

真空感应熔炼超纯净镍基高温合金脱氮的研究*

牛建平^{1,2)} 杨克努¹⁾ 金涛¹⁾ 孙晓峰¹⁾ 管恒荣¹⁾ 胡壮麒¹⁾

1) 中国科学院金属研究所, 沈阳 110016

2) 沈阳大学材料工程系, 沈阳 110014

摘 要 研究了真空感应熔炼 Ni 基高温合金过程中的脱氮行为, 计算了不同真空度及加 Al 和 Ti 条件下 Ni-6Cr-5Co-2Mo-6W 合金在 1600℃ 时的溶解度。实验表明在 CaO 坩埚熔炼过程中加 Al 对脱氮有促进作用, 而 Ti 则对脱氮有阻碍作用。提高熔炼真空度是促进脱氮的有效手段。

关键词 Ni 基高温合金, 真空感应熔炼, CaO 坩埚, 脱氮

中图法分类号 TF132.3⁺

文献标识码 A

文章编号 0112-1961(2001)09-0913-04

DENITROGENATION DURING VIM REFINING Ni-BASE SUPERALLOY

NIU Jianping^{1,2)}, YANG Ken¹⁾, JIN Tao¹⁾, SUN Xiaofeng¹⁾, GUAN Hengrong¹⁾, HU Zhuangqi¹⁾

1) Institute of Metal Research, The Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016

2) Department of Materials Engineering, Shenyang University, Shenyang 110014

Correspondent: NIU Jianping, associate professor, Tel: (024)23845571-55452, Fax: (024)23891329,

E-mail: npj104@hotmail.com

Manuscript received 2001-03-07, in revised form 2001-05-23

ABSTRACT The denitrogenation behavior during vacuum induction melting (VIM) Ni base superalloy using CaO crucible was studied, and the dissolubilities of nitrogen under different vacuum levels as well as Al and Ti adding amounts at 1600℃ were also calculated. The results show that Al addition has evident effect to denitrogenation and Ti addition has adverse effect to denitrogenation. The increase of vacuum level is a powerful way to accelerate the rate of denitrogenation.

KEY WORDS Ni base superalloy, vacuum induction melting, CaO crucible, denitrogenation

Ni 基高温合金中含氮量高于 TiN 在同相线温度的饱和溶解度时就会形成粗大的初生 TiN 夹杂, 它在高温合金中的含量甚至比氧化物夹杂高一个数量级^[1], 从而严重影响 Ni 基高温合金的力学行为。Ford 等^[2]的工作表明, 在 IN100 合金中氮含量(质量分数, %下同)即使在 1.5×10^{-3} 左右也使铸件显微孔隙度大为增加。因此, 需将高温合金中的含氮量脱至 1×10^{-4} 以下, 而且越低越好。

有关镍基高温合金真空下脱氮的研究不多^[3-5], 而且主要是研究含氮量较高区的脱氮行为。本文着重研究低氮区 ($< 1 \times 10^{-3}$) Ni 基高温合金在真空下的脱氮行为及影响因素, 从而为炼制出超纯净 Ni 基高温合金提供重要的数据。

1 实验方法

熔炼设备为 VIM-50/25 真空感应熔铸炉。合金成分(质量分数, %)为: Cr 6, Co 5, Mo 2, W 6, Ni 余量。使用的 CaO 坩埚采用冷等压(CIP)工艺成型, 其理化指标为: CaO > 85%, SiO₂ < 1.5%, 体积密度 ≥ 3.7 g/cm³, 气孔率 < 15%, 耐火度 > 1800℃^[6]。合金熔炼温度为 1500 和 1600℃, 真空度通常在 0.1 Pa 左右。

在熔炼过程中, 每隔一定时间, 将合金液注入金属模中取样。试样经切削加工成直径 4 mm × 40 mm 棒, 经丙酮超声清洗后, 用 LECO 公司生产的 TC-436 氧氮测定仪测定氮的含量。在低氮量程 (1×10^{-5} — 5×10^{-2}) 范围内, 精确度为 $\pm 1 \times 10^{-4}$, 灵敏度为 1×10^{-5} 。用 W Re 浸入式热电偶测定熔炼温度。

2 实验结果及讨论

2.1 氮在 Ni 基高温合金液中的溶解度计算

许多研究工作指出^[7-9], 氮在 Ni 基合金液中的溶

* 收到初稿日期: 2001-03-07, 收到修改稿日期: 2001-05-23

作者简介: 牛建平, 男, 1962 年生, 副教授, 博士生。

解度与 N_2 分压关系服从 Sievert's 定律,因此可以较方便地计算出低压下 Ni 合金液中氮的溶解度。但是由于缺乏 Ni 液中含合金元素与氮相互作用系数的数据,除了 Cr 与 Co 外,其余元素则选用 Fe 液中的数据做近似地估计,计算结果可用于定性讨论合金元素对氮的相互作用系数见表 1。在超纯净冶炼中,由于氧、氮和硫的含量很低,故略去相互作用系数 $e_{Ni}^N, e_{Ni}^O, e_{Ni}^S$ 所带来的影响。

表 1 合金元素对氮的相互作用系数 (1600 °C)^{1) 2)}

Table 1 Interaction coefficients of nitrogen with other elements at 1600 °C^{1) 2)}

Element	$e_{Ni(N_2)}^N$	$e_{Ni(Fe)}^N$	e_{Ni}^S
Cr	-0.101		0.6021
Co	-0.012 ¹⁾		
Al		-0.028	
Mo		-0.011	
W		-0.602	
Ti		0.53	

1) calculated value

Sievert's 定律的表达式为

$$[N] = k \frac{\sqrt{p_{N_2}}}{f_N} \quad (1)$$

式中, p_{N_2} 为 N_2 的分压, Pa, f_N 为 Ni 合金液中氮的活度系数, k 为纯 Ni 液在 1.01325×10^5 Pa N_2 气压下的溶解度 (mass fraction, %).

根据 Wada 等^[8]的数据,在 1600 °C 时 $k=0.00131\%$ 。再根据表 1 中的合金元素相互作用系数可计算出 1600 °C 时 Ni-6Cr-5Co-2Mo-6W 合金的 $f_N=0.218$ 。将 k 与 f_N 值代入式 (1) 计算出不同 N_2 分压下 Ni 合金液中氮的溶解度,计算结果列于表 2。同理也可以计算出不同 Al, Ti 加入量对氮的溶解度的影响,其结果也一并汇总于表 2 中。

表 2 中的数据是在 1600 °C 时 Ni 合金液中氮的溶解度的计算值,而实验结果取自 1500 °C,相差 100 °C。根据

Wada 等^[8]与 Pehlke 等^[9]关于 Ni 基合金的实验数据,1500 °C 氮的溶解度比 1600 °C 略有增高,约 7%~15%,因此可以用表 2 的数据近似地讨论本研究的实验结果。计算结果表明,对 Ni-6Cr-5Co-2Mo-6W 合金液,在通常真空冶炼条件下 (0.13—1.33 Pa),在 1500—1600 °C 均有可能脱氮至 $1 \cdot 10^{-4}$ 。

2.2 熔炼过程中氮的变化及合金元素对脱氮的影响

由于 Ni 基高温合金中含有较多与氮亲和力较强的元素,如 Cr, Al, Ti 等,必然会引起脱氮。Cr 显著地增高氮在 Ni 基高温合金液中的溶解度,增加脱氮困难^[5,8]。实验合金使用 CaO 坩埚在 1500 和 1600 °C 冶炼过程中氮的变化情况见图 1,加 Al 对脱氮的影响见图 2, Ti 对脱氮的影响见表 3。从图 1 可见,精炼 (时间为 0 min) 后,随精炼时间的增加,氮含量逐渐降低。在 1500 和 1600 °C 经过 60 和 80 min 精炼,氮含量分别从 $1 \cdot 10^{-3}$ 和 $5 \cdot 10^{-4}$ 降低到 $1 \cdot 10^{-4}$ 和 $2 \cdot 10^{-4}$ 。冶炼时的氮含量取决于熔炼时间的长短。从图 2 可知,加 Al 促进脱氮。一次加 Al 0.5%,经 42 min 精炼使氮从 $12 \cdot 10^{-4}$ 降低到 $2 \cdot 10^{-4}$,两次加 Al (每次分别加 0.5%) 经 62 min 精炼,使氮含量从 $3 \cdot 10^{-3}$ 降低到 $1 \cdot 10^{-4}$ 甚至更低。实验中还进行了每次加 Al 达 2% 的脱氮实验,两次共加 Al 达 4%,其脱氮结果与每次加入 0.5% Al 的脱氮情况基本相当。在 1500 °C 精炼 75 min 时,氮含量为 $2 \cdot 10^{-4}$ 。其原因是由于炉子漏气,使氧含量增加。

Al 对脱氮的影响可以分为两个方面。从热力学看,Al 降低 Ni 合金液中氮的活度系数,使氮的活度增高,对脱氮不利。但从表 2 的计算结果看出,这种影响很小,特别是在高真空冶炼 (0.13—1.33 Pa) 时,可以忽略。从脱氮动力学看,在 CaO 坩埚冶炼过程中加 Al 可以显著地降低合金液中的硫含量,由于 Al 的强脱氧能力也使合金液中氧含量大为降低。因为硫与氧均为表面活性元素,它们的降低将促进脱氮速率增高^[10,11]。

比较图 1 与图 2 的实验结果可以看出,加 Al 对脱氮有明显的促进作用,使脱氮速率加快,因此采用 CaO 坩

表 2 加 Al 与 Ti 对氮在 Ni-6Cr-5Co-2Mo-6W 合金液中溶解度的影响

Table 2 The influences of adding Al and Ti on the nitrogen dissolutibilities in Ni-6Cr-5Co-2Mo-6W alloy calculated at 1600 °C

p_{N_2} Pa	[N], mass fraction $10^{-4}\%$				
	Master alloy	Master alloy+0.5%Al	Master alloy-1%Al	Master alloy-1%Al	Master alloy+1%Al+1%Ti
$1.01325 \cdot 10^5$	60	62	64	78	261
19	0.82	0.81	0.87	1.06	3.58
6	0.46	0.48	0.19	0.60	2.04
1.33	0.22	0.23	0.23	0.28	0.96
0.13	0.07	0.07	0.07	0.08	0.30

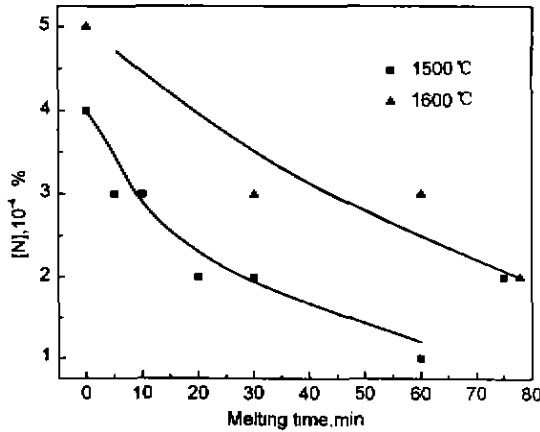


图 1 合金熔清后在 1500 和 1600 °C, 0.1 Pa 下的脱氮曲线
Fig.1 The changes of nitrogen content in alloy melt after smelting at 1500 and 1600 °C, 0.1 Pa

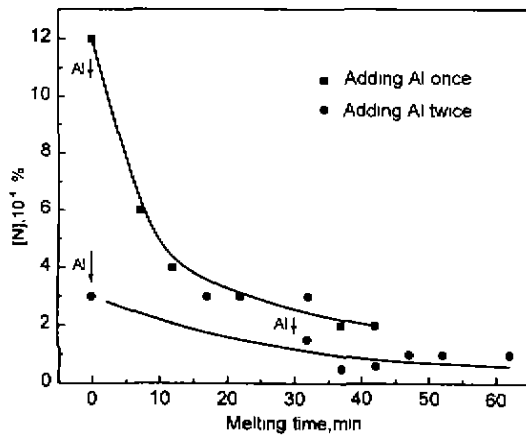


图 2 1500 °C 加 0.5%, 1% Al 对合金液脱氮的影响

Fig.2 The influences of adding 0.5% and 1% Al on denitrogenation at 1500 °C (Al↓ representing addition of 0.5% Al at that time)

表 3 Ni-6Cr-5Co-2Mo-6W 合金液加入 1% Ti 对脱氮的影响
Table 3 The affect of adding 1% Ti on denitrogenation of liquid Ni-6Cr-5Co-2Mo-6W alloy at 1500 °C

No	Vacuum, Pa	(mass fraction, 10 ⁻⁴ %)		
		[N] ₀ ¹⁾	[N] ²⁾	[N]-[N] ₀
1	0.1	1	3	2
2	0.1	10	7	-3
3	0.1	2	2 ³⁾	0
4	0.1	2	2	0
5	0.1	2	2	0
6	6—19	2	3	1

1) nitrogen content before adding Ti,
2) nitrogen content after adding Ti for 10 min
3) nitrogen content in liquid alloy after adding Ti for 6 min

坩自身对脱氮并没有影响, 但由于在其中加 Al 后能显著脱氧与脱硫, 所以间接地有利于脱氮

Ti 为强氮化物形成元素 Ti 与氮相互作用强, 显著地降低氮的活度系数, 从而使氮的溶解度大为增高, 因此会对脱氮产生明显的不利影响。从表 3 的实验数据可以看出, 即使在高真空 (0.1 Pa) 下熔炼, 当合金液氮含量为 (2—3) · 10⁻⁴ 时, 加入 1% Ti 后 10 min 内氮含量没有发生变化; 只有当氮含量较高时 (例如 1 · 10⁻⁴), 加 Ti 后可继续脱氮, 当氮含量为 1 · 10⁻⁴ 时, 加 Ti 10 min 后甚至出现增氮。在较低真空度 (6—19 Pa) 下熔炼, 即使加 Ti 前合金液含氮 2 · 10⁻⁴, 加入 1% Ti 后, 合金液氮含量仍然增高。从表 2 的计算结果看出加入 1% Ti 后, 当真空度从 6 变化到 19 Pa 时合金液氮的溶解度从 2 · 10⁻⁴ 增至 3.6 · 10⁻⁴, 而含氮 1 · 10⁻³ 明显高于加 1% Ti 后 Ni 合金液中氮的溶解度, 因而继续脱氮, 这些都与实验结果相一致。由于计算时引用的是 Fe 液中的 Ti 对氮的相互作用系数数据值, 会有一些偏差, 只有精确测定了 Ni 合金液中 Ti 对氮的相互作用系数才能较确切地讨论 Ti 对氮的影响。但是, 现有计算结果与实验数据相对比从定性上看还是一致的。在实验中加 1% 的 Ti 后, 氮仍有可能脱至 2 · 10⁻⁴ 左右。

2.3 真空度对脱氮的影响

由于氮在 Ni 基合金中的溶解度服从 Sivert's 定律, 因此提高熔炼时的真空度是很有效的促进脱氮的措施, 特别是当合金中含有强氮化物形成元素 (如 Ti 等) 时表现更为明显。例如表 3 中第 6 炉次, 在 6—19 Pa 低真空下冶炼, 加 Ti 后最终只脱氮至 4 · 10⁻⁴, 而在 0.1 Pa 高真空下冶炼, 加 Ti 后可脱至 2 · 10⁻⁴, 当不含 Ti 时可脱至 1 · 10⁻⁴ 或更低。从表 2 的氮溶解度的计算结果可以看出, 提高真空度对降低氮溶解度具有明显作用, 氮溶解度为在冶炼条件下, 与真空度相对应的 N₂ 分压下合金液在该温度时的平衡含氮量, 即脱氮有可能达到的最终值。脱氮接近氮溶解度值的程度则主要决定于脱氮的动力学条件。

3 结论

(1) Ni-6Cr-5Co-2Mo-6W 合金在 0.1 Pa, 1500 °C 精炼可将氮从 5 · 10⁻⁴ 脱至约 1 · 10⁻⁴,

(2) 在 CaO 坩埚中精炼加 Al 对脱氮有促进作用, 在 1500 °C 精炼可脱氮至 1 · 10⁻⁴,

(3) Ti 对脱氮有明显阻碍作用, 加 1% Ti 在 0.1 Pa, 1500 °C 精炼只能脱至 2 · 10⁻⁴, 在 6—19 Pa, 1500 °C 精炼只能脱至 3 · 10⁻⁴,

(4) 计算了 Ni 基高温合金液在不同真空度、不同 Al 和 Ti 含量时在 1600 °C 氮的溶解度, 计算结果与实验数据基本相符。计算结果表明提高冶炼真空度是降低合金元

素对脱氮的不利影响和达到极低含氮量的有力措施.

参考文献

- [1] Michell A. In: Fu J, Zhang R S, Xie X S eds. *Proceedings of the 10th International Conference on Vacuum Metallurgy*. Vol 1, Beijing: Metallurgical Industry Press, 1990: 1
- [2] Furd D A, Hooper P R, Jennings P A. In: Betz W, Liebowitz H, Perrone N eds, *Proc Conf on High Temperature Alloy for Gas Turbines and Other Applications*. Liege: Pergamon Press, 1986: 51
- [3] Simkovich A. *J Met*, 1966; 4: 504
- [4] Pehlke R D, Rizescu C. *J Iron Steel Inst* 1971, 10: 776
- [5] Rupp S, Biennu Y, Massol J, Ablitzer D. In: Betz W, Liebowitz H, Perrone N. *Proc Conf on High Temperature Alloy for Gas Turbines and Other Applications*, Liege. Pergamon Press, 1986: 787
- [6] Liu Y H. *Refractory*, 1998; 32: 149
(刘彦海. 耐火材料, 1998; 32: 149)
- [7] Humbert J C, Elliott J F. *Trans Metall Soc AIME*, 1960: 218, 1076
- [8] Wada H, Pehlke R D. *Metall Trans*, 1977, 8B: 443
- [9] Sigworth G K, Elliott J F. *Met Sci*, 1974; 8: 298
- [10] Pehlke R D, Elliott J F. *Trans Metall Soc AIME*, 1963; 227: 844
- [11] Ya S B, Ishii F, Iguchi Y, Nagasaka T. *Metall Trans*, 1977; 19B: 233
- [12] Helmut K, Oeters F. *Arch Eisenhüttenwesen*, 1962, 11: 729
- [13] Ya S B, Shimohara J, Tuzaki H, Fuwa T. *Tetsu Hagane*, 1974, 10: 1443
(万谷志郎, 篠原忠广, 户崎秀男, 不破祐. 铁と钢, 1974, 10: 1443)
- [14] Rao Y K, Lee H G. *Iron Steelmak*. 1985, 12: 209