

# 精炼时间对真空感应熔炼 C-HRA-3 合金 氧含量及夹杂物特征的影响

李龙飞<sup>1</sup>, 林腾昌<sup>1</sup>, 梁强<sup>1</sup>, 贺庆<sup>1</sup>, 张阳<sup>2</sup>

(1. 钢铁研究总院有限公司冶金工艺研究所, 北京 100081; 2. 中冶京诚工程技术有限公司炼钢工程技术所, 北京 100176)

**摘要:** 利用50 kg真空感应炉对C-HRA-3镍基耐热合金进行冶炼, 研究了精炼时间对合金液中氧含量变化及非金属夹杂物数量、尺寸、类型特征的影响。结果表明, 在精炼初期0~90 min内, 随着精炼时间延长, C-HRA-3合金液中[O]含量不断降低。然而, 从精炼时间在90~120 min内的某一时刻开始, MgO坩埚分解反应速率大于碳脱氧反应速率, 导致[O]含量二次升高。真空冶炼C-HRA-3合金碳脱氧反应的限制性环节为[O]在液相边界层内向反应界面的传质, 结合实验结果经计算得到[O]的平均传质系数为 $2.68 \times 10^{-3}$  cm/s。受真空感应炉电磁搅拌作用的影响, 当精炼时间达到90 min时, 合金中非金属夹杂物的数量和尺寸降至最低。C-HRA-3合金中主要为氧化铝及镁铝尖晶石类的夹杂物。

**关键词:** 精炼时间; 真空感应熔炼; C-HRA-3合金; 夹杂物

## 作者简介:

李龙飞(1990-), 男, 博士, 研究方向为特种钢及高温合金特种冶炼工艺设计优化。E-mail: aifei\_0105@126.com

## 通讯作者:

林腾昌, 男, 博士, 高级工程师。E-mail: lintengchang@126.com

中图分类号: TF743

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977(2023)

06-0654-07

## 基金项目:

中央企业自主投入研发专项重大基金(事20T61180ZD)。

## 收稿日期:

2022-05-10 收到初稿,

2022-07-25 收到修订稿。

当今社会, 虽然绿色能源、可再生能源技术发展迅猛, 但从我国的能源生产结构来看, 依然是以传统能源煤、石油、天然气为主, 预计到2030年, 我国火电机组占整个发电装机容量仍高达60%以上<sup>[1]</sup>。因而, 在我国碳达峰碳中和的战略目标指引下, 先进超超临界火电机组是未来火电机组发展的必然趋势, 其不仅可以提高电厂热效率, 降低煤耗, 具有很高的经济性, 且可大幅降低CO<sub>2</sub>等污染气体的排放量<sup>[2]</sup>。为此, 钢铁研究总院自主设计研发了大口径厚壁锅炉管材料C-HRA-3镍基耐热合金<sup>[3-4]</sup>。

C-HRA-3镍基耐热合金是一种含有铬、钴、钼等元素的高合金比材料, 需经真空感应熔炼+气体保护电渣重熔+真空自耗熔炼的三联特种冶炼工艺生产制备<sup>[5]</sup>。真空感应炉作为C-HRA-3合金的初炼炉, 对该冶炼工序过程中元素含量精准控制、杂质元素及气体元素的高效去除以及合金的洁净度水平控制均提出了较高的要求。真空感应熔炼得到的铸锭将直接作为电渣重熔冶炼的母电极, 铸锭母电极内部洁净度水平也直接影响到后续冶炼过程稳定性和电渣锭及自耗锭冶金质量的优劣<sup>[6-7]</sup>。母电极中夹杂物尺寸大、数量多将会提高电渣重熔过程夹杂物去除的难度, 通常超过25 μm的大尺寸夹杂物在电渣重熔和真空自耗重熔过程中无法去除, 在重熔过程中易引起掉块而造成冶炼过程不稳定, 大尺寸夹杂物一旦遗传保留至自耗锭上, 在后续锻造和热处理加工过程中开裂判废, 造成生产成本的极大浪费<sup>[8-9]</sup>。

国内外学者做了大量关于真空感应熔炼镍基合金纯净度的研究。赵鸿燕等<sup>[10]</sup>对比分析了镁质坩埚、钙质坩埚、铝镁质坩埚对真空感应炉冶炼镍基合金Inconel690纯净度的影响, 发现铝镁质坩埚冶炼的产品纯净度最高, 全氧含量可达 $(10\sim 15) \times 10^{-6}$ 。Gao等<sup>[11]</sup>研究了真空感应冶炼FGH4096合金氧化镁、氧化铝、镁铝尖晶石类不同坩埚对合金中夹杂物类型影响, 发现利用氧化镁和镁铝尖晶石类坩埚冶炼会形成含MgO的夹杂物, 而利用氧化铝坩埚冶炼会形成Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和Al-Ti氧化物夹杂物。郑红妍等<sup>[12]</sup>研究了不同材质坩埚对真空碳脱氧GCr18Mo轴承钢洁净度的影响, 发现使用Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZrO<sub>2</sub>、CaO坩埚熔炼时, 随真空度提高和冶炼时间延长, 钢的总氧含量和夹杂物的

数量、尺寸均降低,而使用MgO坩埚熔炼时,低真空度(50 Pa、100 Pa)下氧含量与夹杂物变化规律与其他材质坩埚相同,但高真空度(10 Pa)下冶炼后期MgO坩埚分解会导致氧含量增加,夹杂物数量增多且尺寸增大。彭娟等<sup>[13]</sup>利用30 kg真空感应炉对比研究了铝脱氧和碳脱氧冶炼高纯铁时的脱氧效率,发现真空碳脱氧可将钢液全氧含量脱至 $20 \times 10^{-6}$ 以下,并且残留在钢中的氧化物夹杂物数量明显减少,尺寸也明显变小。付建辉等<sup>[14]</sup>研究了“真空感应熔炼+电渣重熔”(VIM+ESR)和“非真空感应熔炼+电渣重熔”(NVIM+ESR)工艺对GH3128合金铸锭中夹杂物特征的影响,结果表明真空感应熔炼铸锭中仅含有氧化物夹杂物,而非真空感应熔炼铸锭中除氧化物夹杂物,还有硫化物和氮化物夹杂,真空冶炼工艺能更有效降低夹杂物数量并细化夹杂物。

在真空感应熔炼的不同阶段,金属熔池中脱氧脱氮及夹杂物上浮去除规律是不同类别钢种或合金冶炼的关键,也是设计优化工艺的基础,然而这方面研究却鲜有报道。本文利用50 kg真空感应炉研究了不同精

炼时间对C-HRA-3镍基耐热合金氧含量及夹杂物数量尺寸的影响,为高质量合金冶炼工艺设计提供理论依据。

## 1 试验材料与方法

本试验的冶炼设备选择VIM-50型真空感应炉,该设备的公称容量为50 kg,冷态极限真空度为 $10^{-2}$  Pa,最高工作温度可达1 800 °C,熔炼坩埚为内部直径140 mm、高300 mm冷等静压成形的MgO预制坩埚,外部用镁砂打结而成。连续两次检测冷态下真空感应炉的动态漏气率均低于10 Pa/h,设备气密性良好。

研究对象C-HRA-3镍基耐热合金,化学成分见表1。冶炼以高纯金属和中间合金为原料,以20 kg为装炉量,根据表1中化学成分上下限及各元素的收得率,计算各原料的配入量。冷态装炉的炉料包括高纯电解镍10.90 kg、金属铬4.53 kg、电解钽2.40 kg、金属钼1.78 kg、金属钨0.13 kg、光电碳20 g、金属铌9.8 g,合金化期加入的原料包括金属铝粒0.20 kg、金属钛84 g、硼铁合金(含硼约18.57%)4.5 g。

表1 C-HRA-3耐热合金化学成分  
Table 1 Chemical compositions of C-HRA-3 heat resistant alloy

									$w_B / \%$
C	Si	Mn	P	S	Cr	Co	Mo	Fe	
0.05~0.10	$\leq 0.05$	$\leq 0.1$	$\leq 0.012$	$\leq 0.008$	21~23	11~13	8.5~9.0	$\leq 0.1$	
Al	Ti	Cu	B	Nb	W	Zr	N	Ni	
0.8~1.3	0.3~0.5	< 0.01	0.003~0.005	$\leq 0.08$	$\leq 1.0$	$\leq 0.1$	< 0.01	余量	

熔炼的熔化期和精炼期为真空碳脱氧。冷态装料时,遵循下紧上松和难熔原料放在坩埚中下部高温段等原则,装料顺序为:金属铬块、光电碳、金属钨、金属铌、金属镍板、金属钽板和金属钼棒。关闭炉盖逐级抽真空至1 Pa以下,送电升温至炉料全部熔化,利用双比色测温仪实时监测金属液温度,调整功率及熔炼温度进入精炼期保温,坩埚内金属液温度稳定后取第一个过程样品并标记为1#样品,随后每30 min取一次过程样品,分别为2#、3#、4#、5#样品。在合金化期加入金属铝粒、金属钛、硼铁合金,降温至1 460 °C浇注,真空保持15 min破空。取过程样品是借助炉盖上方由插板阀与主熔炼室隔开的独立真空取样系统取出,取样器选择莫来石材质。经机械加工在过程样品和铸锭上取出 $\Phi 5$  mm  $\times$  30 mm气体棒、金属屑,采用红外线吸收法和电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)检测样品中元素含量,取出10 mm  $\times$  10 mm  $\times$  10 mm金相样品,借助Quanta650feg扫描电镜分析夹杂物的数量、尺寸和类型特征。

## 2 试验结果及讨论

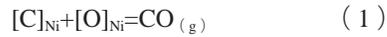
### 2.1 C-HRA-3合金真空冶炼热力学分析

采用碳氧反应进行脱氧,在坩埚中冶炼C-HRA-3合金的精炼过程中,当高真空下高温金属熔池中氧含量低于临界值时,会发生MgO坩埚分解向合金液中供氧,合金液氧含量增加。因此,需根据冶炼条件及配料预期得到的C-HRA-3合金成分进行热力学计算分析。

#### 2.1.1 真空碳脱氧反应

在真空感应熔炼的条件下,碳的脱氧能力远高于铝、钛等脱氧剂的沉淀脱氧,且碳脱氧产物的CO气体在真空下被快速抽气去除。本试验冶炼C-HRA-3镍基耐热合金,按照成分上限(0.1%)配碳,并冷态随炉加入坩埚底部。在C-HRA-3合金液中,碳氧反应可表示为式(1),根据热力学手册,碳氧反应的标准反应吉布斯 $\Delta G_{C.O}^{\theta}$  (J/mol)可表示为式(2),在特定的冶炼温度 $T$ 和炉内压力 $p$ 下,反应的吉布斯自由能

$\Delta G_{C-O}^{\theta}$  (J/mol) 可以表示为式 (3)。



$$\Delta G_{C-O}^{\theta} = -67\,742 - 39.25T \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \Delta G_{C-O} &= \Delta G_{C-O}^{\theta} + RT \ln Q \\ &= -67\,742 - 39.25T + RT \ln \frac{(p_{CO}/p^{\theta})}{f_C [\%C] f_O [\%O]} \end{aligned} \quad (3)$$

式中： $Q$ 为特定状态下反应生成物与反应物的压力比或活度比； $p_{CO}$ 为炉内CO气体的分压，Pa； $f_C$ 和 $f_O$ 分别为C和O的活度系数； $[\%C]$ 和 $[\%O]$ 分别为C和O在合金液中的质量分数。

通过以上碳氧反应平衡热力学计算公式，可以获得特定温度和真空度条件下合金中碳与氧的平衡溶度积。根据适用于低压下真实气体混合物的道尔顿分压定律，即混合气体压强等于各气相组分压强之和，在本研究精炼期真空条件下，可假设反应气体产物CO的气体分压 $p_{CO}$ 与炉内真空压力 $p_s$ 近似相等。借助wagner模型，代入活度相互作用系数可计算得到[C]和[O]的活度系数 $f_{[C]}$ 和 $f_{[O]}$ 分别为0.37和 $2.14 \times 10^{-3}$ 。假设碳氧反应的吉布斯自由能 $\Delta G_{C-O} = 0$ ，代入理想气体常数 $R=8.314$ ，可得到合金液中碳氧积与冶炼温度 $T$ 、真空压力 $p$ 之间的关系，表示为式(4)。

$$[\%C][\%O] = \frac{p_{CO}}{e^{9.10 + \frac{8147.45}{T}}} \quad (4)$$

从式中可以看出，随着冶炼温度和真空压力的降低，合金液中平衡碳氧积降低，更利于真空下碳脱氧反应的发生。经过计算，在本试验条件下，即精炼期平均冶炼温度1 582 °C和平均真空压力2.7 Pa，当合金液中 $[\%C]$ 含量由0.10%降低至0.01%，平衡氧含量 $[\%O]$ 由 $0.37 \times 10^{-6}$ 升高至 $3.73 \times 10^{-6}$ ，在实际冶炼过程中氧含量会更高。

### 2.1.2 MgO坩埚分解反应

本实验真空感应炉所用坩埚为氧化镁质预制坩埚，与其他材质坩埚相比，MgO坩埚使用温度高、抗渣性强，但在高温和高真空条件下易于分解，发生如式(5)所示的反应，导致合金液中氧含量升高、纯净度下降。在真空冶炼条件下，MgO坩埚分解后，反应产物Mg会以蒸气状态自合金液中逸出，在炉壁冷凝面上形成氧化物沉积或随真空抽气系统排出。MgO分解反应的标准吉布斯自由能 $\Delta G_{MgO}^{\theta}$  (J/mol) 与温度之间的关系可表示为式(6)<sup>[15-16]</sup>，在特定的冶炼温度 $T$ 和炉内压力 $p$ 下，反应的吉布斯自由能 $\Delta G_{MgO}$  (J/mol) 可以表示为式(7)。从式中可以看出，冶炼温度越高，真空压力越小，反应的吉布斯自由能数值越低，MgO坩埚越容易发生分解向合金液中供氧。当MgO分解反应的吉布斯自由能等于零时，对应的合金液中氧

含量 $[\%O]$ 可表示为式(8)。此处，考虑到精炼期MgO坩埚分解与真空碳脱氧反应同时发生，因而假设Mg蒸气的分压 $p_{Mg}$ 与碳脱氧反应产物CO的分压 $p_{CO}$ 相等，即 $p_{Mg} = p_{CO} = 1/2p_s$ ，假设在MgO坩埚与合金液的界面处[O]的活度系数 $f_O = 1$ ，可以计算出在1 582 °C和2.7 Pa的真空冶炼条件下，合金液中的氧含量低于 $170 \times 10^{-6}$ ，MgO坩埚便会发生分解。当MgO坩埚分解的反应速率大于碳脱氧反应速率，合金液中的[O]含量增加。



$$\Delta G^{\theta} = 621\,984 - 208.12T \quad (6)$$

$$\Delta G = \Delta G^{\theta} + RT \ln Q = 146\,800 - 49.8T + RT \ln [(p_{Mg}/p^{\theta}) \cdot f_O [\%O]] \quad (7)$$

$$[\%O] = \frac{202\,650}{p_s \cdot f_O} e^{25.03 + \frac{74\,811.64}{T}} \quad (8)$$

### 2.2 精炼时间对氧含量影响及动力学分析

在本试验中，C-HRA-3合金在精炼温度1 582 °C下的液态密度可由JMatPro热力学软件计算得到， $\rho = 7.4 \text{ g/cm}^3$ 。经过检测分析及计算，冶炼精炼期五次取样的碳、氧含量及过程样品的重量、剩余合金液重量和体积等数据参数如表2所示。从结果中可以看出，合金液中的碳含量从熔炼初期已经降到了0.017wt.%，这表明在冶炼的熔化期升温阶段碳氧反应便已经发生了，消耗了一定量碳。随着精炼时间的延长，碳氧反应的程度逐步加深，碳、氧含量均呈现降低的变化趋势，但是当精炼时间为120 min时，合金液中的氧含量出现了二次升高现象，这很可能是在精炼至90~120 min之间的某一时刻开始，熔炼MgO坩埚分解反应的速率大于真空碳脱氧反应速率，这将大量向合金液中供氧，引起了氧含量的升高。此处，1#样品中氧含量为0.002 8wt.%，略低于精炼时间更长的2#样品中的氧含量，这与精炼期脱氧规律不符，在脱氧动力学分析中，将1#样品视为奇异点不予以分析。另外，从过程样品中氧含量随精炼时间延长的变化规律可以看出，在本实验实际冶炼C-HRA-3合金的过程中，最低[O]含

表2 各取样阶段C-HRA-3合金液中C、O含量及参数变化  
Table 2 Changes of carbon and oxygen content and parameters of liquid C-HRA-3 alloy at different sampling stages

取样阶段	[%C]	[%O]	取样重量/g	合金液重量/g	合金液体积/cm <sup>3</sup>
1#	0.017	0.002 8	193.0	19 863.3	2 683.2
2#	0.011	0.002 9	59.0	19 804.3	2 676.3
3#	0.008 6	0.002 4	85.8	19 718.5	2 664.7
4#	0.008 1	0.001 8	137.4	19 581.1	2 646.1
5#	0.007 9	0.003 8	78.6	19 502.5	2 635.5

量为0.001 8wt.%，明显高于2.1.1节计算得到的相同真空压力和熔炼温度下真空碳脱氧反应平衡[O]含量，这是由于实际冶炼中无法做到平衡时间无限延长，且存在MgO坩埚分解向合金液中供氧的作用，因此实际冶炼试验中[O]无法脱至理论热力学计算的数值。

真空感应熔炼C-HRA-3合金过程中，真空碳脱氧反应产物CO为气态，即该反应最易在合金液表面处发生，对碳氧反应的机理进行分析，该反应主要包括以下7个步骤（图1）：（1）碳[C]从合金液内部向液相边界层传质；（2）[C]在液相边界层向液/气界面扩散；（3）氧[O]从合金液内部向液相边界层传质；（4）[O]在液相边界层向液/气界面扩散；（5）[C]与[O]在界面处发生化学反应；（6）CO在气相边界层中扩散；（7）CO离开气相边界层向气相内部传质。

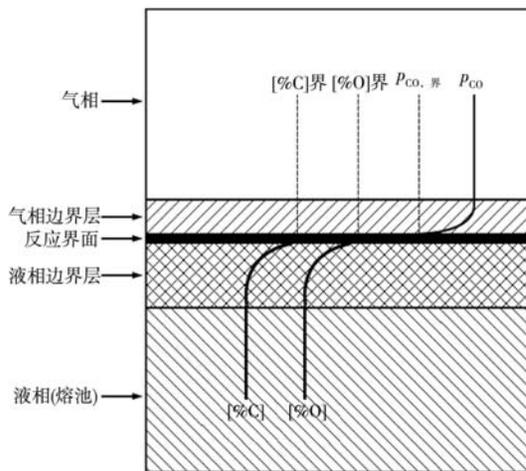


图1 真空感应熔炼碳脱氧反应过程示意图

Fig. 1 Schematic diagram of carbon deoxidation reaction process in vacuum induction melting

碳氧反应的速率由以上7个步骤中最慢的环节所决定。冶炼过程中，在真空感应炉内强烈的电磁搅拌作用、对流以及真空系统的抽气作用下，液相熔池内部[C]、[O]向边界层的传质及反应产物CO在气相内部的传质速度很快，步骤（1）、（3）、（7）不会成为碳氧反应的限制性环节。另外，由于液体与气体的扩散系数相差约5个数量级，在真空冶炼环境下，气体产物CO在气相中被快速抽离，在任一瞬时其在气相边界层的浓度均处于较低水平，故步骤（6）同样不会成为限制性环节。步骤（5）的界面化学反应在冶炼温度下的速率很快，在反应界面处很容易达到局部平衡，故步骤（5）也不可能成为限制性环节。对比已有的镍基体系下[C]和[O]的扩散系数<sup>[17]</sup>，1 575 ℃下[C]的扩散系数为 $D_{[C], 1575\text{ }^\circ\text{C}}=4.8 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$ ；1 511 ℃下[O]的扩散系数为 $D_{[O], 1511\text{ }^\circ\text{C}}=1.26 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$ 。可以看出，在冶炼温度范围内[O]的扩散系数与[C]的扩散系数在同一数量

级，且[O]的扩散系数略低，考虑到本研究中真空感应熔炼C-HRA-3合金底部原料配碳量为0.10wt.%，合金液中初始氧含量主要由加入合金料中的氧组成，低于0.01wt.%。因此，[O]在液相边界层中的传质为限制性环节，由此分析真空碳脱氧反应的动力学过程。

真空碳脱氧反应过程速率可近似认为与氧在液相边界层的传质速率相等，可表示为式（9）。

$$-\frac{d[\%O]}{dt} = \frac{A}{V(t)} k_{[O]} ([\%O] - [\%O]_{\text{eq}}) \quad (9)$$

式中：A为反应界面面积（合金液表面面积）， $\text{cm}^2$ ，此处A恒为 $153.9 \text{ cm}^2$ （由坩埚内径 $\Phi=140 \text{ cm}$ 计算得到）； $V(t)$ 为t时刻合金液体积， $\text{cm}^3$ ； $k_{[O]}$ 为合金液中[O]在液相边界层中的传质系数， $\text{cm/s}$ ； $[\%O]_{\text{eq}}$ 为碳氧反应平衡时合金液中氧的质量分数，由热力学计算获得。

对式（9）积分得到式（10）。

$$-\ln \frac{[\%O] - [\%O]_{\text{eq}}}{[\%O]_0 - [\%O]_{\text{eq}}} = \frac{A}{V(t)} k_{[O]} t \quad (10)$$

由表2中真空感应熔炼实验过程的数据，借助公式（10）可计算出[O]在液相边界层中的传质系数 $k_{[O]}$ 。因1#样品氧含量检测结果异常，而精炼120 min的5#样品氧含量由大量的MgO供氧组成，故此处以2#样品氧含量为初始氧含量，即 $[\%O]_0=0.0029$ ，由2#、3#、4#三个过程样氧含量变化及坩埚内合金液体积变化进行真空碳脱氧反应的动力学计算，可得到平均传质系数 $k_{[O]}=2.68 \times 10^{-3} \text{ cm/s}$ 。

### 2.3 精炼时间对合金中夹杂物特征的影响

对本研究中1#、2#、3#、4#、5#过程样品切取金相样，通过磨光、抛光制样，在带有EDS能谱功能的FEI Quanta 650FEG型电子显微镜下观察夹杂物特征，在2 000倍视场下各随机选取20个视场进行拍照，图2为不同精炼时间过程样品中夹杂物分布形貌照片。利用Image J软件对样品中夹杂物的数量和平均直径等特征进行统计分析，5个过程样品中夹杂物尺寸分布如图3所示。单位面积上夹杂物数量和夹杂物的平均直径随精炼时间的变化如图4所示。

从图2和图3可以看出，随着真空感应熔炼精炼时间的延长，大尺寸夹杂物的数量比例降低，而小尺寸夹杂物的数量比例增高，在精炼时间为0~60 min阶段，C-HRA-3合金液中最大数量比例的夹杂物平均直径处于1~3  $\mu\text{m}$ 范围，处于3~5  $\mu\text{m}$ 范围内的夹杂物也相对较多，并均含有一定数量的平均直径大于5  $\mu\text{m}$ 的夹杂物。但是，在精炼时间为90 min和120 min的合金液中，绝大多数夹杂物平均直径均小于1  $\mu\text{m}$ ，从统计结果上看不存在大于3  $\mu\text{m}$ 的夹杂物，这表明随着精炼期

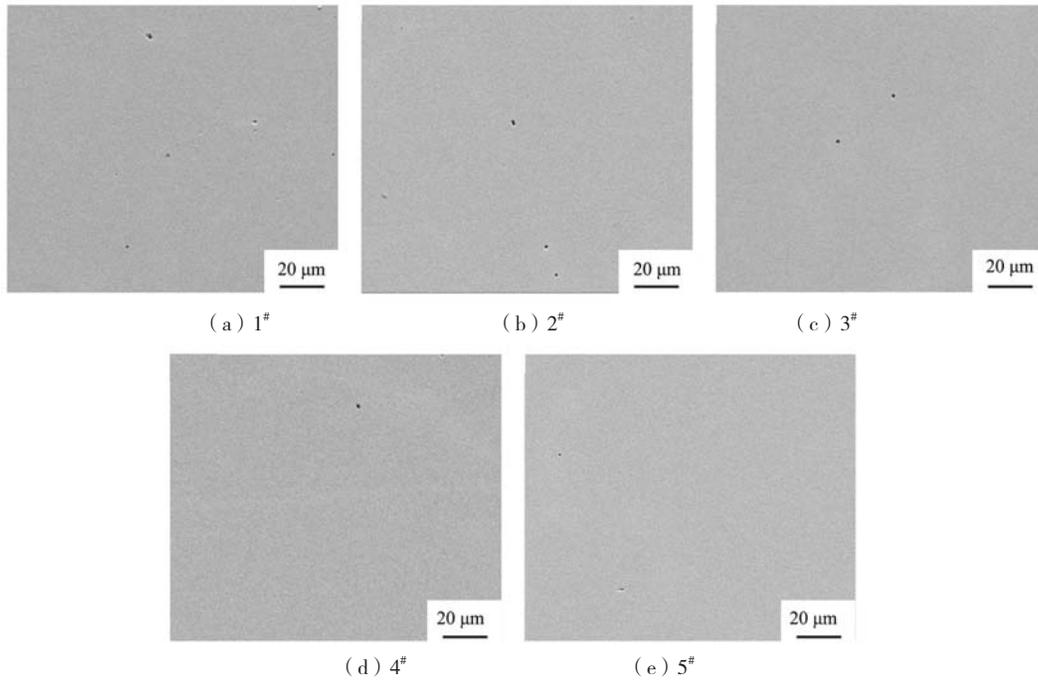


图2 不同精炼时间过程样品夹杂物分布与形貌

Fig. 2 Distributions and morphologies of inclusions in samples during different refining times

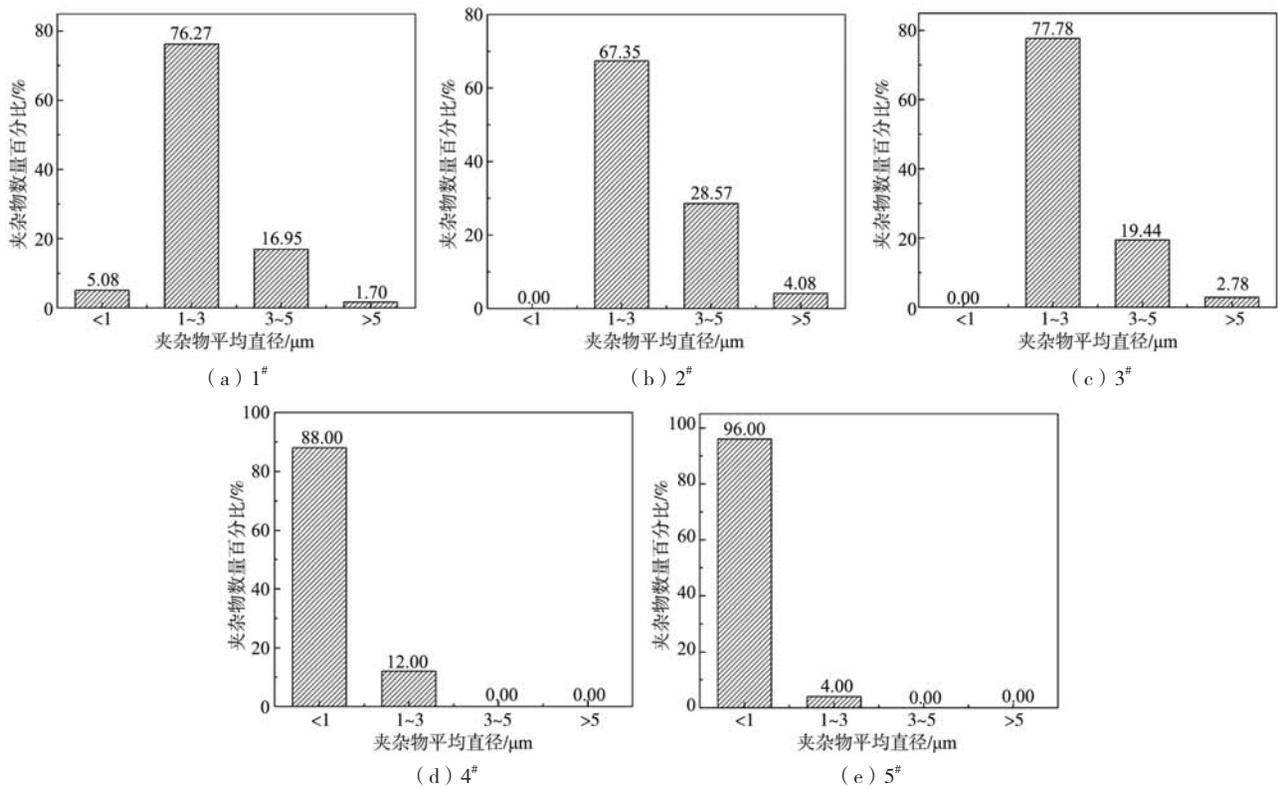


图3 不同精炼时间过程样品中夹杂物分布统计结果

Fig. 3 Statistical results of inclusion distribution in samples with different refining time

的延长, 合金液中氧含量不断降低, 受到真空感应炉自身电磁搅拌作用的影响, 尺寸较大的夹杂物会更容易上浮去除, 在对非金属夹杂物在合金液中上浮速度的研究中, 无论是在斯托克斯定律区、过渡区还是牛

顿定律区, 夹杂物的上浮速度均随着夹杂物尺寸增大而增加<sup>[18]</sup>。

从图4中可以看出, 随着精炼时间的延长, 夹杂物的平均直径逐渐减小。特别地, 当精炼时间达到90 min

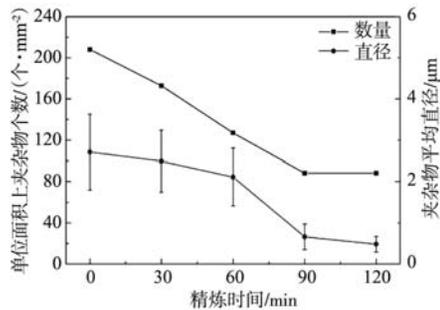


图4 单位面积上夹杂物数量及夹杂物平均直径统计

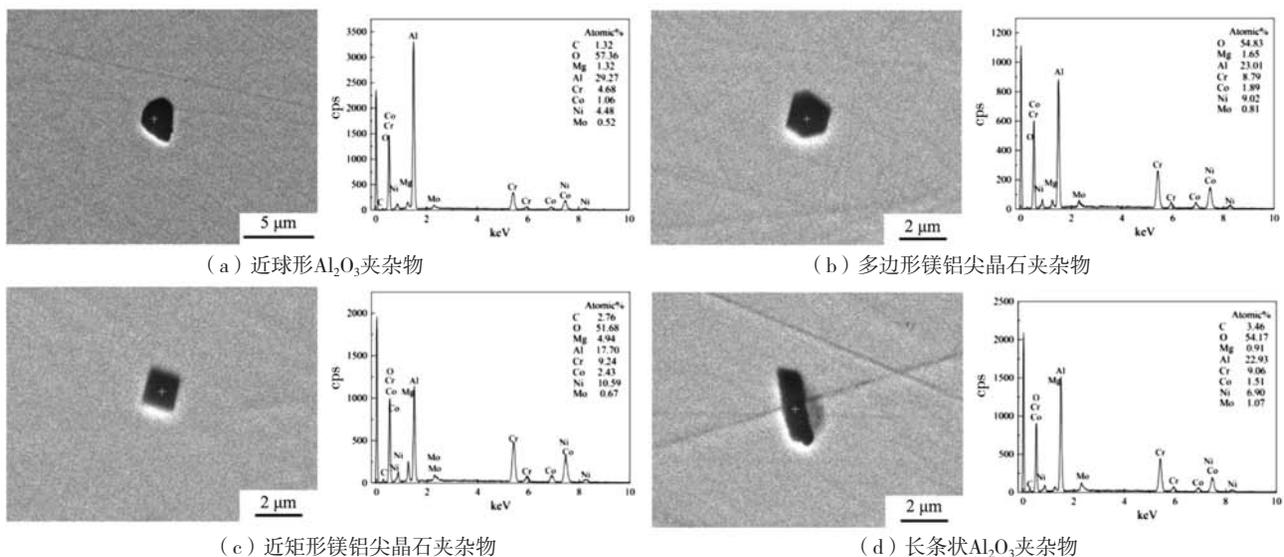
Fig. 4 Statistics of the number of inclusions per unit area and average diameter of inclusions

时, 夹杂物直径降低幅度增大, 由 $2.11 \mu\text{m}$ 降低至 $0.66 \mu\text{m}$ 。此外, 单位面积上夹杂物的数量同样随着精炼时间的延长而降低, 从精炼开始的 $208.07 \text{个}/\text{mm}^2$ 降低至精炼 $90 \text{ min}$ 时的 $88.17 \text{个}/\text{mm}^2$ , 在精炼时间超过 $90 \text{ min}$ 后, 该数值几乎不变。从统计结果上看, 对于精炼到 $120 \text{ min}$ 的 $5^{\#}$ 样品, 夹杂物的数量和尺寸并未因合金液中氧含量的二次升高而增加和长大。于会香等<sup>[19]</sup>通过ASPEX扫描电镜分析氧含量与非金属夹杂物间的对应关系发现, 当总氧含量增加, 钢中大尺寸夹杂物出现几率增大, 但当总氧含量 $T.O < 0.002 \text{ wt.}\%$ 时, 总氧含量和夹杂物的数量、尺寸没有明确的关系。本研究中 $5^{\#}$ 样品中氧含量二次升高很可能会增加大尺寸夹杂物

的数量, 但较少地在统计范围内出现。

通过以上分析可知, 在利用 $50 \text{ kg}$ 真空感应炉熔炼C-HRA-3耐热合金时, 精炼时间增加有利于合金液中夹杂物(特别是大尺寸夹杂物)的上浮去除, 当精炼时间达到 $90 \text{ min}$ 时, 夹杂物去除效率高, 合金液中夹杂物数量和尺寸均降低到较低水平。

利用带有EDS能谱的扫描电镜对过程样品中夹杂物类型进行分析, 可以发现, 夹杂物主要包括氧化铝类夹杂物和带有少量MgO的镁铝尖晶石类夹杂物, 图5为精炼时间为 $60 \text{ min}$ 的 $3^{\#}$ 样品中4个典型夹杂物形貌及能谱分析。可以看出, 图5a中为尺寸在 $3 \sim 5 \mu\text{m}$ 的近球形 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 夹杂物, 而图5b、c、d分别为尺寸小于 $2 \mu\text{m}$ 带有棱角的多边形 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 夹杂物, 其中近矩形的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 夹杂物中Mg含量最高。通过计算, 在合金化期加入铝粒之前, 其他金属炉料会带入约 $0.032 \text{ gwt.}\%$ 的金属铝进入合金液中, 这部分铝会与合金液中的溶解氧结合形成 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 夹杂物。此外, 在取样时莫来石材质的取样器插入高温合金液后, 在一定程度上也会带入Al质夹杂物。随着精炼期的进行, MgO坩埚发生分解, 除了以蒸气状态逸出的金属Mg外, 仍有少量的Mg会残留在合金液中与 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 夹杂物结合形成带有棱角的镁铝尖晶石类夹杂物。

(a) 近球形 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 夹杂物

(b) 多边形镁铝尖晶石夹杂物

(c) 近矩形镁铝尖晶石夹杂物

(d) 长条状 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 夹杂物图5  $3^{\#}$ 样品中典型夹杂物形貌及能谱Fig. 5 Morphologies and energy spectrum of typical inclusions in  $3^{\#}$  sample

### 3 结论

(1) 在真空感应熔炼精炼初期, 随着精炼时间延长, C-HRA-3合金中 $[\text{O}]$ 含量降低, 当精炼时间在 $90 \sim 120 \text{ min}$ 间的某一时刻开始, MgO坩埚分解速率大于碳脱氧速率, 合金液中 $[\text{O}]$ 含量二次升高。

(2)  $[\text{O}]$ 在液相边界层内向反应界面的传质为

C-HRA-3合金真空碳脱氧反应的限制性环节, 平均传质系数为 $2.68 \times 10^{-3} \text{ cm/s}$ 。

(3) 随着精炼时间延长和精炼初期氧含量的降低, 受真空感应炉电磁搅拌作用影响, 夹杂物数量变少尺寸减小, 合金中夹杂物主要为氧化铝及镁铝尖晶石类夹杂物。

## 参考文献:

- [1] 刘正东, 程世长, 王起江, 等. 中国600℃火电机组锅炉钢进展 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2011.
- [2] 陈硕翼, 朱卫东, 张丽, 等. 先进超超临界发电技术发展现状与趋势 [J]. 科技中国, 2018 (9): 14-17.
- [3] 陈正宗, 刘正东, 董陈, 等. C-HRA-3耐热合金850℃持久性能及组织特征 [J]. 金属热处理, 2020, 45 (1): 135-139.
- [4] 陈正宗, 刘正东, 包汉生, 等. C-HRA-3耐热合金奥氏体晶粒长大动力学 [J]. 钢铁, 2017, 52 (7): 64-67.
- [5] 刘正东, 陈正宗, 何西扣, 等. 630~700℃超超临界燃煤电站耐热管及其制造技术进展 [J]. 金属学报, 2020, 56 (4): 539-548.
- [6] 张勇, 李佩桓, 贾崇林, 等. 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.
- [7] 何曲波, 王东哲, 刘海定, 等. VIM-ESR-VAR三联冶炼工艺对9Cr18Mo轴承钢洁净度的影响 [J]. 特殊钢, 2018, 39 (1): 24-27.
- [8] 耿鑫, 姜周华, 刘福斌, 等. 电渣重熔过程中夹杂物的控制 [J]. 钢铁, 2009, 44 (12): 42-45.
- [9] 宋惠东, 李晶, 史成斌, 等. 8Cr13MoV钢电渣重熔过程中夹杂物行为 [J]. 钢铁, 2016, 51 (8): 41-48.
- [10] 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.
- [11] GAO X Y, ZHANG L, QU X H, et al. Effect of interaction of refractories with Ni-based superalloy on inclusions during vacuum induction melting [J]. International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials, 2020, 27 (11): 1551-1559.
- [12] 郑红妍, 郭曙强, 秦礼彬, 等. 耐火材料对真空碳脱氧GCr18Mo轴承钢洁净度的影响 [J]. 上海金属, 2020, 42 (3): 72-78.
- [13] 彭娟, 姜周华, 龚伟, 等. 真空感应炉冶炼高纯铁的工艺 [J]. 材料与冶金学报, 2016, 15 (3): 195-199.
- [14] 付建辉, 刘庭耀, 张健, 等. GH3128合金“VIM+ESR”和“NVIM+ESR”冶炼过程中的脱气行为及夹杂物研究 [J]. 特殊钢, 2020, 41 (6): 15-19.
- [15] 赵鸿燕. 真空感应炉坩埚材质对镍基合金Inconel 690氧硫含量的影响 [J]. 特殊钢, 2011, 32 (6): 43-46.
- [16] 高俊波. 真空感应熔炼过程炉衬供氧对钢液深脱氧影响 [D]. 武汉: 武汉科技大学, 2006.
- [17] 张家芸. 冶金物理化学 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2011.
- [18] 李万明, 郭建政, 赵亚楠, 等. 钢液中非金属夹杂物极限上浮速度的计算 [J]. 一重技术, 2013 (6): 31-34.
- [19] 于会香, 邵肖静, 张静, 等. 采用ASPEX扫描电镜研究钢中总氧和非金属夹杂物的定量关系 [J]. 工程科学学报, 2015, 37 (S1): 35-44.

## Effect of Refining Time on Oxygen Content and Inclusion Characteristics of C-HRA-3 Alloy During Vacuum Induction Melting

LI Long-fei<sup>1</sup>, LIN Teng-chang<sup>1</sup>, LIANG Qiang<sup>1</sup>, HE Qing<sup>1</sup>, ZHANG Yang<sup>2</sup>

(1. Department of Metallurgical Technology Research, Central Iron and Steel Research Institute, Beijing 100081, China; 2. Institute of Steelmaking Engineering Technology, MCC Capital Engineering and Research Incorporation Limited, Beijing 100176, China)

### Abstract:

A 50 kg vacuum induction furnace was used to smelt C-HRA-3 nickel base heat resistant alloy. The effects of refining time on the change of oxygen content and the characteristics of non-metallic inclusions, such as quantity, size and type, were studied. The results showed that at the initial stage of the refining within 0-90 min, the content of [O] in liquid alloy decreased with the extension of the refining time. However, at a certain time from 90 min to 120 min of the refining period, the decomposition reaction rate of MgO crucible was greater than that of carbon deoxidation, which led to the secondary increase of the [O] content. The limiting link of carbon the deoxidation reaction in vacuum smelting of the C-HRA-3 alloy was the mass transfer of the [O] into the reaction interface in the liquid phase boundary layer. Combined with the experimental results, the average mass transfer coefficient of the [O] was calculated to be  $2.68 \times 10^{-3}$  cm/s. Under the influence of electromagnetic stirring in vacuum induction furnace, as the refining time reached 90 min, the number and size of non-metallic inclusions in the alloy were minimum. The inclusions in the C-HRA-3 alloy were mainly alumina and magnesia alumina spinel.

### Key words:

refining time; vacuum induction melting; C-HRA-3 alloy; inclusion