

10 t AOD 冶炼 Inconel 690 合金的工艺实践

张如金¹ 刘仲礼² 武明² 徐志强¹ 陈革¹

(1 烟台市台海玛努尔核电设备有限公司,烟台 264000;2 烟台大学核装备与核工程学院,烟台 264000)

摘要 目前 Inconel 690 合金广泛用于核电站蒸汽发生器传热管。其通常采用真空感应炉冶炼自耗电极,冶炼成本较高。本研究通过对 Inconel 690 合金熔体的热力学分析和还原过程的讨论,认为采用电弧炉+氩氧精炼炉冶炼工艺路线,可以生产出满足标准要求的自耗电极。通过实践,表明此工艺可行,生产的自耗电极化学成分满足要求,气体含量低。为该产品的生产开辟了一条低成本、高效率的冶炼工艺路线。

关键词 Inconel 690 合金 冶炼工艺 AOD

Technology Practice of Steelmaking Inconel 690 Alloy by a 10 t AOD

Zhang Rujin¹, Liu Zhongli², Wu Ming², Xu Zhiqiang¹, Chen Ge¹

(1 Yantai Taihai Manuer Nuclear Equipment Co Ltd, Yantai 264000; 2 School of Nuclear Equipment and Nuclear Engineering, Yantai University, Yantai 264000)

Abstract Inconel 690 alloy is widely used in steam generator heat transfer tubes in nuclear power plants. It usually uses the vacuum induction furnace smelting consumable electrode, smelting cost is high. In this study, the thermodynamic analysis and reduction process of Inconel 690 alloy melt were discussed, and it was considered that the consumable electrode meeting the standard requirements could be produced by the arc furnace + argon oxygen refining furnace smelting process. The practice shows that the process is feasible, the chemical composition of the consumable electrode meets the requirements, and the gas content is low. For the production of the product opened up a low cost, high efficiency smelting process.

Material Index Inconel 690 Alloy, Steelmaking Process, AOD

Inconel 690 是奥氏体型耐蚀合金,由于其优异的耐高温、耐应力腐蚀性能,广泛应用于压水堆核电站中。自开发成功以来,逐步取代了原来的不锈钢或 Inconel 600 合金,作为蒸发器传热管材料用在压水堆核电站中^[1-2]。由于其应用的工况条件,对有害及杂质元素的控制较一般材料严格,为了解决坯料的纯净度问题,生产上一般采用真空感应炉冶炼自耗电极,然后采用气保电渣重熔冶炼钢锭^[3-4],目前国外及我国的宝银公司均采用此种工艺。但采用真空感应炉熔炼,设备投资较大(一般需要进口),对冶炼用原材料的要求高,生产成本低。

本研究通过对 Inconel 690 合金熔体冶炼过程的热力学分析,认为可以采用电弧炉(EAF: Electric arc furnace) + 氩氧精炼炉(AOD: Argon oxygen decarburizing furnace)的工艺路线生产出满足技术要求的 Inconel 690 自耗电极,从而降低该合金的生产

成本。

1 工艺分析

1.1 技术要求

本研究引用法国瓦卢瑞克公司 Inconel 690 合金管技术标准,成分要求如表 1 所示。

技术要求中另外规定: Sn、Zn、Sb、As、Bi 在钢中的含量应小于 0.005%, 钢中 Pb 的含量应小于 0.001%。

采用真空感应炉熔炼时,需要加入纯金属铬,成本较高;而采用 EAF + AOD 炉熔炼,则可以大量使用价格较低的高碳和微碳铬铁作为原材料。但是采用 AOD 炉熔炼,能否有效的脱碳,能否有效的脱除有害元素,需要进行理论计算及实践验证。

1.2 电弧炉冶炼分析

电弧炉冶炼为后续精炼提供成分合格的粗钢水。采用装入法冶炼,主要目标是提高金属收得率。

通讯作者:刘仲礼,男,教授,烟台大学核装备与核工程学院,烟台 264000

E-mail: liuzhonglimanior@163.com

表 1 Inconel 690 合金成分/%
Table 1 Nominal chemical composition of Inconel 690 alloy/%

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Fe	Co	Al	Ti
0.015 ~ 0.025	≤0.50	≤0.50	≤0.015	≤0.005	≥58.0	28.0 ~ 31.0	8.0 ~ 11.0	≤0.014	≤0.50	≤0.50

为实现这一目标,需要进行合理的布料,选择合适的垫底炉渣,保证熔化前期形成良好的液态渣,形成一层保护。在冶炼过程严格控制用电制度,避免大电流送电。进行人工推料操作,保证炉料充分熔化。取样前采用氩气搅拌,保证成分的均匀性。

1.3 氩氧精炼过程分析

对于精炼过程,分析了脱碳保铬反应的热力学过程,证明 AOD 精炼可以将碳脱到标准要求的范围内。对精炼过程中的炉渣和脱氧制度进行了分析,明确了渣系和脱氧剂的使用量。

1.3.1 氧化脱碳过程

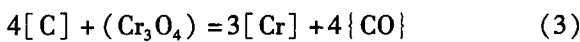
在 Inconel 690 合金熔体中,铬、锰元素会降低碳的活度,而硅、铝等元素将提高碳的活度系数^[5],代入表 1 中的成分中线得到碳和铬元素(假设止吹碳设定为 0.01%)的有效浓度如下:

$$[C]_{有} = \sum e_c^j [C] = 0.983 \times 0.01 = 0.0098 \quad (1)$$

$$[Cr]_{有} = \sum e_{Cr}^j [Cr] = 0.981 \times 30 = 29.4 \quad (2)$$

其中, $[C]_{有}$ 、 $[Cr]_{有}$ 表示熔体中碳、铬元素的有效浓度(/%),而 $[C]$ 、 $[Cr]$ 为熔体中碳、铬元素的实际浓度(/%)。 e_c^j 、 e_{Cr}^j 分别表示合金熔体中每加入 1% 含量的 j 元素所引起的碳、铬元素的活度系数改变值。

在 AOD 精炼脱碳期,碳和铬的竞争氧化反应和反应平衡常数如下^[6]:



$$LgK = Lg \frac{[Cr]_{有}^3 \cdot (P_{CO}/1.013 \times 10^5)^4}{[C]_{有}^4 \cdot a_{Cr_3O_4}} = \frac{-49560}{T+273} + 32.27 \quad (4)$$

可以看出,在同样温度下和有效碳含量时,降低 P_{CO} 可以减小铬元素的损失。式(4)中, $a_{Cr_3O_4}$ 为精炼炉渣中 Cr_3O_4 的活度, T 为反应时的温度(°C), P_{CO} 为钢水气泡中的一氧化碳分压(Pa),计算公式^[7]为:

$$P_{CO} = \frac{2[C]}{2[C] + \frac{Ar}{O_2}[C] + 0.272\Delta Cr \frac{Ar}{O_2}} \quad (5)$$

式中 Ar/O_2 为精炼过程中氩气和氧气的流量比。操作过程中,脱碳末期一般控制比值为 3。 ΔCr 为脱碳过程中铬的烧损量(%),按 2% 假设值进行计算,

$[C]$ 含量按 0.01% 计算,代入公式(5)中得到 P_{CO} 为 1.204×10^3 Pa。将 P_{CO} 数值,公式(1)(2)中的有效碳、铬含量代入公式(4)中计算。得出脱碳期只要将止吹温度在 1669 °C 以上,就可以将止吹碳含量控制在 0.01% 以下,这在生产上能够实现。

1.3.2 渣系及还原操作

Inconel 690 合金成分实际控制时,要求 Al: 0.10% ~ 0.25%, Ti: 0.20% ~ 0.40%, Si ≤ 0.50%。由于合金熔点低,浇注温度控制在 1460 ~ 1480 °C,因此还原过程的温度控制低。所选的炉渣熔点要低,便于始终保持良好的流动性。

受硅含量的限制,为了保证良好的脱氧效果和化学成分的稳定,需全部使用铝进行还原。而 $CaO + Al_2O_3$ 二元渣系在 1500 °C 时,共晶点附近的黏度只有 0.57 Pa·s,流动性良好^[8]。实际控制时,将 Al_2O_3 含量控制在 45% ~ 55%,此时炉渣的熔点就低于 1500 °C,能够满足上述对脱氧和流动性的要求。

采用 $CaO + Al_2O_3$ 二元渣系,二元相图如图 1^[9] 所示,实际成分控制在方框范围内。

造渣用石灰和还原用铝锭的加入量计算分析如下:

炉渣成分按重量比 $CaO : Al_2O_3 = 1 : 1$ 进行控制。铝脱氧反应方程为:



根据方程计算,还原时每立方氧气需 1.61 kg

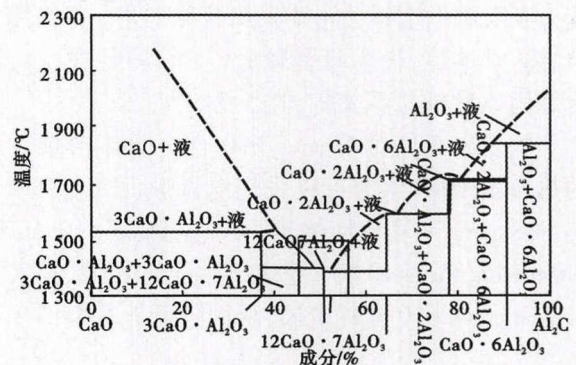


图 1 CaO-Al₂O₃ 相图
Fig 1 CaO-Al₂O₃ phase diagram

铝锭,而 1 kg 铝全部氧化会形成 1.889 kg Al_2O_3 。如加入的石灰按 90% CaO 含量计算。加入 1 kg 铝锭进行还原,则需加入 2.1 kg 石灰来保证渣系的成分。根据脱碳期间的剩余氧(吹入的总氧量减去碳和硅元素的消耗量)计算需要的铝锭,并决定石灰添加量(扣除垫炉底加入的量)。

为防止二次氧化,将氧含量维持在较低的水平,出钢前进行终脱氧。根据出钢前的硅含量,随钢流往浇注包中加入 0.5 ~ 1.5 kg/t 的硅钙合金。

2 生产实践

2.1 电弧炉冶炼

电弧炉的主要技术参数如表 2 所示。主要过程分为配料装料、熔化期、还原调整成分、出钢。

垫炉底渣料:石灰 150 ~ 200 kg,萤石 60 ~ 80 kg,加入 50 ~ 60 kg Al_2O_3 粉,造 CaO- Al_2O_3 二元渣。

配料装料:严格控制炉料中的磷含量。总装入量 8 300 kg,高碳铬铁(C = 7.59%, Cr = 66.0%, P = 0.020%) 1 500 kg,微碳铬铁(C = 0.06%, Cr = 61.30%, P = 0.018%) 500 kg,金属铬(Cr = 97.10%) 1 000 kg,镍板(Ni = 99.97%) 5 000 kg,低磷(P = 0.007%) 纯铁 300 kg。加入合金料时,炉底先加入高碳铬铁,再分层铺设镍板和金属铬,最上面加入微碳铬铁和纯铁(纯铁预留 150 kg 熔清时加入)。经计算,炉料带来的磷的总量为 0.006%。

熔化期:电流控制在 180 A。每隔 20 min,观察炉内化料情况,采用人工推料操作,保证炉料熔清。每 20 min 加入铝粒 5 kg,进行还原。定期测温,当两次测温温度 $\geq 1 530$ °C 时,取样分析化学成分。

根据分析结果,加入合金进行成分调整。调整成分后,降低电流至 116 A,用铁耙搅拌钢水,加速炉料的熔清。加入铝粒进行轻微还原,5 min 后用氩气搅拌 2 min,取成分样,扒除大部分炉渣。继续保持小电流 116 A 升温至 1 580 °C 出钢。电弧炉出钢成分如表 3。

出钢量 8 100 kg,根据上述成分计算得到铬元

表 2 电弧炉主要技术参数

Table 2 Main technical parameters of arc furnace

项目	名称	数值
炉体	公称容量/t	5
	最大出钢量/t	9
电极	电极直径/mm	300
	极心圆直径/mm	900
变压器	额定容量/MVA	3 150
	二次电压/V	240 ~ 110
	二次电压级数/级	4

表 3 电弧炉出钢成分/%

Table 3 Chemical composition of steel tapping from arc furnace/%

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Fe
1.44	0.05	0.08	0.008	0.005	59.0	27.5	8.0 ~ 9.5

素的收得率为 97.3%,镍元素的收得率为 96.4%。

2.2 氩氧精炼

氩氧精炼炉为北美冶金公司生产,主要技术参数如表 4 所示。可根据入炉钢水成分及加入的合金料情况,自动计算并在控制端显示当前碳含量值、温度、成分变化情况。

前期炉底加入石灰 260 kg。电弧炉粗钢水兑入后测温(1 490 °C)、取样。精炼过程分为脱碳期和还原期。

脱碳期:采用小的氧气和氩气初始流量比,其值与碳含量的关系如表 5 所示。根据显示的碳含量及时切换气体流量比。

实际脱碳时间 50 min,保证了去气效果,止吹温度为 1 700 °C,止吹碳含量 0.01%。脱碳期共消耗氧气 220 m³,氩气 156 m³。

还原期:根据消耗的氧气,需加入 175 kg 铝锭进行还原。为控制渣系需加入 368 kg 石灰,除去前期加入的垫底石灰只需再添加 108 kg。

吹氩(流量 6.0 m³/min)搅拌 6 min 后取成分及气体样。分析结果[O] = 0.003 2%,脱氧效果良好。根据结果调整成分,进行钛的合金化。继续采用氩气搅拌 2 min 后取样分析,成分满足要求。测温 1 540 °C,快速出钢。随钢流加入 1 kg/t 硅钙进行终脱氧。

表 4 氩氧精炼炉主要技术参数

Table 4 Main technical parameters of argon oxygen refining furnace

项目	名称	数值
炉体	公称容量/t	8
	最大出钢量/t	10
氧枪	支数/支	2
气体系统	工作压力/MPa	1.4
	气体出口压力/MPa	0.6 ~ 1.2
	工作流量/(m ³ · min ⁻¹)	6.5 ~ 10

表 5 氧气氩气流量比与碳含量关系

Table 5 Oxygen argon gas flow ratio is related to carbon content

氧气和氩气流量比/(m ³ · min ⁻¹)	碳含量显示值/%
6/3	1.44(入炉值)
6/6	0.40
3/6	0.05
2.5/7.5	≤ 0.05

2.3 保护浇注

出钢后,采用下注法浇注 2 支 $\Phi 380\text{ mm} \times 3\ 800\text{ mm}$ 的自耗电极棒。中注管和钢包水口之间添加氩气保护罩,浇注过程通入氩气,形成气幕保护,防止钢液的二次氧化。浇注完成每支电极棒加入发热剂 2 kg,保证冒口的补缩效果。生产过程及脱模后的照片如图 2。

由图 2 可以看出,自耗电电极表面质量好,冒口补缩明显。自耗电电极上切取试样进行成分分析,结果如表 6。结果表明,浇注的

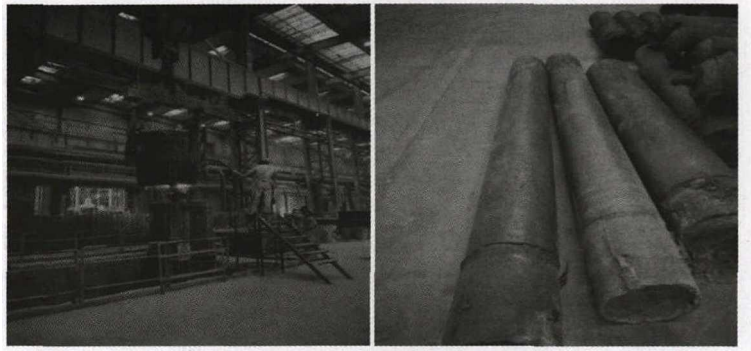


图 2 电极棒浇注及脱模照片

Fig. 2 Casting and ejection photos of electrode rods

表 6 自耗电电极取样成分/%

Table 6 Chemical composition of alloy sampling from electrode/%

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Fe	Co	Al	Ti	O	Zn	Sn	As	Sb	Pb	Bi
0.021~0.022	0.22	0.23	0.006	0.0007	59.5	29.2	10.0	0.01	0.12	0.27	0.0035	0.001	0.0043	0.0021	0.002	0.0005	0.0025

自耗电电极化学成分(包括低熔点杂质元素)完全满足技术标准的要求,采用 EAF + AOD 工艺路线冶炼 Inconel 690 合金可行。自耗电电极氧含量仅比精炼过程增加了 0.000 3%,说明保护浇注措施效果良好。

3 结论

(1)采用 EAF + AOD 工艺路线生产 Inconel 690 合金自耗电电极可行,其化学成分能够满足技术要求。

(2)通过选用合适的渣系和脱氧制度,脱氧良好,还原测量氧含量 0.003 2%。自耗电电极取样,氧含量为 0.003 5%,保护措施效果良好。

[2] Yonezawa T, Watanabe M, Hashimoto A. The Effects of Metallurgical Factors on PWSCC Crack Growth Rates in TT Alloy 690 in Simulated PWR Primary Water[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2015, 46(6):2768-2780.

[3] 王晓峰,周晓明,穆松林,等. 高温合金熔炼工艺讨论[J]. 材料导报, 2012, 26(7):108-113.

[4] 赵鸿燕. 真空感应炉炉衬材质对 Inconel 690 合金纯净度的影响[J]. 钢铁研究学报, 2012, 24(1):19-24.

[5] 陈家祥,炼钢数据手册[M]. 北京:冶金工业出版社,1984:513-515.

[6] 陈家祥,炼钢数据手册[M]. 北京:冶金工业出版社,1984:549.

[7] 徐世锋. AOD 法冶炼不锈钢过程中 Ar/O₂ 值的确定[J]. 东北大学学报:自然科学版, 1978(2):81-87.

[8] 豆志河,张延安,姚建明,等. Al₂O₃-CaO 熔渣性能的研究[J]. 过程工程学报, 2009, 9(S1):246-249.

[9] 陈家祥,炼钢数据手册[M]. 北京:冶金工业出版社,1984:121.

参考文献

[1] 董毅,高志远.我国核电事业的发展与 Inconel 690 合金的研制[J]. 特钢技术, 2004, 9(3):45-48.

张如金(1986-),男,硕士,(东北大学),工程师,佳木斯大学(本科)毕业。E-mail: zrjkd@126.com.

收稿日期:2019-2-15

欢迎订阅《特殊钢》杂志

全国各地邮局均可订阅(可破订)

邮发代号:38-183 定价:16.00 元/期 96.00 元/年 邮编:435001

地址:湖北省黄石大道316号新冶钢-大冶特殊钢股份有限公司《特殊钢》杂志社