

# 电渣重熔用低氟渣与 Incoloy825 合金中 Al、Ti 反应性的研究

巨建涛<sup>1,2</sup>, 安家良<sup>1</sup>, 史成斌<sup>3</sup>, 郑顶立<sup>3</sup>, 棘广恒<sup>1</sup>

(1. 西安建筑科技大学, 陕西 西安 710055)

(2. 陕西省冶金工程技术研究中心, 陕西 西安 710055)

(3. 北京科技大学 冶金新技术国家重点实验室, 北京 100083)

**摘要:** 通过高温渣-金平衡实验, 探讨了电渣重熔用低氟渣  $\text{CaF}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-Li}_2\text{O-(TiO}_2\text{)}$  中  $\text{TiO}_2$  含量对 Incoloy825 合金中 Al、Ti 含量的影响。并利用 FactSage7.3 热力学软件分析了渣中  $\text{TiO}_2$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的活度与渣成分的关系。研究了渣中组元对反应  $4[\text{Al}]+3(\text{TiO}_2)=3[\text{Ti}]+2(\text{Al}_2\text{O}_3)$  的吉布斯自由能和合金中平衡 Al、Ti 含量的影响规律。结果表明: 反应的吉布斯自由能与渣中  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{CaF}_2$  和  $\text{MgO}$  呈负相关, 与  $\text{CaO}$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  呈正相关; 渣中  $\text{TiO}_2$  含量为 0%~7.27% (质量分数) 时, 合金烧钛增铝现象逐渐减弱,  $\text{TiO}_2$  含量为 11.27% 时, 又出现烧铝增钛现象; 同一温度下, 随着渣中  $\text{CaO}$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量增加, 合金中平衡 Ti 含量降低, 平衡 Al 含量升高。随着渣中  $\text{TiO}_2$  含量增加, 合金中平衡 Ti 含量升高, 平衡 Al 含量降低。渣中  $\text{CaF}_2$  和  $\text{MgO}$  含量变化对合金中平衡 Al、Ti 含量影响较小。实验结果与热力学计算结果能够很好的吻合。

**关键词:** 电渣重熔; 低氟渣; Incoloy825 合金; FactSage; 活度

中图分类号: TF141

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2020)01-0233-08

Incoloy825 合金作为一种钛稳定化处理的全奥氏体镍铁铬合金, 具有较强的抗酸和碱金属腐蚀性能, 广泛应用于石油、化工、航空航天等领域<sup>[1]</sup>。目前, 在电渣重熔生产 Incoloy825 合金过程中, 由于易氧化元素 Al、Ti 的烧损, 导致电渣锭成分轴向分布不均匀, 严重影响其成材率及产品性能<sup>[2,3]</sup>。

关于电渣重熔含铝、钛合金成分均匀性控制已有报道<sup>[4-6]</sup>, 为控制合金中 Al、Ti 元素含量, 通常向精炼渣中加入一定量的  $\text{TiO}_2$ , 可以改善合金成分均匀性, 并降低渣系的粘度, 提高电渣锭表面质量<sup>[7,8]</sup>。Pateisky 等<sup>[9]</sup>采用不同配比渣系进行电渣试验。结果表明: 钢中 Ti 和 Si 元素与渣中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  反应导致钢锭轴向成分分布不均匀, 渣中适当添加  $\text{TiO}_2$  和  $\text{SiO}_2$  可减少钢中 Ti 和 Si 的烧损。Hou 等<sup>[10]</sup>发现渣中低  $\text{CaO}$  含量可抑制 1Cr21Ni5Ti 不锈钢中 Ti 烧损, 而高  $\text{CaO}$  含量会增加钢中 Al 含量。Duan 等<sup>[11]</sup>借助炉渣分子离子共存理论, 得出渣中各组元对合金中 Al、Ti 元素氧化行为影响力的强弱为:  $\text{TiO}_2 > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{CaO} > \text{CaF}_2 > \text{MgO}$ 。然而, 上述研究中所使用的渣系  $\text{CaF}_2$  含量较高, 电渣重熔过程中有大量氟化物挥发, 不仅污染环境, 而且会改变渣成分及物理化学性质<sup>[12-14]</sup>。Shi<sup>[15]</sup>等利用  $\text{Li}_2\text{O}$  部分

取代  $\text{CaF}_2$  开发低氟渣, 结果表明渣中添加适量  $\text{Li}_2\text{O}$  通过解聚渣中复杂的网状铝酸盐结构使其聚合度降低, 从而降低渣系粘度。目前关于  $\text{CaF}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-Li}_2\text{O-(TiO}_2\text{)}$  渣系与 Incoloy825 合金中 Al、Ti 元素反应性研究还未见报道。

本工作利用渣-金平衡实验, 研究电渣重熔用低氟渣与 Incoloy825 合金反应过程合金中 Al、Ti 含量的变化, 并借助 FactSage 热力学软件计算渣中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{TiO}_2$  活度, 分析渣中组元含量对反应  $4[\text{Al}]+3(\text{TiO}_2)=3[\text{Ti}]+2(\text{Al}_2\text{O}_3)$  的吉布斯自由能和合金中平衡 Ti、Al 含量的影响规律。

## 1 实验

利用真空感应炉冶炼 Incoloy825 合金, 成分如表 1 所示。选取分析纯化学试剂 ( $\text{CaF}_2 \geq 99.0\%$ ,  $\text{CaO} \geq 98.0\%$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 99.0\%$ ,  $\text{MgO} \geq 99.0\%$ ,  $\text{Li}_2\text{O} \geq 99.0\%$ ,  $\text{TiO}_2 \geq 99.0\%$ ) 配制实验渣料。其中,  $\text{CaF}_2$  和  $\text{Li}_2\text{O}$  试剂在 600 °C 保温 4 h,  $\text{CaO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$  和  $\text{TiO}_2$  试剂在 800 °C 烘焙 4 h, 以去除试剂中水分。然后按设计的成分比例混合后置于石墨坩埚内, 于电阻炉中在 1500 °C 的保温 15 min 进行预熔, 预熔前后渣成分如表 2 所示。

收稿日期: 2019-01-22

基金项目: 国家自然科学基金 (51774225)

作者简介: 巨建涛, 男, 1973 年生, 博士, 教授级高级工程师, 西安建筑科技大学冶金工程学院, 陕西 西安 710055, E-mail: jujianao\_0033@163.com

表 1 Incoloy825 合金成分

Table 1 Chemical composition of the Incoloy825 alloy (ω%)

| C     | Mn    | Si    | P     | S     | Cr     | Mo    | Ni     | Cu    | Al    | Ti    | Fe   |
|-------|-------|-------|-------|-------|--------|-------|--------|-------|-------|-------|------|
| 0.101 | 0.107 | 0.131 | 0.009 | 0.009 | 20.620 | 3.180 | 38.880 | 1.660 | 0.120 | 1.000 | Bal. |

表 2 预熔前后 P<sub>1</sub>~P<sub>4</sub> 渣的成分

Table 2 Chemical compositions of slags P<sub>1</sub>~P<sub>4</sub> before and after pre-melting (ω%)

| Slag | Before pre-melting |       |                                |      |                   |                  | After pre-melting |       |                                |      |                   |                  |
|------|--------------------|-------|--------------------------------|------|-------------------|------------------|-------------------|-------|--------------------------------|------|-------------------|------------------|
|      | CaF <sub>2</sub>   | CaO   | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MgO  | Li <sub>2</sub> O | TiO <sub>2</sub> | CaF <sub>2</sub>  | CaO   | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MgO  | Li <sub>2</sub> O | TiO <sub>2</sub> |
| P1   | 23.00              | 33.60 | 37.40                          | 2.00 | 4.00              | 0                | 20.14             | 38.09 | 36.39                          | 1.53 | 3.15              | 0                |
| P2   | 23.00              | 31.70 | 35.30                          | 2.00 | 4.00              | 4.00             | 20.48             | 36.13 | 34.68                          | 1.63 | 3.21              | 3.57             |
| P3   | 23.00              | 29.80 | 33.20                          | 2.00 | 4.00              | 8.00             | 20.62             | 34.21 | 32.54                          | 1.49 | 3.24              | 7.27             |
| P4   | 23.00              | 27.90 | 31.10                          | 2.00 | 4.00              | 12.00            | 20.39             | 32.94 | 30.25                          | 1.50 | 3.41              | 11.28            |

实验用电阻炉示意图如图 1。采用 B 型热电偶实时测温。实验过程通氩气保护，流量为 2 L/min，以避免合金元素被氧化。每次实验用合金 350 g，渣样 50 g，保温时间分别为 5，10，15，20，25 和 30 min。首先，将合金置于外套石墨坩埚 (Φ70 mm×80 mm) 的 MgO 坩埚 (Φ50 mm×60 mm) 中，放入高温电阻炉内。温度达到 1500 °C 时保温 10 min，以保证合金完全融化。然后用直径 10 mm 的石英管快速加入 50 g 渣样并开始计时，达到设定时间后，将坩埚取出并水冷、烘干，取出坩埚中的合金和渣样。合金中 Al、Ti 元素采用电感耦合等离子光谱法(ICP-AES)检测

## 2 结果与讨论

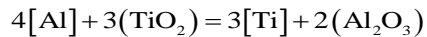
### 2.1 实验结果

合金中 Al、Ti 含量变化如图 2 所示。图 2a、2b、2c 和 2d 分别为不同 TiO<sub>2</sub> 含量对合金中 Al、Ti 含量的影响。由图 2a、2b 和 2c 可知，随着渣中 TiO<sub>2</sub> 含量增加，渣-金反应达到平衡时，合金中平衡 Ti 含

量逐渐增加，平衡 Al 含量逐渐降低。但平衡 Ti 含量均小于初始 Ti 含量，平衡 Al 含量均大于初始 Al 含量。渣中 TiO<sub>2</sub> 含量为 0%~7.27% 时，随着 TiO<sub>2</sub> 含量增加烧钛增铝逐渐降低。由图 2d 可知。当渣中 TiO<sub>2</sub> 含量为 11.27% 时，渣-金反应达到平衡，合金中 Ti 含量大于初始 Ti 含量，Al 含量小于初始 Al 含量，渣-金反应过程中出现烧铝增钛现象。

### 2.2 渣中组元对 TiO<sub>2</sub> 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 活度的影响

合金中 Al、Ti 含量的变化主要由反应 (1) 决定，其吉布斯自由能如式 (2)。由式 (2) 可知，当温度一定时，反应 (1) 的平衡由合金中初始 Al、Ti 含量和渣中 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub> 活度决定。而渣中 TiO<sub>2</sub> 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 活度不仅与自身含量有关，也受到渣中其它组元含量的影响。



$$\Delta G^\circ = -675894 + 190.32T^{[16]} \quad (J/mol) \quad (1)$$

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{a_{Ti}^3 \cdot a_{Al_2O_3}^2}{a_{Al}^4 \cdot a_{TiO_2}^3} = \quad (2)$$

$$\Delta G^\circ + RT \left( \ln \frac{f_{Ti}^3 [Ti]^3}{f_{Al}^4 [Al]^4} + \ln \frac{a_{Al_2O_3}^2}{a_{TiO_2}^3} \right)$$

其中， $a_{Al}$ 、 $a_{Ti}$ 、 $a_{TiO_2}$  和  $a_{Al_2O_3}$  分别为合金中 Al 和 Ti 以及渣中 TiO<sub>2</sub> 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 活度。 $f_{Al}$  和  $f_{Ti}$  为以 1% 为标准态时合金中 Al、Ti 元素的活度系数。

用 FactSage7.3 热力学软件计算 1500 °C 下渣中 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 TiO<sub>2</sub> 活度，选用 FactPS 和 FToxid 数据库，计算结果中选取纯固态标准态。计算结果如图 3 所示。由图 3a 可知。随着渣中 CaF<sub>2</sub> 含量增加，Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 活度先降低后趋于稳定，TiO<sub>2</sub> 活度变化较小。这是因为渣中 CaF<sub>2</sub> 与 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 反应生成 AlF<sub>3</sub> 挥发使渣中 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量降低<sup>[17]</sup>，导致 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 活度降低。同时渣中 CaF<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 CaO 会结合形成 Ca<sub>12</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>32</sub>F<sub>2</sub><sup>[18]</sup>也会导致 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

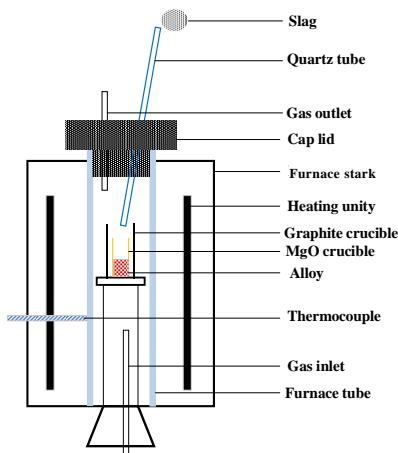


图 1 实验电阻炉示意图

Fig.1 Schematic of experimental resistance furnace

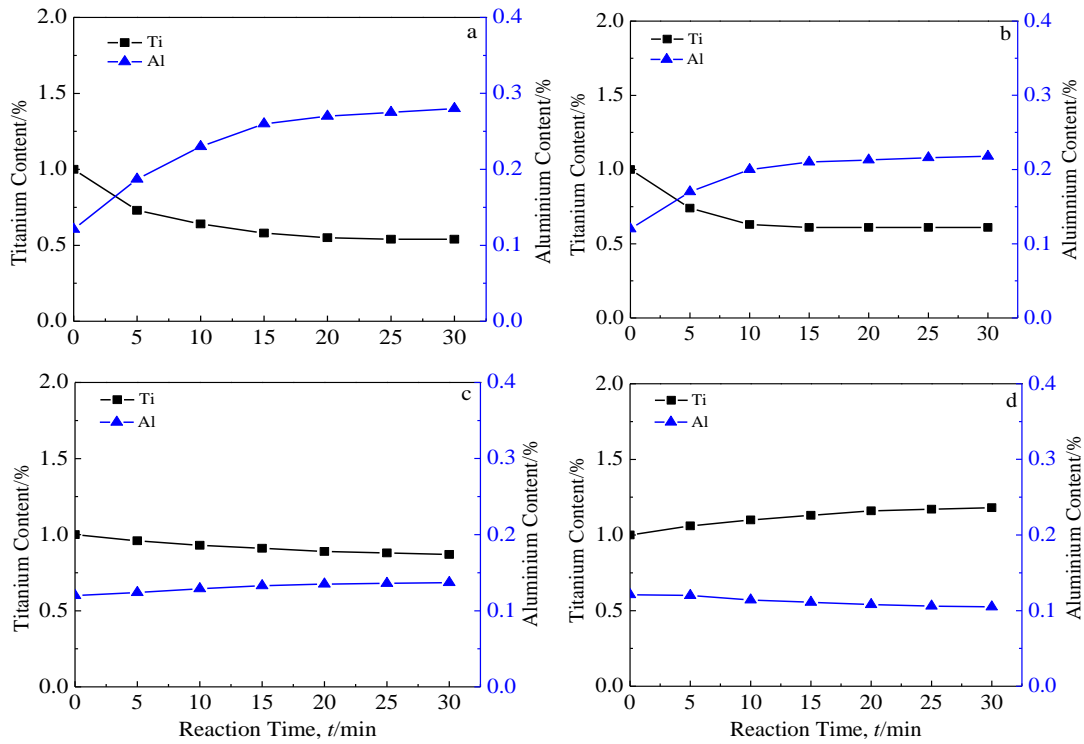


图 2 合金不同 TiO<sub>2</sub> 含量时反应过程中 Al、Ti 含量变化

Fig.2 Changes of Al and Ti contents in alloy with different TiO<sub>2</sub> contents: (a) 0%, (b) 3.57%, (c) 7.27%, and (d) 11.27%

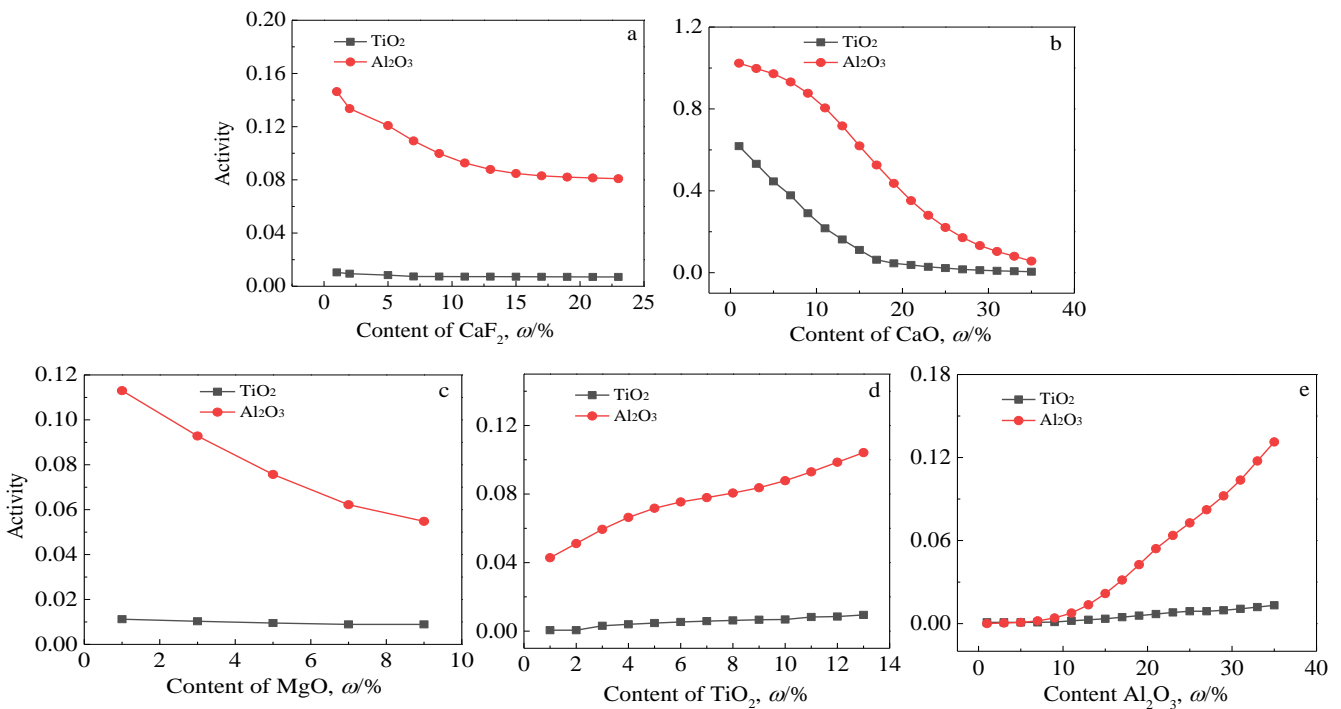


图 3 渣中组元含量与 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 TiO<sub>2</sub> 活度关系

Fig.3 Relationship between component content in slag and activities of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and TiO<sub>2</sub>: (a) CaF<sub>2</sub>, (b) CaO, (c) MgO, (d) TiO<sub>2</sub>, and (e) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

活度降低。另外，根据熔渣分子理论，渣中  $\text{CaF}_2$ 、 $\text{CaO}$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  分子间以范德华力结合，结合力较弱<sup>[19]</sup>，而当  $\text{CaF}_2$  含量超过 12% 时，分子间结合键的生成与断裂趋于动态平衡， $\text{Al}_2\text{O}_3$  的活度也趋于稳定。这也是渣中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的活度在  $\text{CaF}_2$  含量超过 12% 以后出现明显拐点，且趋于稳定的原因。由图 3b 可知。随着渣中  $\text{CaO}$  含量增加， $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{TiO}_2$  活度均有所降低。这是由于渣中  $\text{CaO}$  与渣中  $\text{TiO}_2$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  结合会生成复杂化合物，如  $\text{CaTiO}_3$ 、 $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$  等<sup>[20,21]</sup>，使  $\text{TiO}_2$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  活度降低。当  $\text{CaO}$  含量从 0% 增加 15% 时， $\text{TiO}_2$  与  $\text{CaO}$  反应比较剧烈，导致渣中  $\text{TiO}_2$  的活度大幅下降， $\text{CaO}$  含量为 15% 时， $\text{TiO}_2$  的活度已降至  $1.1 \times 10^{-1}$ 。当  $\text{CaO}$  含量超过 15% 以后，反应逐渐变缓， $\text{CaO}$  含量为 35% 时， $\text{TiO}_2$  活度已非常低，为  $4.9 \times 10^{-3}$ 。由图 3c 可知。随着渣中  $\text{MgO}$  含量增加， $\text{Al}_2\text{O}_3$  活度明显降低，而  $\text{TiO}_2$  活度变化不明显。这是因为  $\text{MgO}$  是碱性氧化物与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  易结合，使  $\text{Al}_2\text{O}_3$  活度降低<sup>[22]</sup>。由于渣中  $\text{TiO}_2$  含量较低，因此， $\text{MgO}$  含量变化对  $\text{TiO}_2$  活度影响不明显。由图 3d 可知，随着渣中  $\text{TiO}_2$  含量增加， $\text{TiO}_2$  自身活度有所增加，但不明显。这是由于渣中  $\text{TiO}_2$  含量相对较少。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  活度升高是由于  $\text{CaO}$  与  $\text{TiO}_2$  更易结合，随着渣中  $\text{TiO}_2$  含量增加，渣中  $\text{CaO}$  对  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的影响变小。由图 3e 可知，渣中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  小于 10% 时， $\text{Al}_2\text{O}_3$  活度缓慢升高， $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量大于 10% 时急剧升高，这是由于  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量较低时，由于  $\text{CaO}$  对  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的影响造成  $\text{Al}_2\text{O}_3$  活度变化不大。而随着  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量进一步增加  $\text{CaO}$  对  $\text{Al}_2\text{O}_3$  活度影响减小， $\text{Al}_2\text{O}_3$  活度急剧增加。而随着  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量增加  $\text{TiO}_2$  的活度变化不太明显。

2.3 渣中组元对反应  $4[\text{Al}]+3(\text{TiO}_2)=3[\text{Ti}]+2(\text{Al}_2\text{O}_3)$  的  $\Delta G$  的影响

为研究渣中组元对  $\Delta G$  的影响，分析渣-金反应过程中  $\text{Al}$ 、 $\text{Ti}$  含量的变化趋势。利用式 (2) 和式 (3) 可得渣中  $\text{TiO}_2$  含量对  $\Delta G$  的影响，其中式 (3) 为合金中组元活度系数计算式，合金中组元的活度相互作用系数如表 3，合金中组元的相互作用系数利用 Wagner 公式计算。

$$\lg f_i = \sum e_i^j [\%j] \quad (3)$$

式中： $f_i$ 、 $e_i^j$  分别表示合金中元素  $i$  的活度系数以及合金中元素  $j$  对元素  $i$  的活度相互作用系数。

由图 4 可知，随着渣中  $\text{TiO}_2$  含量增加， $\Delta G$  逐渐降低，表明反应  $4[\text{Al}]+3(\text{TiO}_2)=3[\text{Ti}]+2(\text{Al}_2\text{O}_3)$  向左进行的趋势降低。当渣中  $\text{TiO}_2$  含量分别为 3.57% 和 7.27% 时， $\Delta G_{3.57\%} > \Delta G_{7.27\%} > 0$ ，反应向左进行，造成合金烧钛增铝。并且渣中  $\text{TiO}_2$  含量为 7.27% 时合金中烧钛

增铝程度低于  $\text{TiO}_2$  含量为 3.57% 时。 $\text{TiO}_2$  含量为 11.27% 时， $\Delta G_{11.27\%} < 0$ ，反应向右进行，造成合金烧铝增钛。这与实验结果吻合。

渣中其它组元含量与  $\Delta G$  的关系如图 5 所示。由图 5 可知，随着渣中  $\text{CaF}_2$  和  $\text{MgO}$  含量增加， $\Delta G$  逐渐降低，表明随着渣中  $\text{CaF}_2$  和  $\text{MgO}$  含量增加，合金中平衡  $\text{Ti}$  含量有增加趋势，平衡  $\text{Al}$  含量有减少趋势。与之相反，随着渣中  $\text{CaO}$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量增加， $\Delta G$  逐渐增加，表明随着渣中  $\text{CaO}$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量增加合金中平衡  $\text{Al}$  含量有升高趋势，平衡  $\text{Ti}$  含量有降低趋势。

2.4 渣中组元对合金中平衡  $\text{Al}$ 、 $\text{Ti}$  含量的影响

式 (4) 为反应  $4[\text{Al}]+3(\text{TiO}_2)=3[\text{Ti}]+2(\text{Al}_2\text{O}_3)$  的平衡常数表达式，合金中平衡  $\text{Al}$ 、 $\text{Ti}$  含量的表达式如式 (5) 和式 (6)。结合式 (5)，(6) 和表 1 中 Incoloy825 合金成分可得渣中组元对合金中平衡  $\text{Al}$ 、 $\text{Ti}$  含量的影响。

$$\begin{aligned} \lg K &= \lg \frac{a_{\text{Ti}}^3 a_{\text{Al}_2\text{O}_3}^2}{a_{\text{Al}}^4 a_{\text{TiO}_2}^3} \\ &= \lg \frac{f_{\text{Ti}}^3 [\text{Ti}]^3}{f_{\text{Al}}^4 [\text{Al}]^4} + \lg \frac{a_{\text{Al}_2\text{O}_3}^2}{a_{\text{TiO}_2}^3} \\ &= \frac{35300}{T} - 9.94 \end{aligned} \quad (4)$$

$$\lg X_{\text{Ti}} = \frac{1}{3} \left( \lg \frac{a_{\text{TiO}_2}^3}{a_{\text{Al}_2\text{O}_3}^2} + 4 \lg f_{\text{Al}} + 4 \lg X_{\text{Al}} \right) \quad (5)$$

$$= \frac{1}{3} \left( -3 \lg f_{\text{Ti}} + \frac{35300}{T} - 9.94 \right)$$

表 3 合金中组元的活度相互作用系数

Table 3 Activity interaction coefficient of the alloying elements in alloy<sup>[23,24]</sup>

| $e_i^j$ | 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 |

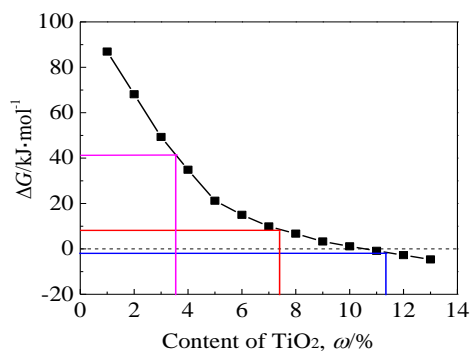


图 4 渣中  $\text{TiO}_2$  含量与  $\Delta G$  的关系

Fig.4 Relationship between  $\text{TiO}_2$  content in slag and  $\Delta G$

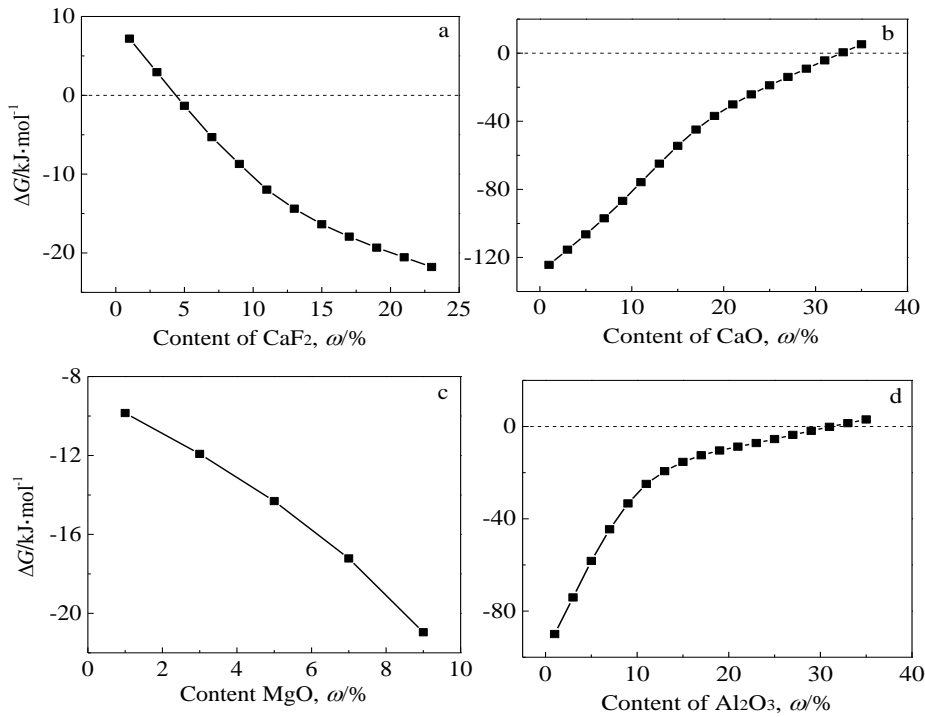


图 5 渣中组元含量与  $\Delta G$  的关系

Fig.5 Relationship between component content in slag and  $\Delta G$ : (a)  $\text{CaF}_2$ , (b)  $\text{CaO}$ , (c)  $\text{MgO}$ , and (d)  $\text{Al}_2\text{O}_3$

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

式 (5) 和 (6) 中  $X_{\text{Ti}}$ 、 $X_{\text{Al}}$  分别为合金中初始 Ti 和 Al 含量， $X'_{\text{Ti}}$ 、 $X'_{\text{Al}}$  为合金中平衡 Ti 和 Al 含量。

当合金中 Al 含量为 0.12% 时，合金中平衡 Ti 含量与渣中组元含量关系如图 6。由图 6 可知，渣中组元含量不变时，随着温度升高 (1773~1973 K)，合金中平衡 Ti 含量逐渐降低，这是由于高温下反应  $4[\text{Al}]+3(\text{TiO}_2) \rightleftharpoons 3[\text{Ti}]+2(\text{Al}_2\text{O}_3)$  向左进行，导致合金中 Ti 烧损。因此，低温冶炼更易控制合金中的 Ti 含量。

渣中 CaO 含量变化 (0%~35%) 对合金中平衡 Ti 含量的影响如图 6a 所示。由图 6a 可知。随着渣中 CaO 含量增加，合金中平衡 Ti 含量逐渐降低。这与 Hou 等<sup>[25]</sup>研究表明高 CaO 含量会加剧 GH8825 合金中 Ti 元素氧化的结果一致。

渣中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量 (0%~35%) 对合金中平衡 Ti 含量的影响如图 6b 所示。由图 6b 可知。随着渣中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量增加，合金平衡 Ti 含量快速降低后趋于平稳，一方面是由于渣中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  活度增加，与合金中 Ti 反应造成合金中平衡 Ti 含量降低；另一方面是由于  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含

量增加，熔渣粘度升高，流动性降低，渣中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  与合金中 Ti 元素反应速率下降，因此，当  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量大于 20% 时，平衡 Ti 含量趋于平缓。

渣中  $\text{TiO}_2$  含量变化对合金中平衡 Ti 含量的影响如图 6c 所示。由图 6c 可知，当温度为 1773 K 时，随着渣中  $\text{TiO}_2$  含量增加 (0%~13%)，平衡 Ti 含量明显升高。这是由于随着渣中  $\text{TiO}_2$  含量增加， $\text{TiO}_2$  活度升高，与合金中 Al 元素反应加强，抑制了合金中的 Ti 烧损。但随着温度升高，合金中平衡 Ti 含量的增加幅度变小，当温度为 1873 和 1973 K，且渣中  $\text{TiO}_2$  含量为 13% 时，合金中 Ti 元素仍有不同程度烧损。这是由于 Incoloy825 合金是一种典型的高钛低铝型合金，合金中 Al、Ti 含量相差较大 (Ti/Al=8.3)，合金中 Al 元素活度较低，与渣中  $\text{TiO}_2$  反应能力较弱，而 Ti 元素活度较高，与渣中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  反应能力较强，因此，高温下更易出现烧钛增铝现象。基于此冶炼温度大于 1873 K 时渣中需要适当增加  $\text{TiO}_2$  含量防止合金中 Ti 烧损。

渣中 MgO 含量变化对合金中平衡 Ti 含量的影响如图 6d 所示。由图 6d 可知，随着渣中 MgO 含量增加 (0%~9%) 平衡 Ti 含量增加较少。在 1773 K 时合金中平衡 Ti 含量均大于 1%，1873 和 1973 K 合金中的平衡 Ti 含量均小于 1%，表明渣中 MgO 含量变化对

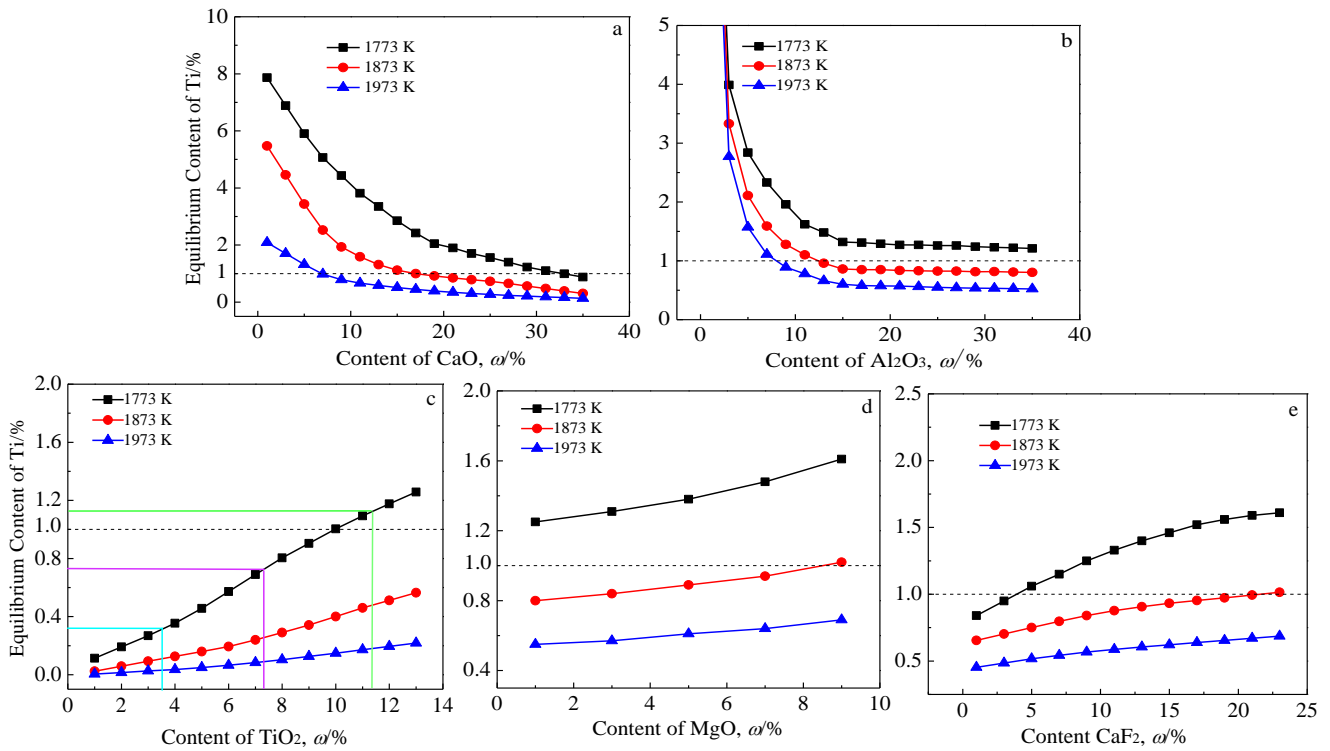


图 6 渣中组元含量与合金中平衡 Ti 含量的关系

Fig.6 Relationship between component content in slag and equilibrium Ti content in alloy: (a) CaO, (b) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (c) TiO<sub>2</sub>, (d) MgO, and (e) CaF<sub>2</sub>

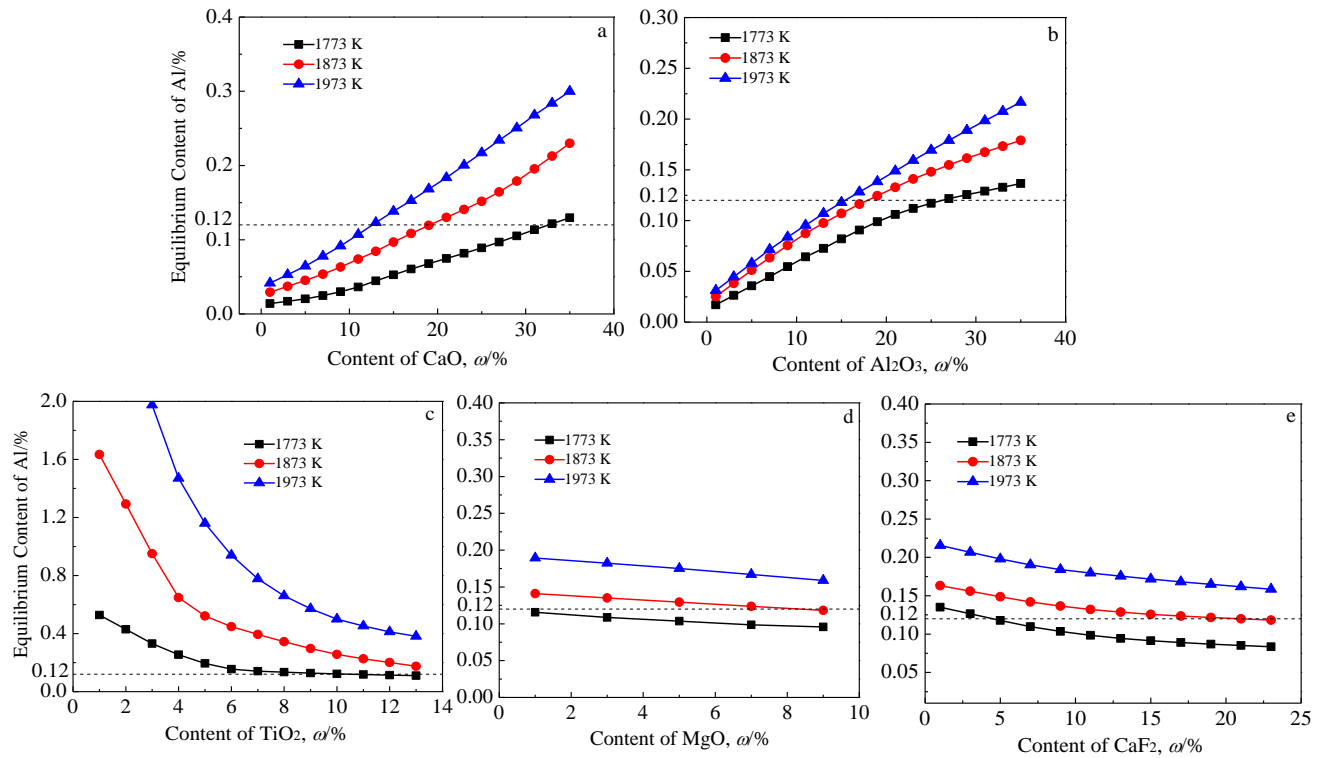


图 7 渣中组元含量与平衡 Al 含量的关系

Fig.7 Relationship between composition of slag and equilibrium Al content in alloy: (a) CaO, (b) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (c) TiO<sub>2</sub>, (d) MgO, and (e) CaF<sub>2</sub>

合金中平衡 Ti 含量影响较小。

渣中  $\text{CaF}_2$  含量变化对平衡 Ti 含量的影响如图 6e 所示。由图 6e 可知, 温度不变时, 随着渣中  $\text{CaF}_2$  含量增加 (0%~23%), 平衡 Ti 含量增加, 这是由于渣中  $\text{CaF}_2$  含量增加渣中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  活度降低。但增加趋势不明显。因此, 渣中  $\text{CaF}_2$  含量变化对平衡 Ti 含量的影响较小。

当合金中 Ti 含量为 1% 时, 渣中组元对合金中平衡 Al 变化的影响如图 7 所示。由图 7 可知。当渣中组元含量不变, 随着温度升高平衡 Al 含量增加较为明显。当温度不变时, 随着渣中 CaO 和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量增加, 平衡 Al 含量逐渐升高。随着  $\text{TiO}_2$  含量增加, 平衡 Al 含量降低。渣中  $\text{CaF}_2$  和 MgO 含量变化对平衡 Al 影响较小。渣中组元含量对合金中平衡 Al 含量的影响与平衡 Ti 含量的影响相反。

因此, 同一温度下, 随着渣中 CaO、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量升高, Incoloy825 合金中平衡 Al 含量增加, 平衡 Ti 含量降低。随着渣中  $\text{TiO}_2$  含量增加, 平衡 Al 含量降低, 平衡 Ti 含量升高。渣中  $\text{CaF}_2$  和 MgO 含量变化对合金中平衡 Al、Ti 影响较小。

### 3 结 论

1) 在渣-金反应过程中, 随着渣中  $\text{TiO}_2$  含量增加, 合金中平衡 Ti 含量逐渐升高, 平衡 Al 含量逐渐降低。当  $\text{TiO}_2$  含量为 0%~7.27% 时, 合金中出现逐渐降低的烧钛增铝现象,  $\text{TiO}_2$  含量为 11.27% 时, 出现烧铝增钛现象。

2) 渣中其它组元含量不变时,  $4[\text{Al}]+3(\text{TiO}_2)=3[\text{Ti}]+2(\text{Al}_2\text{O}_3)$  反应的吉布斯自由能与渣中  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{CaF}_2$  和 MgO 含量呈负相关, 与渣中 CaO、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量呈正相关。渣中  $\text{TiO}_2$  含量分别为 3.57%、7.27% 时,  $\Delta G_{3.57\%} > \Delta G_{7.27\%} > 0$ ,  $\text{TiO}_2$  含量为 11.27% 时,  $\Delta G_{11.27\%} < 0$ 。

3) 当温度不变, 合金中 Al 含量为 0.12% 时, 随着渣中 CaO 和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量增加, 合金中平衡 Ti 含量逐渐降低。随着渣中  $\text{TiO}_2$  含量增加, 合金中平衡 Ti 含量升高。渣中  $\text{CaF}_2$  和 MgO 含量变化对合金中平衡 Ti 含量影响不明显。

4) 在同一温度下, 当合金中 Ti 含量为 1% 时, 随着渣中 CaO 和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量增加, 合金中平衡 Al 含量逐渐升高, 而随着渣中  $\text{TiO}_2$  含量增加, 合金中平衡 Al 含量降低。渣中  $\text{CaF}_2$  和 MgO 含量变化对合金中平衡 Al 含量影响较小。

#### 参考文献 References

[1] Sun Nan (孙楠), Wen Chen (温宸), Liu Zili (刘子利) *et al. Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工

程)[J], 2018, 47(3): 860

[2] Chen Shuaichao (陈帅超), Wang Xinpeng (王新鹏), Ning Tianxin (宁天信) *et al. Special Steel* (特殊钢)[J], 2017, 38(6): 49

[3] Hou Dong (侯栋), Dong Yanwu (董艳伍), Jiang Zhouhua (姜周华) *et al. Journal of Northeastern University* (东北大学学报)[J], 2015, 36(11): 1591

[4] Chen Chongxi (陈崇喜), Wang Yong (王涌), Fu Jie (傅杰) *et al. Acta Metallurgica Sinica* (金属学报)[J], 1981, 17(1): 50

[5] Yang J G, Park J H. *Metallurgical and Materials Transactions B*[J], 2017, 48(4): 2147

[6] Xue Zhengxue (薛正学), Zheng Yaxu (郑亚旭), Jiang Fang (姜方) *et al. Special Steel* (特殊钢)[J], 2016, 37(4): 37

[7] Shi Shuai (师帅), Geng Xin (耿鑫), Jiang Zhouhua (姜周华) *et al. Chinese Journal of Engineering* (工程科学学报)[J], 2018, 40(S1): 47

[8] Shi Chengbin, Zheng Dingli, Shin Seungho *et al. International Journal of Minerals Metallurgy and Materials*[J], 2017, 24(1): 18

[9] Pateisky G, Biele H, Fleischer H J. *Journal of Vacuum Science & Technology*[J], 1972, 9(6): 1318

[10] Hou D, Jiang Z H, Dong Y W *et al. Ironmaking & Steelmaking*[J], 2016, 43(7): 1

[11] Duan S C, Shi X, Mao M T *et al. Scientific Reports*[J], 2018, 8(1): 5232

[12] Zaitsev A I, Leites A V, Lrtvina A D *et al. Steel Research*[J], 1994, 65(9): 368

[13] Shimizu K, Cramb A W *High Temperature Materials and Processes*[J], 2004, 22(5): 237

[14] Ju Jiantao (巨建涛), Lv Zhenlin (吕振林), Jiang Zhiyuan (焦志远) *et al. The Chinese Journal of Process Engineering* (过程工程学报)[J], 2012, 12(4): 618

[15] Shi C B, Shin S H, Zheng D L *et al. Metallurgical and Materials Transactions B*[J], 2016, 47(6): 3343

[16] Duan S C, Shi X, Wang F *et al. Journal of Materials Research and Technology*[J], 2019, 8(3): 2508

[17] Li S J, Cheng G G, Miao Z Q *et al. ISIJ International*[J], 2017, 57(12): 2148

[18] Wang Jun (王珺), Li Guangqiang (李光强), Yang Xueping (杨雪萍) *et al. Journal of Iron and Steel Research* (钢铁研究学报)[J], 2015, 27(6): 18

[19] Zhao Junxue (赵俊学), Zhang Danli (张丹力), Ma Jie (马杰) *et al. Materials Science* (冶金原理)[M]. Xi'an: Northwestern Polytechnical University Press, 2002: 91

[20] Shi C B, Cho J W, Zheng D L *et al. International Journal of*

- Minerals Metallurgy and Materials*[J], 2016, 23(6): 627
- [21] Dou Zhihe(豆志河), Zhang Yanan(张延安), Yao Jianming(姚建明) *et al. The Chinese Journal of Process Engineering*(过程工程学报)[J], 2009, 9(S1): 246
- [22] Duan Shengchao(段生朝), Guo Hanjie(郭汉杰), Shi Xiao(石骁) *et al. Chinese Journal of Engineering*(工程科学学报)[J], 2018, 40(S1): 53
- [23] Karasev A, Suito H. *Metallurgical and Materials Transactions B*[J], 1999, 30(2): 259
- [24] Pak J J, Jeong Y S, Tae S J *et al. Metallurgical and Materials Transactions B*[J], 2005, 36(4): 489
- [25] Hou D, Jiang Z, Dong Y *et al. Metallurgical and Materials Transactions B*[J], 2016, 47(2): 1465

## Reactivity of Low Fluorine Slag for Electroslag Remelting to Al and Ti of Incoloy 825 Alloy

Ju Jiantao<sup>1,2</sup>, An Jialiang<sup>1</sup>, Shi Chengbin<sup>3</sup>, Zheng Dingli<sup>3</sup>, Ji Guangheng<sup>1</sup>

(1. Xian University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

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

(3. State Key Laboratory of Advanced Metallurgy, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

**Abstract:** The effect of the content of TiO<sub>2</sub> in CaF<sub>2</sub>-CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O-(TiO<sub>2</sub>) slag on the content of Al and Ti in Incoloy 825 alloy was investigated by the high temperature slag-metal equilibrium experiment. The relationship between the activity of TiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in slag and the composition of slag was analyzed by FactSage 7.3 thermodynamic software. The influence rule of components in slag on Gibbs free energy of reaction  $4[Al]+3(TiO_2) = 3[Ti]+2(Al_2O_3)$  and the content of equilibrium Al and Ti in alloy were studied. The results show that the Gibbs free energy of the reaction is negatively correlated with TiO<sub>2</sub>, CaF<sub>2</sub> and MgO in the slag, and positively correlated with CaO and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. When the content of TiO<sub>2</sub> in slag is 0%~7.27%, the effect of burning Ti to increase Al is gradually reduced. When the content of TiO<sub>2</sub> is 11.27%, the effect of burning Al to increase Ti appears again. At the same temperature, with the increase of CaO and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content in slag, the equilibrium Ti content in alloy decreases and the equilibrium Al content increases. With the increase of TiO<sub>2</sub> content in slag, the equilibrium Ti content in alloy increases and the equilibrium Al content decreases. The change of CaF<sub>2</sub> and MgO content in slag has little effect on the equilibrium Al and Ti content in the alloy. The experimental results are in good agreement with the thermodynamic calculation results.

**Key words:** electroslag remelting; low-fluoride slag; Incoloy825 alloy; FactSage; activity

---

Corresponding author: Ju Jiantao, Ph. D., Professor, School of Metallurgical Engineering, Xian University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, P. R. China, E-mail: jujiantao\_0033@163.com