

GH4169 真空感应冶炼过程夹杂物的控制研究

李 靖^{1,2}, 周 扬^{1,2}, 蒋世川^{1,2}

(1. 成都先进金属材料产业技术研究院股份有限公司, 四川 成都 610000; 2. 海洋装备用金属材料及其应用国家重点实验室, 辽宁 鞍山 114009)

摘 要: 高温合金中夹杂物是影响合金冶金质量和使用性能的主要因素, 文中从冶炼工艺和原材料精选两方面研究了 GH4169 真空感应冶炼过程夹杂物的控制方法。首先, 用 12 吨级真空感应炉冶炼三炉次 GH4169, 配料装料保持高度一致, 主要差异是精炼温度逐步增加, 结果表明, 随温度增加 1 530、1 560、1 590 °C, 合金液与 MgO 坩埚的侵蚀还原反应愈加剧烈, 非金属夹杂物 Al_2O_3 、 MgAl_2O_4 被引入合金液, 感应锭 A 端非金属夹杂物数量密度递增, 分别为: 83.716、171.180 个/ mm^2 和 204.927 个/ mm^2 , 所以应选择低温精炼, 夹杂物含量降低 50% 以上, 精炼温度大约 1 525 ~ 1 535 °C, 精炼真空度 ≤ 1.0 Pa, 时长 90 ~ 150 min。其次, 选择低温精炼以降低精炼工艺对夹杂物的影响, 对比原材料纯净度对夹杂物的影响, 结果表明, 选用纯度更高的 Cr、Nb 和 Ti 原料进行冶炼, 感应锭中夹杂物含量会降低 30% 以上。

关键词: 高温合金; 真空感应熔炼; ASPEX; 夹杂物; 纯净度

中图分类号: TF76

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2025)01-0152-06

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2025.01.021

开放科学 (资源服务) 标识码 (OSID):



听
语
音
与
作
者
互
动
聊
科
研

Research on the control of inclusions in the vacuum induction melting process of GH4169

LI Jing^{1,2}, ZHOU Yang^{1,2}, JIANG Shichuan^{1,2}

(1. Chengdu Institute of Advanced Metallic Material Technology and Industry Co., Ltd., Chengdu 610000, Sichuan, China; 2. State Key Laboratory of Metal Material for Marine Equipment and Application, Anshan 114009, Liaoning, China)

Abstract: Inclusions in superalloys are the main factors affecting the metallurgical quality and performance of the alloys. The control methods of inclusions in the vacuum induction melting process of GH4169 had been investigated from two aspects: melting process and raw material. Firstly, three batches of GH4169 were melted in a 12-ton vacuum induction furnace with highly consistent charging but different refining temperature at 1530, 1560 °C, and 1590 °C. The results showed that as the refining temperature increased, the erosion-reduction reaction between the alloy melt and the MgO crucible became more intense, introducing non-metallic inclusions such as Al_2O_3 and MgAl_2O_4 into the alloy melt. The number density of non-metallic inclusions at the A-end of the induction ingot increased progressively, which were 83.716, 171.180/ mm^2 , and 204.927/ mm^2 , respectively. Therefore, low-temperature refining should be chosen to reduce inclusion content by more than 50%, with refining temperature at around 1525~1535 °C, refining vacuum degree ≤ 1.0 Pa, and duration of 1.5~2.5 h. Secondly, low-temperature refining was selected to reduce the impact of refining process on inclusions, and the impact of

收稿日期: 2024-01-08

作者简介: 李靖, 1994 年出生, 男, 四川成都人, 硕士, 主要从事高温合金材料有关特种冶炼的研究工作, E-mail: lj19801239530@163.com。

raw material purity on inclusions was compared. The results showed that using higher purity raw materials such as Cr, Nb and Ti for melting can reduce inclusion content in the induction ingot by more than 30%.

Key words: superalloys, vacuum induction melting, ASPEX, inclusion, purity

0 引言

GH4169 高温合金因在 650 ℃ 以上具有优异的抗疲劳、耐腐蚀性能及良好的机械性能,而被广泛用于航空发动机、涡轮叶片、燃烧室等热端部件,已经成为中国镍基变形高温合金中使用量最大、应用最广泛的变形高温合金^[1-2]。GH4169 采用真空感应熔炼作为一次冶炼,再经过电渣重熔、自耗重熔进行二次或三次冶炼,但其首端的真空感应熔炼工艺还存在较多的问题,主要包括产品纯净度低、夹杂物多而聚集等问题。GH4169 感应锭中主要包含两类非金属夹杂物:氧化物夹杂和钛化物夹杂;氧化物夹杂: Al_2O_3 、 MgAl_2O_4 、 MgO 等;钛化物夹杂: $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$ 、 TiS 。 Al_2O_3 夹杂熔点高、密度低,容易富集于凝固后期的熔体中,导致疏松缩孔缺陷及开裂^[3-4]。 $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$ 夹杂优先以 MgAl_2O_4 和 MgO 等氧化物夹杂作为形核核心复合析出,降低了 $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$ 析出所需的过冷度,形成 $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{-Ti}(\text{C},\text{N})$ 、 $\text{MgO-Ti}(\text{C},\text{N})$ 等复合夹杂物, $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$ 聚集会造成晶粒生长、变形退火和热裂纹等问题^[5-6]。这些问题严重影响了最终产品质量,制约了优质高温合金的制造和发展。为提升 GH4169 真空感应冶炼产品质量,急需开展真空感应冶炼过程非金属夹杂物控制方法研究。

目前,众多学者通过对二次冶炼进行控制,来降低电渣锭中夹杂物含量。例如,WANG 等^[7]研究表明,在电渣重熔过程中,适当增大冶炼电流有助于夹

杂物的去除,但随着凝固速率的提升,其熔渣对夹杂物的吸附效果大幅度降低。王迪等^[8]通过研究电渣锭的表面质量,选择合适的车削范围,从而有效降低电渣锭表面夹杂物含量,为后续 VAR 冶炼过程提供高洁净度电极棒,有助于真空自耗过程“排渣”的稳定进行。王怀等^[9]研究发现,在电渣重熔时采用低频交流电且附加横向静磁场可有效减小熔滴尺寸,增加渣金反应界面面积,从而提高铸锭的洁净度,减小 VAR 工艺除杂压力。然而,从真空感应熔炼工艺上控制和去除夹杂物的研究较少。在实际真空感应熔炼过程中,受精炼工艺及原材料纯净度的影响,夹杂物的数量密度会有所变化。选择合适的精炼工艺和纯度更高的原材料,可有效降低夹杂物含量,提高铸锭洁净度。

笔者针对生产现场 12 t 级真空感应炉对 GH4169 高温合金进行熔炼,制备得到 GH4169 ($\text{Ø}360\text{ mm}$) 铸锭,然后用配有能谱仪(EDS)的扫描电镜(SEM)、ASPEX 软件等分析手段,对感应锭进行取样分析,分析检测非金属夹杂物的类型、数量及尺寸分布,最终为真空感应冶炼提供相应的纯净度改善机制。

1 试验与检测

1.1 感应锭冶炼与分析

用生产现场 12 t 级真空感应炉对 GH4169 高温合金进行熔炼,其合金的主要炉料配比见表 1。

表 1 GH4169 高温合金的化学成分
Table 1 Chemical compositions of GH4169 superalloy

Ni	Cr	Mo	Nb	Al	Ti	Mg	C	Fe
50.0 ~ 55.0	16.0 ~ 20.0	2.5 ~ 3.2	5.0 ~ 5.5	0.5 ~ 1.0	0.8 ~ 1.5	≤0.10	≤0.10	余量

通过调整精炼期工艺,试冶炼三炉次 GH4169 合金作为对比,配料及装料情况保持高度一致,基于合金元素对氧、氮溶解度的影响,总体是从利于脱氧、脱氮的角度进行装料。表 2 是合金实际精炼工艺控制情况,冶炼工艺主要差异是精炼期精炼温度分别为 1 530、1 560、1 590 ℃,精炼温度逐步增加。

1.2 非金属夹杂物检测方法

对三批次合金感应锭 A 端和 H 端切片(圆饼)

取样分析,从圆饼径向芯部到边缘切取 20 mm×20 mm×10 mm 的金相试样若干。经粗磨、细磨、抛光、清洁等工序制成标准的金相试样;夹杂物的类型、数量和尺寸分布采用 ASPEX 型自动扫描电镜进行分析统计。本试验检测金相样时,圈定横截面面积 100 mm² 的区域,设定好分析参数后进行自动检测。对所统计夹杂物的 d_{max} (最大直径最小尺寸)设定为 1 μm,即不统计尺寸<1 μm 的夹杂物。

表 2 GH4169 合金实际精炼工艺控制
Table 2 Smelting Process parameters of GH4169 Alloy

炉号	精炼		
	时间/min	温度/℃	真空度/Pa
1 [#]	140	1 530	≤1.0
2 [#]	145	1 560	≤1.0
3 [#]	90	1 590	≤1.0

1.3 化学成分分析方法

合金感应锭的化学成分分析方法为: [O]、[N], ONH-2000 氧氮氢分析仪; 样品由进样器掉入石墨坩埚中, 在氦气作用下, 通过脉冲电极加热石墨坩埚中的样品, 样品熔化释放出 N、H, 氧与热坩埚表面反应产生 CO, 气泵将气体送入催化剂炉子, CO 转换为 CO₂, 随后通过红外检测 CO₂, 热导池检测氮和氢。

2 结果与讨论

2.1 夹杂物的类型及形貌特征

如图 1 和图 2 所示, GH4169 合金中典型非金属

夹杂物形貌。在背散射条件下, Ti(C,N) 为灰色四边形、Al₂O₃ 为三角形等菱角尖锐的黑色夹杂物, MgAl₂O₄、MgO 和 SiO₂ 为近似球形夹杂物, TiS 为黑色长条形。复合非金属夹杂物呈多层包裹形状, 且主要以 MgAl₂O₄ 为形核核心, 外层包裹析出 Ti(C,N)。通过热力学软件计算, TiN 的开始生成温度 1 400 ~ 1 450 ℃, 其熔点低于 MgAl₂O₄ (2 000 ~ 2 200 ℃), 在降温过程中, TiN 会在 MgAl₂O₄ 表面聚集长大, 这样可以降低 TiN 析出所需的过冷度; 后析出的碳化物 TiC 会在 TiN 表面聚集, 二者均为 NaCl 型结构, 其晶格常数分别为 0.424 1、0.432 9 nm, 所以两者在长大过程中易固溶在一起, 从而形成 Ti(C,N) 复合夹杂物, 且无明显形核核心区域^[10]。在凝固过程中, NbC 以 MgAl₂O₄-Ti(C,N) 夹杂作为异质形核核心析出, 最后形成 MgAl₂O₄-Ti(C,N)-NbC 三层复合夹杂物。

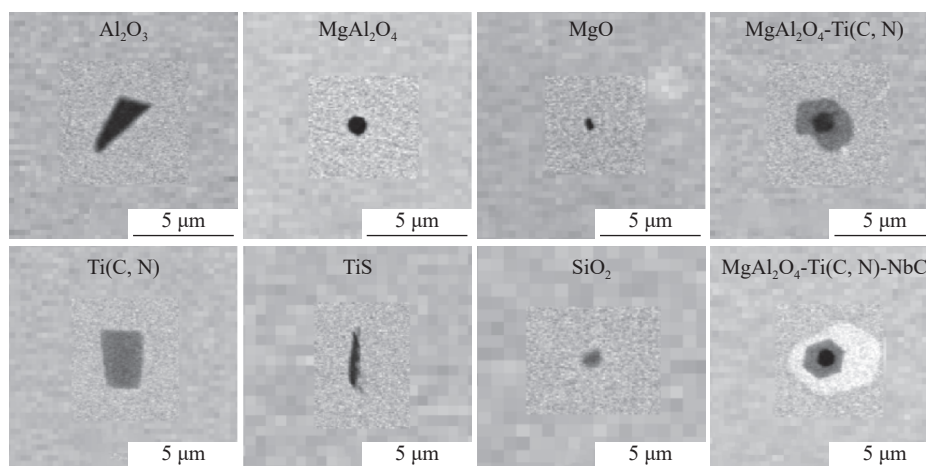


图 1 高温合金感应锭中典型非金属夹杂物形貌

Fig. 1 Typical morphology of non-metallic inclusions in superalloy induction ingots

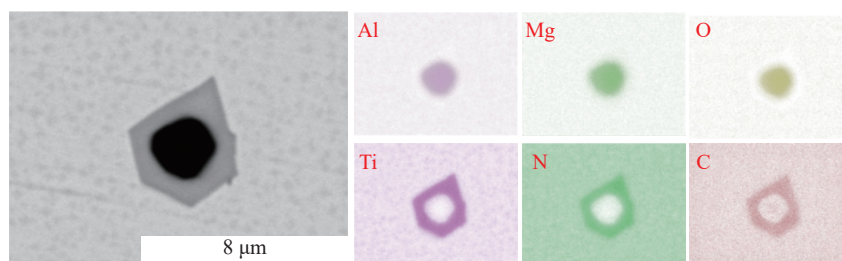


图 2 MgAl₂O₄-Ti(C,N) 夹杂物形貌及面扫图

Fig. 2 Morphology and surface scan of MgAl₂O₄-Ti(C,N) inclusions

2.2 感应锭中夹杂物数量分布情况

图 3 所示 GH4169 合金感应锭 A 端和 H 端非金属夹杂物典型类型及占比, 从图中夹杂物类型可

以看出, 1[#]、2[#]和 3[#]炉次均包含 Al₂O₃、MgAl₂O₄、MgO、MgAl₂O₄-Ti(C,N)、MgO-Ti(C,N) 和 Ti(C,N) 等非金属夹杂物。从夹杂物类型占比看, GH4169 合金中

Al_2O_3 、 $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ 夹杂物占比最大; $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ 的复合夹杂物, MgAl_2O_4 - $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ 和 MgO - $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ 占比次之,

MgAl_2O_4 和 MgO 占比最小。夹杂物的类型不受冶炼工艺影响, 但所占比例会受冶炼工艺严重影响。

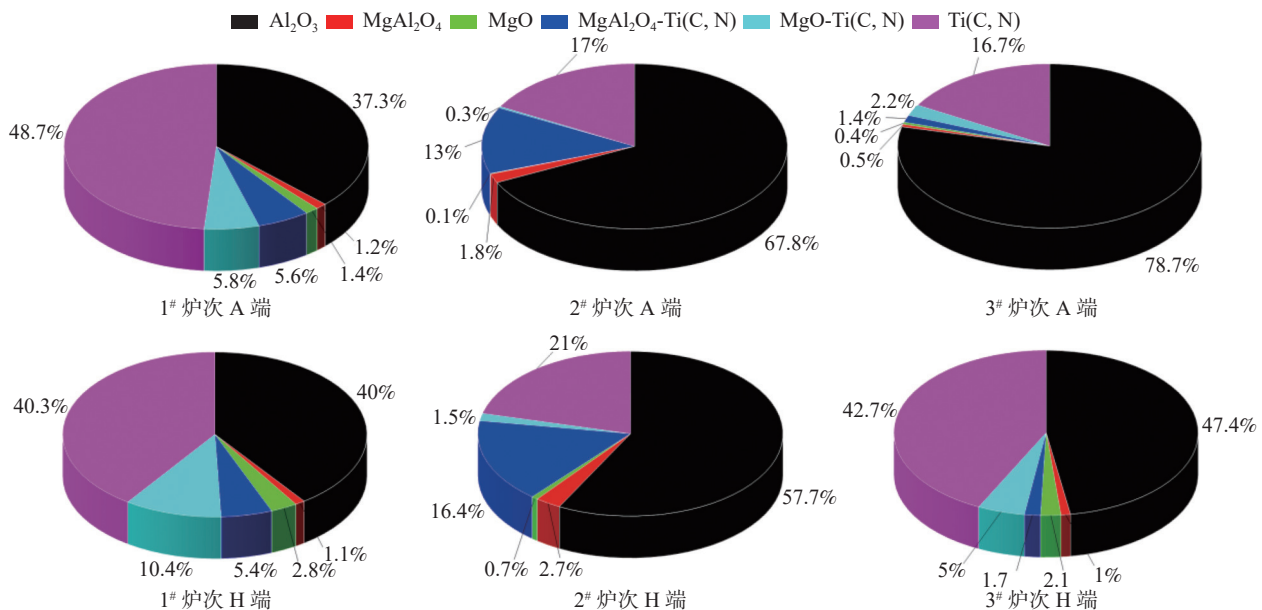


图 3 感应锭中非金属夹杂物类型及占比

Fig. 3 Type and proportion of non-metallic inclusions in the induction ingot

对比三炉次中 A 端和 H 端单位面积夹杂物个数, 见图 4。从图 4 可知, A 端夹杂物数量密度呈递增趋势; H 端夹杂物数量密度则呈先增后降趋势。由图 5 可知, A 端 Al_2O_3 夹杂物密度增幅很大, 而其他类型夹杂物数量密度较小, 差异不大; 结合真空感应冶炼工艺可预测, A 端夹杂物数量剧增是由于 Al_2O_3 引起的, 而 Al_2O_3 夹杂物数量密度剧增的原因是由于精炼期 MgO 坩埚侵蚀分解导致的。

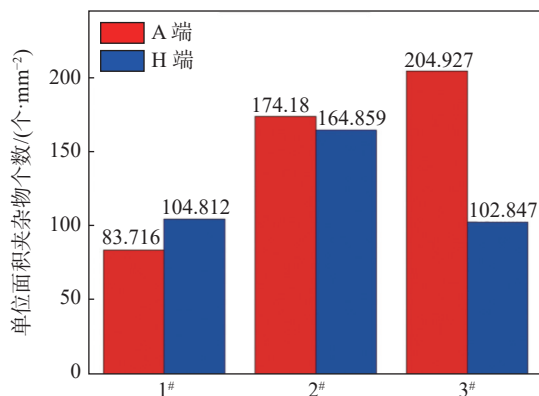
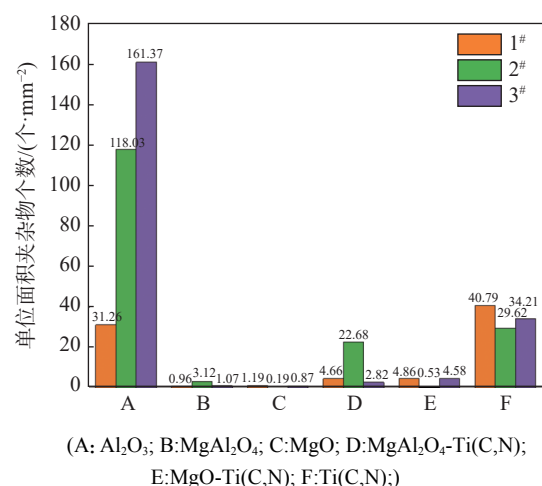


图 4 各炉次单位面积典型非金属夹杂物个数

Fig. 4 Number of typical non-metallic inclusions per unit area for each heat

在精炼期, Al 活泼元素可对 MgO 坩埚进行还原, 产物为溶解 Mg 和粘附在坩埚内壁的 Al_2O_3 ; 连续的精炼期电磁搅拌作用使附着在坩埚壁上的

Al_2O_3 颗粒被卷进合金液, 导致 Al_2O_3 夹杂物在合金液中数量剧增; 另一部分附着于坩埚壁上的 Al_2O_3 与坩埚中的 MgO 反应, 生成 MgAl_2O_4 , MgO 坩埚-熔体界面反应机理示意如图 6 所示^[11-12]。



(A: Al_2O_3 ; B: MgAl_2O_4 ; C: MgO ; D: $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{-Ti}(\text{C}, \text{N})$; E: $\text{MgO-Ti}(\text{C}, \text{N})$; F: $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$);

图 5 各类型夹杂物单位面积内个数

Fig. 5 Number of inclusions per unit area of various type

对比三炉次精炼工艺: 精炼温度、真空度、精炼时长; 精炼温度分别为 1 530、1 560、1 590 $^{\circ}\text{C}$, 真空度 ≤ 1.0 Pa, 精炼时间 140、145、90 min。以现有 3# 炉次 (1 590 $^{\circ}\text{C}$, ≤ 1.0 Pa, 90 min) 为标准冶炼工艺, 将工艺调整到 2# 炉次 (1 560 $^{\circ}\text{C}$, ≤ 1.0 Pa, 145 min) 或者 1# 炉次 (1 530 $^{\circ}\text{C}$, ≤ 1.0 Pa, 140 min), A 端夹杂

物数量密度比为 0.401:0.849:1; 可见, 将工艺调整到 2[#]炉次, 夹杂物数量密度降低 15.1%, 将工艺调整到 1[#]炉次, 夹杂物数量密度降低 59.9%。可见温度越高越会促进上述反应方程式向右进行, 从而加剧坩埚的侵蚀还原反应, 且 3[#]炉次精炼时长仅为

90 min, 比 1[#]和 2[#]炉次少炼 60 min, 足以可见, 精炼温度对坩埚侵蚀分解的影响极大。所以应采用低温 (1 525 ~ 1 535 ℃)、中低真空度 (≤ 1.0 Pa) 进行精炼, 精炼时间控制在 90 ~ 150 min, 防止精炼期坩埚分解增氧产生大量 Al_2O_3 和 MgAl_2O_4 夹杂物。

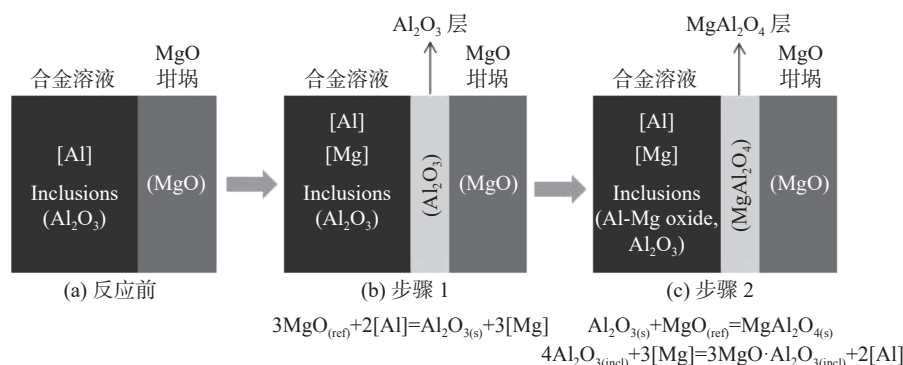


图 6 MgO 坩埚-熔体界面反应机理示意

Fig. 6 Schematic diagram of the reaction mechanism at the MgO crucible-melt interface

2.3 原料精选对夹杂物的影响研究

为研究原材料对夹杂物的影响, 同样选用低温精炼工艺抑制坩埚还原分解, 冶炼一炉次合金感应锭, 标记为 4[#]炉次, 其结果与 1[#]炉次感应锭作对比。1[#]和 4[#]两炉次冶炼工艺上均作出改进, 使用低温 (1 525 ~ 1 535 ℃)、120 ~ 150 min 时长、中低真空度 (≤ 1.0 Pa) 的精炼工艺, 充分降低坩埚还原侵蚀带入大量夹杂物的干扰。合金装料顺序一致, 配料方面差异是, 1[#]炉次采用的是纯度更低的金属 Cr ([O] 1.6×10^{-3} , [N] 0.27×10^{-3})、金属 Nb ([O] 4.6×10^{-3} , [N] 0.39×10^{-3}) 和金属 Ti ([O] 0.68×10^{-3} , [N] 0.08×10^{-3}), 而 4[#]炉次则采用的是纯度更高的金属 Cr ([O] 0.038×10^{-3} , [N] 0.016×10^{-3})、金属 Nb ([O] 0.28×10^{-3} , [N] 0.042×10^{-3}) 和金属 Ti ([O] 35×10^{-3} , [N] 0.24×10^{-3})。

采用台式扫描电镜 ASPEX 全自动夹杂分析软件对 4[#]炉次 GH4169 合金感应锭 A 端非金属夹杂

物类型及数量分布进行统计, 其占比分布见图 7。统计结果显示, A 端夹杂物数量密度分别为 1[#]炉 83.741 个/ mm^2 , 4[#]炉 57.253 个/ mm^2 , Al_2O_3 夹杂物的生成量显著降低, 1[#]炉 Al_2O_3 含量 31.256 个/ mm^2 , 4[#]炉 Al_2O_3 含量 0.273 个/ mm^2 , 其他类型夹杂物数量密度相近。从图 7 中夹杂物类型可以看出, 两炉次感应锭夹杂物类型一致, 均有 Al_2O_3 、 MgAl_2O_4 、 MgO 、 $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{-Ti(C,N)}$ 、 MgO-Ti(C,N) 和 Ti(C,N) 等非金属夹杂物。从夹杂物类型占比看, 1[#]炉次中 Ti(C,N) 占比最大, Al_2O_3 次之; 4[#]炉次中 Ti(C,N) 占比最大, 但 Al_2O_3 占比最小, 仅为 0.5%。4[#]炉次相对于 1[#]炉次在全新料上作出了改进; Nb、Cr、Ti 作为高温合金三大元素, 纯净度更高, 带入 [O]、[N] 量更低, 从而使非金属夹杂物生成量和引入量更少^[13]。原料的精选作用效果明显, 4[#]炉次 A 端中夹杂物数量密度比 1[#]炉次降低 31.63%。

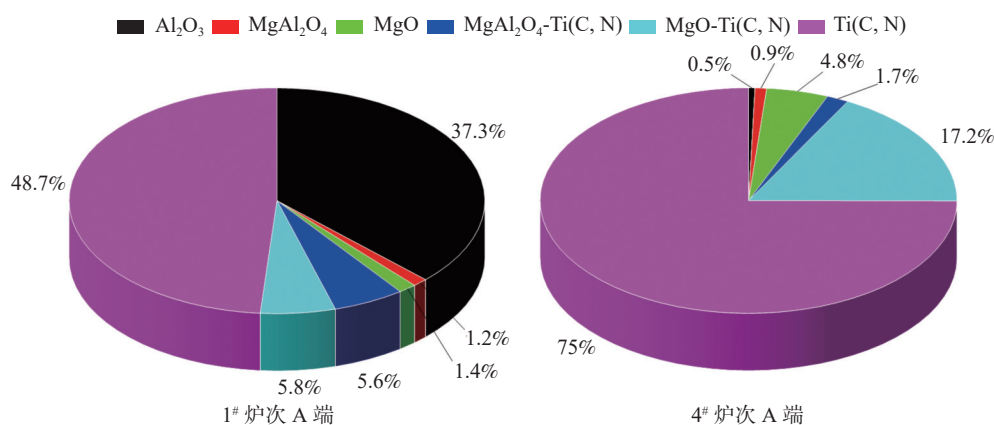


图 7 感应锭中非金属夹杂物类型及占比

Fig. 7 Type and proportion of non-metallic inclusions in the induction ingot

3 结论

1)采用真空感应炉冶炼的 GH4169 合金感应锭中夹杂物类型受工艺变化影响小, 主要包含: Al_2O_3 、 MgAl_2O_4 、 MgO 、 $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{-Ti(C,N)}$ 、 MgO-Ti(C,N) 和 Ti(C,N) 等非金属夹杂物。

2)真空感应冶炼过程对非金属夹杂物的控制,

最主要的措施就是精炼期的工艺控制, 将温度控制在低温($1\ 525 \sim 1\ 535\ ^\circ\text{C}$)进行精炼, 中低真空度($\leq 1.0\ \text{Pa}$), 时间控制在 $90 \sim 150\ \text{min}$, 从而抑制坩埚分解污染合金液, 可有效降低夹杂物含量 50% 以上。

3)为控制非金属夹杂物的引入, 应对冶炼原料加以精选, 选用纯度更高的原料, 尤其是 Cr、Nb、Ti 三大元素, 可有效降低夹杂物含量 30% 以上。

参考文献

- [1] KONG H H, YANG S F, QU J L, *et al.* Type and distribution of inclusion GH4169 nickel based superalloy[J]. *Acta Astronautica Sinica*, 2020, 41(4): 304-311.
(孔豪豪, 杨树峰, 曲敬龙, 等. GH4169 铸锭中夹杂物的类型及分布规律[J]. *航空学报*, 2020, 41(4): 304-311.)
- [2] WANG N, GAO J G, YANG S L, *et al.* Numerical simulation of inclusions movement in vacuum induction melting[J]. *China Metallurgy*, 2021, 31(12): 20-26.
(王宁, 高锦国, 杨曙磊等. 真空感应熔炼中夹杂物运动机制数值模拟[J]. *中国冶金*, 2021, 31(12): 20-26.)
- [3] GAO X Y. Research on purification technology for the master alloy of FGH96 powder super alloy[D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2020.
(高小勇. FGH96 粉末高温合金母合金的纯净化技术研究[D]. 北京: 北京科技大学, 2020.)
- [4] LI X, ZHANG M C, ZHANG L N, *et al.* Effect of inclusion on mechanical properties of powder metallurgical super alloy[J]. *Special Steel*, 2001(1): 25-28.
(李晓, 张麦仓, 张丽娜, 等. 夹杂物对粉末冶金高温合金力学性能的影响[J]. *特殊钢*, 2001(1): 25-28.)
- [5] LI J, JIANG S C, QI H L, *et al.* Evolution mechanism of inclusions in GH4169 produced by vacuum induction melting[J]. *Iron Steel Vanadium Titanium*, 2023, 44(3): 159-164.
(李靖, 蒋世川, 戚慧琳, 等. GH4169 真空感应过程夹杂物的演变机制[J]. *钢铁钒钛*, 2023, 44(3): 159-164.)
- [6] ZHENG J, YOU X G, TAN Y, *et al.* Removal of TiO_2 and TiN inclusions in Ti3Ni alloy[J]. *Materials for Mechanical Engineering*, 2021, 45(8): 25-31.
(郑俊, 游小刚, 谭毅, 等. Ti_3Ni 合金中 TiO_2 和 TiN 夹杂物的去除[J]. *机械工程材料*, 2021, 45(8): 25-31.)
- [7] WANG L, GAO Y L, LI M, *et al.* Effect of current intensity on metallurgical quality of electroslag remelting GH4169 alloy[J]. *Ordnance Material Science and Engineering*, 2023, 46(3): 87-92.
(王林, 高永亮, 李猛, 等. 电流强度对电渣重熔 GH4169 合金冶金质量的影响[J]. *兵器材料科学与工程*, 2023, 46(3): 87-92.)
- [8] WANG D, YANG S F, QU J L, *et al.* Distribution of inclusions on surface of GH4169 ESR ingot[J]. *Iron and Steel*, 2021, 56(2): 155-161.
(王迪, 杨树峰, 曲敬龙, 等. GH4169 电渣重熔铸锭表层夹杂物分布规律[J]. *钢铁*, 2021, 56(2): 155-161.)
- [9] WANG H. Modeling and experiment study on the magnetically controlled electroslag remelting process[D]. Shanghai: Shanghai University, 2018.
(王怀. 磁控电渣重熔过程的模拟及实验研究[D]. 上海: 上海大学, 2018.)
- [10] WEI W Q, LIU B Q, JIANG J S, *et al.* Effect of heat treatment on microstructure and mechanical behavior of Nb-35Ti-4C alloy[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2017, 46(3): 777-782(in Chinese).
(魏文庆, 刘炳强, 姜军生, 等. 热处理对 Nb-35Ti-4C 合金微观组织和力学机制的影响[J]. *稀有金属材料与工程*, 2017, 46(3): 777-782.)
- [11] GUI M X, XU Q B. Mechanism of MgO thermal reduction reaction[J]. *Foreign Refractories*, 2006, 31(5): 45-50.
(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.)
- [12] JIANG W G, GUO W J, DONG L, *et al.* Interfacial reaction mechanism between alumina crucible and nickle-based super alloy[J]. *Special Casting & Nonferrous Alloys*, 2023, 43(3): 308-313.
(姜卫国, 郭万军, 董琳, 等. 氧化铝坩埚与高温合金的界面反应机制[J]. *特种铸造及有色合金*, 2023, 43(3): 308-313.)
- [13] XUE H, GAO J G, ZHAO P, *et al.* Effect of addition ratio of returned materials on precipitation behavior of inclusions in superalloy[J/OL]. *China Metallurgy*, 1-12.
(薛辉, 高锦国, 赵朋, 等. 返回料添加比例对高温合金夹杂物析出行为的影响[J/OL]. *中国冶金*, 1-12.)