

两种渣系电渣重熔冶炼 C-HRA-3 镍基合金锭冶金质量试验探究

李龙飞 林腾昌 张曦东

（钢铁研究总院有限公司冶金工艺研究所，北京 100081）

摘要：本文利用实验室 10 kg 级电渣重熔炉研究了两种六元渣系电渣重熔冶炼 C-HRA-3 合金冶金质量的差异。结果表明：相比于 60%CaF₂-20%Al₂O₃-10%CaO-10%MgO（以下简称 6211 渣系）基础渣系，利用新型 50.4%CaF₂-26.1%Al₂O₃-19.5%CaO-3%MgO 基础渣系（以下简称新型渣系）电渣重熔冶炼 C-HRA-3 合金表面质量更优，凹坑数量少且深度浅；新型渣系冶炼的电渣锭柱状晶生长方向与中心线夹角更小，熔池深度更大；两种含相同比例 TiO₂ 和 ZrO₂ 组元渣系冶炼的电渣锭各位置处 Al、Ti、Zr、Si、B 元素含量均可控制在 C-HRA-3 合金目标含量范围内；新型渣系电渣锭中夹杂物数量更少，四个不同高度处氧化物夹杂数量比例均更低，电渣锭中液相中新生夹杂物数量极少，均主要来源于原电极内部的夹杂物。

关键词：电渣重熔 渣系 C-HRA-3 合金 冶金质量

Exploration of Metallurgical Quality Test for C-HRA-3 Nickel Base Alloy Ingot Smelted by Two Slag System Through Electroslag Remelting

Li Longfei Lin Tengchang Zhang Xidong

(Department of Metallurgical Technology Research, Central Iron and Steel Research Institute, Beijing, 100081, China)

Abstract: In this paper, the difference in metallurgical quality of C-HRA-3 alloy smelting using two kinds of slag system was investigated by a 10 kg electroslag remelting furnace. The results show that the alloy electroslag ingot smelting by a new-type 50.4% CaF₂-26.1% Al₂O₃-19.5% CaO-3% MgO basic slag system has better surface quality, where there are fewer pits and thier depth is shallower, compared to 60% CaF₂-20% Al₂O₃-10% CaO-10% MgO basic slag system. The columnar crystal growth direction of the electroslag ingot, smelting by new-type slag system, has a smaller angle with the centerline, and the depth of the molten pool is greater. The content of Al, Ti, Zr, Si, and B at various positions of two electroslag ingots smelting with the same proportion of TiO₂ and ZrO₂ components can be controlled within the target content range of C-HRA-3 alloy. There are fewer inclusions in the electroslag ingot smelting by new-type slag system, and the proportion of oxide inclusions at four different ingot heights is lower. The number of inclusions formed in the liquid phase is very small, and they are mainly the inclusions inside the original electrode.

Key words: electroslag remelting, slag system, refining time, C-HRA-3 alloy, metallurgical quality

1 前言

C-HRA-3 合金是由钢铁研究总院自主设计研发一种适用于 700 °C 超超临界电站大口径厚壁锅炉管制造的镍基耐热合金材料^[1, 2]。因 C-HRA-3 合金内部含高含量铬、钴、钼等合金元素及对纯净度的高要求，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^[3]。

电渣重熔作为三联特冶工艺的中间环节，可利用其重熔精炼工艺优势，借助高温熔渣与金属熔滴间相互作用及结晶器冷却控制，获得具有低硫含量、高洁净度、良好的表面质量及凝固组织等特征的电渣锭^[4]

6]。电渣重熔冶炼特定金属材料时除了设计合理的电制度和冷却制度外，电渣重熔渣系的选择也至关重要，其直接影响电渣锭中易烧损元素控制、夹杂物有效去除效果^[7,8]。国内高校、研究院所及企业在镍基合金电渣重熔渣系开发方面做了大量研究工作。钢铁研究总院陈希春等人^[4]选用 CAF60 渣系（60%CaF₂-20%Al₂O₃-20%CaO）研究了电渣重熔工艺对镍基高温合金 GH4169 脱硫效果的影响。攀长钢技术中心高首磊^[9]研究了新型预熔渣系 50%CaF₂-22%Al₂O₃-20%CaO-5%MgO-3%TiO₂ 对镍基合金 GH3128 钢锭表面质量、易烧损元素烧损规律的影响。东北大学李星等人^[7]在研究渣系对高温合金冶金质量影响时，提出冶炼高钛低铝型高温合金电渣重熔渣系应选用 65%~70%CaF₂-12%~15%Al₂O₃-12%~15%CaO-3%~8%MgO-2%~5%TiO₂ 的渣系，冶炼高铝低钛型高温合金电渣重熔渣系应选用 60%~65%CaF₂-15%~20%Al₂O₃-15%~20%CaO-0%~5%MgO-0%~2%TiO₂ 的渣系。但是，C-HRA-3 合金作为一种新型镍基耐热合金，对其电渣重熔冶炼用渣系的研究却鲜有报道。

因此，本文借助低倍组织分析、化学检测分析、夹杂物自动分析系统等方法手段，利用 10 kg 级电渣重熔炉分析了两种不同渣系对 C-HRA-3 镍基耐热合金电渣锭表面质量、低倍组织、易烧损元素控制及夹杂物数量尺寸特征差异，为工业级电渣重熔冶炼 C-HRA-3 合金提供理论依据。

2 实验材料和步骤

利用中频真空感应炉冶炼 1 支 20 kg 的 C-HRA-3 合金锭，其化学成分如表 1 所示，铸锭在特定的工艺下锻造成直径为 40 mm，表面光亮的棒材，并将其中间切开成两支单重约 10 kg 的电渣重熔电极。选用内径为 ϕ 80 mm 的水冷结晶器在实验室小型电渣重熔炉上进行冶炼实验，所用的两种渣系成分如表 2 所示。其中，1#渣系为以 6211 渣系为基础渣系的六元渣，2#渣系为结合 C-HRA-3 合金物性特点并利用 FactSage 软件计算设计的新型渣系^[1]。两种渣系冶炼实验所用渣量均为 1 kg，并于冶炼前由分析纯试剂配制混匀，在 1600 °C 保温 20 min 预熔，高温液态渣直接加入电渣炉内，并在渣中加入 40 g 铝粒。在冶炼时，结晶器内部持续通入氩气保护。由于两种渣系物性不同，冶炼过程的电参数也有微调，其中 1#渣系冶炼时电压为 28 V，电流为 1300~1500 A，熔速在 0.42~0.52 kg/min 范围内波动，而 2#渣系冶炼时电压为 34 V，电流为 1400~1500 A，熔速在 0.52~0.62 kg/min 范围内波动。

在分析研究电渣锭冶金质量时，观察电渣锭表面质量并收集测量锭表面渣皮厚度，采用酸溶液侵蚀电渣锭纵剖面，分析低倍组织特征，分别对电渣锭锭尾、1/4 锭身、1/2 锭身、3/4 锭身及冒口处取样分析 Al、Ti、Zr、B、Si 等易氧化元素含量，分析其烧损规律。此外，在电渣锭 4 个不同高度位置的 1/2 半径处取 8×8×4 mm³ 的金相样品，如图 1 所示，分析电渣锭不同高度处夹杂物的数量尺寸分布特征，并与电极母材中的结果进行对比分析。

表 1 C-HRA-3 合金电极化学成分 (wt.%)

Table 1 The chemical composition of C-HRA-3 alloy electrode (wt. %)

C	Si	Mn	P	S	Cr	Co	Mo	Fe
0.0077	0.041	0.0013	0.001	0.0006	22.08	12.01	8.74	—
Al	Ti	B	Nb	W	Zr	O	N	Ni
0.98	0.42	0.005	0.048	0.66	—	0.0007	0.0017	Bal.

表 2 两种电渣重熔用渣系化学组成 (%)

Table 2 The chemical composition of two slag systems for electroslag remelting (%)

渣编号	CaF ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	ZrO ₂
1#	59.4	19.8	9.9	9.9	0.5	0.5
2#	50.4	26.1	19.5	3	0.5	0.5

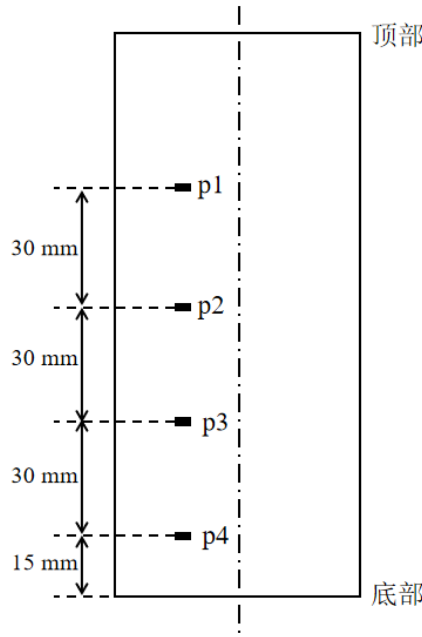


图 1 电渣锭纵剖面金相样品取样位置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of locations for metallographic samples in the longitudinal section of electroslag ingots

3 结果与分析：

3.1 电渣锭表面质量

图 2 为两种不同渣系冶炼 C-HRA-3 合金电渣锭表面渣皮的照片，在其中各随机选取 20 个渣皮碎片，对厚度进行测量，可以得到 1#渣系冶炼渣皮平均厚度为 0.56 mm，2#新型渣系冶炼渣皮平均厚度为 0.42 mm。相比于新型 2#渣系，1#渣系电渣重熔冶炼时渣皮厚度更大。图 3 为两种渣系冶炼 C-HRA-3 合金电渣锭表面形貌的照片，从图中可以看出，两种渣系冶炼的 C-HRA-3 合金锭表面均存在不规则分布的凹坑，其中 1#渣系冶炼的电渣锭表面凹坑更为严重。这表明，两个渣系在冶炼时均存在一定的渣疤，造成后续修磨处理困难。

从渣皮厚度和表面质量两个角度分析，1#渣自身渣阻小，且其冶炼时电功率低，故而渣的发热量小，渣池温度偏低，导致了 1#渣系冶炼 C-HRA-3 合金时渣皮厚度大，同时靠近结晶器边缘的渣料未能熔化良好，易造成渣层表面与结晶器内壁接触处结壳，随着金属熔池液位上升至该位置，即形成电渣锭表面的凹坑，因而 1#渣系冶炼的电渣锭表面凹坑明显。

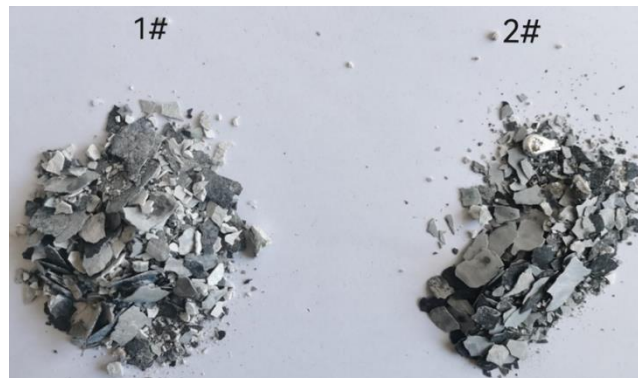


图 2 两种渣系冶炼后渣皮形貌

Fig. 2 The morphology of slag skin after smelting by two slag systems



图 3 两种渣系冶炼电渣锭表面形貌

Fig. 3 Surface morphology of two slag systems for smelting electroslag ingots

3.2 电渣锭低倍组织特征

对两种渣系冶炼的 C-HRA-3 合金锭纵向剖开，并利用硫酸铜+硫酸+盐酸溶液对剖面侵蚀处理，获得低倍组织形貌，如图 4 所示。从低倍组织的结果中可以看出，两种渣系冶炼的电渣锭凝固质量稳定，一般疏松均为 0.5 级。1#渣系电渣锭的中心线为弯曲状，中心线两侧柱状晶凝固方向发生多次变化，2#新型渣系电渣锭凝固中心线两侧柱状晶生长趋势更为有序。由于 2#渣系冶炼时的熔化速度更高，故柱状晶向斜上方生长方向与中心线夹角更小。

此外，从图 4 中可以看出，2#电渣锭的冒口端凝固熔池轮廓，推断熔池深度约 28.3 mm，锭直径约 73.3 mm，两者比值约 38.6%。1#电渣锭冒口端凝固熔池轮廓不明显。这种现象间接说明了 2#新渣系比 1#原渣系具有更好保温性。

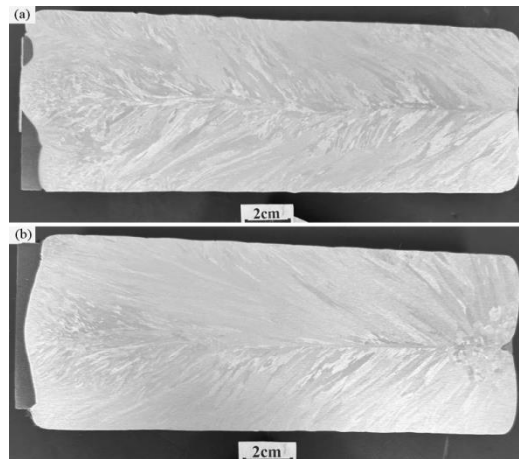


图 4 两种渣系电渣锭低倍组织形貌：(a) 1#渣系；(b) 2#渣系

Fig. 4 Macroscopic structure morphology of two slag systems for smelting electroslag ingots: (a) Slag 1#; (b) Slag 2#

3.3 电渣锭元素烧损规律

图 5 为原电极以及两种渣系冶炼得到的电渣锭不同位置（锭尾、1/4 锭身、1/2 锭身、3/4 锭身、冒口）处 Al、Ti、Zr、B、Si 等不同易氧化元素含量变化，其中除 Al 外，图中纵坐标各元素含量上下限均为 C-HRA-3 合金的含量控制范围。从结果中可以看出，仅有 1#渣冶炼时电渣锭锭尾处 Al 元素含量超过目标上限，其余各位置不同元素含量均在控制目标含量范围之内。1#渣冶炼锭尾 Al 元素含量超标主要是由于冶炼前渣中加入的铝粒熔于渣池中，在电渣重熔前期合金熔滴穿过渣池，部分渣池中的铝溶解于金属熔滴中，引起铝元素含量升高。与此同时，1#渣冶炼电渣锭锭尾处 Zr、Si 元素含量出现高点，这是由于渣中含有少量 ZrO_2 组元以及杂质组元 SiO_2 ，在渣池中 Al 元素含量较高时，因 Al 相比于 Zr 和 Si 与氧的结合能力更强，渣中部分 ZrO_2 和 SiO_2 组元会被 Al 还原，而产物 Zr 和 Si 元素会进入到 C-HRA-3 合金熔滴中，

引起冶炼前期两种元素含量升高。对比两种渣系各元素不同位置的变化情况，可以看出，新设计的 2#渣系各易氧化元素在电渣锭各高度位置上的波动更小。

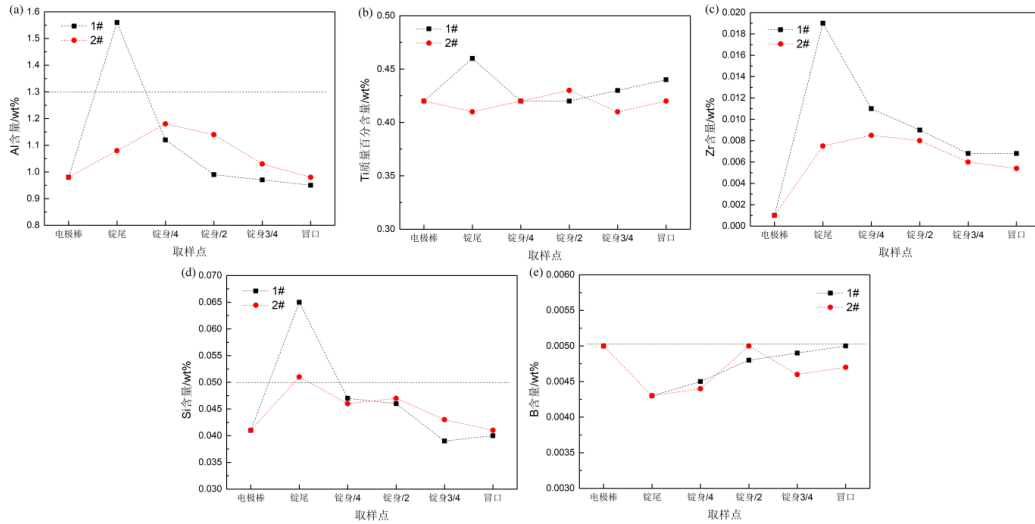


图 5 电极和两种渣系冶炼电渣锭不同位置处各元素含量：(a) Al；(b) Ti；(c) Zr；(d) Si；(e) B

Fig. 5 The content of various elements at different positions of electroslag ingots smelted by two slag systems and original electrode:

(a) Al; (b) Ti; (c) Zr; (d) Si; (e) B

3.4 电渣锭夹杂物数量尺寸特点

在如图 1 所示的电渣锭不同高度位置处分别对 1#和 2#渣系冶炼的 C-HRA-3 合金锭上取金相样品，样品经过磨光、抛光制样，利用蔡司 EVO18+X-MAX80 型夹杂物自动分析系统对有效直径在 1 μm 以上的各类夹杂物进行统计，每个样品的分析面积均为 29.8 mm³。从分析结果中可以发现，各样品中均包括氧化物、硫化物、硫氧化物、碳化物及氮化物等夹杂物类型，其中氧化物夹杂的数量均占到总量的一半以上。对各样品中的氧化物夹杂的尺寸分布特征进行分析，结果如图 6 所示。在相同高度位置上，1#渣系电渣锭中单位面积上夹杂物数量更高，仅在 p3 高度位置处 2#渣系电渣锭略高于 1#渣系电渣锭。此外，2#新型渣系电渣锭中尺寸大于 5 μm 的夹杂物数量比例明显低于 1#锭，夹杂物的尺寸主要集中在 1~3 μm 的范围内。从每支电渣锭的高度方向上看，从锭尾至锭身（p4→p1）夹杂物数量在小范围内波动，但无明显上升或下降趋势。

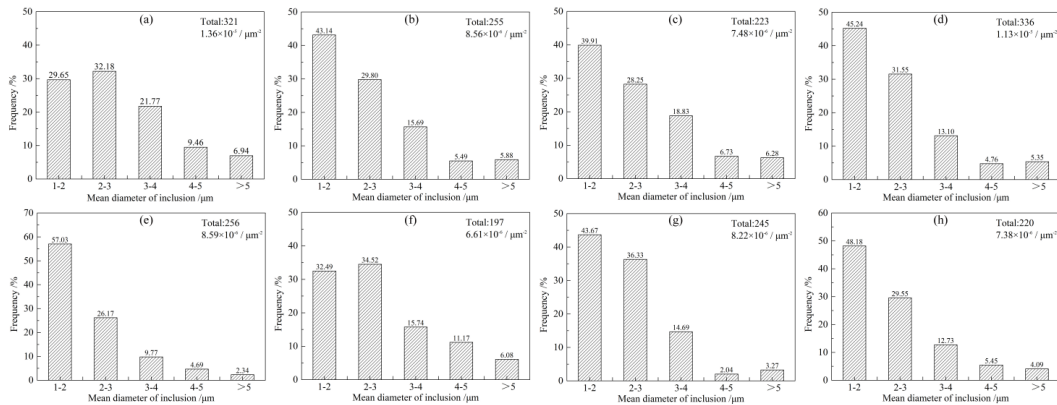


图 6 两种渣系冶炼电渣锭不同位置处氧化物夹杂数量尺寸分布统计：

(a)1#-p1; (b)1#-p2; (c)1#-p3; (d)1#-p4; (e)1#-p1; (f)2#-p2; (g)2#-p3; (h)2#-p4

Fig. 6 Statistics on the number and size distribution of oxide inclusions at different positions of electroslag ingots smelted by two slag

systems: (a)1#-p1; (b)1#-p2; (c)1#-p3; (d)1#-p4; (e)1#-p1; (f)2#-p2; (g)2#-p3; (h)2#-p4

4 结论

(1) 2#新型渣系冶炼 C-HRA-3 合金电渣锭时渣皮厚度小，电渣锭表面凹坑数量少且深度浅，表面冶金质量更优；

(2) 两种渣系冶炼的 C-HRA-3 合金电渣锭纵向低倍组织中均无明显缺陷，2#新型渣系冶炼的电渣锭熔速高，柱状晶生长方向与中心线夹角更小，电渣锭冒口端有明显的凝固熔池形貌；

(3) 两种渣系冶炼的电渣锭中易氧化元素整体控制在 C-HRA-3 合金目标含量范围内，仅 1#渣系电渣锭锭尾出现 Al、Zr、Si 元素的波动，2#新型渣系冶炼电渣锭中单位面积上夹杂物数量更少，夹杂物尺寸主要在 1~3 μm 范围内。

参考文献

- [1] 陈正宗, 刘正东, 董陈, 等. C-HRA-3 耐热合金 850 °C持久性能及组织特征[J]. 金属热处理, 2020, 45(1): 135-139.
- [2] 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(07): 64-67.
- [3] 刘正东, 陈正宗, 何西扣, 等. 630~700 °C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.
- [4] 陈希春, 王飞, 史成斌, 等. 电渣重熔工艺对 GH4169 脱硫的影响[J]. 钢铁研究学报, 2012, 24(12): 11-16.
- [5] 刘福斌, 臧喜民, 姜周华, 等. 导电结晶器电渣重熔中非金属夹杂物的去除[J]. 中国冶金, 2010, 20(5): 5-8.
- [6] 杨波锋, 刘建华, 韩志彪, 等. 电渣重熔对 FeCrAl 不锈钢中夹杂物的影响[J]. 钢铁研究学报, 2015, 27(10): 19-25.
- [7] 李星, 耿鑫, 姜周华, 等. 电渣重熔高温合金渣系对冶金质量的影响[J]. 钢铁, 2015, 50(9): 41-46.
- [8] 郭中华, 郭波, 王松伟, 等. 保护气氛电渣重熔对 DZ2 高速车轴钢成分及夹杂物的影响[J]. 特殊钢, 2023, 44(1): 19-24.
- [9] 高首磊. 新型预熔渣电渣重熔 GH3128 和 GH2132 合金的研究[J]. 特钢技术, 2014, 20(1): 50-52.