

· 冶炼与凝固 ·



## IN718 镍基高温合金熔体脱氮和 TiN 析出热力学研究

罗小雨<sup>1,2</sup>, 郭靖<sup>1,2,3</sup>, 郭汉杰<sup>1,2</sup>, 李泽友<sup>1,2</sup>

(1 北京科技大学冶金与生态工程学院, 北京 100083; 2 高端金属材料特殊熔融与制备北京市重点实验室, 北京 100083; 3 大冶特殊钢有限公司, 黄石 435001)

**摘要:** 低氮含量可控制 TiN 夹杂物生成, 从而提高镍基高温合金冶金质量和综合性能。通过比较镍基和铁基金属液中标准吉布斯自由能和合金元素对 N、Ti 活度相互作用系数的差别, 指出镍基和铁基中两套不同的热力学数据, 二者不能混用。以目前已有的镍基高温合金的热力学参数建立了 IN718 合金脱氮热力学模型, 得出在满足其他冶炼条件的前提下, 适当降低温度和提高真空度以降低氮气分压是降低合金液中氮含量的直接手段, 以及不同合金元素加入对脱氮的不同影响。同时, 建立 TiN 析出的热力学模型以及偏析模型, 计算结果得出, 在 IN718 的生产温度 1450 °C 条件下, 控制合金液中的  $w[N]$  在  $43.69 \times 10^{-6}$  以下, 凝固过程中溶质元素 N、Ti 在液相中富集 TiN 析出, 计算析出温度为 1468 K, 此时固相分率  $f_s$  为 0.829。若要控制固相分率  $f_s$  分别在 90% 或 95% 以上才会析出 TiN 夹杂物,  $w[N]$  需分别控制在  $25.00 \times 10^{-6}$  和  $15.00 \times 10^{-6}$  以下。

**关键词:** 镍基高温合金; 脱氮; TiN 析出; 热力学

**DOI:** 10.20057/j.1003-8620.2023-00113 **中图分类号:** TF701

## Thermodynamic Study on Denitrification and TiN Precipitation in IN718 Nickel Base Superalloy Melt

Luo Xiaoyu<sup>1,2</sup>, Guo Jing<sup>1,2,3</sup>, Guo HanJie<sup>1,2</sup>, Li Zeyou<sup>1,2</sup>

(1 School of Metallurgy and ecological engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China; 2 Special Melting and Preparation of High end Metal Materials Beijing Key Laboratory, Beijing 100083, China; 3 Daye Special Steel Co., Ltd., Huangshi 435001, China)

**Abstract:** Low nitrogen content can control the formation of TiN inclusions, thereby improving the metallurgical quality and comprehensive performance of nickel based high-temperature alloys. This article first compared the differences between the standard Gibbs free energy and the interaction coefficient of alloy elements with N, Ti activity in nickel based and iron based metal liquids, it pointed out that two different sets of thermodynamic data from nickel based and iron based metal liquids cannot be mixed. The thermodynamic model for nitrogen removal of IN718 alloy was established based on the existing thermodynamic parameters of nickel based alloys. It was found that reducing temperature and increasing vacuum degree to reduce nitrogen partial pressure while meeting other smelting conditions are the direct means to reduce nitrogen content in the alloy liquid. The addition of different alloying elements has different effects on nitrogen removal. At the same time, the thermodynamic model and segregation model for TiN precipitation were established, and the calculation results showed that under the production temperature of IN718 at 1450 °C, the [N] content in the alloy liquid was controlled below  $43.69 \times 10^{-6}$ , the solute elements N and Ti are enriched and precipitated in the liquid phase during solidification. The calculated precipitation temperature is 1468 K, and the solid fraction  $f_s$  is 0.829. If we want to control the solid phase fraction  $f_s$  to be above 90% or 95% respectively for precipitating TiN inclusions, [N] needs to be controlled below  $25.00 \times 10^{-6}$  and  $15.00 \times 10^{-6}$  respectively.

**Key Words:** Nickel Base Superalloy; Denitrification; TiN Precipitation; Thermodynamics

镍基高温合金是以元素 Ni 为基体的合金, 为单一奥氏体组织, 相比较而言, 在高温条件下, 奥氏体组织比铁素体具有更好的结构稳定性<sup>[1-2]</sup>, 因此, 广泛应用于航天、航空等领域。为进一步提高镍基高温合金在服役过程中的稳定性能, 提高合金纯净度一

直是重要方向之一<sup>[3-6]</sup>。镍基合金中 N 作为典型具有争议的杂质元素, 常与 Ti、Al、Nb 等微合金强化元素形成氮化物和碳氮化物夹杂物。钢中大尺寸的夹杂物不仅会降低微合金元素的强化效果, 还会导致合金中出现较多缺陷, 降低合金质量<sup>[7]</sup>。为此, 控制镍

**基金项目:** 钒钛磁铁矿多联炉短流程新工艺 (2021YFG0114, 2021-2023); 隧道掘进机滚刀刀圈研发与智慧掘进关键技术 (2021CXGC010209, 2021-2023);

**作者简介:** 罗小雨 (1999 年一), 男, 硕士; **E-mail:** 2641556147@qq.com; **收稿日期:** 2023-06-06

**通信作者:** 郭靖 (1986 年一), 男, 博士, 副教授; **E-mail:** guojing@ustb.edu.cn;

基合金中大尺寸 TiN 形成对于合金性能至关重要。TiN 因具有较高的热分解温度,在热处理过程中难以消除。TiN 易以氧化物为核心析出并随后成为 MC 型碳化物沉淀析出的核心,形成大尺寸的氧化物-碳氮化物复合夹杂物<sup>[8]</sup>,在加工和服役过程引起应力集中成为裂纹源,从而降低镍基高温合金的力学性能和服役寿命<sup>[7,9-10]</sup>。

对于实际生产来说,一味地通过降低初始原料中 N 元素等杂质元素的含量来实现高品质镍基高温合金制备是不现实的,而应采用低品质原料并通过后期有效的特种熔炼技术,以此降低成本,增强产品市场竞争力。研究深脱氮对合金生产和性能提升是非常关键的,也是控制 TiN 夹杂物数量和尺寸最重要、最有效的措施之一。目前来说,虽然对铁液中的脱氮已经进行了充分的研究<sup>[11-13]</sup>,但镍液中关于深脱 N 问题的研究还不够充分。王旻等<sup>[14]</sup>研究了高 Cr 镍基高温合金在真空感应熔炼中脱氮的热力学内容,得到了:氮在合金中的热力学平衡溶解度较高且主要受真空压力控制,为实现  $w[\text{N}] \leq 10 \times 10^{-6}$  的纯净度指标,合金冶炼真空压力不可高于 0.1 Pa。牛建平、李清华等<sup>[15-16]</sup>研究了真空感应熔炼镍基合金的脱氮问题,该合金在 0.1 Pa、1 500 °C 精炼的条件下,可将  $w[\text{N}]$  从  $5 \times 10^{-4}$  脱至  $1 \times 10^{-4}$ ,在 6~19 Pa、1 500 °C 时,  $w[\text{N}]$  只能脱至  $3 \times 10^{-4}$ ,可见提高真空度是降低合金中氮含量的有力措施,但该文未阐明氮气分压对氮含量的影响关系以及氮含量仍然偏高。

镍基中 N 含量往往与 TiN 的析出息息相关,而目前 TiN 的析出研究多停留在铁基合金中<sup>[17-20]</sup>。Wang 等<sup>[21]</sup>在 K4169 合金中发现了具有氧化物核心的大尺寸复合 TiN 夹杂物,热力学计算结果显示 TiN 在 1 403 K 时开始析出,在 Ti 含量一定的条件下,通过降低合金中的 N 含量来控制 TiN 的析出;更重要的是,由于镍基相互作用系数数据缺失,作者热力学计算所用的热力学参数多是铁基的数据,这将导致实际研究结果与理论结果偏差较大。

综上所述,建立 IN718 合金脱氮热力学模型,研究氮分压、温度以及不同合金元素加入对脱氮的影响。同时,以适合镍基高温合金计算的热力学数据,建立 IN718 合金中 TiN 析出的热力学模型,分析氮含量对控制 TiN 夹杂物析出的影响,为镍基高温合金中脱氮和 TiN 析出控制提供一定的研究价值。

## 1 脱氮热力学模型

迄今为止针对镍基、铁基中组元活度相互作用

系数测量也开展了不少的实验测定工作,表 1-2 总结实验测得的镍基和铁基合金中有关 N 和 Ti 的活度相互作用系数。可以看出:1) 基体不同,所对应的活度相互作用系数不同,不少差距还较大,例如镍液中  $e_{\text{N}}^{\text{Ni}} = -0.21$ ,铁液中日本科学促进协会(JSPS)推荐的  $e_{\text{N}}^{\text{Ti}} = -0.652$ ;镍液中  $e_{\text{N}}^{\text{Cr}} = -0.086$  或  $-0.952$ <sup>[22-23]</sup>,铁液中 JSPS 推荐的  $e_{\text{N}}^{\text{Cr}} = -0.043$ ,二者相差很大,不可将铁液中数据直接用于镍基高温合金;2) 目前,铁基中不同元素对 N、Ti 的相互作用系数相对齐全,JSPS 做出了总结和推荐<sup>[24]</sup>,这对铁基熔体中活度系数计算的规范性具有很大的促进作用,但镍基高温合金中有关 N 和 Ti 活度相互作用系数却很不完整,尤其对于 Ti 的活度相互作用系数,除少数元素(如 O、N、S 等)有报道外,基本上都是缺失状态;同时,有一些数据手册上参数未标注来源、测试方法以及适用范围,使用起来可能会产生较大的误差。这造成在进行镍基合金脱氮和 TiN 夹杂物析出条件的热力学计算时产生很大困难,不少镍基文献以及专著中引用的是铁基的热力学数据;有的将镍基合金的相互作用系数和铁基中的混合使用,这必然导致计算结果产生误差,影响脱 N 和 TiN 夹杂物理论计算的精准性。

对于脱氮反应式(1),其生成产物为气体逸出,不会污染金属液,且能够搅拌金属熔池促进夹杂物上浮,是脱氮的优化方向。



在真空的条件下,金属液脱氮过程包括以下几个步骤:

- 1) 金属液中的 [N] 通过液态边界层扩散迁移到金属液或者氮气气泡表面;
- 2) 在金属液面或者氮气气泡表面上发生界面化学反应;
- 3) 反应产物通过气相边界层扩散到气相中,或者进入气泡带入到气相中。

界面化学反应式(1)的反应常数  $K$  为式(2)所示;

$$K = \frac{(P_{\text{N}_2}/P^0)^{1/2}}{a_{\text{N}}} = \frac{(P_{\text{N}_2}/P^0)^{1/2}}{f_{\text{N}} \cdot w[\text{N}]} \quad (2)$$

镍液中平衡常数  $K_1$  与温度  $T$  之间式关系如式(3)<sup>[10]</sup>;

$$\lg K_1 = \frac{3630}{T} + 0.883 \quad (3)$$

铁液中平衡常数  $K_2$  与温度  $T$  之间关系如式(4)<sup>[10]</sup>。

$$\lg K_2 = \frac{188}{T} + 1.25 \quad (4)$$

表 1 部分合金元素与 N 的相互作用系数  $e_N^j$  表  
Table 1 Table of interaction coefficients  $e_N^j$  between some alloy elements and N

$j$	$e_N^j$	作者	年份	备注	文献
Fe	-0.012	Kim C K, et al	1987	镍基合金、Fe:0~15、Sieverts' method	[25]
	-0.014	Abdulrahman R F, et al	2001	Ni-Co, Ni-Fe, Ni-Cr, Ni-Cr-Co, Fe:0~20, Sieverts' method, 1 550~1 750 °C	[26]
	-0.015	Humbert J C	1960	Fe-Cr-Ni, Fe 基	[27]
	-0.086	Herrera M, et al	1997	Ni-Cr alloys, 1 773-1 873 K, Sieverts' method	[28]
	-0.095	Kowanda C, et al	2002	1 823 K, Nickel and Ni-X (X=Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co) alloys, Sieverts' method	[22]
Cr	-0.086	Li X Z, et al	2022	Ni-5~35Cr, (N <sub>2</sub> :0.1~1.6 MPa), Sampling method	[29]
	-0.065	Wada H, et al	1977	1 873 K, Fe-Cr, Fe-Ni, Ni-Cr 和 Fe-Cr-Ni 合金, Sieverts' method	[22]
	-0.058	Shahapurkar D S, et al	1987	1 873 K, Fe-21Cr-33Ni, 氮分压 $P_{N_2}=101$ kPa, Sieverts' method	[30]
	-0.043	Ozturk B, et al	1995	Fe 基, 1 600 °C, JSPS 推荐	[24, 31]
	-0.043	Hion M, et al	2010	Fe 基	[24]
Nb	-0.072	王振东	2012	镍基合金, 1873K	[26]
	-0.078	潜坤	2021	镍基合金, 1 773 K-1 923 K, 氮分压 $P_{N_2}=101$ kPa, 取样法	[32]
	-0.06	-	2021	Fe 基, 1 600 °C, 冶金物理化学教程推荐	[33]
Ti	-0.21	Avercn B B	1981	镍基, 1 823-1 873 K	[34]
	-0.652	Ozturk B, et al	1995	Fe 基, 1 600 °C, JSPS 推荐	[24, 31]
Al	0.0	Avercn B B	1981	镍基, 1 823-1 873 K, JSPS 推荐	[34]
	-0.028	-	2021	Fe 基, 1600 °C, 冶金物理化学教程推荐	[33]
Mn	-0.018	Kowanda C, et al	2002	1 773 K, Nickel and Ni-X (X=Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co) alloys, Sieverts' method	[22]
	-0.056	Kowanda C, et al	2002	1 823 K, Nickel and Ni-X (X=Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co) alloys, Sieverts' method	[22]
Mo	-0.043	Avercn B B	1981	镍基, 1 873 K	[34]
	-0.065	Kim C K, et al	1987	镍基, 1 873 K	[25]
	-0.011	-	2021	Fe 基, 1600 °C, 冶金物理化学教程推荐	[33]
C	0.09	王振东	2012	镍基合金, 1 873 K	[26]
	0.13	Sigworth G K, et al	1974	Fe 基, 1 873 K, JSPS 推荐	[24, 35]
N	0	Sigworth G K, et al	1977	镍基, 1 873 K	[36]
O	0.05	Sigworth G. K., et al	1974	Fe 基, 1 873 K, JSPS 推荐	[24, 35]
	0.012	Kowanda C, et al	2002	1 823 K, Nickel and Ni-X (X=Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co) alloys, Sieverts' method	[22]
Si	0.047	Sigworth G K., et al	1974	Fe 基, 1 873 K, JSPS 推荐	[24, 35]
	0.05	Kim C K, et al	1987	1 873 K	[25]
	-0.005	Kim C K, et al	1987	Co:<80, 1 873 K	[25]
Co	-0.005	Blossey R G, et al	1966	Ni-Co-N(Co:很小), 1 873 K, CPSM 法	[37]
	-0.012	Abdulrahman R F	2001	Ni-N-Co (Co:0~20%), 1 873 K, CVSM 法, 氧化铝坩埚,	[26]

注:标灰色表示镍基合金液中系数;未标灰色表示铁基液中系数(下同)

结果证实不管是铁液还是镍液中, N 的溶解度和气泡中的氮分压均服从西华特定理(也称为平方根定理), 即合金液中的平衡 N 含量与 N<sub>2</sub> 分压的平方根成正比, 比例系数由平衡常数 K 和活度系数  $f_N$  决定<sup>[23, 30, 32, 35]</sup>。氮在钢和合金熔体中活度系数  $f_N$  如式(5)所示<sup>[34]</sup>, 需要说明的是, 即使是多元合金熔体, 工程实践中, 证实一阶 Wagner 公式在测定的成分范围内依然适用, 不考虑二阶相互作用系数的影响<sup>[11, 26, 46-48]</sup>。

$$\lg f_{N,T} = \left( \frac{3280}{T} - 0.75 \right) \sum_{j=2}^n e_{N,1873K}^j w[j] \quad (5)$$

由式(3)~(5)可得到:

$$\lg K_1 = \lg \frac{(P_{N_2}/P^0)^{1/2}}{(f_{N,T} \cdot w[N])} = \frac{3630}{T} + 0.883 \quad (6)$$

$$\lg (P_{N_2}/P^0)^{1/2} - \lg f_{N,T} \cdot w[N] = \frac{3630}{T} + 0.883 \quad (7)$$

则可得到铁液、镍液中脱氮反应热力学模型。

$$\lg w[N]_{(Ni)} = \frac{1}{2} \lg (P_{N_2}/P^0) - \left( \frac{3280}{T} - 0.75 \right) \sum_{j=1}^n e_{N,1873K}^j w[j] - \left( \frac{3630}{T} + 0.883 \right) \quad (8)$$

$$\lg w[N]_{(Fe)} = \frac{1}{2} \lg (P_{N_2}/P^0) - \left( \frac{3280}{T} - 0.75 \right) \sum_{j=1}^n e_{N,1873K}^j w[j] - \left( \frac{188}{T} + 1.25 \right) \quad (9)$$

表 2 部分合金元素与 Ti 的相互作用系数  $e_{Ti}^j$  表  
Table 2 Table of interaction coefficients  $e_{Ti}^j$  between some alloy elements and Ti

$j$	$e_{Ti}^j$	作者	时间	备注	文献
Cr	0.055	Cherkasov P A, et al	1967	Ni-Ti-Cr, 1 600 °C	[38]
	0.022	Wada H, Pehlke R D.	1977	$w[Fe-Cr](18\% \sim 25\%) - w[Ni](8\% \sim 20\%)$ , 1 600 °C, CPSM 法(等压西华特法)	[39]
	0.024	Ozturk B, et al	1995	Fe 基, 1600 °C, JSPS 推荐	[24, 31]
	0.025	Viktor D, et al	2016	Fe-10Ni-20Cr, Fe-40Ni-15Cr (含 Mn, Si, Al), 1 873 K, 真空感应	[40]
Ti	0.042	Gordon, et al	1988	铁基	[41]
	0.013	-	2021	Fe 基, 1 600 °C, 冶金物理化学教程推荐	[33]
Al	0.003 7	Yuanchang G, et al	1990	Fe-C-Ti-Al (质量分数: Ti<0.012 2%, Al<0.036 6%, C<0.082 8%), 1 600 °C, 银浴平衡, JSPS 推荐	[31, 42]
	0.12	-	2021	Fe 基, 1 600 °C, 冶金物理化学教程推荐	[33]
Mn	-0.120	Takeshi Y, et al	2007	Fe-Ti-M(M: alloying element)-O, 1873 K, $w[Ti]=0.20\% \sim 0.30\%$ 时氧最低	[43]
Mo	0.016	Gordon, et al	1988	铁基	[41]
C	-0.1	Sigworth G K, et al	1977	Ni-Ti-C, 1 600 °C	[36]
	-0.165	-	2021	Fe 基, 1 600 °C, 冶金物理化学教程推荐	[33]
N	-0.67	Sigworth G K, et al	1977	Ni-Ti-N, 1 550 ~ 1 600 °C	[36]
	-1.8	Sigworth G K, et al	1974	Fe 基, 1 600 °C	[35]
O	-1.37	Cherkasov P A, et al	1967	Ni-Ti-O, 1 600 °C	[38]
	-1.535	Janke D, et al	1975	Ni-O ~ 5%Ti-O, 1 600 °C, 取样法, 氧化铝坩埚	[44]
	-1.8	-	2021	Fe 基, 1 600 °C, 冶金物理化学教程推荐	[33]
S	0.24	Venal W V, et al	1973	Ni-Ti-S, 1 575 °C, $w[Ti]<3\%$ , 感应炉通气体滴定实验法, 氧化铝坩埚	[45]
	-0.11	-	2021	Fe 基, 1 600 °C, 冶金物理化学教程推荐	[33]

式中,  $K_1, K_2$  分别为镍液、铁液中脱 N 反应的平衡常数;  $w[j]$  为元素  $j$  质量分数, %;  $P_{N_2}$  为组元  $N_2$  的分压, Pa;  $P^0$  为标准大气压, 取 101 325 Pa;  $T$  为绝对温度, K;  $a_N$  为合金中组元 N 的活度, 以  $w[N]=1\%$  为标准态;  $f_N$  为合金中组元 N 的活度系数, 以  $w[N]=1\%$  为标准态。

## 2 脱氮热力学计算结果及讨论

以 IN718 合金为例, 计算采用的化学成分见表 3。选用适用于该合金的 N 相互作用系数见表 4, 需要说明的是, 对于镍基选用的数据是根据以下脱氮实验结果选择的最优数值。

表 3 IN718 镍基合金化学成分(质量分数)

Table 3 Chemical composition of IN718 nickel base alloy %								
Ni	Cr	Nb	Mo	Al	Ti	C	N	Fe
52.72	18.00	4.92	3.13	0.43	1.13	0.02~0.08	<0.01	余量

表 4 选用的部分相互作用系数  $e_N^j$

Table 4 The partial interaction coefficient  $e_N^j$  selected in this article

基体	$e_N^j$						
	Fe	Cr	Nb	Mo	Ti	Al	C
镍基	-0.012	-0.095	-0.072	-0.043	-0.21	0	0.09
铁基	-	-0.043	-0.06	-0.011	-0.652	-0.028	0.13

引用式(8)、式(9)以及铁基、镍基数据计算出不同条件下平衡氮含量, 如图 1 所示。可见, 在不同氮分压  $P_{N_2}$ 、温度  $T$  下, 铁基熔体中氮含量均高于镍基熔体中氮含量, 造成该差异的原因主要在于两者基体不同, 其热力学参数不同。因此, 为提高理论计算准确性, 在计算镍基熔体中氮含量时, 不可直接套用铁基中的热力学参数。

熔炼设备为 VIM-3 真空感应熔炼炉, 合金成分见表 3, 采用镁砂坩埚, 加热前将炉体内空气抽出, 以降低空气中氮的影响。在熔炼过程中, 温度  $T$  保持在 1 450 °C 左右, 利用真空泵控制不同真空度, 在不同真空度下用真空取样管从合金液中取样, 试样经冷却后加工成  $\phi 5 \text{ mm} \times 8 \text{ mm}$  棒, 在丙酮中进行超声波清洗后, 用氧氮测定仪测定其氮含量。

为了探究氮分压、温度条件对镍基高温合金中氮含量的影响规律, 利用以上公式以及表格数据计算其在不同条件下的氮含量, 并绘制成如图 2、图 3 所示。不同组分的金属液中与不同  $N_2$  分压平衡的 N 的溶解度是脱氮的限度, 当脱氮反应达到平衡状态时, 例如, 将合金液中氮含量控制在  $25 \times 10^{-6}$  以下需要不同条件; 当温度  $T=1\ 400\ ^\circ\text{C}$ 、 $P_{N_2}=11.0\ \text{Pa}$  时,  $w[N]$  为  $24.98 \times 10^{-6}$ ; 当温度  $T=1\ 450\ ^\circ\text{C}$ 、 $P_{N_2}=8.2\ \text{Pa}$  时,  $w[N]$  为

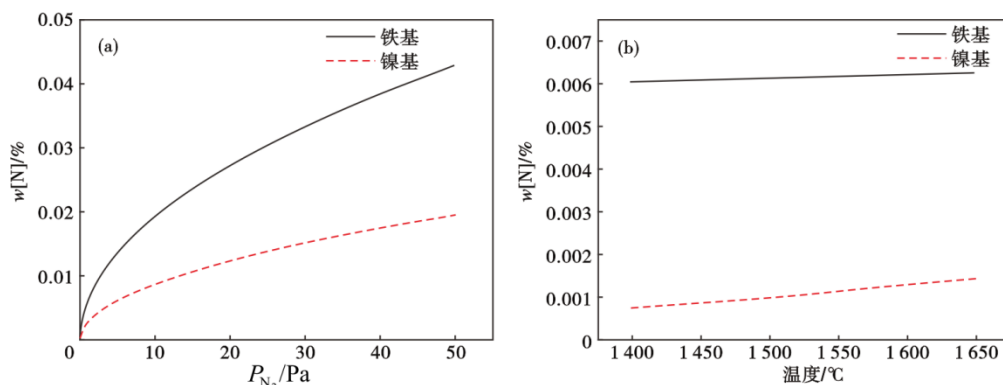


图 1 铁基、镍基中氮含量对比:(a)不同氮分压下( $T=1450^{\circ}C$ ), (b)不同温度下( $P_{N_2}=1 Pa$ )

Fig. 1 Comparison of nitrogen content in iron based and nickel based materials : (a) under different nitrogen partial pressures ( $T=1450^{\circ}C$ ), (b) at different temperatures ( $P_{N_2}=1 Pa$ )

$24.93 \times 10^{-6}$ ; 当温度  $T=1500^{\circ}C$ 、 $P_{N_2}=6.2 Pa$  时,  $w[N]$  为  $24.86 \times 10^{-6}$ ; 当温度  $T=1550^{\circ}C$ 、 $P_{N_2}=4.8 Pa$  时,  $w[N]$  为  $24.89 \times 10^{-6}$ ; 当温度  $T=1600^{\circ}C$ 、 $P_{N_2}=3.7 Pa$  时,  $w[N]$  为  $24.70 \times 10^{-6}$ 。在相同温度下,随着氮气分压降低,曲线下移,即氮含量降低;同时,温度低的脱氮曲线位于温度较高的曲线之上,即低温更有利于脱氮。综上所述,在满足其他冶炼条件的前提下,适当降低温度和提高真空度以降低氮气分压是降低合金液中氮含量的直接有效手段。

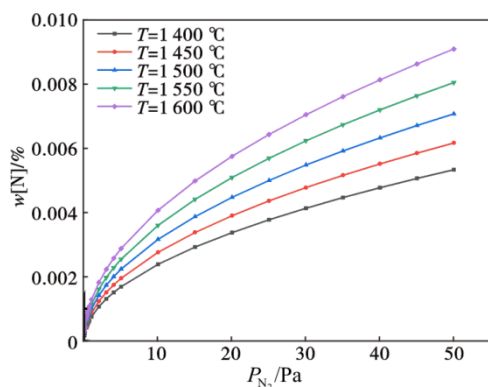


图 2 IN718 合金中不同氮分压、温度下氮含量变化 ( $w[C]=0.04\%$ )

Fig. 2 Change of nitrogen content under different nitrogen partial pressure and temperature in IN718 alloy ( $w[C]=0.04\%$ )

以 IN718 合金为例,在控制其他因素不变的条件(温度  $T=1450^{\circ}C$ 、氮气分压  $P_{N_2}=1 Pa$ )下,研究 Cr、Nb、Mo、Al、Mn、Si、C 含量(质量分数)对脱 N 造成的影响,结果如图 4 所示。以 C 为例,冶炼合金原料中 C 为  $0.02\% \sim 0.08\%$ ,在 Ni 液中, C 对 N 的相对活度系数  $e_N^C$  为正值,随着碳含量的增加,  $f_N$  数值增大,如图 5 所

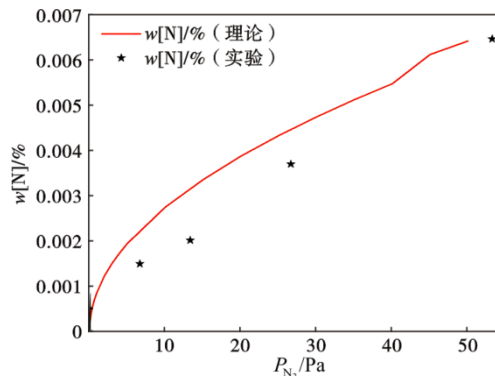


图 3 IN718 合金中不同氮分压下镍基中氮含量变化 ( $T=1450^{\circ}C$ )

Fig. 3 Changes of nitrogen content in nickel based alloys under different nitrogen partial pressures in IN718 alloy ( $T=1450^{\circ}C$ )

示。N 含量与 C 含量呈现一种线性关系,随着 C 含量增加, N 含量降低,当加入 C 含量为  $0.08\%$ ,可将  $w[N]$  控制在  $27.15 \times 10^{-6}$ 。在 IN718 合金中, C 为  $0.02\% \sim 0.08\%$ ,适当增加 C 含量不仅有利于脱 O,也可获得更佳的脱 N 效果。

由图 5 可见,通过斜率的大小可评价不同元素对 N 的活度相互作用系数的影响,进而判断其元素含量对脱氮造成的影响。不同元素对 N 含量的影响可分为 3 种情况:1) Cr、Nb、Mo、Mn 等对 N 的活度相互作用系数为负值,这些元素的加入会减小  $f_N$ , 增大 N 的溶解度,使脱氮变得更困难;2) C、Si 与 N 的活度相互作用系数为正,这些元素的加入会增大  $f_N$ , 降低氮的溶解度从而促进脱氮反应进行;3) 其它元素如 Al 等对 N 的活度相互作用系数接近 0,对脱 N 反应的影响较小。

综上所述,实际的镍基高温合金生产中,通常采用分批次加料机制,而在加料前期脱 O、脱 N 速率快,

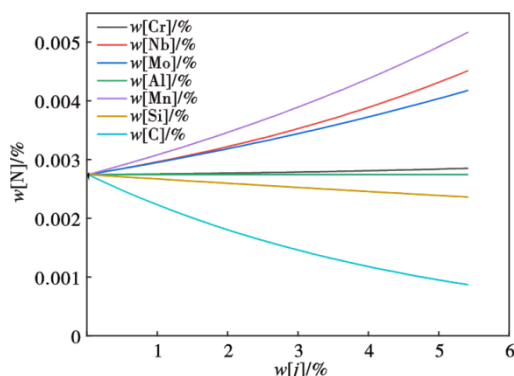


图 4 IN718 合金中不同元素含量下的氮含量变化曲线 ( $T=1\ 450\ ^\circ\text{C}$ ,  $P_{\text{N}_2}=1\ \text{Pa}$ )

Fig. 4 Nitrogen content variation curve under different element contents in IN718 alloy ( $T=1\ 450\ ^\circ\text{C}$ ,  $P_{\text{N}_2}=1\ \text{Pa}$ )

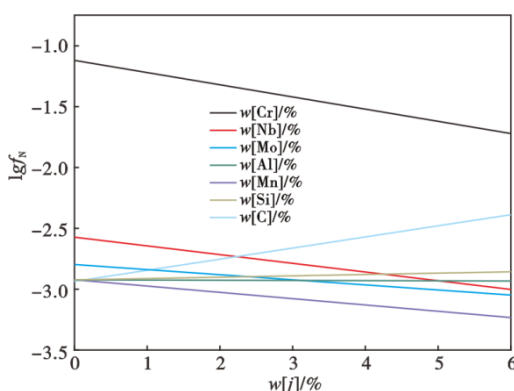


图 5 IN718 合金中不同元素含量与氮相对活度系数对数关系  
Fig. 5 Logarithmic relationship between different element contents and nitrogen relative activity coefficient in IN718 alloy

可脱除大量的 O、N，在加料后期脱 O、脱 N 逐渐趋于平缓，速率变慢<sup>[49]</sup>，故添加不同元素对氮含量的影响可为加料顺序提供指导。对于 IN718 合金，首先加入 Ni、Fe 以及 Cr 原料，这些原料重量占比大，一方面会带入大量的 N 和 O，另一方面可熔融形成熔池，因此，其中 Cr 虽然与 N 呈现负相关关系，也需要在前期加入；其次，为了前期的脱氮任务，可将上述中与 N 的活度相互作用系数为正的 element（如 C 原料）等先加入，加强前期的脱 N 和脱 O 效果；再加入 Nb、Mo 原料，Nb、Mo 较为难熔，需提前加入；后期脱 N 速率低，故而最后加入对 N 的活度相互作用系数为负值的元素，如 Mn、Ti、Al 等原料，其中 Al 虽然对 N 含量影响不大，但是 Al 易氧化，考虑到 Al 的收得率，故而最后加入；采用此分批次加料机制以达到最佳的脱氮效果。

### 3 TiN 析出热力学模型

镍基高温合金液中 TiN 析出化学反应见式(10)，

TiN 在镍液中生成的标准吉布斯自由能式(11)、式(12)，其中： $\Delta G_{\text{TiN}}^0$  为 TiN 在镍液中生成的标准吉布斯自由能<sup>[50]</sup>， $K_{\text{TiN}}^0$  为平衡常数。 $\Delta G_{\text{TiN}}^0$  由 N 和 Ti 的质量分数以及 N 和 Ti 的活度系数( $f_{\text{N}}$  和  $f_{\text{Ti}}$ ) 决定。

$$[\text{Ti}] + [\text{N}] = \text{TiN}_{(\text{s})} \quad (10)$$

$$\Delta G_{\text{TiN}}^0 = -RT \ln K_{\text{TiN}}^0 = -290\ 945.84 + 107.97T \quad (11)$$

$$K_{\text{TiN}}^0 = \frac{a_{\text{TiN}}}{a_{[\text{Ti}]} \cdot a_{[\text{N}]}} = \frac{1}{f_{\text{Ti}} \cdot w[\text{Ti}] \cdot f_{\text{N}} \cdot w[\text{N}]} \quad (12)$$

其中，N 的活度系数可由式(8)得到，Ti 的活度系数由 Wagner 公式得到式(13)<sup>[51]</sup>。

$$\lg f_{\text{Ti}} = \left( \frac{2\ 557}{T} - 0.365 \right) \sum_{j=2}^n e_{\text{Ti},1873\text{K}}^j \cdot w[j] \quad (13)$$

由生成 TiN 化学方程式，并结合平衡常数  $K_{\text{TiN}}^0$  与标准反应吉布斯自由能变化值  $\Delta G_{\text{TiN}}^0$  关系，即可推导出 Ti、N 在镍液中的平衡溶度积式(14)。

$$\begin{aligned} \lg w[\text{Ti}] w[\text{N}] = & - \left( \frac{15\ 198.00}{T} - 5.64 \right) - \\ & \left( \frac{2\ 557}{T} - 0.365 \right) \sum_{j=2}^n e_{\text{Ti},1873\text{K}}^j \cdot w[j] - \\ & \left( \frac{3\ 280}{T} - 0.75 \right) \sum_{j=2}^n e_{\text{N},1873\text{K}}^j \cdot w[j] \end{aligned} \quad (14)$$

式中， $w[\text{Ti}]$ 、 $w[\text{N}]$  分别为合金液中 Ti、N 的质量分数，%； $T$  为温度，K； $e_{\text{Ti}}^j$ 、 $e_{\text{N}}^j$  分别为元素  $j$  对 Ti、N 的相对活度系数。

### 4 TiN 形成热力学计算结果及讨论

当 Ti 含量为 1.13%，在温度  $T=1\ 400$ 、 $1\ 450$ 、 $1\ 500$ 、 $1\ 550$ 、 $1\ 600\ ^\circ\text{C}$  时，TiN 平衡溶度积中的 N (质量分数) 分别为  $27.52 \times 10^{-6}$ 、 $43.69 \times 10^{-6}$ 、 $67.57 \times 10^{-6}$ 、 $102.05 \times 10^{-6}$  和  $150.76 \times 10^{-6}$ ，可见，当温度升高时，TiN 平衡溶度积增大，夹杂物 TiN 不易形成；同时，由图 6 中可见，在此 Ti 含量范围内，随着 Ti 含量的增加，TiN 的平衡溶度积中 Ti 含量逐渐降低。以温度  $T=1\ 450\ ^\circ\text{C}$  下的 N 含量随 Ti 含量变化曲线为例，如图 7 所示，对于 TiN 是否析出的条件：1) 当合金液中实际溶度积(图中点①位置)大于平衡溶度积(图中点②位置)时，TiN 会在合金液中析出；2) 当合金液中实际溶度积(图中点③位置)小于平衡溶度积(图中点②位置)时，TiN 不会在合金液中析出。

在镍基高温合金中，Ti 为强化元素，因此需要通过降低合金液中的 N 含量，使得合金液中实际的 TiN 溶度积小于平衡溶度积，以此来达到控制 TiN 夹杂物生成的目的。在 IN718 合金中，实际生产温度为  $1\ 450\ ^\circ\text{C}$ ， $w[\text{Ti}]$  为 1.13%，需要将  $w[\text{N}]$  控制在  $43.69 \times 10^{-6}$  以下。

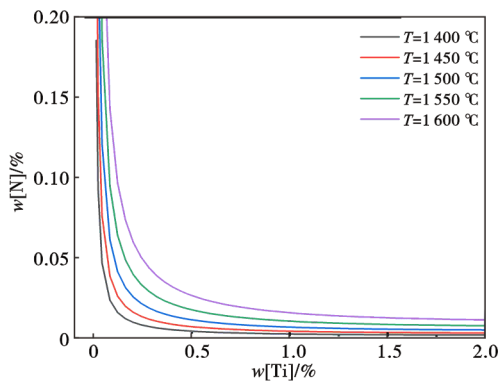


图 6 IN718 合金中不同温度下的 N 含量随 Ti 含量变化曲线  
Fig. 6 Variation curve of N content with Ti content at different temperatures in IN718 alloy

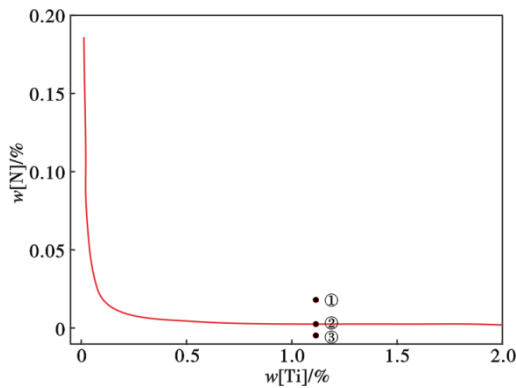


图 7 IN718 合金中温度 1450 °C 下的 N 含量随 Ti 含量变化曲线  
Fig. 7 Variation curve of N content with Ti content at 1450 °C in IN718 alloy

在镍液区:熔体中 Ti、N 的含量浓度积即为合金实际的浓度积值,根据实际浓度积与平衡溶度积大小关系来判断 TiN 能否析出。在固液两相区:由于 Ti 和 N 在凝固过程中的偏析,即使 Ti 和 N 在镍液中的初始溶度积小于 TiN 在液相线温度时的平衡溶度积, TiN 仍会在凝固过程中析出。因此,需考虑凝固过程固液两相区 Ti、N 的浓度变化,采用 Scheil 偏析模型<sup>[52]</sup>计算:

$$w[N] = \frac{w[N]_0}{f_s(K_N - 1) + 1} \quad (15)$$

$$w[Ti] = w[Ti]_0(1 - f_s)^{(K_{Ti} - 1)} \quad (16)$$

$$f_s = \frac{(T_m - T_s)(T_L - T)}{(T_L - T_s)(T_m - T)} \quad (17)$$

式中: $w[N]_0$ 、 $w[Ti]_0$  为凝固开始时的 N、Ti 的质量分数,%; $f_s$  为固相分率; $K_N$ 、 $K_{Ti}$  为 N、Ti 的平衡溶质分配系数,在凝固过程中,氮和钛的平衡溶质分配系数分别为 0.28<sup>[50]</sup> 和 0.5<sup>[53]</sup>;  $T_m$  为纯镍的熔点,1 726 K;  $T_L$  和

$T_s$  分别为 IN718 合金的液相线温度和固相线温度,  $T_L = 1 595 \text{ K}$ ,  $T_s = 1 398 \text{ K}$ 。

随着凝固过程不断进行,溶质元素 N、Ti 在液相中富集,其凝固过程中 N、Ti 变化如图 8 所示,凝固初始  $w[N]$  为  $43.69 \times 10^{-6}$ ,当固相分率  $f_s$  增加时,固液界面前沿液相中 N、Ti 含量随之富集增加,在完全凝固之际,N、Ti 质量分数分别可达到 0.015 4% 和 0.782 8%。不同液相氮含量下,镍基固液前沿液相中 TiN 的析出过程如图 9 所示,其中的 TiN 平衡溶度积为液相中的溶度积,液相氮含量不同时,IN718 合金中 TiN 的析出条件不同,随着氮含量降低,TiN 析出温度降低,固相分率  $f_s$  提高。因此在该钢种的实际成分下,要控制 TiN 在固相分率  $f_s$  分别为 90% 或 95% 以上时开始析出,需将  $w[N]$  分别控制在  $25.00 \times 10^{-6}$  及  $15.00 \times 10^{-6}$  以下,此时,由夹杂物长大机理可知析出长大时间越短,对合金产品质量越有益。

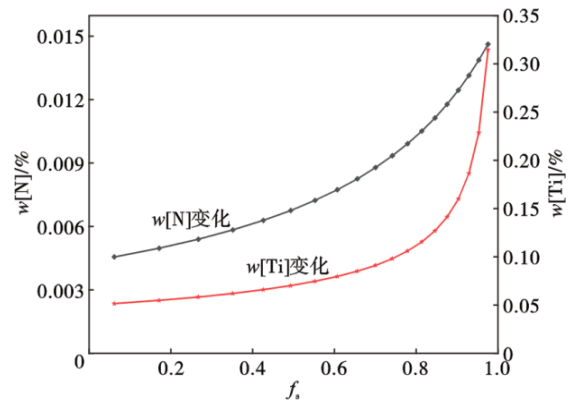


图 8 IN718 合金凝固前沿液相中 [N]、[Ti] 元素含量变化  
Fig. 8 Changes of content [N] and [Ti] elements in the liquid phase at the solidification front of IN718 alloy

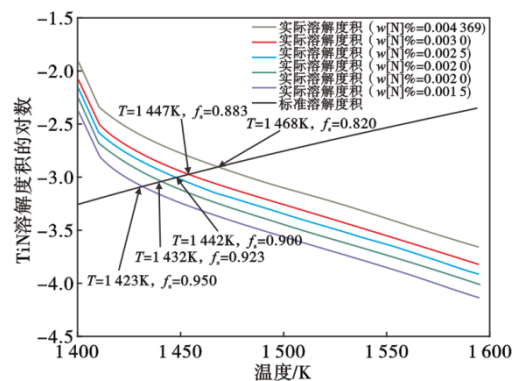


图 9 IN718 合金中 TiN 的平衡溶度积与实际溶度积随温度变化  
Fig. 9 Temperature dependence of equilibrium solubility product and actual solubility product of TiN in IN718 alloy

## 5 结论

(1) 镍基高温合金和铁基合金熔体中热力学参数为两个体系,不能混用,否则将产生较大误差;

(2) 适当降低温度和提高真空度以降低氮气压是降低合金液中氮含量的直接有效手段。对于 IN718 合金,在生产温度 1450 °C 的条件下,需要控制氮气压在 25.1 Pa 以下时,可将  $w[\text{N}]$  控制在  $43.69 \times 10^{-6}$  以下;

(3) 在镍基高温合金中, Ti 为强化元素,通过降低合金液中的 N 含量,使合金液中 TiN 的实际溶度积

小于平衡溶度积,以此来达到减少 TiN 夹杂物生成的目的。对于 IN718 合金,在 1450 °C、 $w[\text{Ti}]$  为 1.13% 时,为减少 TiN 生成需要将  $w[\text{N}]$  控制在  $43.69 \times 10^{-6}$  以下;

(4) 当凝固初始  $w[\text{N}]$  为  $43.69 \times 10^{-6}$  时, IN718 合金中 TiN 的析出温度为 1468 K,固相分率  $f_s$  为 0.829, TiN 开始析出;随着氮含量降低, IN718 合金中 TiN 析出温度降低,固相分率  $f_s$  提高。因此,在该钢种的实际成分下,要控制 TiN 在固相分率  $f_s$  分别为 90% 或 95% 以上时开始析出,需将  $w[\text{N}]$  分别控制在  $25.00 \times 10^{-6}$ 、 $15.00 \times 10^{-6}$  以下。

## 参考文献

- [1] 李 瑶. IN718 镍基合金超声辅助电火花加工研究[D]. 淄博: 山东理工大学, 2020.
- [2] 丁兆奇. Incoloy 825 镍基合金热变形行为和热加工性研究[D]. 太原: 太原科技大学, 2020.
- [3] 李 莎, 赵振铎, 王贵平. N08800 铁镍基合金热变形行为及组织演变[J]. 特殊钢, 2021, 42(5): 16-20.
- [4] 李 烁, 闫 森, 金奎文, 等. 碳含量及热加工变形量对镍基合金 GH3625 组织和性能的影响[J]. 特殊钢, 2022, 43(2): 75-78.
- [5] 李 晴, 李成龙, 钟裕国, 等. 固溶温度对 UNS N07718 合金组织及冲击性能的影响[J]. 特殊钢, 2023, 44(1): 78-82.
- [6] 吴艳阳, 程世长, 刘正东, 等. 固溶温度对改型 Inconel 718 合金组织和性能的影响[J]. 特殊钢, 2007, 28(3): 19-21.
- [7] 郭建亭. 高温合金材料学-上册-应用基础理论[M]. 北京: 科学出版社, 2008.
- [8] Chen X C, Shi C B, Guo H J, et al. Investigation of oxide inclusions and primary carbonitrides in inconel 718 superalloy refined through electroslag remelting process[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2012, 43(6): 1596-1607.
- [9] Jiang R, Ji D W, Shi H C, et al. Effects of thermal exposure on high-cycle-fatigue behaviours in Ni-based superalloy GH4169[J]. Materials Science and Technology, 2019, 35(10): 1265-1274.
- [10] 王振东. 感应炉冶炼工艺技术[M]. 北京: 机械工业出版社, 2012.
- [11] Wada H, Pehlke R D. Nitrogen solution and titanium nitride precipitation in liquid Fe-Cr-Ni alloys [J]. Metallurgical Transactions B, 1977, 8(2): 443-450.
- [12] Gao S Y, Wang M, Xie X Y, et al. Behavior of nitrogen in GH4169 superalloy melt during vacuum induction melting using returned materials[J]. Metals, 2021, 11(7): 1119.
- [13] Amano K, Ito K, Sakao H. On the rates of nitrogen absorption and desorption in liquid iron [J]. Tetsu-to-Hagane, 1976, 62(9): 1179-1188.
- [14] 王 旻, 张 龙, 杨亚倩, 等. 高 Cr 镍基合金脱氮反应热力学与动力学研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2020, 49(11): 3803-3808.
- [15] 李清华, 牛建平. 镍基高温合金真空感应熔炼脱氮的研究[J]. 真空, 2003, 40(2): 45-47.
- [16] 于文馨, 牛建平. 镍基高温合金的真空感应熔炼脱氧和脱氮[J]. 新技术新工艺, 2002(3): 32-33.
- [17] Zhu J J, Jiang L, Zhai L H, et al. Effect of TiN inclusions on oxidation behavior of austenitic stainless steels [J]. Materials Letters, 2023, 335.
- [18] Wang L, Xue Z L, Zhu H Y, et al. Thermodynamic analysis of precipitation behavior of Ti-bearing inclusions in SWRH 92 A tire cord steel[J]. Results in Physics, 2019, 14: 102428.
- [19] Descotes V, Quatruvaux T, Bellot J P, et al. Titanium nitride (TiN) germination and growth during vacuum arc remelting of a maraging steel[J]. Metals, 2020, 10(4): 541.
- [20] Qu T P, Wang D Y, Wang H H, et al. Interface characteristics between TiN and matrix and their effect on solidification structure [J]. Journal of Iron and Steel Research International, 2021, 28(9): 1149-1158.
- [21] Wang J, Wang L Z, Li J Q, et al. Effects of aluminum and titanium additions on the formation of nonmetallic inclusions in nickel-based superalloys [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2022, 906: 164281.
- [22] Kowanda C, Speidel M O. Solubility of nitrogen in liquid nickel and binary Ni- $X_i$  alloys ( $X_i$ =Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co) under elevated pressure [J]. Scripta Materialia, 2003, 48(8): 1073-1078.
- [23] Li X Z, Li H B, Feng H, et al. Nitrogen solubility in molten Ni, Ni-Cr, Ni-Mo, and Ni-Cr-Mo alloys under pressurized atmosphere [J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2023, 54(1): 203-212.
- [24] HINO M, ITO K. Thermodynamic data for steelmaking[M]. Tohoku University Press, 2010.
- [25] KIM C K, MCLEAN A, ISHII F, et al. Thermodynamic of nitrogen dissolution in liquid nickel alloys [J]. ISS Trans, 1987, 8: 29-35.
- [26] Abdulrahman R F, Hendry A. Solubility of nitrogen in liquid nickel-based alloys [J]. Metallurgical and Materials Transactions

- B, 2001, 32(6): 1103-1112.
- [27] Wada H, Pehlke R. Solubility of nitrogen in liquid Fe-Cr-Ni alloys containing manganese and molybdenum [J]. Metallurgical Transactions B, 1977, 8: 675-682.
- [28] Herrera-Trejo M, Ablitzer D. Dissolution of nitrogen in liquid Ni-Cr superalloys [J]. Canadian Metallurgical Quarterly, 1997, 36(5): 341-345.
- [29] Li X Z, Li H B, Feng H, et al. Nitrogen solubility in molten Ni, Ni-Cr, Ni-Mo, and Ni-Cr-Mo alloys under pressurized atmosphere [J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2023, 54(1): 203-212.
- [30] Shahapurkar D S, Small W M. Nitrogen solubility in complex liquid Fe-Cr-Ni alloys [J]. Metallurgical Transactions B, 1987, 18(1): 225-230.
- [31] Ozturk B, Matway R, Fruehan R J. Thermodynamics of inclusion formation in Fe-Cr-Ti-N alloys [J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 1995, 26(3): 563-567.
- [32] Qian K, Chen B, Zhao P X, et al. Solubility of nitrogen in liquid Ni, Ni-Nb, Ni-Cr-Nb, Ni-Fe-Nb, and Ni-Cr-Fe-Nb systems [J]. ISIJ International, 2019, 59(12): 2220-2227.
- [33] 郭汉杰. 冶金物理化学 [M]. 北京: 高等教育出版社, 2021: 555.
- [34] 苏阿维林 (B. B. Аверин) 等著, 余新昌等译. 金属中的氮 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1981: 223.
- [35] Sigworth G K, Elliott J F. The thermodynamics of liquid dilute iron alloys [J]. Metal Science, 1974, 8(1): 298-310.
- [36] Sigworth G K, Elliott J F, Vaughn G, et al. The thermodynamics of dilute liquid nickel alloys [J]. Canadian Metallurgical Quarterly, 1977, 16(1): 104-110.
- [37] BLOSSEY R G, PEHLKE R D. The solubility of nitrogen in liquid Fe-Ni-Co alloys [J]. AIME MET SOC TRANS, 1966, 236(4): 566-569.
- [38] CHERKASOV P A, AVERIN V V, SAMARIN A M. The Deoxidizing Capacity and Activity of Titanium in Nickel Alloys Containing Chromium [J]. IZV AKAD NAUK SSSR METALLY, 1967(1): 49-55.
- [39] Wada H, Pehlke R D. Nitrogen solution and titanium nitride precipitation in liquid Fe-Cr-Ni alloys [J]. Metallurgical Transactions B, 1977, 8(2): 443-450.
- [40] Dashevskii V, Aleksandrov A, Kanevskii A, et al. Deoxidation equilibria of manganese, silicon, and aluminum in iron-nickel-chromium melts [J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2016, 47(3): 1839-1850.
- [41] STEELMAKING J. Steelmaking data sourcebook [Z]. Gordon and Breach Science Publishers, Montreux, 1988.
- [42] Guo Y C, Wang C Z. Interaction coefficients in Fe-C-Ti-i (i = Si, Cr, Al, Ni) systems [J]. Metallurgical Transactions B, 1990, 21(3): 543-547.
- [43] Yoshikawa T, Morita K. Influence of alloying elements on the thermodynamic properties of titanium in molten steel [J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2007, 38(4): 671-680.
- [44] Janke D, Fischer W A. Das Lösungsverhalten des Sauerstoffs in Nickelbasis-Schmelzen [J]. Archiv Für Das Eisenhüttenwesen, 1975, 46(5): 297-302.
- [45] Venal W V, Geiger G H. The thermodynamic behavior of sulfur in molten nickel and nickel-base alloys [J]. Metallurgical Transactions, 1973, 4(11): 2567-2573.
- [46] Zhang J, Han L H, Yan B J. Reassessment of aluminium-oxygen equilibrium in high Al molten steel during aluminium deoxidation process at 1873 K [J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2022, 53(4): 2512-2522.
- [47] Kang Y, Thunman M, Sichen D, et al. Aluminum deoxidation equilibrium of molten iron-aluminum alloy with wide aluminum composition range at 1873 K [J]. ISIJ International, 2009, 49: 1483-1489.
- [48] Do K H, Jang J M, Son H S, et al. Effect of silicon on TiN formation in liquid iron [J]. ISIJ International, 2018, 58(8): 1437-1442.
- [49] 潜坤. 镍基合金中氧和氮的冶金热力学与动力学研究 [D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2021.
- [50] 陈家祥. 炼钢常用图表数据手册 [M]. 2 版. 北京: 冶金工业出版社, 2010.
- [51] 黄希祜. 钢铁冶金原理 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1981.
- [52] 柳百成主编, 胡汉起主编, 沈宁福, 姚山王, 自东参编. 金属凝固原理 第 2 版 [M]. 北京: 机械工业出版社, 2012.
- [53] 闵志先, 沈军, 冯周荣, 等. 定向凝固 DZ125 合金的溶质分配系数及偏析行为的研究 [J]. 金属学报, 2010, 46(12): 1543-1548.