

## 电渣重熔过程中渣成分变化的研究

陈艳梅 赵俊学 樊君 崔雅茹 李小明 路晓涛

(西安建筑科技大学冶金工程学院,西安 710055)

**摘要** 采用热重-差热分析法对 AH6(70% CaF<sub>2</sub>)、M-1(42% CaF<sub>2</sub>)、L-3(15% CaF<sub>2</sub>)和 F-2(无 CaF<sub>2</sub>)4种重熔渣进行热重-差热分析,利用 X-射线衍射(XRD)技术对高温熔炼渣结构进行检测。结果表明,CaF<sub>2</sub>与渣中其他氧化物发生反应生成的氟化物气体导致渣系失重,并造成初始渣成分和终点渣池的渣成分存在明显差异;随初始渣 CaF<sub>2</sub>含量的增加,氟化物失重率增大,1 500 ℃时 AH-6、M-1、L-3 和 F-2 渣的失重率分别为 11.92%、7.84%、4.87% 和 0.38%。XRD 检测高温熔炼渣发现渣池中出现结构复杂、熔点较高的 2CaO·SiO<sub>2</sub>(2 130 ℃)、3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>(1 750 ℃)、CaO·6Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(1 860 ℃)和 11CaO·7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·CaF<sub>2</sub>(1 577 ℃)等物质,导致渣皮形成过程中发生成分偏析,使电渣重熔全过程中渣池的化学组成和渣壳相组成无法始终保持恒定。

**关键词** 电渣重熔渣 成分变化 热重-差热分析

## A Study on Variations of Slag Ingredient during Electroslag Remelting Process

Chen Yanmei, Zhao Junxue, Fan Jun, Cui Yaru, Li Xiaoming and Lu Xiaotao

(School of Metallurgical Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055)

**Abstract** The thermogravimetry (TG)-differential scanning calorimetry (DSC) analyses on 4 kinds of electroslag for remelting- AH-6 (70% CaF<sub>2</sub>), M-1 (42% CaF<sub>2</sub>), L-3 (15% CaF<sub>2</sub>) and F-2 (free CaF<sub>2</sub>) have been carried out by using TG and DSC, the structure of melting slag at elevated temperature is measured by using X-ray diffraction (XRD) method. Results show that the gas-phase fluoride is forming by reaction between CaF<sub>2</sub> and other oxides in slag led to weight loss of slag and there is obvious difference between initial ingredient of slag and end ingredient of slag in slag pool; with increasing CaF<sub>2</sub> content in initial slag, the weight loss rate of fluoride increases, and at 1 500 ℃ the weight loss rate of slag AH-6, M-1, L-3 and F-2 is respectively 11.92%, 7.84%, 4.87% and 0.38%. It is found to measure high temperature melting slag by XRD that the complex structure and higher melting point materials such as 2CaO·SiO<sub>2</sub>(2 130 ℃), 3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>(1 750 ℃), CaO·6Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(1 860 ℃) and 11CaO·7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·CaF<sub>2</sub>(1 577 ℃) occur in slag pool led to the ingredient segregation in formation of slag skin and the ingredient of slag pool and slag skin being no-constant in whole ESR process.

**Material Index** Electroslag Remelting, Variations of Ingredient, TG-DSC Analyses

冶金工作者在电渣冶金炉渣的原始组成优化、渣系物理化学性质和冶金性能方面做了大量的工作<sup>[1-5]</sup>,但对电渣重熔过程中渣成分变化的规律和机理研究却极少涉及<sup>[6]</sup>,本文针对钢厂在生产合金钢过程中应用到的不同渣系进行了热重-差热分析和 X-射线衍射(XRD)检测。

### 1 实验方案

根据钢厂在生产合金钢过程中应用到的不同渣系分别制备高氟渣(AH-6)、中氟渣(M-1)、低氟渣(L-3)和无氟渣(F-2)试样(均为分析纯)各1个,按照表1的渣系配料比称取100 g,置于玛瑙球磨机钵内,以100 r/min研磨10 min,使渣样充分混合均匀,再以300 r/min研磨20 min,将试样至于120 ℃常压干燥箱中干燥5 h,接着将试样放入(STA)

表1 试验电渣系成分/%

Table 1 Ingredient of test electroslag series / %

渣号	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaF <sub>2</sub>
F-2	50	43	7	
L-3	37	40	8	15
M-1	30	20	8	42
AH-6		30		70

449cJup5ter 同步热分析仪专用的刚玉坩埚中,以 10 ℃/min 升至 1 500 ℃,然后以相同的速率降温,同步热分析仪自动记录试样质量(TG 曲线)与试样在反应过程中的热量(DSC 曲线)随时间/温度的变化关系,整个实验过程都采用高纯氮气作为保护气体和吹扫气,流量分别为 20 mL/min 和 50 mL/min;剩余的渣样在电阻炉中加热至 1 600 ℃并恒温 30 min,空

冷制样做 X 射线衍射分析, 衍射靶为铜靶, 扫描速度为  $2^\circ/\text{min}$ 。

## 2 实验结果与分析

### 2.1 渣样热重-差热分析

对生产厂家在生产过程中应用到的渣系进行了热重-差热分析, 不同炉渣成分的重量 (TG 曲线) 以及试样在反应过程中的热量 (DSC 曲线) 随温度的

变化关系, 如图 1 所示。

由图 1 可见, 不同炉渣成分试样质量和热量变化趋势基本一致: 中低温区 ( $380 \sim 450^\circ\text{C}$ ) 急剧的失重和放热, 然后变化趋势逐渐减缓, 高温区 ( $1350^\circ\text{C}$  以上的最初  $5 \sim 10 \text{ min}$ ) 迅速失重, 及 DSC 曲线出现与失重量大小对应的放热峰, 其失重率见表 2。

结合图 1 中 TG 曲线和表 1 可知, 中氟渣、低氟

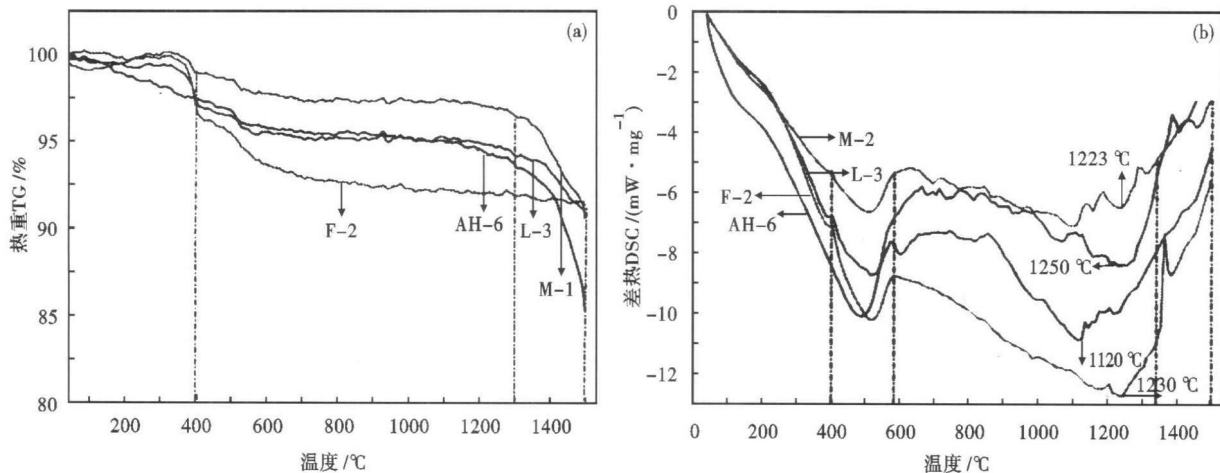


图 1 4 种重熔渣热重(a)与差热(b)曲线

Fig. 1 TG (a) and DSC (b) curves of 4 kinds of electroslag for remelting

表 2 初始渣的熔点和失重率

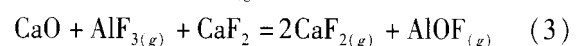
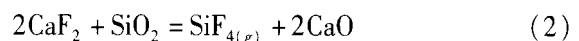
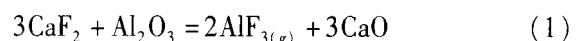
Table 2 Melting point and weight loss rate of initial slag

渣号	400 °C 失重率/%	1 500 °C 失重率/%	质量变化速率最大温度/°C	熔点/°C
F-2	5.87	0.38	400	1 230
L-3	3.82	4.87	1 500	1 120
M-1	2.17	7.94	1 500	1 223
AH-6	1.97	11.92	1 500	1 250

注: 熔点指开始出现液相的温度。

渣和无氟渣在  $400^\circ\text{C}$  左右 TG 曲线越来越低, 这表明随着表 1 中不同炉渣成分间 CaO 含量的增加, 渣样质量变化增大, 故推断此处是  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  吸热发生分解<sup>[7,8]</sup>:  $\text{Ca}(\text{OH})_2 \xrightarrow{490^\circ\text{C}} \text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \uparrow$ , 放出水蒸气所导致的渣样质量发生变化。而图 1(b) 中 DSC 曲线在  $500^\circ\text{C}$  左右的放热峰是  $\text{Al}_2\text{O}_3$  相变造成的<sup>[9]</sup>。高氟渣 (AH-6)、中氟渣 (M-1) 和低氟渣 (L-3) 在  $1300 \sim 1500^\circ\text{C}$  时质量变化最大, 而无氟渣 (F-2) 质量基本保持不变。这主要是因为渣池中熔融的  $\text{CaF}_2$  与氧化物发生反应生成挥发性氟化物导致熔渣失重, 尤其是酸性氧化物  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  等和  $\text{CaF}_2$  共存时, 相互之间发生如下反应<sup>[2,10]</sup> 形成蒸汽压很高的  $\text{SiF}_4$ 、 $\text{AlF}_3$ , 使  $\text{SiF}_4$  成为主要的气相组分, 气相中其它氟化物的浓度按下列顺序氟化物:  $\text{AlF}_3 >$

$\text{CaF}_2 > \text{AlOF}$  递减<sup>[10]</sup>。



70%  $\text{CaF}_2 + 30\% \text{Al}_2\text{O}_3$  熔体上方的气相中有  $\text{AlF}_{3(g)}$ 、 $\text{CaF}_{2(g)}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_{3(g)}$ 、 $\text{AlOF}_{(g)}$ 、 $\text{Ca}_{(g)}$  和  $\text{Al}_{(g)}$  的存在, 并且  $\text{AlF}_3$  的升华占优势<sup>[2]</sup>, 利用表 2 中 AH-6 的失重率和方程 (1) 和 (3) 估算 AH-6 的终渣成分。而对于  $\text{CaO}-\text{CaF}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$  体系, Allibert 和 Chatillon 从质谱研究中发现有  $\text{AlF}_{3(g)}$ 、 $\text{AlOF}_{(g)}$ 、 $\text{CaF}_{2(g)}$  存在, 而实际生产过程中脱氧产物和精炼渣原料中都会不可避免的带入部分  $\text{SiO}_2$ , 因而实际渣系为  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaF}_2-\text{SiO}_2$  四元渣系, 因此方程 (1)、(2) 和 (3) 均造成 M-1 和 L-3 在电渣重熔过程失重, 但如果渣池中存在自由的  $\text{SiO}_2$  组元, 在温度<sup>[9]</sup> 超过  $1000^\circ\text{C}$  时,  $\text{SiF}_{4(g)}$  比  $\text{AlF}_{3(g)}$  挥发的更激烈, 由 L-3 的 XRD 终渣成分分析可知 (图 2), 渣池中存在自由的  $\text{SiO}_2$  组元, 故用方程 (2) 和表 2 中 L-3 的失重率估算 L-3 渣池组分 (表 3)。

表 3 计算的实验结果与现场调研电渣头成分 (表 4) 和文献 [2] 中的数据基本吻合, 但由于本实

表 3 实验终渣(池)成分/%

Table 3 Ingredient of test end remelting slag /%

渣号	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaF <sub>2</sub>
F-2	50.00	43.00	7.00	
L-3	42.24	40.00	5.20	7.70
M-1	34.42	18.01	6.83	32.85
AH-6	4.42	25.97		57.61

表 4 电渣冶金过程炉渣成分变化

Table 4 Chang of ingredient of electroslag during ESR process

渣别	化学组成/%					生产钢种	
	CaF <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	SiO <sub>2</sub>	MgO		
AH-6	原始组成	70.00	30.00			GH136	
	电渣头组成 1	61.03	19.64	8.96	5.91		1.27
	电渣头组成 2	60.21	21.35	7.82	7.10		1.66
三元渣	原始组成	42.00	28.00	30.00		SHSS-1	
	电渣头组成	35.23	17.58	35.66	6.43		2.82

验条件的局限,无法达到实际渣池的温度 1 800 ~ 2 000 °C 和没有考虑 ESR 渣的反应性能(脱硫、脱氧),所以不可避免存在一定的偏差。

### 2.2 终渣成分检测与分析

由图 2 可知,高温熔炼渣中出现结构复杂的硅酸盐 2CaO · SiO<sub>2</sub> (2 130 °C)、3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 2SiO<sub>2</sub> (1 750 °C) 和 2CaO · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · SiO<sub>2</sub> (1 596 °C) 以及 CaO · 6Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1 860 °C)、11CaO · 7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · CaF<sub>2</sub> (1 577 °C)、

12CaO · 7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1 455 °C) 等高熔点的物质<sup>[11]</sup>。实际 ESR 过程,电极的高温部分表面发生氧化,氧化皮进入渣中,在 CaF<sub>2</sub> 含量大的渣中,即使含有少量氧化铁,其活度也很大,所以渣的氧化能力很强,渣池中聚集 2CaO · SiO<sub>2</sub> (2 130 °C)、CaO · 6Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1 860 °C) 和 CaO · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1 602 °C) 等矿物,造成

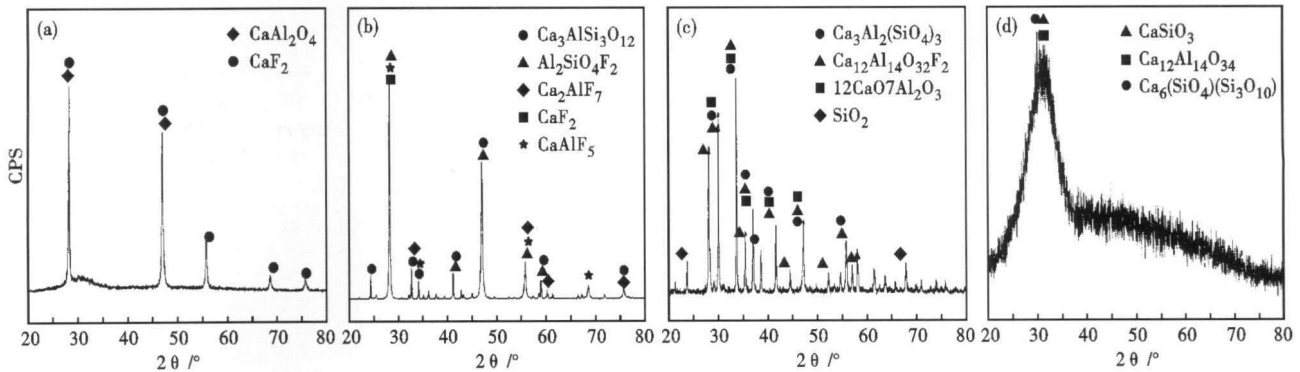


图 2 4 种重熔终渣 X-射线衍射图谱:(a)AH-6;(b)M-1;(c)L-3;(d)F-2

Fig. 2 X-ray diffraction patterns for 4 kinds of electroslag at end of remelting: (a)AH-6;(b)M-1;(c)L-3;(d)F-2

ESR 渣皮形成过程中组元发生偏析,导致重熔全过程渣壳相组成无法始终保持恒定。

### 3 结论

(1)随着初始渣系中 CaF<sub>2</sub> 含量增加,氟化物失重率增大,造成渣池成分变化,1 500 °C 时 AH-6 高

氟渣(30% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 70% CaF<sub>2</sub>)、M-1 中氟渣、L-3 低氟渣的失重率分别为 11.92%、7.84%、4.87%。

(2)高温熔炼渣中出现结构复杂 2CaO · SiO<sub>2</sub>、CaO · 6Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 CaO · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等熔点较高的物质,造成电渣熔池炉渣化学组成的变化。

### 参考文献

- 1 兰杰,丁文江,姜周华,等. CaF<sub>2</sub>-CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 精炼渣系起泡性能与炉渣物理性质的关系. 特殊钢,1999,20(1):15
- 2 梁连科,杨怀,译. 电渣重熔用渣的物理化学及其应用译文集. 沈阳:东北工学院出版社,1990
- 3 刘承军,姜茂发. CaO-SiO<sub>2</sub>-NaO-CaF<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO 渣系的粘度和结晶温度. 东北大学学报(自然科学版),2002,23(7):656
- 4 吕俊杰,储少军,刘海洪. 电渣重熔铸铁渣系的试验研究. 铸造,2004,53(3):217
- 5 豆志河,张庭安,姚建明,等. TiO<sub>2</sub> 对 CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaF<sub>2</sub> 渣系黏度的影响. 材料导报,2008,22(5):152
- 6 尧军平,耿茂鹏,马新生,等. 电渣熔铸渣皮分层现象研究. 铸造技术,2004,25(2):113
- 7 沈兴. 差热、热重分析与非等温固相反应动力学. 北京:冶金工业出版社,1995
- 8 周少奇. 固体废物污染控制原理与技术. 北京:清华大学出版社,2009
- 9 古堂生,林光明. 非晶态和晶态纳米氧化铝粉的相变与红外光谱. 无机材料学报,1997,12(6):840
- 10 茅洪祥,胡汉涛,马国军,等. 连铸保护渣对环境的氟污染及其对策. 炼钢,1999,15(3):41
- 11 潘宝居. 钢铁工艺岩相. 北京:冶金工业出版社,1977

陈艳梅(1985-),女,硕士研究生,主要研究方向为钢铁冶金工艺优化和资源综合利用。

收稿日期:2010-05-26