

真空感应炉坩埚材质对镍基合金 Inconel 690 氧硫含量的影响

赵鸿燕

(山西太钢不锈钢股份有限公司技术中心, 太原 030003)

摘要 研究和分析了 200 kg 和 500 kg 真空感应炉镁质(/% :97.60MgO、1.34CaO)、钙质(/% :98.70CaO、0.55MgO)和铝镁质(/% :85.57Al₂O₃、11.36MgO、2.47CaO)坩埚对所熔炼的 Inconel 690 镍基合金(/% :0.01~0.03C、27.0~31.0Cr、7.0~11.0Fe)中氧、硫含量的影响。结果表明,铝镁质坩埚冶炼的合金中氧含量最低,为(10~15)×10⁻⁶[O]和(50~60)×10⁻⁶[S];CaO 坩埚冶炼的合金中硫含量最低,为 10×10⁻⁶[S]和(27~48)×10⁻⁶[O];MgO 坩埚冶炼的合金中氧、硫含量较高,为(50~60)×10⁻⁶[S]和(24~35)×10⁻⁶[O]。

关键词 镍基合金 Inconel 690 真空感应炉 炉衬 氧、硫含量

Effect of Crucible Materials of Vacuum Induction Furnace on Oxygen and Sulfur Content in Nickel Base Alloy Inconel 690

Zhao Hongyan

(Technology Center, Shanxi Taigang Stainless Steel Co Ltd, Taiyuan 030003)

Abstract The effect of magnesium oxide (/% : 97.60MgO, 1.34CaO), Calcium Oxide (/% : 98.70CaO, 0.55MgO) and alumina-magnesium oxide (/% : 85.57Al₂O₃, 11.36MgO, 2.47CaO) crucible of 200 kg and 500 kg vacuum induction furnace on oxygen and sulfur content in melted nickel base alloy Inconel 690 (/% : 0.01~0.03C, 27.0~31.0Cr, 7.0~11.0Fe) has been studied and analyzed. Results show that the oxygen content in alloy melted with alumina-magnesium oxide crucible is lowest i. e. (10~15) × 10⁻⁶ [O] with (50~60) × 10⁻⁶ [S]; the sulfur content in alloy melted with calcium oxide crucible is lowest i. e. 10 × 10⁻⁶ [S] with (27~48) × 10⁻⁶ [O], the sulfur content and oxygen content in alloy melted with magnesium oxide crucible are higher i. e. (50~60) × 10⁻⁶ [S] and (24~35) × 10⁻⁶ [O].

Material Index Nickel Base Alloy Inconel 690, Vacuum Induction Furnace, Crucible Material, Oxygen and Sulfur Content

镍基合金是 (Ni) ≥ 50% 的镍基合金和 (Ni) ≥ 30%、(Ni + Fe) ≥ 50% 的铁镍基合金的总称。分为镍基高温合金和镍基耐蚀合金。镍基耐蚀合金在诸多工业腐蚀环境中具有独特的抗腐蚀甚至抗高温腐蚀性能,被广泛应用于石化、能源、海洋、航空航天等领域。

Inconel 690 合金是美国 Inco 公司发明的一种含镍铬分别接近 60%、30% 的奥氏体型镍基耐蚀合金,具有在各种类型高温水中不受晶间应力腐蚀开裂影响的特点,是核电站压水堆蒸汽发生器传热管的理想材料。为了满足核动力装置对材料质量越来越高的要求,该合金冶炼中普遍追求高纯洁度,尤其是极低氧、硫含量的控制工艺。硫是镍基合金中致命的有害元素,硫含量较高时,将严重影响该合金的

加工性能。较高氧化物夹杂含量,通常是镍合金零件疲劳裂纹的萌生地及扩展的通道,从而降低镍基合金 Inconel 690 高温持久性能和高温蠕变强度^[1],使材料功能失效。

Inconel 690 合金通常采用真空炉冶炼,随后电渣重熔的方法进行生产。真空感应炉冶炼耐火材料的选择对该合金纯净度有显著影响。本文在真空感应炉使用 3 种不同材质坩埚熔炼 Inconel 690 合金,分析研究了炉衬材质对真空感应炉冶炼 Inconel 690 合金氧硫含量的影响。

1 试验方法

1.1 试验合金成分和熔炼设备

试验 Inconel 690 合金的成分见表 1。Inconel 690

表 1 镍基 Inconel 690 合金的标准成分及内控成分 /%

Table 1 Standard and controlled chemical composition of nickel base alloy Inconel 690 /%

项目	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Fe	Al	Ti	O
标准	0.01~0.03	≤0.50	≤0.50	≤0.015	≤0.010	27.0~31.0	≥58.0	7.0~11.0	-	-	-
内控	0.01~0.03	≤0.50	≤0.50	≤0.015	≤0.010	29.0~30.0	≥58.0	9.5~10.5	0.20~0.30	0.25~0.35	≤0.002

标准中对 Al、Ti 没做规定,但从文献[1]来看,国外产品都含有一定量的 Al、Ti,所以内控成分中规定了 Al、Ti 含量。

使用 CaO、MgO、Al₂O₃ 三种坩埚在 200 kg 和 500 kg 真空感应炉进行试验,设备参数见表 2。

表 2 200 kg 和 500 kg 真空感应炉主要技术参数

Table 2 Main technical parameters of 200 kg and 500 kg vacuum induction furnaces

真空炉容量/kg	功率/kW	频率/Hz	极限真空度/Pa	坩埚尺寸/mm	熔化速率/(kg·h ⁻¹)
200	200	2 500	6.67 × 10 ⁻²	Φ260 × 400	100
500	500	1 000	6.67 × 10 ⁻²	Φ420 × 700	200

MgO、CaO、Al₂O₃ 三种坩埚材质的成分见表 3。MgO 坩埚由电熔镁砂捣打制成;CaO 坩埚采用外层为 50 mm 厚的电熔镁砂,内层是 20 mm 厚的 CaO 砂捣打而成。铝镁质坩埚是预制坩埚。

表 3 MgO、CaO 和 Al₂O₃ 坩埚材质成分 / %

Table 3 Ingredient of MgO, CaO and Al₂O₃ crucible materials / %

坩埚材质	MgO	CaO	Al ₂ O ₃	Na ₂ O
MgO	97.60	1.34		
CaO	0.55	98.70	0.11	
Al ₂ O ₃	11.36	2.47	85.57	0.6

1.2 试验工艺过程及分析设备

(1) 装料:将一部分原料装入坩埚内,其余在熔化期分批加入;

(2) 熔化期:先抽真空至真空度 ≤ 10 Pa 时,送电加热炉料。熔化期是使炉料熔化并去除钢液中的气体,为防止架桥及避免瞬间放出大量气体,炉料分批加入。熔化阶段真空度 2 ~ 5 Pa;

(3) 精炼期:炉料全熔后,测温,维持精炼温度 1 500 ~ 1 550 °C,开启高真空泵,进入精炼期,真空度保持在 0.5 Pa 左右,精炼 20 ~ 25 min;

(4) 合金化:分别加入硅铁、铝丸、钛铁,搅拌 5 min,充氩气 3.0 kPa 加入电解锰,搅拌均匀后测温取样,调整成分;

(5) 浇注:在氩气保护下合金液通过漏斗直接浇入钢锭模;

(6) 氧硫分析:钢锭脱模

冷却后,用取样钻床钻孔取样,用美国 LECO 公司生产的 CS-600 碳硫分析仪分析硫含量;钢锭锻造后,在中部切取气体样,并切削加工成 Φ4 mm × 4 mm 试样,用美国 LECO 公司生产的 TC-600 氧氮分析仪分析氧含量,在低氧范围(0.000 1% ~ 0.05%),分析精度 ± 0.025 × 10⁻⁶。

2 试验结果

采用 3 种坩埚在 200 kg、500 kg 真空感应炉熔炼了 15 炉 Inconel 690 合金,熔炼前后 [O]、[S] 见表 4。

表 4 坩埚材质对熔炼的镍基合金 Inconel 690 [S]、[O] 的影响,各 5 炉 / 10⁻⁶

Table 4 Effect of crucible material on [S] and [O] of melted nickel base alloy Inconel 690, 5 heats for each crucible / 10⁻⁶

坩埚种类	[S]			[O]		
	最大值	最小值	平均值	最大值	最小值	平均值
原料			60			150
MgO	60	50	55	35	24	28
CaO	10	10	10	48	27	33
Al ₂ O ₃	60	50	55	15	10	13

3 分析讨论

3.1 MgO 坩埚对 Inconel 690 合金 [O]、[S] 的影响

MgO 炉衬在真空下与钢液存在如下反应^[2]:

$$\begin{aligned}
 \text{MgO} &= \text{Mg}_{(g)} + [\text{O}] \\
 \Delta G^0 &= 621\,984 - 208.12 T \\
 K_{\text{MgO}} &= \frac{f_{\text{O}}[\text{O}]p_{\text{Mg}} \times 9.87 \times 10^{-6}}{a_{\text{MgO}}} \quad (1)
 \end{aligned}$$

在温度分别为 1 600、1 650 °C 时,由(1)式计算在不同真空度下镁质炉衬分解反应达到平衡时钢液饱和溶解氧含量 - [O]_{饱和},如图 1(a)所示。

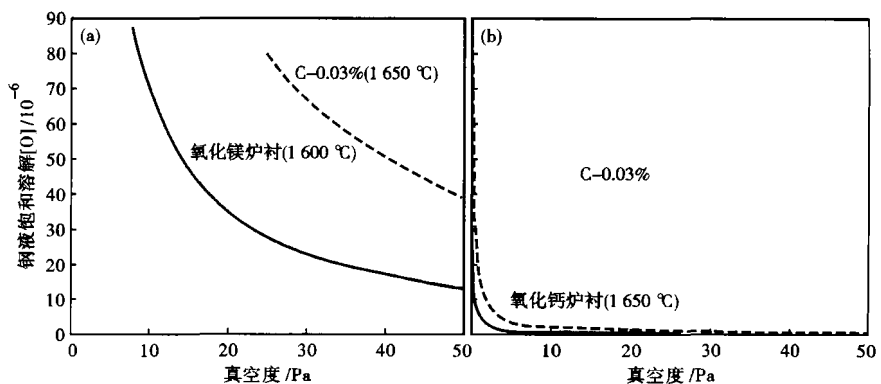


图 1 真空度、熔炼温度、氧化镁炉衬(a)和氧化钙炉衬(b)对平衡时钢液饱和溶解氧含量 - [O]_{饱和} 的影响

Fig.1 Effect of vacuum, melting temperature, magnesium oxide lining (a) and calcium oxide lining (b) on equilibrium saturation solution oxygen in liquid ([O]_{satu})

由图 1(a)可知, MgO 在高温高真空下很不稳定, 在真空度小于 50 Pa 时, 就强烈分解, 而且随着熔炼温度提高, 分解加剧, 当熔池实际氧含量低于炉衬分解的饱和溶解氧含量- $[O]_{\text{饱和}}$ 时, 炉衬开始向钢液供氧。

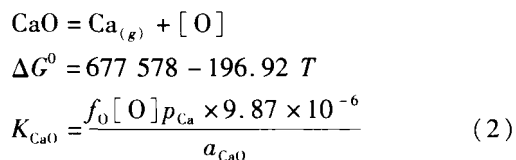
真空感应炉熔炼 Inconel 690 合金在熔炼后期要加铝进行合金化, 加入铝后, 存在 Al-O 平衡, 根据冶炼工艺参数及铝含量计算, 钢液中与铝平衡的氧含量- $[O]$ 为 $(3 \sim 5) \times 10^{-6}$, 而 MgO 分解时钢液平衡的氧含量- $[O]$ 为 $(30 \sim 70) \times 10^{-6}$ 。因此存在铝脱氧现象, 铝脱氧程度实际反应在钢中 Al_2O_3 夹杂与钢液的分离情况, 合金中最终全氧含量决定于 Al_2O_3 夹杂的去除速度与炉衬分解的供氧速度。但感应熔炼过程产生的电磁搅拌使得小颗粒夹杂跟随钢液流动而无法去除, 所以用 MgO 坩埚熔炼难以获得低氧含量的合金, 对合金的超纯净熔炼带来了困难。

真空感应炉冶炼过程不造渣, 只能通过真空下硫的挥发去除少量硫含量。

综上所述, 真空感应炉采用镁质炉衬冶炼 Inconel 690 合金难以脱除 $[O]$ 、 $[S]$, 在本次试验中平均脱氧率、脱硫率分别为 81.3%、8.3%, 但产品 $[O]$ 、 $[S]$ 平均含量分别在 28×10^{-6} 、 55×10^{-6} , 难以满足镍基合金 Inconel 690 高纯净度要求。

3.2 CaO 坩埚对 Inconel 690 合金 $[O]$ 、 $[S]$ 的影响

近年来, 国内外学者开始研究利用 CaO 坩埚冶炼低氧钢, 薛正良^[2]等通过在 25 kg 真空感应炉研究发现: 在真空下, CaO 的热稳定性远比 MgO 好。CaO 在真空下的稳定性较高, 真空度小于 2 Pa 时才发生轻微分解。因为 CaO 在真空下与炉衬发生如下反应- CaO 炉衬与钢液的反应^[2]:



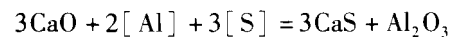
在与镁质炉衬相同工艺条件下, 由(2)式计算, 不同真空度下 CaO 炉衬分解反应达到平衡时钢液饱和溶解氧含量- $[O]_{\text{饱和}}$, 如图 1(b)所示。

由图 1(b)可知, CaO 炉衬在真空下很稳定, 真空度小于 2 Pa 才发生分解, 且熔炼温度对其分解程度影响不大。熔炼真空度 0.5 Pa, 熔炼温度 1 600 ℃ 下, 与合金液平衡的炉衬分解饱和溶解氧含量- $[O]_{\text{饱和}} \leq 10 \times 10^{-6}$, 可以认定不存在炉衬供氧问题。

由于 CaO 坩埚不存在向钢液供氧的现象, Inconel 690 合金在熔炼后期加铝进行合金化后, 只会形成极少量的 Al_2O_3 夹杂, 最终全氧含量能达到 $(0 \sim 10) \times 10^{-6}$ 的水平。但本试验中用 CaO 坩埚熔炼的试样, $[O]$ 大于理论值, 且随着大气湿度、炉役状况的不同, 产品中 $[O]$ 波动大, 而且 $[H]$ 随炉龄增加有增高的趋势, 说明 CaO 坩埚容易吸水, 造成产品中 $[O]$ 较高且波动大。

为了探究 CaO 坩埚脱硫反应机理, 试验了 2 炉不含 Al 的 Inconel 690 合金, CaO 坩埚脱硫率只有 8.3%, 而含 Al 的 Inconel 690 合金脱硫率达到 83.3% (见表 4), 说明 CaO 坩埚冶炼 Inconel 690 合金加 Al 后, 会提高钢液脱硫率。

CaO 坩埚加 Al 后发生以下脱硫反应^[3]:



取 CaO 坩埚熔炼 Inconel 690 合金前后坩埚内壁粉末作化学分析, 见表 5, 熔炼后的 CaO 坩埚壁硫含量显著增加。同时, 对熔炼前后坩埚内表层 CaO 颗粒进行了 X 射线衍射分析, 发现 CaO 坩埚内壁形成了易熔的而且具有很强脱硫能力的 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 渣, $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 渣对脱硫起强烈作用, 并使脱硫后的渣主要吸附在坩埚壁上, 降低钢液硫含量。

表 5 熔炼前后 CaO 坩埚内壁硫含量

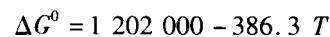
Table 5 Sulfur content in CaO crucible inner wall before and after melting

试样号	S / %	
	熔炼前	熔炼后
1	0.005	0.039
2	0.005	0.032
3	0.005	0.041

由上述分析可知, 真空感应炉采用 CaO 炉衬冶炼 Inconel 690 合金, 合金全氧含量受大气湿度、炉役状况的影响而波动大, 平均脱氧率 78.0%, 平均 $[O]$ 为 33×10^{-6} ; 冶炼过程钢液平均脱硫率 83.3%, $[S]$ 稳定达到 10×10^{-6} 。

3.3 铝镁质坩埚对 Inconel 690 合金 $[O]$ 、 $[S]$ 的影响

铝镁质坩埚属于中性坩埚, 抗热震性好, 一般作成预制坩埚使用, 500 kg 以上真空感应炉熔炼钛铝合金时使用较多^[4], 国内外很少有真空感应炉使用 Al_2O_3 坩埚对 Inconel 690 合金 $[O]$ 、 $[S]$ 影响的研究报道。高温下, Al_2O_3 炉衬与钢液的反应^[5]:



$$K_{Al_2O_3} = \frac{f_{[Al]}^2 \cdot a_{Al}^2 \cdot f_{[O]}^3 \cdot a_{[O]}^3}{a_{Al_2O_3}} \quad (3)$$

由(3)式知, Al₂O₃ 的分解反应与真空度无关, 所以真空不会促进其分解。计算其在1 600 ℃下的平衡常数为 4.78 × 10⁻¹⁴, 分解平衡时钢液中的 [O] 只有 (3~5) × 10⁻⁶。Al₂O₃ 在真空下很稳定。

由以上分析得出, MgO 和 CaO 炉衬在真空下的分解反应是有气体生成的反应, 所以气相压力(真空度)对其反应有决定性影响。由于 MgO、CaO 分解产物 Mg 和 Ca 蒸汽压较高, 在合金中的溶解度低, 所以真空下变成气态溢出熔池, 促进了分解反应的进行。而 Al₂O₃ 的分解反应生成的 Al 可以溶解在合金液中, 还能起脱氧作用, 表 6 列出了 MgO、CaO、Al₂O₃ 三种坩埚炉衬在 1 600、1 650 ℃ 时的平衡常数比较, 可见真空下 Al₂O₃ 的分解反应的平衡常数比 MgO、CaO 低几个数量级, 在真空下最稳定。

表 6 MgO、CaO、Al₂O₃ 三种坩埚在 1 600、1 650 ℃ 时分解反应的平衡常数

Table 6 Equilibrium constant of decomposition reaction of MgO, CaO and Al₂O₃ three kinds of crucible at 1 600 ℃ and 1 650 ℃

坩埚种类	1 600 ℃	1 650 ℃
MgO	3.34 × 10 ⁻⁷	9.45 × 10 ⁻⁷
CaO	2.45 × 10 ⁻⁹	7.59 × 10 ⁻⁹
Al ₂ O ₃	4.78 × 10 ⁻¹⁴	3.80 × 10 ⁻¹³

文献[6]也指出, 高温高真空下 Al₂O₃ 标准生成自由能远低于 MgO、CaO。Al₂O₃ 坩埚不存在真空下的分解和炉衬吸水问题, 所以产品中 [O] 较低, 达到 ≤ 15 × 10⁻⁶ 的水平, 本文用铝镁质坩埚熔炼的 5 炉 Inconel 690 脱氧率达 91.3%, 合金平均全氧含量达到了 13 × 10⁻⁶, 与文献报道一致。

用铝镁质坩埚熔炼 Inconel 690 合金, 即使钢液全氧含量达到很低, 但由于不存在渣吸附硫脱硫现

象, 冶炼过程脱硫率与镁质坩埚一样, 只有 8.3%。

4 结论

(1) 由于镁质炉衬中的 MgO 在真空下发生分解, 发生炉衬向钢液传氧现象, 产品 [O]、[S] 平均含量分别在 28 × 10⁻⁶、55 × 10⁻⁶, 平均脱氧率、脱硫率分别为 81.3%、8.3%, 镁质炉衬对 Inconel 690 合金氧、硫控制较差。

(2) 使用钙质炉衬冶炼 Inconel 690 合金, 合金全氧含量受大气湿度、炉役状况的影响而波动大, 平均 [O] 为 33 × 10⁻⁶, 平均脱氧率 78.0%; 平均脱硫率 83.3%, [S] 稳定达到 10 × 10⁻⁶。钙质炉衬对产品硫含量控制较好, 氧含量控制一般。

(3) 铝镁质炉衬由于在真空下 Al₂O₃ 不易分解, 真空下稳定性比镁质、钙质炉衬高, 且无吸水性, 产品 [O]、[S] 平均含量分别在 13 × 10⁻⁶、55 × 10⁻⁶, 平均脱氧率、脱硫率分别为 91.3%、8.3%, 铝镁质炉衬对产品氧含量控制最好, 硫含量控制较差。

参考文献

- 1 张红斌, 李守军, 胡尧和, 等. 国外关于蒸汽发生器传热管用 Inconel 690 合金研究现状. 特钢技术, 2003(4): 2
- 2 薛正良, 齐江华, 高俊波. 超低氧钢熔炼过程中炉衬与钢液的相互作用. 武汉科技大学学报, 2005, 28(2): 119
- 3 牛建平. 纯净钢及高温合金制备技术. 北京: 冶金工业出版社, 2009
- 4 Eatesami D, Hadavi M M, Habibollahzade A. Melting of γ-TiAl in Alumina Crucible. Physical Metallurgy and Heat Treatment. Russian Journal of Non-Ferrous Metals, 2009, 50(4): 363
- 5 薛正良, 齐江华, 周国凡, 等. 真空感应炉冶炼含铝钢的脱氧规律. 钢铁研究学报, 2007, 19(11): 18
- 6 Ana Kostov, Bernd Friedrich. Predicting Thermodynamic Stability of Crucible Oxides in Molten Titanium and Titanium Alloys. Computational Materials Science 2006, 38: 374

赵鸿燕(1970-), 女, 高级工程师, 1993 年包头钢铁学院毕业, 真空感应熔炼、电渣重熔等特种冶金。

收稿日期: 2011-06-13

下 期 要 目

GCr15 钢喷射成形沉积坯孔隙形成及致密度的分析	樊文军等
钢板桩轧制过程充型模拟及轧制力有限元分析	李浩进等
九辊矫直机钢板矫直工艺的有限元模拟研究	张焕军等
CaCO ₃ 抑制三氧化钨挥发热力学及动力学分析	朱航宇等
立式板坯连铸机结晶器内流场的数值物理模拟	赵志刚等
超级贝氏体钢的现状和进展	徐光等
真空电渣重熔炉发展前景的探讨	刘喜海等