



## 镍基高温合金 K4169 中夹杂物的特征及形成机理

唐中杰<sup>1</sup>, 郭铁明<sup>1,2</sup>, 寇生中<sup>1,2</sup>, 付迎<sup>1</sup>, 金硕<sup>1</sup>

(1. 兰州理工大学 材料科学与工程学院, 兰州 730050;

2. 兰州理工大学 省部共建有色金属先进加工与再利用国家重点实验室, 兰州 730050)

**摘 要:** 采用真空感应熔炼法冶炼出镍基合金 K4169, 通过电解萃取结合原位 SEM 分析法研究夹杂物的物相组成、尺寸形貌及成分, 并分析夹杂物的分布、来源及形成机理。结果表明: K4169 合金中的单相夹杂物主要为氧化物、碳化物和氮化物(以 TiN、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、SiC 等为主), 复合夹杂物主要有硅铝酸盐(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO)、钛的碳、氮、氧化物(TiC-TiN、TiC-TiO<sub>2</sub>-TiN)及金属复合氧化物夹杂物(Mo-Ni-Fe-O、Ni-Nb-O)。TiN 多分布在 Laves 相周围; SiC 多分布在棒材边缘; 其余各类氧化物多见于棒材心部缩孔内部及周围。硅铝酸盐复合夹杂物由硅铝氧化物的单相夹杂碰撞形成; 金属复合氧化物夹杂于凝固后期的偏析液中氧化析出; 碳氮化物复合夹杂物的形成机理有两类: 一类为自发形核(TiC-TiN、TiC-TiO<sub>2</sub>-TiN), 另一类为以 MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为核心异质形核(TiN)。

**关键词:** 真空感应熔炼; 镍基高温合金; 夹杂物; 形成机理

中图分类号: TG132.32

文献标志码: A

## Feature and formation mechanism of inclusions in K4169 Ni-based superalloy

TANG Zhong-jie<sup>1</sup>, GUO Tie-ming<sup>1,2</sup>, KOU Sheng-zhong<sup>1,2</sup>, FU Ying<sup>1</sup>, JIN Shuo<sup>1</sup>

(1. College of Materials Science and Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China;

2. State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Nonferrous Metals, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

**Abstract:** A method of electrolytic extraction combined with in-situ SEM analysis was utilized to characterize the inclusions in K4169 Ni-based superalloy prepared by vacuum induction melting (VIM). The phases, compositions, morphologies, distribution and formation mechanism of the inclusions were analyzed by SEM in situ analysis. The results indicate that the inclusions of single phase in K4169 include mainly oxide, nitride and carbide(TiN, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> and SiC). The inclusions of composite phases include mainly Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO, TiC-TiN, TiC-TiO<sub>2</sub>-TiN, Mo-Ni-Fe-O and Nb-Ni-O. TiN inclusions mainly distribute near the Laves phase. SiC inclusions distribute in the edge of the cast ingots. Most oxide inclusions distribute in the shrinkage cavities which locate at the center of the cast ingots. The inclusions of Si and Al oxides become a new aluminosilicate complex composition inclusion by chemical reaction or mechanical combination in K4169 by the VIM. The composite metal oxide inclusions are precipitated from liquid segregation oxidized during the solidification process. There are two types of nitride inclusions. The one is the TiC-TiN and TiC-TiO<sub>2</sub>-TiN inclusion which grow by means of spontaneous nucleation. The other one is MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> which provide a heterogeneous nucleus for the growth of TiN. The composite metal oxide inclusions precipitated from liquid segregation are oxidized during the solidification process.

**Key words:** vacuum induction melting; Ni-based superalloy; inclusions; formation mechanism

镍基高温合金 K4169 在 650 ℃ 以下具有优异的力学性能和耐腐蚀性能,主要用于制造在 650 ℃ 以下工作的压气机盘、航空航天用涡轮盘和叶片等结构铸件<sup>[1-4]</sup>。随着航空航天事业的发展,K4169 的应用越来越广,对材料性能的要求也越来越严格。但是 K4169 合金在冶炼的过程中会引入各种夹杂物,夹杂物的存在会影响材料的各项力学性能。如较大尺寸的铝、钛的氧化物夹杂物会造成合金在轧制和拉伸的过程中容易断裂<sup>[5]</sup>。K4169 通常采用真空感应熔炼法制备,变形合金 GH4169 通常采用真空感应熔炼+电渣重熔(或真空自耗重熔)的双联冶炼工艺,或者根据材料的实际用途采用真空感应冶炼+电渣重熔+真空自耗的三联工艺。真空感应熔炼作为 K4169 铸件的冶炼方法以及镍基变形合金 GH4169 的第一道冶炼工序,所冶炼合金的夹杂物种类、分布及形成机理对 K4169 铸件的净化及 GH4169 后续工序具有指导意义,使后续工艺可以有针对性地进行净化,提高合金的纯净度。而目前针对真空感应熔炼夹杂物的研究鲜有报道,多数研究集中在 GH4169 最终工艺后的夹杂物分析。

本文作者以真空感应熔炼的 K4169 合金棒材为研究对象,通过对合金表面原位分析与电解萃取夹杂物相结合的实验方法,采用 SEM、EDS 以及 XRD 等分析方法,对 K4169 中夹杂物的分布位置、大小、形貌、物相、来源及形成机理等进行了充分全面的分析。为探究夹杂物的形成机理及提高合金熔炼纯度提供理论依据。

## 1 实验

### 1.1 实验材料及冶炼

实验用原材料(质量分数)为电解镍(99.96%)、高纯铬(99.2%)、高纯钼(99.99%)、电解铝(99.99%)、Nb-Ni (镍的质量分数为 67%)合金,按普通 K4169 的化学成分配料后,在 50 kg 的 ZG-50 型真空感应炉中熔炼,冶炼过程中不采用气体保护,全程抽气,真空度保持在 15 Pa 左右,熔炼温度为 1450 ℃,浇注温度为 1400 ℃。浇注得到  $d$  31.5 mm 的 K4169 合金棒材,冶炼合金的化学成分如表 1 所列,氧、氮含量采用 ONH836 型氧氮氢分析仪测量。

### 1.2 夹杂物的萃取及表征

根据 K4169 的成分,采用复合含氧酸电解液(2%NaCl+1%FeSO<sub>4</sub>+1%NiSO<sub>4</sub>+2% Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>(质量分数))电解。先通过电化学分析仪测试 K4169 在上述电

解液中的阳极极化曲线(见图 1)。从图 1 的曲线可以看出,当电位大于 1.5 V 时,电流稳定增长。根据曲线选择合金处于稳定腐蚀区的电位作为电解电压,采用恒电位法用直流电源电解萃取夹杂物。

表 1 K4169 镍基高温合金的化学成分  
Table 1 Chemical composition of K4169 Ni-base superalloy (mass fraction, %)

| Ni    | Cr    | Fe    | Nb       | Mo       |
|-------|-------|-------|----------|----------|
| 52.97 | 19.57 | 18.29 | 4.98     | 2.62     |
| Ti    | Al    | Mn    | O        | N        |
| 1.09  | 0.62  | 0.39  | 0.005506 | 0.009409 |

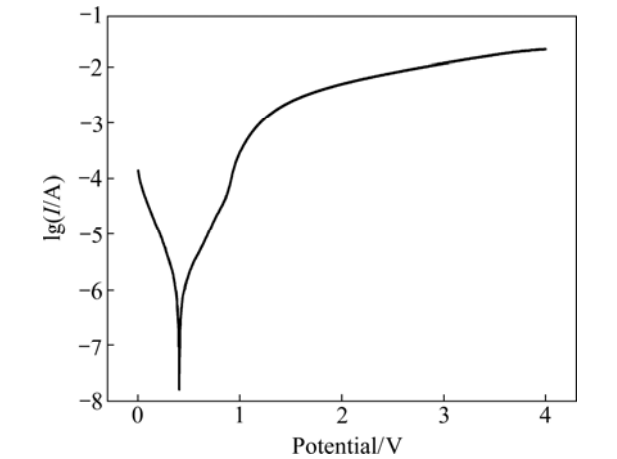


图 1 K4169 镍基高温合金在复合含氧酸电解液中的阳极极化曲线

Fig. 1 Anode polarization curve of K4169 superalloy in electrolytic solution

将真空冶炼后的 K4169 棒材沿切向切取薄圆片电解试样,尺寸为  $d$  31.5 mm $\times$ 2 mm。试样经磨光清洗后待用。电解时试样作为阳极,不锈钢片作为阴极,电解装置如图 2 所示。电解电位为 3.5 V,电流密度为

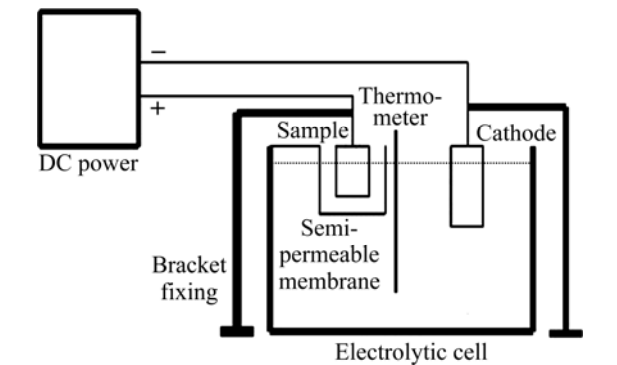


图 2 电解装置示意图  
Fig. 2 Schematic diagram of electrolytic device

120 mA/cm<sup>2</sup>, 电解时间为 20 h, 电解期间要保持温度和 pH 值的稳定, 还要尽量高效的电解速率。对电解出的粉体采用的流程处理图如图 3 所示。

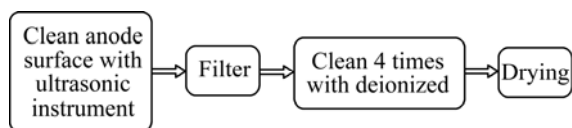


图 3 电解粉末的处理流程图

Fig. 3 Flow chart of electrolytic powders

先用超声波清洗附着在试样表面的电解残留物, 然后过滤, 滤去残留的电解液及电解产物。采用去离子水清洗 4 遍除净残留的电解液, 清洗后的粉体置于干燥箱干燥后, 最后得到夹杂物。用 D8ADVANCE 型 X 射线衍射仪(XRD)测定夹杂物的物相组成, 分析夹杂物的种类; 用配有能谱仪 (EDS)的 JSM-5600LV 型低真空扫描电镜(SEM)表征夹杂物的大小、形貌、成分。

### 1.3 夹杂物的原位分析

将 K4169 棒状试样沿对角线方向切取四分之一扇形试样, 如图 4 所示。经磨制、抛光、腐蚀后(腐蚀剂为王水), 采用如上所述配有 EDS 的扫描电镜原位分析试样中边缘到中心区域夹杂物的分布、大小、形貌及成分, 结合萃取法综合分析夹杂物的组成、尺寸及形貌特点, 进一步分析夹杂物的来源以及形成机理。

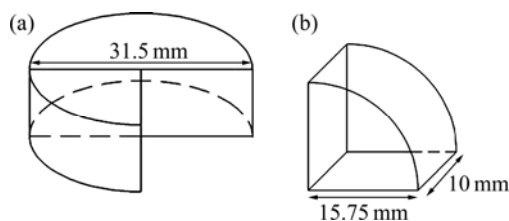


图 4 试样位置及形状的示意图

Fig. 4 Schematic diagram of sample position (a) and shape (b)

## 2 结果与分析

### 2.1 萃取夹杂物的物相组成

图 5 所示为萃取夹杂物的 XRD 谱。由图 5 可知, 萃取物中数量最多的为 Laves 相( $\text{Ti}_{20.4}\text{Mo}_{8.9}\text{Fe}_{50}\text{Cr}_5\text{Si}_{5.7}$ ), Laves 相是铸态 K4169 合金中的长存相, 通常为鱼骨状或枝晶状, 是一种脆性相, 在后续加工中必须消除。除此之外, 萃取出的夹杂物主要有  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{TiN}$ 、 $\text{SiC}$  等。由于萃取物数量较少, 一

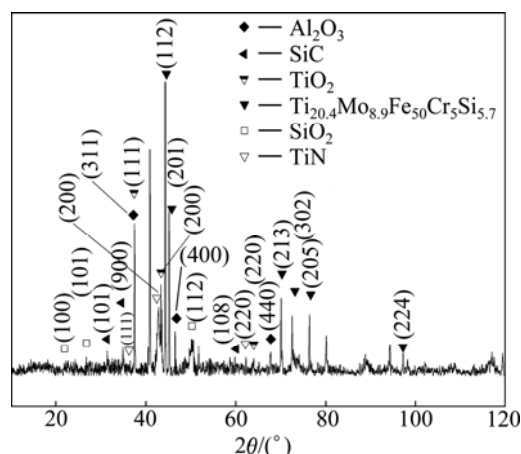


图 5 K4169 萃取夹杂物的 XRD 谱

Fig. 5 XRD patterns of inclusions extracted from K4169 superalloy

些量少的夹杂物在 XRD 谱中峰位太低, 从而无法表征。

### 2.2 夹杂物的特征及形成机理分析

通过电解萃取夹杂物结合原位观察, 可以发现 K4169 中的夹杂物尺寸大小不一, 形貌上主要为带尖棱的块状, 球状以及边角圆润的不规则形状。通过能谱结合 XRD 分析, 将 K4169 合金中检测到的非金属夹杂物按照成分分为 3 类: 硅、铝氧化物为主的复合夹杂物; 以氮碳化物为主的夹杂物; 以镍、铁、钨为主的金属复合氧化物夹杂物。下面分析各类夹杂物的成分、尺寸、形貌等特征以及形成机理。

#### 2.2.1 以硅、铝氧化物为主的夹杂物

图 6 所示为电解提取的硅铝氧化物夹杂物的形貌及能谱图。由图 6(a)和(c)可看出, 其主要元素为 Si、O, 还有少量的 Na、Ca、Al, 结合前面 XRD 分析结果可以确定此夹杂物为以  $\text{SiO}_2$  为主, 含少量钙、钠、铝元素的硅酸盐夹杂物。这种夹杂物棱边长约 100  $\mu\text{m}$ , 高约 150~200  $\mu\text{m}$ , 是萃取出的尺寸最大的一类夹杂物。夹杂物的尺寸是影响材料性能的关键, 尺寸越小, 疲劳裂纹越不易萌生<sup>[6]</sup>。 $\text{SiO}_2$  夹杂物由于尺寸特大且硬度很高, 呈脆性, 可变形性差, 在合金中严重影响合金的疲劳性能以及抗冲击性能。

由图 6(b)和(d)可看出, 萃取出的块状夹杂物, 带有尖锐的角度, 长轴尺寸约 10  $\mu\text{m}$ 。能谱分析结果其元素为 Si、Al、O, 结合 XRD 分析可以确定为  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  复合夹杂物。

图 7 所示为试样中硅铝氧化物夹杂物的 SEM 像和 EDS 谱。通过此图可进一步分析此类夹杂物的分布

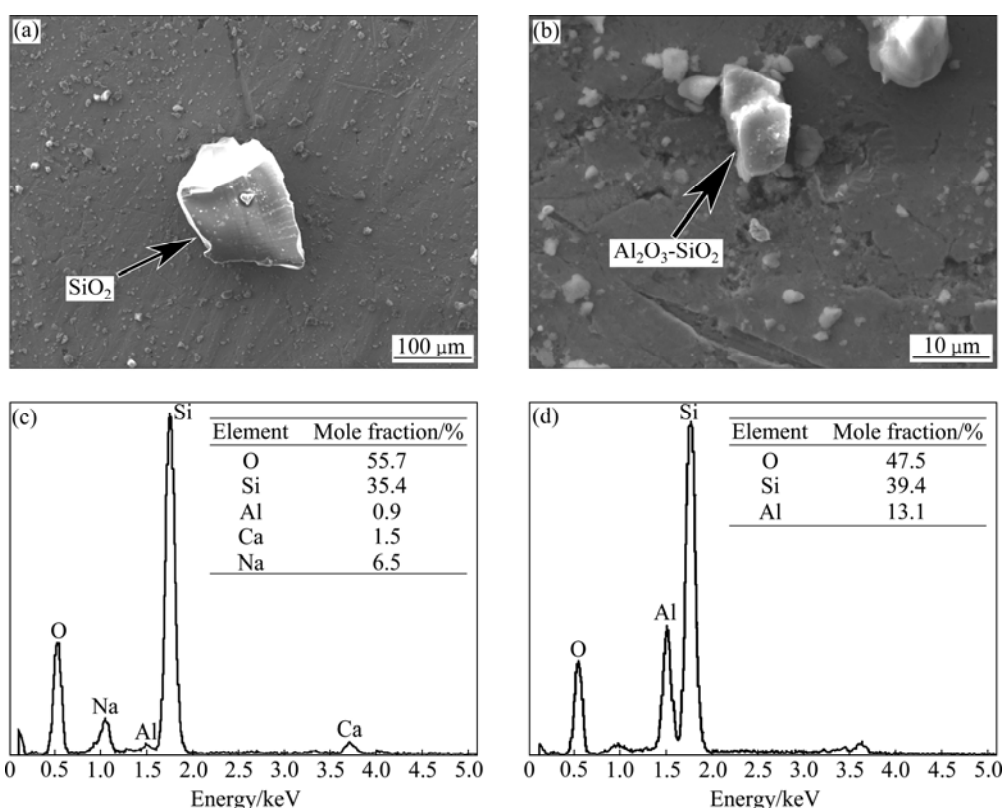


图6 电解提取的硅铝氧化物夹杂物形貌及能谱

Fig. 6 Morphologies ((a), (b)) and EDS spectra ((c), (d)) of Si and Al oxide inclusions prepared by electrolytic extraction method: (a), (c)  $\text{SiO}_2$ ; (b), (d)  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

和形成机理。图 7(a)中的夹杂物分布在棒材心部的缩孔内,由 EDS 分析表明:O、Si 摩尔分数比接近 2:1,同时含有少量的 Fe、Al 元素。结合 XRD 分析说明:该夹杂物为以  $\text{SiO}_2$  为主,含少量  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、FeO 的复合夹杂物。 $\text{SiO}_2$  夹杂物尺寸较大,多为炉渣、炉衬和浇注系统耐火材料在高温金属液体的冲刷下脱落带,因  $\text{SiO}_2$  密度较小( $2.2 \text{ g/cm}^3$ )漂浮在液体表面,浇注时上浮在金属液上方,最后凝固在缩孔内。

图 7(c)中的夹杂物由 EDS 谱及 XRD 谱确定为  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,分布在试样心部的缩孔边缘或内部。K4169 合金精炼期间,金属液中存在少量未除净的氧。加入 Al 进行合金化时,由于铝与氧的亲合力极强,发生反应如式(1)所示:



$\text{Al}_2\text{O}_3$  形核聚集长大,生成氧化铝夹杂物。由于氧化铝密度( $3.99 \text{ g/cm}^3$ )也较小,漂浮在金属液上方区域,最终分布在最后凝固的棒材心部缩孔区域。

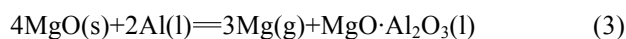
合金在熔炼的过程中,由于金属液的环流、对流以及夹杂物自身的密度的不同,加上电磁搅拌,会导致各类夹杂物间发生碰撞、结合,产生化学反应或者

机械粘连在一起,生成各种成分不均且形状不规则的复杂夹杂物。图 7(e)中的夹杂物分布在试样中心缩孔周围,由能谱确定主要元素为 Si、O、Al。结合 XRD 分析为  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 。此夹杂物和图 6(b)中的夹杂物为同一类,为存在于金属液内的  $\text{SiO}_2$  与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  碰撞结合发生化学反应如式(2)所示:



金属液凝固的过程中,这些不断碰撞生长的夹杂物由于密度较小的原因,漂浮在金属液上方,因此,大多都分布在最后凝固的棒材心部缩孔区域。

另外,真空感应熔炼通常以镁砂( $\text{MgO}$ )耐火材料作为坩埚。在高温真空的条件下,氧化镁会被其他活泼的金属元素所还原<sup>[7]</sup>。Al 对  $\text{MgO}$  坩埚可以直接造成侵蚀,生成尖晶石  $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ,反应如式(3)所示:



该反应的吉普斯自由能变化  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 465.6 - 0.287 T \text{ (kJ/mol)}$ <sup>[8]</sup>,计算得知,当温度大于 1349.2 时, $\Delta G$  小于 0,而合金的熔炼温度为 1450,因此,此反应可自发进行。 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  硬度高(2100~2400

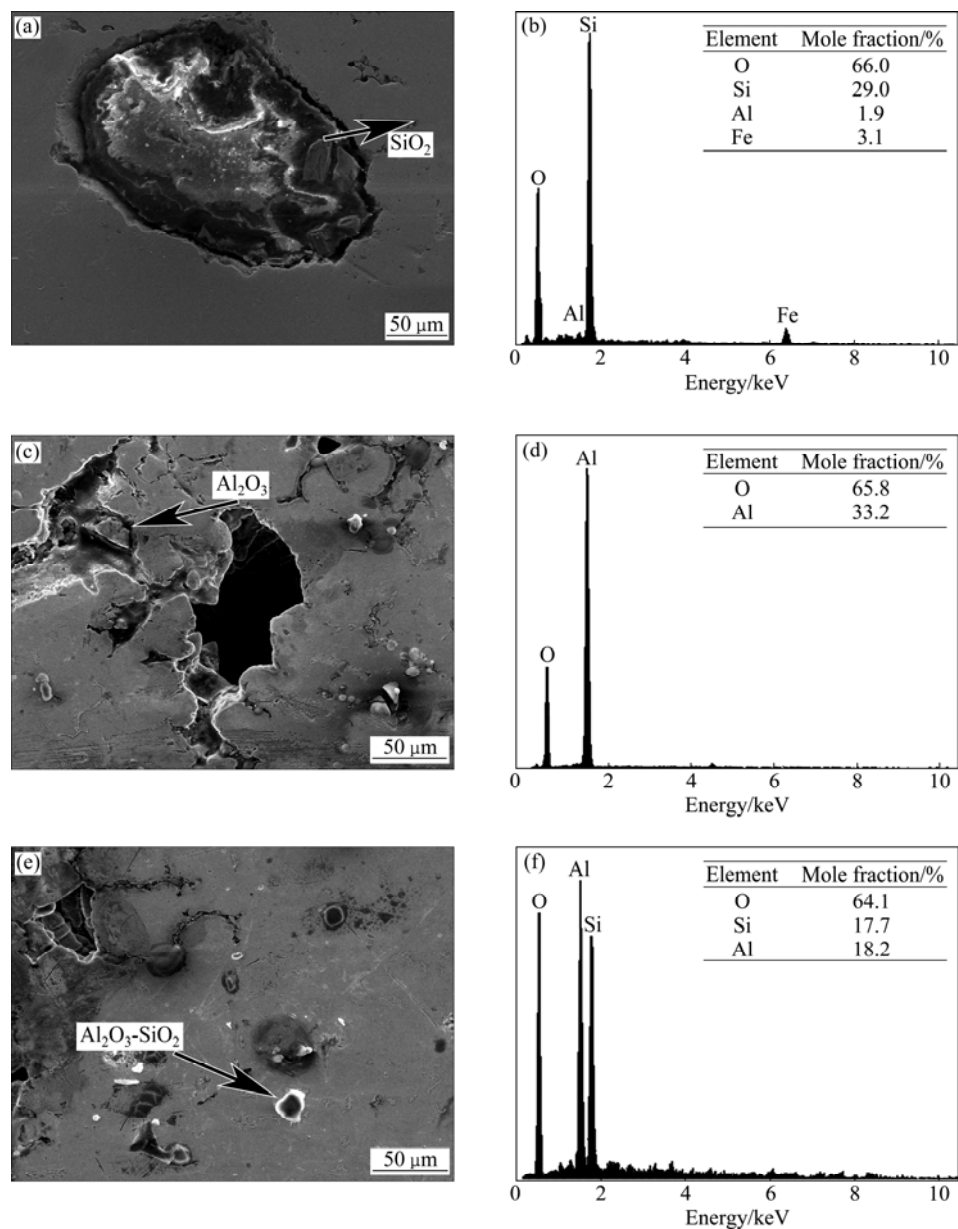


图 7 原位分析硅铝氧化物夹杂物的形貌及能谱

**Fig. 7** Morphologies ((a), (c), (e)) and EDS spectra ((b), (d), (f)) of Si and Al oxide inclusions by in situ analysis: (a), (b) SiO<sub>2</sub>; (c), (d) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; (e), (f) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>

HV),熔点高(2135℃),化学稳定性好,通常在 K4169 中析出作为其他夹杂物的异质形核中心,降低其他夹杂物的形核功,促进其他夹杂物的析出。但有时独立存在,当夹杂物 MgO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 独立存在时,往往具有圆润的外形,在 SEM 像下呈白色小颗粒(见图 8)。

铝元素作为  $\gamma'$  沉淀强化相的元素,生成的氧化铝夹杂物,使合金中  $\gamma'$  相的含量降低,直接降低合金的强度。另一方面,有研究表明<sup>[9]</sup>:合金中析出的  $\gamma'$  相会成为核心被  $\gamma''$  相包覆,形成一种在高温下具有较高热稳定性的颗粒状  $\gamma'/\gamma''$  复合组织。 $\gamma'$  相的含量降低,削弱强化相  $\gamma''$  组织的长期稳定性,使其容易向  $\delta$  相转

变,减弱 K4169 的力学性能。

此外,硅铝氧化物夹杂物为脆性夹杂物,形貌上多为带尖棱的块状,对材料的塑性和抗疲劳性能也大为不利。

2.2.2 以氮碳化物为主的夹杂物

K4169 合金中以氮、碳化物为主的夹杂物有两类:一类以碳化硅为主,另一类以氮碳化钛为主。下面分别分析其形貌及形成机理。

1) 碳化硅夹杂物

图 9(a)中的长块状夹杂物,能谱分析可知(见图 9(b)):所含元素为 Si、C,且 Si、C 摩尔分数比接近

1:1，结合 XRD 分析为 SiC 夹杂物，此夹杂物长边尺寸约为 20 μm，短边尺寸约为 10 μm。由于 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiC 夹杂物很硬，可变形性极差，且形状上有着尖锐的角度，对合金的疲劳性能危害较大。

图 9(c)所示为 SiC 夹杂物的 SEM 原位像。该夹杂物位于棒材的边缘，距离表层只有 20 μm，由能谱及 XRD 分析确定为 SiC。SiC 这种夹杂物通常不与其

他元素结合，单独存在。因此，此夹杂物更可能来源于金属液最后浇注时，型壳内脱模用的石墨对铸锭的污染，与分布在棒材边缘的杂质硅发生反应如式(4)所示：



再者，碳以脱氧剂的形式加入冶炼炉内，脱掉合金中的氧，形成 CO。CO 在坩埚壁上或熔体中生成小

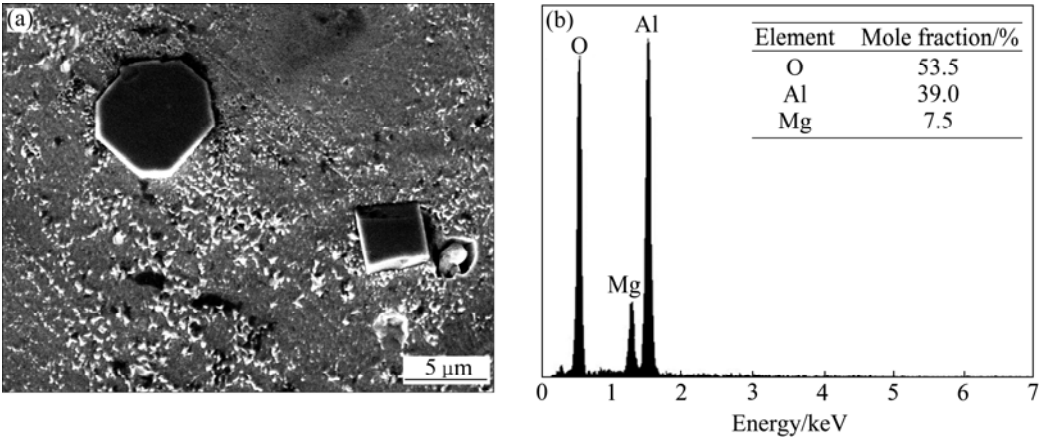


图 8 尖晶石 MgO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 夹杂物的形貌及能谱  
Fig. 8 Morphology (a) and EDS spectrum (b) of spinel inclusion MgO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

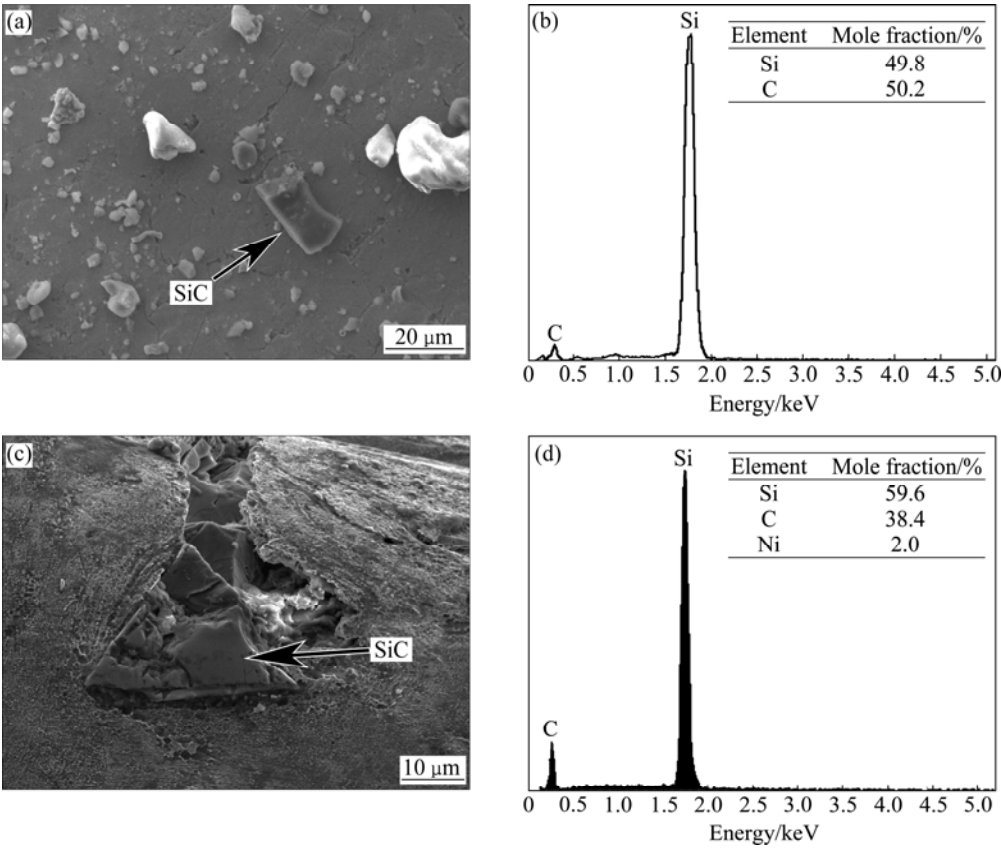
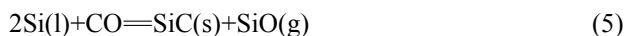


图 9 碳化硅夹杂物的形貌及能谱  
Fig. 9 Morphologies ((a), (c)) and EDS spectra ((b), (d)) of SiC inclusion: (a), (b) SiC inclusion with electrolytic extraction method; (c), (d) In situ SEM analysis of SiC inclusion

气泡, 小气泡聚集长大逸出, 造成金属液的沸腾, 这一时期为沸腾期<sup>[10]</sup>。金属液内的氧浓度不断下降, 生成的 CO 越来越少。当金属液内的 CO 小气泡过小不能释放出时, 部分附着在型壁, 也会与 Si 杂质发生反应(5), 生成的 SiC 夹杂物分布在棒材边缘。



随着硅含量的增加, K4169 的室温和瞬时拉伸强度及塑性都明显降低, 合金的持久寿命也明显下降<sup>[11]</sup>。所以材料在冶炼时, 应尽量避免带入 Si 元素。Si 杂质主要来源于冶炼原材料的不纯和真空感应炉中耐火材料的污染, 要减少硅的夹杂物必须从提高原料的纯度和改进炉内耐火材料的处理着手。

## 2) 以氮碳化钛为主的夹杂物

图 10 所示为碳氮化物夹杂物的形貌及能谱。图 10(a)中夹杂物能谱分析结果为 Ti、C、O、N 以及少量的 Nb。由 XRD 分析以及钛与氮、碳、铌的亲合力可以确定, 此夹杂物以 TiC、TiO<sub>2</sub>、TiN 为主, 含有少量 NbN。将其命名为 TiC-TiO<sub>2</sub>-TiN 夹杂物。从形貌上看, 此类夹杂物呈形状规则的多面体块。实验发现, 真空熔炼的 K4169 合金中碳氮化物较为常见, 主要为 TiN-TiC。其分布如图 10(c)所示, 一般聚集成簇, 宏观分布无规律, 微观上分布在晶枝间析出相的周围。这种夹杂物尺寸不一, 一般不大于 10 μm。

TiN 夹杂物按照形成机理分为两类: 一类为异质形核生成; 另一类为自发形核生成。

由形核热力学可知, 异质形核需要的形核功明显低于自发形核的形核功。夹杂物的聚集长大往往依赖外来的小颗粒夹杂物作为形核核心。在真空熔炼过程中, 熔体中的 C 以及 Al 等活泼金属会对耐火坩埚侵蚀, 加上金属液对坩埚壁的冲刷, 造成坩埚中 MgO 被带入金属液中, 夹杂物会以 MgO 或者 MgO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 尖晶石作为形核核心, 在上面聚集长大。图 10(c)中心处黑色区域由能谱确定为 O、Al、Mg 元素, 而外部白色区域为 Ti、N 元素(见图 10(f)和(g))。Ti 与 N 亲和力非常强, 发生反应生成 TiN。

TiN 通常以 MgO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为异质核心聚集长大形成, 在 SEM 像中可以清楚地看到 MgO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 TiN 这两个区域(见图 10(e))。

另一类 TiN 是在熔炼前期形成的, 此时坩埚还没有被侵蚀, 并未存在尖晶石 MgO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiN 自发形核生成。金属碳化物在高温合金中较为常见, 在真空冶炼的 K4169 中, 碳主要以脱氧剂的形式加入, 引入的碳元素会与金属元素结合生成碳化物。有研究表明<sup>[12]</sup>, 钛的碳化物和氧化物会发生结合, 固溶在一起,

形成 Ti(C, O)。自发形核生成 TiN 往往会与后期的钛的碳化物和氧化物结合(见图 10(a))。Ti 与 C、N、O 亲和力很强, 易发生反应如式(6)、(7)和(8)所示:



在 1450 °C 下, TiN 的标准吉布斯自由生成能低于 TiC、TiO<sub>2</sub> 的标准吉布斯自由能, 所以 TiN 比 TiC、TiO<sub>2</sub> 更易在金属液中形核, 而细小的 TiN 作为形核核心, 使得 TiC、TiO<sub>2</sub> 析出需要的过冷度较小, 开始在上面析出聚集长大, 形成 TiC-TiO<sub>2</sub>-TiN 夹杂物(见图 10(a))或 TiC-TiN 夹杂物(见图 10(c))。这类夹杂物与异质形核形成的 TiN 夹杂物不同, TiN、TiC、TiO<sub>2</sub> 都为面心立方结构, 且晶格系数相差较小, 在长大的过程中三者很容易固溶到一起, 所以在扫描电镜下看不到明显形核核心区域。

对于氮化物这类夹杂物, 已经做了大量研究, 虽然尺寸不大, 但是硬而脆, 带有尖锐的棱角。合金在长期使用的过程中不易于基体协调, 易导致应力集中, 发生开裂, 成为疲劳裂纹源, 造成疲劳破坏<sup>[13-14]</sup>。有研究表明<sup>[15]</sup>: 此类夹杂物分布在合金表面附近时, 碳氮化物与基体的交互作用导致疲劳裂纹在试样表面附近的夹杂物处开始萌生。同时, 消耗部分金属钛, 减少 γ' 相的含量, 减弱组织的稳定性, 从而也降低合金的强度和抗疲劳性能。但也有研究表明: 适量细小弥散分布的 TiN 对 K4169 合金起到细化晶粒的作用<sup>[16]</sup>。因此, TiN 对材料性能的优劣比较, 关键在于其形貌尺寸和分布情况。

综上所述, K4169 中的 TiN 分为自发形核及以 MgO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为核心异质形核两类。MgO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 作为 TiN 的形核剂, 要减少 TiN 夹杂物, 必须减少 MgO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。有研究发现<sup>[17-18]</sup>: 通过钙化处理, 在合金熔炼过程中使 MgO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 变成低熔点的 CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 不能过早的析出成为氮化物的形核质点, 从而防止过多的 TiN 夹杂物析出聚集。另外, 在铸造高温合金中, 氮元素大部分从冶炼原材料 Cr 中引入。因此, 选用优质原材料进行冶炼是减少铸造高温合金中氮含量的最直接的方法<sup>[19]</sup>。

## 2.2.3 金属复合氧化物夹杂物

图 11 所示为各类复合型金属氧化物夹杂物的 SEM 像及 EDS 谱。由图 11 可以看出, K4169 中以金属复合氧化物为主的夹杂物形貌上多呈球状以及边角圆润的不规则形状, 为钛、镍、铁、铌、钼等合金元素的氧化物。

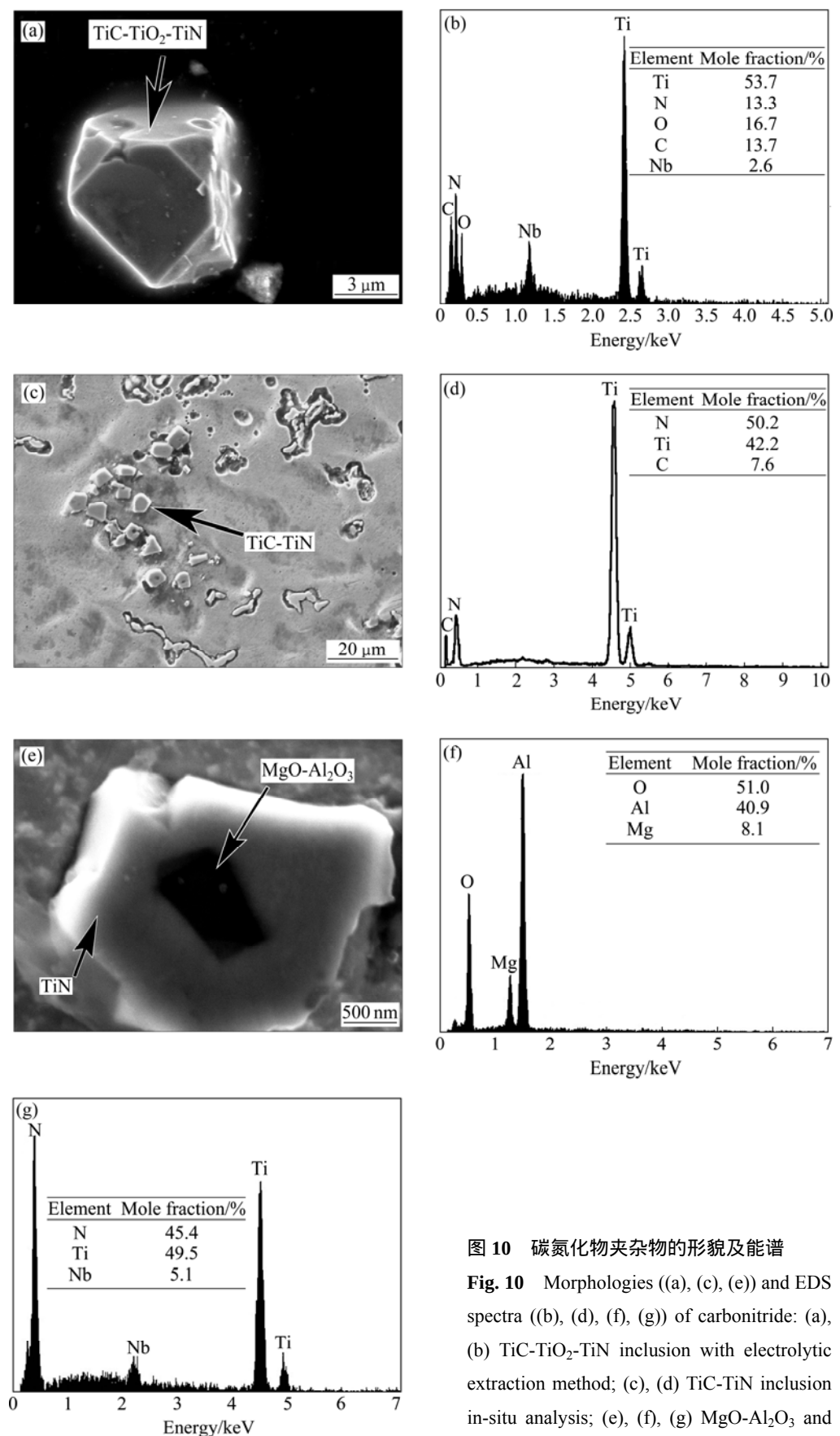


图 10 碳氮化物夹杂物的形貌及能谱

Fig. 10 Morphologies ((a), (c), (e)) and EDS spectra ((b), (d), (f), (g)) of carbonitride: (a), (b) TiC-TiO<sub>2</sub>-TiN inclusion with electrolytic extraction method; (c), (d) TiC-TiN inclusion in-situ analysis; (e), (f), (g) MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and TiN inclusions in-situ analysis

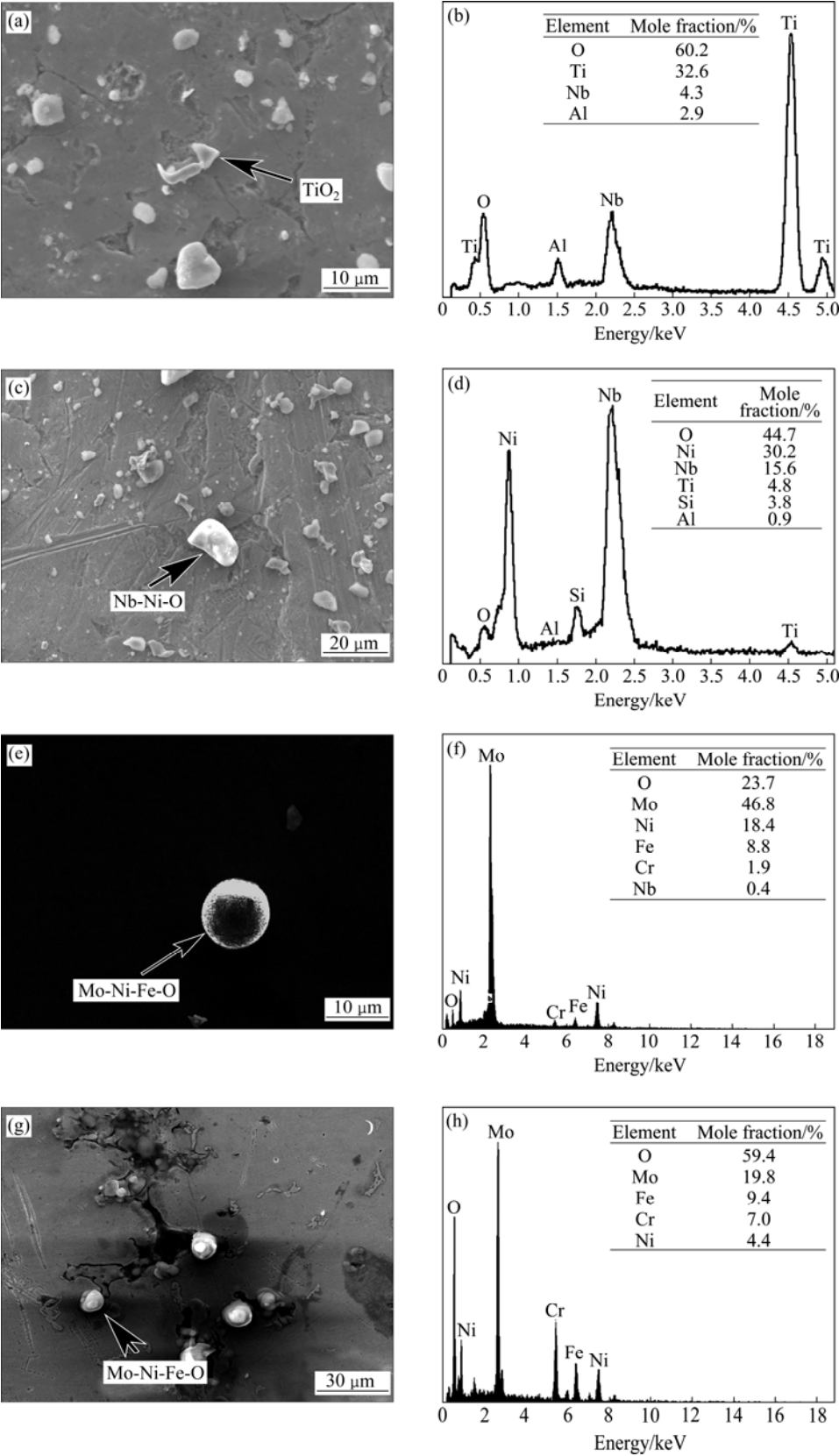


图 11 各类金属复合氧化物夹杂物的形貌及能谱

**Fig. 11** Morphologies ((a), (c), (e), (g)) and EDS spectra ((b), (d), (f), (h)) of metal oxide inclusions: (a), (b) TiO<sub>2</sub>; (c), (d) Nb-Ni-C-O; (e), (f) Nb-Ni-O; (g), (h) Mo-Ni-Fe-O ((a), (c) and (e) showing inclusions by electrolytic extraction method; (d) showing inclusions located in center of ingot.)

图 11(a) 中的三角形夹杂物由能谱确定主要为 Ti、O 及少量的 Al、Nb 元素。结合 XRD 分析可以判断, 以  $\text{TiO}_2$  为主的含有 Al、Nb 元素的复合氧化物夹杂物。此夹杂物尺寸较小, 只有数微米, 呈尖锐的三角形。在 1450 °C 下, Ti 与 O 的亲和力远不如 Ti 与 N 的亲和力强。因此, 生成  $\text{TiO}_2$  的数量远远少于 TiN 的数量。

图 11(c) 中不规则形状的夹杂物由能谱确定元素为 Ni、Nb、O 以及少量的 Cr、Ti、Al 元素。此夹杂物为以 Nb、Ni 为主的复合金属氧化物, 命名为 Nb-Ni-O 夹杂物。它具有不规则的外形, 外形上有圆滑的钝角, 尺寸约为数微米至十余微米。

图 11(e) 中的球状夹杂物由能谱确定主要为 Mo、Ni、Fe、O 元素, 将其称为 Mo-Ni-Fe-O 夹杂物。球的直径尺寸约 10  $\mu\text{m}$ , 这种夹杂物在合金中数量较多。这种夹杂物由于没有尖锐的夹角, 尺寸也较小, 对材料的力学性能影响较小。外形比较圆润的夹杂物多为 Ni、Cr、Fe、Nb 等基体元素的氧化物。而带有尖棱的夹杂物多为外来引入的 Si、Al 元素的氧化物和 Ti 的氮氧化物。

图 11(g) 中的夹杂物为 Mo-Ni-Fe-Cr-O 的复合氧化物夹杂物, 与图 11(e) 萃取出的夹杂物为一类, 由图 11(g) 的 SEM 原位分析可知, 复合金属氧化物为主夹杂物的分布, 此类夹杂物多呈球形, 分布在棒材心部缩孔的边缘。合金在凝固后期, 由于溶质元素的再分配, 金属液中的 Mo、Nb、Ni 等元素富集在棒材心部枝晶间未凝固的偏析液相内, 当靠近液固界面区域的金属元素由于成分起伏而处于过饱和状态时, 将与液相中富集的氧发生反应, 析出氧化物附着在枝晶壁形核长大, 至金属液完全凝固。因此, 这类夹杂物也呈球状分布在缩孔的边缘, 属于偏析夹杂物。

### 3 结论

1) 真空熔炼的 K4169 中的单相夹杂物主要有 TiN、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、SiC 等, 复合夹杂物主要有  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ -CaO、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ -MgO、TiC-TiN、TiC- $\text{TiO}_2$ -TiN 和复合金属氧化物夹杂物(Mo-Ni-Fe-O、Ni-Nb-O 等)。

2) 夹杂物在原始铸造棒材上的分布为: TiN 宏观上分布无规律, 在试样表面多处可见, 多数聚集呈一片, 分布在晶枝间析出相的周围; SiC 主要分布在棒材的边缘区域; 其余的各类氧化物多见于棒材心部,

尤其集中在缩孔内部边缘以及周围。

3) 硅铝类复合夹杂物通过单相夹杂物间碰撞长大, 形成形状不规则的大尺寸复合夹杂物; 镍铌钛等的复合金属氧化物夹杂物一般呈球状, 或具有圆润的边角, 是在凝固后期的偏析液中氧化析出, 最后凝固在缩孔边缘枝晶间; 碳氮化物为主的复合夹杂物有两类, 一类为自发形核的 TiC-TiN、TiC- $\text{TiO}_2$ -TiN, 另一类为以  $\text{MgO}$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  为核心的 TiN 夹杂物, 此类夹杂物呈尺寸数微米的多面体块状。

### REFERENCES

- [1] WHITMORE L, AHMADI M R, GUETAZ L, LEITNER H, POVODEN-KARADENIZ E, STOCKINGER M, KOZESCHNIK E. The microstructure of heat-treated nickel-based superalloy 718 plus[J]. Materials Science and Engineering A, 2014, 610(29): 39-45.
- [2] RAO G A, PRASAD K S, SRINIAS M, SARMA D S. Characterisation of hot isostatically pressed nickel base superalloy Inconel 718[J]. Materials Science and Technology, 2003, 19(3): 313-321.
- [3] 王 恺, 王 俊, 康茂东, 董安平, 孙宝德. 热等静压对 K4169 高温合金组织与性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2014, 24(5): 1224-1231.  
WANG Kai, WANG Jun, KANG Mao-dong, DONG An-ping, SUN Bao-de. Effect of hot isostatic pressing on microstructures and properties of superalloy K4169[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2014, 24(5): 1224-1231.
- [4] 张麦仓, 曹国鑫, 董建新. 冷却速度对 GH4169 合金凝固过程微观偏析及糊状区稳定性的影响[J]. 中国有色金属学报, 2013, 23(11): 3107-3113.  
ZHANG Mai-cang, CAO Guo-xin, DONG Jian-xin. Effect of cooling rate on microsegregation behaviors and mush zone stability of GH4169 alloy during solidification process[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2013, 23(11): 3107-3113.
- [5] 王 冲, 曾燕屏, 谢锡善. 拉伸与低周疲劳载荷作用下夹杂物特征参数对航空用超高强度钢中裂纹萌生与扩展的影响[J]. 北京科技大学学报, 2009, 31(5): 557-562.  
WANG Chong, ZENG Yan-ping, XIE Xi-shan. Influence of characteristic inclusion parameters on crack initiation and propagation in ultra-high strength steels for aerospace application under tensile and low cyclic fatigue loading [J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2009, 31(5): 557-562.
- [6] 孟 波, 郭万林, 余崇民. 镍基高温合金中夹杂物的微观力学行为[J]. 材料研究学报, 2007, 21(增刊): 30-33.  
MENG Bo, GUO Wan-lin, SHE Chong-min. Effect of inclusions

- on micro-mechanical properties in nickel-base superalloys [J]. Chinese Journal of Materials Research, 2007, 21(S): 30–33.
- [7] 郭建亭. 高温合金材料学(中册)–制备工艺[M]. 北京: 科学出版社, 2008: 31–32.
- GUO Jian-ting. Material science and engineering for superalloy (The middle volume)—Preparation technology[M]. Beijing: Science Press, 2008: 31–32.
- [8] 桂明玺, 徐庆斌. MgO 的 Al 热还原反应的机理[J]. 国外耐火材料, 2006, 31(5): 45–50.
- GUI Ming-xi, XU Qing-bin. Mechanism of MgO thermit reduction reaction[J]. Foreign Refractories, 2006, 31(5): 45–50.
- [9] 王 恺, 王 俊, 康茂东, 董安平, 孙宝德. 合金化元素对 K4169 高温合金组织稳定性影响的研究现状[J]. 材料导报, 2013, 27(5): 122–126.
- WANG Kai, WANG Jun, KANG Mao-dong, SUN Bao-de. Research status of the effects of alloying elements on microstructural stability of K4169 superalloy[J]. Materials Review, 2013, 27(5): 122–126.
- [10] 黄乾尧, 李汉康. 高温合金[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2000: 171–172.
- HUANG Qian-yao, LI Han-kang. Superalloy[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2000: 171–172.
- [11] SHEN Jie, XIA Tian-dong, WANG Xiao-jun, FENG Xiao-chun. Characterization and analysis of non-metallic inclusions in Ni42-Fe expansive alloy[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2007, 17(S1): s1165–s1171.
- [12] TORA A, ZHOU Fei, WU Ming H, GEERTRUYDEN W V, MISIOLEK W Z. Characterization of non-metallic inclusions in superelastic NiTi tubes[J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2009, 18(5/6): 448–458.
- [13] ZHANG J W, LU L T, WU P B, Ma J J, WANG G G, ZHANG W H. Inclusion size evaluation and fatigue strength analysis of 35CrMo alloy railway axle steel[J]. Materials Science and Engineering A, 2013, 562: 211–217.
- [14] 王习术, 梁 锋, 曾燕屏, 谢锡善. 夹杂物对超高强度钢低周疲劳裂纹萌生及扩展影响的原位观测[J]. 金属学报, 2005, 41(12): 1272–1276.
- WANG Xi-shu, LIANG Feng, ZENG Yan-ping, XIE Xi-shan. SEM in situ observations to the effects of inclusion on initiation and propagation of the low cycle fatigue crack in super strength steel[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2005, 41(12): 1272–1276.
- [15] 范红妹, 曾燕屏, 王习术, 谢锡善. 夹杂物特征参数对拉伸载荷下超高强度钢裂纹萌生与扩展的影响[J]. 航空材料学报, 2007, 27(4): 6–9.
- FAN Hong-mei, ZENG Yan-ping, WANG Xi-shu, XIE Xi-shan. Influence of characteristic inclusion parameters on crack initiation and propagation in ultra-high strength steel under tensile load[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2007, 27(4): 6–9.
- [16] 李相辉, 曹腊梅, 张 勇, 李爱兰, 谷怀鹏. TiN 细化剂对 K4169 高温合金组织的影响[J]. 铸造, 2010, 59(12): 1290–1292.
- LI Xiang-hui, CAO La-mei, ZHANG Yong, LI Ai-lan, GU Huai-peng. Effects of refiner TiN on microstructure of K4169 superalloy[J]. Casting, 2010, 59(12): 1290–1292.
- [17] SHI Cheng-bin, CHEN Xi-chun, GUO Han-jie, ZHU Zi-jiang, SUN Xiao-lin. Control of MgO center dot  $Al_2O_3$  spinel inclusions during protective gas electroslag remelting of die steel[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2013, 44(2): 378–389.
- [18] ZAITSEV A I, RODIONOVA I G, SEMERNIN G V, SHAPOSHNIKOV N G, KAZANKOV A Y. New types of unfavorable nonmetallic inclusions based on MgO- $Al_2O_3$  and metallurgical factors governing their content in metal. Part 2. Transformation mechanisms for nonmetallic inclusions based on alumina magnesia spinel. Main approaches making it possible to reduce the content of the inclusions in question in steel[J]. Metallurgist, 2011, 55(3/4): 149–157.
- [19] 袁 超, 郭建亭, 李谷松, 周兰章, 葛云超, 王 巍. 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.
- YUAN Chao, GUO Jian-ting, LI Gu-song, ZHOU Lan-zhang, GE Yun-chao, WANG Wei. Effect mechanism and control of nitrogen in cast superalloys[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2011, 21(4): 733–746.

(编辑 李艳红)