



Incoloy825合金电渣重熔低氟渣系设计的热力学研究

巨建涛 杨康帅 棘广恒 安家良 刘诗薇

Thermodynamic study on design of electroslag remelting slag for Incoloy 825 Alloy

JU Jian-tao, YANG Kang-shuai, JI Guang-heng, AN Jia-liang, LIU Shi-wei

引用本文:

巨建涛, 杨康帅, 棘广恒, 安家良, 刘诗薇. Incoloy825合金电渣重熔低氟渣系设计的热力学研究[J]. 工程科学学报, 2020, 42(S): 119–127. doi: 10.13374/j.issn2095–9389.2020.03.07.s01

JU Jian-tao, YANG Kang-shuai, JI Guang-heng, AN Jia-liang, LIU Shi-wei. Thermodynamic study on design of electroslag remelting slag for Incoloy 825 Alloy[J]. *Chinese Journal of Engineering*, 2020, 42(S): 119–127. doi: 10.13374/j.issn2095–9389.2020.03.07.s01

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2020.03.07.s01>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

结晶器旋转数值模拟及对高速钢电渣锭碳化物的影响

Numerical simulation of mold rotation and its effect on carbides in HSS ESR ingot

工程科学学报. 2020, 42(4): 516 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2019.07.07.001>

“活度”质疑

Activity query

工程科学学报. 2017, 39(4): 502 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2017.04.004>

镍沉降渣深度还原过程中的相变特征

Phase transformation of nickel slag in settlement furnaces during deep reduction

工程科学学报. 2017, 39(12): 1809 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2017.12.005>

铝含量对TWIP钢中夹杂物特征及AlN析出行为的影响

Influence of Al content on the characteristics of non-metallic inclusions and precipitation behaviors of AlN inclusions in TWIP steel

工程科学学报. 2017, 39(7): 1008 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2017.07.005>

基于最小Gibbs自由能原理的铁氧化物气固还原热力学研究

Thermodynamics of iron oxide gas–solid reduction based on the minimized Gibbs free energy principle

工程科学学报. 2017, 39(11): 1653 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2017.11.007>

基于熔渣结构的多元渣系黏度模型

Structurally-based viscosity model for multicomponent slag systems

工程科学学报. 2020, 42(9): 1149 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2019.09.27.001>

Incoloy825 合金电渣重熔低氟渣系设计的热力学研究

巨建涛^{1,2)}✉, 杨康帅¹⁾, 棘广恒¹⁾, 安家良¹⁾, 刘诗薇¹⁾

1) 西安建筑科技大学冶金工程学院, 西安 710055 2) 陕西省冶金工程技术研究中心, 西安 710055

✉通信作者, E-mail: ju_jiantao@163.com

摘 要 为控制 Incoloy825 合金中的 Al、Ti 含量, 并减少电渣过程中氟化物的挥发. 借助 FactSage 热力学软件, 建立渣-金反应的热力学模型. 设计出适宜控制 Al、Ti 含量的低氟渣系, 探究了渣中组元与 Al_2O_3 和 TiO_2 活度比的关系, 并通过高温渣-金平衡实验进行验证. 结果表明: 当渣中 CaO 和 Al_2O_3 含量增加, 导致 $\lg(a_{\text{Al}_2\text{O}_3}^2/a_{\text{TiO}_2}^3)$ 值升高, 即合金中 Ti 含量降低, Al 含量升高; 与此相反, 渣中 TiO_2 含量升高, 使 $\lg(a_{\text{Al}_2\text{O}_3}^2/a_{\text{TiO}_2}^3)$ 值降低, 即 Ti 含量增加, Al 含量减少; 渣中 CaF_2 和 MgO 含量的增加对 $\lg(a_{\text{Al}_2\text{O}_3}^2/a_{\text{TiO}_2}^3)$ 的影响较小. 合金中 Al、Ti 含量相差较大时, 合金中 Ti 元素易氧化; Al、Ti 含量相差较小时, Al 元素易氧化. 渣中 CaO 的质量分数为 30% ~ 33%、 Al_2O_3 的质量分数为 30% ~ 33%、 TiO_2 的质量分数为 6% ~ 12%、 CaF_2 的质量分数为 20% ~ 30%、 MgO 的质量分数为 1% ~ 5% 时, 能够有效控制合金中 Al、Ti 元素含量.

关键词 热力学; 电渣重熔; Incoloy825 合金; FactSage; 活度比

分类号 TF141

Thermodynamic study on design of electroslag remelting slag for Incoloy 825 Alloy

JU Jian-tao^{1,2)}✉, YANG Kang-shuai¹⁾, JI Guang-heng¹⁾, AN Jia-liang¹⁾, LIU Shi-wei¹⁾

1) School of Metallurgical Engineering, Xian University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China

2) Metallurgical Engineering Technology Research Center of Shaanxi Province, Xi'an 710055, China

✉ Corresponding author, E-mail: ju_jiantao@163.com

ABSTRACT Incoloy825 alloy is extensively used in the aerospace and petrochemical industries owing to its excellent corrosion resistance and mechanical properties. It is a solid solution-strengthened Fe–Cr–Ni-based corrosion-resistant alloy. The changes in the Al and Ti contents of the alloy determine the precipitation temperature of the strengthening phases γ' (Ni₃AlTi) and Ti (C, N) in the alloy. At present, the main production methods of Incoloy825 alloy are vacuum melting and electroslag remelting. However, owing to the reaction of the components in the slag with the Al and Ti elements in the alloy during the electroslag remelting process, the axial component distribution of the Al and Ti elements in the electroslag ingot is not homogeneous, which seriously affects the quality of the electroslag ingot. It is necessary to control the Al and Ti contents in Incoloy825 alloy and reduce the volatilization of fluoride during the electroslag remelting process. The thermodynamic model of slag metal reaction was established using FactSage thermodynamic software. A low-fluorine slag system suitable for controlling Al and Ti contents was designed, and the relationship between the components in the slag and the activity ratios of Al_2O_3 and TiO_2 was studied, the result was verified by a high-temperature slag metal equilibrium experiment. The results show that the CaO and Al_2O_3 contents in slag increases with increase in the $\lg(a_{\text{Al}_2\text{O}_3}^2/a_{\text{TiO}_2}^3)$ value, while the Ti content in the alloy decreases with increasing Al content. Moreover, as the TiO_2 content in the slag increases, the $\lg(a_{\text{Al}_2\text{O}_3}^2/a_{\text{TiO}_2}^3)$ value decreases, Ti content increases and Al content decreases. The CaF_2 and MgO contents in the slag increase have a little effect with the $\lg(a_{\text{Al}_2\text{O}_3}^2/a_{\text{TiO}_2}^3)$ value. When the difference between the Al and Ti contents in the alloy is large, the elemental Ti in

收稿日期: 2020–03–07

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (51774225, 51704223)

the alloy is easy to be oxidized; when difference between the Al and Ti contents is small, the elemental Al is easy to be oxidized. When the mass percent of CaO and Al₂O₃ in the slag are 30%–33% respectively, the mass percent of TiO₂ is 6%–12%, the mass percent of CaF₂ is 20%–30%, the mass percent of MgO is 1%–5%, the Al and Ti contents in the alloy can be controlled.

KEY WORDS thermodynamics; electroslag remelting; Incoloy825 alloy; FactSage; activity ratio

电渣重熔作为一种优异的二次精炼手段,常用于高品质钢和合金的冶炼,高温下通过渣与合金之间的反应,达到对合金精炼的目的^[1-3]。但由于重熔过程中合金元素的氧化导致了电渣锭轴向成分分布不均匀,进而对其力学性能、耐腐蚀性能等产生影响^[4-7]。对于电渣重熔过程中合金元素的控制已有研究,陈崇禧等^[8]和栗硕^[9]通过空气气氛下电渣实验发现渣中 TiO₂ 含量较高时, TiO₂ 是主要氧化剂,使合金中 Ti 元素被氧化。Yang 与 Park^[10]和王海江等^[11]探索了氩气保护下的电渣重熔过程,结果表明渣中 Al₂O₃ 与合金中 Ti 元素反应是合金中 Ti 元素氧化的主要原因。之前的研究中主要集中在通过调整渣系配比来控制合金中 Al、Ti 含量的影响^[12-15]。但合金中平衡 Al、Ti 含量不仅与渣系配比有关,也与合金中的初始 Al、Ti 含量有关。当合金中的初始 Al、Ti 含量变化时渣系组成也要做出相应改变,目前对于合金中初始 Al、Ti 含量及渣中组元对合金平衡 Al、Ti 含量影响的基础研究较少。而且工业电渣重熔所采用的渣系中 CaF₂ 含量较高^[16],电渣过程中有大量的氟化物挥发,影响电渣锭质量^[17-18]。对低氟渣系的研究已有报道,但仅限于对渣系物化性质的探索^[19-21]。对于适合冶炼 Incoloy825 合金的低氟渣系研究尚未见报道。

本文借助 FactSage7.3 热力学软件建立低氟渣系 CaF₂–CaO–Al₂O₃–MgO–TiO₂ 与 Incoloy825 合金之间反应的热力学模型,研究了渣中组元对 Al₂O₃ 和 TiO₂ 活度比的影响,并分析了合金中的初始 Al、Ti 含量及渣中组元对合金中平衡 Al、Ti 含量的影响,最终通过实验验证了模型的准确性。

1 热力学模型的建立

电渣重熔过程中,合金中 Al、Ti 元素与渣中 Al₂O₃、TiO₂ 反应如式(1)所示。反应的平衡常数表

达式如式(2)^[22]所示。为控制合金中的 Al、Ti 元素含量,设计适合冶炼 Incoloy825 合金的低氟渣系,建立热力学模型并做出如下假设:(1)渣–金反应的动力学条件良好,在界面处达到热力学平衡;(2)渣–金界面温度稳定;(3)在金属和熔渣两相内,物质的浓度分布均匀;(4)忽略坩埚对渣–金反应的影响;(5)一段时间内渣系状态稳定。

$$4[\text{Al}] + 3(\text{TiO}_2) = 3[\text{Ti}] + 2(\text{Al}_2\text{O}_3) \tag{1}$$

$$\lg K = \lg \frac{a_{\text{Ti}}^3 \cdot a_{\text{Al}_2\text{O}_3}^2}{a_{\text{Al}}^4 \cdot a_{\text{TiO}_2}^3} = \lg \frac{f_{\text{Ti}}^3 \cdot X_{\text{Ti}}^3}{f_{\text{Al}}^4 \cdot X_{\text{Al}}^4} + \lg \frac{a_{\text{Al}_2\text{O}_3}^2}{a_{\text{TiO}_2}^3} = \frac{35300}{T} - 9.94 \tag{2}$$

其中, K 为反应(1)的平衡常数; a_{Al} 、 a_{Ti} 分别为合金中 Al 和 Ti 的活度; a_{TiO_2} 和 $a_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ 分别为渣中 TiO₂ 和 Al₂O₃ 的活度; f_{Al} 和 f_{Ti} 为合金中 Al、Ti 元素的活度系数(1% 为标准态),利用 Wagner 公式计算; X_{Al} 和 X_{Ti} 为合金中 Al、Ti 质量分数; T 为反应温度, K。式(3)是合金中组元活度计算式。

$$\lg f_i = \sum e_i^j W[j] \tag{3}$$

其中, f_i 分别表示合金中元素 i 的活度系数; e_i^j 表示合金中元素 j 对元素 i 的活度相互作用系数; W 为各组元在合金中的质量分数。合金中组元的活度相互作用系数如表 1 所示。Incoloy825 合金成分如表 2 所示。

表 1 Incoloy825 合金中组元的活度相互作用系数^[23-24]

Table 1 Activity interaction coefficient of the alloying elements in Incoloy825 alloy

e_i^j	Mn	Cr	Ni	Al	Ti	Cu	Mo
Al	0.034	0.045	−0.0376	0.040			
Ti	−0.12	0.025	−0.0166		0.048	0.014	0.016

用 FactSage7.3 热力学软件计算 1500 ℃ 下渣中 Al₂O₃ 和 TiO₂ 活度,选用 FactPS 和 FToxid 数据库,

表 2 Incoloy825 合金成分(质量分数)

Table 2 Chemical composition of the Incoloy825 alloy

%

C	Mn	Si	P	S	Cr	Mo	Ni	Cu	Al	Ti	Fe
≤0.025	≤1.0	≤0.5			19.5–23.5	2.5–3.5	38–46	1.5–3.0	≤0.2	0.6–1.2	bal.
0.010	0.107	0.131	0.009	0.009	20.620	3.180	38.880	1.660	0.120	1.000	bal.

计算结果选取纯固态标准态. 计算选取的低氟渣组元范围为 CaF_2 质量分数为: 0 ~ 30%, CaO 质量分数为: 0 ~ 35%, Al_2O_3 质量分数为: 0 ~ 35%, MgO 质量分数为: 0 ~ 9%, TiO_2 质量分数为: 0 ~ 13%.

2 结果与讨论

2.1 渣中组元对 Al_2O_3 、 TiO_2 活度比的影响

由式(4)可知, 合金中 Al、Ti 元素的变化趋势与 $\lg(a_{\text{Al}_2\text{O}_3}^2/a_{\text{TiO}_2}^3)$ 有关, 渣中组元对 $\lg(a_{\text{Al}_2\text{O}_3}^2/a_{\text{TiO}_2}^3)$ 的

影响如图 1 所示. 图 1(a)、图 1(b)、图 1(c)、图 1(d) 和图 1(e) 分别为渣中 CaO 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 MgO 和 CaF_2 的含量与 $\lg(a_{\text{Al}_2\text{O}_3}^2/a_{\text{TiO}_2}^3)$ 的关系.

$$\lg \frac{X_{\text{Ti}}^3}{X_{\text{Al}}^4} = \frac{35300}{T} - 9.94 - \lg \frac{a_{\text{Al}_2\text{O}_3}^2}{a_{\text{TiO}_2}^3} - \lg \frac{f_{\text{Ti}}^3}{f_{\text{Al}}^4} \quad (4)$$

由图 1(a) 可知, 随着渣中 CaO 含量增加, $\lg(a_{\text{Al}_2\text{O}_3}^2/a_{\text{TiO}_2}^3)$ 从 0.5 增加到 4.5, 增加幅度较大, 表明 CaO 对合金中 Al、Ti 含量影响较大, 这是由于 TiO_2 的光

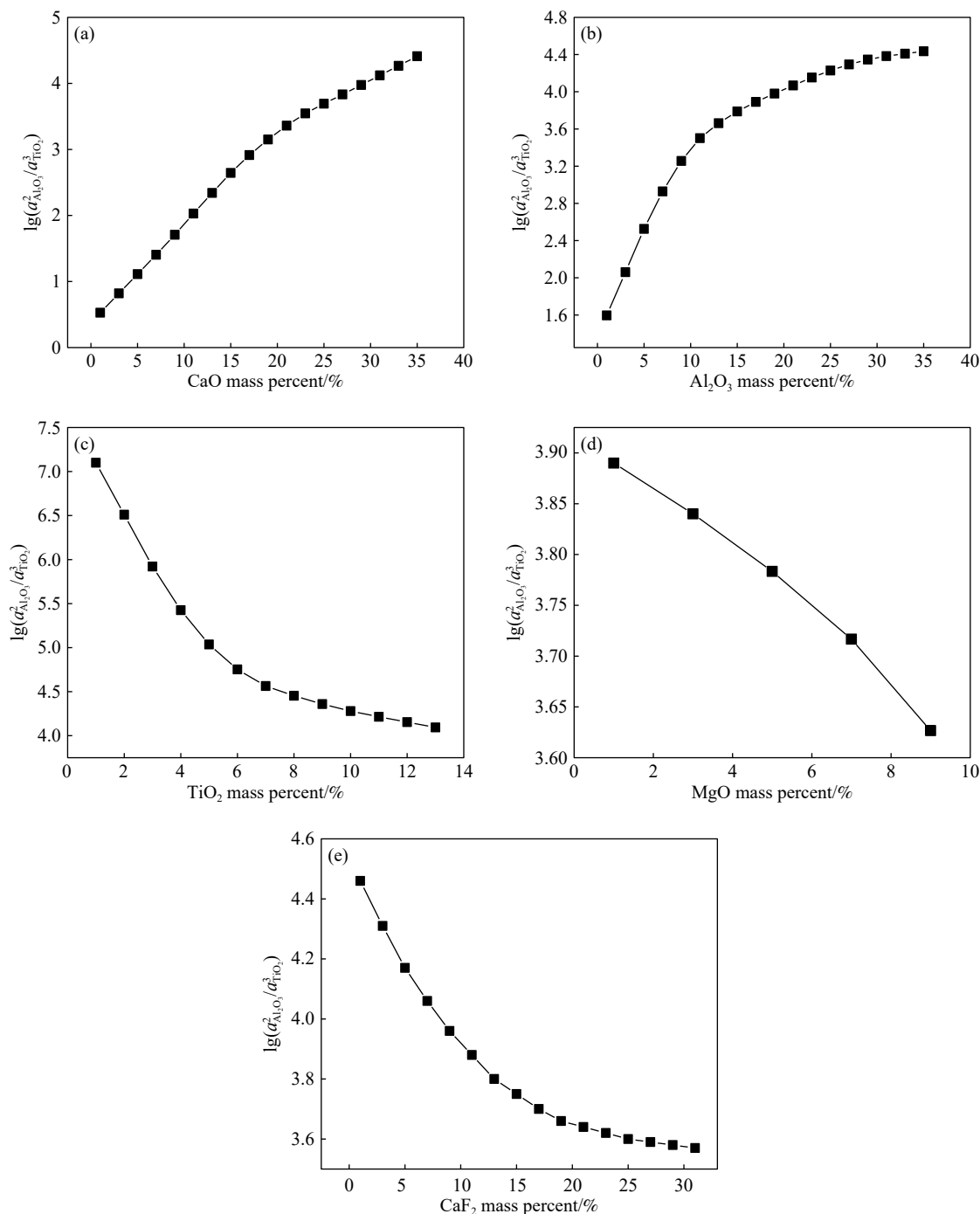


图 1 渣中组元与 $\lg(a_{\text{Al}_2\text{O}_3}^2/a_{\text{TiO}_2}^3)$ 的关系. (a) CaO ; (b) Al_2O_3 ; (c) TiO_2 ; (d) MgO ; (e) CaF_2

Fig.1 Relationship between component in slag and $\lg(a_{\text{Al}_2\text{O}_3}^2/a_{\text{TiO}_2}^3)$: (a) CaO ; (b) Al_2O_3 ; (c) TiO_2 ; (d) MgO ; (e) CaF_2

学碱度小于 Al_2O_3 [25], CaO 与 TiO_2 更易结合, TiO_2 活度降低幅度更大, 造成 $\lg(a_{\text{Al}_2\text{O}_3}^2/a_{\text{TiO}_2}^3)$ 值升高. $\lg(X_{\text{Ti}}^3/X_{\text{Al}}^4)$ 随着 $\lg(a_{\text{Al}_2\text{O}_3}^2/a_{\text{TiO}_2}^3)$ 值增加而降低, 合金中 Ti 含量减少, Al 含量升高. 由图 1(b) 可知, 随着渣中 Al_2O_3 含量增加, $\lg(a_{\text{Al}_2\text{O}_3}^2/a_{\text{TiO}_2}^3)$ 从 1.6 增加到 4.4, 这是由于 Al_2O_3 活度增加, $\lg(X_{\text{Ti}}^3/X_{\text{Al}}^4)$ 降低, 合金中 Ti 含量降低, Al 含量升高. 由图 1(c) 可知, 随着渣中 TiO_2 含量增加, $\lg(a_{\text{Al}_2\text{O}_3}^2/a_{\text{TiO}_2}^3)$ 从 7.2 降低到 4.0, 由于 TiO_2 活度增加, $\lg(X_{\text{Ti}}^3/X_{\text{Al}}^4)$ 升高, 合金中 Ti 含量增加, Al 含量降低. 由图 1(d) 可知, 随着渣中 MgO 含量增加, $\lg(a_{\text{Al}_2\text{O}_3}^2/a_{\text{TiO}_2}^3)$ 从 3.9 降低到 3.6. 这是由于 MgO 是一种碱性氧化物, 与 Al_2O_3 易结合, 使 Al_2O_3 活度降低, 造成 $\lg(a_{\text{Al}_2\text{O}_3}^2/a_{\text{TiO}_2}^3)$ 值降低, $\lg(X_{\text{Ti}}^3/X_{\text{Al}}^4)$ 升高, 合金中 Ti 含量升高, Al 含量降低. 图 1(e) 可知随着渣中 CaF_2 含量增加, $\lg(a_{\text{Al}_2\text{O}_3}^2/a_{\text{TiO}_2}^3)$ 从 4.5 降低到 3.6, 这是由于 CaF_2 与 Al_2O_3 和 CaO 会形成 $11\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaF}_2$ [26], 造成 Al_2O_3 活度降低, 因此 $\lg(X_{\text{Ti}}^3/X_{\text{Al}}^4)$ 升高, 合金中 Ti 含量增加, Al 含量降低. 但随着 MgO 和 CaF_2 含量增加, $\lg(a_{\text{Al}_2\text{O}_3}^2/a_{\text{TiO}_2}^3)$ 降低幅度较小, 表明 MgO 和 CaF_2 对合金中 Al、Ti 含量影响较小.

2.2 低氟渣系设计

合金中平衡 Al、Ti 含量表达式如式 (5) 和式 (6) 所示. 由式 (5) 和式 (6) 可知, 合金中的平衡 Al、Ti 含量不仅与渣中 Al_2O_3 和 TiO_2 的活度有关, 也与合金中的初始 Al、Ti 含量有关. 当合金中初始 Ti 质量分数为 1%, 初始 Al 质量分数分别为 0.08%、0.12%、0.16% 和 0.20% 时, 渣中组元与合金中平衡 Ti 含量关系如图 2 所示.

$$\lg X'_{\text{Ti}} = \frac{1}{3} \left(\lg \frac{a_{\text{TiO}_2}^3}{a_{\text{Al}_2\text{O}_3}^2} + 4 \lg f_{\text{Al}} + 4 \lg X_{\text{Al}} - 3 \lg f_{\text{Ti}} + \frac{35300}{T} - 9.94 \right) \quad (5)$$

$$\lg X'_{\text{Al}} = \frac{1}{4} \left(\lg \frac{a_{\text{Al}_2\text{O}_3}^2}{a_{\text{TiO}_2}^3} - 4 \lg f_{\text{Al}} + 3 \lg X_{\text{Ti}} + 3 \lg f_{\text{Ti}} - \frac{35300}{T} + 9.94 \right) \quad (6)$$

其中, X_{Ti} 和 X_{Al} 分别为合金中初始 Ti 和 Al 质量分数, X'_{Ti} 和 X'_{Al} 分别为合金中平衡 Ti 和 Al 质量分数.

由图 2 可知, 渣中组元含量不变时, 随着合金中初始 Al 含量增加, 平衡 Ti 含量显著增加, 这是由于合金中初始 Al 含量较低时, Al 元素活度较低, 与渣中 TiO_2 反应能力较弱, 合金中 Al 元素与

渣中 TiO_2 反应生成的 Ti 较少, 合金中 Ti 元素氧化较多. 随着初始 Al 含量增加, Al 元素活度升高, 与渣中 TiO_2 反应变强, 通过合金 Al 元素与渣中 TiO_2 反应生成的 Ti 元素增加, 抑制了合金中的 Ti 氧化. 由于 CaO 会降低 TiO_2 活度, Al_2O_3 含量增加自身活度升高, 与合金中 Ti 元素的反应变强, 渣中 CaO 和 Al_2O_3 与合金中平衡 Ti 含量呈负相关. 而 TiO_2 含量增加不仅使自身活度升高, 同时降低了渣系黏度 [27], 优化了与合金中 Al 元素反应的动力学条件. 因此平衡 Ti 含量升高. MgO 和 CaF_2 含量变化对平衡 Ti 含量影响较小.

Incoloy825 合金中标准 Ti 质量分数在 0.6% ~ 1.2% 之间. 由图 2(a) 可知, 当合金中初始 Al 质量分数在 0.08% ~ 0.12% 范围内, 渣中 CaO 质量分数为 30% ~ 33% 时, 合金中 Ti 含量在控制范围内. 而合金中初始 Al 质量分数在 0.16% ~ 0.2% 范围内时, 平衡 Ti 质量分数均大于 1.2%. 如图 2(b) 可知, 当合金中初始 Al 质量分数为 0.08% ~ 0.12% 时, 渣中 Al_2O_3 质量分数为 26% ~ 35%, 合金中 Ti 元素在控制范围内. 当合金中初始 Al 质量分数为 0.16% ~ 0.2% 时, 在 Al_2O_3 含量变化范围内, 合金中初始 Ti 质量分数均大于 1.2%. 但是本文设计的渣系中 Al_2O_3 质量分数设定为 30% ~ 33% 之间, 一方面是为保证 CaO 与 Al_2O_3 的质量分数之比为 1 : 1, 此时的渣系熔点最低; 另一方面是由于 Al_2O_3 易与 CaF_2 反应, 造成挥发, 因此, 尽可能地缩小 Al_2O_3 的质量分数的变化范围, 保证后续实验结果的准确性. 由图 2(c) 可知, 当渣中 TiO_2 质量分数为 2% ~ 12% 时, 合金中 Ti 含量在控制范围内.

当合金中初始 Al 质量分数为 0.12%, 初始 Ti 质量分数分别为 0.6%、0.8%、1% 和 1.2% 时, 渣中组元对合金中平衡 Al 含量的影响如图 3 所示. 由图 3 可知, 当渣中组元含量不变时, 随着合金中初始 Ti 含量升高平衡 Al 含量亦增加. 这是由于合金中初始 Ti 含量增加, 与渣中 Al_2O_3 的反应变强, 反应所生成的 Al 含量增加. 渣中组元对合金中平衡 Al 含量的影响与平衡 Ti 相反.

Incoloy825 合金中标准 Al 质量分数小于 0.2%. 由图 3(a) 和 3(b) 可知, 在 CaO 和 Al_2O_3 含量变化范围内, 合金中平衡 Al 质量分数均小于 0.2%. 由图 3(c) 可知, 当渣中 TiO_2 质量分数大于 6% 时, 合金中平衡 Al 质量分数小于 0.2%. 由图 3(d) 和 3(e) 可知, MgO 和 CaF_2 含量变化对合金中平衡 Al 含量影响较小. 主要作用是调节渣的物理化学性质. 但根据图 2(d)、图 2(e) 以及图 3(e) 可以看出, MgO

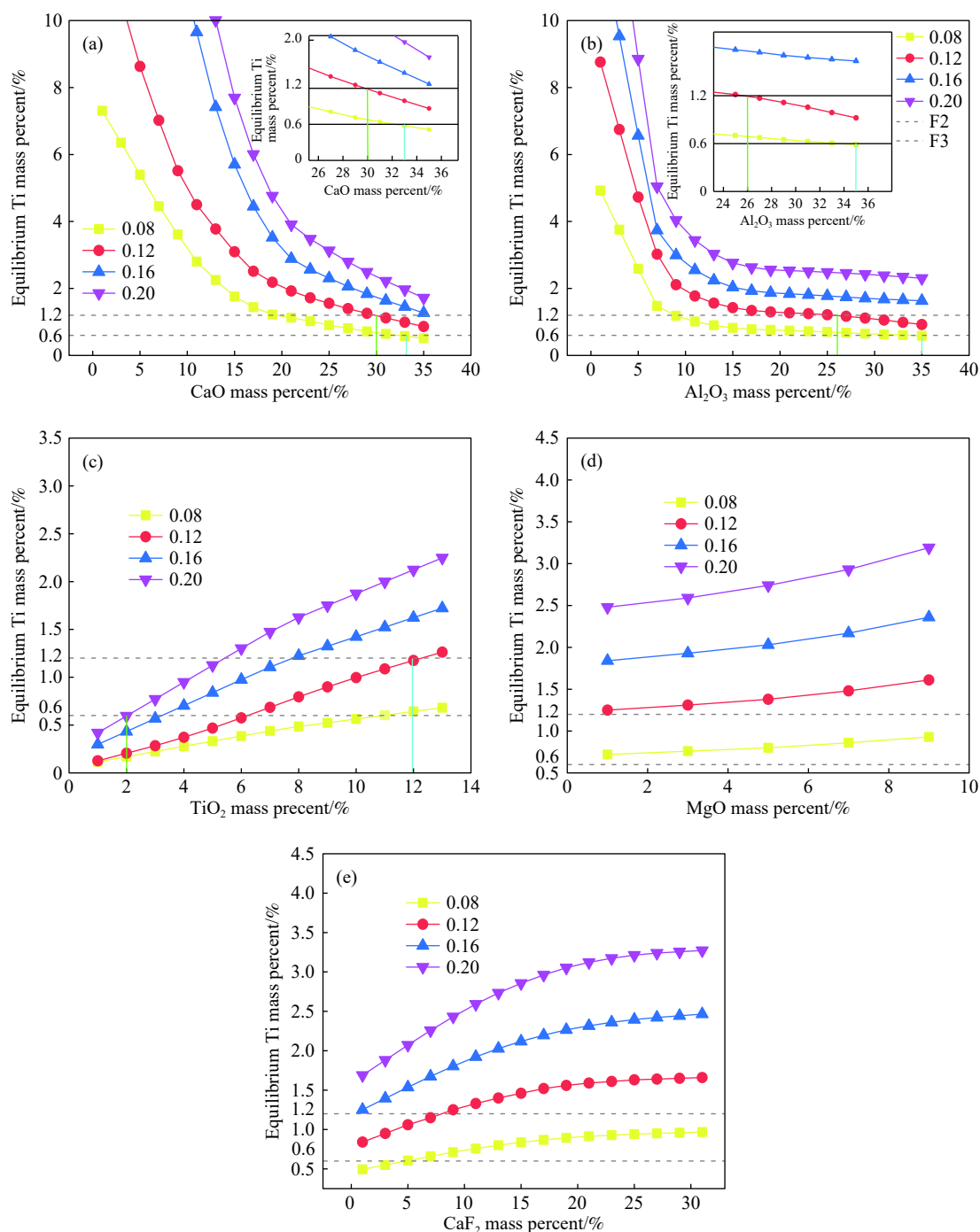


图2 不同初始 Al 含量下渣中组元对合金中平衡 Ti 含量的关系. (a)CaO; (b)Al₂O₃; (c)TiO₂; (d)MgO; (e)CaF₂

Fig.2 Relationship between the components in the slag and the equilibrium Ti content in the alloy under different initial Al contents: (a) CaO; (b) Al₂O₃; (c) TiO₂; (d) MgO; (e) CaF₂

质量分数大于 5% 时, 平衡 Ti 质量分数出现了明显升高. CaF₂ 质量分数在 0~20% 之间时, 平衡 Ti 质量分数也明显升高, 平衡 Al 质量分数明显下降, 而 MgO 质量分数在 1%~5%, CaF₂ 质量分数在 20%~30% 之间时, 平衡 Al、Ti 质量分数变化较为平稳. 为降低 CaF₂ 和 MgO 质量分数波动对实验结果的影响, 选取 CaF₂ 质量分数在 20%~30%, MgO 质量分数在 1%~5%.

对比图 2 和图 3 可以看出, 当合金中 Al、Ti 含量相差较大时, 合金中 Ti 元素易氧化. 合金中 Al、Ti 含量相差较小时, 合金中 Al 元素易氧化. 合金中 Al、Ti 含量受渣中 CaO、Al₂O₃ 和 TiO₂ 含量影响, 设计渣系时可以通过调整渣中 CaO、Al₂O₃ 和 TiO₂ 的含量控制合金中的 Al、Ti 含量, 渣中 CaF₂ 和 MgO 的含量对平衡 Al、Ti 含量影响不大.

综上, 当控制合金中 Al、Ti 含量在标准成分

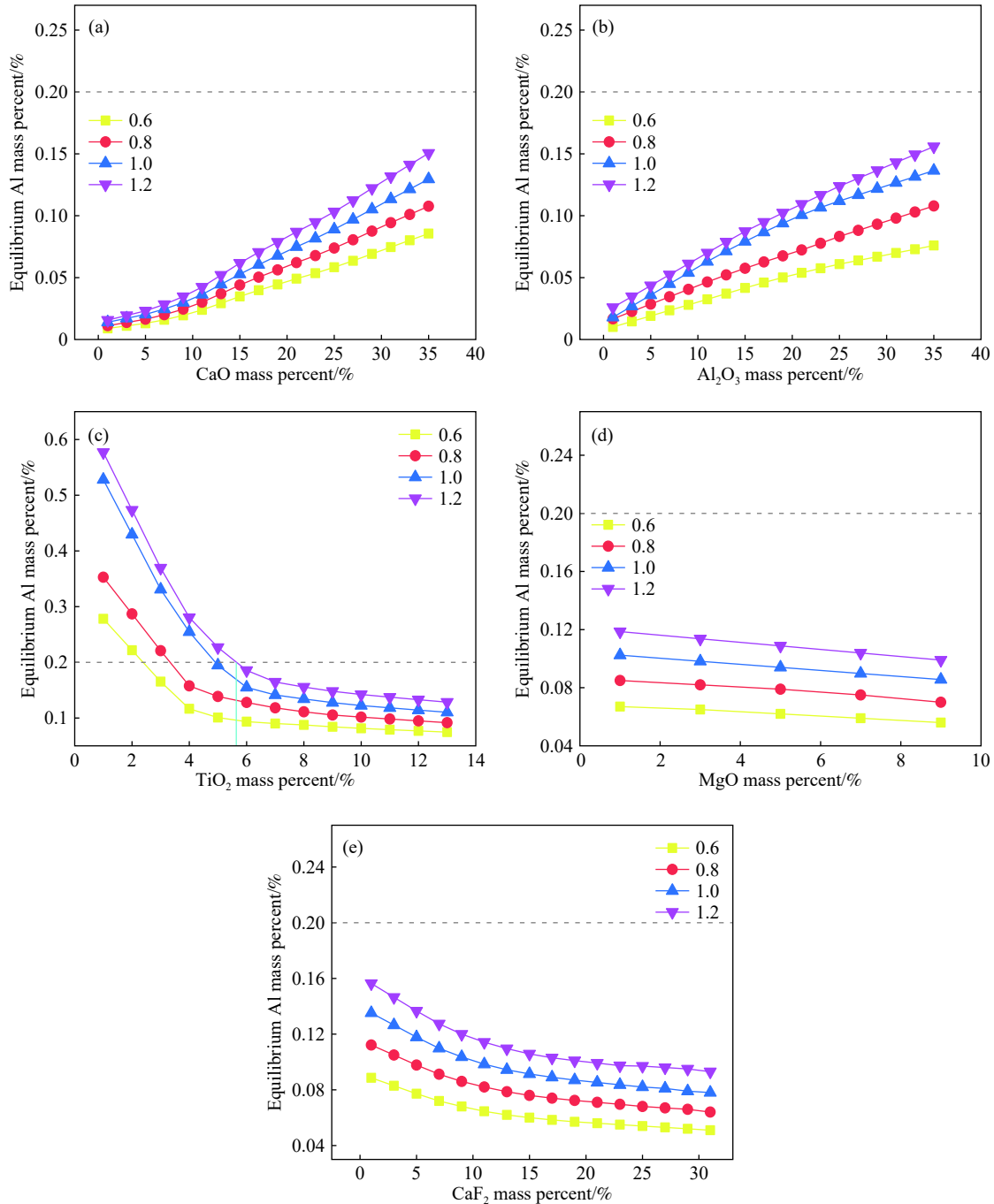


图3 不同初始 Ti 含量下渣中组元与合金中平衡 Al 含量的关系。(a)CaO; (b)Al₂O₃; (c)TiO₂; (d)MgO; (e)CaF₂

Fig.3 Relationship between equilibrium Al content in components and alloys in slag under different initial Ti contents: (a) CaO; (b) Al₂O₃; (c) TiO₂; (d) MgO; (e) CaF₂

范围内时,设计的低氟渣系为 CaO 质量分数 30% ~ 33%、Al₂O₃ 质量分数 30% ~ 33%、TiO₂ 质量分数 6% ~ 12%、CaF₂ 质量分数 20% ~ 30% 以及 MgO 质量分数 1% ~ 5%。

3 实验验证

采用高温电阻炉进行渣-金平衡实验,每次实验用合金 350 g,渣样 50 g,放置于 MgO 坩埚中,全程通氩气保护,温度达到 1500 °C 时保温 10 min 开

始计时,每 5 min 取渣样和合金样。合金中元素含量采用电感耦合等离子光谱法(ICP-AES)检测,渣中组元采用 X 射线荧光光谱法(XRF)检测。

Incoloy825 合金成分如表 2 所示。根据模型结果配制 3 组渣系,探索渣中 TiO₂ 含量对合金中 Al、Ti 含量的影响。实验采用的渣成分和渣-金平衡反应结束后的渣成分如表 3 所示。

渣-金反应过程中 Al、Ti 含量变化如图 4 所示,由图 4(a)可知,当渣中 TiO₂ 质量分数为 6% 时,合

表3 渣-金反应前后渣成分

Table 3 Composition of slag before and after slag-metal reaction

Slag	Before reaction					After reaction				
	CaF ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	TiO ₂	CaF ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	TiO ₂
S1	25.0	33.0	33.0	3.0	6.0	19.6	37.2	31.4	4.2	7.6
S2	25.0	31.0	31.0	3.0	10.0	19.8	36.3	30.2	4.1	9.5
S3	25.0	30.0	30.0	3.0	12.0	20.1	35.5	29.4	4.2	10.8

金中平衡 Ti 质量分数为 0.74%, 平衡 Al 质量分数为 0.19%, 反应达到平衡时合金中钛含量增加, 铝含量降低. 由图 4(b)可知, 渣中 TiO₂ 质量分数为 10% 时, 合金中 Al、Ti 含量变化不大. 由图 4(c)可知, 渣中 TiO₂ 质量分数为 12% 时, 合金中平衡 Ti 质量分数为 1.2%, 平衡 Al 含为 0.09%, 渣金反应过程中有明显的烧铝增钛现象. 这是由于随着渣中 TiO₂ 含量增加, TiO₂ 的活度升高, 与合金中 Al 元素的反应增强, 反应(1)向右进行的趋势逐渐增加, 合金中平衡 Ti 含量逐渐增加, 平衡 Al 含量逐渐降低. 控制合金中 Al、Ti 含量不变的情况下, 渣中最佳 TiO₂ 质量分数为 10%.

由表 3 可知, 反应后 S1 中 TiO₂ 含量升高, S3

中 TiO₂ 含量降低, S2 中 TiO₂ 含量变化较小. 这是由于当渣中 TiO₂ 为 10% 时, 在控制合金中 Al、Ti 含量不变的情况下, 反应 $4[Al]+3(TiO_2)=3[Ti]+2(Al_2O_3)$ 的左右两边化学势相等, 因此 S2 中 TiO₂ 含量变化较小. S1 中 TiO₂ 含量升高, S3 中 TiO₂ 降低, 是因为前者反应右边化学势大于左边而后者则相反. 反应前后三种渣系中 CaF₂ 均明显降低, 约减少 5% 左右. 这是因为 CaF₂ 与渣中 Al₂O₃ 和 MgO 反应及自身挥发所致. 同时也导致了渣中 CaO 含量明显增加, Al₂O₃ 含量略有降低. 陈艳梅等^[28] 研究发现 1500 ℃ 时 AH-6 高氟渣(30%Al₂O₃+70%CaF₂)的失重率为 11.92%. 本研究所用渣系显著降低了渣系的挥发率. MgO 含量增加 1.2% 左右

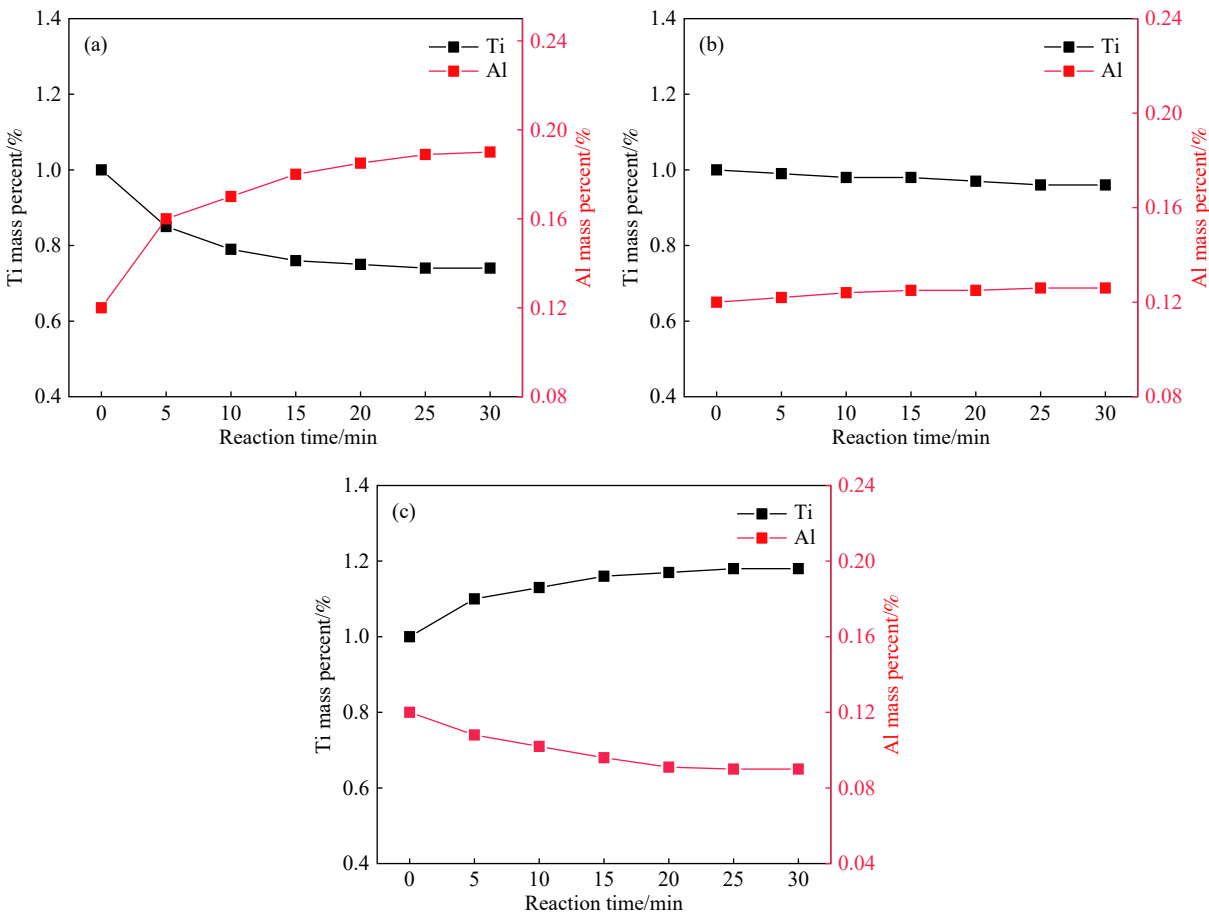


图4 合金中 Al、Ti 含量变化. (a) w(TiO₂)=6%; (b) w(TiO₂)=10%; (c) w(TiO₂)=12%

Fig.4 Changes of Al and Ti contents in alloy: (a) w(TiO₂)=6%; (b) w(TiO₂)=10%; (c) w(TiO₂)=12%

是由于 MgO 坩埚的侵蚀. 实验结果与热力学模型计算结果吻合. 所设计渣系可以有效抑制 Incoloy825 合金中 Al、Ti 元素的氧化. 并减少渣-金反应过程中氟化物的挥发.

4 结论

(1) 通过热力学计算适合电渣重熔 Incoloy825 合金的低氟渣系中各组元的质量分数分别为: 30% ~ 33% CaO、30% ~ 33% Al₂O₃、6% ~ 12% TiO₂、20% ~ 30% CaF₂、1% ~ 5% MgO. 渣-金平衡实验结果与热力学计算结果一致, 根据热力学模型结果所设计的渣系可以控制合金中 Al、Ti 元素含量, 并减少电渣过程中氟化物的挥发.

(2) 渣中 CaO 和 Al₂O₃ 含量增加, 导致 $\lg(a_{\text{Al}_2\text{O}_3}^2/a_{\text{TiO}_2}^3)$ 值升高, 合金中 Ti 含量降低, Al 含量升高. 与此相反, 渣中 TiO₂ 含量升高, 使 $\lg(a_{\text{Al}_2\text{O}_3}^2/a_{\text{TiO}_2}^3)$ 值降低, 合金中 Ti 含量增加, Al 含量减小. 而渣中 CaF₂ 和 MgO 含量变化对 $\lg(a_{\text{Al}_2\text{O}_3}^2/a_{\text{TiO}_2}^3)$ 影响较小.

(3) Incoloy825 合金中初始 Ti 含量一定时, 随着合金中初始 Al 含量的降低, 合金中 Ti 元素的氧化加剧; 合金中初始 Al 含量一定时, 随着初始 Ti 含量增加, 平衡 Al 含量亦增加. 合金中初始 Al、Ti 含量相差较大时, 电渣过程中 Ti 元素易氧化; 合金中初始 Al、Ti 含量相差较小时, 电渣过程中 Al 元素易氧化.

参 考 文 献

- [1] Li X, Geng X, Jiang Z H, et al. Influences of slag system on metallurgical quality for high temperature alloy by electroslag remelting. *Iron Steel*, 2015, 50(9): 41
(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. *钢铁*, 2015, 50(9): 41)
- [2] Duan S C, Guo H J, Shi X, et al. Thermodynamic analysis of the smelting of Inconel 718 superalloy during electroslag remelting process. *Chin J Eng*, 2018, 40(Suppl 1): 53
(段生朝, 郭汉杰, 石晓, 等. Inconel 718 高温合金电渣重熔热力学分析. *工程科学学报*, 2018, 40(增刊1): 53)
- [3] Hou D, Jiang Z H, Dong Y W, et al. Thermodynamic design of electroslag remelting slag for high titanium and low aluminium stainless steel based on IMCT. *Ironmaking Steelmaking*, 2016, 43(7): 517
- [4] Hou D, Jiang Z H, Qu T P, et al. Aluminum, titanium and oxygen control during electroslag remelting of stainless steel based on thermodynamic analysis. *J Iron Steel Res Int*, 2019, 26(1): 20
- [5] Hou D, Dong Y W, Jiang Z H, et al. Deoxidation thermodynamics and slag designing in ESR process for aluminum-titanium alloy. *J Northeast Univ Nat Sci*, 2015, 36(11): 1591
- (侯栋, 董艳伍, 姜周华, 等. 含铝钛合金电渣重熔中的渣系设计及脱氧热力学. *东北大学学报: 自然科学版*, 2015, 36(11): 1591)
- [6] Duan S C, Shi X, Mao M T, et al. Investigation of the oxidation behaviour of Ti and Al in Inconel 718 superalloy during electroslag remelting. *Sci Rep*, 2018, 8: 5232
- [7] Sun N, Wen C, Liu Z L, et al. Effect of Al, Ti contents on the microstructure and corrosion resistance of as-forged Incoloy825 alloy. *Rare Met Mater Eng*, 2018, 47(3): 860
(孙楠, 温宸, 刘子利, 等. Al、Ti 含量对锻态 Incoloy825 合金组织和耐腐蚀性能的影响. *稀有金属材料与工程*, 2018, 47(3): 860)
- [8] Chen C X, Wang Y, Fu J, et al. A study on the titanium loss during electroslag remelting high titanium and low aluminum content superalloy. *Acta Metall Sinica*, 1981, 17(1): 50
(陈崇禧, 王涌, 傅杰, 等. 高钛低铝高温合金电渣重熔中钛烧损的研究. *金属学报*, 1981, 17(1): 50)
- [9] Su S. Research on control of Ti content in electroslag remelting of R-26. *J Iron Steel Res*, 2011, 23(Suppl 2): 282
(粟硕. R-26 合金电渣重熔 Ti 含量控制研究. *钢铁研究学报*, 2011, 23(增刊2): 282)
- [10] Yang J G, Park J H. Distribution behavior of aluminum and titanium between nickel-based alloys and molten slags in the electroslag remelting (ESR) process. *Metall Mater Trans B*, 2017, 48(4): 2147
- [11] Wang H J, Xu P, Yang S. Effect of argon flow rate, slag series and adding aluminium on [Ti] of shielding atmosphere ESR ingot of steel 1Cr21Ni5Ti. *Special Steel*, 2015, 36(6): 23
(王海江, 徐朋, 杨松. 氩气流量、渣系和加 Al 粉对 1Cr21Ni5Ti 钢保护气氛重熔 [Ti] 的影响. *特殊钢*, 2015, 36(6): 23)
- [12] Yin B, Li W M, Wu S P, et al. Thermodynamic analysis of Al and Ti element loss in electroslag remelting Inconel 718 superalloy. *Iron Steel*, 2019, 54(5): 86
(尹彬, 李万明, 吴少鹏, 等. Inconel 718 高温合金电渣重熔铝钛元素烧损热力学分析. *钢铁*, 2019, 54(5): 86)
- [13] Li S J, Cheng G G, Yang L, et al. A thermodynamic model to design the equilibrium slag compositions during electroslag remelting process: description and verification. *ISIJ Int*, 2017, 57(4): 713
- [14] Duan S C, Shi X, Wang F, et al. A review of methodology development for controlling loss of alloying elements during the electroslag remelting process. *Metall Mater Trans B*, 2019, 50(6): 3055
- [15] Hou D, Liu F B, Qu T P, et al. Behavior of alloying elements during drawing-ingot-type electroslag remelting of stainless steel containing titanium. *ISIJ Int*, 2018, 58(5): 876
- [16] Jiang K Y, Qin W H, Wang C Y. Analysis on detection result of occupational hazards in workplaces of electroslag remelting workshop. *Chin J Ind Med*, 2018, 31(3): 220
(姜开友, 秦文华, 王超洋. 电渣重熔车间工作场所职业病危害因素检测分析. *中国工业医学杂志*, 2018, 31(3): 220)
- [17] Ju J T, Lv Z L, Jiao Z Y, et al. Non-isothermal analysis on the

- evaporation behavior of $\text{CaF}_2\text{-SiO}_2\text{-CaO}$ system slag. *Chin J Process Eng*, 2012, 12(4): 618
(巨建涛, 吕振林, 焦志远, 等. $\text{CaF}_2\text{-SiO}_2\text{-CaO}$ 渣系的非等温挥发行为. 过程工程学报, 2012, 12(4): 618)
- [18] Zhao J X, Chen Y M, Li X M, et al. Mechanism of slag composition change during electroslag remelting process. *J Iron Steel Res Int*, 2011, 18(10): 24
- [19] Zhao J X, Lu L, Zhao Z Y, et al. Volatilization mechanism of ESR slag with high fluoride under high-temperature. *Iron Steel*, 2019, 54(6): 43
(赵俊学, 卢亮, 赵忠宇, 等. 电渣重熔用五元高氟渣高温挥发机制. 钢铁, 2019, 54(6): 43)
- [20] Mao H X, Li Z B. A metallurgical study on low fluorine and fluorine-free slag for electroslag remelting. *J Iron Steel Res*, 1983, 3(4): 597
(茅洪祥, 李正邦. 低氟渣及无氟渣电渣重熔研究. 钢铁研究总院学报, 1983, 3(4): 597)
- [21] Shi C B, Shin S H, Zheng D L, et al. Development of low-fluoride slag for electroslag remelting: role of Li_2O on the viscosity and structure of the slag. *Metall Mater Trans B*, 2016, 47(6): 3343
- [22] Pateisky G, Biele H, Fleischer H J. The reactions of titanium and silicon with $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-CaF}_2$ slags in the ESR Process. *J Vac Sci Technol*, 1972, 9(6): 1318
- [23] Karasev A V, Suito H. Analysis of size distributions of primary oxide inclusions in Fe-10 mass Pct Ni-M(M=Si, Ti, Al, Zr, and Ce) alloy. *Metall Mater Trans B*, 1999, 30(2): 259
- [24] Pak J J, Jeong Y S, Tae S J, et al. Thermodynamics of titanium and nitrogen in an Fe-Ni melt. *Metall Mater Trans B*, 2005, 36(4): 489
- [25] Jiang Z H, Hou D, Dong Y W, et al. Effect of slag on titanium, silicon, and aluminum contents in superalloy during electroslag remelting. *Metall Mater Trans B*, 2016, 47(2): 1465
- [26] Zheng D L, Li J, Shi C B, et al. Crystallization characteristics and in-mold performance of electroslag remelting-type TiO_2 -bearing slag. *Metall Mater Trans B*, 2019, 50(3): 1148
- [27] Shi C B, Zheng D L, Shin S H, et al. Effect of TiO_2 on the viscosity and structure of low-fluoride slag used for electroslag remelting of Ti-containing steels. *Int J Miner Metall Mater*, 2017, 24(1): 18
- [28] Chen Y M, Zhao J X, Fan J, et al. A study on variations of slag ingredient during electroslag remelting process. *Special Steel*, 2010, 31(6): 7
(陈艳梅, 赵俊学, 樊君, 等. 电渣重熔过程中渣成分变化的研究. 特殊钢, 2010, 31(6): 7)