

DOI:10.16410/j.issn1000-8365.2024.4082

电子束精炼 FGH4097 母合金夹杂物 迁移行为研究

夏福宽^{1,2}, 谭毅^{1,2}, 白如圣^{1,2}, 张雪良³, 李鹏廷^{1,2}, 常凯^{1,2}

(1. 大连理工大学材料科学工程学院, 辽宁大连 116024; 2. 大连理工大学辽宁省载能束冶金与先进材料制备重点实验室, 辽宁大连 116024; 3. 北京钢研高纳科技股份有限公司, 北京 100081)

摘要: 采用电子束熔炼技术精炼 FGH4097 母合金, 分析了熔炼过程中非金属夹杂物的迁移行为。结果显示, 电子束精炼技术可以使 FGH4097 合金中 Al_2O_3 、 SiO_2 、 Ce_2O_3 等低密度 ($<8.30 \text{ g/cm}^3$) 非金属夹杂物上浮并保留在最后凝固区。夹杂物的上浮行为主要与夹杂物的尺寸和密度有关, 尺寸越大、密度越小的夹杂物上浮速度越快。根据计算结果显示, 本实验工艺可使尺寸大于 $6.5 \mu\text{m}$ 的低密度夹杂物有效上浮, 熔体表面存在马兰戈尼效应产生的液流, 能够带动上浮的夹杂物向熔池中心运动, 并聚集形成夹杂物浮筏。当母合金 O 含量略高于 $4 \times 10^{-4}\%$ 时, 能在铸锭上观察到面积不大于 10 mm^2 的夹杂物聚集区, 而当母合金存在缩孔时, 夹杂物聚集的面积则急剧增大至 100 mm^2 以上。

关键词: FGH4097; 母合金; 电子束精炼; 夹杂物

中图分类号: TG132.3

文献标识码: A

文章编号: 1000-8365(2024)07-0659-13

Migration Behavior of Inclusions in FGH4097 Master Alloy During Electron Beam Smelting

XIA Fukuan^{1,2}, TAN Yi^{1,2}, BAI Rusheng^{1,2}, ZHANG Xueliang³, LI Pengting^{1,2}, CHANG Kai^{1,2}

(1. School of Materials Science and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China; 2. Laboratory for New Energy Material Energetic Beam Metallurgical Equipment Engineering of Liaoning Province, Dalian 116024, China; 3. GAONA Aero Material Co., Ltd., Beijing 100081, China)

Abstract: Electron beam smelting (EBS) technology was used to refine an FGH4097 master alloy, and the migration behavior of nonmetallic inclusions during the melting process was analysed. The results show that the electron beam smelting method can cause low density ($<8.30 \text{ g/cm}^3$) nonmetallic inclusions such as Al_2O_3 , SiO_2 and Ce_2O_3 in the FGH4097 alloy to float and remain in the final solidification zone. The floating behaviour of inclusions is mainly related to their size and density; the larger the size and the smaller the density are, the faster the upsizing speed of the inclusions. According to the calculation results, the experimental process can effectively float low-density inclusions with sizes greater than $6.5 \mu\text{m}$. The liquid flow generated by the Marangoni effect on the surface of the melt can drive the floating inclusions toward the center of the melt pool and aggregate to form flat inclusions. When the O content of the master alloy is slightly greater than $4 \times 10^{-4}\%$, the area of inclusion on the ingot is not greater than 10 mm^2 , and when there are shrinkage holes in the master alloy, the area of inclusion increases sharply to more than 100 mm^2 .

Key words: FGH4097; master alloy; electron beam smelting; inclusions

粉末高温合金相比传统铸造高温合金具有更好的热加工和高温力学性能, 是制造航空发动机涡轮盘的重要材料^[1]。虽然采用粉末冶金工艺(包括雾化制粉、粉末处理、热等静压等)能有效消除宏观偏

析, 使合金的晶粒细小、组织均匀, 但又会引入如原始颗粒边界、热诱导孔洞及夹杂物等缺陷^[2]。其中非金属夹杂物的存在会显著降低粉末高温合金材料的低周疲劳寿命, 严重影响涡轮盘的可靠性及飞行器

收稿日期: 2024-04-25

基金项目: 国家重点研发计划(2019YFA0705300)

作者简介: 夏福宽, 1999年生, 硕士研究生。研究方向为电子束精炼高温合金母合金。Email: cobb0314@163.com

通讯作者: 谭毅, 1961年生, 博士, 教授。研究方向为电子束精炼制备超纯净均质化高温合金。Email: insolar@dlut.edu.cn

引用格式: 夏福宽, 谭毅, 白如圣, 张雪良, 李鹏廷, 常凯. 电子束精炼 FGH4097 母合金夹杂物迁移行为研究[J]. 铸造技术, 2024, 45(7): 659-671.

XIA F K, TAN Y, BAI R S, ZHANG X L, LI P T, CHANG K. Migration behavior of inclusions in FGH4097 master alloy during electron beam smelting[J]. Foundry Technology, 2024, 45(7): 659-671.

的安全性^[3]。因此,如何控制夹杂物的含量和尺寸已成为粉末高温合金领域的关键问题。

粉末高温合金中的非金属夹杂物主要来自于母合金熔炼所用的耐火材料,在该阶段对夹杂物进行有效控制可以显著提高合金净度,为制备高质量粉末高温合金制件提供良好的初始条件。目前国内外普遍使用真空感应熔炼技术 (vacuum induction melting, VIM)来冶炼粉末高温合金母合金,该技术能够利用较高的真空度在电磁搅拌作用下使熔体发生脱气反应,去除合金中的气体杂质^[4]。但真空感应熔炼过程中合金熔体会与坩埚材料发生反应,增加合金中非金属夹杂物的含量^[5]。

电子束精炼技术(electron beam smelting, EBS)在制备不同高温合金高纯净母材方面展现出了显著的优势:采用水冷铜坩埚能够避免引入外来夹杂物,同时电子束的诱导作用还能强化非金属夹杂物的去除效果,提高合金的纯净度^[6-8]。You 等^[9]在不同工艺下精炼 FGH4096 母合金,利用电子束诱导定向凝固将 Al₂O₃、SiO₂、CaO 等夹杂物富集在最后凝固区,使合金的 O 含量由 10⁻³%降低到 4×10⁻⁴%。Li 等^[10]对 VIM 制备的 DZ125 合金进行电子束精炼实验,通过去除夹杂物使合金中的 O 含量从 8.2×10⁻⁴%降低到了 1.8×10⁻⁴%。Dong 等^[11]以 VIM 制备的 DD98M 合金为原料,研究了电子束精炼对 Al₂O₃ 和 TiN 的去除作用,最佳工艺下 O、N 的去除效果分别可以达到 92.5%和 88.4%。

FGH4097 合金是我国仿制俄罗斯 ЭП741НП 合金生产的粉末高温合金材料,其特点是具有较高的 γ'相含量(60%),并且添加了约 0.3%Hf 元素和微量 Ce 元素,这些稀土元素不仅可以改善合金组织,提高合金的力学性能和持久寿命,还能与合金中的游离氧结合形成氧化物,起到净化基体的作用^[12]。这些细小的稀土氧化物还可以在凝固阶段促进形核,并且作为第二相颗粒起到弥散强化的作用。由于电子束精炼技术有着极为优越的提纯除杂作用,可能

会对合金性能有益的稀土氧化物一并除去,因此有必要对 FGH4097 母合金中不同类型夹杂物在电子束精炼过程中的迁移行为进行研究。为此,本文开展了电子束精炼 FGH4097 母合金实验,计算熔炼过程中的熔池温度分布情况,研究熔体黏度、表面活性元素含量、尺寸和密度等因素对夹杂物迁移行为的影响,并建立一定条件下 FGH4097 母合金的 O 含量及冶金缺陷与上浮夹杂物面积之间的关联关系。

1 实验材料与方法

使用 VIM 制备的 FGH4097 合金棒料为原料,共计 6 根。FGH4097 母合金的名义成分如表 1 所示,6 根合金的成分均符合设计要求,合金中的杂质元素含量及冶金缺陷如表 2 所示。合金棒料的形貌如图 1 所示,部分原料的截面较为光洁(图 1b),部分棒料的芯部存在缩孔(图 1c)。

表 1 FGH4097 主要合金元素成分
Tab.1 Composition of FGH4097 alloy

(mass fraction/%)					
Element	Cr	W	Mo	Al	Ti
Nominal	8.00~10.00	4.80~5.90	3.50~4.20	4.85~5.25	1.60~2.00
Element	Nb	Hf	Zr	Ce	Ni
Nominal	2.40~2.80	0.10~0.40	0.010~0.015	0.005~0.010	Bal.

表 2 FGH4097 母合金的杂质元素含量及冶金缺陷
Tab.2 Contents of impurity elements and defects in the FGH4097 master alloy

Alloy No.	w(O)/10 ⁻⁴ %	w(N)/10 ⁻⁴ %	w(S)/10 ⁻⁴ %	Defects
1#	2.8	8.1	1.8	-
2#	3.6	10.7	1.5	-
3#	4.4	9.3	2.3	-
4#	5.0	9.9	2.4	-
5#	3.8	8.9	2.7	shrinkage cavity
6#	16.3	14.7	1.7	shrinkage cavity

在 3# 合金棒料 1/2 半径处取 15 mm×15 mm×5 mm 的试样,对其 108.8 mm² 面积内的夹杂物种类及数量进行 ASPEX 检测,结果如表 3 所示。可知 FGH4097

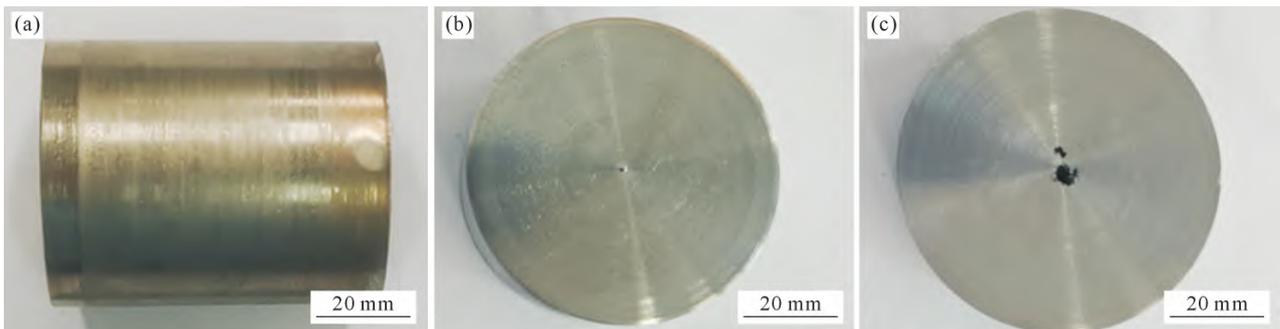


图 1 VIM 制备 FGH4097 棒料形貌:(a) 表面;(b) 无缩孔截面;(c) 有缩孔截面

Fig.1 Morphology of FGH4097 bars prepared by VIM: (a) surface; (b) cross section without shrinkage hole; (c) cross section with shrinkage hole

母合金中夹杂物包括 Al、Si、Hf、Ce、Ca 的氧化物和 Al-Si、Al-Mg 复合氧化物。在 6 根棒料上分别切取 1 500 g 原料作为试样,并对表面氧化层及加工痕迹进行打磨,随后酒精超声清洗 3 次,充分洗净表面油污及打磨产生的碎屑,将合金试样置于 70 °C 烘干箱中烘干,称重记录,待电子束熔炼使用。

表3 3#合金内夹杂物种类和数量密度

Tab.3 Type and quantity density of inclusions in alloy 3#					
Inclusion	Al ₂ O ₃	MgO	SiO ₂	MgO-Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ -SiO ₂
Quantity density/mm ²	0.47	0	0.71	0.06	0.19
Inclusion	CaO	Ce ₂ O ₃	HfO	TiN	
Quantity density/mm ²	0.04	0.14	0.36	0	

电子束熔炼过程中,首先缓慢增大电子束功率至 4 kW 并熔化合金试样使其铺满整个坩埚底部,待试样全部融化后,维持电子束功率并开启环扫描模式精炼 20 min。达到规定精炼时间后停止加热,在保持真空的情况下随炉冷却 90 min,取出电子束精炼 FGH4097 合金锭。

使用 ImagePro Plus 6.0 图像处理软件对 FGH4097 合金 EB 锭表面的夹杂物聚集区域进行标记及面积统计。对 EB 锭的夹杂物聚集区域进行取样,使用 Axio Scope 5 研究型正置显微镜以及 OLS500 型激光共聚焦显微镜观察夹杂物形貌。使用 JSM-IT800 型扫描电子显微镜和 JEM-2100F 型透射电子显微镜,分别在 EB 锭的表面及截面的视角观察夹杂物的尺寸和形貌,并结合 EDS 能谱仪分析夹杂物的元素分布情况。使用 JXA-8530F PLUS 型 EPMA 电子

探针对夹杂物的化学成分进行检测。

2 实验结果及讨论

2.1 EB 锭形貌及表面夹杂物表征

6 组 FGH4097 母合金经电子束精炼后的 EB 锭形貌如图 2 所示,EB 锭表面夹杂物面积统计结果如表 4 所示。结合表 2 合金冶金缺陷可以看出,当合金中无缩孔等易富集夹杂物的冶金缺陷时,EB 锭表面无夹杂物或夹杂物面积较小(10 mm²),而当棒料芯部存在缩孔时,在 EB 锭的最后凝固区会存在 100 mm² 以上的夹杂物富集区。

表4 EB锭表面夹杂物面积

Tab.4 Area of inclusions on the surface of the EB ingots						
Ingot	1#	2#	3#	4#	5#	6#
Inclusion area/mm ²	-	-	5.15	5.67	115.58	182.63

EB 锭表面夹杂物在金相显微镜及激光共聚焦显微镜下的形貌如图 3 和 4 所示。从图中可以看到,EB 锭表面最后凝固区由大量枝晶构成,夹杂物则贴在合金表面。电子束熔炼过程中夹杂物能够上浮到熔体表面,并在电子束的诱导聚集作用下富集在最后凝固区内。当表面夹杂物的总量较小时,会在 EB 锭表面呈现零散分布状态,如图 4a 所示,而夹杂物的总量较大时则会大量聚集,如图 4b 所示。

采用扫描电子显微镜结合 EDS 能谱仪对 EB 锭表面夹杂物的形貌、尺寸及元素分布情况进行观察,如图 5 所示。EDS 结果显示 FGH4097 母合金 EB 锭表面的夹杂物主要由 O、Al、Ce 构成,其中 Al₂O₃ 的尺寸较大,在 EB 锭表面且呈零散状分布,尺寸普遍

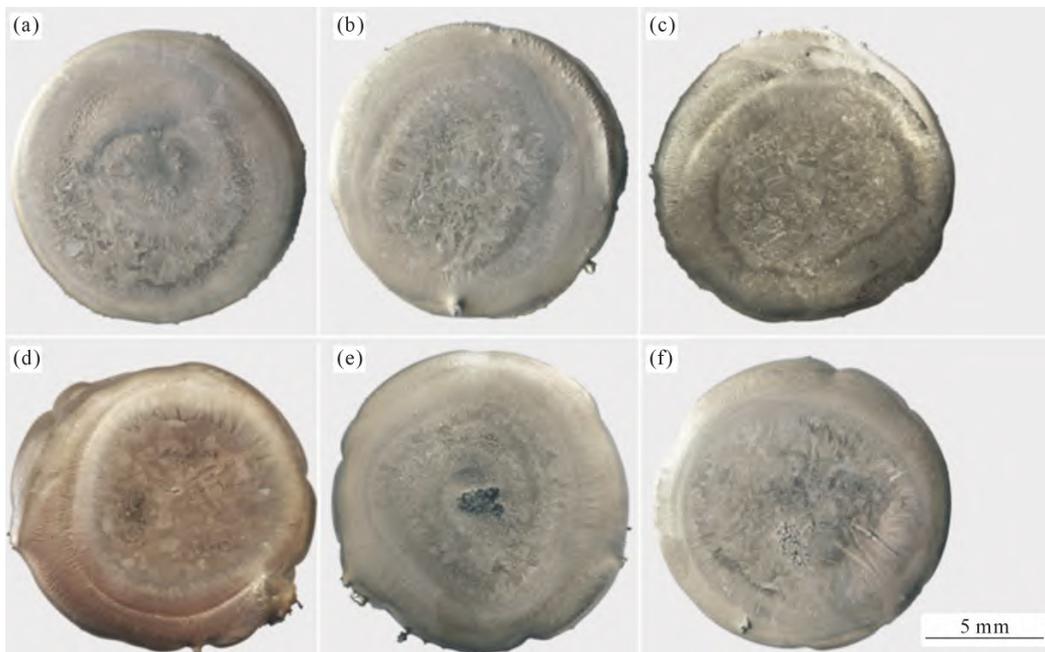


图 2 电子束熔炼纽扣锭形貌:(a) 1#;(b) 2#;(c) 3#;(d) 4#;(e) 5#;(f) 6#

Fig.2 Morphology of electron beam button ingots: (a) 1#; (b) 2#; (c) 3#; (d) 4#; (e) 5#; (f) 6#

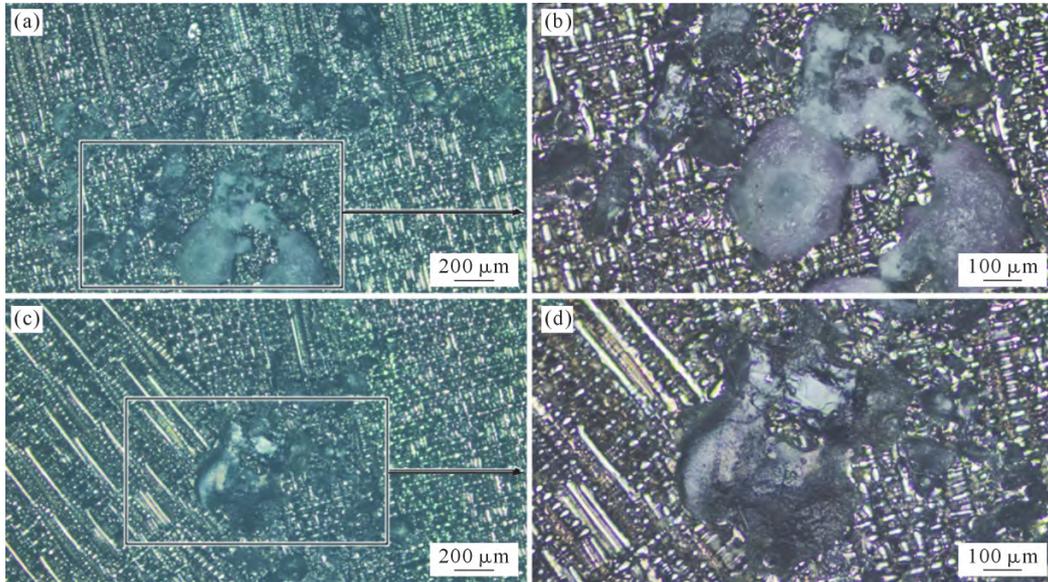


图3 金相显微镜下3#锭表面夹杂物形貌:(a, b)视场1;(c, d)视场2

Fig.3 Morphology of inclusions on the surface of ingot 3# observed by metallurgical microscope: (a, b) field 1; (c, d) field 2

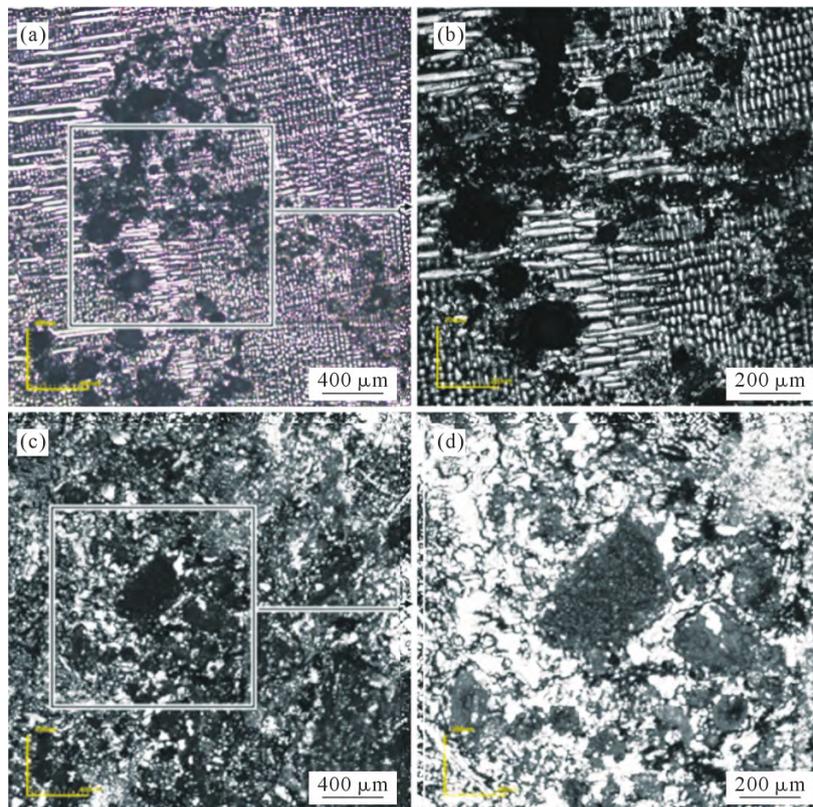


图4 激光共聚焦显微镜下EB锭表面夹杂物形貌:(a, b)3#EB锭;(c, d)5#EB锭

Fig.4 Morphology of inclusions on the surface of EB ingots observed by confocal laser microscope: (a, b) ingot 3#; (c, d) ingot 5#

在 30~100 μm 内, 最大尺寸可达 189 μm, Al₂O₃ 尺寸统计结果如图 6 所示。而 Ce₂O₃ 的尺寸则较小, 会大量团聚或单独成团, 或聚集于大尺寸夹杂物颗粒周围。

使用 FIB 聚焦离子束技术对 FGH4097 母合金 EB 锭表面的夹杂物团聚进行取样(图 7)。对取得的样品使用 TEM 投射电镜结合 EDS 能谱分析, 在截面视角观察夹杂物的形貌、尺寸及元素分布情况。如图 8 所示, 夹杂物团聚与纽扣锭基体有着明显的

分界, 主要组成元素为 Al、Ce 和 O, Al 和 Ce 的氧化物分布于不同区域, 是纽扣锭表面夹杂物的主要组成, Ce₂O₃ 在纽扣锭表面显示出了一定的连续性, 能够将一些小尺寸(<10 μm) 的 Al₂O₃ 等轮廓明显的颗粒包裹到夹杂物团聚中。

扫描电镜及透射电镜均未能在夹杂物中找到 Si、Mg、Ca、Hf 元素, 与 FGH4097 母合金的 ASPEX 检测结果不符。这可能是由于 Si、Ca 的氧化物极易形成复合氧化物, 在高温下与合金基体发生界面反

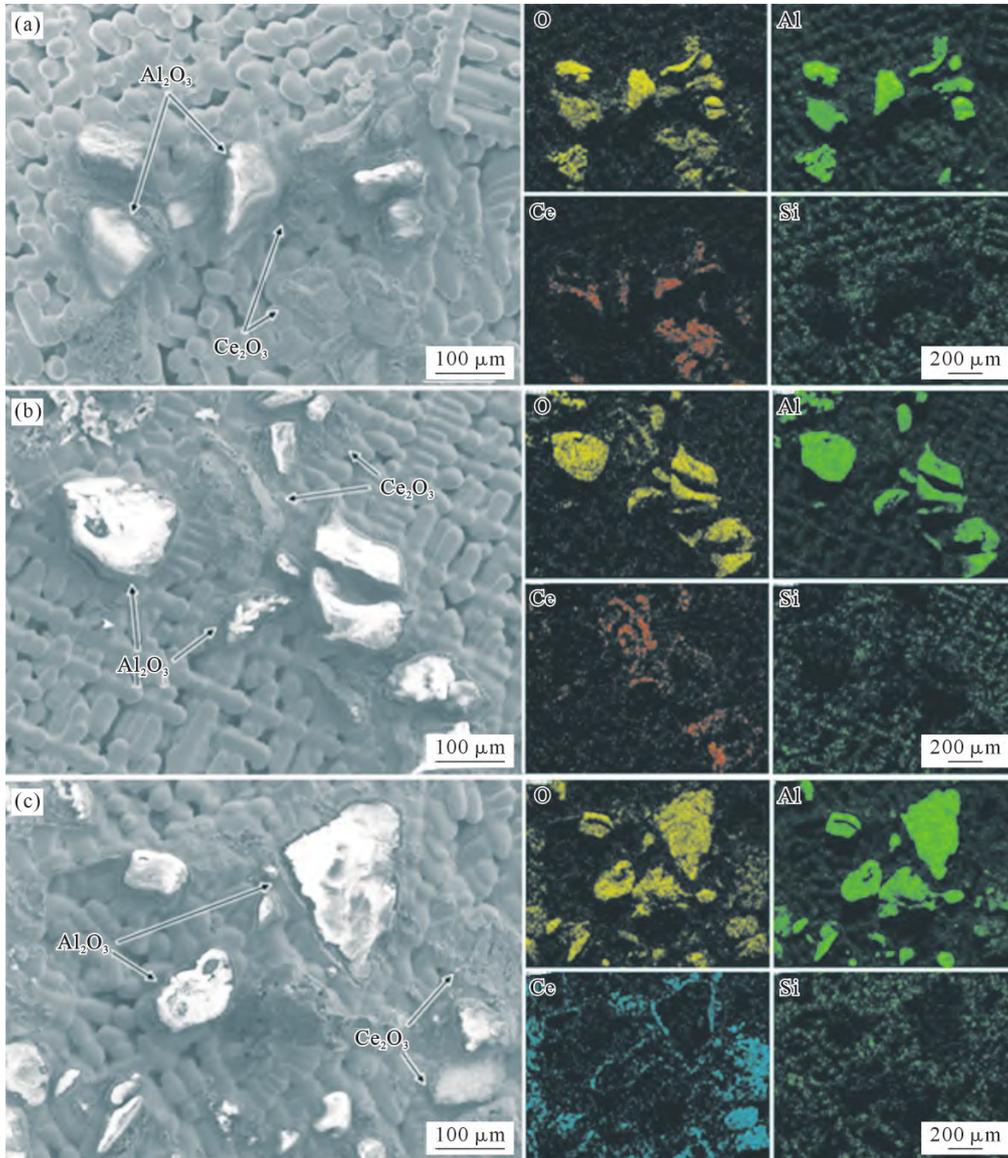


图 5 3#EB 锭夹杂物形貌及 EDS 面扫描结果:(a) 视场 a;(b) 视场 b;(c) 视场 c
 Fig.5 Morphology and EDS mapping results of inclusions on EB ingot 3#: (a) field a; (b) field b; (c) field c

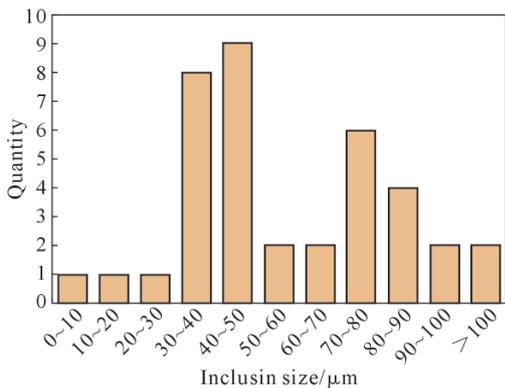


图 6 3#EB 锭表面 Al_2O_3 夹杂物尺寸分布
 Fig.6 Size distribution of Al-rich oxides on the surface of EB ingot 3#

应,形成一层富 Al 氧化层。且 SEM、TEM 结合 EDS 检测属于定性半定量检测方法。因此使用 EPMA 电子探针对 EB 锭表面夹杂物的化学成分进行确认,检测点位及结果如图 9 所示。结果显示 EB 锭表面

的大尺寸夹杂物颗粒主要由 Al、Si、Ca 和 O 元素组成,含有少量的 Mg 和 Ce 元素,仍未发现 Hf 元素。这是由于 HfO 属于高密度氧化物,在电子束精炼过程中所受到的浮力小于自身重力,无法上浮至熔池表面组成浮筏。相关研究显示,FGH4097 合金中的夹杂物大多是 Al、Si、Mg 元素为主的复杂结构混合氧化物,而有关 Ce_2O_3 的报道则较为少见,这可能与 Ce_2O_3 的颗粒尺寸极小且呈弥散分布有关^[13-14]。

2.2 熔池温度分布

电子束精炼主要通过使低密度夹杂物上浮并诱导聚集来实现高温合金母材的提纯除杂,在这个过程中,熔体的温度会以改变熔体黏度和表面液流行为的方式来影响夹杂物的迁移行为,因此有必要研究 FGH4097 母合金在电子束精炼中温度分布情况。Dong 等^[15]开发了一种研究多元合金真空精炼过程中元素挥发行为的新模型,能够对熔炼过程中熔池

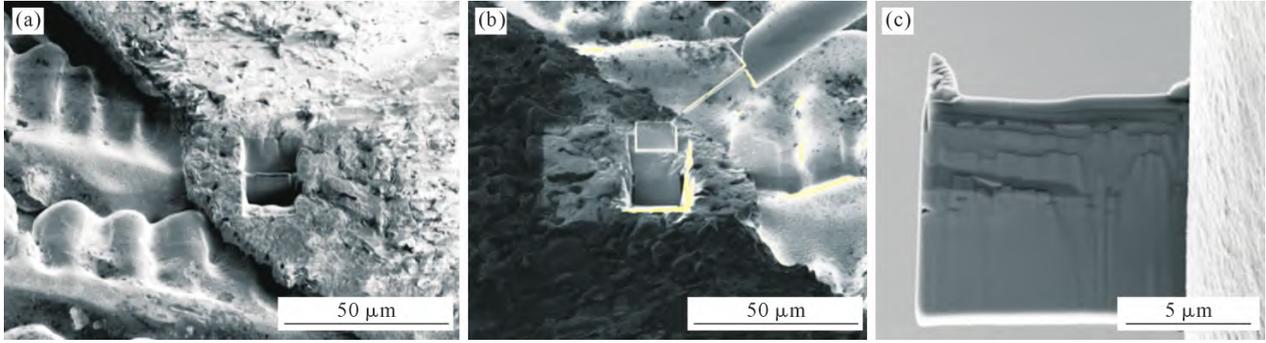


图 7 EB 锭表面夹杂物 FIB 取样示意图:(a) 取样位置;(b) 试样取出;(c) 试样形貌

Fig.7 Schematic diagram of FIB sampling of inclusions on the surface of the EB ingot: (a) sampling location; (b) removal of the specimen; (c) morphology of the specimen

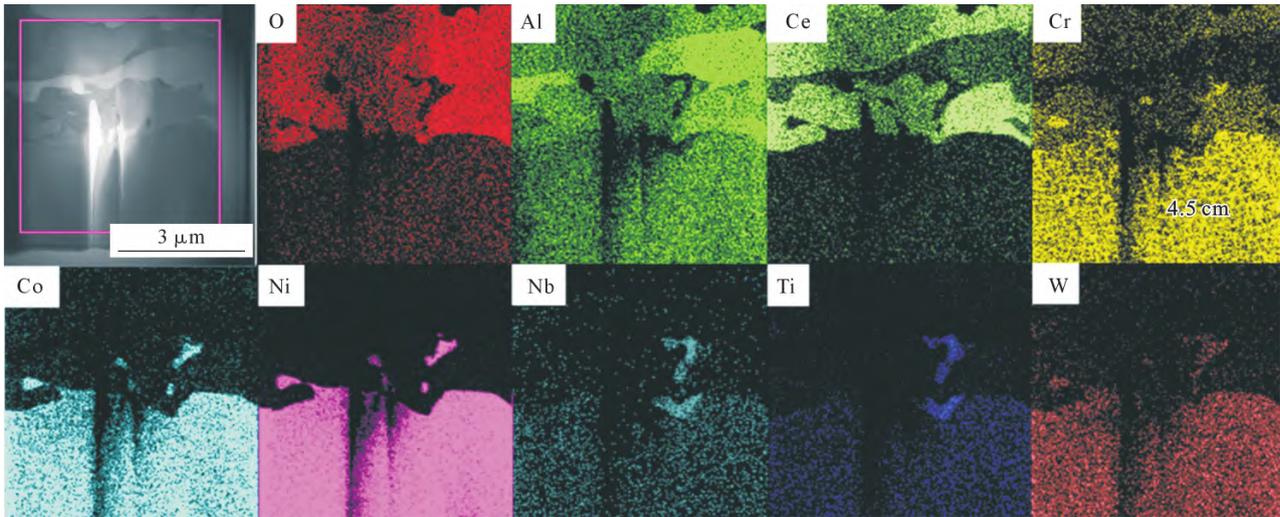


图 8 TEM 图像及 EDS 面扫图

Fig.8 TEM image and EDS mapping

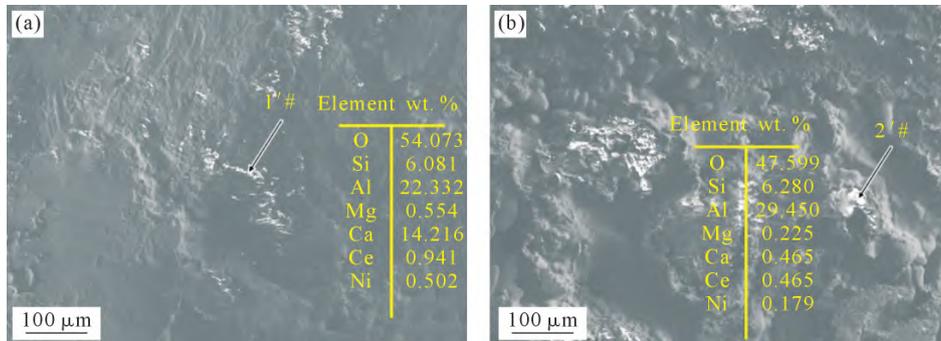


图 9 EPMA 电子探针测试:(a) 测试点位 1'#;(b) 测试点位 2'#

Fig.9 Diagram of the EPMA test: (a) test position 1'#; (b) test position 2'#

温度等特征进行计算, Li 等^[16]已采用该方法研究了 FGH4096 母合金在 EBS 过程中元素挥发行为, 并通过 Co 元素的挥发量来推导不同功率下熔体的平均

温度, 结果与实验值吻合较好。现采用该方法对 FGH4097 母合金的元素挥发行为开展计算研究, FGH4097 母合金元素的 Miedema 模型参数见表 5^[17]。

表 5 FGH4097 母合金中主要合金元素 Miedema 模型参数^[17]

Tab.5 Miedema parameters of the main elements in the FGH4097 master alloy^[17]

Parameter	Element							
	Ni	Co	Cr	W	Al	Mo	Nb	Ti
Molar fraction/mol. %	55.16	16.01	9.85	1.71	10.90	2.31	1.55	2.11
$V_i^{2/3}/\text{cm}^2$	3.50	3.50	3.70	4.50	4.60	4.40	4.90	4.80
$(n_{\text{wg}}^{1/3})/(\text{d.u.})^{1/3}$	1.75	1.75	1.73	1.81	1.39	1.77	1.62	1.47
ϕ_p/V	5.20	5.10	4.65	4.80	4.20	4.65	4.00	3.65
$r/p/V^2$	1.0	1.0	1.0	1.0	1.9	1.0	1.0	1.0

基于 Langmuir 方程, Hertz 及 Knudsen 提出了在高真空熔炼条件下,合金元素在气、液相界面处理论最大挥发速率与温度关系的公式^[18]:

$$V_i = P_i \times \sqrt{\frac{M_i}{2\pi RT}} \quad (1)$$

式中, V_i 为元素 i 的最大理论挥发速率; P_i 为元素 i 在多元熔体中的分压; M_i 为元素 i 的摩尔质量; R 为气体常数, 取值为 $8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$; T 为熔体温度。元素 i 的分压 P_i 还可以写作元素 i 的活度 α_i 与纯元素饱和蒸汽压 P_i^0 的乘积:

$$P_i = \alpha_i \times P_i^0 \quad (2)$$

元素 i 的活度与元素活度系数 γ_i 及摩尔分数 χ_i 有关:

$$\alpha_i = \chi_i \times \gamma_i \quad (3)$$

元素 i 的饱和蒸汽压只与温度有关, 可由式(4)的克劳修斯-克拉佩龙公式计算, 公式用到的各元素参数如表 6 所示^[19], FGH4097 主要合金元素的饱和蒸汽压计算结果如图 10 所示。

$$\log P_i^0 = A \times T^{-1} + B \times \log T + C \times T + D \quad (4)$$

表6 FGH4097母合金元素饱和蒸汽压参数值^[19]

Tab.6 Parameters of saturated vapor pressure for the elements of the FGH4097 master alloy^[19]

Element	A	B	C×1000	D	Range/K
Ni	-225.00	-0.96	-	15.72	298~1 728
Ni	-224.00	-2.01	-	19.07	1 728~3 193
Co	-222.09	-	-0.223	12.93	298~1 768
Cr	-206.80	-1.31	-	16.68	298~2 180
W	-440.00	+0.50	-	10.88	298~3 683
Al	-163.80	-1.00	-	14.44	933~2 723
Mo	-347.00	-0.24	-0.15	13.78	298~2 893
Nb	-376.50	+0.715	-0.166	8.94	298~2 750
Ti	-244.00	-0.91	-	13.18	1 155~1 933

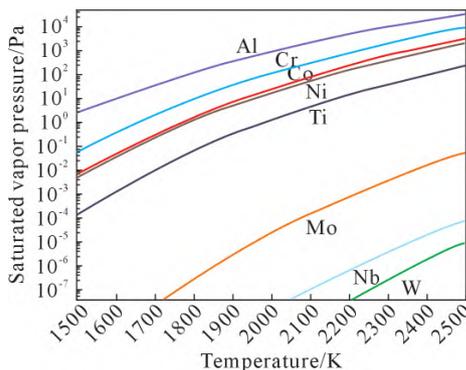


图 10 FGH4097 母合金主要元素饱和蒸汽压

Fig.10 The saturated vapor pressure of the main elements in the FGH4097 master alloy

基于 Wagner 理论, Pelton 及 Bale 给出了计算合金中各元素活度系数的修正方程^[20]:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^0 + \ln \gamma_1 + \chi_i \varepsilon_i^i + \sum_{j \neq i} \chi_j \varepsilon_i^j \quad (5)$$

$$\ln \gamma_1 = -\frac{1}{2} \sum_{j,k} \varepsilon_j^k \chi_j \chi_k \quad (6)$$

式中, γ_i^0 为元素 i 在无限稀溶液中的活度系数; ε_i^j 为元素 j 在元素 i 上的活度相互作用参数。在二元合金体系 $i-j$ 中, 元素 j 可以看作是体系中的溶剂, 此时 γ_i^0 可以表示为:

$$\ln \gamma_i^0 = \frac{(G_{ij}^E)}{RT} \chi_i^{-1} \quad (7)$$

式中, G_{ij}^E 为体系过剩自由能, 可表示为:

$$G_{ij}^E = \Delta H_{ij} - TS_{ij}^E \quad (8)$$

$$S_{ij}^E = 0.1 \times \Delta H_{ij} \left(\frac{1}{T_{mi}} - \frac{1}{T_{mj}} \right) \quad (9)$$

式中, ΔH_{ij} 为体系生成热; S_{ij}^E 为体系的过剩熵; T_{mi} 和 T_{mj} 为纯元素 i 和 j 的熔点, 可以根据米德马模型进行计算^[21]:

$$\Delta H_{ij} = f_{ij} \frac{\chi_i [1 + \mu_i \chi_i (\phi_i - \phi_j)] \chi_j [1 + \mu_j \chi_j (\phi_j - \phi_i)]}{\chi_i V_i^{2/3} [1 + \mu_i \chi_i (\phi_i - \phi_j)] + \chi_j V_j^{2/3} [1 + \mu_j \chi_j (\phi_j - \phi_i)]} \quad (10)$$

$$f_{ij} = \frac{2p V_i^{2/3} V_j^{2/3} \left\{ q/p \left[\left(n_{us}^{1/3} \right)_i - \left(n_{us}^{1/3} \right)_j \right]^2 - (\phi_i - \phi_j)^2 - a(r/p) \right\}}{\left(n_{us}^{1/3} \right)_j^{-1} + \left(n_{us}^{1/3} \right)_i^{-1}} \quad (11)$$

式中, $V_i^{2/3}$ 和 $V_j^{2/3}$ 分别为元素 i 和 j 的摩尔体积; $\left(n_{us}^{1/3} \right)_i$ 和 $\left(n_{us}^{1/3} \right)_j$ 分别为元素 i 和 j 的电子密度; ϕ_i 和 ϕ_j 为电负性; p, q, μ, a 及 r/p 都是经验常数 ($p/q=9.4$; 对于碱金属其 $\mu=0.14$, 二价金属的 $\mu=0.10$, Cu、Ag、Au 以及三价金属的 $\mu=0.07$, 其他金属 $\mu=0.04$; 液态合金 $a=0.73$, 固态合金 $a=1$; 公式用到的其他主要参数值详见表 5^[17])

由式(6~11), 可以得到的表达式^[6]:

$$\ln \gamma_i^0 = \frac{1}{RT} \left[1 - 0.1 \times \left(\frac{1}{T_{mi}} - \frac{1}{T_{mj}} \right) \right] f_{ij} \frac{1 + \mu_i (\phi_i - \phi_j)}{V_j^{2/3}} \quad (12)$$

式(4)中的活度相互作用参数可由下式定义^[22]:

$$\varepsilon_i^j = \lim_{\chi_i \rightarrow 1} \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial \chi_j} \right)_{T,P} \quad (13)$$

根据 Ju 等^[23]提出的统一外推模型, 活度相互作用参数可以表示为:

$$\varepsilon_i^j = \frac{1}{RT} (A_{ij} - A_{ik} - A_{jk} + B_{ik} + B_{jk}) \quad (14)$$

式(14)中的参数可由式(15)~(20)计算得出。

FGH4097 母合金的主要合金元素有 8 种 (Ni、Cr、Co、W、Mo、Al、Ti、Nb), 其中 Ni 元素占 55% 以上, 故存在 7 个二元合金体系 (Ni-X, X=Cr、Co、W、

$$A_{ij} = d_{ij} f_{ij} \frac{V_i^{2/3} V_j^{2/3} (\alpha_{i(j)}^k + \alpha_{j(i)}^k) \left[1 + u_i(\phi_i - \phi_j) \frac{\alpha_{j(i)}^k}{\alpha_{i(j)}^k + \alpha_{j(i)}^k} \right] \left[1 + u_j(\phi_j - \phi_i) \frac{\alpha_{i(j)}^k}{\alpha_{i(j)}^k + \alpha_{j(i)}^k} \right]}{\alpha_{i(j)}^k V_i^{2/3} \left[1 + u_i(\phi_i - \phi_j) \frac{\alpha_{j(i)}^k}{\alpha_{i(j)}^k + \alpha_{j(i)}^k} \right] + \alpha_{j(i)}^k V_j^{2/3} \left[1 + u_j(\phi_j - \phi_i) \frac{\alpha_{i(j)}^k}{\alpha_{i(j)}^k + \alpha_{j(i)}^k} \right]} \quad (15)$$

$$A_{ik} = d_{ik} f_{ik} V_i^{2/3} [1 + u_i(\phi_i - \phi_k)] \quad (16)$$

$$A_{jk} = d_{jk} f_{jk} V_j^{2/3} [1 + u_j(\phi_j - \phi_k)] \quad (17)$$

$$B_{ik} = d_{ik} f_{ik} \left\{ 1 - \frac{V_i^{2/3}}{V_k^{2/3}} [1 + 2u_i(\phi_i - \phi_k)] \right\} V_i^{2/3} [1 + u_i(\phi_i - \phi_k)] \alpha_{i(ik)}^j \quad (18)$$

$$B_{jk} = d_{jk} f_{jk} \left\{ 1 - \frac{V_j^{2/3}}{V_k^{2/3}} [1 + 2u_j(\phi_j - \phi_k)] \right\} V_j^{2/3} [1 + u_j(\phi_j - \phi_k)] \alpha_{j(ik)}^i \quad (19)$$

$$d_{ij} = \left[1 - 0.1 \times \left(\frac{1}{T_{mi}} - \frac{1}{T_{mj}} \right) \right] \quad (20)$$

Mo、Al、Ti、Nb), 49 个三元合金体系(Ni-X-X, X=Cr、Co、W、Mo、Al、Ti、Nb), 可用式(12)计算合金元素的无限稀溶液活度系数, 结果如图 11a 和 b 所示。用式(14) 可以计算出元素活性相互作用参数, 其中 Ni-Cr-X 体系中的结果如图 11c 所示。

将得到的无限稀溶液活度系数 γ_i^0 及元素活性相互作用参数 ε_i^i 代入式(5), 可以得到 FGH4097 母合金中各元素的活度系数, 如图 12a 所示, 将元素活度系数与元素摩尔分数相乘, 即按照式(3)进行计算,

可以得到元素活度随温度变化情况, 如图 12b 所示。

将活度代入到式(1)可以计算出 FGH4097 各合金元素的挥发速率, 如图 13 所示。将各元素的挥发速率与熔池面积 S 和熔炼时间 t 相乘, 如式(21), 可以得到 FGH4097 母合金各元素的挥发量。由此可知本实验的电子束精炼过程中, FGH4097 熔体的平均温度约为 1 650 K。

$$\Delta m = V_i \times S \times t \quad (21)$$

根据 You^[24]的研究, 在电子束熔炼过程中, 熔体表面的温度在电子束轰击处可以达到最大值, 并近

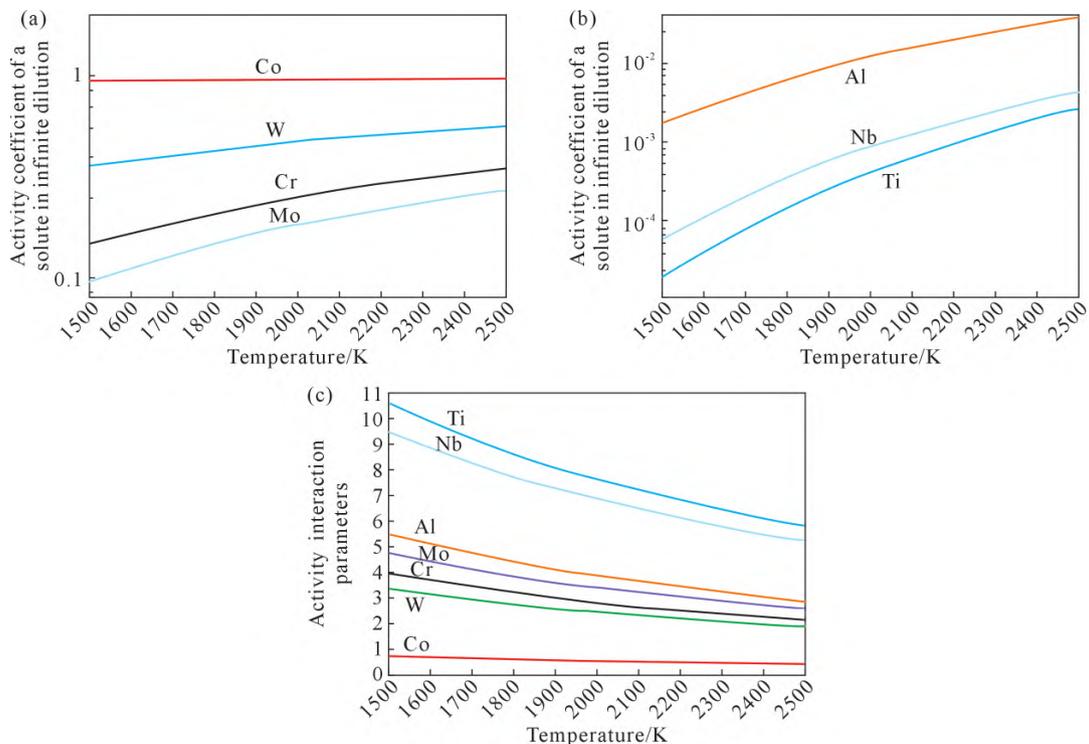


图 11 FGH4097 母合金主要元素无限稀溶液活度系数及元素活性相互作用参数: (a) γ_i^0 , $i = \text{Co, W, Cr, Mo}$; (b) γ_i^0 , $i = \text{Al, Nb, Ti}$; (c) ε_i^i , Ni-Cr-X

Fig.11 Activity coefficient of a solute in an infinite dilute solution and activity interaction parameters of the main elements in the FGH4097 master alloy: (a) γ_i^0 , $i = \text{Co, W, Cr, Mo}$; (b) γ_i^0 , $i = \text{Al, Nb, Ti}$; (c) ε_i^i , Ni-Cr-X

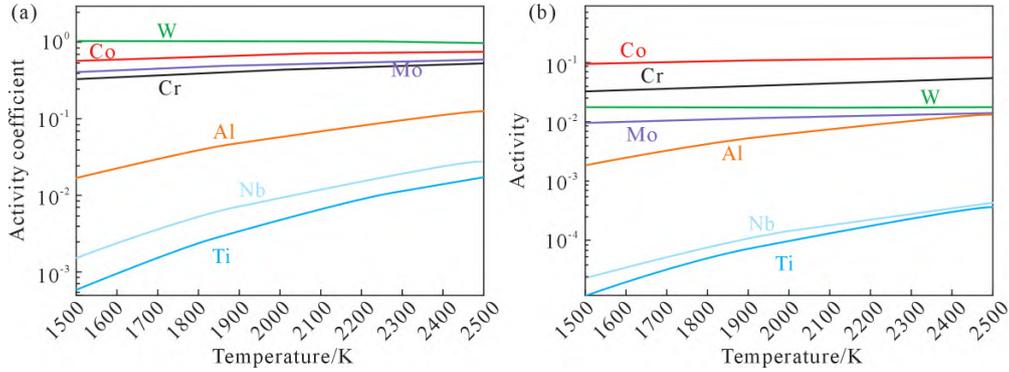


图 12 FGH4097 母合金主要元素的活度系数及活度:(a) 活度系数;(b) 活度

Fig.12 Activity coefficient and activity of the main elements in the FGH4097 master alloy: (a) activity coefficient; (b) activity

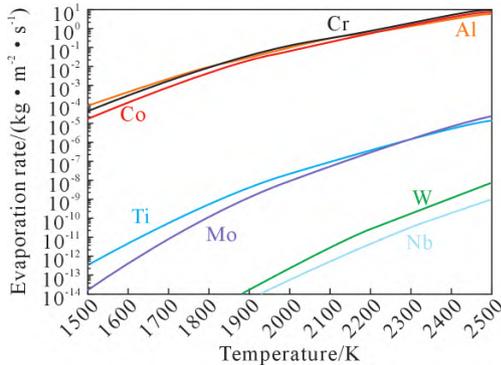


图 13 FGH4097 母合金主要元素挥发速率

Fig.13 Evaporation rate of the main elements in FGH4097

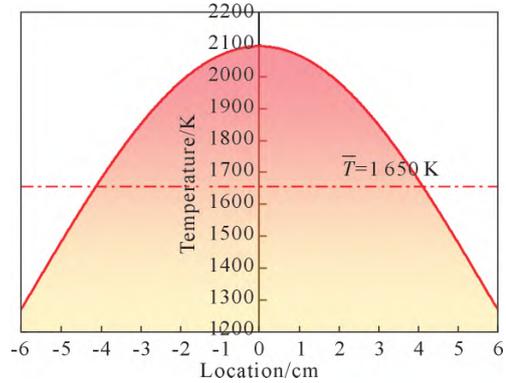


图 14 电子束精炼 FGH4097 母合金温度分布

Fig.14 Temperature distribution of the FGH4097 master alloy during EB smelting

似呈现正态分布,最高温度与熔体平均温度存在一定关联:

$$T(r_p) = \eta \frac{1}{\sqrt{2\pi} \sigma} e^{-\frac{r_p^2}{2\sigma^2}}, r_p \in (-R_p, R_p) \quad (22)$$

$$T_{\max} = T(0) = \frac{\eta}{\sqrt{2\pi} \sigma} \quad (23)$$

$$T_{\max} = \frac{R_p^2 \bar{T}}{2\sigma^2 \left(1 - e^{-\frac{R_p^2}{2\sigma^2}}\right)} = 1.27 \bar{T} \quad (24)$$

$$\eta = \sqrt{2\pi} \sigma T_{\max} \quad (25)$$

式中, r_p 为距离熔池中心的距离; R_p 为熔池半径; η 为与温度分布有关的常数。本研究中采用环扫描模式,因此标准差 σ 取熔池半径,取 6 cm,此时可以计算得出理想情况下 FGH4097 精炼过程中熔体温度分布情况,如图 14 所示,熔体的最高温度为 2 095.5 K。

2.3 夹杂物上浮行为

在电子束精炼过程中,熔体中的夹杂物主要受到 3 种力的作用,如图 15 所示,其中浮力 F_f 的方向向上,重力 F_g 向下,熔体阻力 F_r 的方向与运动方向相反,当夹杂物上浮时其方向向下^[25]。

当夹杂物密度 ρ_i 小于熔体密度 ρ (8.30 g/cm³) 时,夹杂物所受到的合力方向向上,此时夹杂物会向着熔体表面移动。假设夹杂物颗粒为形状规则的球形,

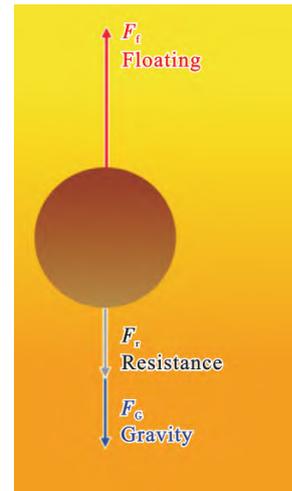


图 15 夹杂物颗粒受力示意图

Fig.15 Force diagram of the inclusion particle

半径为 r_i , 直径为 R_i , 那么夹杂物受到的合力为:

$$F = F_f - F_g - F_r = \frac{1}{6} \pi R_i^3 (\rho - \rho_i) g - C_D A_1 \frac{\rho u^2}{2} \quad (26)$$

式中, C_D 为阻力系数; A_1 为夹杂物颗粒在液态金属流体方向上的投影面积; u 为夹杂物颗粒与液态金属流体的相对速度。

当夹杂物的速度 u 达到一个临界极限值 u_1 时,其所受到的重力、浮力以及熔体带来的上浮阻力达到一个平衡值,合力 F 为 0,夹杂物的上浮速度 u 不

再变化。由于高温合金中夹杂物颗粒的尺寸普遍较小，比表面积较大，其受到的阻力可以极快地增加，因此上浮速度可以在极短时间内达到临界值，因此这个加速阶段可以忽略不计，此时由式(26)可以得出：

$$u_i = \sqrt{\frac{8gr_i(\rho - \rho_l)}{3C_D\rho}} \quad (27)$$

式中，阻力系数 C_D 为关于夹杂物颗粒与液态金属流体之间相对速度的雷诺数 Re_i 的函数^[26]：

$$C_D = \frac{24}{Re_i} \quad (28)$$

当雷诺数 Re_i 小于 1 时，夹杂物颗粒运动遵循斯托克斯定律， Re_i 可以定义为：

$$Re_i = \frac{2r_i u_i \rho}{\mu_m} \quad (29)$$

式中， μ_m 为熔体黏度，可由 Mills^[27] 等给出的高温合金黏度计算得出：

$$\lg \mu_m(T) = \frac{2570}{T} - 0.8224 + 1.75 \times 10^{-3} M_{Cr} + 1.1 \times 10^{-3} M_{Fe} + 10.2 \times 10^{-3} M_{heavy} \quad (30)$$

式中， M_i 为元素 i 的质量分数； M_{heavy} 为所有重元素(W、Mo、Hf 等)的总质量分数。将熔体平均温度 1 650 K 代入式(29)可以得出 FGH4097 合金在 1 650 K 时黏度为 7.08 mPa·s。联立式(27~29)得到式(31)：

$$u_i = \frac{2r_i^2(\rho - \rho_l)g}{9\mu_m} \quad (31)$$

Al_2O_3 密度取 3 970 kg/m³， SiO_2 取 2 200 kg/m³， MgO 取 3 580 kg/m³， Ce_2O_3 取 3 860 kg/m³， CaO 取 3 350 kg/m³，将黏度代入计算可以得出夹杂物的极限上浮速率与尺寸之间的关系，如图 16a 所示。将夹杂物上浮临界速率代入式(29)进行验证，尺寸在 100 μm 以内的夹杂物颗粒其雷诺数最大值为 0.732，遵循斯托克斯定律。EB 锭的厚度为 16.5 mm，假设夹杂物从熔体的底部开始上浮，可以得出在 FGH4097 精炼过程中夹杂物的上浮临界尺寸，如图 16b 所示。计算结果显示，本实验所采用的电子束精

炼工艺理论可使 FGH4097 合金中尺寸 6.5 μm 以上的低密度氧化夹杂物充分上浮。与此同时，对合金性能影响较小的小尺寸夹杂物颗粒(<5 μm)则难以上浮至熔池表面，主要随熔体内部液流进行运动，会在凝固的铸锭当中随机分布。其中部分小尺寸夹杂物运动到夹杂物浮筏附近时，由于浮筏的存在会对熔体运动形成阻碍，一些小尺寸夹杂物会被浮筏捕获，从而保留在 EB 锭的最后凝固区，因此可以在扫描电镜下观察到小尺寸夹杂物团聚在大尺寸夹杂物四周，如图 5 所示。

2.4 上浮夹杂物聚集行为

在电子束熔炼过程中熔体的表面存在温度梯度，这种温度梯度会产生表面张力梯度，使表面张力较大的熔体对表面张力较小的熔体产生拉力并发生移动，该现象也被称为马兰戈尼效应。You 等^[9]的研究显示，在一定临界温度以下时，表面张力与温度呈现正的相关性，即温度越高的区域其表面张力也越高，表面熔体会从低温区域向高温区域移动。而当温度超过一定临界温度时这一现象则会逆转，熔体由高温区向低温区移动。这个表面张力的温度依赖性临界转变温度主要受到表面活性元素(主要是 O、S)含量的影响，根据 You 等^[24]的研究，Ni-O-S 三元体系下的表面张力可以表示为：

$$\gamma = \gamma^0 - A_{Ni}(T - T_m) - RTT_o^0 \ln(1 + K_o a_{(o)}) - RTT_s^0 \ln(1 + K_s a_{(s)}) \quad (32)$$

$$K_i = k_i e^{-\frac{\Delta H_i^0}{RT}} \quad (33)$$

式中， γ^0 为纯镍在熔点处的表面张力，取 1.845 N/m； A_{Ni} 为纯镍 dy/dT 的负值，取 4.3×10^{-4} N/(m·K)； T_m 为镍的熔点 (1 726 K)； T_i^0 是元素 i 的表面过剩浓度，O 取 2.03×10^{-5} mol/m²，S 取 0.15 mol/m²； K_i 是元素 i 的吸附系数，与熔体的温度有关； k_i 是与分凝熵有关的常数，O、S 分别取 1.38×10^2 和 3.18×10^3 ； $-\Delta H^0$ 为标准吸附热，O、S 分别取 1.88×10^{11} 和 1.47×10^{11} J/mol； $a_{(i)}$ 是元素 i 的活度，近似等于质量分数。由式(31)和

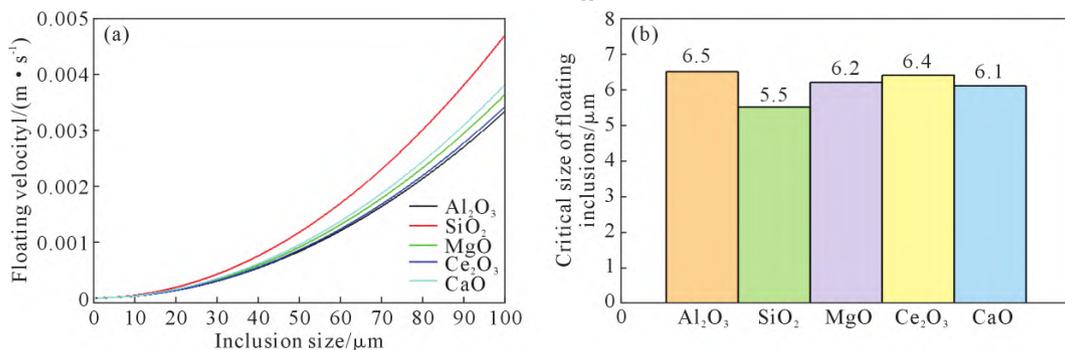


图 16 夹杂物上浮速率及临界上浮尺寸：(a) 夹杂物上浮速率；(b) 上浮临界尺寸

Fig.16 Floating velocity and critical size of floating inclusions: (a) floating velocity of inclusions; (b) critical size of floating inclusions

(32)可以计算得到不同 O、S 含量下表面张力随温度变化情况,如图 17a 所示,图中红色虚线标记了表面张力的温度依赖性临界转变温度,虚线以下是表面张力温度依赖性为正值区域,熔体由低温区向高温区移动,虚线以上则情况相反,会从高温位置向低温区移动。

3# 锭的表面张力温度依赖临界转变温度约为 2062 K,如图 17b 所示。代入前文求得的熔体温度分布可得 3# 合金中的表面张力分布情况,如图 18 所示。计算结果显示,在理想情况下 3# 合金的熔池表面张力会在距离熔池中心约 11 mm 处取得最大

值,但与熔体温度最高位置的表面张力相差极小,可忽略不计。因此在本研究中,熔体会从温度较低的熔池边缘向着温度较高的熔池中心移动,如图 19 所示。图 19 中熔池中心的颜色较亮,来表达温度较高,边缘区域颜色较暗,表示温度较低。图 19b 为熔池中温度 T 的分布情况,图 19c 为熔池中表面张力 γ 的分布情况。当夹杂物上浮至熔体表面后,可以在表面液流的带动下向着熔池中心移动并聚集形成浮筏,这种电子束诱导夹杂物聚集的作用可以强化夹杂物去除效果,有利于 FGH4097 母合金的精炼提纯。

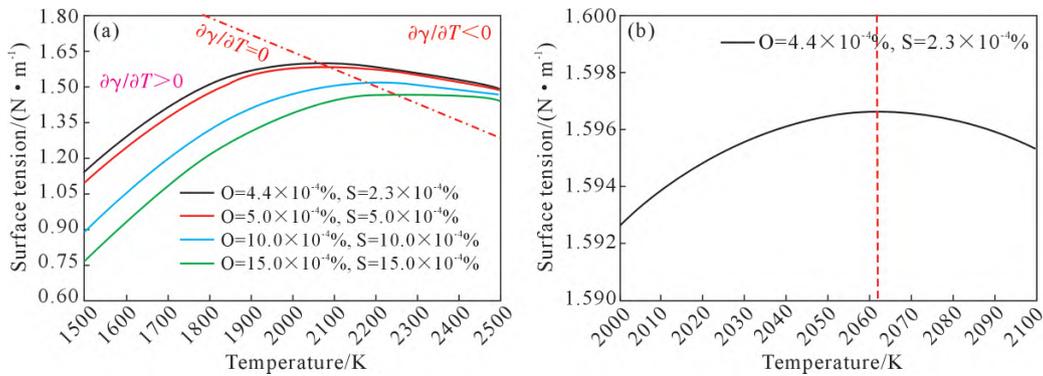


图 17 表面张力随温度变化趋势:(a)不同 O、S 含量;(b)3# 合金

Fig.17 Tendency of surface tension as a function of temperature: (a) different contents of oxygen and sulfur; (b) alloy 3#

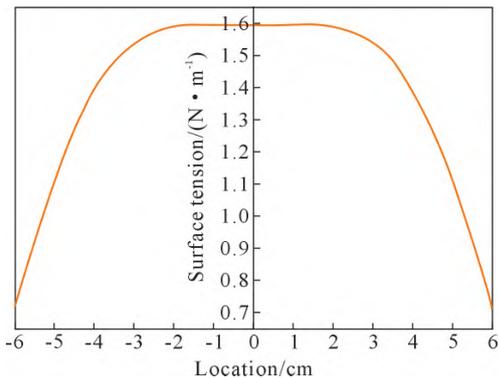


图 18 3# 合金表面张力分布情况

Fig.18 Surface tension distribution of alloy 3#

2.5 EB 锭夹杂物面积影响因素

根据表 4 中的数据显示,FGH4097 母合金的夹

杂物面积与基体内 N、S 杂质元素含量之间的关系不明显,但与 O 含量以及缺陷有着一定的关联。可以推测在一定的电子束熔炼工艺下,EB 锭夹杂物面积与母合金某些特征存在一定的关系,如图 20 所示。

图 20 中与纵坐标平行的虚线表示氧含量为 4×10⁻⁴。当合金的坐标点位于虚线左边,即区域(1)内,表示合金中的氧含量低于 4×10⁻⁴。在这种情况下,仅凭基体内氧化物的含量,难以在熔炼过程中形成稳定浮筏,因此无法 EB 锭表面观察到夹杂物聚集,使合金坐标点落到横坐标轴上,如图 20 中 1#、2# 合金所示。

当合金棒料基体部分 O 含量较低 (<4×10⁻⁴),

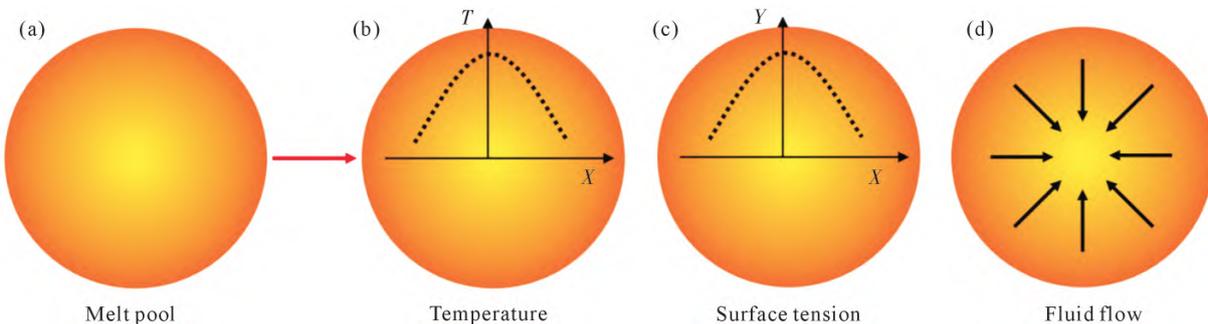


图 19 熔池表面马兰戈尼流示意图:(a)熔池;(b)温度分布;(c)表面张力分布;(d)液流方向

Fig.19 Schematic diagram of the Marangoni flow on the surface of the molten pool: (a) melt pool; (b) distribution of temperature; (c) distribution of surface tension; (d) direction of fluid flow

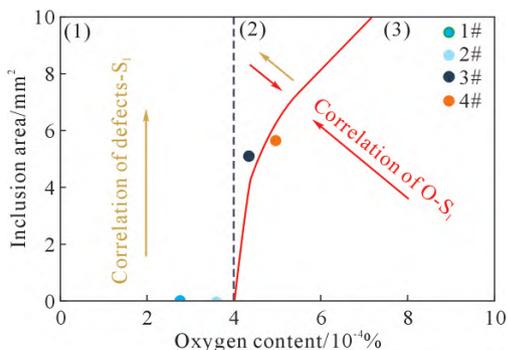


图 20 夹杂物面积与 FG4097 母合金 O 含量关系
Fig.20 Relationship between the inclusion area and the O content of the FG4097 master alloy

但是芯部存在缩孔等冶金缺陷时，例如 5# 合金，缺陷处富集的夹杂物会强烈地增加 EB 锭表面夹杂物面积，影响趋势如区域(1)内的棕色箭头显示。在这种情况下，夹杂物面积 S_i 的大小完全取决于合金缺陷处的夹杂物含量。

图 20 中的曲线则代表夹杂物面积 S_i 与基体 O 含量之间的关系。其中 1#、2# 合金的坐标点就位于曲线附近，在这些合金中，EB 锭表面夹杂物的面积主要受到基体内氧化物含量的影响。图中区域 2、3 内(区域 3 为曲线以右的位置)的红色箭头方向表示随着坐标点与曲线之间距离的缩短，夹杂物面积 S_i 与 O 含量的关联性显著增加。

6# 合金的夹杂物面积 S_i 由基体内的氧化物(基体 O 含量) 以及缺陷处富集的夹杂物共同决定，坐标点位于区域(2)中，即虚线与曲线之间。坐标点与曲线的距离越大，夹杂物面积 S_i 与缺陷处富集的夹杂物含量关联性就越强。

区域(3)对应着合金基体内夹杂物较少但 O 含量较高的情况。在这种情况下，一部分 O 元素可能以气体或固溶元素的形式存在于合金中。随着与曲线的距离增加，O 元素参与组成氧化物的比例逐渐降低，因此夹杂物面积 S_i 与 O 含量的关联性也呈现减弱趋势。考虑到现有熔炼技术的发展以及高温合金成分设计的进步，该现象在高温合金中较为罕见。

3 结论

(1)夹杂物的密度和尺寸决定了其在电子束精炼过程中的上浮行为，计算显示本实验所采用的电子束精炼工艺可使尺寸大于 $6.5 \mu\text{m}$ 的低密度非金属夹杂物充分上浮，有着较好的夹杂物去除效果。

(2)熔体表面的马兰戈尼流会带动上浮的夹杂物向熔池中心移动，聚集形成夹杂物浮筏，并保留在 EB 锭的最后凝固区。这种电子束诱导夹杂物聚集的现象可以强化夹杂物去除作用，有利于 FG4097

母合金的高纯化。

(3)FG4097 母合金 EB 锭表面夹杂物的面积与母合金 O 元素含量以及合金棒料中的冶金缺陷有一定的关联；当 O 元素含量不高于 $4 \times 10^{-4}\%$ ，合金棒料芯部不存在缩孔等冶金缺陷时，合金中夹杂物含量极少，夹杂物面积为 0；当 O 含量高于 $4 \times 10^{-4}\%$ ，合金棒料芯部不存在缩孔等冶金缺陷时，合金含有少量的夹杂物，夹杂物面积一般不高于 10 mm^2 ；而当合金棒料芯部存在缩孔等冶金缺陷时，夹杂物的面积往往大于 100 mm^2 。

参考文献：

- [1] 张义文, 刘建涛, 贾建, 陶宇, 刘明东, 张莹. 粉末高温合金研究进展[J]. 粉末冶金工业, 2022, 32(6): 150-156.
ZHANG Y W, LIU J T, JIA J, TAO Y, LIU M D, ZHANG Y. Development of powder metallurgy superalloy[J]. Powder Metallurgy Industry, 2022, 32(6): 150-156.
- [2] 张义文, 刘建涛. 粉末高温合金研究进展[J]. 中国材料进展, 2013, 32(1): 1-11, 38.
ZHANG Y W, LIU J T. Development in powder metallurgy superalloy[J]. Materials China, 2013, 32(1): 1-11, 38.
- [3] 曲敬龙, 张雪良, 杨树峰, 谷雨, 陶宇. 粉末高温合金中夹杂物问题的研究进展[J]. 粉末冶金工业, 2020, 30(5): 1-11.
QU J L, ZHANG X L, YANG S F, GU Y, TAO Y. Research on inclusions in powder metallurgy superalloy - a review [J]. Powder Metallurgy Industry, 2020, 30(5): 1-11.
- [4] 杨浩, 王方军, 李采, 吴畏. 镍基高温合金的熔炼工艺研究进展[J]. 特殊钢, 2023, 44(3): 1-9.
YANG H, WANG F J, LI C, WU W. Research progress on the melting process of nickle-based superalloy[J]. Special Steel, 2023, 44(3): 1-9.
- [5] 张勇, 李佩桓, 贾崇林, 王涛, 李鑫旭, 李阳. 变形高温合金纯净熔炼设备及工艺研究进展[J]. 材料导报, 2018, 32(9): 1496-1506.
ZHANG Y, LI P H, JIA C L, WANG T, LI X X, LI Y. Research progress of melting purification techniques and equipment for cast & wrought superalloy[J]. Materials Reports, 2018, 32(9): 1496-1506.
- [6] LI Y, TAN Y, ZHAO J, LI P T, QIANG J B. Technical research on recycling waste blades of single crystal superalloy through ultrasonic alkali cleaning combined with electron beam smelting [J]. Separation and Purification Technology, 2024, 331: 125585.
- [7] DONG G Y, YILITI Y, LIU X Y, YOU X G, HAN W J, DONG L Y, CHANG K, ZHOU H J, LI P T, WANG Y N. Mechanisms for removing impurities in a single crystal superalloy by electron beam drip melting[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2024, 28: 2008-2020.
- [8] NIU S Q, YOU Q F, YOU X G, SHI S, WANG Y N, TAN Y. 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.
- [9] YOU Q F, YUAN H, ZHAO L H, LI J Y, YOU X G, SHI S, TAN Y, DING X F. Removal of inclusions from nickel-based superalloy

- by induced directional solidification during electron beam smelting[J]. *Vacuum*, 2018, 156: 39-47.
- [10] LI Y, TAN Y, WANG D G, YOU X G, CHEN Z A, BAI R S, QIANG J B. Effect of electron beam melt superheating treatment on DZ125 alloy[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2023, 24: 6088-6106.
- [11] DONG G Y, YOU X G, DONG L Y, YILITI Y, XU Z H, ZHOU H J, WANG Y N, TAN Y. The inclusion removal behavior during electron beam smelting of DD98M alloy[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2022, 20: 4297-4305.
- [12] 张义文, 韩寿波, 贾建, 刘建涛, 胡本芙. 微量元素 Hf 对镍基粉末高温合金 FGH97 显微组织的影响[J]. *金属学报*, 2015, 51(10): 1219-1226.
- ZHANG Y W, HAN S B, JIA J, LIU J T, HU B F. Effect of microelement Hf on the microstructure of powder metallurgy superalloy FGH97[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2015, 51(10): 1219-1226.
- [13] 杨金龙, 朱晓闽, 熊江英, 陈祺, 郭建政. 夹杂物尺寸及分布对 FGH97 高温合金低周疲劳性能的影响[J]. *稀有金属材料与工程*, 2020, 49(5): 1614-1622.
- YANG J L, ZHU X M, XIONG J Y, CHEN Q, GUO J Z. Effect of inclusions size and distribution on low cycle fatigue properties of an FGH97 superalloy[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2020, 49(5): 1614-1622.
- [14] 张莹. 镍基粉末高温合金中碳、氧化物的遗传演变及对组织性能的影响[J]. *航空制造技术*, 2021, 64(23): 80-86, 93.
- ZHANG Y. Heredity and evolution of carbide and oxide in nickel-based PM superalloys and their effect on microstructure-properties[J]. *Aeronautical Manufacturing Technology*, 2021, 64(23): 80-86, 93.
- [15] DONG G Y, YOU X G, XU Z H, WANG Y N, TAN Y. A new model for studying the evaporation behavior of alloy elements in DD98M alloy during electron beam smelting[J]. *Vacuum*, 2022, 195: 110641.
- [16] LI Y, TAN Y, YOU X G, CUI H Y, LI P T, WANG Y N, YOU Q F. The denitrification behavior during electron beam smelting of FGH4096 alloy[J]. *Vacuum*, 2021, 189: 110212.
- [17] MIEDEMA A R, DE CHÂTEL P F, DE BOER F R. Cohesion in alloys-fundamentals of a semi-empirical model[J]. *Physica B+C*, 1980, 100(1): 1-28.
- [18] LANGMUIR I. The vapor pressure of metallic tungsten[J]. *Physical Review*, 1913, 2(5): 329-342.
- [19] KUBASCHEWSKI O, ALCOCK C B. *Metallurgical thermochemistry*[M]. Oxford: Pergamon Press, 1979.
- [20] KANG Y B. The uniqueness of a correction to interaction parameter formalism in a thermodynamically consistent manner[J]. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2020, 51: 795-804.
- [21] YOU Q F, SHI S, YOU X G, TAN Y, WANG Y N, LI J Y. Evaporation behavior of Ni, Cr and Fe in Inconel 718 superalloy during electron beam smelting[J]. *Vacuum*, 2017, 135: 135-141.
- [22] WAGNER C. *Thermodynamics of alloys*[J]. Cambridge: Addison-Wesley Press, 1952.
- [23] JU T H, DING X Y, CHEN W L, YAN X L, DONG Y. A new perspective on geometric thermodynamic models[J]. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 2019, 40: 715-724.
- [24] YOU X G, DONG G Y, ZHOU H J, ZHANG H X, TAN Y, WANG Y N, LI P T, YOU Q F, LI Y, CUI H Y, LIU Y F, YUAN H. 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.
- [25] LI P T, LIN M, TONG S H, QIN S Q, TAN Y, JIANG D C. Recycling of silicon scraps by directional solidification coupled with alternating electromagnetic field and its electrical property[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2020, 211: 110540.
- [26] HARDY S C. The surface tension of liquid silicon[J]. *Journal of Crystal Growth*, 1984, 69(2): 456-460.
- [27] MILLS K C, YOUSSEF Y M, LI Z S, SU Y C. Calculation of thermophysical properties of Ni-based superalloys[J]. *ISIJ International*, 2006, 46(5): 623-632.