

Ni30Cr20合金中氮化钛的析出行为

刘亮¹ 郑宏光² 马天军² 吕维洁¹

(1 上海交通大学材料科学与工程学院, 上海 200240; 2 宝山钢铁股份有限公司研究院, 上海 201900)

摘要 试验用 Ni30Cr20 合金(/% : 0.035 ~ 0.045C, 0.28 ~ 0.30Si, 0.73 ~ 0.75Mn, 0.005 ~ 0.007P, 0.001 ~ 0.002S, 19.40 ~ 19.93Cr, 29.75 ~ 30.35Ni, 0.30 ~ 0.36Al, 0.03 ~ 0.88Ti, 0.0057 ~ 0.0205N) 由 150 kg 真空感应炉熔炼, 铸锭尺寸(mm) 120 × 230 × 500。对 Ni30Cr20 合金凝固过程中 TiN 析出的热力学条件进行了计算, 并利用金相显微镜、扫描电子显微镜和能谱仪分析了该合金铸锭试样中 TiN 的数量、尺寸和分布。结果表明, 部分氮化钛在液相合金中已有析出, 包括含芯和不含芯两种类型的 TiN, 其中含芯 TiN 的核心主要是 MgO · Al₂O₃、MgO 和 TiO₂ 等。在铸锭试样中, TiN 的数量从边部到中心逐渐减少, 尺寸却逐渐增大。计算结果表明, 控制合金的氮钛积低于 3.70×10^{-4} , 有利于控制 TiN 的析出数量和尺寸, 而降低合金中的氮含量是降低氮化钛析出数量和尺寸的有效措施。

关键词 Ni30Cr20 合金 热力学 TiN 析出 氮钛积

Precipitation Behavior of Titanium Nitride in Alloy Ni30Cr20

Liu Liang¹, Zheng Hongguang², Ma Tianjun² and Lü Weijie¹

(1 School of Material Science and Engineering, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240;
2 Research Institute, Baoshan Iron and Steel Co Ltd, Shanghai 201900)

Abstract Test alloy Ni30Cr20 (/% : 0.035 ~ 0.045C, 0.28 ~ 0.30Si, 0.73 ~ 0.75Mn, 0.005 ~ 0.007P, 0.001 ~ 0.002S, 19.40 ~ 19.93Cr, 29.75 ~ 30.35Ni, 0.30 ~ 0.36Al, 0.03 ~ 0.88Ti, 0.0057 ~ 0.0205N) is melted by 150kg vacuum induction furnace to cast ingot with size (mm) 120 × 230 × 500. The calculation on thermodynamics conditions of TiN precipitation in alloy Ni30Cr20 during solidification process is carried out and the amount, size and distribution of TiN in ingot of the alloy are analyzed by optical microscope, scanning electron microscope (SEM) and energy dispersive spectrometer (EDS). Test results show that part titanium nitride has been precipitated in liquid alloy including single TiN and TiN containing of MgO · Al₂O₃, MgO and TiO₂ etc. nucleus. The amount of titanium nitride decreases and their size increases gradually from edge to center of ingot. Calculation results show that it is available to the amount and size of precipitated TiN by controlling the titanium-nitrogen product less than 3.70×10^{-4} , while to decrease nitrogen content in alloy is a efficient measure to decrease the amount of precipitation and size of titanium nitride.

Material Index Alloy Ni30Cr20, Thermodynamics, TiN, Precipitation, Titanium-Nitrogen Product

Ni30Cr20 合金属于镍铁铬系铁镍基耐蚀合金^[1]。该合金广泛用于要求耐蚀、耐热、高强度, 并在高于 816 °C 服役依然稳定的设备的结构材料^[2], 如石油、化工、冶金、航空航天等领域中的换热器、裂解炉管等。传统上, 国内外大多数厂家均采用模铸加电渣重熔工艺生产该合金。近年来, 一些先进企业采用立式连铸机生产该类合金, 例如: 日本冶金和宝钢。然而, 该合金钛含量较高, 冶炼过程会形成大量 TiN, 可能影响该合金的可浇性和产品性能。因此, 有必要研究该合金中 TiN 的析出条件, 从而控制 TiN 形成。Kim 等人^[3]利用金属-氮化物-气体平衡技术, 研究了 1873 ~ 1973 K 中 TiN 在铁液中形成的热力学行为, 并得出了氮化钛在铁液中溶解的平衡常数与温度之间的关系; Pak 等人^[4]采用金属-氮化物-气体平衡实验测定了不同氮气压力下 Fe-Ni 熔体中生成纯固态氮化钛时钛和氮的溶解度。虽然许多国内外学者对氮化钛的析出做了热力学分析与

研究, 但对于 Ni30Cr20 系合金中 TiN 析出的热力学研究报道却很少。本文对该合金中 TiN 形成的热力学条件进行了计算, 并分析了实验室制备的试样中 TiN 析出物的数量、尺寸以及分布特点。

1 试验方法

1.1 试样制备

采用 150 kg 真空感应炉熔炼 Ni30Cr20 合金。冶炼中, 炉内抽真空至 70 ~ 80 Pa, 并采用钢模浇铸。铸锭尺寸(mm) 120 × 230 × 500, 共 6 炉, 表 1 给出了 6 炉合金的化学成分以及该合金中铝和钛含量的标准化学成分。为了观察合金铸锭的凝固组织, 在距铸锭顶部 120 mm 处横切一块厚 20 mm 的低倍样。然后对切割面进行磨制、酸洗、观察, 合金的低倍组织见图 1。由图 1 可见, Ni30Cr20 合金低倍组织由外到内依次为细晶区、柱状晶区和等轴晶区。

1.2 试验方法

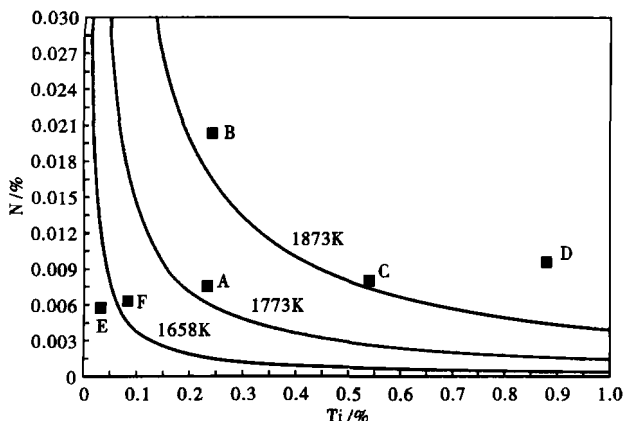


图 2 Ni30Cr20 合金中 TiN 在 1 658、1 773、1 873 K 时的析出稳定图

Fig. 2 Stability diagram of TiN precipitated in alloy Ni30Cr20 at 1 658, 1 773 and 1 873 K

10^{-4} 。表 1 中的 E 合金氮钛积低于 3.70×10^{-4} ，其余合金氮钛积均高于 3.70×10^{-4} 。结合图 2 可知，E 合金 TiN 析出温度位于合金液相线 1 658 K 以下，即该合金中 TiN 不会在液态合金中析出，而会在凝固过程或者凝固后析出，其余 5 种合金 TiN 析出温

度均高于合金液相线温度，说明其它合金中 TiN 均会在液相中析出。由图 2 可知，3 条曲线代表的温度分别是 1 658、1 773、1 873 K，由此可见：(1) F 合金的 TiN 析出温度高于液相线温度，结合生产现场看，该温度介于结晶器温度与中间包温度之间；(2) A 合金的 TiN 析出温度高于 1 773 K，结合现场看，恰好处于中间包温度和精炼温度之间；(3) B、C、D 合金的 TiN 析出温度高于 1 773 K，结合现场看，该温度高于精炼温度，即在精炼过程中已有 TiN 析出。

由此可见，随着合金中氮钛浓度积的提高，合金中 TiN 析出温度会逐渐提高，也就是说，TiN 在合金中的析出时间就会越早，则 TiN 析出及聚集长大的概率也会越大，从而直接影响合金的可浇性和性能。因此，合理控制合金中的氮钛积，有利于控制 TiN 的析出及其大小。

2.2 合金中 TiN 的特点

利用扫描电镜及能谱仪分析了析出物的形貌及成分，析出物的能谱分析结果和形貌照片示于图 3。

通过观察试样发现，TiN 是 Ni30Cr20 合金中的

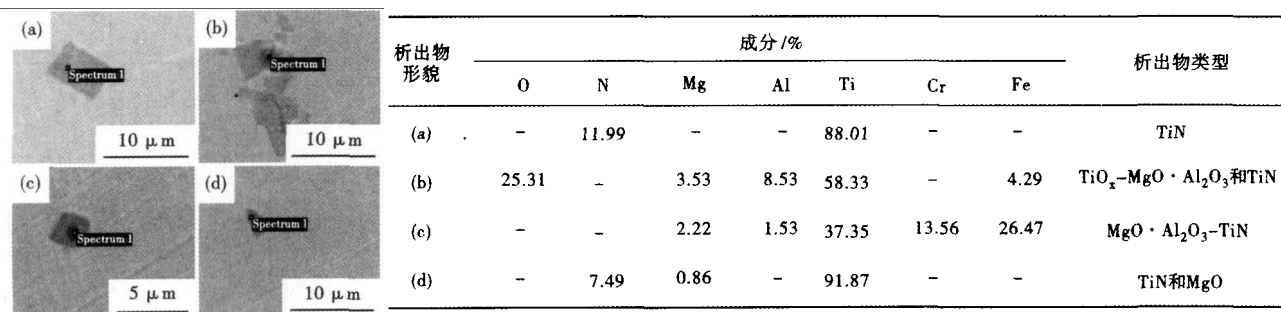


图 3 Ni30Cr20 合金铸锭中 TiN 析出物形貌和能谱分析

Fig. 3 Morphology and EDS analysis of TiN precipitates in alloy Ni30Cr20 ingot

主要析出物，形状大多为不规则形、方形或多边形。TiN 析出物可分为两种，一种是自发形核长大，另一种则是以氧化物为形核核心析出。

自发形核长大的 TiN 多数呈不规则的四边形或三角形，这是由于 TiN 属于立方晶系，在液相中析出时自由长大，晶体结构完整，从而呈现出不规则的四边形或三角形，如图 3 中 (a) 图所示。赵克文等人^[8]根据 Fleming 溶质显微偏析模型对凝固过程中的 TiN 形成进行的计算结果表明，在整个凝固过程中，TiN 都能形成，在铸坯中的 TiN 以孤立细小的析出物形式分散存在。

TiN 以氧化物为形核的核心有若干种，图 3 中 (b, c, d) 图均为以氧化物为核心析出长大的 TiN，其

中作为形核核心的氧化物有氧化镁、镁铝尖晶石以及钛的氧化物等。

作为 TiN 形核的核心，它们来源不同。(1) 氧化镁：钢中的 Ti 和 Al 元素能够还原炉渣或者包衬中的 MgO^[9]，反应后生成的 Mg 进入钢液中，与 O 反应生成 MgO，TiN 会以 MgO 为核心析出。(2) 镁铝尖晶石：钢液中的 Mg、Al 和 O 反应会形成 MgO·Al₂O₃，而 TiN 也会以 MgO·Al₂O₃ 为核心析出，形成含芯的 TiN。杨俊等人^[10]对超低氧试验钢精炼过程中镁铝尖晶石的形成得出，当钢液的 [Al] 达到 0.03% 时，[Mg] 只需要 $1.32 \times 10^{-5}\%$ 以上就能生成 MgO·Al₂O₃ 尖晶石。(3) 氧化钛：TiO₂ 来源有，Ti 的脱氧产物，以及由 TiN 氧化转变而来。钛与氧和

氮的亲合力都强,按照钛的化合物的标准生成自由能负值的大小排列,其顺序为氧化物、氮化物^[11]。

$$\lg \frac{[O]^2}{[N]} \leq \frac{10\,696}{T} - 8.156 \quad (10)$$

对于液态合金中 $[O]$ 、 $[N]$ 满足^[8]式(10)时, TiO_2 不能先于 TiN 形成。然而在实际生产条件下,钢液局部区域中 $[O]$ 、 $[N]$ 可能不满足以上方程,使得 TiN 被氧化成 TiO_2 ,进而成为 TiN 析出的核心。

2.3 TiN 的数量与尺寸

利用金相显微镜在钢锭试样中对合金中 TiN 析出物的数量和尺寸进行了统计,有关 TiN 析出物的数量分布和尺寸统计结果见表3。

表3 TiN 析出物的数量、尺寸及形貌

Table 3 Number, size and morphology of TiN precipitates

试样 编号	$[Ti][N]$	单位面积上的 TiN 个数/ (个· mm^{-2})			尺寸/ μm	形貌
		边部	1/4 宽度	中心		
A	0.001 748	325	184	144	1~8	不规则多边形、块状以及条状,主要为
B	0.004 920	506	301	206	1~10	四边形和三角
C	0.004 320	478	283	178	1~10	形。
D	0.008 448	588	365	255	1~10	
E	0.000 171	23	14	8	1~3	
F	0.000 504	88	56	31	1~5	

统计结果表明,同一成分试样从边部到中心区域析出物数量逐渐减少。但是,从析出物的形貌观察发现,中心区域 TiN 的尺寸较大,多为 $3\mu m$ 以上,而边部的较小,多为 $1\sim 3\mu m$ 。这可能是由于边部凝固较快,使得 TiN 聚集长大时间较短,而中心区域凝固较慢, TiN 有较多时间聚集长大,使得 TiN 在中心区域的尺寸较大。

通过统计以及结合图2可以发现,(1)当氮含量维持在 $(60\sim 100)\times 10^{-6}$ 时,随着钛含量的提高,

TiN 析出物的数量及尺寸逐渐增加,说明 TiN 析出温度随着钛含量的提高而提高了;(2)当钛含量为 $0.23\%\sim 0.24\%$ 时,随着氮含量的提高, TiN 析出温度也随之提高, TiN 析出物的数量及尺寸也逐渐增加。合金随着氮钛积的提高, TiN 的析出温度会逐渐提高, TiN 析出数量以及尺寸也都逐渐增加。

综上所述,氮含量和钛含量是影响 TiN 析出的主要因素,因此,控制合理的氮钛积是控制 TiN 析出的有效途径。通过 TiN 在该合金中析出的热力学计算及实验结果,控制氮钛积低于 3.70×10^{-4} 能有效降低 TiN 析出物的数量与尺寸。对于 $Ni30Cr20$ 合金来说, Ti 是合金中 γ' 相形成元素,保持较高的钛含量有利于合金性能。因此,降低氮含量是降低氮化钛析出物数量和尺寸的有效措施。

3 结论

(1)热力学计算表明,合金中氮钛积高于 3.70×10^{-4} 时, TiN 会在液相合金中析出;氮钛积低于 3.70×10^{-4} 时, TiN 会在合金液相线以下析出。

(2) $Ni30Cr20$ 合金中数量最多的析出物为氮化钛,尺寸为 $1\sim 10\mu m$ 。氮化钛主要有两种:一种是以氧化物为核心长大的氮化钛,另一种为自发形核的氮化钛。该合金铸锭中氮化钛的分布沿边部到中心,数量逐渐减少,尺寸逐渐增大。随着合金中氮钛积提高, TiN 的析出温度会逐渐提高, TiN 析出数量和尺寸也都逐渐增加。

(3)通过 TiN 在该合金中析出的热力学计算及实验结果表明,控制合金中的氮钛积低于 3.70×10^{-4} ,有利于控制 TiN 的析出数量和尺寸,而降低氮含量是降低氮化钛析出数量和尺寸的有效措施。

参考文献

- 1 中国腐蚀与防护学会. 镍基及铁镍基耐蚀合金[M]. 北京:化学工业出版社,1989:257-269.
- 2 Tan L, Allen T R, Yang Y. Corrosion Behavior of Alloy 800H (Fe-21Cr-32Ni) in Supercritical Water[J]. Corrosion Science, 2011, 53(2):703-711.
- 3 Kim Wan-Yi, Jo Jong-Oh, Chung Tae-In, et al. Thermodynamics of Titanium, Nitrogen and TiN Formation in Liquid Iron[J]. ISIJ International, 2007, 47(8):1082-1089.
- 4 Pak Jong-Jin, Jeong Yong-Soo, Tae Soon-Jae, et al. Thermodynamics of Titanium and Nitrogen in an Fe-Ni Melt[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2005, 36(4):489-493.
- 5 Kawashita Yoshio, Suito Hideaki. Precipitation Behavior of Al-Ti-O-N Inclusions in Unidirectionally Solidified Fe-30 mass% Ni Alloy[J]. ISIJ International, 1995, 35(12):1468-1476.
- 6 Zhou Deguang, Fu Jie, Chen Xichun, et al. Precipitation Behavior of TiN in Bearing Steel[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2003, 19(2):184-186.
- 7 Sigworth G K, Elliott J F. The Thermodynamics of Dilute Liquid Iron Alloys[J]. Metal Science, 1974, 8(1):298-310.
- 8 赵克文,蔡开科. 含Ti不锈钢中氮化钛析出的研究[J]. 金属学报, 1989, 25(3):145-150.
- 9 郑宏光,陈伟庆,薄世明,等. 钛稳定化不锈钢中析出物的形成和变化[J]. 钢铁, 2005, 40(5):21-24.
- 10 杨俊,王新华. 超低氧冶炼过程镁铝尖晶石形成的热力学分析与控制[J]. 钢铁, 2011, 46(7):26-31.
- 11 李代钟. 钢中的非金属析出物[M]. 北京:科学出版社, 1983:163-164.

刘亮(1988-),男,硕士研究生,镍基耐蚀合金冶金新技术研究。

收稿日期:2012-08-28