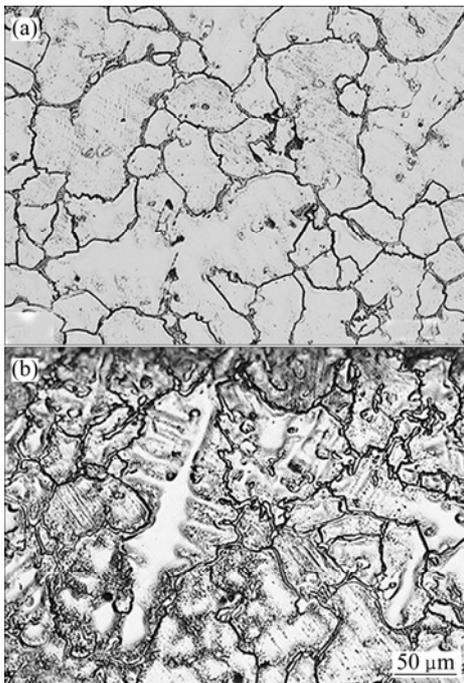


图 3 K640S 高温合金铸件不同部位的微观组织^[8]

Fig.3 Microstructures of casting of Co-based superalloy K640s: (a) Normal structure in centre; (b) Bulky structure in layer of castings

N 的多次积累而又无法通过真空冶炼有效去除是高温合金返回料中的高 N 含量的主要原因。

2 N 对镍基铸造高温合金的影响

在镍基铸造高温合金溶体中, N 以固溶状态和氮化物颗粒团簇形式存在。研究已证实^[10-12], 在镍基高温合金熔体中 N 的固溶度 $[N]$ 遵循 Sievert 定律:

$$\frac{1}{2}N_2 \rightleftharpoons [N]_{Ni} \quad (1)$$

$$[N]_{Ni} = K(p_{N_2})^{1/2} / f_N \quad (2)$$

$$\lg f_N = \sum_i e_N^i w_i + \sum_i e_N^{ii} w_i^2 \quad (3)$$

式中: $[N]_{Ni}$ 是固溶在液态 Ni 中的 N; K 是平衡常数; p_{N_2} 是 N_2 分压; f_N 是镍基高温合金熔体中 N 的活度因子; e_N^i 是合金中 i 组元与 N 的交互作用系数; e_N^{ii} 是合金中 i 组元与 N 的 2 级交互作用系数; w_i 是 i 组元的质量分数。由此, 可以计算镍基高温合金中 N 的固溶度。

抗热腐蚀高温合金 K452 的主要成分为(质量分数 %) 0.12C-21.0Cr-11.5Co-3.5W-0.6Mo-0.3Nb-2.7Al-3.7Ti-0.02B-0.04Zr-Ni, 其中 Cr、Co 两元素的含量最多, 计算时考虑了二级近似, 其他元素的影响仅考虑一级近似。K452 的主要元素在 1 600 液态 Ni(或液态 Co、Fe)中与 N 的交互作用系数如表 1 所列^[11-14], 其中 Ti 元素的影响最大, Cr 元素次之, 其他元素的影响至少小一个数量级。由此计算的 $\lg f_N(1\ 600)$ = -0.036 16, 位于 ABDULRAHMAN 和 HENDRY^[12]对二元合金 $\lg f_N$ 测量值之间(Ni-Cr 合金的 $\lg f_N(1\ 600)$ = -0.076 6, Ni-Co 合金的 $\lg f_N(1\ 600)$ = -0.011 8), 说明对 K452 合金中 N 的固溶度影响最大的元素是 Ti 和

表 1 K452 合金主要元素与 N 的交互作用系数

Table 1 Interaction coefficients of N with main elements in alloy K452 at 1 600

Element	$e_N^i(Ni)$	$e_N^i(Co)$	$e_N^i(Fe)$	e_N^{ii}	Ref.
Cr	-0.076 6			0.002 1	[11-14]
Co	-0.011 8			0.010 5	[11-14]
W		-0.007			[14]
Mo		-0.008			[14]
Nb		-0.042			[14]
Al		0.040			[14]
Ti			-0.53		[11]

Cr, Co 元素的影响并不显著。

在 1 600 纯 Ni 中, 式(1)的平衡常数 $K=0.0015\%$ ^[13]。如果将 N_2 分压 p_{N_2} 近似等于真空感应炉内的真空度(0.1 Pa), 则根据式(2)计算的 K452 合金中 N 的固溶度约为 5.2×10^{-6} 。真空感应炉冶炼的 K452 合金中 N 的分析值是 2.3×10^{-5} (精炼温度 1 550, 真空度 0.1 Pa), 远高于计算值 5.2×10^{-6} , 进一步证明 K452 合金熔体中除固溶 N 外, 更多的 N 将以 TiN 颗粒团簇形式存在。图 4 所示为高 N 含量 K452 合金 ($w(N)=4 \times 10^{-5}$) 的质谱分析结果, 由图 4 可知, 合金熔化过程中出现两个 N 的释放峰。第一个释放峰出现在 1 400 附近, 对应于 K452 合金的液相线温度(1 349), 表明合金完全溶化时超过固溶度的 N(约 7×10^{-6}) 以气体形式释放(2.9×10^{-6}), 但此时合金熔体中仍存在 TiN 颗粒团簇。最近实验已证实, 在 1 600 的高温合金和不锈钢熔体中仍然存在碳氮化物(特别是 TiN)颗粒团簇^[15-16]。只有在更高温度下(约 2 200), TiN 颗粒团簇才充分分解并释放大 N 进入合金熔体, 超过固溶度的 N 含量(约 2.8×10^{-6}), 再次以气体形式释放(2.88×10^{-5}), 形成第二个释放峰。上述计算和实验结果证明, 在镍基铸造高温合金熔体中, 只有少量 N 以固溶态存在, 更多 N 则形成 TiN 颗粒团簇, 其分解温度高达 2 000 以上, 是真空感应熔炼不能将镍基铸造高温合金中 N 含量降低到低水平的根本原因。

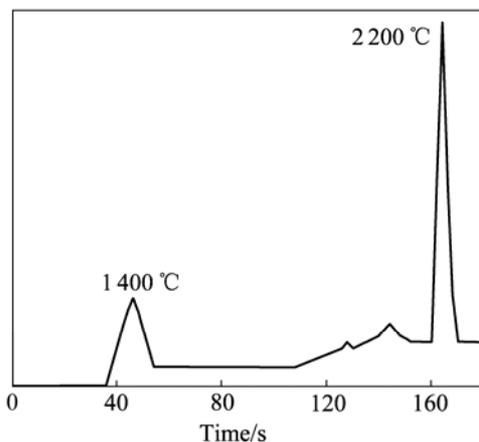


图 4 高 N 含量 K452 合金的质谱分析结果

Fig.4 DSC results of alloy K452 with high N content of 4×10^{-5}

研究表明^[1-6, 9-10, 17-20], 随 N 含量的增加, 合金最明显的组织变化是碳化物形态由针状或不规则几何形状向规则形状转变, 并形成大量显微疏松。图 5 所示为高 N 含量的 K452 合金的典型组织。由图 5 可见, 在高 N(约 4×10^{-5})K452 合金组织中, 沿晶界和枝晶

间析出近四边形碳化物 TiC, 其核心为相近形状 TiN, K444 合金组织中则是三角形的核心 TiN 及富 W 的 TiC。TiC 和 TiN 的几何关系表明, 在合金凝固过程中, TiN 优先形成并促进 TiC 的形核与长大, 最终形成具有规则几何形状的块状碳化物。这些较大尺寸块状碳化物将阻塞枝晶间通道, 降低合金液的流动性和补缩性, 导致在块状碳化物周围形成显微疏松(见图 5(e))。对高 N 含量 K452 合金高温拉伸和持久断口附近组织的观察证明(见图 6), 碳化物周围的显微疏松在高温和力的作用下快速发展形成孔洞和裂纹, 是合金性能下降的重要原因。

图 7 和 8 所示为 N 含量对高温合金拉伸性能和持久性能的影响。由图 7 和 8 可见, 随 N 含量的增加, 抗热腐蚀高温合金的高温拉伸强度和塑性均下降, 合金的持久性能明显下降且波动性增强。图 9 所示为 N 含量为 K444 合金蠕变性能的影响。由图 9(a)可见, N 含量由 1.3×10^{-5} 增加到 2.2×10^{-5} , 抗热腐蚀高温合金 K444 的蠕变寿命下降了 7%, 蠕变塑性下降了一半(47%)。由图 9(b)可见, 不同 N 含量 K444 合金减速蠕变阶段和最小蠕变速率相同, 最大差别是加速蠕变阶段随 N 含量增加而明显缩短。在一系列镍基铸造高温合金中, 如 IN100^[18]、Mar-M002^[5]、K417G^[19]和 DZ417G^[21]等, 发现由于 N 含量的增加而导致返回合金的力学性能下降。

因此, 在镍基铸造高温合金中, 合金熔体中存在极难分解的氮化物颗粒团簇(主要是 TiN), 这些 TiN 颗粒在凝固过程中作为核心促进碳化物 TiC 的析出与快速长大, 块状碳化物将阻塞枝晶间通道, 降低合金液的流动性和补缩性, 导致在碳化物周围形成显微疏松。显微疏松数量的增加, 加速合金破坏过程, 最终降低合金性能, 合金质量明显下降。

3 N 对钴基铸造高温合金的影响

与镍基合金不同, 由于不含有活泼元素 Al 和 Ti(也是氮化物的强形成元素), 绝大多数工业钴基合金都是在空气或氩气中熔炼的, 而 Cr 含量通常又在 20%~30%(质量分数)范围内, 因此合金中 N 含量可高达 7×10^{-4} ^[22]。传统认为, 适量 N 将通过应变时效作用有利于提高强度^[6], 钴基高温合金往往不控制 N 含量。

但本文作者的研究表明, 钴基铸造高温合金返回料的力学性能随 N 含量的增加而下降。实验合金是一种导向叶片用钴基铸造高温合金 K640S, 其关键使役

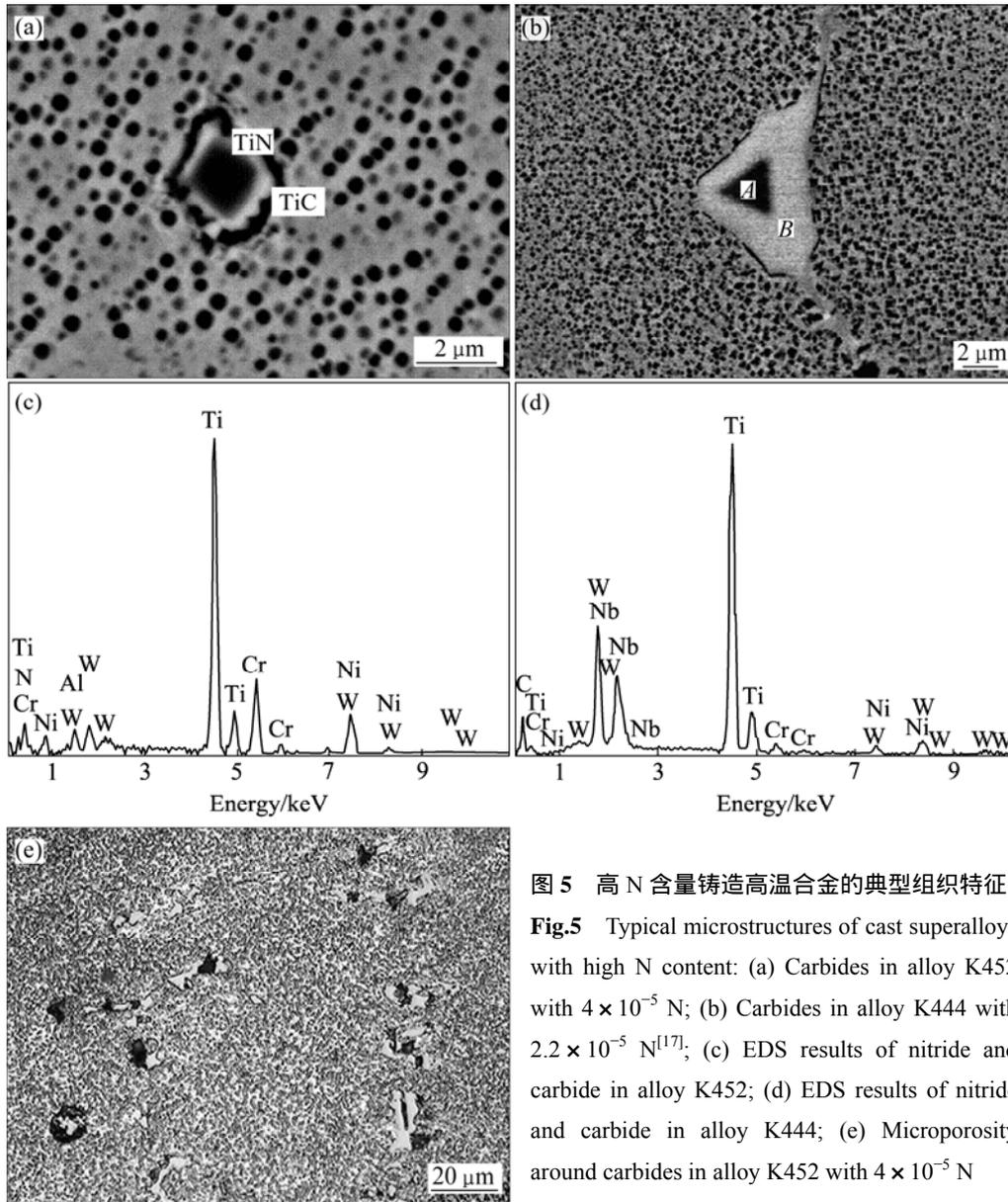


图 5 高 N 含量铸造高温合金的典型组织特征
Fig.5 Typical microstructures of cast superalloys with high N content: (a) Carbides in alloy K452 with 4×10^{-5} N; (b) Carbides in alloy K444 with 2.2×10^{-5} N^[17]; (c) EDS results of nitride and carbide in alloy K452; (d) EDS results of nitride and carbide in alloy K444; (e) Microporosity around carbides in alloy K452 with 4×10^{-5} N

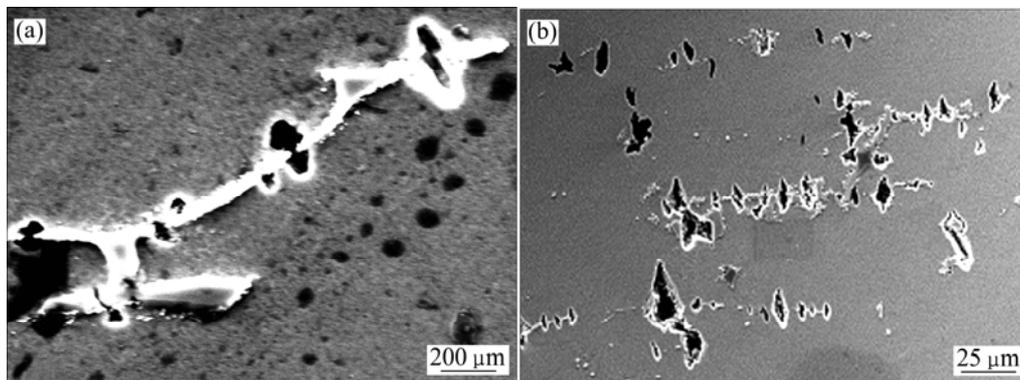


图 6 高 N 含量 K452 合金中的持久孔洞与拉伸裂纹

Fig.6 Morphologies of cavities and cracks in alloy K452 with 4×10^{-5} N: (a) Stress-rupture test at 900 and 201 MPa for 30 h; (b) Tensile test at 900

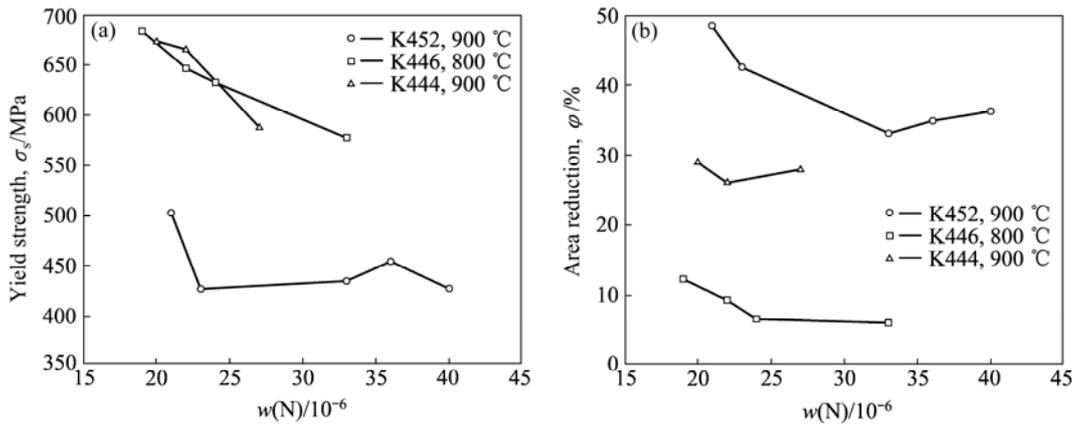


图 7 N 含量对铸态高温合金拉伸性能的影响

Fig.7 Effect of N content on tensile properties for cast superalloys^[8-10]: (a) Yield strength; (b) Area reduction

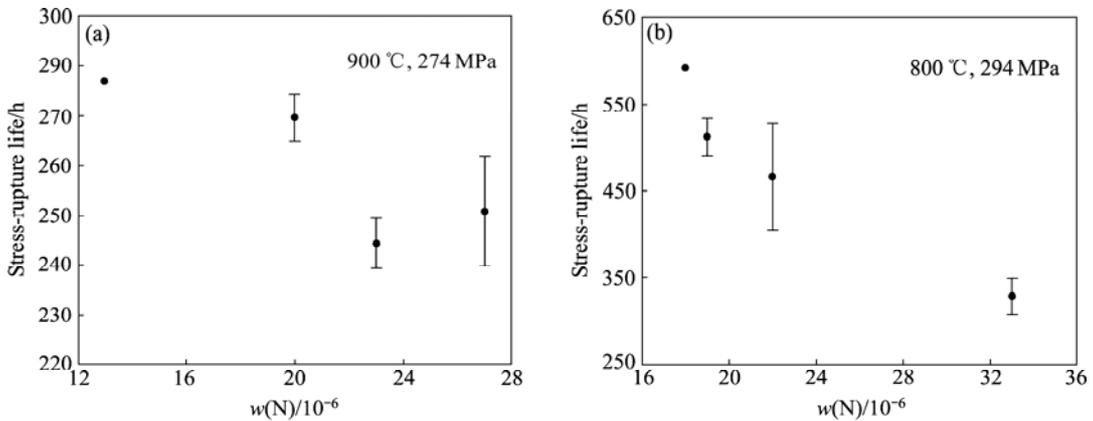


图 8 N 含量对高温合金持久性能的影响

Fig.8 Effect of N content on stress-rupture life of alloy K444(a)^[10] and alloy K446(b)^[9]

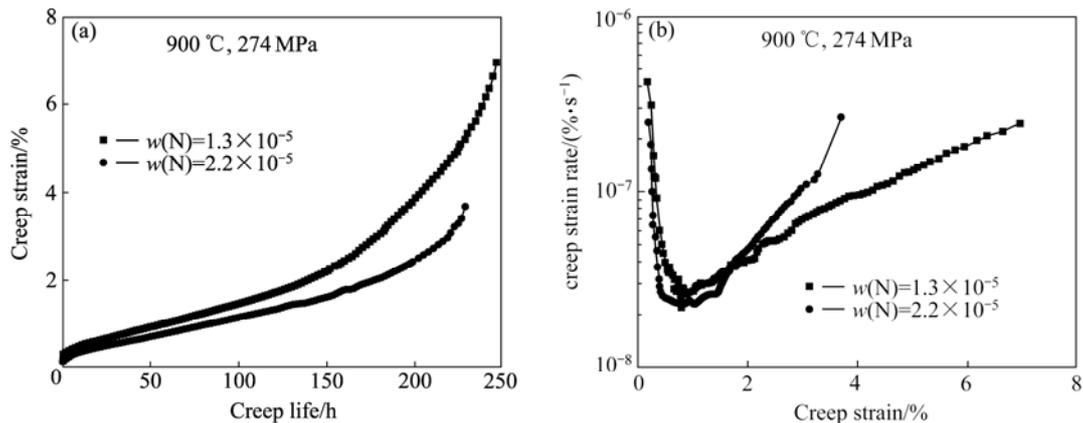


图 9 N 含量对 K444 合金蠕变性能的影响

Fig.9 Effect of N content on creep property of alloy K444^[10]

性能包括拉伸、持久、低周疲劳和热疲劳性能等。首先,采用高纯金属原材料和真空冶炼以获得低 N 含量母合金锭(A 合金)。其次,采用返回料(包括报废叶片、浇道等)在大气中冶炼以获得高 N 含量母合金锭(E 合金)。为避免其他元素的干扰,返回合金冶炼时进行成

分调整,使其主元素含量尽可能与新料合金锭一致。将新料合金锭和返回料合金锭按不同比例搭配,并在真空感应炉重熔,最后获得了主元素含量基本相同、但 N 含量不同的 5 个实验合金,如表 2 所列。K640S 合金主要依赖于碳化物的骨架强化,化学成分特点是

高 Cr 和高 C 含量。大约 25%(质量分数, 下同)的 Cr 既保证合金优异的抗氧化和抗热腐蚀性能, 又通过富 Cr 的 M_7C_3 碳化物在枝晶间沉淀获得较高的强度, 但由此也带来高的气体与杂质含量。幸运的是, 高达 0.45%C 保证了合金冶炼时充足的碳氧反应和沸腾去气效果, 因此, K640S 合金表现出 O 含量较低、N 含量较高的特点。

图 10 和 11 所示为 N 含量对 K640S 合金力学性能的影响。由图 10(a)可见, N 含量由 2.4×10^{-5} 提高到

表 2 K640S 实验合金的化学成分

Table 2 Chemical compositions of testing alloys K640S

Alloy	Mass fraction/%						
	C	Cr	Ni	W	O	N	Co
A	0.47	25.96	10.50	7.70	0.001 6	0.002 4	Bal.
B	0.44	25.52	10.10	7.50	0.001 6	0.004 1	Bal.
C	0.45	24.99	11.10	7.61	0.001 0	0.005 0	Bal.
D	0.49	24.49	10.70	7.65	0.001 2	0.006 4	Bal.
E	0.43	25.65	10.80	7.20	0.001 7	0.008 5	Bal.

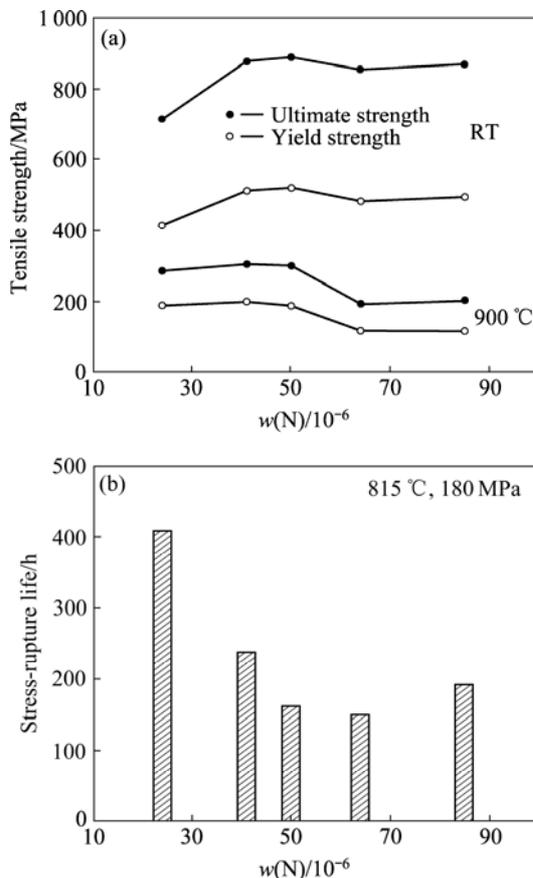


图 10 N 含量对 K640S 合金拉伸和持久性能的影响

Fig.10 Effect of N content on tensile strength(a) and stress-rupture life(b) of alloy K640S

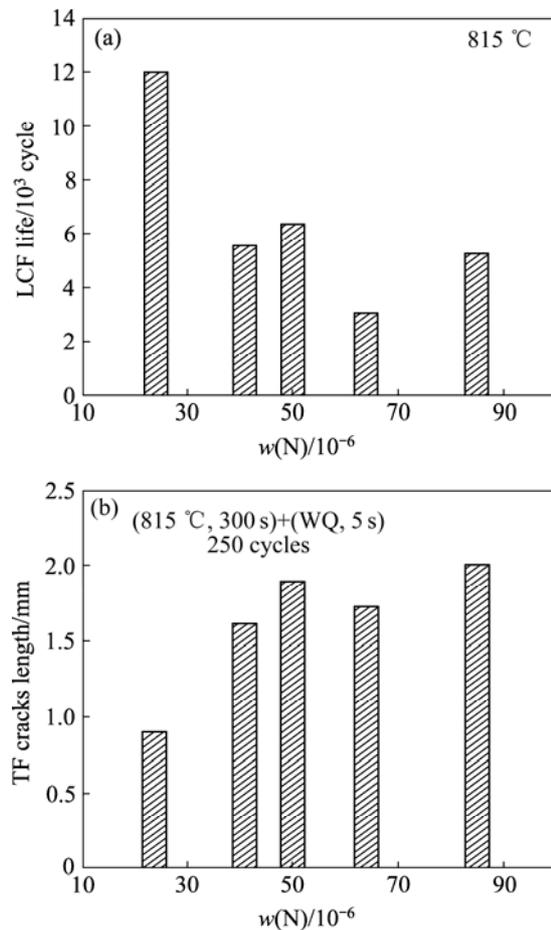


图 11 N 含量对 K640S 合金疲劳性能的影响

Fig.11 Effect of N content on LCF life(a) and TF resistance(b) of alloy K640S

5.0×10^{-5} ,合金的室温抗拉强度与屈服强度明显增加, 900 °C 的抗拉强度与屈服强度略有增加。N 含量进一步提高, 室温和 900 °C 时的拉伸强度反而下降。由图 10(b)可见, N 含量的增加导致合金持久强度的明显降低。图 11 所示为 N 含量对 K640S 合金疲劳性能的影响。由图 11 可见, 合金的低周疲劳强度和热疲劳阻力都随 N 含量的增加而明显下降。因此, 铸造钴基高温合金也必须对其 N 含量加以控制。

如图 3 所示, K640S 合金返回料中的高 N 含量主要来自返回料本身 N 的多次积累, 即使真空冶炼也很难有效去除, 同样与合金熔体中 N 的存在状态有关。实验已证实^[14, 23], 钴基合金熔体中 N 的固溶度同样遵循 Sievert 定律(式(1)~(3))。BLOSSEY 和 PEHLKE 研究了 N 在纯 Co 和 Co-Ni 合金熔体中的固溶度, 结果表明: 在 1 600 °C 和 0.1 MPa N₂ 分压条件下, 式(2)的平衡常数 K 位于 0.004 8%(纯 Co)与 0.004 0%(Co-29%Ni 合金)之间^[14, 23]。对 K640S 合金取平均值,

即 $K=0.0044\%$ 。如果将 N 分压 p_{N_2} 近似等同于 A 合金冶炼的真空感应炉内的真空度(1.2 Pa)和 B 合金冶炼的大气压(6.08 kPa), 根据文献[14]的有关数据, 则根据式(2)计算的 K640S 合金中 N 的固溶度约为 1.3×10^{-6} (真空冶炼 A 合金)和 8.9×10^{-5} (大气冶炼 E 合金)。真空感应炉冶炼的 A 合金中 N 的分析值是 2.4×10^{-5} , 远高于计算值(1.3×10^{-6}), 这说明在真空条件下, N 主要以氮化物颗粒团簇形式存在。大气冶炼的 E 合金中 N 的分析值是 8.5×10^{-5} , 近似于计算值 8.9×10^{-5} , 说明在大气条件下, N 主要以固溶形式存在。图 12 所示为低 N 含量(2.4×10^{-5})A 合金的质谱分析结果。可见合金熔化过程中存在两个 N 释放峰。第一个释放峰出现在 1400 附近, 对应于 K640S 合金的液相线温度(1322), 表明合金完全溶化时, 超过固溶度的 N 以气体形式释放, 但此时合金熔体中仍存在氮化物(CrN)颗粒团簇, 在更高温度(约 1470), CrN 颗粒团簇分解并释放大 N 进入合金溶体, 超过固溶度的 N 再次以气体形式释放, 形成第二个释放峰。比较图 4 与 12 可见, CrN 颗粒团簇的分解温度远低于 TiN, Cr-N 的结合并不牢固, 说明对高 N 含量的铸造钴基高温合金而言, 配合高温精炼的真空冶炼是一种有效的降 N 方法。

DSC 实验结果表明, 高 N 含量对 K640S 合金凝固过程最大影响是提高初凝温度, 较高 N 含量(8.9×10^{-5})E 合金的初始凝温度比低 N 含量(2.4×10^{-5})A 合金的高 17.5 (见表 3)。与 A 合金相比, 高的初始凝固温度导致 E 合金枝晶组织粗大, 枝晶间板条状 M_7C_3 共晶碳化物数量多且尺寸大(见图 13 和表 4)。正是由于粗大共晶碳化物消耗了过多的 Cr, 其周围不能有效沉淀 $M_{23}C_6$ 相, 因此, 高 N 含量 E 合金的 $M_{23}C_6$ 析出峰消失了。由图 13(d)可见, 除了共晶碳化物的骨架

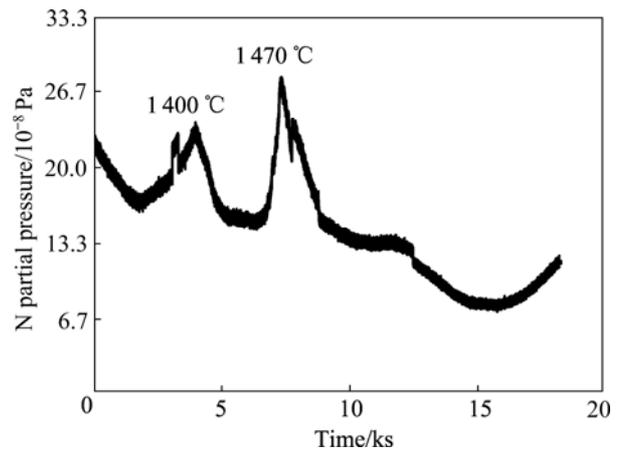


图 12 低 N 含量 K640S 合金的质谱分析结果

Fig.12 DSC results of alloy K640S with low N content of 2.4×10^{-5}

强化外, 基体中沉淀的立方状 $M_{23}C_6$ 颗粒对位错有强烈阻碍作用, 保证基体具有一定强度, 从而有利于协调共晶碳化物与基体间的变形。实验观察已证实, K640S 合金的拉伸性能、持久性能和疲劳断口形貌都表现出沿枝晶断裂特征, 裂纹形核于共晶碳化物/基体界面并沿其扩展(见图 14)^[8, 24]。如果 K640S 合金组织中的共晶碳化物数量过多, 尺寸过大, 其周围基体中又缺少 $M_{23}C_6$ 相的沉淀强化, 则共晶碳化物/基体界面将更快或更早形成裂纹而导致合金力学性能下降。

因此, 在钴基铸造高温合金中, 高 N 含量可提高初始凝固温度, 合金枝晶组织粗大, 枝晶间板条状 M_7C_3 共晶碳化物数量增多、尺寸增大, 抑制周围基体中 $M_{23}C_6$ 相的沉淀, 导致共晶碳化物/基体界面更容易形成裂纹, 同样加速合金破坏过程, 最终降低合金的力学性能。

表 3 合金 A 和 E 的 DSC 实验结果

Table 3 DSC results of alloys A and E

Alloy	Process	Critical temperature/				
		$M_{23}C_6$ solvus	Solidus/eutectic starting melt	Eutectic bulk melting	γ matrix starting to melt	γ matrix bulk melting
A	Heating	1 215.8	1 277.4	1 291.5	1 325.2	1 398.1
E		No	1 284.8	1 294.5	1 324.6	1 408.6
Alloy	Process	Critical temperature/				
		Liquidus/full liquid forming	Liquidus/ γ starting to form	γ bulk solidification	$M_{23}C_6$ formation	
A	Cooling	1 428.3	1 304.2	1 306.8	1 221.1	
E		1 428.5	1 321.8	1 326.3	No	

表 4 图 13 中 K640S 合金组织中不同相的 EDS 分析结果

Table 4 EDS results of different phases for alloy K640S shown in Fig.13

Alloy	Position	Mass fraction/%					Feature
		Cr	Co	W	Ni	Others	
A	1	81.77	10.36	7.87			M_7C_3
	2	23.27	56.28	12.17	8.29		γ matrix
	3	6.74	3.49	44.63	0.99	Ti 24.03, Nb 20.12	MC
	4	76.17	11.25	1.27	11.32		CrN
	5	66.45	21.20	8.70	3.65		$M_{23}C_6$
E	6	79.67	10.40	9.93			M_7C_3

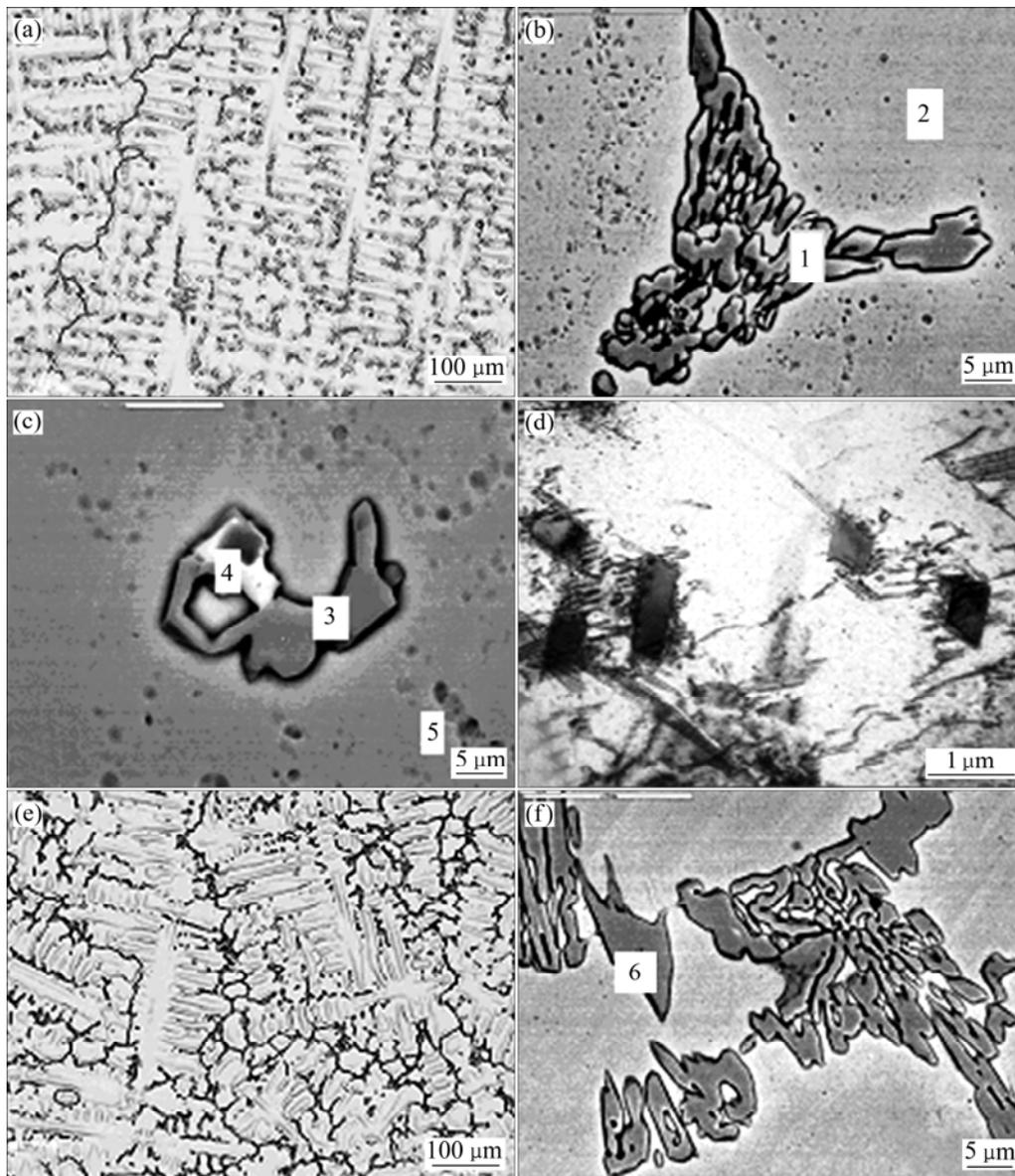


图 13 不同 N 含量 K640S 合金的显微组织

Fig.13 Microstructures of low N content alloy A ((a)-(d)) and high N content alloy E ((e)-(f))

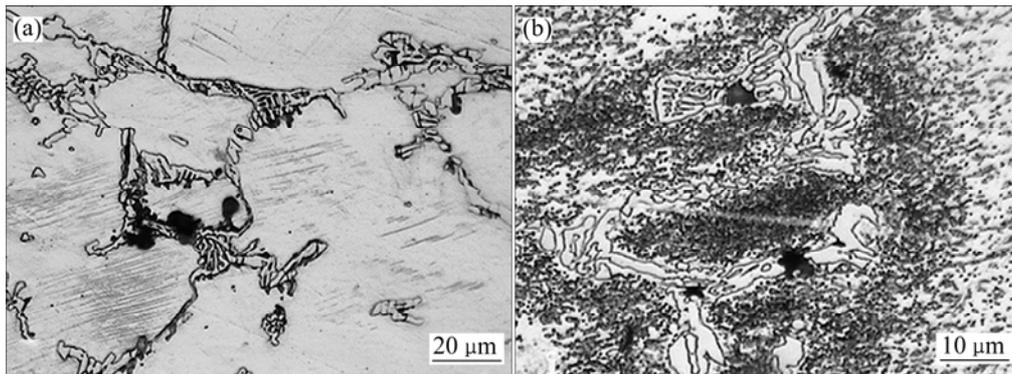


图 14 K640S 合金中的拉伸裂纹与持久孔洞形貌

Fig.14 Morphologies of cracks and cavities in alloy K640S with high N content: (a) Tensile test at 900 °C; (b) Stress-rupture test at 815 °C and 201 MPa for 193 h

4 铸造高温合金中 N 的有效控制方法

4.1 冶炼原材料的选择与处理

如前所述,铸造高温合金中的 N 主要来自于冶炼原材料,特别是金属 Cr。研究证实^[10],在 1 600 °C 和 1.1×10^5 Pa 大气压下,液态 Cr 中 N 固溶度在 4% 左右,而 Cr 与 N 结合成 Cr_2N 颗粒,其质量分数在 1 310 °C 高达 20%。表 5 所列为我国生产的高温合金用最优质牌号金属原材料 Ni、Co、Cr、W、Mo、Al 和 Ti 中的 N 含量。由表 5 可见,金属 Cr 中 N 含量最高,超过 5×10^{-4} ,低等级金属 Cr 中 N 含量更高达 10^{-3} 以上。金属铬中如此高的 N 量,再叠加其他金属原材料中 N,冶炼时不可避免带入合金液中。由于 N 与合金中的主要强化元素(Cr、Al、Ti 和 Nb 等)具有很强亲和力而形成稳定 TiN、NbN 和 CrN 等颗粒团簇,即使真空冶炼,降 N 也受到强烈限制,这对 Cr 含量较高的抗热腐蚀

表 5 高温合金冶炼用金属原材料中 N 的含量

Table 5 N content in raw materials for superalloys

Raw material	$w(N)/10^{-6}$	
	Measured	Ref.
Electrolytic Ni9999	< 10	[2]
Electrolytic Co9998	< 3	Measured
JCr99-5A	500	[25]
W-1	30	[25]
Mo-1	30	[25]
A00-Al	75	[2]
H-Ti	40	Measured

高温合金尤为严重。因此,控制铸造高温合金中 N 最有效的方法是选择优质原材料。

此外,还可对金属原材料进行预处理。GH2328 是一种 Fe-Ni-Cr 基时效沉淀硬化型变形高温合金,高强度高硬度特性使其热加工成型十分困难。其中,高达 30% 的 Cr 含量导致合金中气体与杂质含量高,不仅 C、Al、Ti、Cu 等易烧损元素含量不易精确控制,还严重影响后序热加工性能。为此,首先冶炼 Fe-Cr-Al 中间合金,通过 Al-O、Al-N 反应降低金属 Cr、Fe 的气体与杂质含量,随后通过真空感应+真空自耗双联工艺冶炼出低气体与杂质含量的高质量合金锭(见表 6),明显改善合金热加工性能并最终生产出成分、组织与性能都合格的不同规格的热轧棒材^[26]。

表 6 GH2328 合金中气体与杂质含量的控制

Table 6 Controlling of gases and impurities level in alloy GH2328

Alloy	Mass fraction/ 10^{-6}		
	O	N	S
Raw materials Fe+Cr	190	1 060	100
Fe-Cr-Al	63	470	20
GH2328	20	40	15

4.2 冶炼工艺的改进

目前,铸造高温合金基本上都采用真空感应熔炼(VIM),通过改进冶炼工艺也可以实现降低 N 含量的目的。在高温合金真空冶炼过程中,已经提出熔体孕育剂处理^[18]、高温熔体吹氩^[27]、采用 CaO 坩埚^[11]、陶瓷过滤^[28]和熔渣脱氮^[29]等多种脱 N 工艺,每种工艺具有不同程度的脱 N 效果,但也有各自的局限性。如高温熔体孕育剂处理和熔渣脱氮会导致夹杂增加;高

温熔体吹氩将丧失真空脱气的优势; CaO 坩埚的吸湿特性以及脱氮能力随使用次数急剧下降特点, 使其难以进行工业规模推广; 陶瓷过滤有利于去除大尺寸氧化物夹杂物, 而对小尺寸氮化物夹杂去除效果有限等。本文作者认为, 针对具体合金特点, 通过调整原材料加入顺序, 优化精炼工艺参数并配合陶瓷过滤工艺, 完全能在普通真空感应炉上取得理想的脱 N 效果。

真空脱 N 动力学研究认为^[27, 30], N 从合金熔体中脱除受控于 3 个主要过程: 1) N 原子在合金液中向液/气界面的传质过程, 通常表现为氮化物颗粒的升浮; 2) N 原子在液/气界面的吸附与扩散; 3) N 原子在气/液界面的分子化并逃逸。很显然, 对 N 含量较高的 K452 合金而言, 过程 1) 是真空脱 N 速度的控制环节。为此, 最有效的方法是气泡携带法, 即利用 CO 气泡上浮加快 N 在合金熔体中的传质速度。过程 2) 和 3) 是真空脱 N 效率的控制环节, 与熔炼温度、时间、真空度等密切相关。

由于镍基铸造高温合金熔体中的 N 只有少量以固溶态存在, 更多形成稳固的 TiN 颗粒团簇。因此, 采用正常真空感应熔炼工艺很难将 K452 合金的 N 含量降低到 2.5×10^{-5} 以下。根据真空脱 N 动力学的研究结果, 对 K452 合金的真空感应熔炼工艺进行如下改进措施(见图 15): 1) 一半 C 随 Ni、Cr、Co、W、Mo、Nb 加入 MgO 坩埚中, 小功率熔化以充分脱除金属原材料吸附的水气; 待金属料全部熔化后, 在低真空条件下进行第一次高温精炼, 目的是成分均匀化并脱气; 2) 在第一次高温精炼末期, 加入另一半 C, 利用 O 与

C 反应生成的 CO 活性气泡上浮进一步脱 O、脱 N; 经此处理, 合金熔体中的 N 大多已脱除, 为下一步加入 Al、Ti 等创造了有利条件; 3) 加入活泼元素后, 采用多次大功率送电搅拌, 除保证成分均匀化外, 也利用电磁湍流促进 N 原子在气/液界面的分子化和脱除率; 4) 在浇注前, 增加了第二次高温精炼, 目的是改善气/液界面活性, 促进气体与低熔点杂质元素的进一步挥发; 5) 浇注时采用陶瓷过滤工艺等。

通过上述工艺, 在工业规模 500 kg 真空感应炉成功冶炼出高质量 K452 母合金, 其成分如表 7 所列。由表 7 可知, 合金中主元素含量均匀, 低熔点有害杂质元素含量甚至低于美国 ASTM 2280 标准, 气体中 O 含量小于 1.2×10^{-5} , N 含量小于 1.3×10^{-5} 。气体和杂质含量控制到如此低水平, 对于含 Cr 量达到 21% 的抗热腐蚀镍基铸造高温合金 K452 而言是不容易的。

前面研究证实, 高温合金返回料中的 N 含量主要来自于 N 的多次积累, 返回料中的 N 富集于铸件表层, 而返回料冶炼缺乏沸腾除气过程, 返回料本身 N 的多次积累而又无法通过真空冶炼有效脱除是高温合金返回料中的高 N 含量的主要原因。因此, 对 K452 合金返回料冶炼工艺进行了改进(见图 16)。1) 研究表明^[2], 在浇道表层 400 μm 内, N 含量大于 10^{-4} , 超过此深度, N 含量立即降到正常水平。因此, 对 K452 合金返回料(料头、浇道、废旧零件等)进行吹砂和喷丸处理, 表层清理深度超过 0.5 mm。2) 返回料与新材料按 50% 比例配备。3) 合金料全熔后, 进行低温精炼处理, 有利于降低熔体中的固溶[N]含量。4) 随后,

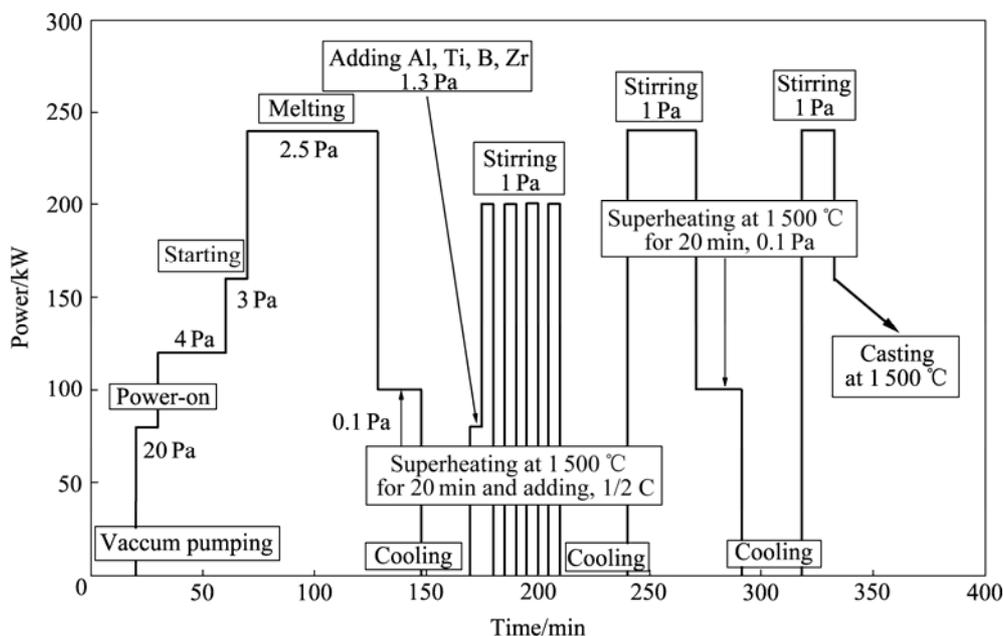


图 15 K452 合金的改进真空感应熔炼工艺

Fig.15 Improving VIM technology of alloy K452

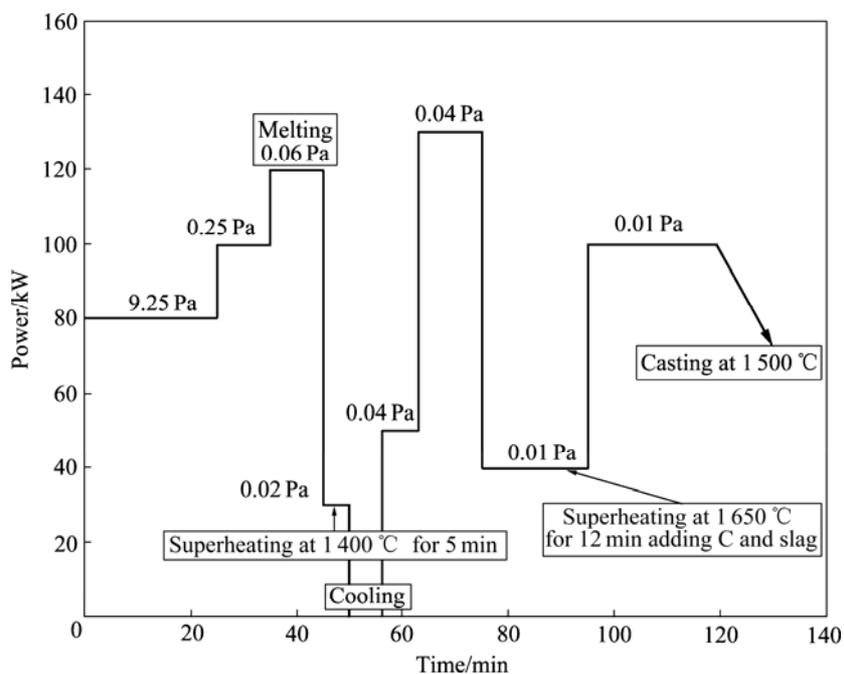


图 16 K452 合金返回料的真空感应熔炼工艺

Fig.16 Improving VIM technology of reverted alloy K452

表 7 K452 合金的化学成分

Table 7 Chemical composition of alloy K452

Element	Mass fraction/%		Element	Mass fraction/%
	Ingot head	Ingot tail		
C	0.10	0.11	Si	< 0.10
Cr	20.86	21.26	P	< 0.005
Co	10.99	0.55	S	0.003
W	3.67	3.70	Ag	< 0.000 1
Mo	0.53	0.55	As	< 0.000 5
Nb	0.26	0.29	Bi	< 0.000 05
Al	2.70	2.66	Ga	< 0.002
Ti	3.35	3.64	Mg	< 0.001
B	0.015	0.014	Pb	< 0.000 3
Zr	0.02	0.03	Sb	< 0.000 2
Ni	Bal.	Bal.	Se	< 0.000 1
[O]	0.000 9	0.001 2	Sn	< 0.000 5
[N]	0.001 3	0.000 7	Te	< 0.000 05
Fe	< 0.01	< 0.01	Tl	< 0.000 02
Cu	< 0.01	< 0.01	Zn	< 0.000 4
Mn	0.01	0.01		

进行高温精练处理并配合补加易烧损元素以产生沸腾脱气作用。5) 加入高 N、S 容量的低熔点渣，不仅可以利用熔渣对 N 的吸收作用进一步强化脱 N，同时熔

渣所具有的脱 O、S 能力有利于改善熔体表面活性元素挥发，加快 N 在熔体中的传质速度，即提高脱 N 率和脱 N 速度。6) 最后，浇注时采用陶瓷过滤网可以有效去除大尺寸氧化物和氮化物夹杂物。

实际证明上述措施取得了明显脱 N 效果，返回料合金中的[N]含量控制在 3×10^{-5} 左右，第四次返回料中的[N]含量为 2.4×10^{-5} ，已经达到新料合金水平，如图 17 所示。性能检验表明，K452 返回合金的拉伸、持久、高低周疲劳、热疲劳等关键性能均与新料合金性能相当，已应用于某重型燃机导向器叶片及扇形段

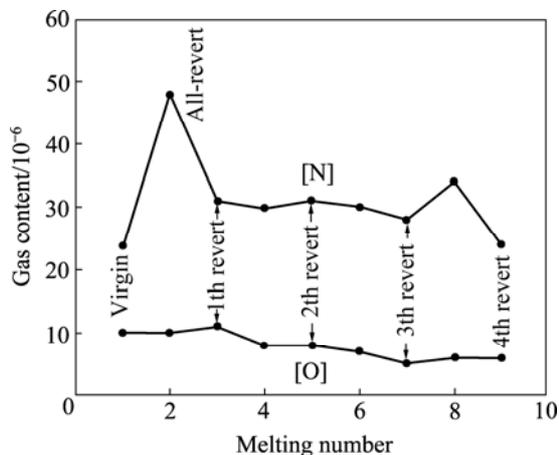


图 17 返回次数对 K452 返回合金气体含量的影响

Fig.17 Effect of recycled times on gas content of reverted alloy K452

等铸件的实际生产。

5 结论

1) 铸造高温合金中的 N 主要来自于冶炼原材料,特别是金属 Cr。铸造高温合金返回料中的高 N 含量主要来自于 N 的多次积累。

2) 随 N 含量的增加,镍基和钴基铸造高温合金的主要力学性能都降低,合金质量明显下降。

3) 镍基铸造高温合金 N 的影响机理为: N 主要以极难分解的氮化物颗粒团簇(主要是 TiN)的形式存在于合金熔体中,在凝固过程中作为核心促进碳化物 TiC 的析出与快速长大,块状碳化物阻塞枝晶间通道,降低合金液的流动性和补缩性,导致在碳化物周围形成显微疏松。显微疏松数量的增加,加速合金破坏过程,最终降低合金性能。

4) 钴基铸造高温合金 N 的影响机理如下:高 N 含量提高初始凝固温度,合金枝晶组织粗大,枝晶间板条状 M_7C_3 共晶碳化物数量增多、尺寸增大,抑制了周围基体中的 $M_{23}C_6$ 相的沉淀,导致共晶碳化物/基体界面更容易形成裂纹,同样加速合金破坏过程,最终降低合金力学性能。

5) 对铸造高温合金及返回合金,通过原材料选择与处理、真空冶炼工艺的改进,在普通真空感应炉上完全能取得理想脱 N 效果。

REFERENCES

- [1] HOLT R T, WALLACE. Impurities and trace elements in nickel-base superalloys[J]. International Metals Reviews, 1976(3): 1-24.
- [2] DURBER G L R, BONEHAM M. Trace element control in vacuum induction and consumable-electrode melted Ni superalloys[J]. Metals Technology, 1984, 11: 428-437.
- [3] MEETHAM G W. Trace elements in superalloys — An overview[J]. Metals Technology, 1984, 11: 414-418.
- [4] PAPP J F. Superalloy recycling 1976-1986[C]// DUHL D N, et al. Superalloys 1988. Warrendal: Publication of TMS, 1988: 367-376.
- [5] DURBER G L R, OSGERBY S, QUESLED P N. Effects of small amounts of nitrogen and silicon on microstructure and properties of Mar-M002 nickel-base superalloy[J]. Metals Technology, 1984, 11: 129-137.
- [6] FORD D A, HOOPER P R, JENNINGS P A. Foundry performance of reverted alloys for turbine blades[C]// BETZ W, et al. High Temperature Alloys for Gas Turbines and Other Applications 1986. Liege: Dordrecht, 1986: 51-64.
- [7] 陈荣章, 王罗宝, 陈新予. DZ22 合金返回料的应用研究[C]// 铸造高温合金论文集. 北京: 中国科学技术出版社, 1993: 239-243.
CHEN Rong-zhang, WANG Luo-bao, CHEN Xin-yu. Investigation on reverting scrape of superalloy DZ22[C]// Proceedings on Cast Superalloys 1993. Beijing: Science and Technology Press of China, 1993: 239-243.
- [8] 袁超, 郭建亭, 王铁利, 王勇, 李谷松. 返回料添加比例对铸造钴基高温合金 K640S 组织与性能的影响[J]. 金属学报, 2000, 36(9): 961-965.
YUAN Chao, GUO Jian-ting, WANG Tie-li, WANG Yong, LI Gu-song. Effect of revert proportion on microstructure and property of a cast cobalt-base superalloy k640S[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2000, 36(9): 961-965.
- [9] 袁超, 郭建亭, 臧志新, 赖万慧, 刘一鸣, 李洪亮. 多次返回对镍基铸造高温合金 K446 组织与力学性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2006, 16(3): 453-458.
YUAN Chao, GUO Jian-ting, ZANG Zhi-xin, LAI Wan-hui, LIU Yi-ming, LI Hong-liang. Effect of the revert recycle times on the microstructure and mechanical properties in a cast nickel-base superalloy K446[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2006, 16(3): 453-458.
- [10] ABEPIQH B B. 金属中的氮[M]. 余新昌, 译. 北京: 冶金工业出版社, 1981.
ABEPIQH B B. Nitrogen in metals[M]. YU Xin-chang, transl. Beijing: Chinese Metallurgical Industry Press, 1981.
- [11] NIU J P, YANG K N, SUN X F, JIN T, GUAN H R, HU Z Q. Denitrogenation during vacuum induction melting refining Ni base superalloy using CaO crucible[J]. Materials Science and Technology, 2002, 18(9): 1041-1044.
- [12] ABDULRAHMAN R F, HENDRY A. Solubility of nitrogen in liquid nickel-based alloys[J]. Metall Mater Trans B, 2001, 32(12): 1103-1112.
- [13] ABDULRAHMAN R F, HENDRY A. The solubility of nitrogen in liquid pure nickel[J]. Metall Mater Trans B, 2001, 32(12): 1095-1101.
- [14] BLOSSEY R G, PEHLKE R D. Solubility of nitrogen in liquid cobalt alloys[J]. Trans Met Soc AIME, 1966, 236: 28-32.
- [15] LIU L, ZHEN B L, BANERJI A, REIF W, SOMMER F. Effect of metal homogenization temperature on the cast structure of IN738LC superalloy[J]. Scripta Metall, 1994, 30: 593-598.
- [16] PAK J J, JEONG Y S, HONG I K, CHA W Y, KIM D S, LEE Y Y. Thermodynamics of TiN formation in Fe-Cr metals[J]. ISIJ Int, 2005, 45(8): 1106-1111.
- [17] 李志军. 新型抗热腐蚀镍基铸造高温合金 K444 的返回料应用研究[D]. 沈阳: 中国科学院金属研究所, 2003.
LI Zhi-jun. Investigation on the microstructure and mechanical properties of a cast nickel base superalloy K444 containing Hf[D]. Shenyang: Institute of Metal Research of Chinese Academy of Sciences, 2003.
- [18] PAINTER R E, YOUNG J M. Liquid metal treatment to reduce microporosity in vacuum cast nickel based superalloys[C]//

- DUHL D N, et al. Superalloys 1988. TMS, 1988: 417-425.
- [19] 张 匀, 陈福旺, 刘玉林, 赵洪恩. K17G 镍基铸造高温合金返回料的若干特征[J]. 金属学报, 1995, 31(S): S379-382.
- ZHANG Yun, CHEN Fu-wang, LIU Ye-lin, ZHAO Hong-en. Some characteristics of revert superalloy K17G[J]. Acta Metallurgica Sinica, 1995, 31(S): S379-382.
- [20] HUANG Xue-bing, ZHANG Yun, LIU Yu-lin, HU Zhuang-qi. Effect of small amount of nitrogen on carbide characteristics in unidirectional Ni-base superalloy[J]. Metall Mater Trans A, 1997, 28(10): 2143-2147.
- [21] HUANG Xue-bing, ZHANG Yun, HU Zhuang-qi. Effect of small amount of nitrogen on properties of a Ni-base superalloy[J]. Metall Mater Trans A, 1999, 30(7): 1755-1761.
- [22] SIMS C T, STOLOFF N S, HAGEL W C. Superalloys ()—High temperature materials for aerospace and industrial power[M]. New York: John Wiley and Sons, 1987: 135-164.
- [23] PEHLKE R D, RIZESCU C. Solubility of nitrogen in molten heat-resistant alloys[J]. J Iron Steel Inst, 1971(10): 776-778.
- [24] WANG Tie-li, GUO Jian-ting, XIA Dong-sheng, WANG Yong, YANG Hong-cai. Effect of revert recycle times on microstructure and fatigue properties in cobalt-base superalloy K640S[J]. Acta Metallurgica Sinica, 1999, 12(5): 899-903.
- [25] 郭建亭. 高温合金材料学[M]. 北京: 科学出版社, 2008: 168-197.
- GUO Jian-ting. Materials science and engineering for superalloys[M]. Beijing: Science Press, 2008: 168-197.
- [26] 袁 超, 郭建亭. 高硬度高耐蚀铁镍铬合金材料研制工作总结[D]. 沈阳: 中国科学院金属研究所, 2010.
- YUAN Chao, GUO Jian-ting. Investigation on the Fe-Ni-Cr alloy with high hardness and corrosion-resistance[D]. Shenyang: Institute of Metal Research of Chinese Academy of Sciences, 2010.
- [27] 施伟东. 镍基高温合金的去氮研究[D]. 北京: 北京钢铁学院, 1988.
- SHI Wei-dong. Denitrogenation of Ni-base superalloy[D]. Beijing: Beijing University of Iron and Steel, 1988.
- [28] APELIAN D, SUTTON W H. Utilization of ceramic filters to produce cleaner superalloy melts[C]// GELL M, KORTOVICH C S, BRICKNELL R H, KENT W B, RADAVIDICH J. Superalloys 1984. Warrendal: Publication of TMS, 1984: 421-432.
- [29] 唱鹤鸣, 孟庆应, 傅 杰. 金属液的脱氮[J]. 钢铁研究学报, 1995, 7(8): 73-79.
- CHANG He-ming, MENG Qing-ying, FU Jie. Removal of nitrogen from liquid metal[J]. Journal of Iron and Steel Research, 1995, 7(8): 73-79.
- [30] KITAMURA T, MIYAMOTO K, TSUJINO R, MIZOGUCHI S, KATO K. Mathematical model for nitrogen desorption and decarburization reaction in vacuum degasser[J]. ISIJ International, 1996, 36(4): 395-401.

(编辑 龙怀中)