

· 冶炼与凝固 ·



FB2 耐热钢电渣重熔渣系设计及对元素烧损的影响

李龙飞¹, 牛澄洲¹, 王 宁¹, 王春辉², 林腾昌¹, 周晓舟¹

(1 钢铁研究总院有限公司冶金工艺研究所 北京 100081; 2 北京科技大学冶金与生态工程学院 北京 100083)

摘 要:以低共晶点原则,通过 FactSage 软件计算设计了 FB2 耐热钢专用电渣重熔新型基础渣系。利用渣金平衡和 10 kg 级电渣重熔试验对比研究了含 B₂O₃ 的传统渣系 69.65% CaF₂-29.85% Al₂O₃-0.5%B₂O₃ (1[#]渣)和新型渣系 50.4%CaF₂-26.5%CaO-19.6%Al₂O₃-3%MgO-0.5%B₂O₃ (2[#]渣)对钢中易氧化元素含量变化的影响。结果表明,相比于传统渣系,新型设计渣系的熔化温度、不同温度下的黏度和电阻率更低。在渣中 Al₂O₃ 组元活度较高,且 SiO₂ 和 B₂O₃ 组元活度处于较低水平时,基于热力学计算渣金之间会发生 Si、B 元素与低氧势的 Al₂O₃ 反应,两种渣系与 FB2 钢反应平衡时 $w[B]$ 分别为 0.001 9%、0.004 3%。两种渣系在渣金平衡和电渣重熔冶炼过程中均引起钢中 Si、B 元素烧损,且增 Al 现象发生,2[#]渣系元素波动小,渣金平衡时间达到 60 min 后,元素含量变化幅度显著降低。相比而言,重熔后电渣锭中元素含量变化幅度更小。

关键词:FB2 耐热钢; 电渣重熔; 渣系; 元素烧损

DOI:10.20057/j.1003-8620.2025-00122 **中图分类号:**TF743

Design of Slag System for FB2 Heat-resistant Steel Electroslag Remelting and Its Effect on Element Loss

Li Longfei¹, Niu Chengzhou¹, Wang Ning¹, Wang Chunhui², Lin Tengchang¹, Zhou Xiaozhou¹

(1 Department of Metallurgical Technology Research, Central Iron and Steel Research Institute, Beijing 100081, China; 2 School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: Based on the principle of low eutectic point, a new basic slag system for electric slag remelting of FB2 heat-resistant steel was designed and calculated by FactSage software. The effects of traditional slag system 69.65% CaF₂-29.85% Al₂O₃-0.5% B₂O₃ (1[#]) and new slag system 50.4% CaF₂-26.5% CaO 19.6% Al₂O₃ 3% MgO 0.5% B₂O₃ (2[#]) on the content changes of easily oxidizable elements in steel were compared and investigated using slag-metal equilibrium and 10 kg electroslag remelting experiments. The results show that, compared with the traditional slag system, the melting temperature, viscosity and resistivity at different temperatures of the new design slag system are lower. When the activity of Al₂O₃ component in the slag is high and the activity of SiO₂ and B₂O₃ components is at a low level, Si and B probably will react with low oxygen potential Al₂O₃ between the slag and the metal based on thermodynamic calculations. The content of $w[B]$ in the reaction equilibrium between the two slag systems and FB2 steel is 0.001 9%, 0.004 3%, respectively. In both slag series, Si and B elements will be burned and Al is increased in steel during slag-metal equilibrium and electroslag remelting smelting. In 2[#] slag series, the element fluctuation is small, and the variation range of element content decrease significantly after 60 min of slag-metal equilibrium time. In contrast, the change in element content in the electric slag ingot after remelting is smaller.

Key Words: FB2 Heat Resistant Steel; Electroslag Remelting; Slag System; Element Loss

13Cr9Mo2Co1NiVnNB(FB2)超超临界转子用耐热钢是我国能源装备升级与低碳转型的关键材料^[1]。作为超超临界燃煤发电技术的核心部件材料,FB2钢通过优化镍基合金成分和热处理工艺,显著提升了高温强度和抗蠕变性能,支撑了机组主蒸汽参数由 600 °C 提升至 620 °C 以上,大幅提升了发电效率,发电机组可以节约标煤 3 万吨,降低二氧化碳排放 8 万吨^[2-4]。在我国燃煤发电仍占主导的能

源结构下,FB2 材料的规模化应用可有效降低单位 GDP 碳排放强度,助力构建“清洁低碳、安全高效”的现代能源体系,为实现“双碳”目标提供重要支撑^[1,5]。

由于 FB2 耐热钢所处的服役环境具有高温、高压和循环应力的特点,对其高温蠕变抗力、高温下的组织稳定性有严苛的要求^[2,5]。因而,在前期冶炼过程中需保证 FB2 钢具有高的纯净度、低的元素

基金项目: 国家自然科学基金(52274329)

作者简介: 李龙飞(1990—),男,博士,高级工程师; **E-mail:**aifei_0105@126.com; **收稿日期:** 2025-04-25

偏析程度和精准的成分控制,所采用的冶炼流程通常为以电弧炉短流程或真空感应熔炼为初炼工序,配合电渣重熔二次冶炼。电渣重熔冶炼对于改善FB2钢铸锭的纯净度、组织均匀性以及表面质量起到关键作用,对于特定成分的特种钢电渣重熔冶炼而言,合理的水制度、电制度、熔化速率、结晶器冷却强度、炉内惰性气体占比等参数控制以及适配的电渣重熔渣系选择对于电渣锭能否获得良好的冶金质量起到重要影响^[6-7]。特别是渣系的选择,不仅对电渣锭易烧损元素控制、夹杂物去除与脱硫效率、表面质量有直接关联,且不同渣系冶炼对于能量消耗和环境污染程度均有影响^[8-10],国内外研究人员在高合金特种钢电渣重熔渣系的设计与应用方面开展了大量研究工作。安涛等^[11]基于分子离子共存理论模型研究发现,电渣重熔渣系的基础组元中 Al_2O_3 过量会造成06Cr18Ni11Ti不锈钢中Ti元素的烧损而CaO过量会造成Al元素烧损。巨建涛等^[12]研究发现,随着渣中 TiO_2 含量增加会引起Incoloy825电渣锭中Ti含量升高而Al含量降低,冶炼过程中适当添加Al脱氧剂可获得元素均匀性较好的铸锭。李乐松等^[13]以GH4169D为研究对象,渣中 TiO_2 组元对于电渣锭中Al、Ti元素平衡的影响最为明显。Liu等^[14]研究发现渣中的 SiO_2 组元会导致GH984合金中Al、Ti元素烧损加剧,适当提高渣中CaO含量可降低合金锭中Al、Ti元素烧损程度。王育飞等^[15]试验确定了在基础 CaF_2 -CaO- Al_2O_3 三元渣系中添加5%MgO、7% TiO_2 和0.4%Al粉可将1RK91不锈钢锭中Ti烧损量控制在2.5%以内,实现Ti元素精准控制。张永娇等^[16]研究发现,当 B_2O_3 组元含量达到5%时,渣系出现长渣特性, B_2O_3 组元含量在4%~5%时, CaF_2 -CaO- Al_2O_3 -MgO- B_2O_3 渣系可抑制含B齿条钢中B元素烧损。

对于FB2耐热钢而言,B元素可抑制 $M_{23}C_6$ 析出相粗化和有害的Laves相形成,提升材料的高温蠕变性能,钢中需要加入一定量的B元素以起到合金化作用,但B添加过量会引起材料热加工性能下降^[17],在冶炼过程中需对其含量进行严格的窄窗口控制,故而电渣重熔冶炼FB2钢对B元素的均匀稳定控制是冶炼难点^[18]。早期耐热钢生产企业多使用70% CaF_2 -30% Al_2O_3 渣系(三七渣系)电渣重熔制备FB2钢,B元素则难于稳定控制。目前,韩国斗山重工、中国二重等企业均采用 CaF_2 -CaO- Al_2O_3 三元基础渣系并配加少量 SiO_2 和 B_2O_3 组元,但电渣锭中

B元素仍存在小范围的波动^[19-20]。

本研究借助冶金物理化学原理,利用FactSage热力学计算软件设计开发适用于FB2钢的多元基础渣系,通过实验室渣金平衡试验并借助化学分析检测方法对比研究新型设计渣系与传统三七渣系在抑制FB2钢中B元素烧损规律方面的差异,利用10 kg级电渣重熔试验验证新型设计渣系稳定控制钢中元素含量的能力,为FB2耐热钢电渣重熔冶炼生产渣系选择提供理论支撑与重要参考。

1 实验材料及方法

利用实验室真空感应炉冶炼1支30 kg的FB2耐热钢铸锭,化学成分见表1。切除铸锭冒口部分,并按照特定的热加工工艺将铸锭锻造成直径为40 mm的棒材,在棒材上切取厚度20 mm的圆片材料若干用于渣金平衡试验,同时切取出两支单重约为10 kg的圆棒钢作为电渣重熔试验的自耗电极。

表1 FB2钢电极化学成分(质量分数)

C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo
0.14	0.050	0.34	0.001	0.000 5	9.08	0.15	1.54
Co	V	Nb	Al	N	O	B	Fe
1.29	0.22	0.048	0.030	0.023	0.003 4	0.010 4	Bal.

选用 CaF_2 、 Al_2O_3 、CaO、MgO、 B_2O_3 分析纯化学试剂配制实验用渣,两种渣系的组元成分见表2。1#渣系是以三七渣为基础渣系,2#渣系是以利用FactSage软件计算设计的新型 CaF_2 -CaO- Al_2O_3 -MgO四元渣系为基础渣系,两种渣系在平衡试验和10 kg级电渣重熔试验过程中均添加了0.5%的 B_2O_3 组元,渣金平衡试验和电渣重熔试验前,均是将按比例称重混匀好的渣料在石墨坩埚内于1 600 °C下保温60 min进行预熔处理。

表2 实验渣化学成分(质量分数)

渣编号	CaF_2	Al_2O_3	CaO	MgO	B_2O_3
1#渣	69.65	29.85	-	-	0.5
2#渣	50.40	19.50	26.60	3.00	0.5

渣金平衡试验选择内径为52 mm、高为120 mm的氧化镁质坩埚为熔炼坩埚,为了避免高温下含氟液态熔渣侵蚀,需在熔炼坩埚的底部和侧壁垫一层厚度2 mm的钼片。将FB2钢原料和粒度小于10 mm

的块状预熔渣料按照 10:1 的重量比放入熔炼坩埚内,即 FB2 钢约 550 g,渣料约 55 g。将装有钢渣原料的熔炼坩埚放入石墨保护坩埚内,并一同放入高温管式电阻炉炉膛支撑底座上,试验用高温管式电阻炉的示意图如图 1 所示。1#渣和 2#渣与 FB2 钢平衡试验是以 10 °C/min 升温速率升温至 1 600 °C 保温 30 min 后停电随炉冷却,试验全程以 5 L/min 的流量向炉内通入高纯氩气,防止空气中的氧气进入炉膛内,影响试验准确性。此外,为了探究不同渣金平衡时间对元素含量变化的影响规律,再次进行 1#渣和 2#渣与 FB2 钢的两炉渣金平衡试验,按照相同升温程序升温至 1 600 °C,分别在保温 20、40、60、80、100、120 min 时,打开炉盖,并迅速利用耐高温石英管取出钢样,取样后立即关闭炉盖,取样过程中将高纯氩气的通气流量调大至 10 L/min。

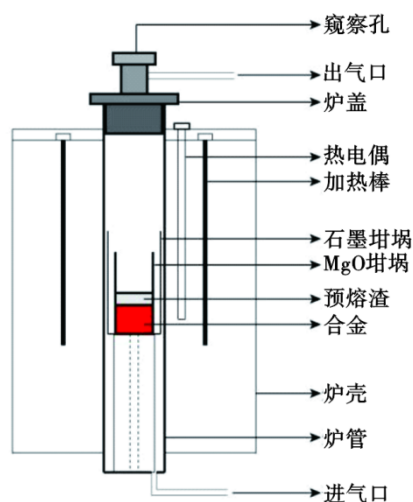


图 1 实验用高温管式电阻炉示意图

Fig. 1 Schematic diagram of experimental high temperature tubular resistance furnace

电渣重熔试验是在实验室小型电渣炉上进行,选用内径为 80 mm 的水冷结晶器,1#渣和 2#渣在试验中所用预熔渣的渣量均为 1 kg,冶炼试验是将预熔渣升温熔化后直接加入电渣炉内,通电调整电极位置起弧熔炼,冶炼过程中在炉口处持续向炉内通入氩气,冶炼电压为 30~32 V,电流为 1 200~1 400 A,熔速稳定控制在 16~18 kg/h。

利用线切割加工手段在渣金平衡试验钢锭和过程样品以及电渣重熔铸锭上取出适量金属屑和气体棒,利用 ICP-AES 法、脉冲加热法、电感耦合等离子体原子发射光谱法等方法检测合金锭中 Si、Al、B、O、N 等元素含量。

2 实验结果与讨论

2.1 渣系设计与物性参数分析

电渣重熔冶炼过程包括金属电极熔化、端部形成熔滴、熔滴穿过渣池、形成金属熔池和液态金属凝固结晶等步骤,其中实现夹杂物有效去除、脱硫等精炼功能主要是在金属熔滴穿过渣池时伴随渣金反应发生的,电渣渣系的设计与选择对于特定钢种冶炼至关重要,须从熔点、黏度、电导率、密度、蒸气压等多项物理化学性质进行综合考虑,优选出与冶炼钢种相匹配的渣系。在选择电渣重熔渣系时,固定组元多元渣系中的低共晶点组分通常作为渣系选择的一项重要原则^[21],当渣系成分与低共晶点渣组分偏离较大时,电渣重熔冶炼过程中熔渣的成分易发生变化,且渣的熔化温度偏高,在电渣重熔冶炼开始阶段,化渣时间长,易导致形成渣沟缺陷,本研究同样以低共晶点原则开展 FB2 钢专用渣系的设计。

在本研究中设计新型基础渣系在常见的 CaF_2 - Al_2O_3 - CaO 三元组元上增加了 MgO 组元,其可促使渣表面形成半固态渣膜,减少热辐射损失的同时阻止渣池吸收氧/氮/氢等气体元素,并阻止此类元素通过渣池向金属熔池的传递渗透。根据文献调研及本团队前期研究发现^[16, 22],随着 CaF_2 - Al_2O_3 - CaO - MgO 渣系中 MgO 组元含量的增加,熔渣的熔化温度呈现先降低后升高的变化趋势,其中, $w[\text{MgO}]$ 在 3%~6% 时,渣的熔化温度处于较低水平,研究中设计渣系的 MgO 含量确定为 3%。结合目前工业级电渣重熔冶炼生产 FB2 钢时,通常加入少量 B_2O_3 组元以减少或避免钢中 B 元素的烧损,本研究中设计渣系同样加入 0.5% B_2O_3 组元。

利用 FactSage7.3 热力学软件计算 CaF_2 - CaO - Al_2O_3 -3% MgO -0.5% B_2O_3 五元渣系相图,计算结果如图 2 所示。由结果可知,该五元相图中共存在 12 个共晶点组分,见表 3。根据表 1 中 FB2 钢电极成分,利用 JMatPro 软件计算其液相分数随时间的变化规律,如图 3 所示,可知材料的固相线温度和液相线温度分别为 1 275、1 501 °C,由此优选出共晶点低于 FB2 钢固相线温度的表 3 中第 12 组渣系,经归一化处理后渣系组成为 50.4% CaF_2 -26.5% CaO -19.6% Al_2O_3 -3% MgO -0.5% B_2O_3 ,一方面,渣系熔化温度低有利于冶炼初期的提早化渣,保证了气氛保护电渣炉冷启动初期电渣锭尾部获得良好的冶金质量,另一方面,渣系熔化温度较低,且在相同温度条件下的黏

度更低流动性更优,熔渣填充结晶器与凝固坯壳更充分,在凝固坯壳的挤压作用下低熔化温度渣形成的渣皮厚度薄,利于电渣铸锭的快速径向传热。

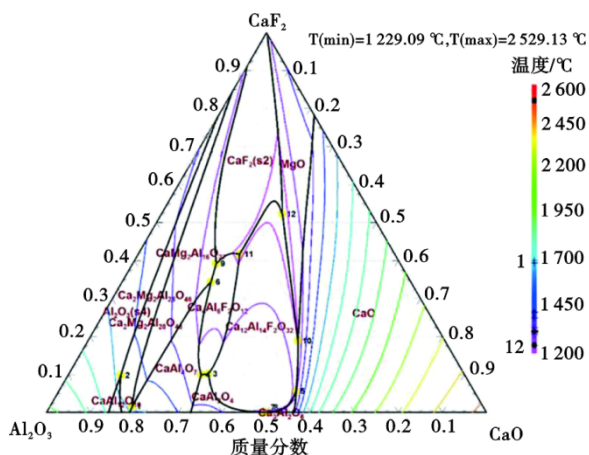


图 2 CaF₂-CaO-Al₂O₃-3%MgO-0.5%B₂O₅ 五元相图
Fig. 2 Phase diagrams of CaF₂-CaO-Al₂O₃-3%MgO-0.5%B₂O₅ pentabasic system

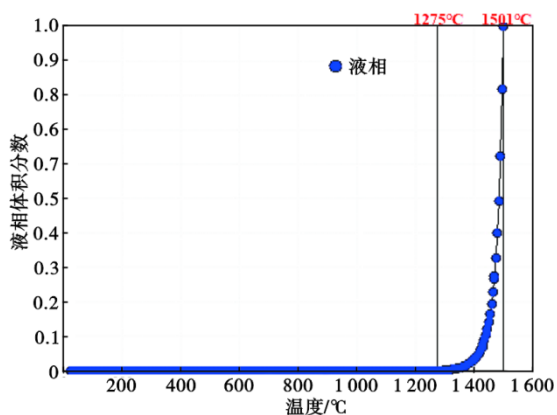


图 3 FB2 钢液相分数随时间变化趋势
Fig. 3 The time variation trend of FB2 molten steel fraction

为了对比计算设计的新型渣系和三七渣系(表 2 中的 1[#]和 2[#]渣系)在凝固过程中的特性变化,利用 FactSage 7.3 软件分别计算了两种渣系在 1 000~1 600 °C 各类物相对温度的变化关系,结果如图 4 所示。可以看出,以三七渣为基础渣系的 1[#]渣熔化温度较高,随着温度降低,在 1 548.72 °C 时液态渣中便开始析出 Al₂O₃ 纯物质,进一步温度降低至 1 402.48 °C 时开始析出高温下的氟化物相,而温度低于 1 158.85 °C 则渣中液相完全消失;新设计的 2[#]渣系熔化温度相对较低为 1 260.09 °C,其在降温过程中先后析出氟化物相(CaFh、CaFl)和氧化物相(MeO_A#1、MeO_A#2),其中,CaFh、CaFl 分别为高温氟化物相和低温氟化物相,MeO_A#1 为钙铝酸盐氧化物,MeO_A#2 为含 Mg、Ca 等的一元简单氧化物。

利用 FactSage 软件计算了 1 400~1 700 °C 温度范围内 1[#]渣和 2[#]渣的黏度,计算结果如图 5 所示。在此处,考虑到 1[#]渣在 1 500 °C 及以下温度时内部存在固相的特征,在计算固液混合熔渣时应用了修正的 Einstein-Roscoe 公式(1)^[23]。

$$\eta = \eta_0(1 - w)^{-2.5} \quad (1)$$

式中, η 为包含固相颗粒的液态渣黏度,Pa·s; η_0 为不含固相颗粒的液态渣黏度,Pa·s; w 为熔渣中固相颗粒的质量分数,%。

由图 5 可知,由于 1[#]渣的各组元配比与共晶点组元含量偏差大,自身熔化温度高,其在各个温度下的黏度均高于 2[#]渣,其在 1 550 °C 及以上温度时,液态熔渣的黏度方可低于 0.05 Pa·s,而新设计的 2[#]渣在 1 400 °C 及以上温度时其自身黏度值便低于 0.05 Pa·s,具有更良好的流动性。

电渣重熔渣系电导率主要与各组元含量以及

表 3 五元渣系相图共晶点成分及理论熔化温度

Table 3 The composition of melting temperature and theoretical melting point in pentabasic system phase diagram

共晶点	w[CaF ₂]/%	w[Al ₂ O ₃]/%	w[CaO]/%	w[MgO]/%	w[B ₂ O ₅]/%	熔化温度/°C
1	1.5	76.9	18.0	3	0.5	1 679.0
2	9.5	75.5	11.6	3	0.5	1 667.4
3	9.8	56.0	30.7	3	0.5	1 405.2
4	9.7	57.7	29.1	3	0.5	1 404.5
5	5.4	39.1	52.0	3	0.5	1 373.8
6	33.2	43.8	19.5	3	0.5	1 321.1
7	0.1	48.8	47.6	3	0.5	1 305.9
8	0.1	48.2	48.3	3	0.5	1 305.0
9	37.8	40.3	18.3	3	0.5	1 302.1
10	18.2	32.2	46.0	3	0.5	1 297.7
11	40.2	34.0	22.3	3	0.5	1 287.4
12	50.4	19.6	26.5	3	0.5	1 229.1

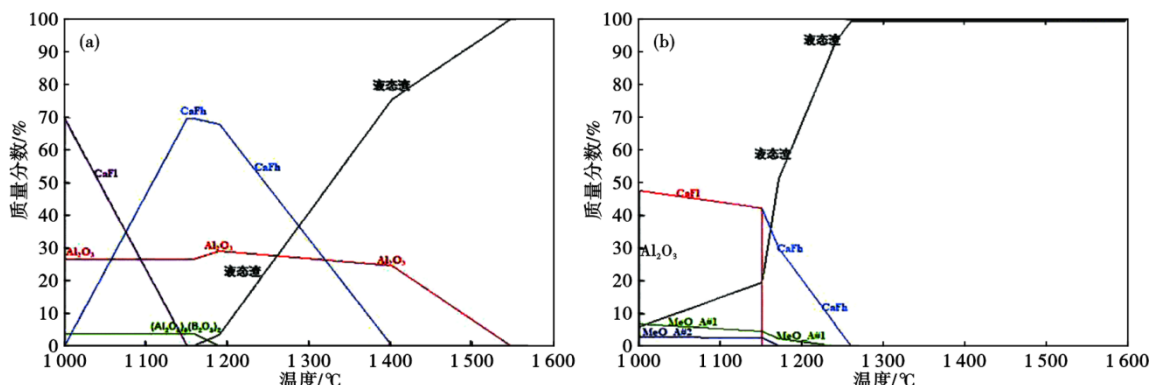


图 4 两种渣中各相含量随温度的变化关系:(a) 1#渣,(b)2#渣

Fig. 4 The relationship between the content of each phase in two types of slag and temperature variation : (a) 1# slag, (b) 2# slag

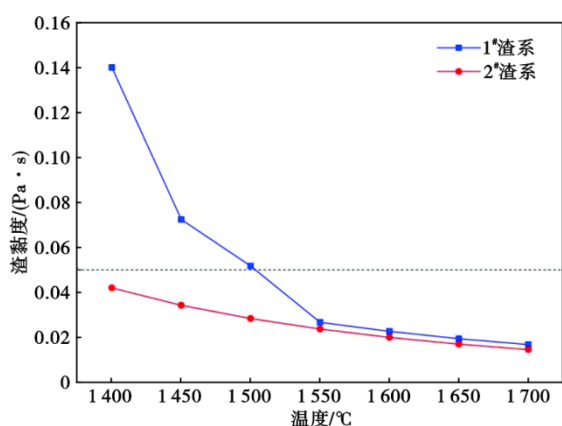


图 5 两种渣黏度与温度之间的关系

Fig. 5 The relationship between viscosity and temperature of two slags

对应温度有关,荻野和已和董艳伍等^[24-25]通过实测数十种基础渣系电导率与组成和温度的关系,总结得到渣系电导率计算公式(2)。

$$\kappa = \exp(1.911 - 1.38x_x - 5.69x_x^2) + 0.0039 \quad (T-1973) \quad (2)$$

式中, $x_x = x(\text{Al}_2\text{O}_3) + 0.2x(\text{CaO}) + 0.8x(\text{MgO}) + 0.75x(\text{SiO}_2) + 0.5x(\text{TiO}_2) + 0.5x(\text{ZrO}_2)$; 渣系中各氧化物的适用范围为 $x(\text{Al}_2\text{O}_3) = 0 \sim 0.5$ 、 $x(\text{CaO}) = 0 \sim 0.65$ 、 $x(\text{MgO}) = 0 \sim 0.1$ 、 $x(\text{SiO}_2) = 0 \sim 0.17$ 、 $x(\text{TiO}_2) = 0 \sim 0.18$ 、 $x(\text{ZrO}_2) = 0 \sim 0.15$; κ 为熔渣电导率, $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, T 为温度, K, 其适用范围为 1 823~2 053 K。

本研究中的两种渣系含有少量的 B_2O_3 组元, 由于 B_2O_3 与 SiO_2 的物理化学性质相近, 因而在利用公式(2)计算渣系电导率时以 SiO_2 替代渣系中的 B_2O_3 组元进行计算, 可计算出 1# 和 2# 渣系在 1 873 K 下电导率分别为 $2.26 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 和 $2.59 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。相比于 1# 渣系, 2# 新型渣系中组元含量更低, 而在液态渣中会形成 $\text{Al}_3\text{O}_7^{5-}$ 、 AlO_3^{3-} 等络阴离子, 减少载荷阳离子浓

度, 显著降低渣系整体的电导率。在电渣重熔炉正常工作的回路中, 渣池主要起到电阻加热的作用, 为自耗电极熔化提供热源, 冶炼时相同的电制度下, 2# 新型渣系电导率高而电阻率低, 冶炼效率则略低于以三七渣为基础渣系的 1# 渣。

2.2 两种渣系平衡实验钢中元素含量变化分析

对 1# 渣和 2# 渣与 FB2 耐热钢渣金平衡反应 30 min 后获得铸锭中 Si、Al、B 三种元素含量进行分析, 并于渣金平衡前 FB2 钢中各元素含量做对比, 如图 6 所示。由图 6 中元素含量变化可知, 在渣金平衡后, 两种渣系对应的 FB2 钢中 Si、Al、B 三种易于与氧结合的元素含量均有明显变化, 其中与平衡前相比 Al 元素含量增加而 Si、B 两种元素发生一定程度的烧损, 经 1# 渣系平衡后钢中元素含量变化波动更大。

根据 Ellingham 氧势图中氧化物的标准生成吉

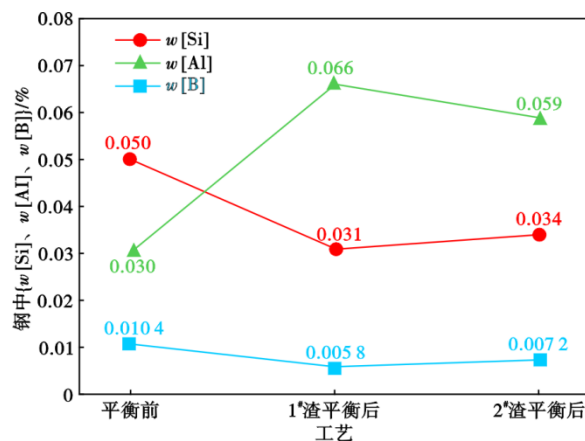


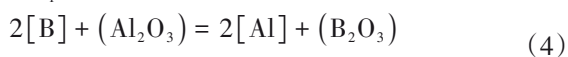
图 6 两种渣平衡后及平衡前 FB2 钢中各合金元素含量
Fig. 6 Content changes of FB2 steel before and after slag-metal equilibration of two slags

布斯自由能数据可知,钢中合金元素与O结合能力由强到弱分别为La>Ca>Ce>U>Zr>Ba>Al>Mg>Ti>Si>B>V>Mn>Cr>Fe,即在相同条件下Al相比于Si和B元素,其与氧结合能力更强,但在实际的冶炼条件下,当反应的吉布斯自由能为负值时,同样存在钢液中与O结合能力弱的元素将低氧势氧化物中的氧夺取出来的情况发生。本研究中渣金平衡后Si、B元素含量降低而Al元素含量升高,一方面,钢液中的[Si]、[B]与渣中的(Al_2O_3)发生渣金反应;另一方面,渣金平衡试验冶炼过程中气氛中仍存在少量氧气会穿过渣池与钢液中Si、B元素反应,造成元素含量降低。

根据冶金热力学手册^[26]可以得到钢液中[Si]、[B]与渣中的(Al_2O_3)反应的化学方程式与标准吉布斯自由能计算公式的计算公式如式(3)、式(4)所示,进一步地,[Si]、[B]分别与渣中的(Al_2O_3)反应的吉布斯自由能可由式(5)和式(6)表示。



$$\Delta G_1^\theta = 686\,151.20 - 112.19T$$



$$\Delta G_2^\theta = 154\,827 - 35.2T$$

$$\Delta G_1 = \Delta G_1^\theta + RT \ln \frac{a_{[\text{Al}]}^4 \cdot a_{\text{SiO}_2}^3}{a_{[\text{Si}]}^3 \cdot a_{\text{Al}_2\text{O}_3}^2} = \Delta G_1^\theta + RT \left(\ln \frac{f_{[\text{Al}]}^4 \cdot [\text{Al}]^4}{f_{[\text{Si}]}^3 \cdot [\text{Si}]^3} + \ln \frac{a_{\text{SiO}_2}^3}{a_{\text{Al}_2\text{O}_3}^2} \right) \quad (5)$$

$$\Delta G_2 = \Delta G_2^\theta + RT \ln \frac{a_{[\text{Al}]}^2 \cdot a_{\text{B}_2\text{O}_3}}{a_{[\text{B}]}^2 \cdot a_{\text{Al}_2\text{O}_3}} = \Delta G_2^\theta + RT \left(\ln \frac{f_{[\text{Al}]}^2 \cdot [\text{Al}]^2}{f_{[\text{B}]}^2 \cdot [\text{B}]^2} + \ln \frac{a_{\text{B}_2\text{O}_3}}{a_{\text{Al}_2\text{O}_3}} \right) \quad (6)$$

式中, $a_{[\text{Al}]}$ 、 $a_{[\text{Si}]}$ 、 $a_{[\text{B}]}$ 和 $a_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ 、 a_{SiO_2} 、 $a_{\text{B}_2\text{O}_3}$ 分别为钢液中[Al]、[Si]、[B]和渣中 Al_2O_3 、 SiO_2 、 B_2O_3 的活度。 $f_{[\text{Al}]}$ 、 $f_{[\text{Si}]}$ 和 $f_{[\text{B}]}$ 为以1%铁液为标准态时钢液中[Al]、[Si]、[B]的活度系数。

因两种实验渣中初始状态下均无 SiO_2 组元,故其活度为零,则式(3)的反应势必会发生,即钢中的Si元素会出现一定程度的烧损,这与赵鸿燕等^[27]对于低铝焊丝钢电渣重熔冶炼发现元素变化结果及分析结论相吻合,当使用不含 SiO_2 组元的 CaF_2 - Al_2O_3 - CaO 三元渣系电渣重熔冶炼ER90S低铝焊丝钢时,钢中Si含量降低而Al含量升高,即发生如式(3)的化学反应。而对于钢中B元素的烧损,可由公式(6)进一步转化得到反应达到平衡时FB2钢中

[B]的含量,如式(7)。

$$\lg [\text{B}] = \lg [\text{Al}] - \lg \frac{f_{[\text{B}]}}{f_{[\text{Al}]}} - 0.51 \lg \frac{a_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{a_{\text{B}_2\text{O}_3}} + \frac{4\,043.82}{T} - 0.92 \quad (7)$$

将表2中渣组元成分带入FactSage 7.3软件中的Equilib模块可以计算得到渣中 Al_2O_3 、 B_2O_3 的活度,此处计算是以FToxid为数据库,以液相纯物质作为标准态,得到1#渣中 $a_{\text{Al}_2\text{O}_3}=1.928\,8 \times 10^{-1}$, $a_{\text{B}_2\text{O}_3}=1.455\,5 \times 10^{-6}$,2#渣中 $a_{\text{Al}_2\text{O}_3}=5.114\,7 \times 10^{-2}$, $a_{\text{B}_2\text{O}_3}=2.028\,4 \times 10^{-6}$ 。采用Wagner模型计算钢液中Al、B元素的活度系数 $f_{[\text{Al}]}$ 和 $f_{[\text{B}]}$,铁液中相关元素的活度相互作用系数见表4^[28]。将表1和表4中数据代入公式(8)的Wagner模型中,可计算得到 $f_{[\text{Al}]}=1.443\,3$, $f_{[\text{B}]}=1.087\,4$ 。将以上结果代入式(7),并将温度设定为热态渣金平衡试验温度1600℃,可得到钢中[B]质量分数与渣中 Al_2O_3 和 B_2O_3 活度比的关系式,如式(9)所示,即渣中 Al_2O_3 和 B_2O_3 活度比越大,则平衡状态下FB2钢中B的质量分数越低,烧损越严重。将计算得到的两种渣系 Al_2O_3 和 B_2O_3 活度值代入公式(9)中,可以得到采用1#渣系冶炼本研究中FB2钢在热力学平衡状态下 $w[\text{B}]$ 为0.0019%,而2#渣系冶炼时平衡状态下钢中 $w[\text{B}]$ 为0.0043%,在相同的条件下FB2钢与2#渣之间热态平衡试验后,B元素的烧损程度更低,与本研究中两种渣与FB2钢热态渣金平衡30min的结果相吻合。

$$\lg f_i = \sum e_i^j [\%j] \quad (8)$$

$$\lg [\text{B}] = -0.51 \lg \frac{a_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{a_{\text{B}_2\text{O}_3}} - 0.161\,3 \quad (9)$$

表4 铁液中组元活度相互作用系数 e_i^j

Table 4 Activity interaction coefficient of components in molten iron e_i^j

i	j					
	C	Si	Mn	Ni	Cr	N
Al	0.091	0.005 6	0.034	-0.376	0.021 2	-0.058
B	0.220	0.078 0	-	-	-	0.074

考虑到FB2超超临界转子用耐热钢应用于大型化装备的特点,其工业级电渣重熔冶炼通常为单支数十吨或百吨级规格,单一炉次电渣熔渣在高温下冶炼时间长,故而本研究在考虑到实验室高温管式电阻炉设备耗材高温使用寿命的前提下,开展了两种渣系与FB2钢渣金平衡0~120min不同时间的试验研究,探索钢中元素含量变化规律。对1#和2#渣

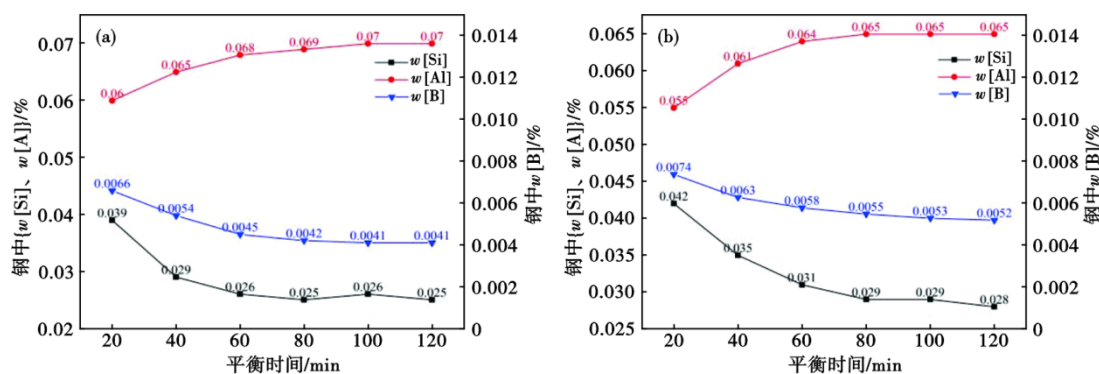


图7 经两种渣平衡后FB2钢中各元素含量随时间变化:(a) 1#渣, (b) 2#渣

Fig. 7 Content changes of various elements in FB2 steel with time after slag-metal equilibration of two slags : (a) 1# slag, (b) 2# slag

与FB2钢在不同平衡时间下钢中Si、Al、B四种元素含量变化进行统计分析,结果如图7所示。由结果可知,随着渣金平衡时间的延长,与1#和2#两种渣系平衡试验后钢中Si、B含量逐渐降低,Al含量升高,与前述单一炉次平衡30 min后钢中各元素含量变化趋势一致。此外,当平衡时间达到60 min后,两种渣系平衡试验后钢中Al、Si、B三种元素变化的幅度变小,处于相对稳定的状态。相比于以三七渣为基础渣系的1#渣,经2#渣平衡试验后钢中Al、Si、B三种元素含量波动范围更小,更加有利于电渣重熔过程中FB2钢中合金元素成分窄窗口精准控制。

2.3 两种渣系电渣冶炼钢种元素含量变化分析

经过两种渣系在10 kg级电渣重熔炉上冶炼FB2钢电渣锭宏观形貌照片如图8所示。由图8可以看出,经1#渣系冶炼的电渣锭在其中下部位置表面出现渣沟缺陷,经2#渣系冶炼的电渣锭由上至下表面相对平整,将两支电渣锭表面脱落的渣皮进行收集测量统计,得到1#和2#两种渣系电渣重熔冶炼后渣皮平均厚度分别为(1.32±0.20) mm和(0.67±0.13) mm,由此可知,2#渣系冶炼过程中因结晶器与电渣锭之间渣皮薄而有利于金属熔池/电渣锭的径向热量传输,更易于浅平熔池的形成,促进电渣锭枝晶纵向生长,改善其凝固质量。

图9为FB2钢自耗电电极和两种渣系冶炼获得的电渣锭锭头处Al、Si、B元素含量。由结果可以看出,与原自耗电电极相比,两种渣系冶炼FB2钢电渣锭中均为Al元素含量增加而Si、B元素含量降低,且经2#新型设计渣系冶炼的电渣锭中元素含量波动范围更小,而与前述渣金平衡试验作对比可以发现,由于本研究中电渣重熔炉结晶器直径小,冷却强度

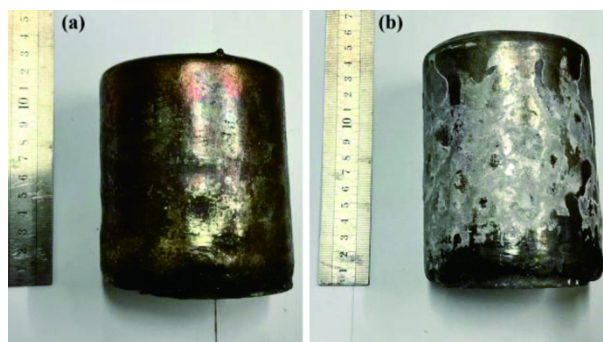


图8 两支FB2电渣锭宏观形貌:(a) 1#渣, (b) 2#渣

Fig. 8 Macroscopic morphology of two FB2 electroslag ingots : (a) 1# slag, (b) 2# slag

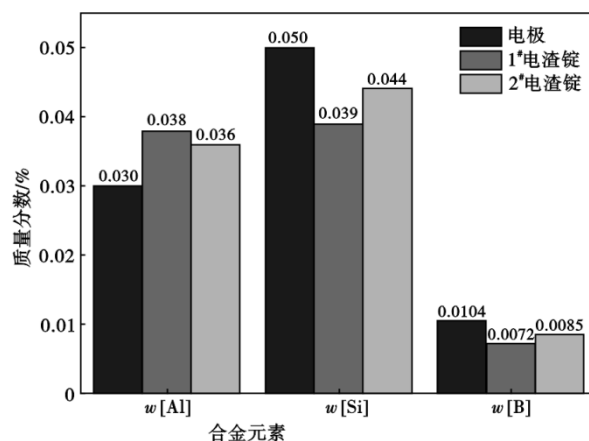


图9 电极和两种渣系重熔电渣锭各元素含量

Fig. 9 The content of various elements in electroslag ingots smelted by two slag systems and original electrode

大,电渣重熔冶炼过程中自耗电极端部熔滴形成并穿过渣池以及金属熔池与渣池之间相接触作用的时间短,其远远小于渣金平衡试验的时间,故而其Si、B元素烧损程度相对较低。综合以上渣金平衡试验与10 kg级电渣重熔试验研究结果,在后续研究以及FB2钢电渣重熔生产过程中需在新型设计渣系

的基础上适量添加SiO₂组元并适量增加B₂O₃组元含量,以抑制FB2钢电渣锭Si、B元素的烧损以及避免增Al现象的发生。

3 结论

1) 相比于传统的69.65%CaF₂-29.85%Al₂O₃-0.5%B₂O₃渣系,新型50.4%CaF₂-26.5%CaO-19.6%Al₂O₃-3%MgO-0.5%B₂O₃渣系的熔化温度更低为1260.09℃,各温度下黏度更低,具有更良好的流动性,但自身的电导率略高,相同电制度条件下冶炼效率低。

2) 经两种渣系与FB2钢渣金平衡反应后均出

现钢中Si、B元素含量降低且增Al的现象,且与新型50.4%CaF₂-26.5%CaO-19.6%Al₂O₃-3%MgO-0.5%B₂O₃渣系平衡后FB2钢中元素含量波动更小,平衡时间达到60min后,元素含量变化幅度显著降低,由热力学计算可得本研究条件下钢中Si、B可与渣中Al₂O₃发生反应,传统渣系和新型渣系与FB2钢反应平衡时w[B]分别为0.0019%、0.0043%。

3) 经新型设计渣系重熔冶炼的电渣锭表面质量更优,渣皮厚度更小利于提升铸锭凝固质量,两种渣系冶炼的电渣锭中Si、B元素含量降低,Al元素含量增加,但元素含量波动均小于渣金平衡试验结果。

参考文献

- [1] 李其,陈正宗,蒋新亮,等. 9%~12%Cr高中压转子材料发展历程与工程化关键技术[J]. 钢铁, 2021, 56(2): 40-49.
- [2] 赵吉庆,杨钢,赵林,等. 高性能9%~12%Cr转子钢发展现状及锻件国产化概况[J]. 汽轮机技术, 2021, 63(1): 71-76.
- [3] 彭雷朕,王承,许文文,等. 超超临界汽轮机转子FB2钢电渣重熔渣析晶行为研究[J]. 大型铸锻件, 2023(3): 1-5+11.
- [4] 罗玉立,李连龙,何亚军. 620℃超超临界汽轮机转子用新材料冶炼工艺研究[J]. 大型铸锻件, 2016(2): 3-5.
- [5] 何西扣,刘正东,王天剑,等. 中国超超临界汽轮机转子耐热材料及锻件研制进展[J]. 中国冶金, 2023, 33(12): 1-11.
- [6] 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.
- [7] 崔利民,王忠鑫,罗保帅,等. GH2132合金2t电渣锭重熔工艺改进[J]. 特殊钢, 2022, 43(3): 43-46.
- [8] 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.
- [9] 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.
- [10] 付建辉,刘庭耀,张健,等. GH3128合金“VIM+ESR”和“NVIM+ESR”冶炼过程中的脱气行为及夹杂物研究[J]. 特殊钢, 2020, 41(6): 15-19.
- [11] 安涛,王芳,刘中秋,等. 电渣重熔06Cr₁₈Ni₁₁Ti奥氏体不锈钢铝钛烧损热力学分析[J]. 钢铁研究学报, 2024, 36(11): 1399-1408.
- [12] 巨建涛,王华勇,朱智洪,等. TiO₂对低氟渣系电渣重熔Incoloy825合金中Al、Ti元素影响的热力学研究[J]. 钢铁钎钛, 2022, 43(3): 152-160.
- [13] 李乐松,朱勤天,王民庆,等. GH4169D合金电渣重熔过程中铝钛元素烧损规律及精准调控技术[J]. 中国冶金, 2024, 34(11): 83-92.
- [14] Liu F B, Gao J Z, Cao H B, et al. Effect of slag composition on elements oxidation behavior of GH984G superalloy for electros slag remelting withdrawal process [J]. Journal of Iron and Steel Research International, 2022, 29(5): 761-771.
- [15] 王育飞,李瑞杰,徐梓真,等. 1RK91不锈钢电渣重熔过程中Ti含量控制研究[J]. 上海金属, 2024, 46(1): 58-61+69.
- [16] 张永娇,孔令种,臧喜民,等. 含B齿条钢电渣重熔渣系设计[J]. 中国冶金, 2023, 33(8): 92-103.
- [17] 陶学儒,耿鑫,姜周华,等. B质量分数对620℃时效中FB2钢组织和力学性能的影响[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2023, 54(7): 2642-2650.
- [18] 彭雷朕. 电渣重熔超超临界汽轮机转子用COST-FB2钢冶金学基础研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2021.
- [19] Kim D S, Lee G J, Lee M B, et al. Manufacturing of 9CrMoCoB steel of large ingot with homogeneity by ESR process [J]. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2016, 143: 012002.
- [20] 王小川. Co3W3钢电渣重熔B的控制分析[J]. 特钢技术, 2017, 23(4): 20-24.
- [21] 李正邦. 电渣冶金理论与实践[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2010: 121-123.
- [22] 李龙飞,林腾昌,张强,等. 电渣重熔渣系对C-HRA-3耐热合金夹杂物的影响[J]. 特殊钢, 2023, 44(5): 76-82.
- [23] 张平,马文会,张士举,等. TiO₂-Ti₂O₃-FeO三元渣系黏流特性热力学模拟[J]. 中国有色金属学报, 2018, 28(9): 1876-1882.
- [24] 梁连科,杨怀. 电渣重熔用渣的物理化学及其应用译文集[M]. 沈阳: 东北大学出版社, 1989: 84-88.
- [25] 董艳伍,姜周华,李花兵,等. 电渣冶金用含氟渣系电导率计算方法[J]. 材料与冶金学报, 2012, 11(4): 274-277.
- [26] 梁英教,车荫昌. 无机物热力学数据手册[M]. 沈阳: 东北大学出版社, 1993: 48-64.
- [27] 赵鸿燕,刘承志,杜晓建. 电渣重熔低Al钢过程中渣系对Al含量的影响[J]. 铸造技术, 2021, 42(10): 835-838.
- [28] 张家芸. 冶金物理化学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2011.