



电子束精炼 FGH4096 合金夹杂物冶金机制

董立阳¹, 游小刚², 董庚益¹, 王轶农¹, 谭毅¹

(1 大连理工大学材料科学与工程学院, 大连 116024; 2 郑州大学中原关键金属实验室, 郑州 450001)

摘要:研究了不同电子束精炼参数对熔体凝固过程中夹杂物的类型、数量和尺寸分布等影响机制。通过对不同功率精炼后 FGH4096 合金中 O 和 N 含量以及夹杂物的类型、数量和尺寸分布进行了统计分析, 结合夹杂物生长动力学揭示了电子束精炼功率对夹杂物生长的影响。电子束精炼制备的 FGH4096 合金中碳氮化合物和复合相夹杂物的数量密度在夹杂物中占比最大, 两者占比达到了 95.53%。在碳氮化合物和复合相夹杂物中, TiN-TiC、TiN-(Ti, M)C 和 Al₂O₃-TiN-(Ti, M)C 的占比较大。夹杂物生长动力学计算结果表明, 功率从 9 kW 增加到 12 kW 时, 由于功率的增加提升了夹杂物形成元素的去除效率, 限制夹杂物生长所需的元素含量、降低夹杂物的形成温度从而缩短其生长温度区间。此外, 由于冷速变化较小导致夹杂物的生长时间较短, 夹杂物尺寸减小。而当功率从 12 kW 增加到 15 kW 时, O 和 N 含量降幅较小而熔体冷速的降幅较大, 导致夹杂物的生长时间延长。这降低了杂质元素含量去除所带来的影响, 夹杂物尺寸增大。

关键词:电子束精炼; FGH4096; 夹杂物; 动力学

DOI:10.20057/j.1003-8620.2024-00117 **中图分类号:**TF806.81; TG132.3

The Metallurgical Mechanisms of Inclusions in the FGH4096 Alloy during Electron Beam Refining

Dong Liyang¹, You Xiaogang², Dong Gengyi¹, Wang Yinong¹, Tan Yi¹

(1 School of Materials Science and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China;
2 Zhongyuan Critical Metals Laboratory, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: The effect of different electron beam refining parameters on the type, quantity and size distribution of inclusions during melt solidification was studied. The content of O and N in FGH4096 alloy and the type, quantity and size distribution of inclusions after different power refining were statistically analyzed, and the mechanism of influence of power on inclusions growth during electron beam refining was revealed in combination with the growth kinetics of inclusions. The number density of carbon and nitrogen compounds and complex phase inclusions in FGH4096 alloys prepared by electron beam refining was the largest, and the proportion of both was 95.53%. In the carbon nitrogen compounds and complex phase inclusions, TiN-TiC, TiN-(Ti, M)C and Al₂O₃-TiN-(Ti, M)C occupied a large proportion. The inclusions growth kinetics calculations showed that when the power increased from 9 kW to 12 kW, the increased power improved the removal effect of the inclusions forming elements, limited the elemental content required for the growth of inclusions, reduced the formation temperature of inclusions and thus reduced its growth temperature range, and led to a reduced growth time and size of inclusions due to the small change in the cooling rate additionally. However, when the power 12 kW increased to 15 kW, the O and N content decreased less while the melt cooling rate decreased larger, resulting in an increased growth time of the inclusion. It reduced the effect of the removal of impurity element content, with an increase in the size of inclusions.

Key Words: Electron Beam Refining; FGH4096; Inclusion; Kinetics

随着航空技术的发展, 先进航空发动机的推重比不断提高, 涡轮的进口温度和涡轮盘温度也随之进一步提高, 对制备涡轮盘的高温合金性能提出了更高要求^[1]。粉末高温合金凭借其工艺的独特性显著改善铸造高温合金偏析严重的现象, 并获得均匀细小的合金组织, 赋予了粉末高温合金良好的热加工性能以及优异的力学性能。FGH4096 作为我国

研究的第二代损伤容限型粉末高温合金, 其使用温度达到了 750 °C, γ' 强化相的体积分数为 35%, 拥有优异的抗裂纹扩展性能, 良好的综合力学性能以及耐腐蚀和抗高温氧化性能^[2], 目前, 已成功应用于航空发动机热端部件的制造。

粉末冶金特殊制备高温合金的主要 3 个缺陷是原始颗粒边界 (Prior Particle Boundary, PPB)、热诱

基金项目: 国家重点研发计划资助项目 (2019YFA0705300)

作者简介: 董立阳 (1999—), 男, 硕士; **E-mail:** dongliyang@mail.dlut.edu.cn;

收稿日期: 2024-04-29

通信作者: 王轶农 (1962—), 男, 博士, 教授; **E-mail:** wynmm@dlut.edu.cn

导孔洞(Heat-Induced Pore, TIP)和夹杂物^[3]。前两种缺陷可以通过改善制造工艺和提高包套质量以及优化脱气工艺等方法有效解决,夹杂物却几乎无法完全去除^[4,5]。Wang等^[6]在K4169合金中加入Al、Ti元素后,在合金中观察到了 Al_2O_3 、 $Al_2O_3-Ti_xO_y$ 和 $Al_2O_3-Ti_xO_y-TiN$ 等夹杂物,通过经典热力学理论分析表明,TiN会在熔体冷却至固相中析出。Zhou等^[7]发现GH4068中的夹杂物主要是复合相夹杂物,它以氧化物为核心,最外层为碳化物Ti(C,N)。冷速增大,夹杂物尺寸逐渐减小,数量则呈现先增后减的趋势^[8]。对于粉末高温合金,涡轮盘会在高温下会受到离心载荷的影响,导致非金属夹杂物附近产生应力集中,促进循环载荷下的裂纹萌生进而发生低周疲劳失效^[9]。

提高高温合金纯净度的研究主要集中在改善高温合金的熔炼工艺^[10]。传统的真空感应熔炼、真空电弧熔炼及电渣重熔技术在产品纯度以及通用性等方面已无法满足要求,亟待开发一种新的制备技术,解决高温合金材料高纯化制备中的重大瓶颈问题。电子束精炼技术(Electron Beam Smelting, EBS)已被证明是制备高纯度高温母合金的有效方法^[11]。关于电子束精炼过程中的夹杂物去除已被广泛报道。精炼过程中,氧化物在熔体中溶解为[O]。随着气体分压的降低,气体杂质元素在熔体中的溶解度也降低。因此,高真空环境有利于[O]转化为 O_2 蒸发去除^[12]。此外,由于 Al_2O_3 和TiN的密度比熔体低,它们可以上浮到表面,在电子束轰击下直接分解成 O_2 和 N_2 蒸发去除。这是电子束精炼过程中夹杂物通过溶解和分解去除的机理^[13-15]。此外,熔体中温度梯度和表面活性元素浓度产生的Marangoni对流促进了熔体表面的夹杂物向束斑聚集,从而进一步促进了夹杂物的分解和去除过程^[16]。Dong等^[17]采用电子束精炼技术将DD98M的 $w[O]$ 和 $w[N]$ 分别降至 2.0×10^{-6} 和 0.4×10^{-6} ;徐朝晖等^[18]则运用于GH4068合金的精炼过程,将 $w[O]$ 和 $w[N]$ 分别降至 6.5×10^{-6} 和 0.13×10^{-6} ,制备出了高纯高温合金母材。

即使杂质元素含量已降至如此低的水平,精炼后的合金中仍存在一定含量的复合夹杂物^[18],而这些夹杂物有可能是电子束精炼后熔体在凝固过程中形成的。本文对不同精炼功率下的O和N含量以及夹杂物的类型、数量和尺寸分布进行了统计比较,结合夹杂物生长动力学揭示电子束精炼功率对

夹杂物的影响机制,为控制夹杂物含量和进一步提高高温合金纯净度提供了理论依据。

1 实验材料及方法

研究采用SEM60A型电子束精炼炉进行精炼实验。设备示意图如图1所示。该设备由水冷铜坩埚、精炼室、供料系统、真空系统(包括油扩散泵、罗茨泵、机械泵)和加速电压为30 kV,最大功率为20 kW的电子枪组成。精炼室真空度在工作过程为 10^{-3} Pa,最低真空度可以达到 5×10^{-4} Pa。实验采用真空感应熔炼制备的FGH4096合金原料。铸锭成分见表1。

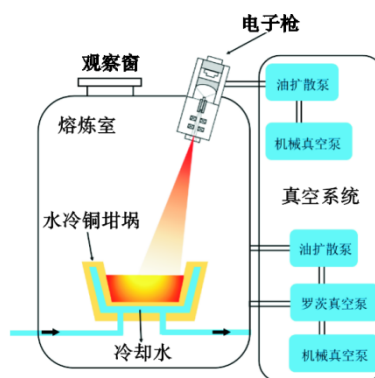


图1 电子束精炼设备示意图

Fig. 1 Schematic diagram of electron beam refining equipment

表1 FGH4096合金的化学成分(质量分数)

Table 1 Chemical composition of FGH4096 alloy %

C	Cr	Co	Ti	W	Mo	Al	Nb	Ni
0.04	16.03	13.00	3.61	3.95	4.12	2.36	0.71	Bal.

用线切割机切割得到组织较为紧密的小块以方便放入坩埚中。使用砂轮机对切割后的小块进行打磨以去除表面氧化层和切割痕迹,然后将处理过的FGH4096合金块在无水乙醇中进行超声清洗。清洗完成后,将合金块放置在烘干箱中干燥。使用电子秤称取烘干后的原料,每组的500 g,共称取相同质量的3组原料。将原料放置在坩埚中,启动水冷却系统以及真空系统,开始对精炼室和电子枪室进行真空抽取。当精炼室的真空降至 5×10^{-2} Pa以下,电子枪室真空降至 5×10^{-3} Pa以下时,开启电子枪。通过环形扫描路径对FGH4096合金精炼30 min,分别设置9、12、15 kW这3组不同的电子束精炼功率。精炼结束后,诱导束斑沿着如图2所示的波浪形路径定向凝固,将夹杂物聚集在最终凝固

区。最后,逐渐减弱束流直至关闭。

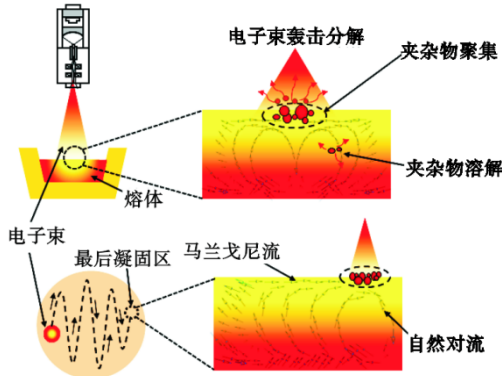


图 2 电子束精炼路径

Fig. 2 Electron beam refining path

对精炼后的 FGH4096 合金采用 JSF-7900F 型扫描电镜的背散模式结合能谱仪 (Energy Dispersive Spectrometer, EDS) 对基体中的夹杂物进行观察,并利用 Aztec 软件 (Oxford Instruments) 中的 “Feature” 功能对每个样品基体中的夹杂物进行统计分析,使用的是自行开发的 Ni 基高温合金夹杂物数据库进行比对,统计面积约为 10 mm×10 mm。

在精炼后的 FGH4096 合金中心部位取样,试样尺寸为 20 mm×20 mm×5 mm。经过打磨和抛光处理后,配置金相腐蚀液进行腐蚀处理,成分为 5 g CuCl₂+100 mL HCl+100 mL C₂H₅OH,而后使用 Axio Scope 5 型正置显微镜观察不同功率精炼后合金中的枝晶形貌,如图 3 所示,并计算其二次枝晶间距 (Secondary Dendrite Arm Spacing, SDAS)。根据 Yang 等^[8]建立的二次枝晶间距 λ 与冷却速率 R_c 间的关系式(1)得到熔体凝固时的冷速:

$$\lambda = 44.37R_c^{-0.4} \quad (1)$$

制备尺寸为 φ5 mm×5 mm 的圆棒,采用德国埃尔特公司 ONH-P 型氧氮氢分析仪和

ELEMENTRAC CS-i 型碳/硫分析仪检测 O、N 和 C 的含量,每个样品检测两组数据,取平均值。检测结果见表 2。

表 2 9、12、15 kW 下 FGH4096 合金的熔体冷速和 O、N、C 的含量

Table 2 Cooling rate and content of O, N and C in FGH4096 alloy with refining power at 9 kW, 12 kW and 15 kW

功率/kW	冷速/(K·s ⁻¹)	w[O]/10 ⁻⁶	w[N]/10 ⁻⁶	w[C]/10 ⁻⁶
9	1.25	4.00	4.00	390
12	1.20	5.30	0.30	330
15	0.69	2.75	0.25	320

2 实验结果

2.1 电子束精炼后夹杂物数量密度和典型形貌

对精炼功率为 12 kW 的 FGH4096 合金基体中的夹杂物类型和数量密度进行了统计分析,结果如图 4 所示,电子束精炼后仍然存在相当数量的夹杂物。其中,夹杂物可分为 4 种类型,即氧化物、氮化物、碳氮化合物和复合相夹杂物。夹杂物总的数量密度达到了 20.79 个/mm²。而碳氮化合物和复合相夹杂物的数量密度在夹杂物中占比最多,分别为 10.74 个/mm² 和 9.12 个/mm²。在碳氮化合物中,TiN-TiC 和 TiN-(Ti, M)C 的数量密度相近,占比较多,分别达到了夹杂物总数的 24.34% 和 27.32%。在复合相夹杂物中,Al₂O₃-TiN-(Ti, M)C 的数量密度占比最大,达到了 27.61%。在氧化物中 MgO/MgO-Al₂O₃ 的数量密度占比最多,为夹杂物总数的 1.88%。

图 5 为精炼后 FGH4096 合金基体中各夹杂物的典型形貌和元素分布。由于 Al 对 O 有很强的亲和力,精炼后合金中的 Al 元素主要以 Al₂O₃ 的形式存在。而 MgO-Al₂O₃ 则来自原料制备过程中,真空感应熔炼的 MgO 坩埚与 Al 在高温熔体中发生反应生成溶解的 Mg 与 Al₂O₃ 的相互反应^[19]。图 5(b)为规

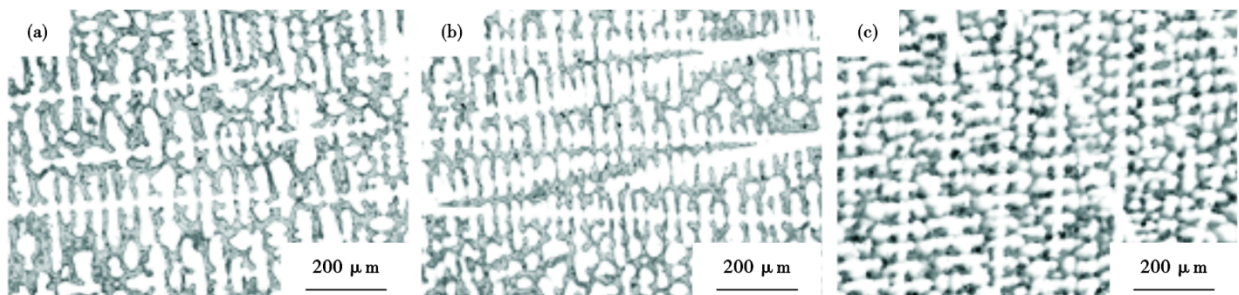


图 3 9 kW、12 kW 和 15 kW 下 FGH4096 合金中的枝晶形貌:(a)9 kW, (b)12 kW, (c)15 kW

Fig. 3 Dendrite morphologies in FGH4096 alloy with refining power at 9 kW, 12 kW and 15 kW: (a) 9 kW, (b) 12 kW, (c) 15 kW

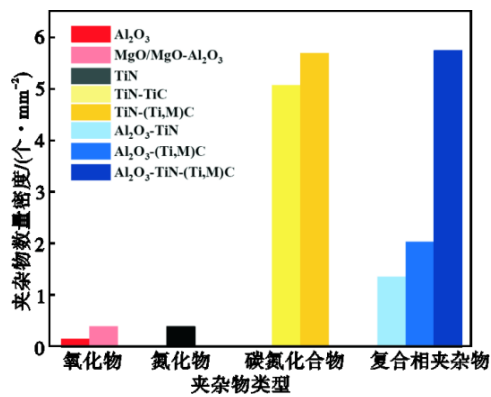


图4 12 kW时FGH4096合金中夹杂物类型和数量密度
Fig. 4 Inclusion types and number densities in FG4096 alloy at 12 kW

则尖锐的TiN夹杂物,其与Al₂O₃间的Bramfit错配度仅有11.7%,两者的界面匹配度较高^[20]。从而Al₂O₃可以促进TiN的异质形核,形成Al₂O₃-TiN复合相夹杂物,而(Ti,M)C会附着在夹杂物的最外层形成Al₂O₃-TiN-(Ti,M)C,如图5(d)所示。(Ti,M)C的成分如图5(e)所示,可以看出,碳化物中金属元素的

主要成分为Ti和Nb。而TiC、NbC和TiN间的晶格常数相近,晶格结构相同^[21],所以(Ti,M)C和TiN间匹配度较高,TiN可以作为夹杂物成核中心,外层附着(Ti,M)C,形成TiN-(Ti,M)C碳氮化合物。

2.2 电子束精炼后夹杂物的尺寸分布

夹杂物尺寸是影响合金疲劳性能的主要因素之一,大尺寸夹杂物萌生的裂纹条数会更多,且裂纹萌生所需的应力越小。对EBS铸锭中的夹杂物尺寸进行统计分析。由图4可知,电子束精炼后的合金铸锭中碳氮化合物和复合相夹杂物的数量密度最大,两者占比达到了95.53%,是导致夹杂物数量变化的主要因素。

利用软件对不同试样中这两种夹杂物的面积进行测量,并通过式(2)的计算方法获得其等效直径并筛选出其最大尺寸:

$$D = \sqrt{\frac{4S}{\pi}} \quad (2)$$

式中,*D*为等效直径,*S*为软件所检测到的夹杂物面积。

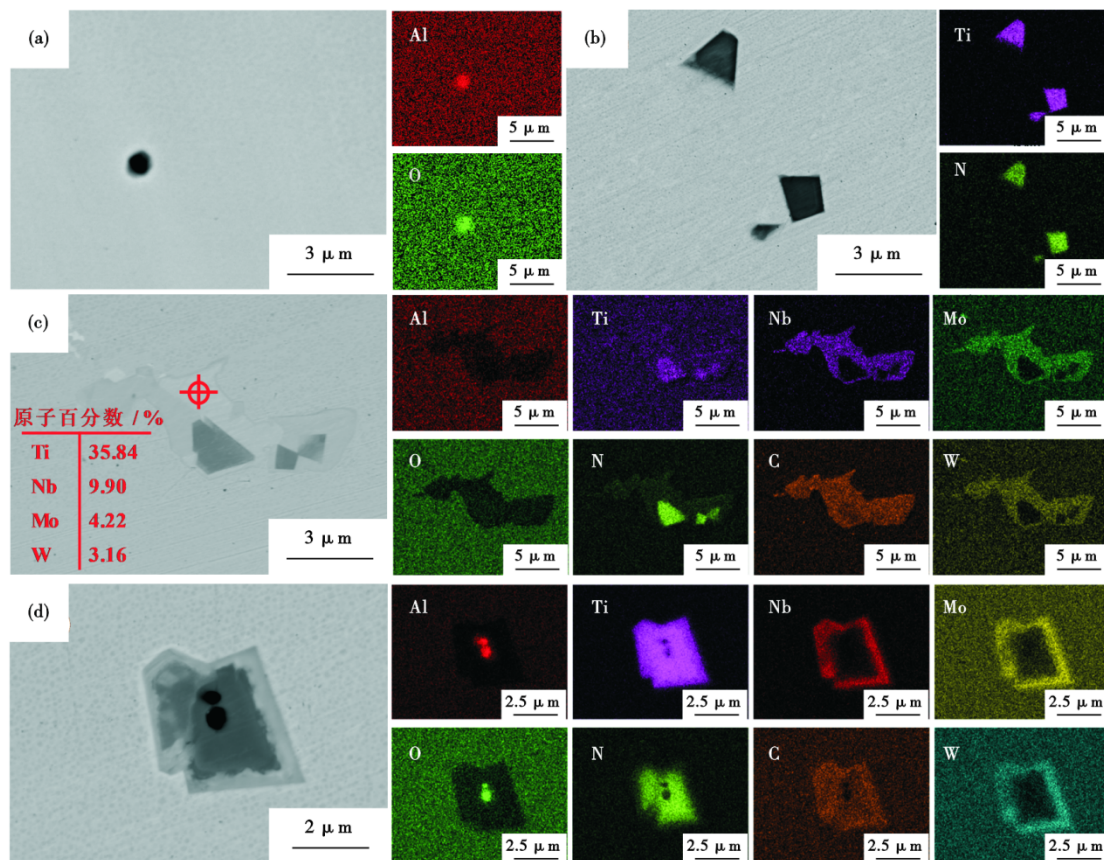


图5 电子束精炼FGH4096中夹杂物形貌及成分:(a)Al₂O₃,(b)TiN,(c)TiN-(Ti,M)C,(d)Al₂O₃-TiN-(Ti,M)C
Fig. 5 Morphology and composition of inclusions in electron beam refined FG4096: (a) Al₂O₃, (b) TiN, (c) TiN-(Ti,M)C, (d) Al₂O₃-TiN-(Ti,M)C

不同精炼功率下样品的等效直径分布和最大尺寸,如图 6 所示,EBS 铸锭中复合相夹杂物的等效直径主要分布在 0.7~3.2 μm,峰值区间集中在 0.7~2.2 μm。而碳氮化合物的尺寸较小,主要分布在 0.7~1.9 μm,峰值区间在 0.7~1.3 μm。夹杂物的尺寸分布也随着精炼功率的改变而变化,精炼功率从 9 kW 增加到 15 kW 时,复合相夹杂物的峰值区间从 0.7~2.2 μm 增加至 1.7~2.2 μm。此外,尺寸在 0.7~2.2 μm 的复合相夹杂物数量随着功率的提升大幅度减少,而 >2.2 μm 的复合相夹杂物数量却有所回升。对于碳氮化合物,在功率增加时,在 0.7~1.6 μm 的夹杂物数量逐渐降低,但 >1.6 μm 的夹杂物数量也在增加。

为更加直观分析精炼功率和夹杂物尺寸的关系,对这两种夹杂物的等效直径取平均值。复合相夹杂物和碳氮化合物的平均等效直径和最大尺寸的变化规律,如图 6(c)和(d)所示。随着精炼功率的增大,两种夹杂物的平均等效直径先降低而后增加。这可能是由于冷却速率和杂质元素 O、N 含量的综合影响:当功率从 9 kW 增加到 12 kW 时,N 元素含量大幅度减少但冷速变化却较小导致夹杂物尺寸降低。当功率从 12 kW 增加到 15 kW 时,O 和 N 含量虽有所降低但熔体冷速的降幅较大,因此,夹杂物生长的时间也会增加,这降低了杂质元素含量去除所带来的影响,夹杂物尺寸逐渐增加。而两夹杂物最大尺寸的变化规律虽与平均等效直径相似,但变化幅度却不相同。这可能是夹杂物之间发生了随机碰撞团聚使得尺寸产生异常变化。Miao 等^[22]认为熔体中两球状夹杂物相互靠近时,会在两者之间形成空腔并产生腔桥力,腔桥力是范德华力的 103 到 104 倍,使得夹杂物发生团聚并在高温下发生烧结形成稳定的结合体。

3 结果分析讨论

为进一步验证精炼参数影响夹杂物尺寸的作用机制,探究夹杂物长大的影响因素,对夹杂物的生长动力学进行计算。夹杂物的形核生长主要分为在液相和固相中的析出生长过程。将微偏析计算与夹杂物形核热力学模型相结合,在熔体凝固过程中,夹杂物形成元素由于偏析在液相前沿富集,当液相中元素的活度积达到平衡活度积时夹杂物形核析出^[23],从而得到夹杂物的形核析出温度,各夹杂物在固液相中析出的平衡活度积见表 3^[6, 24-25]。

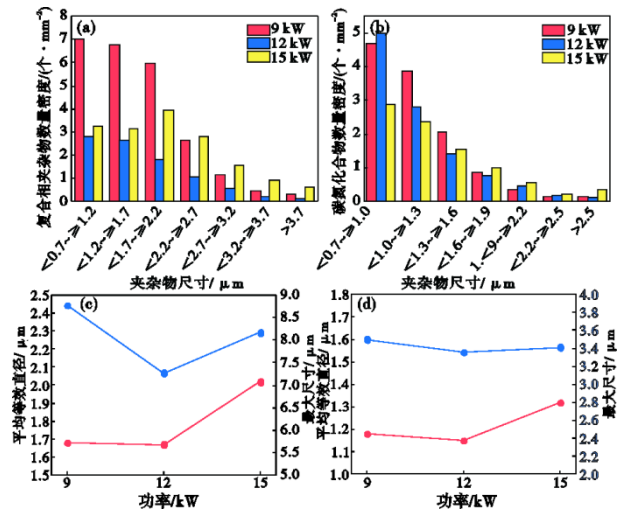


图 6 9、12、15 kW 下夹杂物尺寸分布:(a)复合相夹杂物的尺寸分布;(b)碳氮化合物的尺寸分布;(c)复合相夹杂物的平均等效直径和最大尺寸;(d)碳氮化合物的平均等效直径和最大尺寸

Fig. 6 Size distribution of inclusions with smelting power at 9 kW, 12 kW and 15 kW: (a) size distribution of complex inclusions with smelting power, (b) size distribution of carbon nitrogen compounds with smelting power, (c) the average equivalent diameter and maximum size of complex inclusions with smelting power, (d) the average equivalent diameters and maximum sizes of carbon nitrogen compounds with smelting power

表 3 夹杂物在不同相中形成的平衡活度积

Table 3 The equilibrium activity product formed by inclusions in different phases

反应方程式	相	平衡活度积
$2[Al] + 3[O] = Al_2O_3(s)$	液相	$lg_f K_{Al_2O_3} = 20.57 - \frac{64\,000}{T}$
$[Ti] + [N] = TiN(s)$	液相	$lg_f K_{TiN} = 5.6778 - \frac{15\,229}{T}$
	γ(FCC)	$lg_f K_{TiN} = 4.35 - \frac{14\,890}{T}$
$[Ti] + [C] = TiC(s)$	液相	$lg_f K_{TiC} = 4.6147 - \frac{8\,200}{T}$
	γ(FCC)	$lg_f K_{TiC} = 5.33 - \frac{10\,745}{T}$

非平衡凝固条件下液相前沿的夹杂物形成元素浓度采用 Clyne-Kurz 公式计算^[26]:

$$w_L = [1 - (1 - 2\Omega k)f_s]^{k-1} \cdot w_0 \quad (3)$$

$$f_s = \frac{T_L - T}{T_L - T_s} \quad (4)$$

$$\Omega = \alpha [1 - \exp(-\frac{1}{\alpha})] - \frac{1}{2} \exp(-\frac{1}{2\alpha}) \quad (5)$$

$$\alpha = \frac{D_s \cdot t_f}{L^2} \quad (6)$$

式中, w_L 为液相溶质浓度; k 为平衡分配系数; w_0 为合金中溶质的原始浓度; f_s 为固体分数, 液相温度

(T_L)和固相温度(T_s)由 DSC 测定,分别为 1 645、1 600 K; T 为凝固温度; D_s 为溶质在固相中的扩散系数,见表 4^[27-28]; L 为二次枝晶间距的一半; T_f 为凝固时间。

表 4 各元素的平衡分配系数和在固相中的扩散系数
Table 4 The equilibrium distribution coefficient of each element and the diffusion coefficient in the solid phase

元素	k	$D_s / (\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$
Ti	0.505	$1.5 \times 10^{-5} \exp(-251\,000/RT)$
C	0.34	$1 \times 10^{-5} \exp(-136\,000/RT)$
N	0.28	$2 \times 10^{-5} \exp(-151\,000/RT)$
O	0.022	$5.8 \times 10^{-4} \exp(-169\,000/RT)$

夹杂物在液相中析出时元素的扩散过程为限制环节^[29]。而在夹杂物 A_xB_y 生长过程中,熔体中 B 元素(如 O、N、C)的浓度远低于 A 元素(如 Al、Ti)的浓度。因此,B 的扩散是 A_xB_y 夹杂物生长的限制因素。Li 等^[30]根据菲克第一定律建立了夹杂物长大模型计算夹杂物的生长速率,表达式如下:

$$r = \sqrt{\frac{D_B}{50y} \cdot \frac{M_{A_xB_y}}{M_B} \cdot \frac{\rho_m}{\rho_{A_xB_y}} \cdot ([\%B]_m - [\%B]_e) \cdot t_f} \quad (7)$$

式中, r 为夹杂物半径; D_B 表示元素 B 在液相中的扩散系数; $M_{A_xB_y}$ 为夹杂物的摩尔分子量; M_B 为元素 B 的摩尔分子量; ρ_m 表示基体的密度; $\rho_{A_xB_y}$ 表示夹杂物的密度; $[\%B]_m$ 和 $[\%B]_e$ 分别为凝固时液相前沿和平衡时溶质 B 的浓度; t_f 为夹杂物生长时间,其受冷却速率 Rc 和生长温度区间 ΔT 的影响。

为简化计算,假设凝固过程中夹杂物在枝晶间中心形核生长,而液相区也会因凝固逐渐向枝晶间中心缩小,当夹杂物的尺寸大于等于液相区时,夹杂物的生长环境变为固相,而在液相熔体凝固后,溶质元素会固溶在合金基体中,但随着温度的降低,当反应达到热力学平衡时,夹杂物会继续在固相中析出。随着温度的进一步降低,析出相仍然会继续长大,与在液相中长大不同,此时,其长大的驱动力已变为界面能,属于析出相的 Ostwald 熟化过程。析出相的粗化通常用 Lifshitz-Sloyzov-Wagner 理论来解释,其公式如下^[31]:

$$\bar{d}^3 - \bar{d}_0^3 = kt = \frac{64D\sigma V_l c_0}{9RT} t \quad (8)$$

式中, \bar{d} 和 \bar{d}_0 为夹杂物在时间 t 之后和初始状态下的平均尺寸, m ; D 是控制性元素在固相中的扩散系数, m^2/s ; σ 是夹杂物和基体的表面张力 N/m ; V_l 是夹

杂物的摩尔体积, m^3/mol ; c_0 为控制性元素在基体中的质量浓度; R 为摩尔气体常数, $\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$; t 为时间, s 。计算中所需的数值见表 5^[20, 32]。

表 5 计算所需数值
Table 5 The values required for the calculation

参数	数值
O 在液相中的扩散系数 D	$3.34 \times 10^{-7} \times e^{(-12\,000/RT)}$
Al_2O_3 与基体表面张力 σ	1
Al_2O_3 的摩尔质量 V_l	0.029 1
TiN 与基体的表面张力 σ	2.66
TiN 的摩尔质量 V_l	0.011 8
TiC 与基体的表面张力 σ	2.66
TiC 的摩尔质量 V_l	0.012 2

在公式中不同精炼功率下的合金在固相冷却过程中 σ 、 V_l 、 R 是定值,扩散系数 D 和温度 T 的变化都保持一致。只有控制性元素浓度 c_0 和凝固时间 t 为变量,而两者分别与合金精炼后的 O、N、C 浓度和冷却速率有关。将不同精炼功率后的 O、N、C 含量和冷却速率代入计算复合相夹杂物 Al_2O_3 -TiN-TiC 和碳氮化合物 TiN-TiC 的尺寸,与图 6 进行对比验证,结果如图 7 所示。

不同精炼功率下复合相夹杂物和碳氮化合物的尺寸变化如图 7 所示。可以观察到 Al_2O_3 析出于液相凝固后期,而 TiN 和 TiC 则在固相区析出,且 TiC 析出温度低于 TiN。从图 7(a) 中复合相夹杂物尺寸的变化规律可以发现计算得出的复合相夹杂物在生长过程中 Al_2O_3 由于在液相中形核生长尺寸最大,约 3 μm ,但 TiN 和 TiC 的尺寸较小。这与实际复合相夹杂物各层尺寸分布不一致。如图 8(a) 所示,这可能是由于 Al_2O_3 在凝固后期形成时熔体被枝晶干分隔成各个区域,区域中有限的 O 被消耗形成 Al_2O_3 夹杂后由于枝晶干的阻隔无法进行扩散补充所致。复合相夹杂物的分布如图 8(b) 所示,可以观察到复合相夹杂物主要分布在灰色的枝晶间区域,而在浅色的枝晶干区域没有发现,进一步验证 Al_2O_3 析出于液相凝固后期。而随着功率的增加,凝固后碳氮化合物的尺寸先从 2.22 μm 降至 1.98 μm ,而后增长至 2.35 μm ,这与图 6(d) 中碳氮化合物的等效直径变化规律保持一致。在 9 kW 增加至 12 kW 时,N 的大量去除导致其含量大幅度降低,而冷速降低幅度较小。因此,在碳氮化合物生长阶段中 TiN 生长所需的元素含量减少,形核温度降低以及生长温度区间缩短,最终 TiN 尺寸减小导致碳氮化合物

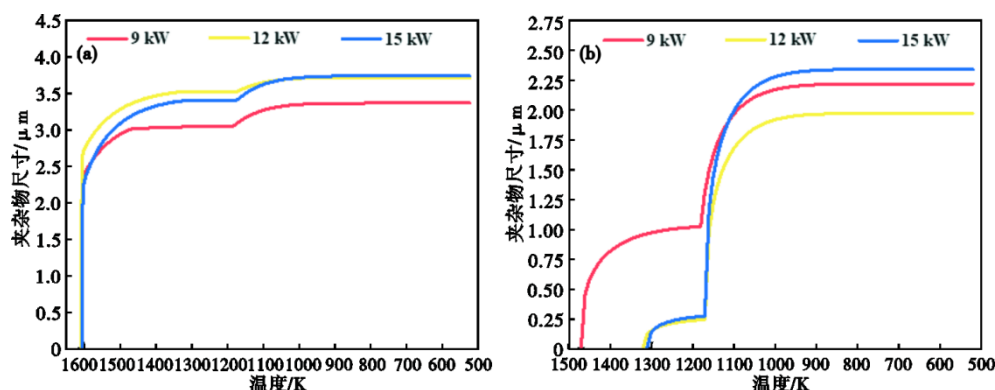


图7 9、12、15 kW下各夹杂物的尺寸变化:(a)复合相夹杂物,(b)碳氮化合物

Fig. 7 Size changes of each inclusions with smelting power at 9 kW, 12 kW and 15 kW: (a) complex inclusions, (b) carbon nitrogen compounds

的尺寸也有所降低。而当功率增至15 kW时,N元素的降低幅度较小,TiN的生长温度区间几乎相同。但此时冷速降幅较大,而由于冷速的降低使得偏析的程度加重,枝晶间区域的面积增加^[33],如图3所示。而夹杂物形成元素作为负偏析元素则在凝固过程中于枝晶间区域富集,枝晶间面积的增加使得夹杂物形成元素富集的面积增大,从而有更多的夹杂物形成元素进行扩散补充,促进夹杂物的形核生长。此外精炼功率的增加使得冷却速率的降低,夹杂物有更长的时间形核生长,TiN的生长速率有所增加。进而TiN尺寸相比于12 kW时略微增加,尤其是在后期TiC的生长过程中,冷速的作用使得TiC的生长速率更大,最终碳氮化合物的尺寸>12 kW时碳氮化合物的尺寸。

4 结论

(1)电子束精炼制备的FGH4096合金发现了一定数量的夹杂物。碳氮化合物和复合相夹杂物的数量密度在夹杂物中占比最大,两者占比达到了95.53%。在碳氮化合物和复合相夹杂物中,TiN-TiC、TiN-(Ti, M)C和 Al_2O_3 -TiN-(Ti, M)C的占比较大。

(2)当功率从9 kW增加到12 kW时,N去除效率较高,从 4.0×10^{-6} 降至 0.3×10^{-6} 。但冷速降幅较小,从1.25 K/s降至1.20 K/s,夹杂物尺寸降低。当功率从12 kW增加到15 kW时, $w[O]$ 和 $w[N]$ 降幅较小,分别降至 2.75×10^{-6} 和 0.25×10^{-6} ,但熔体冷速降至

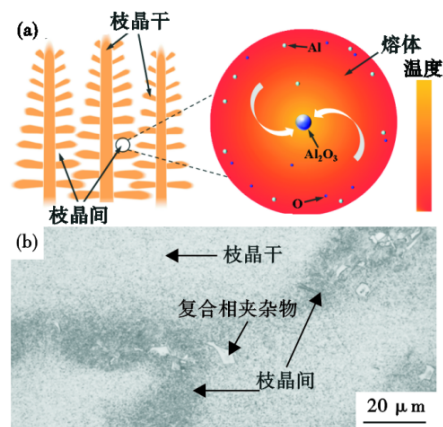


图8 复杂夹杂物生长机制:(a)液相凝固后期 Al_2O_3 生长过程,(b)复合相夹杂物分布图

Fig. 8 Growth mechanism of complex inclusions: (a) the growth process of Al_2O_3 in the late stage during liquid solidification, (b) the complex inclusion distribution diagram

0.69 K/s,降幅较大,夹杂物尺寸增加。而夹杂物最大尺寸的变化规律虽与平均等效直径相似,但变化幅度却不相同。这可能是夹杂物之间发生了随机碰撞团聚使得尺寸产生了异常变化。

(3)经过夹杂物生长动力学计算,功率的增加提升了夹杂物形成元素O、N的去除效率,但也减缓了熔体的冷速。O、N的去除一方面降低了夹杂物生长所需的元素含量,一方面降低夹杂物的形成温度,缩短其生长温度区间,从而夹杂物尺寸减小。而冷速的降低导致夹杂物的生长时间延长,夹杂物尺寸增大。

参考文献

[1] Fecht H, Furrer D. Processing of nickel-base superalloys for turbine engine disc applications [J]. Advanced Engineering Materi-

als, 2000, 2(12): 777-787.

[2] Hu D Y, Wang T, Ma Q H, et al. Effect of inclusions on low cycle

- fatigue lifetime in a powder metallurgy nickel-based superalloy FGH96 [J]. *International Journal of Fatigue*, 2019, 118: 237-248.
- [3] Yang L B, Ren X N, Ge C C, et al. Status and development of powder metallurgy nickel-based disk superalloys [J]. *International Journal of Materials Research*, 2019, 110(10): 901-910.
- [4] Chang L T, Sun W R, Cui Y Y, et al. Preparation of hot-isostatically pressed powder metallurgy superalloy Inconel 718 free of prior particle boundaries [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2017, 682: 341-344.
- [5] 胡连喜, 冯小云. 粉末冶金高温合金研究及发展现状[J]. *粉末冶金工业*, 2018, 28(4): 1-7.
- [6] 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.
- [7] Zhou H J, You X G, Bi Z N, et al. Quantitative analysis and formation mechanisms of non-metallic inclusions in GH4068 alloy prepared by vacuum induction melting [J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2023, 22: 2212-2221.
- [8] Yang S L, Yang S F, Liu W, et al. Microstructure, segregation and precipitate evolution in directionally solidified GH4742 superalloy [J]. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 2023, 30(5): 939-948.
- [9] Hu D Y, Zhao M D, Pan J C, et al. An LCF lifetime model for PM superalloy considering equivalent ellipsoidal inclusion [J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2022, 21: 1705-1713.
- [10] 杨浩, 王方军, 李采, 等. 镍基高温合金的熔炼工艺研究进展[J]. *特殊钢*, 2023, 44(3): 1-9.
- [11] Li Y, Tan Y, Wang D G, et al. Effect of electron beam melt superheating treatment on DZ125 alloy [J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2023, 24: 6088-6106.
- [12] You X G, Tan Y, You Q F, et al. Preparation of Inconel 740 superalloy by electron beam smelting [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, 676: 202-208.
- [13] Niu S Q, You Q F, You X G, et al. Mechanism of impurities reduction and evaporation of alloying elements for a multi-elements Ni-based superalloy during electron beam remelting [J]. *Vacuum*, 2018, 156: 345-350.
- [14] Cui H, Tan Y, Bai R, et al. Microsegregation of a new Ni-Co-based superalloy prepared by electron beam smelting layered solidification technology and its homogenization behavior [J]. *Materials Characterization*, 2022, 184: 111668.
- [15] You Q F, Yuan H, Zhao L H, et al. Removal of inclusions from nickel-based superalloy by induced directional solidification during electron beam smelting [J]. *Vacuum*, 2018, 156: 39-47.
- [16] You X G, Dong G Y, Zhou H J, et al. Removal of oxygen, nitrogen, and inclusions in powder superalloy scraps by electron beam smelting and induced solidification and the purification mechanisms [J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 304: 122290.
- [17] Dong G Y, You X G, Dong L Y, et al. The inclusion removal behavior during electron beam smelting of DD98M alloy [J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2022, 20: 4297-4305.
- [18] 徐朝晖, 许雅南, 游小刚, 等. 电子束精炼 GH4068 高温合金的除杂工艺及机制研究 [J]. *精密成形工程*, 2023, 15(11): 179-186.
- [19] Yang F, Cao J S, Shi L, et al. Influence of microsegregation on the TiN inclusions formation behavior in a K418 superalloy during the continuous unidirectional solidification process [J]. *ISIJ International*, 2023, 63(3): 436-447.
- [20] 王岩, 曾莉, 苗华军, 等. 700 °C 超超临界锅炉材料 GH4700 镍基合金 Al_2O_3+TiN 复合析出行为研究 [J]. *材料科学与工艺*, 2013, 21(3): 122-128.
- [21] Shi X, Duan S C, Yang W S, et al. Effects of remelting current on structure, composition, microsegregation, and inclusions in inconel 718 electroslag remelting ingots [J]. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2019, 50(6): 3072-3087.
- [22] Miao Z Q, Long H, Cheng G G, et al. Agglomeration and clustering of $CaO-Al_2O_3-MgO$ leading to super large-size line-shape inclusions in high carbon chromium bearing steel [J]. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2022, 53(1): 512-525.
- [23] 罗小雨, 郭靖, 郭汉杰, 等. IN718 镍基高温合金熔体脱氮和 TiN 析出热力学研究 [J]. *特殊钢*, 2024, 45(1): 33-41.
- [24] Wang L, Xue Z L, Zhu H Y, et al. Thermodynamic analysis of precipitation behavior of Ti-bearing inclusions in SWRH 92A tire cord steel [J]. *Results in Physics*, 2019, 14: 102428.
- [25] Kong L Z, Deng Z Y, Zhu M Y. Formation and evolution of non-metallic inclusions in medium Mn steel during secondary refining process [J]. *ISIJ International*, 2017, 57(9): 1537-1545.
- [26] Clyne T W, Kurz W. Solute redistribution during solidification with rapid solid state diffusion [J]. *Metallurgical Transactions A*, 1981, 12(6): 965-971.
- [27] Lei J L, Xue Z L, Jiang Y D, et al. Study on TiN precipitation during solidification for hypereutectoid tire cord steel [J]. *Metallurgia International*, 2012, 17(9): 10-15.
- [28] Maugis P, Gouné M. Kinetics of vanadium carbonitride precipitation in steel: A computer model [J]. *Acta Materialia*, 2005, 53(12): 3359-3367.
- [29] Ham F. Theory of diffusion-limited precipitation [J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1958, 6(4): 335-351.
- [30] Li B, Shi X, Guo H J, et al. Study on precipitation and growth of TiN in GCr15 bearing steel during solidification [J]. *Materials*, 2019, 12(9): 1463.
- [31] Shu Q F, Visuri V V, Alatarvas T, et al. Model for inclusion precipitation kinetics during solidification of steel applications in MnS and TiN inclusions [J]. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2020, 51(6): 2905-2916.
- [32] Haynes W M. *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (97th ed.) [M], 2016.
- [33] Liang C., Song G., Liang L., et al. Effect of Solidification Cooling Rates and Subsequent Homogenization Treatment on Mn-Cr-Mo Element Segregation in Oil Casing Steels [J]. *Metals and Materials International*, 2024.