

CaF₂-Al₂O₃-CaO 渣系电渣重熔过程形成的渣皮结构及成分

李永波¹ 赵俊学¹ 唐雯聘¹ 党艳梅¹ 仇圣桃² 崔雅茹¹

(1 西安建筑科技大学冶金工程学院, 西安 710055; 2 钢铁研究总院国家连铸中心, 北京 100081)

摘要 分析了 9.5 t 热作模钢 H13 重熔锭在 380 kg 60CaF₂-30Al₂O₃-10CaO 三元渣的重熔过程中渣头和渣皮的结构和成分。结果表明, 电渣锭生产过程的渣皮呈现明显的分层结构, 自外侧向内, 依次为急冷层、氧化铝析出层和内部返熔层; 渣头中 CaF₂ 含量普遍低于初渣值, 而渣皮中 CaF₂ 含量高于初渣值; 铝氧化物在渣头外缘比重最高; 重熔后渣的氧含量明显高于初渣。

关键词 CaF₂-Al₂O₃-CaO 渣系 电渣重熔(ESR) 渣皮 结构

Composition and Structure of Slag Shell during Electroslag Remelting Process with CaF₂-Al₂O₃-CaO Slag Series

Li Yongbo¹, Zhao Junxue¹, Tang Wendan¹, Dang Yanmei¹, Qiu Shengtao² and Cui Yaru¹

(1 School of Metallurgical Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055;
2 National Continuous Casting Center, Central Iron and Steel Research Institute, Beijing 100081)

Abstract The structure and composition of slag shell and final slag during remelting process of 9.5 t remelting ingot of hot working die steel H13 with 380 kg 60CaF₂-30Al₂O₃-10CaO ternary slag system have been analyzed. Results show that during electroslag remelting process the slag shell presents obvious laminating-structure, from out-side to inner-side in proper order being rapid cooling layer, aluminium oxide precipitating layer and inner remelting layer; the CaF₂ content in final slag is generally lower than that in initial slag and the CaF₂ content in lag shell is higher than that in initial slag; the aluminium oxide content in outside of final slag is highest; and the oxygen content in remelted slag is obviously higher than that in original slag.

Material Index CaF₂-Al₂O₃-CaO Slag Series, Electroslag Remelting(ESR), Slag Shell, Structure

电渣重熔过程中炉渣成分变化直接影响渣的冶金性能, 进而影响冶炼工艺指标和铸锭质量^[1-2]。电渣重熔过程炉渣的组成变化受到 4 个方面因素的影响: (1) 炉渣中氟化物的挥发; (2) 渣料和金属液间的化学反应; (3) 炉渣对金属中夹杂物的吸附和溶解; (4) 渣皮的形成过程中存在选分结晶^[1,3-5]。本文分析了重熔过程 H13 钢用的三元 CaF₂-Al₂O₃-CaO 渣皮成分及物相的变化规律, 讨论了电渣重熔过程中渣皮的形成对渣池成分的影响。

1 电渣重熔 CaF₂-Al₂O₃-CaO 渣成分分析

冶炼 H13 钢用 60CaF₂-30Al₂O₃-10CaO 三元渣系在电渣重熔初渣和终渣成分(表 1)可见 CaF₂ 含量降低, 而 CaO 和 SiO₂ 升高, Al₂O₃ 没有变化。

该渣初始成分点处于图 1 中 A 点标记处, B 点为三元渣系的共晶点位置。分析得出, 渣池成分变化路线由 A 成分点向 B 成分点变化。凝固结晶过程中在 1 300 ~ 1 350 ℃, 因包晶反应优先生成 CaO ·

表 1 三元 CaF₂-Al₂O₃-CaO 渣系电渣重熔前后的成分 / %
Table 1 Composition of CaF₂-Al₂O₃-CaO ternary slag system before and after electroslag remelting / %

类别	CaF ₂	Al ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	MgO
初渣	58.3	29.2	9.98	2.5	-
终渣	44.3	29.2	14.1	10.8	1.7
变化	降低	无变化	升高	显著升高	-

6Al₂O₃ 或其与 CaO · 2Al₂O₃ 共晶, 随着温度的继续降低, 出现 CaO · 2Al₂O₃ 和 CaF₂ 共晶等结晶物, 体系最终以 CaO · 2Al₂O₃ 和 CaF₂ 成分点连线为边界, CaO · 2Al₂O₃ 和 CaF₂ 共晶而完全凝固。高铝复杂氧化物的选分结晶会降低整个渣池中 Al₂O₃ 的含量, 使渣池中 CaO 含量增加, CaF₂ 含量有所降低, 炉渣最终凝固的液相成分点会越过 CaO · 2Al₂O₃ 和 CaF₂ 成分点连线, 向 B 成分点变化。

2 渣池及渣皮成分变化及影响

2.1 渣头检测与分析

通讯作者: 赵俊学, 教授, 西安建筑科技大学冶金工程学院, 西安 710055

E-mail: zhaojunxue1962@126.com

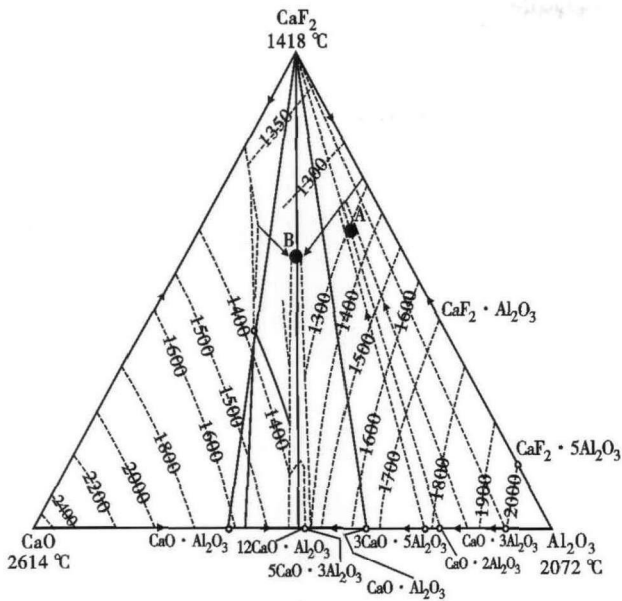


图1 CaF₂-Al₂O₃-CaO 三元渣系相图:A- 初始渣;B- 三元渣系共晶点

Fig.1 Phase diagram of CaF₂-Al₂O₃-CaO ternary slag series: A- initial slag; B- eutectic point of ternary slag

渣头为冶炼 H13 钢种渣池凝固而成。渣量为 380 kg,重熔锭重 9.5 t,渣头半径 0.47 m,高 0.19 m,图 2 为渣头沿中心线纵切的半截面图,左侧为中心。

由图 3 可以看出,渣头分层明显,最外层靠近结晶器的区域有均质体玻璃状固态渣,玻璃态外层内侧是具有明显物相差异的区域,分布有铝酸盐、氟化钙和紫红色铝的氧化物。渣头上层釉状结晶约 1 cm。上表面釉状固体下物质具有密集缩孔,渣头内部偶现较明显的铝氧化物结晶体,而在渣池的底部,聚集有较多的呈现紫色片状的氧化铝结晶。渣头内部紧靠结晶器的是玻璃态物质层,紧邻玻璃态物质层的是高铝化合物层。

分析发现渣头内部自上而下,CaO·6Al₂O₃ 和钙铝黄长石逐渐增多;氟化钙由渣头外侧向内变化较为平稳,普遍低于原渣值;渣头外侧有较为明显的

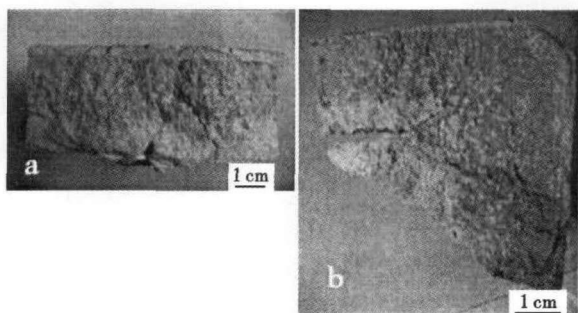


图2 电渣重熔后渣头中部渣块(a)和外部渣块(b)
Fig.2 Slag block sampling after ESR at center (a) and outside (b) of final slag

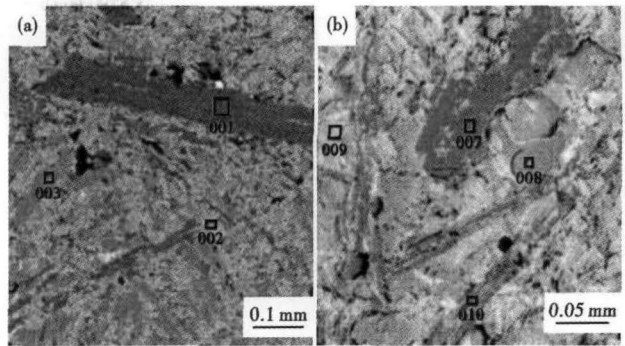


图3 三元渣头中部结构形貌:(a) Al₂O₃, Ca₂Al₂SiO₇; (b) CaF₂, CaO·6Al₂O₃, Ca₂Al₂SiO₇

Fig.3 Morphology of structure of slag at center of ternary final slag: (a) Al₂O₃, Ca₂Al₂SiO₇; (b) CaF₂, CaO·6Al₂O₃, Ca₂Al₂SiO₇

铝氧化物结晶聚集,铝氧化物在渣头外缘比重最高;冶炼渣的氧含量明显高于初渣。

渣池内部 CaF₂ (图 3 中 9 号区域) 与 Al₂O₃ 固溶体是凝固渣池的主要组成基体。渣中除了板条状 Al₂O₃ 晶体(图 3 中 1 号区域),还有 CaO·6Al₂O₃ (图 3 中 7 号区域)和钙黄长石 2CaO·Al₂O₃·SiO₂ (图 3 中 3、8、10 号区域)存在。

2.2 渣皮检测与分析

重熔锭高 1.85 m,上部渣皮取样离铸锭上表面 0.12 m,中部取样在铸锭 1.1 m 附近,下部取样离底面 0.05 m。

由图 4 可以看出,铸锭外侧包裹的渣皮下部较厚,中上部较薄,上部部位的渣皮也较厚。沿着厚度方向,渣皮具有较明显的分层,其中上部和下部渣皮为三层结构,最外侧有急冷层特征;渣皮中间层结晶方向一致,板条状晶体发育完善且规律。渣样扫描分析表明,有些渣皮该区域的 Al₂O₃ 可达 55%~58%,远高于整体炉渣中的氧化铝平均含量;第三层也有部分板条状晶体,排列不规律,基体以白色晶

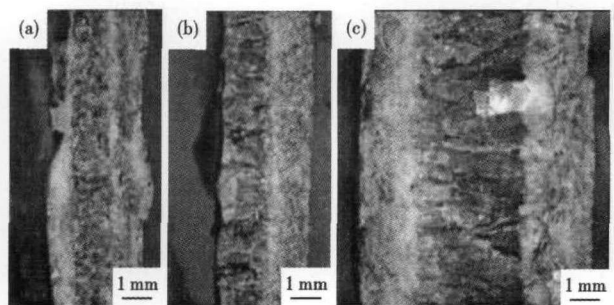


图4 电渣重熔锭上部(a)、中部(b)、下部(c)渣皮宏观结构,渣皮右侧为激冷层

Fig.4 Morphology of macro structure of slag shell at upper (a), medium (b) and bottom (c) of ESR ingot, slag shell light side- rapid cooling layer

体为主。中部渣皮没有明显的第三层出现,可能和冶炼环境相对稳定,电流电压高、冷却水强度大,重熔速率快,渣皮选分结晶发展不充分有关。

据相关研究报道^[1,4],激冷层厚度为总厚度的 20%~40%,该部分渣在后续冶炼中不发生反熔,可以反映此处激冷层形成时渣池成分。返熔的渣皮厚度为一次渣皮厚度的 30%~50%^[5]。

为此,可将渣皮的三层结构由外侧向内,分别称

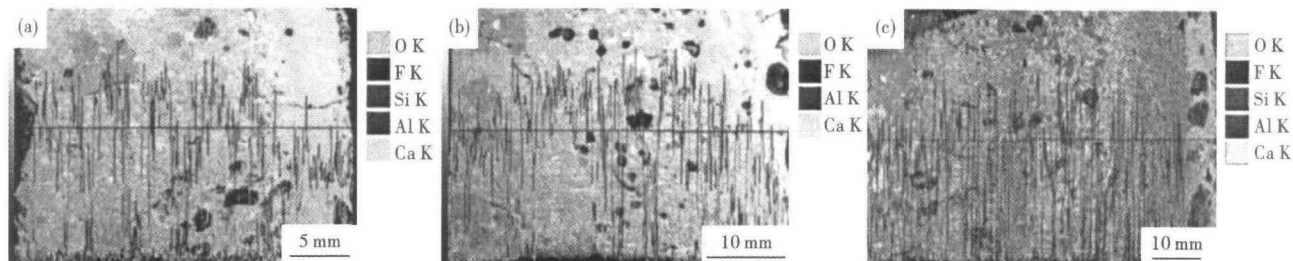


图 5 电渣重熔锭上部(a)、中部(b)和下部(c)渣皮厚度方向线扫描能谱分析,渣皮右侧-激冷层

Fig. 5 Scan energy spectrum analysis along slag shell thickness direction, slag shell light side- rapid cooling layer; (a) upper, (b) medium and (c) bottom of ESR ingot

为急冷层、氧化铝析出层和返熔层。

对渣皮的物相和成分检测表明,渣皮中间层为 $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 Al_2O_3 等高铝氧化物。所用渣皮的上部和下部渣皮第三层出现明显,向内侧 $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 Al_2O_3 含量在逐渐降低。由外至内, Al_2O_3 先增多再减少。

由图 5 可以看出,急冷层中的铝含量(氧化铝)较低,钙含量(氟化钙)较高,而内部氧化铝含量较高,和选分结晶的结果一致。

氧化铝部分渣皮成分随高度变化的对应关系如表 2 所示。根据不同炉号的分析结果,渣皮自下而上,炉渣中的氟化钙含量有增加的趋势,且高于原始炉渣成分中氟化钙含量;而三氧化二铝和氧化钙的含量有降低的趋势,均低于初渣中的对应组元。

电渣锭下部的渣皮即冶炼初期的渣皮中各种组元的含量与初渣成分比较接近,可能与冶炼初期的冷却强度大,凝固渣皮较厚, CaF_2 含量高,冶炼时不能有效熔化这部分渣皮,返熔的比例较小有关。

在冶炼中后期,渣皮中的氟化钙含量增高和渣头中氟化钙含量降低的趋势不符,可能和电渣重熔过程中,随着金属熔池下部金属的不断凝固与收缩,渣池中低熔点组元向下沿渣皮内侧的充填有关。

冶炼末期渣皮 CaF_2 含量占比例高,因冶炼末期电流和电压持续降低,渣池发热量降低,渣皮增厚且返融量减小,选分结晶作用减弱, CaF_2 含量增加。

表 2 三元渣皮中上中下三部分的各组分含量 / %
Table 2 Compound content in upper, medium and lower ingot part of ternary slag shell / %

渣样编号	部位	CaF_2	Al_2O_3	CaO	SiO_2
(2)	上	81.27	14.73	2.91	1.10
	中	76.49	18.39	3.62	1.49
	下	65.57	21.77	9.88	2.09
(19)	上	79.30	17.07	2.79	0.84
	中	60.01	32.99	5.27	1.72
	下	67.16	30.47	2.37	-

3 结论

(1) 三元渣 $60\text{CaF}_2\text{-}30\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}10\text{CaO}$ 在电渣锭生产过程的渣皮呈现明显的分层结构,按照位置高低不同,可以三层结构或两层结构出现。自外侧向内,依次为急冷层,氧化铝析出层和内部返熔层,氧化铝含量表现为先增高后再次降低的特征。

(2) 随渣皮位置由低到高, CaF_2 含量有增大的趋势,而 Al_2O_3 含量有降低的趋势。

(3) 渣头中 CaF_2 含量普遍低于初渣值,和渣皮中 CaF_2 含量高于初渣值对应;铝氧化物在渣头外缘比重最高;冶炼渣的氧含量明显高于初渣。

国家自然科学基金资助(51174155)

参考文献

- [1] 李正邦. 电渣冶金理论与实践[M]. 北京:冶金工业出版社, 2010.
- [2] Zhao Junxue, Chen Yanmei, Li Xiaoming, et al. Mechanism of Slag Compositional Variations during Electroslag Remelting Process[J]. Journal of Iron and Steel Research, International, 2011, 18(10): 24-28.
- [3] 尧军平, 王昌长, 耿茂鹏, 等. 电渣重熔锭 ANF-6 熔渣渣皮形成的分析[J]. 特殊钢, 2004, 25(2): 25-26.
- [4] 尧军平, 耿茂鹏, 马新生, 等. 电渣熔铸渣皮分层现象研究[J]. 铸造技术, 2004, 25(2): 113-114.
- [5] 宋照伟, 陈瑞, 田雨, 等. 电渣重熔渣壳凝固特性研究[J]. 铸造, 2010, 59(9): 882-885.

李永波(1984-), 男, 硕士研究生, 冶金工艺优化与模拟研究. E-mail: 289023232@qq.com

收稿日期: 2014-02-14