

# Inconel 601 镍基高温合金真空感应熔炼脱氧工艺研究

叶文成, 谷宇, 王岩

(山西太钢不锈钢股份有限公司技术中心, 山西太原 030003)

**摘要:** 研究了采用国产大型真空感应炉熔炼Inconel 601镍基高温合金的脱氧工艺。从热力学上计算了合金熔液中碳氧反应平衡值。通过调整熔炼工艺参数, 确定了影响氧含量及合金轧制质量的工艺参数最佳范围。结果表明: 熔化时间为365~370 min、真空度为1.0~1.2 Pa及C初始加入量为0.050%时, 合金氧含量可降至 $10 \times 10^{-6}$ 以内, 脱氧率可达90%以上。采用6 t国产大型真空感应炉可生产出高纯净度的镍基高温合金产品。

**关键词:** 国产大型; 真空感应炉; 镍基高温合金; 脱氧

Inconel 601合金是一种Ni-Cr-Fe型固溶强化的镍基高温合金, 具有较强的抗强氧化介质腐蚀及优良的高温强度, 广泛应用于石油化工、航空航天、环保发电等领域<sup>[1-2]</sup>。镍基合金中以氧、氮等为主要有害杂质元素, 即使含有微量, 也会对合金性能产生极其不利的影响<sup>[3]</sup>。Inconel 601合金中Ni与S、P、N、O等极易形成低熔点共晶物, 导致型材和构件极易产生热裂纹<sup>[4]</sup>, 因此必须控制其氧含量。

目前该合金研究主要集中在热加工、焊接、高温抗氧化性能等方面<sup>[5-9]</sup>, 对其冶炼纯净度控制方面报道少见。同时, 国内大型真空冶炼设备几乎全部进口<sup>[10]</sup>, 属于关键材料装备“卡脖子”领域, 尤其研究6 t国产大型真空感应炉的冶炼工艺就更少了。

因此, 本项目通过采用国内首台套6 t国产大型真空感应炉开展Inconel 601合金的冶炼工艺研究, 深入分析影响该合金脱氧的主要冶炼工艺参数, 以此指导生产, 制备出高质量的Inconel 601合金, 推进镍基合金材料及其真空冶炼设备替代进口, 实现国产化。

## 1 熔炼过程

采用国产工业生产用6 t真空感应炉(VIM)熔炼, 极限真空度为0.1 Pa; 当真空度 $\leq 2.6$  Pa时开始送电熔炼Inconel 601合金( ASTM标准化学成分见表1); 精炼时间60 min, 精炼真空度1 Pa, 精炼期加入Al、Mn、Si等其他少量元素。熔炼坩埚采用天津联矿铝镁质干振料( $Al_2O_3 > 84wt\%$ )振动打结并经高温烧结而成。碳全部在熔化前加入, 通过调整熔化时间、真空度、C初始加入量等研究影响熔炼脱氧的主要工艺参数。真空度由PLC实时自动采集, 熔化结束取桶样分析碳、氧的含量。试样车削加工制成柱状气体测量试样。用美国LECO生产的ONH836氧氮分析仪检测试样氧含

作者简介:

叶文成(1982-), 男, 工程师, 硕士, 研究方向为真空熔炼工艺优化与镍基合金产品开发。E-mail: yewc@tisco.com.cn

中图分类号: TG132.3<sup>+</sup>2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977(2024)

11-1529-05

基金项目:

山西省科技创新人才团队(202204051002022)。

收稿日期:

2023-08-03 收到初稿,

2023-11-19 收到修订稿。

表1 Inconel 601合金ASTM标准化学成分

Table 1 ASTM chemical composition of Inconel 601

$w_B/\%$

C	Si	Mn	S	Cr	Ni	Cu	Al	Fe
$\leq 0.10$	$\leq 0.50$	$\leq 1.00$	$\leq 0.015$	21.0~25.0	58.0~63.0	$\leq 1.00$	1.0~1.7	余量

量,所有试样尺寸均为 $\Phi 5\text{ mm} \times 5\text{ mm}$ 。采用扫描电镜 (SEM) 表征材料的微观组织。

## 2 结果与分析

根据合金原料氧含量计算得出其带入氧含量为0.0129wt.%。有研究表明<sup>[11-13]</sup>,在熔化过程碳脱氧起主要作用,60%~90%氧的脱除发生在熔化期。随着熔化时间延长,氧含量降低幅度增大<sup>[14]</sup>。熔化时间和真空度对合金中的碳烧损及氧含量影响较大<sup>[15]</sup>。因此研究熔化期工艺对Inconel 601合金真空感应冶炼脱氧至关重要。

### 2.1 碳脱氧热力学计算

Inconel 601镍基高温合金碳含量通常控制在0.035%~0.050%,如表1所示,在真空下镍基合金熔液中碳的脱氧方程式为<sup>[16-17]</sup>:



式中:  $[\text{C}]_{\text{Ni}}$ 为Ni熔体中溶解的碳,  $[\text{O}]_{\text{Ni}}$ 为Ni熔体中溶解的氧。

式(1)的平衡常数表示为:

$$K_1 = \frac{P_{\text{CO}}}{f_{\text{C}} \omega[\text{C}] f_{\text{O}} \omega[\text{O}]} \quad (2)$$

式中:  $P_{\text{CO}}$ 为炉体内CO的分压, Pa;  $f_{\text{C}}$ 为碳的活度系数;  $f_{\text{O}}$ 为氧的活度系数;  $\omega[\text{C}]$ 为碳的质量分数;  $\omega[\text{O}]$ 为氧的质量分数。

由式(2)推导出熔液中平衡氧含量:

$$\omega[\text{O}] = \frac{P_{\text{CO}}}{K_1 f_{\text{O}} f_{\text{C}} \omega[\text{C}]} \quad (3)$$

式(1)的标准反应自由能为<sup>[12]</sup>:

$$\Delta G_1^\theta = -67\,742 - 39.75T \quad (4)$$

根据等温方程有:

$$\Delta G_1^\theta = -RT \ln K_1 \quad (5)$$

由公式(3)、(4)得到平衡常数与温度的关系:

$$\ln K_1 = \frac{3\,538}{T} + 2.076 \quad (6)$$

由多元系溶液中活度系数的Wangner模型有<sup>[18]</sup>:

$$\lg f_i = \sum_{j=2}^n e_i^j [j] + \sum_{j=2}^n \gamma_i^j [j]^2 \quad (7)$$

式中:  $f_i$ 为合金元素*i*的亨利活度系数;  $e_i^j$ 为合金元素*j*对*i*的活度相互作用系数;  $\gamma_i^j$ 为合金元素*j*对*i*的二级活度相互作用系数;  $[j]$ 为合金元素*j*的质量分数。

由式(6)计算出1 798 K时,  $K_1=11\,060$ 。典型炉次熔清后熔液主要元素成分,如表2所示。计算氧和碳的活度系数  $f_{\text{C}}$  及  $f_{\text{O}}$  所选用的合金元素对氧和碳的相互作用系数,如表3所示<sup>[16]</sup>。由于缺少镍合金液中合金元

素之间的相互作用系数数据,熔炼温度下镍合金中合金元素之间的相互作用系数近似取1 600 °C时的数值,部分用铁合金液中的相关数据代替<sup>[17]</sup>。由于主要讨论低碳与低氧区的C-O反应,因此忽略了 $e_{\text{C}}^{\text{O}}$ 和 $e_{\text{O}}^{\text{C}}$ 的影响。由于其他元素含量较低,计算忽略其对氧和碳的活度系数影响。

表2 典型炉次熔清后熔液主要元素化学成分

Table 2 Main chemical composition of molten alloy in typical heat after melting down  $w_{\text{B}}/\%$

C	Cr	Ni
0.041	23.95	62.03

表3 1 600 °C时合金元素*j*对*i*的相互作用系数与  
Table 3 Interaction coefficients and of alloy elements at 1 600 °C

相互作用系数	Cr	Fe	C	O
$e_{\text{C}}^{\text{O}}$	-0.024	-	-	-
$e_{\text{O}}^{\text{C}}$	-0.231	-	-21.6	-
$\gamma_{\text{O}}^{\text{C}}$	0.009	-	111.8	-

根据已有数据利用式(7)对活度系数  $f_{\text{C}}$  及  $f_{\text{O}}$  进行估算得:  $f_{\text{C}}=0.987$ ,  $f_{\text{O}}=0.872$ 。根据式(3)计算出1 525 °C不同真空度及碳含量合金溶液的平衡氧含量(如表4所示)。在碳含量0.010wt.%~0.055wt.%、真空度0.5~3.0 Pa范围内,合金溶液的平衡氧含量均小于 $0.5 \times 10^{-6}$ 。

表4 1 525 °C时不同真空度及碳含量合金溶液的平衡氧含量  
Table 4 Equilibrium oxygen contents under different vacuum degrees and carbon contents in alloy at 1 525 °C

$\omega[\text{C}]/\%$	真空度/Pa			
	0.5	1	2	3
	平衡氧含量 $\times 10^{-6}$			
0.010	0.052	0.104	0.209	0.313
0.020	0.026	0.053	0.105	0.158
0.025	0.021	0.042	0.084	0.126
0.030	0.018	0.035	0.070	0.106
0.035	0.015	0.030	0.060	0.091
0.040	0.013	0.027	0.053	0.080
0.045	0.012	0.024	0.047	0.071
0.050	0.011	0.021	0.043	0.064
0.055	0.010	0.019	0.039	0.058

### 2.2 熔化时间对氧含量的影响

图1为炉料C初始加入量0.05wt.%、真空度1 Pa时熔化时间对氧含量的影响。随着开始送电调整熔炼功

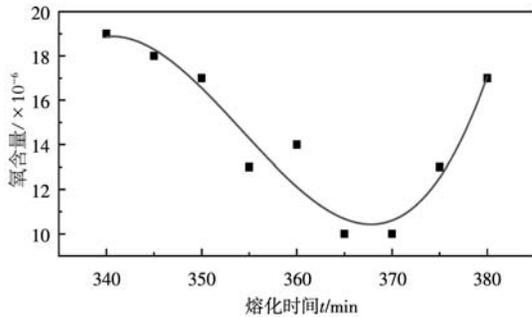


图1 熔化时间对氧含量的影响

Fig. 1 Effect of melting time on the oxygen content

率熔合金升温至1 525 °C熔清, 熔化时间小于370 min时, 随着熔化时间延长, 合金熔液氧含量不断降低, 延长熔化时间有利于脱氧<sup>[11, 16, 19]</sup>。熔化时间为340 min时, 氧含量降至 $19 \times 10^{-6}$ ; 熔化365~375 min时氧含量降至最低 $10 \times 10^{-6}$ , 脱氧率最高可达92%, 熔化期可脱除绝大部分氧, 随着熔化时间进一步延长至370 min以上时, 氧含量逐渐增加。因此, 可确定最佳熔化时间为365~370 min。

上述氧含量变化规律是由于坩埚供氧及反应动力学条件限制的结果<sup>[12]</sup>。因为随着熔化不断进行, 坩埚内液面不断上升, 以及脱氧反应熔体使熔体中碳与氧含量不断降低, 碳氧反应达到相对平衡, 坩埚耐火材料和空气中的氧进入溶液的速度大于脱氧速率<sup>[13, 20]</sup>, 合金熔液中氧含量略有上升。

### 2.3 熔化真空度对氧含量的影响

由式(1)可知, 提高真空度, 碳的脱氧能力增强<sup>[21]</sup>, 有利于脱除合金熔液中氧。图2为C初始加入量为0.05%、熔化时间365 min时真空度与氧含量的关系。熔化期真空度越高, 可使已达到平衡的脱气、脱碳和脱氧反应继续进行, 氧含量越低。当真空度 $>1.2$  Pa

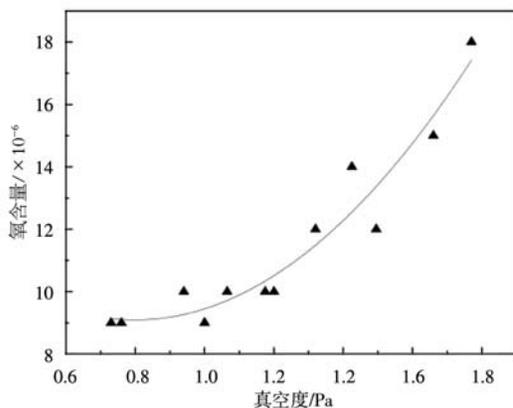


图2 真空度与合金熔液中氧含量的关系

Fig. 2 The relationship between vacuum degree and oxygen content of liquid alloy

时, 降低真空度, 氧含量急剧升高, 对脱氧不利。试验条件下, 熔化期真空度1.8 Pa时, 氧含量高达 $18 \times 10^{-6}$ 。而熔化期较高真空度 $<1.2$  Pa, 可有效将氧含量控制在较低的水平(不大于 $10 \times 10^{-6}$ )。进一步提高熔化期真空度( $<1.0$  Pa)对氧含量影响不大。真空度过高也可降低真空感应炉气密性, 导致熔液二次氧化。因此, 可以确定出熔化期真空度应控制在1.0~1.2 Pa范围内为宜。

### 2.4 C初始加入量与烧损量及氧含量的关系

图3为在真空度1 Pa, 熔化时间365 min时, C初始加入量对熔化后氧含量的影响。C初始加入量增加可显著降低氧含量。当C初始加入量大于0.050wt%, 氧含量降低至 $9 \times 10^{-6}$ , 与在试验条件下烧损后碳含量0.030wt%时平衡氧含量 $0.035 \times 10^{-6}$ (表4)相比高出200倍以上, 远未达到C-O反应的理论平衡氧含量。其主要原因是碳在气液界面液相侧的扩散成为C-O反应速率的限制环节<sup>[12]</sup>。由式(3)可以看出, 当脱氧反应受碳氧反应控制时, 在一定温度等条件下, 合金中碳含量增加, 碳脱氧能力提升, 有利于降低氧含量。

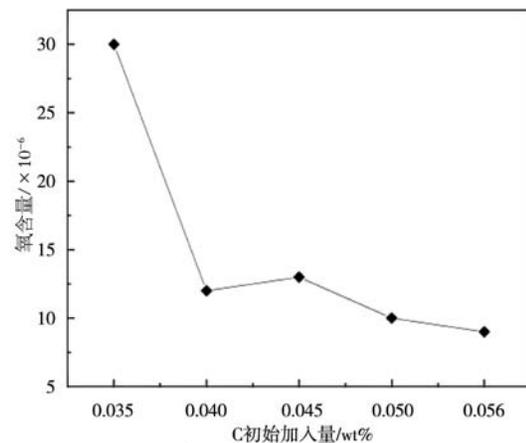
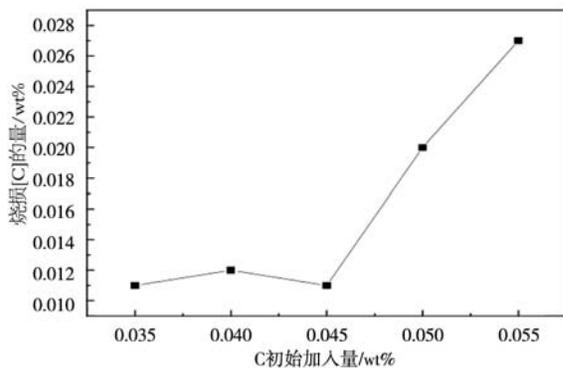


图3 C初始加入量对熔液中氧含量的影响

Fig. 3 Effect of initial carbon addition of on the oxygen content in liquid alloy

从图4中可以看出, 随着C初始加入量增加, 碳烧损量急剧增加, 由0.011wt.%升高至0.027wt.%, 对应理论脱氧量0.015wt.%~0.036wt.%, 远大于合金带入氧含量。由此可知, 过高的C初始加入量会加剧坩埚耐材侵蚀<sup>[13, 20]</sup>, 与实际冶炼过程突然“翻大泡”, 以及熔液表面“浮渣”严重等现象吻合; 对提高炉龄与熔液纯净度不利。

Inconel 601合金ASTM标准要求 $C \leq 0.10$ wt.%, 其板、管、线等冶炼通常需采用VIM+ESR双联工艺, 电渣锭尾部常会由于引弧板熔损或预熔渣增



注: 烧损 [C]=C初始加入量-熔化后C含量

图4 C初始加入量与碳烧损量的关系

Fig. 4 Relationship between initial carbon addition and the carbon burning loss

碳0.010wt.%~0.035wt.%。如图5、6所示,当成品C>0.06wt.%时,易在晶界析出碳化物,容易造成锻造

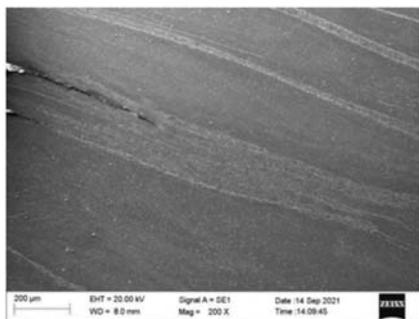


图6 Inconel 601中板 (C 0.066 wt%) 热轧开裂SEM照片

Fig.6 SEM photographs of cracks in Inconel601 hot-rolled plate (C content 0.066 wt%)



图5 Inconel 601中板 (C 0.066wt%) 热轧开裂

Fig. 5 Cracks in Inconel 601 hot-rolled plate (C content 0.066wt%)

轧制开裂以及降低耐蚀性能等<sup>[23-25]</sup>。由表5可知,初始配碳量为0.050wt.%的3炉次真空感应熔氧含量均不大于 $10 \times 10^{-6}$ 。因此,C初始加入量控制在0.050wt.%为宜。

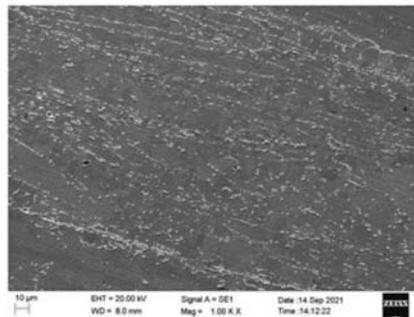


表5 初始配碳量为0.050wt.%的炉次熔清后化学成分

Table 5 Chemical compositions of molten alloy in the heats with initial carbon addition 0.050wt.% after melting down  $w_B/\%$

炉次	C	Si	Mn	S	Cr	Ni	Cu	Al	O
1 <sup>#</sup>	0.031	0.09	0.05	0.001 0	23.94	61.22	0.01	0.06	0.001 0
2 <sup>#</sup>	0.032	0.10	0.06	0.001 0	24.23	61.39	0.01	0.05	0.001 0
3 <sup>#</sup>	0.030	0.09	0.05	0.001 0	24.06	61.07	0.01	0.07	0.000 9

### 3 结论

(1) 采用6 t国产大型真空感应炉冶炼Inconel 601的熔化时间为365~370 min,C初始加入量为0.050wt.%,真空度为1.0~1.2 Pa时,熔体脱氧效果好。

(2) 碳脱氧主要表现在熔化期,熔清时脱氧率可

达90%以上,氧含量可控制在 $10 \times 10^{-6}$ 以内。

(3) 采用适当原料和熔炼工艺及6 t国产大型真空感应炉可工业化冶炼出高纯净度的镍基高温合金产品。

## 参考文献:

- [1] 黄乾尧, 李汉康. 高温合金 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2000.
- [2] 陆世英, 康喜范. 镍基及铁基耐蚀合金 [M]. 北京: 化工工业出版社, 1989.
- [3] HOLT R T, WALLACE W. Impurities and trace elements in nickel-base superalloys [J]. International Metals Reviews, 1976 (3): 1-24.
- [4] BUSCAL H, PERRIER S, JOSSE C. Oxidation mechanism of the Inconel 601 alloy at high temperature [J]. Foundry Technology, 2010, 31 (7): 906-909.
- [5] 蔡黎明, 王坤, 启亮, 等. Inconel601镍基合金热扩孔裂纹的研究 [J]. 热加工工艺, 2022, 51 (17): 148-154.
- [6] 杨悦民, 徐振高. INCONEL 601合金热加工性能的研究 [J]. 钢铁研究学报, 2022, 14 (5): 62-66.
- [7] 韩利哲, 罗震, 葛凤, 等. Inconel601合金胀形成形的显微结构及其性能 [J]. 中国科技论文在线, 2010, 5 (4): 265-268.
- [8] 敖三三, 罗震, 单平, 等. Inconel601镍基高温合金激光焊缝的显微组织 [J]. 中国有色金属学报, 2015, 25 (8): 2099-2107.
- [9] 孙朝阳, 陈桂才, 武传标, 等. 典型耐热镍基合金抗高温氧化行为研究 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2014, 26 (4): 345-349.
- [10] 成建强, 严佳, 胡显军. 大型真空感应熔炼炉母合金浇注系统的设计 [J]. 铸造, 2018, 67 (6): 539-541.
- [11] 刘建民, 蒋涛, 胡显军. 真空感应炉冶炼GH3030氧、氮含量控制工艺 [J]. 真空, 2016, 53 (5): 68-71.
- [12] 牛建平, 孙晓峰, 金涛, 等. 镍基高温合金用CaO坩埚真空感应熔炼脱氧研究 [J]. 材料工程, 2002 (10): 36-39.
- [13] 王建明, 牛建平, 才庆魁. 镍基高温合金真空感应熔炼脱氧 [J]. 材料与冶金学报, 2003, 2 (3): 177-180.
- [14] 刘喜海, 徐成海, 刘险峰, 等. 真空冶炼 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2013.
- [15] 吴廷宝, 于兴福, 满延林, 等. 真空感应熔炼的碳烧损及氧含量影响因素研究 [J]. 铸造, 2013, 62 (1): 1-3.
- [16] 马秀萍, 周同金, 刘东方, 等. 真空感应熔炼工艺对镍基高温合金氧氮含量的影响 [J]. 铸造, 2019, 68 (7): 730-733.
- [17] 牛建平, 孙晓峰, 金涛, 等. 镍基高温合金的真空感应熔炼脱氧 [J]. 中国有色金属学报, 2002, 12 (2): 217-220.
- [18] 王伟. GH3625合金中的夹杂物及纯净化研究 [D]. 兰州: 兰州理工大学, 2016.
- [19] 杨玉军, 王志刚, 张玉春, 等. 高温合金真空感应熔炼过程中的脱氧反应 [J]. 钢铁研究学报, 2011, 23 (S2): 5-8.
- [20] 高明, 马颖澈, 赵秀娟, 等. 真空感应熔炼中的碳脱氧 [J]. 材料研究学报, 2001, 15 (3): 275-278.
- [21] 陈韩锋, 常耀威, 王江, 等. 真空冶炼工艺参数对碳脱氧影响的研究 [J]. 金川科技, 2012 (1): 32-33.
- [22] 刘东方, 姜华, 丁琪, 等. 坩埚材质对K465合金真空感应熔炼过程痕量元素影响规律 [J]. 铸造, 2022, 71 (12): 1495-1498.
- [23] PAN Y M, DUNN D S, CAGNLOLINO G A, et al. Grain-boundary chemistry and intergranular corrosion in alloy 825 [J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2000, 31 (4): 1163-1173.
- [24] 郝宪朝, 陈波, 马颖澈, 等. 热轧态Inconel690合金中碳化物的溶解和析出 [J]. 材料研究学报, 2009, 23 (6): 668-672.
- [25] 李慧, 夏爽, 周邦新, 等. 镍基690合金中晶界碳化物析出的研究 [J]. 金属学报, 2011, 47 (7): 853-858.

## Deoxidation During Vacuum Induction Melting of Inconel 601 Alloy

YE Wen-cheng, GU Yu, WANG Yan

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

### Abstract:

The deoxidation process in vacuum induction melting of Inconel 601 alloy by using of large-scale vacuum induction furnace made in China was studied. The equilibrium values of C-O reactions in liquid alloy were calculated from thermodynamics. The best ranges of parameters having influence on the oxygen content during vacuum induction melting and the quality of rolled sheet were determined by adjusting the parameters of melting process. The results showed that the oxygen content of molten alloy could be controlled to below  $10 \times 10^{-6}$  and more than 90% of oxygen could be reduced during the melting, when the melting time was prolonged to 365-370 min and the vacuum degree was improved to be above of 1.2 Pa and the initial addition content of carbon was about 0.050%. High purity Ni-base superalloy could be produced by using of 6 t domestic large-scale vacuum induction furnace.

### Key words:

domestic large-scale; vacuum induction furnace; Ni-base superalloy; deoxidation