

# 高 Cr 铸造镍基高温合金 K4648 的母合金净度研究

Investigation of the Master Alloy Cleanliness of  
High Cr Content Cast Ni-base Superalloy K4648

郑 亮,肖程波,张国庆,袁 华,韩 波,唐定中  
(北京航空材料研究院 先进高温结构材料科技重点实验室,北京 100095)

ZHENG Liang, XIAO Cheng-bo, ZHANG Guo-qing,  
YUAN Hua, HAN Bo, TANG Ding-zhong  
(Science and Technology on Advanced High Temperature Structural Materials  
Laboratory, Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China)

**摘要:** 对两炉冲击韧性存在明显差异的高 Cr 铸造镍基高温合金 K4648 进行了对比研究,通过分析两炉母合金的主量元素和气体含量,采用电子束纽扣锭(EB 锭)实验观察合金内夹杂物和对母合金用原材料金属 Cr 的显微组织分析等方法研究了 K4648 母合金净度。结果表明:1<sup>#</sup> 与 2<sup>#</sup> 炉批母合金主量元素无明显差别。1<sup>#</sup> 母合金由于气体元素 O 含量高达  $(20.5 \pm 7.5) \times 10^{-6}$ , 远高于 2<sup>#</sup> 合金的  $6 \times 10^{-6}$ , 造成其室温冲击韧性( $a_{ku}$ )不及 2<sup>#</sup> 合金的一半,低于技术条件要求的  $19.6 \text{ J/cm}^2$ 。电子束纽扣锭(EB 锭)实验可有效地将 K4648 中的夹杂物汇聚,经分析主要是富 Y, Ce 的氧化物和富 Al 氧化物。证明高 Cr 铸造镍基高温合金 K4648 中添加稀土元素 Y, Ce 可有效攫取合金中自由态的 O 和 S, 生成稳定的稀土氧化物或硫化物,起到净化合金的作用。K4648 母合金原材料中金属 Cr 基体中固溶有 15% (质量分数) 的元素 O, 还分布有富 Cr 氧化物和 Cr, Al, Si 的复合氧化物。此外,还存在含 N、贫 O 区域,该区域的维氏显微硬度可达 8.2 GPa, 是 Cr 基体 1.3 GPa 的 6 倍,证明 N 使金属 Cr 的硬度明显升高。

**关键词:** 镍基高温合金; K4648; 母合金净度; 电子束纽扣锭(EB); 金属 Cr; 气体含量; 夹杂

**中图分类号:** TG113; TG132. 3      **文献标识码:** A      **文章编号:** 1001-4381(2012)03-0001-07

**Abstract:** Two heats of high Cr content cast Ni-base superalloy K4648, which possess significant differences on impact ductility, were investigated comparatively. The cleanliness of K4648 master alloy was studied by chemical analysis on the alloy composition and gas content, electron beam button (EB button) technique evaluation on inclusions and microstructure observation of chromium metal used in raw materials. The results indicate that the two heats of K4648 master alloy have no obvious difference in major constituent. However, 1<sup>#</sup> master alloy possesses a high oxygen level of  $(20.5 \pm 7.5) \times 10^{-6}$ , which is much higher than  $6 \times 10^{-6}$  of 2<sup>#</sup> alloy. The impact ductility of 1<sup>#</sup> alloy is less than half that of 2<sup>#</sup> alloy and lower than the K4648 specification requirement of  $19.6 \text{ J/cm}^2$ . The electron beam button (EB button) experiment could effectively aggregate the inclusions in specific region. The inclusions were identified as (Y, Ce)-rich oxide and Al-rich oxide. It is evident that the addition of rare earth (RE) element such as yttrium and cerium in high Cr content cast Ni-base superalloy K4648 can snatch the free oxygen or sulfur, and form stable RE oxides or sulfides to purify the master alloy. About 15% (atom fraction) element O is solutionized in the chromium metal matrix which is used in raw materials for K4648 master alloy. Some Cr-rich oxides and (Cr, Al, Si)-rich oxides distributes in the Cr matrix. In addition, a N-bearing and O-depletion zone exists in the Cr matrix. The Vickers microhardness of this region can reach 8.2 GPa, which is 6 times harder than 1.3 GPa of Cr matrix, indicate that the element N can harden and embrittle the chromium metal.

**Key words:** Ni-base superalloy; K4648; master alloy cleanliness; electron beam button (EB button); chromium metal; gas content; inclusion

高温合金是制造先进燃气涡轮发动机的关键材料,被称作燃气涡轮的心脏。获得纯净、无缺陷的高温合金铸件一直是燃气涡轮工业的首要目标<sup>[1,2]</sup>。高温合金铸件成型首先要将原材料熔炼成高温合金母合金锭,然后再将母合金重熔浇注成需要的铸件形状。因此,母合金的质量是高品质高温合金铸件的前提。为了获得高品质的高温合金母合金,人们的关注焦点也已由早期的主量元素成分控制转为影响合金净度的气体含量和微量杂质元素的精确控制上。近几十年,真空冶炼水平的提高以及采用优质的原材料使合金中的气体和杂质含量明显降低<sup>[3]</sup>。除了铸造镍基高温合金,合金净度对粉末高温合金也至关重要<sup>[4]</sup>。因此,高温合金净度是多年来人们一直关注的话题。目前对高温合金母合金净度的评价方法也有多种,除了气体分析和冶炼过程的浮渣实验外,电子束纽扣锭(EB)法是一种实用并被广泛采用的方法<sup>[1,5,6]</sup>。

近年来,高 Cr 镍基高温合金应用日渐广泛。国内出现了 Cr 含量在 30% (质量分数,下同) 以上的变形高温合金 GH648,并开展了大量的研究工作<sup>[7-9]</sup>。随后,一种含 Cr 量高达 32%~35% 的铸造镍基高温合金 K4648 也开始应用于制造先进燃气涡轮发动机的扩压器、矢量喷口和燃烧室等部件。K4648 是目前应用的 Cr 含量最高的铸造镍基高温合金。最近的报道中,有关 K4648 合金的研究涉及显微组织<sup>[10]</sup>、凝固行为<sup>[11]</sup>,铸件的若干质量控制因素<sup>[12]</sup>及焊接<sup>[13]</sup>,但有关 K4648 母合金的研究甚少。在 K4648 合金的应用过程中发现个别批次的母合金室温冲击韧性低于技术条件中力学性能的指标,但合金成分却满足技术条件要求,其原因引起关注。由于本研究用母合金在主量元素成分、重熔及热处理工艺方面已按工艺规程严格控制,而技术条件中没有对合金纯净度提出要求,因而对该合金的气体和其他杂质元素均不检测。但现有研究表明,高温合金中残留的气体特别是 O 和 N 会降低合金冲击性能<sup>[14]</sup>。在 Cr 基高温合金中由于 Cr 含量高,导致易吸收更多的气体元素 O 和 N 会使合金变脆<sup>[15]</sup>。因此有必要开展高 Cr 铸造镍基高温合金 K4648 母合金净度的研究。本研究采用 EB 锭法对比分析了两炉 K4648 母合金的夹杂物,同时还首次分析了合金原材料中金属 Cr 的显微组织和成分,讨论了影响合金净度的因素,希望为高品质 K4648 母合金制备提供一定的理论依据。

## 1 实验材料与方法

选用室温冲击韧性不合格的 1<sup>#</sup> 炉批和合格的 2<sup>#</sup>

炉批 K4648 母合金,母合金锭经真空感应熔炼制备。对比分析包括主量元素和气体在内的所有组成元素。将两个批次的母合金锭分别在真空感应熔炼炉内重熔浇注成等轴晶成形试棒,试棒经 1180℃/4h+900℃/16h 标准热处理后加工成冲击试棒进行室温冲击实验。

从两炉母合金锭分别切成 300~400g 的试块,切取时应尽量避开合金锭缩孔部位,将试块外表面磨光后,放入电子束轰击炉内在  $10^{-3}$  Pa 高真空下使合金熔化,熔化的合金底部接触水冷铜模快速凝固形成纽扣锭(EB 锭),示意图如图 1 所示。在凝固的过程中合金液体中的氧化物等夹杂因为比重小会上浮并最终聚集于纽扣锭中部的最后凝固区。对 EB 锭的最后凝固区域进行扫描电镜和能谱分析,确定两炉合金中的氧化物夹杂的形貌、分布以及成分。考察原材料金属 Cr 对母合金净度的影响,采用扫描电镜和能谱分析了 K4648 母合金原料金属 Cr 块的显微组织和夹杂物的成分,测定了金属 Cr 基体和夹杂物的维氏显微硬度。

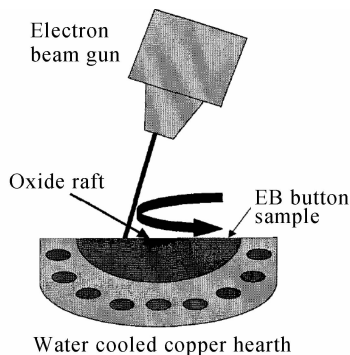


图 1 电子束纽扣锭(EB 锭)熔炼示意图<sup>[1]</sup>

Fig. 1 Electron beam button (EB button) melting<sup>[1]</sup>

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 K4648 母合金的成分、性能和气体含量

两炉 K4648 母合金的分析成分如表 1 所示。从表 1 数据可知,除了 1<sup>#</sup> 母合金的 Al, Ti, Nb 含量较 2<sup>#</sup> 炉略高外,两炉母合金的主量元素 Cr, W, Mo, C 的含量没有明显区别。作为晶界净化或强化元素的 Ce, B, Y, Ca, 1<sup>#</sup> 炉含量较 2<sup>#</sup> 炉偏高,其中 Ce 和 Y 的含量 1<sup>#</sup> 炉比 2<sup>#</sup> 炉高一倍,但 1<sup>#</sup>, 2<sup>#</sup> 母合金上述元素成分均在 K4648 合金公称成分范围内,满足技术条件要求。

将 1<sup>#</sup> 和 2<sup>#</sup> K4648 母合金分别在真空感应熔炼炉内重熔浇注成等轴晶成形试棒,试棒经标准热处理后加工成冲击试棒进行室温冲击实验,结果如图 2 所示。

表 1 K4648 母合金的公称成分和分析成分

Table 1 Nominal and analyzed compositions of K4648 master alloys

Heats No		Cr	W	Mo	Nb	Ti	Al	C	Ni
Nominal	Mass fraction/%	32.0-35.0	4.3-5.5	2.3-3.5	0.7-1.3	0.7-1.3	0.7-1.3	0.03-0.10	Bal
	Mass fraction/%	33.54	4.70	2.88	1.08	1.04	1.12	0.08	Bal
	Atom fraction/%	37.07	1.47	1.72	0.67	1.24	2.39	0.38	Bal
1	Mass fraction/%	33.57	4.81	2.87	0.93	0.90	0.93	0.07	Bal
	Atom fraction/%	37.30	1.51	1.73	0.58	1.08	1.99	0.34	Bal
Heats No		Ce	B	Y	Ca	S	Si	Fe	
Nominal	Mass fraction/%	≤0.03	≤0.008	≤0.04	≤0.02	≤0.010	≤0.3	≤0.50	
	Mass fraction/%	0.009	0.007	0.006	<0.002	<0.002	<0.20	<0.20	
	Atom fraction/%	0.004	0.043	0.004	<0.003	<0.004	<0.41	<0.21	
1	Mass fraction/%	0.004	0.005	0.003	<0.002	<0.005	<0.15	<0.10	
	Atom fraction/%	0.002	0.027	0.002	<0.003	<0.009	<0.31	<0.10	
2	Mass fraction/%								
	Atom fraction/%								

可以看到，1<sup>#</sup>母合金 10 根试棒的室温冲击韧性平均值仅为 (13.2±1.9)J/cm<sup>2</sup>，最低和最高值分别为 10.5 J/cm<sup>2</sup> 和 16.0J/cm<sup>2</sup>，均低于技术条件要求的 19.6 J/cm<sup>2</sup>。而 2<sup>#</sup>母合金的室温冲击韧性全都满足技术条件要求，平均值为 (34.5±3.2)J/cm<sup>2</sup>，接近 1<sup>#</sup>合金室温冲击韧性值的 3 倍。排除重熔浇注工艺和热处理工艺的因素外，两炉母合金必然存在内在品质的差异。

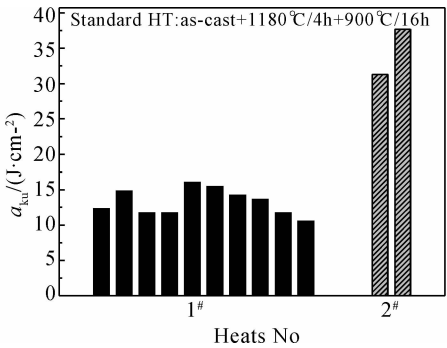


图 2 1<sup>#</sup>和 2<sup>#</sup>炉 K4648 母合金的室温冲击韧性 (K4648 技术条件要求:  $a_{ku} \geq 19.6 \text{ J/cm}^2$ )  
Fig. 2 The impact ductility ( $a_{ku}$ ) of heats 1<sup>#</sup> and 2<sup>#</sup> for K4648 master alloys with standard heat treatment (K4648 specification requirement:  $a_{ku} \geq 19.6 \text{ J/cm}^2$ )

考虑到合金的主量元素成分均合格，而尽管 K4648 合金技术条件中没有对气体含量的规定，本工作还是测定了两炉合金的气体元素 O, N, H 的含量，结果列于表 2。可见，两炉母合金的 N 和 H 元素含量接近，但 1<sup>#</sup>母合金中 O 含量高于 2<sup>#</sup>合金 2 倍以上，且数据分散性较大，最高甚至达到  $28 \times 10^{-6}$ ，可能是造成合金冲击韧性低的一个原因。两炉合金的 N 含量均超过  $20 \times 10^{-6}$ ，说明高 Cr 合金的吸 N 倾向很高。气体含量值只代表气体元素 (O, N, H) 在合金中的平均含量，无法知道元素以何形式存在。在高温合金中，

气体元素通常以氧化夹杂的形式存在，因此 O, N 含量高间接代表合金中氧化物和氮化物含量较高。但由于氧化物或氮化物绝对含量低且分散，因此很难在合金中直接观察到。鉴于绝大多数非金属夹杂物的密度都低于钢液密度，采用电子束纽扣锭 (EB 锭) 的方式将密度较小的夹杂物上浮到锭的表面并汇聚于合金凝固后期的中心位置，方便电镜观察分析。

表 2 K4648 母合金的残余气体含量

Table 2 Gas content in K4648 master alloys

Heats	O/ $10^{-6}$	N/ $10^{-6}$	H/ $10^{-6}$
1 <sup>#</sup>	13	23	0.6
	28	22	0.4
2 <sup>#</sup>	6	29	0.8
	6	28	1

2.2 电子束纽扣锭 (EB 锭) 实验

电子束纽扣锭 (EB 锭) 法在国外已广泛应用于高温合金净度评价。通过此方法制备的 1<sup>#</sup> 和 2<sup>#</sup> 炉 K4648 母合金的 EB 锭外观分别如图 3(a), (b) 所示。可以看到两炉合金 EB 锭中心区域都有明显的最后凝固区，其中 1<sup>#</sup>母合金 EB 锭最后凝固区直径在 20mm 左右，2<sup>#</sup>母合金制备的 EB 锭最后凝固区略大，达到 30mm。在最后凝固区枝晶间区域为夹杂物的上浮形成通道，载有夹杂物的熔体通过此通道将其上浮到 EB 锭上表面。可以看到 1<sup>#</sup> 和 2<sup>#</sup> 母合金的 EB 锭都形成了明显的夹杂上浮通道 (图 4(a), (b))。

在 1<sup>#</sup> 炉母合金 EB 锭最后凝固区附近找到上浮夹杂物区如图 5 所示。可见在母体合金晶界附近枝晶丛中浮出一直径约 400 $\mu\text{m}$  的球状夹杂物 (图 5(a))，对其心部和边缘以及周边区域进行进一步放大 (图 5(b), (c), (d)) 并对夹杂物进行能谱分析，结果列于表 3。结果表明，球状夹杂物主要由树枝晶和部分块状相组成。球状夹杂物中心部分枝晶尺寸较小 (能谱点 4)，

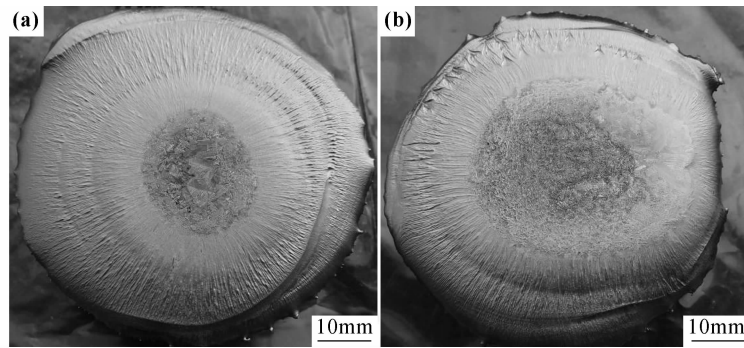


图 3 K4648 母合金的 EB 锭外观 (a)1# 母合金;(b)2# 母合金

Fig. 3 EB buttons configuration of K4648 master alloys (a) heats No. 1; (b) heats No. 2

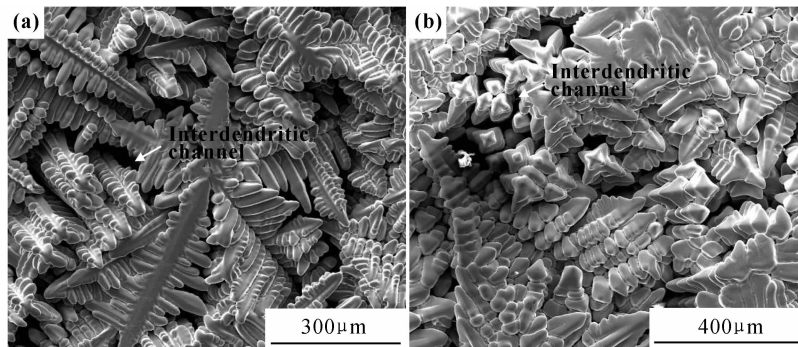


图 4 K4648 母合金 EB 锭中夹杂物的枝晶间上浮通道 (a)1# 母合金;(b)2# 母合金

Fig. 4 Inclusions floating channel in interdendritic region of EB buttons for K4648 master alloys (a) heats No. 1; (b) heats No. 2

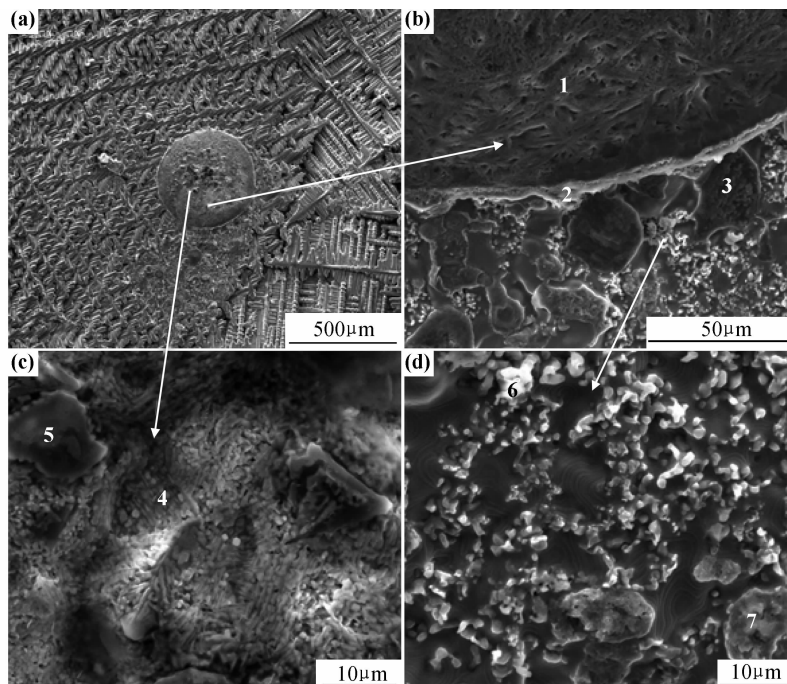


图 5 1# 炉 K4648 母合金 EB 锭夹杂物形貌和能谱测试点位置

(a) 球状夹杂物;(b),(c),(d) 分别是(a)的局部放大

Fig. 5 Inclusions morphology in EB button of 1# K4648 master alloy and the EDS detecting point positions (a) sphere-like inclusion; (b), (c), (d) magnified sem images of (a)

靠近外围部分的枝晶较粗(能谱点 1),它们都富 Al, Y,Ce,O(表 3),表明该球状夹杂物主要为富 Al 氧化物,同时还有较高的 Y,Ce 含量。在球状夹杂物的中心区分布的灰色块状夹杂(图 5(c),能谱点 5),该区域为富 Al 的氧化物区(表 3),尺寸在 10 $\mu$ m 左右,基本不含其他元素。球状夹杂物的边界(图 5(b),能谱点 2)相对球状物内部 Al 含量有所降低,Y,Ce 含量明显升高(表 3)。在球状氧化夹杂物的周围分布有尺寸约 20 $\mu$ m 的灰色块状夹杂物(图 5(b),能谱点 3)和尺寸

在 1~2 $\mu$ m 的细小颗粒状夹杂(图 5d,能谱点 6),它们为富 Y,Ce 的氧化夹杂物(表 3),同时含有一定量的 S,其中细小颗粒状夹杂中的 S 的原子分数高达 13.43%(能谱点 6),而灰色块状夹杂中的 Y 含量更高(能谱点 3)。在稍微远离大球状物的区域,有 10 $\mu$ m 左右的块状 Y,Ce,Al 的氧化物(能谱点 7),成分与大球状物边界接近(能谱点 2)。可以看到 1 $^{\#}$  炉 K4648 母合金中的夹杂物以氧化物和少量硫化物为主,氧化夹杂物主要为稀土(Y,Ce)的氧化物和 Al 的

表 3 1 $^{\#}$  炉 K4648 母合金 EB 锭夹杂物成分(原子分数/%)

Table 3 Compositions of inclusions in K4648 EB button of 1 $^{\#}$  master alloy (atom fraction/%)

EDS point in fig. 5	Inclusion	O	S	Al	Y	Ce	Ti	Cr	Ni
1	Al, Y, Ce-rich oxides	67.69	—	24.57	4.56	1.94	0.80	—	0.45
2	Y, Ce, Al-rich oxides	41.00	—	12.82	18.27	7.70	0.49	7.12	11.04
3	Y, Ce-rich oxides	53.84	1.17	1.15	24.96	2.95	0.82	6.09	9.02
4	Al, Y, Ce-rich oxides	66.43	—	24.06	5.93	2.47	0.74	—	0.37
5	Al-rich oxides	61.94	—	37.45	—	0.33	0.28	—	—
6	Y, Ce-rich oxides or sulfide	46.69	13.43	1.12	17.50	2.23	0.58	7.71	10.74
7	Y, Ce-rich oxides or sulfide	45.65	2.97	13.26	12.60	7.58	0.84	6.54	10.56
Alloy 1 $^{\#}$		—	<0.004	2.39	0.004	0.004	1.24	37.07	54.38

氧化物。  
在 2 $^{\#}$  炉母合金 EB 锭最后凝固区附近找到上浮的夹杂物区如图 6 所示。夹杂物区域主要集中在晶界和热裂区(图 6(a)),夹杂物区轮廓区域尺寸约为 1mm,各区夹杂的高倍形貌及能谱测试点位置分别示于图6(a),(b),(c)。夹杂物区域主要由三种颗粒物

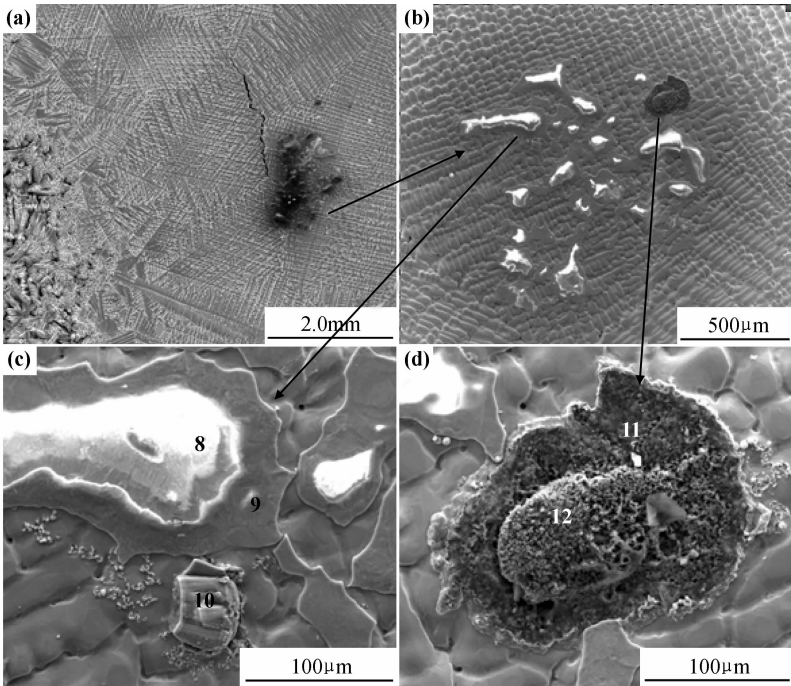


图 6 2 $^{\#}$  炉 K4648 母合金 EB 锭夹杂物形貌 (a)夹杂物区全貌;(b) (c), (d) 分别是(a)的局部放大  
Fig. 6 Inclusions morphology in EB button of 2 $^{\#}$  K4648 master alloy and the EDS detecting point positions  
(a) morphology of inclusions region;(b), (c), (d) Magnified SEM images of (a)

组成,均为氧化物。其中大片的地图状的区域主要为富 Y 的氧化物区(图 6c 中能谱点 8,9 和表 4),同时含有一定量的 Ce,Al,Ti,尺寸约为几百微米。其中边缘灰色区域比中心白色区域 Y 含量更高,心部的白色区域 Al,Ti 含量更高,该区域的高亮度可能是由于该氧

化物导电性不好在扫描电镜成像时放电造成的。此外夹杂区偶然还分布有 50 $\mu\text{m}$  左右的小灰块状富 Nb 的氧化物(能谱点 10)和尺寸约 200 $\mu\text{m}$  的黑色煤渣状富 Al 的氧化(能谱点 11),黑色煤渣状夹杂中央区域还含有少量的 Cr(能谱点 12)。

表 4 2<sup>#</sup> 炉 K4648 母合金 EB 锭夹杂物成分(原子分数/%)

Table 4 Compositions of inclusions in K4648 EB button of 2<sup>#</sup> master alloy (atom fraction/%)

EDS point in fig. 6	Inclusion	O	Nb	Al	Y	Ce	Ti	Cr	Ni
8	Y,Ce,Ti,Al-rich oxides	64.39	—	6.04	22.80	1.57	4.50	—	0.69
9	Y,Ce-rich oxides	60.53	—	2.06	33.62	0.43	—	0.89	2.46
10	Nb-rich oxides	59.18	36.29	—	—	—	—	0.53	0.85
11	Al,Ti-rich oxides	65.81	—	29.49	—	—	2.09	1.35	1.12
12	Al,Y,Ce,Ti-rich oxides	56.17	—	24.19	0.27	0.25	3.34	12.33	0.45
Alloy 2 <sup>#</sup>		—	0.58	1.99	0.002	0.002	1.08	37.30	55.02

从表 3 数据可知,1<sup>#</sup> 母合金中稀土氧化夹杂物中稀土的含量是合金平均成分中稀土含量的数千倍,高出了 4 个数量级,可见在合金中稀土攫取 O 的能力是非常强的。在 K4648 合金中,稀土元素 Y 和 Ce 的主要作用就是攫取合金中自由态的 O,形成稳定的氧化物,减小气体对合金的有害作用。同时我们还可以发现,富稀土的氧化夹杂物中都含有一定含量的 S。我们知道高温合金中 S 是有害元素,控制 S 含量一直是高温合金生产中一个重要的课题,稀土元素 Y 和 Ce 同时具有净化 S 的作用,稀土元素的这一有益作用在以往的研究中也有所报导<sup>[16]</sup>。从表 4 数据看出,2<sup>#</sup> 炉母合金中的氧化夹杂物主要也由稀土元素(Y,Ce)的氧化物组成,稀土氧化物中的稀土元素含量是合金平均成分中稀土含量的上万倍,高出 5 个数量级。相比 1<sup>#</sup> 合金,2<sup>#</sup> 合金中的稀土元素起到了更高效的攫取 O 的作用。另外 2<sup>#</sup> 合金中未发现含 S 夹杂物,也说明的 2<sup>#</sup> 母合金的净度更高。更有价值的定量分析数据依赖相分析技术把 EB 锭漂浮到表面的夹杂物分离出来结合 X 射线衍射定出各种夹杂物的种类及含量,但相分离工作尚存在一定的困难,相关工作有待进一步开展。

稀土元素的脱氧作用和稀土氧化物的形成与熔炼工艺密切相关,在高温合金的母合金冶炼过程中,稀土元素在添加时极易烧损,而无法起到净化合金的作用。因此,工艺过程中应专门针对保证稀土元素有效添加参与合金净化而作特殊设计。如稀土元素比重较小,添加时容易在合金液表面漂浮,可采用密度更大的 Ni 箔代替传统铝箔包裹稀土原材料。而通过充 Ar 气和分段添加稀土也是一种有效地防止稀土烧损的有效手段。

2.3 K4648 合金原材料中金属 Cr 的显微组织

原材料的品质好坏与高温合金母合金的最终品质息息相关,人们千方百计在母合金冶炼工艺改进上下工夫,其功效有时往往远低于选择更高品质的原材料。以往研究表明 Cr 容易吸 O,N 同时还会对合金产生一定的脆化作用<sup>[15,17]</sup>。因此,对 K4648 合金原材料中金属 Cr 块进行了显微分析,结果如图 7 所示,同时对金属 Cr 基体和夹杂物的成分进行能谱分析,列于表 5。结果表明,Cr 块的基体是 Cr 的固溶体,其中固溶有少量的 O 和 Fe(能谱点 13,表 5)。固溶体中还存在尺寸在几十微米的块状富 Cr 氧化夹杂(能谱点 14),在其周围存在含 N、贫 O 区(能谱点 15),该区域的 O 含量比 Cr 基体低。此外还偶然可见“鸟巢状”的 Cr、Al、Si 的复合氧化物(能谱点 16),周围同样存在含 N、贫 O 区。在 Cr 固溶体中还存在有独立的含 N、贫 O 区(能谱点 17),此区域与氧化 Cr 夹杂周围的贫 O 区成分接近。

对金属 Cr 基体及分布相进行维氏显微硬度测试,结果表明,基体 Cr(能谱点 13)很软,在 50g 载荷下维氏硬度只有 HV=1.3GPa,而含 N 贫 O 区(能谱点 15,17)的硬度为 HV=8.2GPa,远高于 Cr 基体,已接近 M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> 碳化物的硬度值(9.4GPa)。可能是 Cr 固溶了 N 导致硬度升高。除在贫 O 区外,没有发现 N 的其他聚集态产物。以上结果证明,原材料中的金属 Cr 容易吸 O,N,且含 N 区得硬度较基体明显升高,对合金的冲击韧性不利。

高温合金不可避免存在一定含量的气体元素,主要包括 O 和 N。在母合金的生产过程中采用冶炼工艺的改进尽量减少气体含量是有效的手段,但更应从源头抓起,采用高品质的原材料。对于高 Cr 铸造镍基

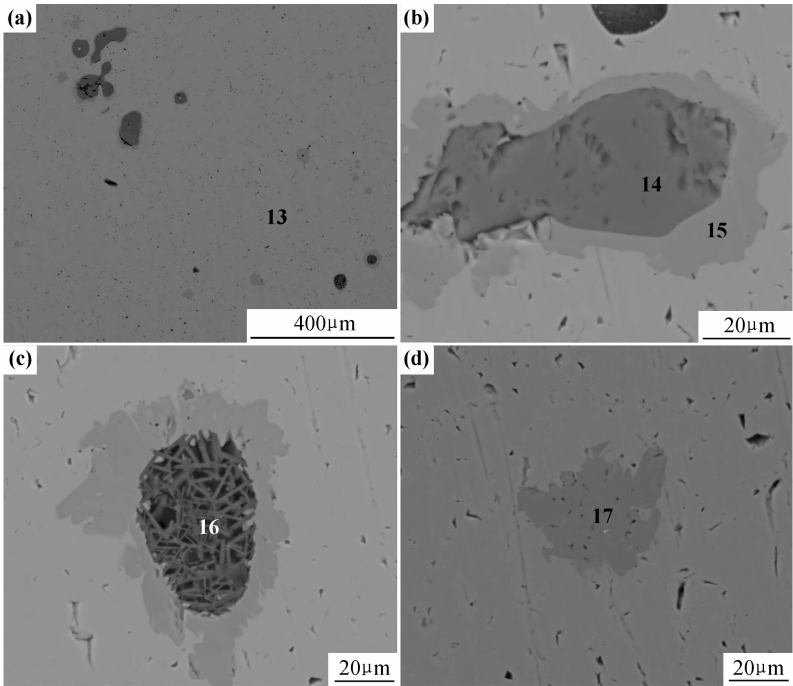


图 7 K4648 合金原材料中金属 Cr 的显微组织 (a)Cr 基体及夹杂物;(b)富 Cr 氧化物和其周边的含 N 贫 O 区;  
(c)Cr, Al, Si 的复合氧化物;(d)含 N 贫 O 区

Fig. 7 Microstructure of chromium metal for raw materials of K4648 alloy (a) Cr matrix and inclusions;  
(b) Cr-rich oxide, N-bearing and O-depletion zone;(c) Cr, Al, Si-rich oxide;(d) N-bearing and O-depletion zone

表 5 K4648 合金原材料金属 Cr 中相的成分(原子分数/%)

Table 5 Compositions of phases in chromium metal for raw materials of K4648 alloy(atom fraction/%)

EDS point in fig. 7	Phase	Cr	O	N	S	Al	Si	Fe
13	Cr-matrix	84.25	15.49	—	—	—	—	2.75
14	Cr-rich oxide	39.05	58.86	—	—	2.10	—	—
15	N-bearing and O-depletion zone at the periphery of Cr-rich oxide	84.73	9.55	5.45	—	—	—	0.27
16	Cr, Al, Si-rich oxide	17.75	60.23	—	0.73	11.53	9.76	—
17	N-bearing and O-depletion zone	82.70	9.96	7.08	—	—	—	0.26

高温合金,由于 Cr 含量较高,而金属 Cr 容易吸 O,N 并将这些气体元素直接带入母合金锭中,造成母合金 O,N 含量升高。且吸 N 后会对 Cr 产生脆化作用,因此在生产高 Cr 铸造镍基高温母合金时相比其他高温合金应尽可能采用更低 N,O 含量的金属 Cr 原料。

3 结论

(1)1<sup>#</sup> 与 2<sup>#</sup> 炉 K4648 母合金主量元素无明显差别,但 1<sup>#</sup> 母合金由于气体元素 O 含量高达  $(20.5 \pm 7.5) \times 10^{-6}$ , 远高于 2<sup>#</sup> 合金的  $6 \times 10^{-6}$ , 造成其室温冲击韧性( $\alpha_{ku}$ ) 仅为  $(13.2 \pm 1.9) \text{J/cm}^2$ , 不及 2<sup>#</sup> 合金  $(34.5 \pm 3.2) \text{J/cm}^2$  的一半, 低于技术条件要求的  $19.6 \text{J/cm}^2$ 。

(2)电子束纽扣锭(EB 锭)实验可有效地将母合金

中的夹杂物汇聚,它们主要是富 Y,Ce 的氧化物和富 Al 氧化物或硫化物。高 Cr 铸造镍基高温合金 K4648 中添加稀土元素 Y,Ce 可有效攫取合金中自由态的 O 和 S,生成稳定的稀土氧化物或硫化物从而消减 O,S 的有害作用,起到净化合金的作用。

(3)K4648 母合金原材料中金属 Cr 基体中固溶有 15% 的元素 O,还分布有富 Cr 氧化物和 Cr,Al,Si 的复合氧化物。还存在含 N、贫 O 区,元素 N 使金属 Cr 的硬度明显升高,会对母合金的冲击韧性造成不利影响。

参考文献

[1] MIHARLISIN J R, CORRIGAN J, LAUNSBACH M, et al. Some effects of carbon in the production of single crystal superalloy castings [A]. Superalloys 2004 [C]. Warrendale: TMS, 2004. 795—800. (下转第 11 页)

件对材料结构与形貌的影响,合成产物的晶型比较完整,具有典型的  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  层状结构,粒径在  $200\sim 400\text{nm}$  之间,KCl 没有进入材料的内部,对材料晶型没有影响。

(3)在  $20^\circ\text{C}$ ,  $2.75\sim 4.5\text{V}$  电压范围内充放电测试, $800^\circ\text{C}$ 得到的材料首次放电比容量为  $166.8\text{mAh/g}$ ,保持率为  $99\%$ 。

(4)在  $2\text{C}$  电流以内充放电,30 次循环后放电比容量保持在  $81.5\%$  以上,表现出较好的循环稳定性和倍率特性。

### 参考文献

- [1] LI D C, KATO Y, KOBAYAKAWA K, et al. Preparation and electrochemical characteristics of  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  coated with metal oxides coating [J]. J Power Sources, 2006, 160: 1342—1348.
- [2] KIM G H, MYUNG S T, KIM H S, et al. Synthesis of spherical  $\text{Li}[\text{Ni}_{(1/3-z)}\text{Co}_{(1/3-z)}\text{Mn}_{(1/3-z)}\text{Mg}_z]\text{O}_2$  as positive electrode material for lithium-ion battery [J]. Electrochem Acta, 2006, 51: 2447—2453.
- [3] WANG L Q, JIAO L F, YUAN H T, et al. Synthesis and elec-

\*\*\*\*\*

(上接第 7 页)

- [2] MIHARLISIN J R, BAKER R J, C CORRIGAN J, et al. Clean single crystal nickel base superalloy[P]. USA Patent:5549765, 1996.
- [3] 荣科,殷克勤. 航空发动机用铸件的高温结构材料发展现状[A]. 铸造高温合金论文集[C]. 北京:中国科学技术出版社,1993. 1—12.
- [4] PATEL S J, ELLIOTT I C. Production of high-strength p/m disc alloys by "superclean" cast/wrought technology [A]. Superalloys 1992 [C]. Warrendale: TMS, 1992. 13—22.
- [5] SHAMBLIN C E, CHANG D R, CORRADO J A. Superalloy melting and cleanliness evaluation [A]. Superalloys 1984 [C]. Warrendale: TMS, 1984. 509—520.
- [6] PRICHARD P D, DATAL R P. Spraycast- $\text{X}^{\text{TM}}$  superalloy for aerospace applications[A]. Superalloys 1992 [C]. Warrendale: TMS, 1992. 205—214.
- [7] 颜晓峰,马惠萍,卢亚轩,等. Cr 含量对 GH648 合金组织及力学性能的影响 [J]. 材料工程,2002,(3):26—29.
- [8] 马惠萍,杨玉军,颜晓峰,等. GH648 合金  $800^\circ\text{C}$  长期时效后的组织稳定性 [J]. 钢铁研究学报,2007,19(4):54—57.
- [9] 董建新,张麦仓,曾燕屏. 新型 Ni-Cr 基 GH648 合金成分对热力学平衡相析出行为的影响 [J]. 稀有金属材料与工程,2005,34(1):51—55.
- [10] 郑亮,肖程波,唐定中,等. 高 Cr 铸造 Ni 基高温合金 K4648 的显

trochemical properties of Mo-doped  $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}]\text{O}_2$  cathode materials for Li-ion battery [J]. J Power Sources, 2006, 162: 1367—1372.

- [4] SUN Y K, SEUNG T M, KIM M H, et al. Synthesis and characterization of  $\text{Li}[(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1})_{0.8}-(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})]\text{O}_2$  with the microscale core-shell structure as the positive electrode material for lithium[J]. J Am Chem Soc 2005, 127: 13411—13418.
- [5] SUN Y K, MYUNG S T, PARK B C, et al. High-energy cathode material for long-life and safe lithium batteries. [J]. Nature Materials, 2009, 8(4):320—324.
- [6] XIANG H F, CHEN C H, GUO S, et al. Thermal stability of LiPF<sub>6</sub>-based electrolyte and effect of contact with various delithiated cathodes of Li-ion batteries[J]. J of Power Sources, 2009, 191:575—581.

基金项目:河北省教育厅计划项目(2010288);唐山市科学技术研究与发展计划指导项目(09130204c)

收稿日期:2011-04-12;修订日期:2011-11-18

作者简介:朱靖(1977—),女,讲师,硕士,主要从事锂离子电池电极材料制备及电化学研究,联系地址:河北联合大学化工学院(063009),E-mail: tszhujing@163.com

微组织[J]. 中国有色金属学报,2009,19(4):662—669.

- [11] 郑亮,肖程波,唐定中,等. 高 Cr 铸造镍基高温合金 K4648 凝固行为的研究[J]. 稀有金属材料与工程,2008, 37(9): 1539—1544.
- [12] ZHENG Liang, XIAO Cheng-bo, ZHANG Guo-qing, et al. Key factors in quality control of a high Cr content cast Ni-base superalloy K4648 [J]. Rare Metals, 2011, 30(3): 410—413.
- [13] 蔡培琳,常保华,张胜. 镍基合金 K4648 焊接接头疲劳裂纹扩展速率的研究[J]. 焊接,2011,(8):17—20.
- [14] 郭建亭. 高温合金材料学(上册)[M]. 北京:科学出版社,2008. 187—190.
- [15] 杨清芬. 铬基铸造高温合金 K25 的研制和应用[A]. 铸造高温合金论文集[C]. 北京:中国科学技术出版社,1993. 211—215.
- [16] 肖程波,韩雅芳. 硫和钼在含钇 Ni3Al 基 IC6 合金高温氧化过程中的界面行为 [J]. 中国稀土学报,1999,17(4):377—380.
- [17] 袁超,郭建亭,李谷松,等. 铸造高温合金中氮的影响机理与控制 [J]. 中国有色金属学报,2011, 21(4):733—746.

收稿日期:2011-08-09;修订日期:2011-12-30

作者简介:郑亮(1979—),男,博士研究生,高级工程师,主要从事高温结构材料及其应用研究,联系地址:北京 81 号信箱 1 分箱(100095),E-mail: liang\_zheng@126.com