

Ni 基高温合金的真空冶炼脱硫*

牛建平^{1,2)} 杨克努¹⁾ 金涛¹⁾ 孙晓峰¹⁾ 管恒荣¹⁾ 胡壮麒¹⁾

1) 中国科学院金属研究所, 沈阳 110016

2) 沈阳大学材料工程系, 沈阳 110044

摘要 研究了 Ni 基高温合金用 CaO 坩埚真空感应精炼过程中含 S 量的变化; 发现只用 CaO 坩埚并不进行脱 S. 通过熔体化学成分变化研究了加 Al 的脱 S 作用; 结合坩埚壁的 XRD 分析和成分分析数据讨论了 CaO 坩埚脱 S 机理; 对 CaO 坩埚内壁表面发生的化学反应进行了热力学计算和讨论.

关键词 CaO 耐火材料, Ni 基高温合金, VIM, 脱硫

中图分类号 TG132.32, TF141.3 **文献标识码** A **文章编号** 0412-1961(2001)05-0499-04

DESULPHURIZATION DURING VIM REFINING Ni-BASE SUPERALLOY

NIU Jianping^{1,2)}, YANG Kenu¹⁾, JIN Tao¹⁾, SUN Xiaofeng¹⁾, GUAN Hengrong¹⁾, HU Zhuangqi¹⁾

1) Institute of Metal Research, The Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016

2) Department of Materials Engineering, Shenyang University, Shenyang 110044

Correspondent: NIU Jianping, senior lecturer, Tel: (024)23843531-55452,

E-mail: bieyanan2729@sina.com

Manuscript received 2000-09-15, in revised form 2001-02-22

ABSTRACT The change of sulfur content during the process of VIM(vacuum induction melting) refining Ni-base superalloy using CaO crucible was studied. It was found that the desulphurization did not carry out by only using CaO crucible. The role of adding Al to desulphurization has been studied. Combining with the results of XRD and components analysis of CaO crucible, the mechanism of desulphurization was discussed. Thermodynamics calculation and discussion about the reaction between the inner surface of CaO crucible and liquid metal has been done.

KEY WORDS CaO crucible, Ni-base superalloy, VIM, desulphurization

Ni 基高温合金为制造燃气涡轮的关键材料, 不仅应用于航空、宇航, 而且广泛应用于船舶与发电站. Ni 基高温合金中的 S 对使用性能有很坏的影响^[1]; 合金中即使含有微量的 S, 也会对性能产生显著的不利影响. 例如在 M17 合金中含 S(质量分数, %, 下同) 达 2×10^{-3} 时, 即有 Ti_2SC (Y 相) 出现, Y 相夹杂成为裂纹源, 使持久强度寿命明显降低^[2]; 在 PWA1480 合金中含 S ($0.8-1) \times 10^{-3}$, 也使其在 1100 °C 抗循环氧化能力大大降低^[3]. 因此要求将 Ni 基高温合金中的含 S 量降至 1×10^{-3} 以下, 而且愈低愈好.

在真空感应冶炼中采用 CaO 坩埚脱 S 对 Fe 与 Fe 合金液研究报道较多^[4-6], 而 Ni 基高温合金却较少^[7,8], 而且缺乏实验数据和深入讨论, 因此, 研究超纯净冶炼

Ni 基高温合金用 CaO 坩埚脱 S 具有重要的意义.

1 实验方法

熔炼设备为 VIM-50/25F 真空感应熔铸炉. 合金成分(质量分数, %) 为: Cr 5.8—6.3, Mo 1.9—2.2, W 5.5—5.8, Co 4.5—4.8, 其余为 Ni. CaO 坩埚采用 CIP (cold isostatic pressing) 工艺成型, 其化学成分(质量分数, %) 为: CaO 98.6—99, SiO_2 0.08—0.12, MgO 0.40—0.65, Al_2O_3 0.08—0.15, S 0.005—0.008. 在 Ni, Cr, Mo, W 和 Co 合金原料中的含 S 量分别为 5×10^{-4} , 0.012, 8×10^{-4} , 8×10^{-4} 和 0.39×10^{-2} .

在熔炼过程中, 每隔一定时间, 将合金液注入金属模中取样. 试样车制成屑, 经丙酮超声波清洗后送去分析, 定 S 用 ICP-AES CS 分析仪. S 含量 $> 1 \times 10^{-3}$ 时, 定 S 精度为 $\pm 20\%$; S 含量 $\leq 1 \times 10^{-3}$ 时, 定 S 精度为 $\pm 30\%$.

* 收到初稿日期: 2000-09-15, 收到修改稿日期: 2001-02-22
作者简介: 牛建平, 男, 1962 年生, 副教授, 博士生

炉子漏气率经校正为 $1.4 \times 10^{-2} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3/\text{s}$, 冶炼时真空度为 $<0.1 \text{ Pa}$.

2 实验结果与讨论

2.1 CaO 坩埚的脱 S 作用

合金原料中计算出的 S 含量为 14×10^{-4} , 可是当合金料熔清时, 合金液中的含 S 量却增至 35×10^{-4} (图 1). 从图 1 还可以看出, 在 1773 K, 0.1Pa 真空中经 75 min 熔炼, 合金液中 S 含量基本不变. 这表明只用 CaO 坩埚真空冶炼 Ni 基高温合金并不脱 S; 当坩埚原料中含 S 量高于合金料中含 S 量时, 还会导致合金液增 S.

2.2 加 Al 的脱 S 作用

加入 0.5% Al 的脱 S 结果见图 2. 从图 2 中可以看出加 Al 明显脱 S. 加 Al 20 min 后, 合金的含 S 量从 3×10^{-3} 降至 $(2-4) \times 10^{-4}$, 其后基本保持不变. 图 3 为一次加 0.5% Al 后合金中含 Al 量的变化, 加 Al 后前 10 min 降低明显, 从 0.5% 降到 0.42%, 到 15min 降到

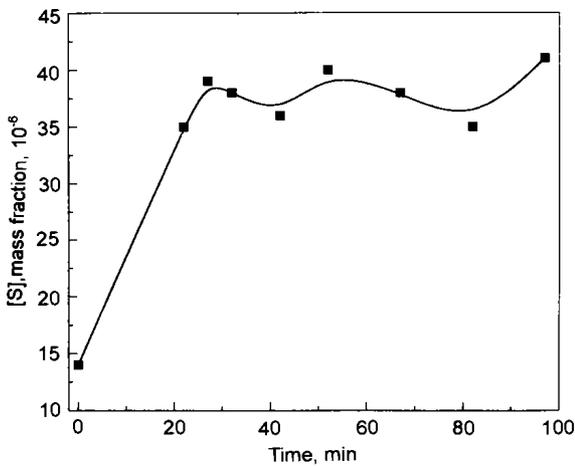


图 1 1773 K 精炼时 S 的变化情况

Fig.1 Change of S content in Ni-base alloy melt during refining at 1773K

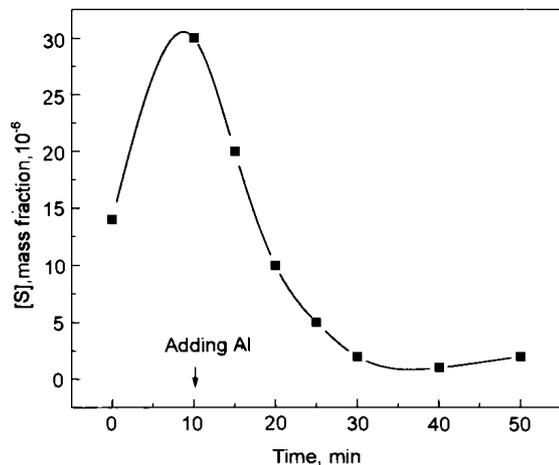


图 2 1773 K 加 0.5% Al 精炼时 S 的变化情况

Fig.2 Change of S content in Ni-base alloy melt after adding 0.5% Al at 1773 K

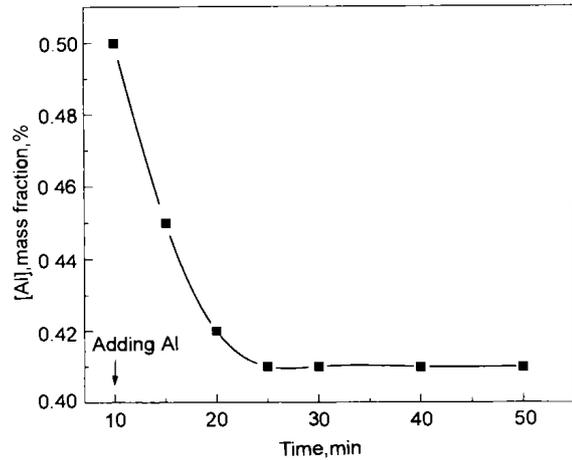


图 3 1773 K 一次加 Al 精炼时 Al 的变化

Fig.3 Change of Al in melt after adding 0.5% Al at 1773 K

0.41%, 其后基本保持不变. 脱 S 稍落后于 Al 的降低.

2.3 CaO 坩埚壁的 XRD 分析和成分分析

为了了解脱 S 的反应机理, 在熔炼前后自坩埚壁内表层取小块样, 经磨碎成粉做 XRD 分析, 所得的结果如图 4. 从图 4a 可以看出, 在使用前坩埚壁主要是 CaO,

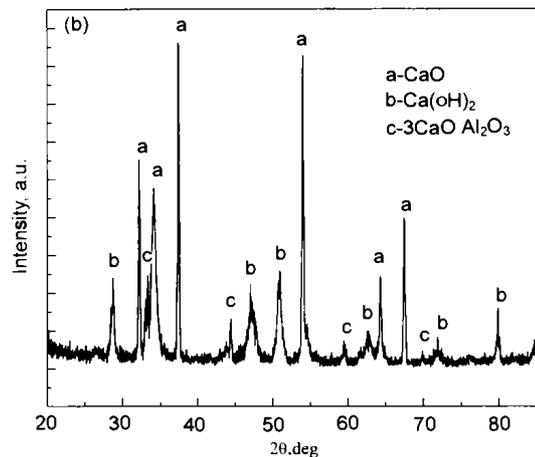
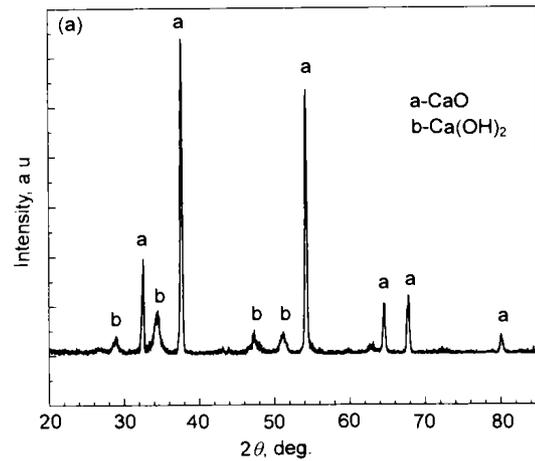


图 4 CaO 粉末的 X 射线衍射分析

Fig.4 XRD patterns of CaO powder (a) before using, (b) after using

还有少量的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 它是在制粉过程中 CaO 吸收空气中的水分形成的. 图 4b 表明在加 Al 脱 S 过程中, 的确在 CaO 坩埚内壁形成了易溶的、而且具有很强脱 S 能力的 $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ 渣, 对脱 S 起主要作用. 与 Fe 液实验中^[4]能确定出有 CaS 存在不同, 图 4b 未显示 CaS 的衍射峰可能是由于 Ni 基高温合金料的含 S 量低, 形成的 CaS 量少, 不足以在 XRD 衍射图上显示出来.

自冶炼后 CaO 坩埚壁取样做化学成分分析, 所得结果见表 1. 从表中 S 的分析数据可以看出坩埚内表层含 S 量比未反应内层升高了 13—19 倍, 而附着在坩埚内表层的金属小颗粒的含 S 量比合金液含 S 量高约近 100 倍. 这些事实再一次表明脱 S 反应主要发生于合金液与坩埚内壁的界面上.

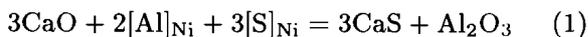
表 1 CaO 坩埚壁的含 S 量 (mass fraction, %)

Table 1 Sulfur content of the CaO crucible wall

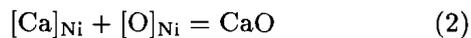
No.	Sampling position	S content
1	3—6 mm from inner wall surface (after smelting)	0.078—0.095
2	Small alloy particles on the inner wall (after smelting)	0.033—0.035
3	0—1 mm from inner wall surface (after smelting)	0.067—0.076
4	CaO powder (before use)	0.005

2.4 脱 S 反应的热力学计算与讨论

在 CaO 坩埚内表面与 Ni 基高温合金液接触界面上由于加 Al 而进行的脱 S 反应可以表示为



为计算反应 (1) 的平衡常数 k_1 , 引用有关反应的标准自由能变化的数据见表 2. 根据表中数据可以计算出下列各式的反应标准自由能 ΔG^\ominus 与 1773 K 时的平衡常数 k 值



$$\Delta G_2^\ominus = -560560 + 144.06T \quad (3)$$

$$1773 \text{ K 时, } \lg k_2 = 8.98, k_2 = 9.55 \times 10^8$$



$$\Delta G_4^\ominus = -421488 + 123.72T \quad (5)$$

$$1773 \text{ K 时, } \lg k_4 = 5.95, k_4 = 9.00 \times 10^5$$



$$\Delta G_6^\ominus = -1158310 + 364.58T \quad (7)$$

$$1773 \text{ K 时, } \lg k_6 = 15.08, k_6 = 1.21 \times 10^{15}$$

从式 (1) 中可以看出

$$\Delta G_1^\ominus = -741094 + 302.88T$$

1773 K 时, $\lg k_1 = 6.015, k_1 = 1.036 \times 10^6$. 从式 (1) 可以看出

$$k_1 = \frac{a_{\text{CaS}}^3 a_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{a_{\text{CaO}}^3 a_{\text{Al}}^2 a_{\text{S}}^3} \quad (8)$$

Ni 基合金液中平衡时含 S 量 [%S] (质量分数, %) 为

$$[\%S]_{\text{Ni}}^3 = \frac{a_{\text{Al}_2\text{O}_3} a_{\text{CaS}}^3}{k_1 a_{\text{CaO}}^3 f_{\text{S}}^3 f_{\text{Al}}^2 [\text{Al}]^2}$$

即

$$[\%S]_{\text{Ni}} = 9.91 \times 10^{-3} \frac{a_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{1/3} a_{\text{CaS}}}{a_{\text{CaO}} f_{\text{S}} f_{\text{Al}}^{2/3} [\text{Al}]^{2/3}} \quad (9)$$

由于反应 (1) 中生成的 Al_2O_3 随即与坩埚壁上 CaO 形成 $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ 渣, 而 CaS 也进入渣中, 因此应将 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 渣中的 $a_{\text{CaO}}, a_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ 与 a_{CaS} 值代入式 (9) 求出 Ni 合金液中的 S 含量.

选用 Cho 等^[13]对 Ni 液在 CaO 坩埚中与 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 渣脱 O 平衡实验所得数据 $a_{\text{CaO}} = 0.99, a_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 0.0095$ 代入式 (9) 中得

$$[\%S] = 2.12 \times 10^{-3} \frac{a_{\text{CaS}}}{f_{\text{S}} f_{\text{Al}}^{2/3} [\text{Al}]^{2/3}} \quad (10)$$

表 2 各有关反应的标准自由能 ΔG^\ominus [9—12]

Table 2 Standard energies ΔG^\ominus of related reactions

Reaction	Temperature range, K	$\Delta G^\ominus, \text{J/mol}$
$2\text{Al}_{(1)} + 3/2\text{O}_{2(\text{g})} = \text{Al}_2\text{O}_{3(\text{s})}$	932—2345	-1680716 + 321.79T
$\text{Ca}_{(1)} + 1/2\text{O}_{2(\text{g})} = \text{CaO}_{(\text{s})}$	1123—1756	-63924 + 107.86T
$\text{Ca}_{(1)} + 1/2\text{S}_{2(\text{g})} = \text{CaS}_{(\text{s})}$	893—1484	-548104 + 103.85T
$1/2\text{S}_{2} = [\text{S}]_{\text{Ni}}$	1773—1848	-118583 + 15.15T
$1/2\text{O}_{2} = [\text{O}]_{\text{Ni}}$		-70930 - 1.404T
$\text{Ca}_{(1)} = [\text{Ca}]_{\text{Ni}}$		-8033 - 35.02T
$\text{Al}_{(1)} = [\text{Al}]_{\text{Ni}}$		-154808 - 19.288T

Note: (1) "(g)" "(l)" "(s)" expressing gas, liquid and solid states, respectively

(2) "[]_{Ni}" expressing concentration in Ni liquid, mass fractions

由于 Ni 合金液中 S 与 Al 的活度相互作用系数数据不全, 对活度系数 f_S 与 f_{Al} 只能根据已有数据大致估算. 所选用的 e_i^j 值^[11,13] 见表 3. 对 a_{CaS} 的计算引用了 Inoue 等^[14] 测定的 CaO-Al₂O₃ 渣在 CaO 坩埚中 Fe 液脱 S 得到的渣中的 CaS 的活度系数 $\gamma_{CaS}=23$ 进行估算. 将有关数据代入式 (10) 中, 计算了 3CaO·Al₂O₃ 渣中不同含 S 量 (10⁻⁶, 质量分数) 与 Ni 合金液不同含 Al 量 (10⁻⁶, 质量分数) 时, Ni 液中平衡含 S 量, 计算结果列于表 4 中, 可以进行定性讨论.

表 3 Ni 合金液中的活度相互作用系数 e_i^j 值^[13,14]

Table 3 Interaction coefficient e_i^j in Ni-base superalloy liquid

	e_S^j	e_S^S	e_S^{Cr}	e_S^{Mo}	e_S^{Al}
Ni alloy liquid		-0.035	0.030	0.053	0.133
	e_{Al}^j	e_{Al}^{Al}	e_{Al}^O	e_{Al}^N	e_{Al}^S
Ni alloy liquid		0.08	-1.79	-0.004	0.113

Note: e_{Al}^S is calculated by e_S^{Al}

表 4 估算出的 Ni 合金液与 3CaO·Al₂O₃ 渣反应平衡时合金液中含 S 量

Table 4 The estimated sulfur contents in liquid Ni-base alloy at equilibrium with 3CaO·Al₂O₃ slag at 1773 K

[Al]	(mass fraction, 10 ⁻⁶)				
	[S]	(50)	(950)	(2000)	(10000)
2500		0.06	1.15	2.42	12.11
5000		0.03	0.65	1.37	6.83
10000		0.02	0.33	0.69	3.49

Note: the number in parenchese is S content in the 3CaO·Al₂O₃ slag. [Al] is the Al amount adding in Ni-base alloy liquid

从表 4 中数据看出加 Al 明显促进脱 S, 渣中含 S 量增高将严重影响脱 S 达到的程度. 根据本文实验数据, 加 Al 0.5% 可脱 S 到 (2—4)×10⁻⁴, 延长精炼时间并不进一步脱 S. 从坩埚壁使用后含 S 量高达 0.095% 可推知渣中含 S 量将远大于此数; 另一方面, 假定加入 Al 有 0.1% 与 CaO 坩埚壁起反应, 所形成的 3CaO·Al₂O₃ 渣只有约 0.5%; 如果熔清后 Ni 基合金所脱出 3×10⁻³ 的 S 全部进入渣中, 将使渣中含 S 可增至 0.6%, 由于 S 进入渣为液-液反应, 而 S 脱出渣进入坩埚壁为固-液反应, 反应速率低得多. 因此随着脱 S 进行, 渣中含 S 量迅速增高, 很可能超过 0.2% 以上, 这时脱 S 速率将大为降低, 逐渐达到一介稳状态, 热力学计算结果与实验结果基本相符, 脱 S 程度主要决定于 CaS 从渣与金属液面上脱

除的速率. 要进一步降低合金液中的含 S 量, 应采取措施以加强脱除渣中含 S 量.

3 结论

(1) 只用 CaO 坩埚并不能使 Ni 基高温合金在真空精炼中脱 S, 而且还可能出现坩埚壁中的 S 进入合金液中导致增 S.

(2) 加入 Al 可明显进行脱 S, 加入 0.5% Al 可使 Ni 基高温合金液中的 S 脱除至 (2—4)×10⁻⁴.

(3) Al 与 CaO 坩埚反应形成 3CaO·Al₂O₃ 低熔点渣, 从而大大促进脱 S. 脱 S 反应在坩埚内表面 3CaO·Al₂O₃ 渣与合金液的界面上进行.

(4) 脱 S 反应的热力学计算结果与实验数据基本相符. 坩埚内表面渣中 S 浓度升高是限制脱 S 的主要原因, 要进一步脱 S 则应采取措施降低渣中含 S 量.

感谢于 洋高级工程师在本研究中给予的帮助.

参考文献

- [1] Holt R T, Wallace W. *Int Met Rev*, 1976; 203: 1
- [2] Liu K, Zhang B D, Zhang J D, Zhang S N. *Acta Metall Sin*, 1995; 31 (Suppl.): 370
(刘 奎, 张炳大, 张晋德, 张顺南. 金属学报, 1995; 31(增刊): 370)
- [3] Meier G H, Pettit F S, Smialek J L. *Mater Corr*, 1995; 46: 232
- [4] Ototani T, Kataura Y, Degawa T. *Trans. ISIJ*, 1976; 16: 304
- [5] Karashima K, Kishida T. In: *The Iron and Steel Institute of Japan ed, Proc of the 7th International Conference on Vacuum Metallurgy*, Tokyo, Japan, 1982: 924
- [6] Degawa T, Ototani T. *Tetsu-to-Hagane*, 1987; 14: 1684
(出川 通, 音谷登平. 铁と钢, 1987; 14: 1684)
- [7] Degawa T, Ototani T. *Tetsu-to-Hagane*, 1987; 14: 1691
(出川 通, 音谷登平. 铁と钢, 1987; 14: 1691)
- [8] Yuasa G, Ikeda M, Katagiri H. *Electric Furnace Steel*, 1983; 54(1): 13
(汤浅悟郎, 池田雅宣, 片桐英雄. 电气制钢, 1983; 54(1): 13)
- [9] Wei S K. *Metallurgy Process Thermodynamics*. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1980: 230
(魏寿昆. 冶金过程热力学. 上海: 上海科学技术出版社, 1980: 230)
- [10] Turkdogan E T. *Physical Chemistry of High Temperature Technology*. London: Academic Press Inc, 1980: 179
- [11] Wilfdo V V, Gordon H G. *Metall Trans*, 1973; 4: 2567.
- [12] Sasabe M, Takahashi N, Takaoka T, Kikuchi Y, Kawai Y, Mitsurashi K, Nagatsuka T, Furuta C. *Tetsu Hagane*, 1995; 81: 780.
(雀部 实, 高桥典男, 高岗利夫, 菊地良辉, 河井良彦, 三桥贤司, 长河敏男, 古田周良. 铁と钢, 1995; 81: 780)
- [13] Cho S W, Suito H. *Metall Mater Trans*, 1995; 26B: 249.
- [14] Inoue R, Suito H. *Steel Res*, 1994; 65: 403.