



电渣重熔 R-26 合金铝钛烧损热力学分析与工艺调控

杨守星^{1,2}, 潘明旭^{1,2}, 霍云军³, 马国军⁴, 张晓磊¹, 程正阳¹, 胡梓飞¹

(1 大冶特殊钢有限公司, 黄石 435001; 2 高品质特殊钢湖北省重点实验室, 黄石 435001;

3 宁波同人轴承有限公司, 宁波 315000; 4 武汉科技大学, 武汉 430081)

摘要:针对高钛低铝型 R-26 合金电渣重熔增铝烧钛难题, 建立熔渣和渣-金间反应热力学模型分析了渣组元活度及其与铝钛成分间的关系, 提出了炉渣优化方案并结合工艺试验进行验证。结果表明, 模型很好地计算了渣组元活度变化。渣中不稳定氧化物 $0.35\% w[\text{SiO}_2]$ 、 $0.14\% w[\text{FeO}]$ 引起钛烧损反应; 高温下 Ti 与 Al_2O_3 反应可自发进行, 是导致锭上“烧钛增铝”的关键。渣中加入 TiO_2 时平衡 Al 含量显著降低, 在 1873 K 温度下 $w[\text{Al}] < 0.25\%$ 需 $w[\text{TiO}_2] > 4\%$; 此外, 平衡 Al 含量随炉渣 CaO 和 Al_2O_3 含量的增高而增高, 随 MgO 添加而降低。提出了在三元提纯渣 $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ 基础上“ $4\% w[\text{TiO}_2]$ 、 $2\%\text{-}4\% w[\text{MgO}]$ 、 $w[\text{CaO}]$ 和 $w[\text{Al}_2\text{O}_3]$ 各 $10\%\text{-}15\%$ 、 CaF_2 余量”的优化方案。通过工艺试验验证, 锭上铝含量与炉渣条件和钛含量变化规律符合理论分析, 研究可用于指导电渣工艺中防增铝与烧钛的成分控制。

关键词:合金; 电渣重熔; 铝与钛; 炉渣; 工艺调控

DOI:10.20057/j.1003-8620.N250507 **中图分类号:**TF141

Thermodynamic Analysis and Process Control of Aluminum and Titanium Burning Loss in R-26 Alloy during Electroslag Remelting (ESR)

Yang Shouxing^{1,2}, Pan Mingxu^{1,2}, Huo Yunjun³, Ma Guojun⁴, Zhang Xiaolei¹,
Cheng Zhengyang¹, Hu Zifei¹

(1 DaYe Special Steel Co., Ltd., Huangshi 435001, China; 2 Hubei Provincial Key Laboratory of High-quality Special Steel, Huangshi 435001, China; 3 Ningbo Tongren Bearings Co., Ltd., Ningbo 315000, China;

4 Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China)

Abstract: The aluminum increase and titanium loss during ESR of high Ti low Al R-26 alloy is a typical technical issue. Thermodynamic models of molten slag and slag-metal reaction were established to analyze the activities of slag components and their relationship with metal composition, and then slag optimization scheme were proposed and verified through process trial. The results indicated that, the model effectively calculated the variation of component activity in slag. The unstable oxides in slag, including $0.35\%w[\text{SiO}_2]$ and $0.14\%w[\text{FeO}]$, cause the oxidation reaction of titanium. The reaction of Ti with Al_2O_3 at high temperature can proceed spontaneously, as the key that caused changes in the content of Al and Ti in ingot. With TiO_2 added into the slag, the equilibrium Al content significantly decreased, thereby $w[\text{TiO}_2]$ needs to be higher than 4% for $w[\text{Al}] < 0.25\%$ at 1873 K . In addition, the equilibrium Al content increased with the increase of CaO and Al_2O_3 , and decreases with the addition of MgO in the slag. A recommended optimization plan “ $4\% w[\text{TiO}_2]$, $2\%\text{-}4\% w[\text{MgO}]$, $10\%\text{-}15\% w[\text{CaO}]$ and $w[\text{Al}_2\text{O}_3]$ each, and CaF_2 balance” was proposed based on the ternary purification slag $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$. Through the verification of process trials, the variation trend of Al content in the ingot with slag conditions and Ti content conformed to the theoretical analysis, proving that this study could effectively guide the ESR process to achieve the control of titanium loss and aluminum increase.

Key Words: Alloy; Electroslag Remelting; Aluminum and Titanium; Slag; Process Control

R-26 是一种 Fe-Ni-Co-Cr 基沉淀硬化型变形高温合金, 在 $540\text{-}670\text{ }^\circ\text{C}$ 高温条件下具有高屈服、高蠕变、持久强度和奥氏体稳定性, 适用于航空航天、能源和化工等关键领域装备的热端部件。其制备须达到无缩孔、组织致密、低偏析、高纯净度的水平,

真空感应 VIM+电渣重熔 ESR 工艺是主流生产方式^[1], 其中 ESR 能够显著改善凝固组织、减少内部缺陷, 且在脱硫脱氧、去除非金属夹杂物方面效果显著, 洁净度高^[2-5]。R-26 在成分设计上加入 Al 和 Ti 以形成 γ' 强化相, 为高钛低铝型 ($w[\text{Al}] < 0.25\%$ 、

作者简介: 杨守星 (1994—), 男, 博士, 工程师; **E-mail:** yangsx2016@163.com; **收稿日期:** 2025-07-29

Editorial Office of Special Steel. OA under CC BY-NC-ND 4.0

$w[\text{Ti}] 2.5\% \sim 3.0\%$), 然而电渣时钛易烧损、铝易超标, 且锭头尾不均匀^[6], 必须多次切头切尾, 严重制约成材率。

研究表明, Al 和 Ti 性质活泼, 易与渣中不稳定氧化物、电极氧化层及炉内气氛等反应, 尤其是大截面大锭型, 冶炼时间长、条件多变, 加剧烧损和波动, 引发“烧钛增铝”^[3,5,7]。为保证电渣锭铝钛含量达标, 必须严格控制工艺、选择合理渣系。因此, 亟须研究 ESR 过程 Al、Ti 含量变化及分布规律, 本文基于渣金反应热力学模型理论, 结合工艺试验, 剖析易烧损元素成分控制的关键影响因素, 针对性提出炉渣优化方案, 并通过生产验证, 用以提升生产质效。

1 铁镍基合金铝钛烧损反应热力学计算模型的构建

1.1 铝钛元素主要渣金间化学反应热力学

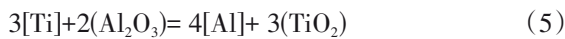
如图 1 所示, Al、Ti 与渣中 FeO、SiO₂ 和 TiO₂ 通常在电极端部-炉渣、熔滴-炉渣和金属熔池-渣池等界面处发生氧化还原反应, 其中反应 $[\text{Al}] + (\text{SiO}_2)$ 、 $[\text{Ti}] + (\text{SiO}_2)$ 、 $[\text{Ti}] + (\text{Al}_2\text{O}_3)$ 、 $[\text{Ti}] + (\text{FeO})$ 及其热力学数据如下^[7-10]:



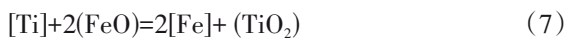
$$\lg K_1 = \lg \frac{a_{\text{Si}}^3 \cdot a_{\text{Al}_2\text{O}_3}^2}{a_{\text{Al}}^4 \cdot a_{\text{SiO}_2}^3} = \lg \frac{f_{\text{Si}}^3 \cdot w_{\text{Si}}^3}{f_{\text{Al}}^4 \cdot w_{\text{Al}}^4} + \lg \frac{a_{\text{Al}_2\text{O}_3}^2}{a_{\text{SiO}_2}^3} = \frac{35\,840}{T} - 5.86 \quad (2)$$



$$\lg K_2 = \lg \frac{a_{\text{Si}} \cdot a_{\text{TiO}_2}}{a_{\text{Ti}} \cdot a_{\text{SiO}_2}} = \lg \frac{f_{\text{Si}} \cdot w_{\text{Si}}}{f_{\text{Ti}} \cdot w_{\text{Ti}}} + \lg \frac{a_{\text{TiO}_2}}{a_{\text{SiO}_2}} = \frac{180}{T} + 1.36 \quad (4)$$



$$\lg K_3 = \lg \frac{a_{\text{Al}}^4 \cdot a_{\text{TiO}_2}^3}{a_{\text{Ti}}^3 \cdot a_{\text{Al}_2\text{O}_3}^2} = \lg \frac{f_{\text{Al}}^4 \cdot w_{\text{Al}}^4}{f_{\text{Ti}}^3 \cdot w_{\text{Ti}}^3} + \lg \frac{a_{\text{TiO}_2}^3}{a_{\text{Al}_2\text{O}_3}^2} = -\frac{35\,300}{T} + 9.94 \quad (6)$$



$$\lg K_4 = \lg \frac{a_{\text{TiO}_2}}{a_{\text{Ti}} \cdot a_{\text{FeO}}^2} = \lg \frac{1}{f_{\text{Ti}} \cdot w_{\text{Ti}}} + \lg \frac{a_{\text{TiO}_2}}{a_{\text{FeO}}^2} = \frac{34\,990.6}{T} - 10.49 \quad (8)$$

式中, K 为化学反应的平衡常数; a_i/a_{MO} 为合金中元素 i 炉渣组元 MO 的活度; w_i 为元素 i 的质量分数, %; f_i 为元素 i 的活度系数; T 为温度, K。

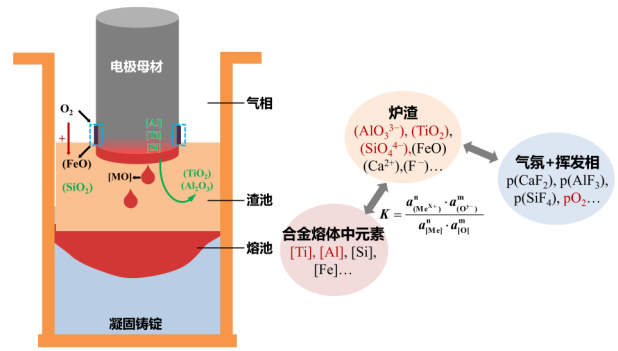


图 1 电渣重熔过程气-渣-金三相间的传质和成分影响关系示意图

Fig. 1 Schematic diagram of mass transfer and composition relationships between gas-slag-alloy during ESR

在 Fe-Ni 基合金熔液中使用 Wagner 活度作用系数公式, 如式 (9), 结合炉渣组元活度模型, 进行平衡 Al、Ti 含量的热力学分析。R-26 合金的标准化学成分见表 1; 表 2^[11-15] 列出了 1873 K 温度下熔体中元素的一阶相互作用系数;

$$\lg f_i = \sum_j e_j^i w_j \quad (9)$$

式中, e_j^i 为合金中元素 j 对 i 的一阶相互作用系数。

表 1 R-26 合金的标准化学成分 (质量分数)

Table 1 Standard chemical composition of R-26 alloy%						
C	Cr	Ni	Al	Ti	Co	Fe
≤0.08	16.0~20.0	35.0~39.0	≤0.25	2.50~3.00	18.0~22.0	余量
B	Mn	Si	P	S	Mo	
0.001~0.01	≤1.0	≤1.5	≤0.03	≤0.03	2.50~3.50	

表 2 合金中元素的相互作用系数

Table 2 Interaction coefficients of elements in alloys					
e_i^j	C	Cr	Ni	Al	Ti
Al	0.091	0.045	-0.029	0.08	0.004
Si	-	0.025	-0.01	0.059	-
Ti	-0.19	0.025	-0.016 6	-	0.048
e_i^j	B	Mn	Si	Mo	P
Al	0.034	0.056	-	0.033	0.035
Si	-	0.136	-	-	-
Ti	-0.12	-0.025	0.016	-0.006 4	-0.27

1.2 CaO-SiO₂-FeO-Al₂O₃-TiO₂-CaF₂-MgO 多元渣的组元活度模型

研究渣系包含炉渣中常见杂质 SiO₂-FeO 以及添加物 MgO, 基本组元为 CaO-SiO₂-FeO-Al₂O₃-TiO₂-

CaF₂-MgO。基于 IMCT^[16], 构建渣组元的有效质量作用浓度(表征活度)计算模型。取 100 g 炉渣, 在炉渣结构单元动态平衡反应前, 各物质初始摩尔数分别为 $b_1 = \sum n_{CaO}^0$ 、 $b_2 = \sum n_{SiO_2}^0$ 、 $b_3 = \sum n_{FeO}^0$ 、 $b_4 = \sum n_{Al_2O_3}^0$ 、 $b_5 = \sum n_{TiO_2}^0$ 、 $b_6 = \sum n_{CaF_2}^0$ 、 $b_7 = \sum n_{MgO}^0$ 。Σn 为平衡后离子和分子等结构单元的总摩尔数, 表达式如式(10)。

$$\Sigma n = 2n_1 + n_2 + 2n_3 + n_4 + n_5 + 3n_6 + 2n_7 + \dots + n_{42} \quad (10)$$

通过文献、相图明晰渣中四类主要结构单元。存在简单离子和简单分子 7 种: 1) (Ca²⁺+O²⁻); N₁=

2n₁/Σn; 2) SiO₂; N₂=n₂/Σn; 3) (Fe²⁺+O²⁻); N₃=2n₃/Σn; 4) Al₂O₃; N₄=n₄/Σn; 5) TiO₂; N₅=n₅/Σn; 6) (Ca²⁺+2F⁻); N₆=3n₆/Σn; 7) (Mg²⁺+O²⁻); N₇=2n₇/Σn。见表 3^[3,7-11,17], 渣系含有离子分子组成的复杂化合物 35 种。其中碱性组元如 CaO, 其质量作用浓度是指 (Ca²⁺, CaO) 和 (O²⁻, CaO) 作用浓度之和, 用来表征游离 CaO 活性。

1) 热力学平衡

在高温熔渣中, 简单阳/阴离子、简单和复杂分子间处于动态平衡, 其活度间关系满足平衡常数 K_i,

表 3 渣中结构单元化学式、标准摩尔吉布斯自由能和质量作用浓度

Table 3 Structural units as complex molecules, their standard molar Gibbs free energy changes, and mass action concentrations in slag

物相/结构单元化学式	编号	形成反应自由能/(J mol ⁻¹)	活度关系
3(Ca ²⁺ +O ²⁻)+2(SiO ₂)=(3CaO·2SiO ₂)	8	-236 814+9.623T	N ₈ =K ₈ N ₁ ³ N ₂ ²
2(Ca ²⁺ +O ²⁻)+(SiO ₂)=(2CaO·SiO ₂)	9	-102 090-24.267T	N ₉ =K ₉ N ₁ ² N ₂
(Ca ²⁺ +O ²⁻)+(SiO ₂)=(CaO·SiO ₂)	10	-21 757-36.819T	N ₁₀ =K ₁₀ N ₁ N ₂
3(Ca ²⁺ +O ²⁻)+(Al ₂ O ₃)=(3CaO·Al ₂ O ₃)	11	-21 757-29.288T	N ₁₁ =K ₁₁ N ₁ ³ N ₄
12(Ca ²⁺ +O ²⁻)+7(Al ₂ O ₃)=(12CaO·7Al ₂ O ₃)	12	617 977-612.119T	N ₁₂ =K ₁₂ N ₁ ¹² N ₄ ⁷
(Ca ²⁺ +O ²⁻)+(Al ₂ O ₃)=(CaO·Al ₂ O ₃)	13	59 413-59.413T	N ₁₃ =K ₁₃ N ₁ N ₄
(Ca ²⁺ +O ²⁻)+2(Al ₂ O ₃)=(CaO·2Al ₂ O ₃)	14	-16 736-25.522T	N ₁₄ =K ₁₄ N ₁ N ₄ ²
(Ca ²⁺ +O ²⁻)+6(Al ₂ O ₃)=(CaO·6Al ₂ O ₃)	15	-22 594-31.798T	N ₁₅ =K ₁₅ N ₁ N ₄ ⁶
(Ca ²⁺ +O ²⁻)+(TiO ₂)=(CaO·TiO ₂)	16	-79 967.9-3.35T	N ₁₆ =K ₁₆ N ₁ N ₅
3(Ca ²⁺ +O ²⁻)+2(TiO ₂)=(3CaO·2TiO ₂)	17	-207 247-11.51T	N ₁₇ =K ₁₇ N ₁ ³ N ₅ ²
4(Ca ²⁺ +O ²⁻)+3(TiO ₂)=(4CaO·3TiO ₂)	18	-293 076-17.58T	N ₁₈ =K ₁₈ N ₁ ⁴ N ₅ ³
2(Fe ²⁺ +O ²⁻)+(SiO ₂)=(2FeO·SiO ₂)	19	-9 395-0.227T	N ₁₉ =K ₁₉ N ₃ ² N ₂
(Fe ²⁺ +O ²⁻)+(Al ₂ O ₃)=(FeO·Al ₂ O ₃)	20	-59 204+22.343T	N ₂₀ =K ₂₀ N ₃ N ₄
(Fe ²⁺ +O ²⁻)+(TiO ₂)=(FeO·TiO ₂)	21	-33 494.4+12.14T	N ₂₁ =K ₂₁ N ₃ N ₅
2(Fe ²⁺ +O ²⁻)+(TiO ₂)=(2FeO·TiO ₂)	22	-33 913.1+5.86T	N ₂₂ =K ₂₂ N ₃ ² N ₅
3(Al ₂ O ₃)+2(SiO ₂)=(3Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂)	23	-4 354-10.467T	N ₂₃ =K ₂₃ N ₂ ² N ₄ ³
(Al ₂ O ₃)+(TiO ₂)=(Al ₂ O ₃ ·TiO ₂)	24	-25 270+3.924T	N ₂₄ =K ₂₄ N ₄ N ₅
2(Ca ²⁺ +O ²⁻)+(Al ₂ O ₃)+(SiO ₂)=(2CaO·Al ₂ O ₃ ·SiO ₂)	25	-116 315-38.911T	N ₂₅ =K ₂₅ N ₁ ² N ₄ N ₂
(Ca ²⁺ +O ²⁻)+(Al ₂ O ₃)+2(SiO ₂)=(CaO·Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂)	26	-4 184-73.638T	N ₂₆ =K ₂₆ N ₁ N ₄ N ₂ ²
(Ca ²⁺ +O ²⁻)+(TiO ₂)+(SiO ₂)=(CaO·TiO ₂ ·SiO ₂)	27	-122 673+10.89T	N ₂₇ =K ₂₇ N ₁ N ₅ N ₂
3(Ca ²⁺ +O ²⁻)+3(Al ₂ O ₃)+(Ca ²⁺ +2F ⁻)=(3CaO·3Al ₂ O ₃ ·CaF ₂)	28	-44 492-73.15T	N ₂₈ =K ₂₈ N ₁ ³ N ₄ ³ N ₆
11(Ca ²⁺ +O ²⁻)+7(Al ₂ O ₃)+(Ca ²⁺ +2F ⁻)=(11CaO·7Al ₂ O ₃ ·CaF ₂)	29	-228 760-155.8T	N ₂₉ =K ₂₉ N ₁ ¹¹ N ₄ ⁷ N ₆
3(Ca ²⁺ +O ²⁻)+2(SiO ₂)+(Ca ²⁺ +2F ⁻)=(3CaO·2SiO ₂ ·CaF ₂)	30	-255 180-8.20T	N ₃₀ =K ₃₀ N ₁ ³ N ₂ ² N ₆
3(Ca ²⁺ +O ²⁻)+(SiO ₂)=(3CaO·SiO ₂)	31	-118 826-6.694T	N ₃₁ =K ₃₁ N ₁ ³ N ₂
2(Mg ²⁺ +O ²⁻)+(SiO ₂)=(2MgO·SiO ₂)	32	-56 902-3.347T	N ₃₂ =K ₃₂ N ₇ ² N ₂
(Mg ²⁺ +O ²⁻)+(SiO ₂)=(MgO·SiO ₂)	33	23 849-29.706T	N ₃₃ =K ₃₃ N ₇ N ₂
(Mg ²⁺ +O ²⁻)+(Al ₂ O ₃)=(MgO·Al ₂ O ₃)	34	-18 828-6.276T	N ₃₄ =K ₃₄ N ₇ N ₄
(Mg ²⁺ +O ²⁻)+(TiO ₂)=(MgO·TiO ₂)	35	-26 376.8+3.14T	N ₃₅ =K ₃₅ N ₇ N ₅
(Mg ²⁺ +O ²⁻)+2(TiO ₂)=(MgO·2TiO ₂)	36	-27 632.9+0.63T	N ₃₆ =K ₃₆ N ₇ N ₅ ²
2(Mg ²⁺ +O ²⁻)+(TiO ₂)=(2MgO·TiO ₂)	37	-25 539.5+1.26T	N ₃₇ =K ₃₇ N ₇ ² N ₅
(Ca ²⁺ +O ²⁻)+(Mg ²⁺ +O ²⁻)+(SiO ₂)=(CaO·MgO·SiO ₂)	38	-124 683+3.766T	N ₃₈ =K ₃₈ N ₁ N ₇ N ₂
(Ca ²⁺ +O ²⁻)+(Mg ²⁺ +O ²⁻)+2(SiO ₂)=(CaO·MgO·2SiO ₂)	39	-80 333-51.882T	N ₃₉ =K ₃₉ N ₁ N ₇ N ₂ ²
2(Ca ²⁺ +O ²⁻)+(Mg ²⁺ +O ²⁻)+2(SiO ₂)=(2CaO·MgO·2SiO ₂)	40	-73 638-63.597T	N ₄₀ =K ₄₀ N ₁ ² N ₇ N ₂ ²
3(Ca ²⁺ +O ²⁻)+(Mg ²⁺ +O ²⁻)+2(SiO ₂)=(3CaO·MgO·2SiO ₂)	41	-205 016-31.798T	N ₄₁ =K ₄₁ N ₁ ³ N ₇ N ₂ ²
2(Mg ²⁺ +O ²⁻)+2(Al ₂ O ₃)+5(SiO ₂)=(2MgO·2Al ₂ O ₃ ·5SiO ₂)	42	-14 422-14.808T	N ₄₂ =K ₄₂ N ₇ ² N ₄ ² N ₂ ⁵

据此将复杂分子的活度用简单离子与分子的活度来表示。任一组元相关的动态平衡反应、吉布斯自由能、质量作用浓度 N_i 见表3。对于复杂分子 i ($i=8\sim 42$), 其形成吉布斯自由能为式(11), 由此可解出平衡常数 $K_8\sim K_{42}$ 。

$$\Delta G_i^0 = -RT \ln K_i \quad (11)$$

式中, ΔG_i^0 为反应吉布斯自由能变, J/mol。

2) 质量守恒定律

根据质量守恒定律, 在封闭系统中反应前后, 炉渣组元 CaO、SiO₂、FeO、Al₂O₃、TiO₂、CaF₂ 和 MgO 的总摩尔数保持不变, 可得以下各式:

$$\begin{aligned} b_1 = & \sum n(1/2N_1 + 3K_{31}N_1^3N_2 + 3K_8N_1^3N_2^2 + 2K_9N_1^2N_2 + \\ & K_{10}N_1N_2 + 3K_{11}N_1^3N_4 + 12K_{12}N_1^{12}N_4^7 + K_{13}N_1N_4 + K_{14}N_1N_4^2 + \\ & K_{15}N_1N_4^6 + K_{16}N_1N_5 + 3K_{17}N_1^3N_5^2 + 4K_{18}N_1^4N_5^3 + 2 \\ & K_{25}N_1^2N_4N_2 + K_{26}N_1N_4N_2^2 + K_{27}N_1N_5N_2 + 3K_{28}N_1^3N_4^3N_6 + 11 \\ & K_{29}N_1^{11}N_4^7N_6 + 3K_{30}N_1^3N_2^2N_6 + K_{38}N_1N_7N_2 + K_{39}N_1N_7N_2^2 + 2 \\ & K_{40}N_1^2N_7N_2^2 + 3K_{41}N_1^3N_7N_2^2) \end{aligned} \quad (12)$$

$$\begin{aligned} b_2 = & \sum n(N_2 + K_{31}N_1^3N_2 + 2K_8N_1^3N_2^2 + K_9N_1^2N_2 + \\ & K_{10}N_1N_2 + K_{19}N_3^2N_2 + 2K_{23}N_2^2N_4^3 + K_{25}N_1^2N_4N_2 + 2 \\ & K_{26}N_1N_4N_2^2 + K_{27}N_1N_5N_2 + K_{30}N_1^3N_2^2N_6 + K_{32}N_7^2N_2 + K_{33}N_7N_2 + \\ & K_{38}N_1N_7N_2 + 2K_{39}N_1N_7N_2^2 + 2K_{40}N_1^2N_7N_2^2 + 2K_{41}N_1^3N_7N_2^2 + \\ & 5K_{42}N_7^2N_4^2N_2^5) \end{aligned} \quad (13)$$

$$\begin{aligned} b_3 = & \sum n(1/2N_3 + 2K_{19}N_3^2N_2 + K_{20}N_3N_4 + K_{21}N_3N_5 + 2 \\ & K_{22}N_3^2N_5) \end{aligned} \quad (14)$$

$$\begin{aligned} b_4 = & \sum n(N_4 + K_{11}N_1^3N_4 + 7K_{12}N_1^{12}N_4^7 + K_{13}N_1N_4 + 2 \\ & K_{14}N_1N_4^2 + 6K_{15}N_1^4N_4^6 + K_{20}N_3N_4 + 3K_{23}N_2^2N_4^3 + K_{24}N_4N_5 + \\ & K_{25}N_1^2N_4N_2 + K_{26}N_1N_4N_2^2 + 3K_{28}N_1^3N_4^3N_6 + 7K_{29}N_1^{11}N_4^7N_6 + \\ & K_{34}N_7N_4 + 2K_{42}N_7^2N_4^2N_2^5) \end{aligned} \quad (15)$$

$$\begin{aligned} b_5 = & \sum n(N_5 + K_{16}N_1N_5 + 2K_{17}N_1^3N_5^2 + 3K_{18}N_1^4N_5^3 + \\ & K_{21}N_3N_5 + K_{22}N_3^2N_5 + K_{24}N_4N_5 + K_{27}N_1N_5N_2 + K_{35}N_7N_5 + 2 \\ & K_{36}N_7N_5^2 + K_{37}N_7^2N_5) \end{aligned} \quad (16)$$

$$\begin{aligned} b_6 = & \sum n(1/3N_6 + K_{28}N_1^3N_4^3N_6 + K_{29}N_1^{11}N_4^7N_6 + K_{30}N_1^3N_2^2 \\ & N_6) \end{aligned} \quad (17)$$

$$\begin{aligned} b_7 = & \sum n(1/2N_7 + 2K_{32}N_7^2N_2 + K_{33}N_7N_2 + K_{34}N_7N_4 + \\ & K_{35}N_7N_5 + K_{36}N_7N_5^2 + 2K_{37}N_7^2N_5 + K_{38}N_1N_7N_2 + K_{39}N_1N_7N_2^2 + \\ & K_{40}N_1^2N_7N_2^2 + K_{41}N_1^3N_7N_2^2 + 2K_{42}N_7^2N_4^2N_2^5) \end{aligned} \quad (18)$$

联立式(12)~(18), 消除 $\sum n$ 。在平衡态下渣中各结构单元作用浓度 N_i 总和为 1:

$$\sum N_i = N_1 + N_2 + N_3 + \dots + N_{42} = N_1 + N_2 + N_3 + \dots + K_{42}N_7^2N_4^2N_2^5 = 1 \quad (19)$$

使用 Matlab R2016b 软件调用函数求解上述式(12)~(19)构成的非线性方程组, 输入值为各组元摩尔数 $b_1, b_2, b_3, b_4, b_5, b_6$ 和 b_7 , 即可解得各组元有效

质量作用浓度 $N_1\sim N_7$, 并可根据计算其他复杂分子化合物的有效质量作用浓度 $N_8\sim N_{42}$ 。

2 模型计算结果与讨论

2.1 炉渣组元活度的计算结果

采用上述模型以三元提纯渣 TFAC 的成分 70% $\pm 2\%$ $w[\text{CaF}_2] + 15\%$ $w[\text{CaO}] + 15\%$ $w[\text{Al}_2\text{O}_3]$ 为基础, 计算不同 TiO₂ 添加量时渣组元活度, 如图 2 所示。模型计算的活度尤其是 Al₂O₃、TiO₂ 等 $\lg a(\text{M}_x\text{O}_y)$ 及其比值与文献中的数值接近, 能够较好地反映有效作用浓度。渣中 TiO₂ 的添加显著增高 TiO₂ 活度, 并提高 CaF₂、Al₂O₃ 及 SiO₂ 活度; 相反, 降低 CaO 和 FeO 活度, 从表 3 看出, 这是因为 TiO₂ 能与 CaO、FeO 反应生成 $(x\text{CaO}\cdot y\text{TiO}_2)$ 和 $(x\text{FeO}\cdot \text{TiO}_2)$ 等合物, 进而减小二者活性。

2.2 生产条件下铝钛相关冶金反应发生的可能性

生产实践 R-26 合金的 ESR 冶炼使用三元提纯预熔渣, 渣中含有约 0.35% $w[\text{SiO}_2]$ 和 0.14% $w[\text{FeO}]$ 杂质, 此外添加 1%~4% 高纯钛白粉。电极母材的铝和钛初始含量取值 0.12% $w[\text{Al}]$ 、3.0% $w[\text{Ti}]$ 。

4 个铝钛相关渣金反应的吉布斯自由能变与温度的关系如图 3 所示。合金中 Ti 与 SiO₂、Al₂O₃ 和 FeO 反应 ΔG 均小于 0, 即钛烧损反应可自发进行; 且高温下三个反应吉布斯自由能依次减小, 可见少量 SiO₂、FeO 杂质即引发钛烧损。电渣重熔时进入熔体中的氧主要来源于渣中的不稳定氧化物、电极氧化层以及含氧气氛, 生产中应严控工业渣杂质量、清理母材表面。此外, 高温下 Ti 与 Al₂O₃ 反应发生的可能性高, 是引起“烧钛增铝”的关键反应。

2.3 炉渣成分对平衡 Al 含量的影响

冶炼中受动力学条件和渣金接触时间限制, 部分反应不能达到平衡态, 但 Al、Ti 平衡含量分析有助于指导炉渣成分改进方向。在 1773 K (1500 °C)~1973 K (1700 °C) 温度范围内, 通过模型计算平衡 $w[\text{Al}]$ 。所用炉渣中 $w[\text{Al}_2\text{O}_3]$ 为 10%~15% 左右, 远高于 0.35% $w[\text{SiO}_2]$, 对于低 SiO₂ ESR 渣, 合金熔体中的平衡 Al 含量使用 Al+TiO₂ 反应平衡近似计算。

由式(6)整理可得到式(26), 即反应平衡决定的铝含量。改变 TiO₂ 的添加量, 得到在不同温度下平衡 $w[\text{Al}]$ 与其关系, 其他渣组元的影响计算类似。反应达到平衡时, 熔体中 Al 含量为:

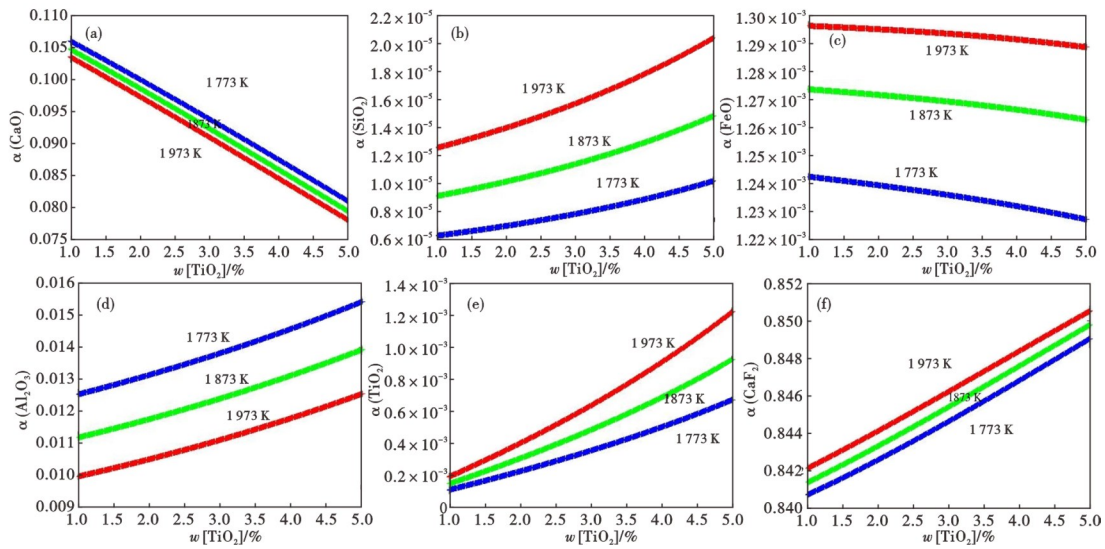


图 2 添加钛白粉 TiO₂ 对炉渣组元活度的影响: (a) CaO, (b) SiO₂, (c) FeO, (d) Al₂O₃, (e) TiO₂, (f) CaF₂

Fig. 2 The effect of adding titanium dioxide TiO₂ on the activity of component in slag: (a) CaO, (b) SiO₂, (c) FeO, (d) Al₂O₃, (e) TiO₂, (f) CaF₂

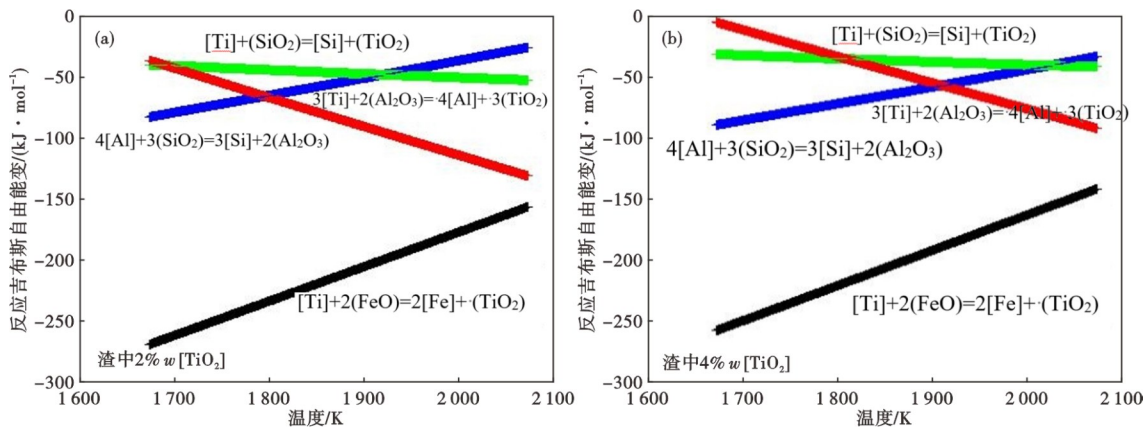


图 3 铝钛相关的渣-金反应的吉布斯自由能变与温度的关系: (a) 2% w[TiO₂], (b) 4% w[TiO₂]

Fig. 3 Relationship between Gibbs free energy change and temperature for slag-metal reactions related to aluminum and titanium: (a) 2% w[TiO₂], (b) 4% w[TiO₂]

$$\lg w_{Al} = \frac{1}{4} \left\{ -\lg \frac{a_{TiO_2}^3}{a_{Al_2O_3}^2} - 4\lg f_{Al} + 3\lg f_{Ti} + 3\lg w_{Ti} - \left(\frac{35\,300}{T} - 9.94 \right) \right\} \quad (26)$$

如图 4 所示,当渣中 $w[TiO_2]$ 在 1%~5% 范围内时,组元 $\lg(a(TiO_2)^3/a(Al_2O_3)^2)$ 活度比值随着 $w[TiO_2]$ 的增高而显著增大;同时, $w[Al_2O_3]$ 在 20%~10% 内时, $\lg(a(TiO_2)^3/a(Al_2O_3)^2)$ 活度比值随着 $w[Al_2O_3]$ 的降低而显著增大,说明此范围内 TiO₂ 和 Al₂O₃ 对 Ti+Al₂O₃ 反应的影响显著。

如图 5 所示,渣中 Al₂O₃、TiO₂ 和 MgO 对合金中平衡铝含量的影响,可见以下规律:1) $w[Al_2O_3]$ 为

15% 时,随着钛白粉的加入,平衡 Al 含量明显降低,以 1873 K 为例,将 $w[Al]$ 控制在 0.25% 以下需要 TiO₂ 添加量大于 4%,将 $w[Al]$ 控制在 0.2% 以下则需要 $w[TiO_2] > 5%$; 2) $w[TiO_2]$ 为 4% 时,随着 $w[Al_2O_3]$ 在 10%~20% 范围内增加,平衡 Al 含量有所增高;并且随着温度升高,增高更为迅速; 3) 基础渣系中不含 MgO, 额外添加 0~5% $w[MgO]$ 有助于降低平衡 Al 含量, MgO 可降低 TiO₂ 活度系数,抑制 TiO₂ 传递供氧作用; 4) $w[CaO]$ 在 20%~10% 范围内降低时,平衡 Al 含量显著降低,但作为核心组元的 CaO 在渣系选配时应保持合理的比例,适当降低并保持其含量与 Al₂O₃ 基本接近以获得稳定的物化性质(在 CaF₂-CaO-Al₂O₃ 三元相图中 CaO:Al₂O₃=1 线为常用渣系

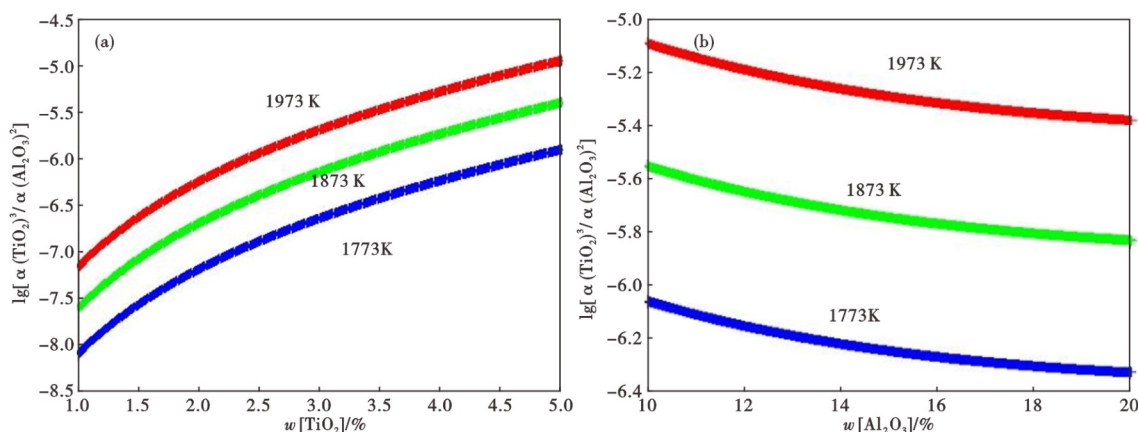


图 4 炉渣成分对 $\lg(a(\text{TiO}_2)^3/a(\text{Al}_2\text{O}_3)^2)$ 活度比值的影响: (a) $w[\text{TiO}_2]$, (b) $w[\text{Al}_2\text{O}_3]$
 Fig. 4 The effect of slag composition on the activity ratio of $\lg(a(\text{TiO}_2)^3/a(\text{Al}_2\text{O}_3)^2)$: (a) $w[\text{TiO}_2]$, (b) $w[\text{Al}_2\text{O}_3]$

成分区域); 5) 温度由 1 500 °C 提高至 1 700 °C 时 Al 含量均增高; 因此, 电渣重熔时核心区域的高温使增铝更容易发生。

渣中 CaO 和 MgO 同为典型碱性氧化物, 但对 Ti+Al₂O₃ 反应的影响规律相反, 这主要与其与酸性氧化物的结合能力有关: 如图 6 所示, 随着 CaO 含量增加, 由于 TiO₂ 活度的降低幅度比 Al₂O₃

大, $\lg[a(\text{TiO}_2)^3/a(\text{Al}_2\text{O}_3)^2]$ 活度比值降低; 相反, 随着 MgO 增多, Al₂O₃ 活度的降低幅度比 TiO₂ 大, $\lg[a(\text{TiO}_2)^3/a(\text{Al}_2\text{O}_3)^2]$ 活度比值增高, 有利于控制增铝问题。

综上, 平衡 Al 含量随炉渣中 Al₂O₃、CaO 含量的提高而增加, 随 TiO₂、MgO 的增多而下降, 对铝含量的影响程度顺序为 TiO₂ > CaO > Al₂O₃ > MgO。

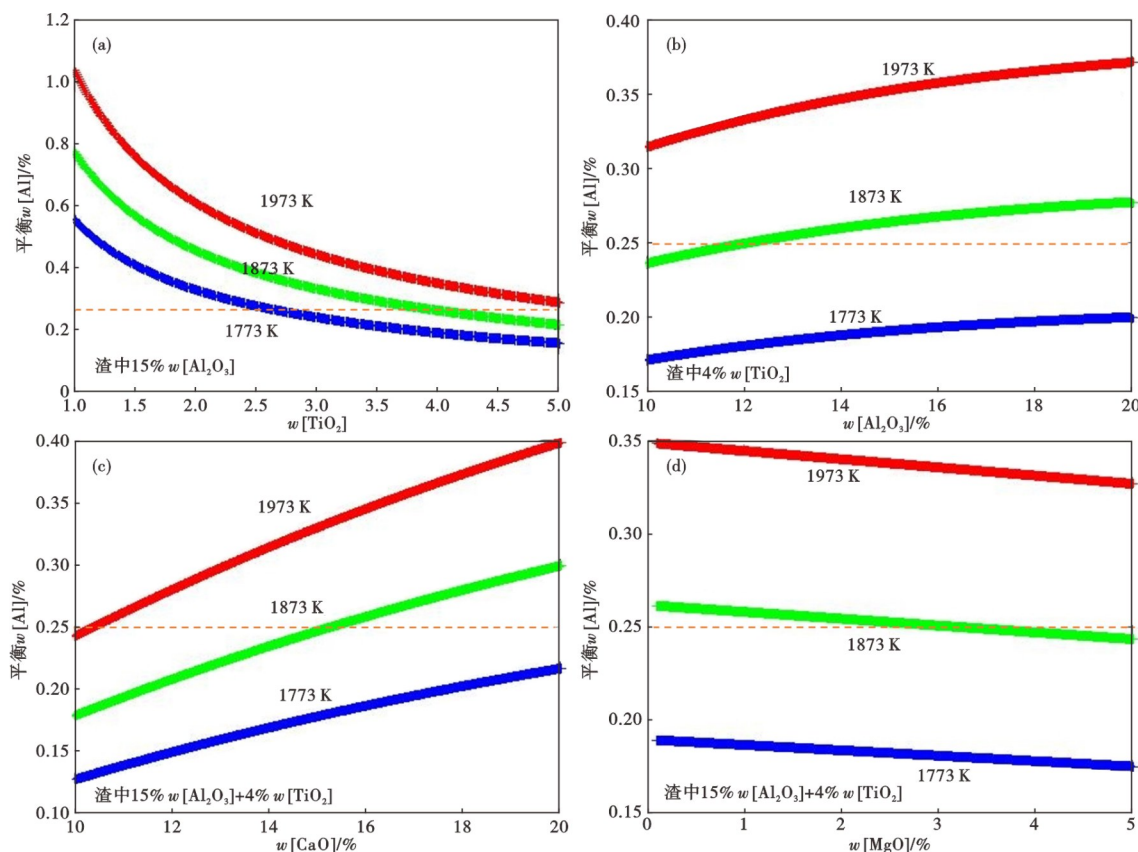


图 5 炉渣成分对合金中平衡铝含量的影响: (a) $w[\text{TiO}_2]$, (b) $w[\text{Al}_2\text{O}_3]$, (c) $w[\text{CaO}]$, (d) $w[\text{MgO}]$
 Fig. 5 The effect of slag composition on the equilibrium Al content in alloy: (a) $w[\text{TiO}_2]$, (b) $w[\text{Al}_2\text{O}_3]$, (c) $w[\text{CaO}]$, (d) $w[\text{MgO}]$

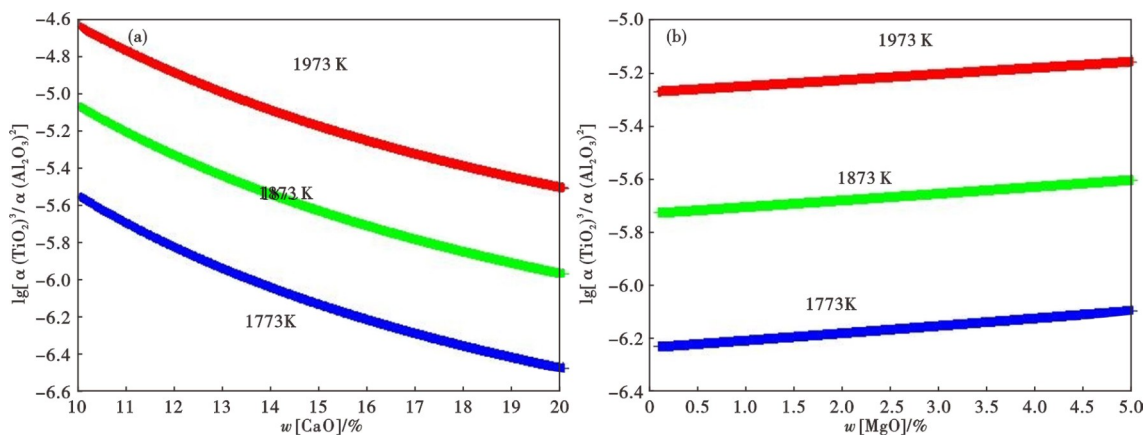


图 6 炉渣成分对 $\lg(a(\text{TiO}_2)^3/a(\text{Al}_2\text{O}_3)^2)$ 活度比值的影响: (a) $w[\text{CaO}]$, (b) $w[\text{MgO}]$
 Fig. 6 The effect of slag composition on the activity ratio of $\lg(a(\text{TiO}_2)^3/a(\text{Al}_2\text{O}_3)^2)$: (a) $w[\text{CaO}]$, (b) $w[\text{MgO}]$

2.4 炉渣工艺改进

在渣料中添加适量 TiO_2 和 MgO 是较容易实现的工艺改进方向^[6]。炉渣成分调整的可操作性顺序为 $\text{TiO}_2 > \text{MgO} > \text{CaO}$ 、 Al_2O_3 。由此,推荐渣系范围: $w[\text{TiO}_2]$ (4%)、 $w[\text{MgO}]$ (2%~4%)、 $w[\text{CaO}]$ (15%→10%)、 $w[\text{Al}_2\text{O}_3]$ (15%→10%)、 $w[\text{CaF}_2]$ (余量)。结合生产,在三元提纯渣 TFAC 基础上加部分高品质、低杂质萤石可使 CaO 、 Al_2O_3 含量同步降低,因此提出 R-26 合金 3 t ESR 的渣料配比方案为: TFAC 渣 55~65 kg、高品萤石 10~20 kg、 MgO 3 kg、钛白粉 3.5 kg。其中,方案 1 综合成分为: 11.4% $w[\text{CaO}]$ 、10.1% $w[\text{Al}_2\text{O}_3]$ 、4.3% $w[\text{TiO}_2]$ 、3.7% $w[\text{MgO}]$ 、70.5% $w[\text{CaF}_2]$; 方案 2 综合成分: 13.5% $w[\text{CaO}]$ 、11.9% $w[\text{Al}_2\text{O}_3]$ 、4.3% $w[\text{TiO}_2]$ 、3.7% $w[\text{MgO}]$ 、66.6% $w[\text{CaF}_2]$ 。理论计算结果如图 7 所示,在冶炼温度下,平衡 $w[\text{Al}]$ 均保持在 0.25% 以下。值得注意外加渣料存在的潜在问题,即萤石和镁砂品质不佳容易带入杂质,反而会引起 Ti 烧损加剧。

3 工艺试验分析

将理论计算结合实际生产电渣锭铝钛成分进行对比验证。R-26 的生产试验工序为: 精选合金原料→VIM 浇铸 3 t 圆电极→电渣重熔 3.0 t 锭型→钢锭检验。母材来源于 12 t VIM 炉模铸 3 t 电极棒,规

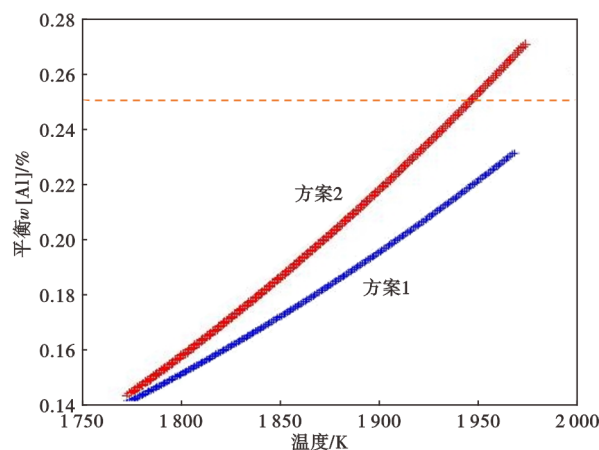


图 7 炉渣方案对应不同温度下的平衡铝含量
 Fig. 7 The equilibrium Al content at different temperatures corresponding to the slag schemes

格 $\phi 350$ mm; 在母材准备过程焊接辅助电极前,均采用剥皮机去除棒材表面氧化皮和微裂纹等,保证母材无锈、无夹渣、头尾尺寸以及弯曲度等指标合格。R-26 电极的典型成分 $w[\text{Al}] < 0.15\%$ 、 $w[\text{Ti}]$ 约为 3.0%, 见表 4。采用 Inteco 气氛保护电渣炉进行冶炼,水冷结晶器规格 $\phi 450$ mm。

电渣生产使用三元提纯渣 80 kg,加钛白粉 1~4 kg (试验中逐渐提高 $w[\text{TiO}_2]$ 由 1.2% 至 4.2%),二者化学成分见表 5。渣料和钛白粉进炉 700 °C 烘烤 6 h,烘烤完毕在 200 °C 保温使用。采用恒定熔速模

表 4 R-26 电极母材代表性成分(质量分数)
 Table 4 Representative composition of R-26 electrode base material

						%
C	Cr	Ni	Al	Ti	Co	Fe
0.04	18.32	36.56	0.096	3.058	19.715	余量
B	Mn	Si	Mo	P	S	
0.004	0.05	0.04	3.03	0.006	0.000 4	

式冶炼,设定熔速为220~240 kg/h,炉内充氩气保护。R-26合金电渣重熔典型的熔炼曲线如图8所示。冶炼结束后,由电渣锭高度(以起弧端为底部)方向上,在起弧端和补缩端分别钻取10~15 mm深度处的屑状样品,采用电感耦合等离子体原子发射光谱法进行成分分析。

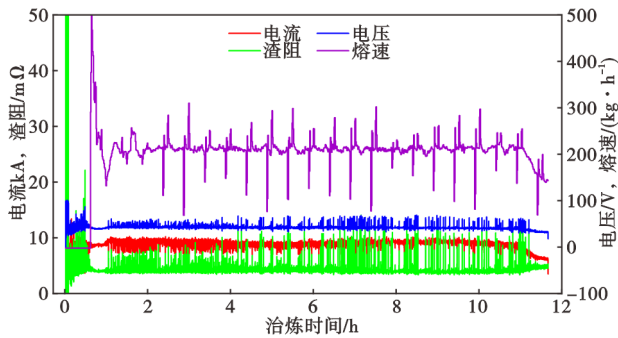


图8 R-26合金典型电渣熔炼曲线
Fig 8 Typical melting curve of R-26 alloy ESR

结果如图9所示,R-26电渣锭铝钛含量分布如下:1)起弧端铝含量增至0.25%~0.35%之间,高于目标铝上限,且随着电渣锭高度而降低,需切除不合格部分,造成成材率降低;2)起弧端钛含量相比于母材有明显降低,少量钢锭的钛降低至2.5%以下;钛随着锭高有所增高,少量钢锭的钛高于3.0%。由此可见,头、尾Al和Ti变化关系明确,本质是烧钛、

增铝,且增铝问题突出。

试验结果中钢锭铝含量与钛含量、炉渣TiO₂含量的相关性如图10所示。炉渣w[TiO₂]由1.2%增加至3%、3.6%、4.2%时,电渣锭起弧端Al含量平均值呈现出依次降低的趋势,与理论分析一致;当渣中w[TiO₂]高于3.6%时w[Al]平均在0.25%以下,达到品种标准。此外,[Ti]+(Al₂O₃)之间的化学反应控制铝钛含量呈现负相关,锭中铝钛分布与相关性基本符合预期。然而,试验数据也暴露问题,在同炉渣条件下,铝钛含量波动范围大、数据点分布离散,表明合金成分控制受冶炼过程稳定性的影响同样显著,在优化渣料同时需保障冶炼条件一致性,减少偶然性带来的生产异常与不合格品。

4 结论

1)熔渣和反应热力学模型很好地计算了渣组元活度与铝钛成分间的关系,渣中不稳定氧化物0.35% w[SiO₂]、0.14% w[FeO]引起钛烧损发生。Ti与Al₂O₃反应可自发进行,是“烧钛增铝”的关键反应,尤其是高温下增铝更严重。

2)平衡热力学理论表明,在渣中添加钛白粉TiO₂时金属液中的平衡Al含量显著降低,在1873 K下,为将w[Al]控制在0.25%以下,需渣中w[TiO₂] > 4%,此外平衡w[Al]随CaO和Al₂O₃含量的增高而增高,随MgO添加而降低。

表5 提纯预熔渣及钛白粉冶炼渣料成分(质量分数)

Table 5 Composition of purified premelted slag and titanium dioxide

渣料成分	CaF ₂	CaO	Al ₂ O ₃	TiO ₂	SiO ₂	FeO	MnO	MgO	H ₂ O	%
TFAC提纯预熔渣	64.25	16.82	14.59	0.01	0.35	0.14	0.01	0.19	-	
钛白粉	-	-	-	98.89	0.14	-	-	-	-	

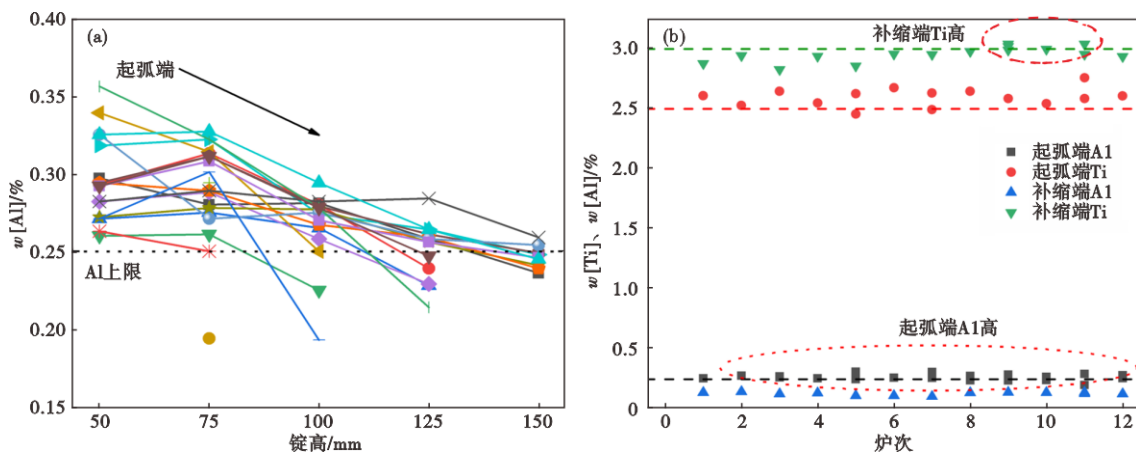


图9 R-26合金电渣锭不合格炉次Al、Ti含量分布:(a)锭高,(b)不同炉次

Fig 9 Distribution of Al and Ti content in unqualified R-26 alloy ESR ingots:(a) ingot height,(b) different heats

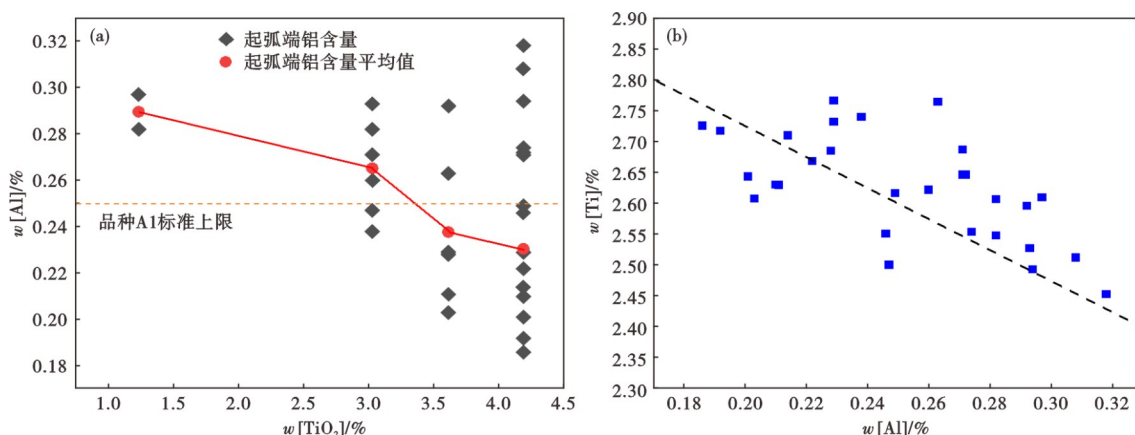


图 10 电渣锭铝、钛含量与炉渣成分间的关系:(a)TiO₂对w[Al]的影响,(a)铝、钛含量关系

Fig 10 The relationship between $w[\text{Al}]$, $w[\text{Ti}]$ of ESR ingots and slag composition: (a) effect of TiO_2 on $w[\text{Al}]$, (b) relationship between Al and Ti content

3)结合生产实际,优化炉渣成分的可操作性顺序为 $\text{TiO}_2 > \text{MgO} > \text{CaO}、\text{Al}_2\text{O}_3$ 。由此在三元提纯渣TFAC基础上推荐渣系范围“4% $w[\text{TiO}_2]$ 、2%~

4% $w[\text{MgO}]$ 、 $w[\text{CaO}]$ 和 $w[\text{Al}_2\text{O}_3]$ 各10%~15%、 CaF_2 余量”;工艺试验验证理论研究可用于指导电渣工艺中控制增铝与烧钛。

参考文献

- [1] 李二行, 张景海, 贾东峰, 等. 高纯度、低偏析GH4169合金研究进展[J]. 航天制造技术, 2023(6): 53-58.
- [2] 谷雨, 赵朋, 袁艺, 等. 冶炼工艺对FGH96合金洁净度的影响[J]. 中国冶金, 2023, 33(3): 62-67.
- [3] Chen C Y, Wang G W, Hu Y M. Composition variation in Incoloy 800H alloy ingot during ESR process [J]. China Steel Technical Report, 2013, 26: 7-12.
- [4] 韩旭, 姚志浩, 杨玉军, 等. 镍基高温合金关键冶炼工艺及其质量控制策略[J]. 特殊钢, 2025, 46(6): 1-18.
- [5] Chen Z Y, Yang S F, Qu J L, et al. Effects of different melting technologies on the purity of superalloy GH4738 [J]. Materials, 2018, 11(10): 1838.
- [6] 栗硕. R-26合金电渣重熔Ti含量控制研究[J]. 钢铁研究学报, 2011, 23(S2): 282-285.
- [7] Li L S, Wang M Q, Zhu Q T, et al. Control of aluminum and titanium contents in the electroslag remelting of ATI 718Plus™ alloy [J]. Materials, 2024, 17(6): 1254.
- [8] 高小勇, 张立峰. 三七渣电渣重熔对M50高温轴承钢中夹杂物的影响[J]. 特殊钢, 2024, 45(4): 89-93.
- [9] Ju J T, Zhu Z H, Yang K S, et al. Control of Al and Ti contents during electroslag remelting of high-temperature Ni-based alloys [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2021, 50(10): 3550-3561.
- [10] 刘福斌, 张海宝, 高俊哲, 等. 电渣重熔Inconel 625合金铝钛氧化的热力学分析[J]. 东北大学学报(自然科学版), 2022, 43(5): 652-659.
- [11] 沈中敏, 郭靖, 段生朝, 等. GH4706大尺寸电渣锭铝钛烧损控制的热力学模型[J]. 钢铁研究学报, 2021, 33(9): 901-910.
- [12] Samuelsson E, Mitchell A. The thermochemistry of magnesium in nickel-base alloys: Part II. activity of magnesium [J]. Metallurgical Transactions B, 1992, 23(6): 805-814.
- [13] Dashevskii V, Aleksandrov A, Kanevskii A, et al. Deoxidation equilibria of manganese, silicon, and aluminum in iron-nickel-chromium melts [J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2016, 47(3): 1839-1850.
- [14] Pateisky G, Biele H, Fleischer H J. The reactions of titanium and silicon with Al_2O_3 -CaO- CaF_2 slags in the ESR process [J]. Journal of Vacuum Science and Technology, 1972, 9(6): 1318-1321.
- [15] Jerzak W, Kalicka Z. Evolution of equilibrium composition of MnO-SiO_2 and Al_2O_3 - MnO-SiO_2 inclusions in liquid Fe and Fe-36%Ni alloy during cooling [J]. Archives of Metallurgy and Materials, 2012, 57(2): 449-455.
- [16] Liu F B, Gao J Z, Cao H B, et al. Effect of slag composition on elements oxidation behavior of GH984G superalloy for electroslag remelting withdrawal process [J]. Journal of Iron and Steel Research International, 2022, 29(5): 761-771.
- [17] Yang X M, Shi C B, Zhang M, et al. A thermodynamic model for prediction of iron oxide activity in some FeO-containing slag systems [J]. Steel Research International, 2012, 83(3): 244-258.