

高 Cr 镍基合金脱氮反应热力学与动力学研究

王 旻, 张 龙, 杨亚倩, 高 明, 丁磊磊, 马颖澈, 刘 奎

(中国科学院金属研究所 核用材料与安全评价重点实验室, 辽宁 沈阳 110016)

摘 要: 以高 Cr 镍基合金为实验对象, 对其在真空感应熔炼脱氮过程的热力学与动力学进行研究。结果表明, 氮在高 Cr 镍基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 $[N] \leq 10 \mu\text{g/g}$ 的纯净度指标, 合金冶炼真空压力不可高于 0.1 Pa。脱氮反应初期氮含量迅速下降, 但反应中后期需较长时间才可接近氮平衡溶解度, 提高精炼温度有助于缩短脱氮平衡反应时间。动力学分析表明高 Cr 镍基合金脱氮符合二级反应规律, 受界面化学反应过程控制, 在 1500、1550 和 1600 °C 条件下的脱氮表观速率常数分别为 0.0184、0.0233 和 0.0397 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, 平均表观活化能为 211.4 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

关键词: 镍基合金; 真空感应熔炼; 脱氮

中图分类号: TG146.1⁺5

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2020)11-3803-06

氮在某些合金体系中被认为是重要的有害杂质元素, 其可在合金凝固时大量与 Ti、Nb 等元素结合, 消耗有益合金元素。同时能够促进氮化物或碳氮化物析出, 堵塞液态金属补缩通道, 降低残余液相流动性, 增加合金组织中显微疏松数量, 影响材料力学性能^[1-5]。对于这一类合金, 氮元素去除或脱氮是材料冶炼过程中需要面临的重要问题。

合金脱氮由来已久, 其最初起始于铁基合金^[6-8]。为改善不锈钢等材料的疲劳性能, 许多学者曾对熔体冶金脱氮过程进行深入研究^[9-12]。随着材料的发展, 镍基高温合金也开始面临越来越大的脱氮需求。镍基高温合金脱氮从不锈钢材料脱氮研究中借鉴了大量经验, 但其仍然存在许多困难。首先镍基合金的冶金热力学基础数据相对匮乏^[1]; 此外镍基高温合金中多含有大量沉淀强化元素 Ti、Nb 等, 这些元素与氮具有较高亲和力, 可增大氮在合金熔体中的溶解度, 提高氮的冶金脱除难度; 再者随着热端部件性能要求的不断提升, 镍基高温合金氮含量控制要求也越来越严格。以往高温合金中可接受的氮含量水平是 20~40 $\mu\text{g/g}$, 为最大限度降低氮对材料带来的不利影响, 现代高温合金在纯净度控制上提出氮含量 $\leq 10 \mu\text{g/g}$ 的目标^[13]。

Cr 一般为镍基高温合金中的主要合金元素, 其可提升合金的抗热腐蚀性能, 在抗热蚀性能要求较高的合金中 Cr 含量 $\geq 20\%$ (质量分数)。因 Cr 与 N 的亲和力较强, 镍基高温合金中的氮主要由铬元素带入, 合金氮含量随铬含量的增多而升高。关于镍基高温合金冶金脱氮

的报道主要分为 2 类, 一类以低 Cr 易脱氮合金为实验对象^[14-20], 另一类则是主要针对高 Cr 合金的脱氮行为开展研究^[21-27]。目前高 Cr 合金氮含量控制主要通过严格选用纯净原材料的方法, 但因该类合金脱氮难度较大, 即使在精选原料的条件下也无法稳定满足现代高温合金 $[N] \leq 10 \mu\text{g/g}$ 的纯净度要求。此外, 现有文献大多仅在合金脱氮冶金工艺方面进行讨论, 而在机理论述方面较为缺乏。故本研究以名义 Cr 含量 20% (质量分数) 的高 Cr 镍基合金为研究对象, 着重研究合金在氮含量 $[N] \leq 10 \mu\text{g/g}$ 范围内的脱氮热力学与动力学规律, 为高 Cr 镍基高温合金纯净化冶炼提供参考依据。

1 实 验

实验选用 VIM-25 型真空感应炉进行合金熔炼, 熔炼前设备气密状态良好, 冷态漏气率不大于 0.02 Pa/min。实验原料为预先冶炼的 50 kg 母合金棒材 (成分见表 1), 母合金经深脱氧、脱硫处理, 可降低 O、S 等表面活性元素对合金脱氮过程的影响^[28-30]。母合金棒材经机械切分后, 选取约 10 kg 放置在内径为 $\Phi 116 \text{ mm}$ 的冷等静压成型 CaO 坩埚内。炉内合金在 0.04 MPa 氩气条件下熔化至全清, 随即分别调整精炼温度至 1500、1550 和 1600 °C 并以调整功率的方式进行保温, 实验测温采用 W-Re325 浸入式热电偶。待坩埚内熔体温度稳定后将炉内抽空至 0.1 Pa 并开始计时, 在保持 0、30、60、120、180 与 240 min 后通过炉体顶置的隔离阀插入 Y_2O_3 表面喷涂石墨管对熔体

收稿日期: 2019-11-05

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金 (51801211)

作者简介: 王 旻, 男, 1989 年生, 博士, 助理研究员, 中国科学院金属研究所, 辽宁 沈阳 110016, 电话: 024-23971986, E-mail: minwang@imr.ac.cn

表 1 实验用母合金成分

Table 1 Chemical composition of the master alloy (ω%)

C	Cr	Ni	Fe	Nb	Mo	W	N	O	S
0.12	20.8	68.0	4.5	1.6	1.5	3.4	0.0070	0.0008	0.0005

取样。取得样品经切削加工制得 Φ4 mm×40 mm 棒，经丙酮超声清洗后，采用 LECO-600 氧氮测定仪测定氮含量。

2 结果与讨论

2.1 氮溶解度热力学计算

氮在合金液中的溶解度与多种因素有关，例如真空压力（氮分压）、温度、合金化学成分等。镍基合金液中氮的溶解度与 N₂ 分压服从 Sievert 定律，据此可对镍基合金液中的氮溶解度进行计算。

合金冶炼过程中氮气分子能够吸附在高温熔体表面，分解为 2 个氮原子并进入熔体，在镍液中氮的溶解反应为：



上式在恒温条件下的反应平衡常数为：

$$K_N = \frac{a_{[N]}}{P_{N_2}^{0.5}} = \frac{[N]f_N}{P_{N_2}^{0.5}} \quad (2)$$

式中，K_N 为反应平衡常数；a_[N] 为氮的活度；P_{N₂} 为氮分压；f_N 为氮的活度系数；[N] 为氮的溶解度。

合金中氮溶解度的计算通式为：

$$[N]=K_N f_N^{-1} P_{N_2}^{0.5} \quad (3)$$

对上式取对数，得：

$$\lg [N] = \frac{1}{2} \lg P_{N_2} + \lg K_N - \lg f_N \quad (4)$$

文献[31]报道镍液中氮溶解反应平衡常数 K_N 与温度 T 存在如下关系：

$$\lg K_N = -\frac{3630}{T} - 0.883 \quad (5)$$

式中，T 为绝对温度。

氮在合金液中的活度系数 f_N 与其他合金元素的种类、浓度及熔体温度^[32]有关，可由下式求得：

$$\lg f_{N,T} = \left(\frac{3280}{T} - 0.75\right) \sum_{j=1}^n e_{N,1873K}^j [j] \quad (6)$$

式中，f_{N,T} 为温度 T 下的氮活度系数；T 为绝对温度；[j] 为元素 j 的质量分数；e_{N,1873K}^j 为 1600 °C 熔体中合金元素 j 对氮的相互作用系数；1600 °C 下镍液中不同合金元素对氮的相互作用系数 e_N^j [31] 如表 2 所示，鉴于合金中氧、硫、氮含量很低，故忽略相互作用系数 e_N⁰，

表 2 1600 °C 镍液中元素 j 对 N 的相互作用系数 e_N^j

Table 2 Interaction coefficients e_N^j of nitrogen with other elements at 1600 °C in the nickel-based melt

Element	C	Cr	Nb	Ti	Fe	W	Mo
e _N ^j	0.09	-0.10	-0.072	-0.21	-0.021	-0.023	-0.043

e_N^S，e_N^N 对式 (6) 的影响。综上，氮在镍基合金熔体中的溶解度热力学计算公式如下：

$$\lg [N] = \frac{1}{2} \lg P_{N_2} - \frac{3630}{T} - 0.883 - \left\{ \left(\frac{3280}{T} - 0.75 \right) \sum_{j=1}^n e_{N,1873K}^j [j] \right\} \quad (7)$$

为考察氮在高 Cr 镍基合金中的溶解热力学规律，实验选择典型冶金温度 1450、1500、1550、1600 °C，和真空压力 0.05、0.1、0.5、1.0、5.0 Pa（假设氮分压等于真空压力）依据式 (7) 进行计算，获得氮在不同条件下的溶解度极限（表 3）。表 3 中数据显示，氮在高 Cr 镍基合金中的溶解度整体偏高，其中在 1450 °C /5.0 Pa 条件下氮溶解度高达 55 μg/g。在 1600 °C /0.05 Pa 条件下氮溶解度只有 3 μg/g。有文献[7]报道称在 1500 °C、0.13 Pa 条件下低 Cr（6%，质量分数）镍基合金的氮溶解度热力学计算值为 0.07 μg/g，而对于高 Cr 镍基合金，本次计算氮在相同条件下的溶解度约是其 100 倍，验证 Cr 可显著增大合金中的氮溶解度。

由表 3 中的数据可知，随着冶炼真空压力的降低和冶炼温度的升高，合金熔体中的氮溶解度均降低，但两者对氮平衡溶解度的影响程度存在显著不同，图 1 直观的展示了真空压力和温度对合金氮溶解度的影响趋势。由图 1a 表明，在恒温条件下，当真空压力由 5.0 Pa 减少至 0.05 Pa，合金氮溶解度降低近 10 倍。尤其在低于 1.0 Pa 的真空条件下，氮溶解度随着真空压力的降低急剧下降。而对比可见，在图 1b 中的恒压条件下，随着温度的降低合金氮溶解度的下降趋势较为平缓，仅在较高真空压力、氮溶解度较高时存在较为明显的降氮作用。综上所述，在冶炼过程中降低真空压力更有利于氮元素的去除。若冶炼真空条件较差，当真空压力 ≥ 0.5 Pa 时各温度下氮溶解度均大于 10 μg/g，该条件已无冶炼低氮合金的可能。

降低真空压力能够促进脱氮反应进行这一结论较好理解。因为脱氮反应过程中氮气作为反应生成物，维持较低的真空压力有利于氮气的去除，持续降低的反应生成物浓度/分压，有利于脱氮反应的进行。相对而言，升高温度能够促进脱氮这一现象的内在机理较为复杂，其中存在 2 个竞争性因素。首先由式 (2) 和式 (5) 可知，氮气溶解是吸热反应，随着温度升高，

K_N 与 $a_{[N]}$ 逐渐增大, 式 (1) 向右移动, 氮气的溶解过程增强, 不利于脱氮。但关键的是氮元素在合金液中的活度 $a_{[N]}$ 或活度系数 $f_{[N]}$ 同样受温度影响。由式 (6) 表明 $f_{[N]}$ 与温度和不同合金元素对氮的相互作用系数有关。对于高温合金, 因其一般含有较多的 Cr、Ti、Nb、W 等元素, 合金液中各元素对氮元素的相互作用系数总和 $\sum_{j=1}^n e_{N, 1873 K}^j [j]$ 一般为负值, 那么由式 (6) 可知, 随着温度的升高 $f_{[N]}$ 逐渐增大, 且 $\sum_{j=1}^n e_{N, 1873 K}^j [j]$ 的绝对值越大, 温度对 $f_{[N]}$ 的影响越明显。对于高 Cr 镍基高温合金, $\sum_{j=1}^n e_{N, 1873 K}^j [j]$ 的绝对值一般较大, 也就是说随着温度的升高, 氮元素的活度系数 $f_{[N]}$ 会有较为明显的增长, 即相比 K_N , $f_{[N]}$ 对温度的变化更为敏感。因此, 温度升高虽然致使 K_N 或 $a_{[N]} (= [N] f_{[N]})$ 增大, 但 $f_{[N]}$ 的显著增长仍然会造成氮元素平衡溶解度 $[N]$ 的降低, 促进脱氮。

2.2 脱氮反应动力学实验结果

为获得高 Cr 镍基合金脱氮反应的动力学规律, 实验将母合金原料熔化后在 0.1 Pa 的真空压力下分别于 1500、1550 和 1600 °C 长时间保温精炼, 并在精炼开始后的 0、30、60、120、180 与 240 min 对合金熔体取样分析氮含量, 样品氮含量分析结果如图 2 所示。三炉合金精炼开始时的初始氮含量分别为 66、56 和 59 $\mu\text{g/g}$, 经过 240 min 的长时间保温后, 3 组实验最终氮含量分别为 4、3 和 2 $\mu\text{g/g}$ 。上述实验实测结果与热力学计算结果较为接近, 但实测值偏低, 这是因为热力学计算过程中存在一定的近似, 导致计算结果存在一定偏差。同时热力学计算只考虑了挥发脱氮过程, 未考虑氮化物去除等沉淀脱氮过程。

实验中 1500、1550 与 1600 °C 下的脱氮反应特征基本一致。在反应前 30 min, 合金熔体脱气速率较快, 氮含量迅速下降, 脱氮率大于 60%; 反应开始 30 min 后熔体脱气速率逐渐降低, 反应在开始 180 min 后趋

表 3 真空压力与温度对合金氮溶解度影响的计算

Table 3 Calculations on the influence of pressure and temperature on the solubility $[N]$ of nitrogen ($\mu\text{g/g}$)

Pressure/Pa	1450 °C	1500 °C	1550 °C	1600 °C
0.05	5	5	4	3
0.1	8	7	6	5
0.5	17	15	12	11
1.0	24	21	17	15
5.0	55	46	39	34

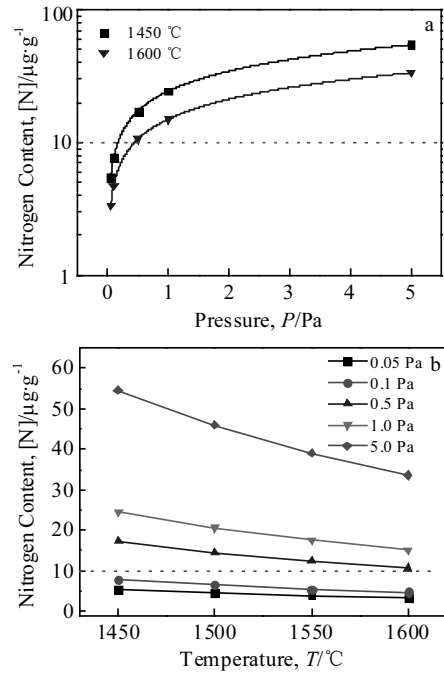


图 1 真空压力与温度对合金液氮溶解度的影响

Fig.1 Effects of pressure (a) and temperature (b) on the solubility of nitrogen in melt

于平衡。在脱氮过程的初始阶段, 合金液中的氮元素含量较高, 脱氮反应的反应物浓度较高, 反应速率较快, 氮含量下降迅速。但随着合金液中氮元素的不断去除, 合金中的氮含量降低, 反应物浓度降低导致反应速率下降, 导致脱氮反应后期需要较长的反应时间才能获得更低的氮含量。

在这 3 组不同温度的熔体脱氮实验中, 1600 °C 条件下的脱氮速率最快, 且与其他 2 组精炼温度比始终具有最低的熔体氮含量。温度是化学反应速率的主要影响因素之一。在较高精炼温度条件下, 合金液中的氮元素具有更高的扩散速率, 有利于氮元素在液相中向反应界面扩散。除此, 提高精炼温度能够增加脱氮反应的活化分子百分数, 增加单位时间内反应物分子的有效碰撞次数, 提高反应速率。因此, 在真空压力一定的条件下, 较高的精炼温度将会给脱氮反应带来更好的动力学条件, 缩短达到反应平衡所需要的时间。

2.3 脱氮反应动力学分析

根据高 Cr 镍基合金脱氮反应动力学实验结果, 采用积分法可获得脱氮反应的动力学反应级数。假设高 Cr 镍基合金脱氮速率符合二级反应动力学规律, 氮的脱除速率可表示为:

$$-\frac{V(t)}{S} \frac{dc(t)}{dt} = k_i c^2(t) \quad (8)$$

式中, $V(t)$ 为 t 时刻合金液的体积 (cm^3); S 为合金液

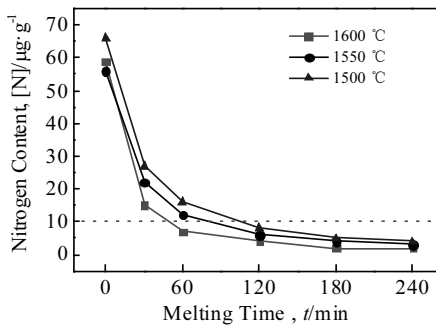


图 2 合金熔体保温精炼过程中氮含量的变化

Fig.2 Variation of nitrogen content in melt during refining

的液面面积 (cm^2); c 为氮含量 (质量分数, %); t 为时间 (min); k_i 为表观速率常数 ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)。

对等式 (8) 两边积分可得:

$$\frac{1}{c(t)} - \frac{1}{c(0)} = \frac{S}{V(t)} k_i t \quad (9)$$

式中, $c(0)$ 为初始氮含量 (质量分数, %); $c(t)$ 为脱氮反应进行时间 t 时的氮含量 (质量分数, %)。

通过测量母合金原料和每次捞取样品的质量可计算获得 t 时刻的合金液质量和体积 (合金液密度按 8.57 g/cm^3 计), 合金液的液面表面积近似为坩埚内径面积 ($S=105.63 \text{ cm}^2$), 上述数据代入公式 (9) 可获得脱氮反应动力学计算结果, 如表 4 所示。

利用表 4 中的计算结果, 以 $[S/V(t)]\cdot t$ 值为横坐标、 $1/c(t) - 1/c(0)$ 值为纵坐标做图并进行线性拟合, 各精炼温度数据均满足直线关系 (图 3), 说明脱氮速率符合二级动力学规律。实验同样使用积分法按照一级反应进行数据拟合, 但无法获得直线关系, 表明高 Cr 镍基合金脱氮反应不符合一级动力学规律。

图 3 中 3 条直线的斜率即为不同温度下脱氮反应的表观速率常数 k_i , 其在 1600、1550 和 1500 °C 时分别为 0.0397 、 0.0233 和 $0.0184 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 。将表观速率常数 k_i 代入阿累尼乌斯方程可计算表观活化能:

$$\ln k_i = -E_N/(RT) + C_1 \quad (10)$$

式中, E_N 为脱氮反应的表观活化能 ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$); k_i 为表观速率常数; R 为理想气体常数; T 为反应的绝对温度; C_1 为一个与温度、浓度无关的常数, 单位与表观速率常数相同。代入不同实验温度下的表观速率常数计算即可得高 Cr 镍液脱氮反应的平均表观活化能 E_N 为 $211.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

合金熔体的脱氮过程曾有多位学者进行描述, 其中较为经典的是“双边界层理论”, 即脱氮过程主要分别 3 个步骤: (1) 氮原子在液相边界层中的扩散; (2)

氮原子在熔体表面发生化学反应, 2 个氮原子结合形成 1 个氮气分子; (3) 氮气分子在气相边界层中的扩散。一般来说, 若液相边界层传质是整个脱氮过程的限制性环节, 则脱氮过程应符合一级反应规律; 若表面化学反应是限制性步骤, 那么脱氮过程将符合二级反应规律。曾有文献[33]对合金熔体脱氮动力学进行研究, 认为该反应在不同条件下可分别符合一级、二级反应或者两者的混合形式。

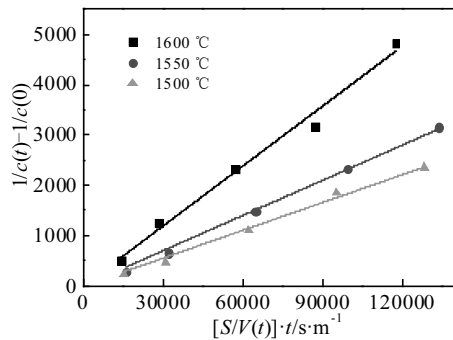
本研究所获数据表明高 Cr 镍基合金脱氮过程符合二级反应规律, 受表面化学反应步骤限制, 这可能与本研究使用的材料含有较高 Cr 含量有关。式 (6) 表明在温度一定的条件下, $f_{[N]}$ 与合金化学成分有关。例如, 在 1600 °C 条件下, 对于本研究所用材料, $f_{[N]}$ 为 0.0022; 若将表 1 化学成分中的 Cr 含量降为 5%, 降低的 Cr 由 Ni 代替, 则 $f_{[N]}$ 变为 0.12, 数值增大 55 倍。这表明, 在温度、真空压力以及合金液氮含量 $[N]$ 相同的情况下, 低 Cr 合金中的氮元素活度 $a_{[N]}=[N]f_{[N]}$, 是高 Cr 合金的 55 倍。对于低 Cr 合金, 合金液中的氮元素活度较高, 化学反应 “ $[N]_{Ni}=1/2N_2$ ” 的反应物活度高, 化学反应速率快, 使得化学反应不能成为整个脱氮过程的速率限制性步骤。在这种情况下, 脱氮速率主要受氮原子在液相边界层中的扩散影响, 表现为一级反应; 而对于高 Cr 合金, 由于其氮元素活度系数低, 使得在相同氮元素含量的条件下合金液中

表 4 高 Cr 镍基合金液脱氮动力学实验条件与计算结果

Table 4 Experimental conditions and calculation results of the nitrogen-removal dynamic analysis for the high Cr content nickel-based melt

T/K	t/min	$m(t)/\text{g}$	$V(t)/\text{cm}^3$	$[S/V(t)]\cdot t/\text{s}\cdot\text{m}^{-1}$	$1/c(t) - 1/c(0)$
1873	0	11860	1383.4	-	-
	30	11644	1358.2	13998.8	497.2
	60	11536	1345.6	28259.7	1259.1
	120	11428	1333.0	57053.5	2330.5
	180	11212	1307.8	87229.0	3163.8
	240	11104	1295.2	117436.5	4830.5
1823	0	10510	1225.9	-	-
	30	10294	1200.7	15834.6	276.0
	60	10186	1188.1	32005.1	654.8
	120	10078	1175.6	64696.1	1488.1
	180	9862	1150.4	99169.7	2321.4
	240	9754	1137.8	133690.3	3154.8
1773	0	10910	1272.6	-	-
	30	10694	1247.4	15242.4	218.9
	60	10586	1234.8	30795.7	473.5
	120	10478	1222.2	62226.3	1098.5
	180	10262	1197.0	95304.2	1848.5
	240	10154	1184.4	128423.8	2348.5

Note: T -melting temperature, t -melting time, $m(t)$ -molten mass at time t , $V(t)$ -volume of molten liquid at time t

图 3 $1/c(t)-1/c(0)$ 与 $[S/V(t)]\cdot t$ 的关系Fig.3 Relationship between $1/c(t)-1/c(0)$ and $[S/V(t)]\cdot t$

的氮元素活度较低,这显著降低了氮原子结合成分氮气分子化学反应的速率,使化学反应成为脱氮过程的限制性步骤,进而表现为二级反应。

本研究中的脱氮动力学分析可为实际生产提供一定的参考依据。根据计算所得的脱氮表观速率常数 k_t 可推测 50 与 500 kg 高 Cr 镍基合金脱氮所需的平衡反应时间,如表 5 所示。计算结果显示当冶炼量增大后,合金脱氮至 $10 \mu\text{g/g}$ 水平所需时间迅速增加,500 kg 容量所需脱氮时间约是 50 kg 的 2.5 倍。精炼温度升高可有效缩短脱氮反应时间,温度由 $1500 \text{ }^\circ\text{C}$ 升至 $1600 \text{ }^\circ\text{C}$ 可使所需时间减少 1 倍以上。

本研究从热力学角度分析了熔体精炼温度和真空压力对氮溶解度的影响规律,发现精炼真空条件是合金氮溶解度的主要控制因素,提高真空度是获得低氮含量合金的基础。此外,本研究还从动力学角度定量分析了冶炼过程中氮元素含量的变化规律,在反应初期氮含量迅速降低,但在中后期需要较长的反应时间才能将氮含量降低至 $10 \mu\text{g/g}$ 以下的水平。熔体氮元素去除受界面

表 5 2 种不同冶炼容量高 Cr 镍基合金脱氮所需时间计算值

Table 5 Calculations on the time consumptions of the nitrogen-removal processes in the high Cr content nickel-based alloy under two different melting capacities

[N]/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	Temperature/ $^\circ\text{C}$	Time/min	
		500 kg crucible inside diameter 40 cm	50 kg crucible inside diameter 20 cm
10~50	1500	353	141
	1550	279	112
	1600	164	66
10~30	1500	294	118
	1550	232	93
	1600	136	55

Note: vacuum pressure is 0.1 Pa, and there is no slag on the surface of alloy liquid

化学反应速率控制,提高温度可以增大化学反应速率,但因反应产物是气体(氮气分子),提高真空度及时将化合产生的氮气去除,保持低的化学产物浓度,可有效促进化学反应平衡的正向移动。综上所述,对于高 Cr 镍基合金,为保证 $10 \mu\text{g/g}$ 以下的超低氮含量,必须使用较高的精炼温度(不低于 $1550 \text{ }^\circ\text{C}$),且将精炼真空度控制在 0.1 Pa 以下。同时,在保证精炼温度和真空度的前提下,为缩短脱氮精炼时间,还应注意筛选原材料,有效控制合金初始氮含量。

3 结 论

1) 氮在高 Cr 镍基合金中具有较高溶解度, $1450 \text{ }^\circ\text{C}/5.0 \text{ Pa}$ 条件下可达 $55 \mu\text{g/g}$ 。随着真空压力与温度的升高氮溶解度不断降低,在 $1600 \text{ }^\circ\text{C}/0.05 \text{ Pa}$ 条件下氮溶解度为 $3 \mu\text{g/g}$ 。

2) 氮在高 Cr 镍基合金中的平衡溶解度主要受真空压力控制,温度对其影响较弱,只有在满足真空压力不高于 0.1 Pa 的条件下氮平衡溶解度才可低于 $10 \mu\text{g/g}$ 。提高极限真空度是冶炼低氮合金的重要手段。

3) 高 Cr 镍基合金脱氮过程符合动力学二级反应规律,受熔体表面化学反应控制, 1600 、 1550 和 $1500 \text{ }^\circ\text{C}$ 的表观速率常数分别为 0.0397 、 0.0233 和 $0.0184 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, 平均表观活化能 E_N 为 $211.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

4) 对于高 Cr 镍基合金,为保证 $10 \mu\text{g/g}$ 以下的超低氮含量,必须使用较高的精炼温度(不低于 $1550 \text{ }^\circ\text{C}$)以及较低的真空压力(不高于 0.1 Pa)。同时,高 Cr 镍基合金冶金脱氮反应较为耗时,在保证精炼温度和真空度的前提下,为缩短脱氮精炼时间,还应注意筛选原材料,有效控制合金初始氮含量。

参考文献 References

- [1] Young E C, Mitchell A. *High Temperature Materials and Processes*[J], 2001, 20(2): 79
- [2] Meetham G W. *Metal Tech*[J], 1984, 11: 414
- [3] Nabavi B, Goodarzi M, Amani V. *Weld J*[J], 2015, 49: 53
- [4] Huang X, Zhang Y, Hu Z. *Metall Mater Trans A*[J], 1999, 30(7): 1755
- [5] Huang X, Zhang Y, Liu Y *et al.* *Metall Mater Trans A*[J], 1997, 28(10): 2143
- [6] Wada H, Pehlke R D. *Metall Trans B*[J], 1977, 8(4): 675
- [7] Lin J C, Schmid R, Chang Y A. *Metall Trans B*[J], 1986, 17(4): 785
- [8] Feichtinger H, Zheng X H, Rennhard C. *Steel Res*[J], 1990, 61(1): 26.
- [9] Wada H, Pehlke R D. *Metall Trans B*[J], 1978, 9(3): 441
- [10] Wada H, Pehlke R D. *Metall Trans B*[J], 1979, 10(3): 409
- [11] Kunze J, Rothe I. *Steel Res*[J], 1994, 65: 331
- [12] Kobayashi Y, Todoroki H, Shiga N. *Ironmaking & Steelmaking*[J],

- 2014, 41(6): 459
- [13] Yuan Chao(袁超), Guo Jianting(郭建亭), Li Gusong(李谷松) *et al.* *The Chinese Journal of Nonferrous Metals* (中国有色金属学报)[J], 2011, 21(4): 733
- [14] Niu Jianping(牛建平), Yang Kenu(杨克努), Jin Tao(金涛) *et al.* *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2001, 37(9): 943
- [15] Niu Jianping(牛建平), Yang Kenu(杨克努), Sun Xiaofeng(孙晓峰) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2003, 32(1): 63
- [16] Yao Zhenghui(姚正辉), Niu Jianping(牛建平), Wang Fei(王飞) *et al.* *Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy)*(有色冶金, 冶炼部分)[J], 2009(4): 49
- [17] Pei Zhongzhi(裴忠治), Tian Yanwen(田彦文). *Nonferrous Metals Engineering* (有色金属工程)[J], 2011, 63(2): 63
- [18] Wang Jianming(王建明), Niu Jianping(牛建平), Cai Qingkui(才庆魁). *Foundry*(铸造)[J], 2004, 53(8): 609
- [19] Wang Fei(王飞), Hou Jing(侯晶), Niu Jianping(牛建平). *Vacuum*(真空)[J], 2005, 42: 53
- [20] Ford D A, Hooper P R, Jennings P A. *Proceeding of a Conference on High Temperature Alloy for Gas Turbines and other Applications*[C]. Liege: Belgium, Allerton Press, Inc, 1986
- [21] Li Shoujun(李守军). *Chongqing Special Steel*(重庆特钢)[J], 1992(3): 171
- [22] Lei Dejiang(雷德江). *Metallurgy of Sichuan*(四川冶金)[J], 1996(4): 13
- [23] Zhao Bingkun(赵炳堃), Huang Shixian(黄世贤), Wang Qingchen(王庆琛). *Journal of Iron and Steel Research* (钢铁研究学报)[J], 1983, 3(2): 155
- [24] He Yunhua(何云华). *Special Steel Technology*(特钢技术)[J], 1999(2): 8
- [25] Mithell A. *Journal of Vacuum Science & Technology*[J], 1987, 5(4): 2672
- [26] Simkovich A. *JOM*[J], 1966, 18: 504
- [27] Pehlke R D, Rizescu C J. *J Iron Steel*[J], 1971, 10: 776
- [28] Li Jing(李晶), Fu Jie(傅杰), Di Lin(迪林) *et al.* *Iron & Steel*(钢铁)[J], 2002, 37(4): 19
- [29] Cheng Guoguang(成国光), Zhao Pei(赵沛), Liu Longsheng(刘龙生) *et al.* *Research on Iron and Steel* (钢铁研究)[J], 1997(2): 3
- [30] Sinha O P, Chatterjee M, Sarma V V R S *et al.* *Bulletin of Materials Science*[J], 2005, 28(4): 379
- [31] Wang Zhendong(王振东), Cao Kongjian(曹孔健), He Jilong(何纪龙). *Induction Furnace Smelting*(感应炉冶炼)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2007: 347
- [32] Langenberg F C. *JOM*[J], 1956, 8(8): 1099
- [33] Fu Jie(傅杰), Chang Heming(常鹤鸣), Di Lin(迪林) *et al.* *Iron & Steel*(钢铁)[J], 2000, 35(10): 24

Thermodynamic and Kinetic Study on the Nitrogen-Removing Process of High Cr Content Nickel Based Alloy

Wang Min, Zhang Long, Yang Yaqian, Gao Ming, Ding Leilei, Ma Yingche, Liu Kui
(CAS Key Laboratory of Nuclear Materials and Safety Assessment, Institute of Metal Research,
Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

Abstract: Nitrogen is one of the undesirable impurity elements of superalloys and it can induce the precipitation of nitrides and the formation of microporosity to worsen the mechanical properties of material. With the increase of high demands in superalloy component quality, nowadays the nitrogen content in superalloy has been recommended to be no higher than 10 $\mu\text{g/g}$. Chromium is an important beneficial alloying element widely employed in superalloys (with an addition up to 20 wt%) for it can enhance the anti-corrosion performance of alloys at elevated temperature. However, chromium has a high affinity to nitrogen so that it could be very hard to achieve a low nitrogen content in high-Cr alloys. Therefore, it is necessary to study the features of the nitrogen-removing process of high-Cr alloys. In this work, the nitrogen-removing process during the vacuum induction melting of a high-Cr nickel based alloy was investigated by thermodynamic calculation and kinetic experiments. Results show that high-Cr nickel based alloy has a high thermodynamic equilibrium solubility of nitrogen, and it is mainly dominated by the vacuum pressure. In order to achieve the goal of $[N] \leq 10 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, the melting vacuum pressure should be no higher than 0.1 Pa. To study the kinetic characteristics of nitrogen-removing process, the melted metal was held at 1500, 1550 and 1600 $^{\circ}\text{C}$, and sampled at 0, 30, 60, 120, 180 and 240 min at 0.1 Pa after the complete melting of alloy. Results indicate that nitrogen content dramatically decreases at the beginning of melt holding, but in the medium and later stage it takes a much longer period of time to get close to the equilibrium solubility of nitrogen. Kinetic data analysis shows that the nitrogen-removing process of high-Cr nickel-based alloy can be classified as the second-order reaction, which reflects that the process is controlled by the chemical reaction on melt surface. The apparent rate constants of nitrogen-removing process at 1500, 1550 and 1600 $^{\circ}\text{C}$ are calculated to be 0.0184, 0.0233 and 0.0397 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, respectively, and the average apparent activation energy is determined to be 211.4 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Key words: nickel based alloy; vacuum induction melting; nitrogen-removing

Corresponding author: Ma Yingche, Ph. D., Professor, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, P. R. China, Tel: 0086-24-23971986, E-mail: ycma@imr.ac.cn