

电渣重熔过程 ANF-6 渣 Al₂O₃ 选分结晶对渣皮成分和组织的影响

赵俊学 李永波 张振强 李小明 崔雅茹 唐雯聆
(西安建筑科技大学冶金工程学院,西安 710055)

摘要 分析和检测了 MC5 钢 7.6 t 锭总渣量 310 kg ANF-6 渣系(∕% :69.14CaF₂, 29.51Al₂O₃, 0.54CaO, 0.83SiO₂)电渣重熔(ESR)过程中渣头、渣皮形成过程、成分和结构。结果表明,ESR 后渣中 CaF₂ 和 Al₂O₃ 含量明显降低,CaO、SiO₂ 含量明显增高;ESR 渣皮最外层是急冷层,中间层是选分结晶层,Al₂O₃ 含量明显高于初始值,第 3 层是共晶层;渣皮在不同高度的平均成分存在明显差异,其中中部渣皮 Al₂O₃ 含量明显高于初始值。

关键词 电渣重熔 ANF-6 渣 渣皮 成分与组织 Al₂O₃ 选分结晶

Effect of Selective Crystallization of Al₂O₃ in ANF-6 Slag on Ingredient and Structure of Final Slag and Slag Skin during ESR Process

Zhao Junxue, Li Yongbo, Zhang Zhenqiang, Li Xiaoming, Cui Yaru and Tang Wendan
(School of Metallurgical Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055)

Abstract The forming process, ingredient and structure of final slag and slag skin during electroslag remelting (ESR) process of 7.6 t ingot of steel MC5 with 310 kg ANF-6 slag (∕% :69.14CaF₂, 29.51Al₂O₃, 0.54CaO, 0.83SiO₂) are analyzed and examined. Results show that after ESR the CaF₂ and Al₂O₃ content in final slag decrease obviously and the CaO and SiO₂ content increase markedly; the ESR slag skin is divided into three layer from outside to inside of skin, that are the outside-rapid cooling layer, the middle-selective recrystallization layer, in this layer the Al₂O₃ content is obviously higher than that original value, and the inside third layer-eutectic layer; the average ingredient content in different height has obvious difference, in it the Al₂O₃ content in median part is obvious higher than original value.

Material Index ESR, ANF-6 Slag, Slag Skin, Ingredient and Structure, Al₂O₃ Selective Recrystallization

电渣重熔(ESR)过程炉渣成分处于变化之中,而炉渣成分的变化直接影响到炉渣的冶金性能,进而对冶炼过程及产品质量产生影响^[1-3]。电渣重熔过程造成炉渣的组成变化的可能原因主要有:(1)炉渣中挥发性组元的挥发;(2)炉渣从熔化的金属中吸附夹杂物;(3)渣料和金属液间存在化学反应;(4)渣皮形成过程存在选分结晶^[1,2,4]。

1 ANF-6 渣在生产过程中的成分变化

冶炼 MC5 钢采用 ANF-6 渣系,总渣量 310 kg,锭重 7.6 t。对部分炉号取渣头作成分分析(表 1)。可以看出,初值与终值有较大的变化,CaF₂ 和 Al₂O₃ 含量明显降低,而 CaO、SiO₂ 含量明显增高。

2 CaF₂-Al₂O₃ 二元渣系相图分析

ANF-6 渣也称“三七渣”(70CaF₂-30Al₂O₃),其综合工艺性能较好,具有一定的去夹杂的能力。尽管氧化铝成本较高,但使用氧化铝提高渣的电阻,增加熔炼速度,降低比电耗。广泛应用于轴承钢、高速钢、工具钢和不锈钢耐热钢等^[1]。

对 CaF₂-Al₂O₃ 渣系,目前的基础研究结果不尽一致。帕索尔测得的 CaF₂-Al₂O₃ 渣系的低熔共晶

表 1 ANF-6 渣重熔前后的成分 / %

炉渣	CaF ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	SiO ₂
初值	69.14	29.51	0.54	-	0.83
终值 1	61.03	19.64	8.96	1.27	5.91
终值 2	60.21	21.35	7.82	1.66	7.10

注:初值为电渣重熔开始配制的炉渣成分,终值是电渣重熔结束后渣头破碎混匀的成分分析。

点在 Al₂O₃ 含量 25% ~ 27%,熔点为 1 265 ~ 1 270 ℃。李正邦等使用高温差热仪测得的数据与 Mitchell 相符,在 Al₂O₃ 含量 10% 左右^[1,5]。这是因为氟化物具有高蒸汽压,在高温条件下导致挥发,造成冶炼进程中炉渣成分变化^[2-3],导致数据失准。

作者运用 FactSage 热力学计算软件,使用其中的 Phase Diagram 模块进行了 CaF₂-Al₂O₃ 渣系相图计算,结果如图 1(a) 所示。图 1(a) 中 L 左旁的竖线代表 70CaF₂-30Al₂O₃ 成分点。由模拟计算图得知,二元体系的共晶点位于 Al₂O₃ 质量分数约为 16.78%,低熔点共晶温度约为 1 277 ℃。

用(STA)449cJup5ter 同步热分析仪,以 10 ℃/min 的升温速率,测绘了 70CaF₂-30Al₂O₃ 渣的热解重量分析(TG)和差示扫描量热(DSC)曲线(图 1b)。

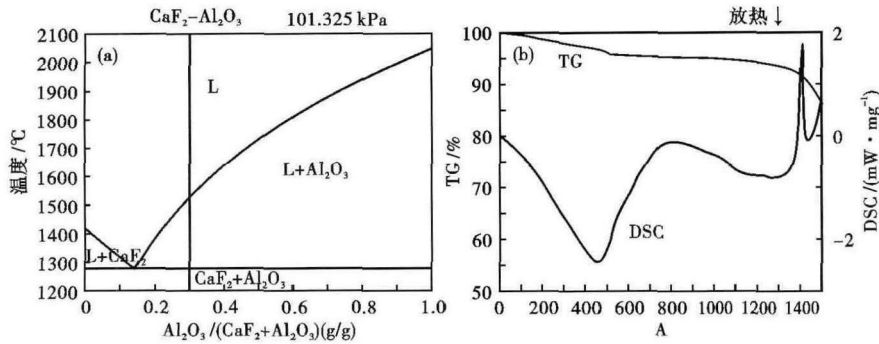


图 1 (a)通过 FactSage 模块计算的 CaF₂-Al₂O₃ 二元相图; (b)70CaF₂-30Al₂O₃ 二元渣的热解重量分析(TG)和差示扫描量热(DSC)曲线
 Fig. 1 (a) CaF₂-Al₂O₃ binary phase diagram calculated by Factsage module; (b) Thermal gravimetric analysis (TG) and differential scanning calorimetry (DSC) curves of 70CaF₂-30Al₂O₃ binary slag

从图 1(b) DSC 曲线可见, 483 °C 处出现第 1 个放热峰, 结合图 1(b) DSC 曲线放热峰峰面积与初始渣系 Al₂O₃ 含量分析可知, 此处放热峰是 Al₂O₃ 相变造成的; 1 274.4 °C 处出现第 2 个放热峰, 该处放热峰是氟化钙和三氧化二铝在此的共晶行为而出现的。与计算所得的共晶点温度 1 277 °C 基本吻合。

对 70CaF₂-30Al₂O₃ ANF-6 渣, 不同研究结果均表明其成分点在共晶点右侧, 在实际冶炼中, 必然会有 Al₂O₃ 选分结晶析出的情况存在。当渣温度降到 1 540 °C 时, 固态的 Al₂O₃ 开始析出, 随温度降低, 渣中 Al₂O₃ 含量会逐步降低, 直到在 Al₂O₃ 质量分数约为 16. 78% 时发生与 CaF₂ 的二元共晶。

3 渣池、渣皮成分变化及影响

选取冶炼 MC5 钢所用“三七”渣, 分别取渣头和渣皮试样, 然后进行炉渣的物相和组成分析。

(1) 电渣头

将冶炼终了的渣池凝固形成的圆饼状渣头, 取样如示意图图 2(a, b) 所示。试样首先使用体视显

微镜及偏光显微镜观察, 再结合电子探针扫描等方法, 研究电渣头的成分及物相结构。

渣头纵切后发现, 外围约 1 cm 厚度渣头与内部有明显差别。浅灰的凝固基体中嵌入了众多深灰色片状结晶, 经扫描探针分析为铝的氧化物(图 2c), 周围主要为 CaF₂ 和 Al₂O₃ 的共晶产物。

紧贴结晶器有 1 ~ 2 mm 为玻璃态结晶体, 向内是 1 cm 左右的 Al₂O₃ 结晶密集区; 然后存在一个低氧化铝区, 继续

向内三氧化二铝含量再次升高; 渣头内部 Al₂O₃ 结晶由上至下呈逐渐增高的趋势。

冶炼终了渣头成分与初始渣成分比较发现, F、Al 含量降低, O 含量增高, 与此前测定的电渣头成分变化相符。

(2) 渣皮

沿电渣锭高度方向, 分别取 3 ~ 5 个点收集渣皮, 进行渣皮组织和成分分析。渣皮结构如图 3。

由图 3 观察到, 渣皮沿厚度方向具有明显的分层情况, 并清晰看到该渣皮大致由 3 部分组成, 即图 3(a) 中从右向左依次为激冷层、中间层以及第三层。所谓激冷层就是渣皮紧贴结晶器壁一侧的部位, 该层呈现均质体特征, 无明显结晶, 厚度为总厚度的 20% ~ 40%, 从渣皮的形成过程看, 该部分渣在后续冶炼中不发生返熔, 可以反映其形成时间对应渣池的成分。中间层选分结晶发展、晶体长大呈现明显的自外向内特征, 在该区域的熔渣样成分扫描分析表明, 该区域的有些渣皮 Al₂O₃ 含量可达

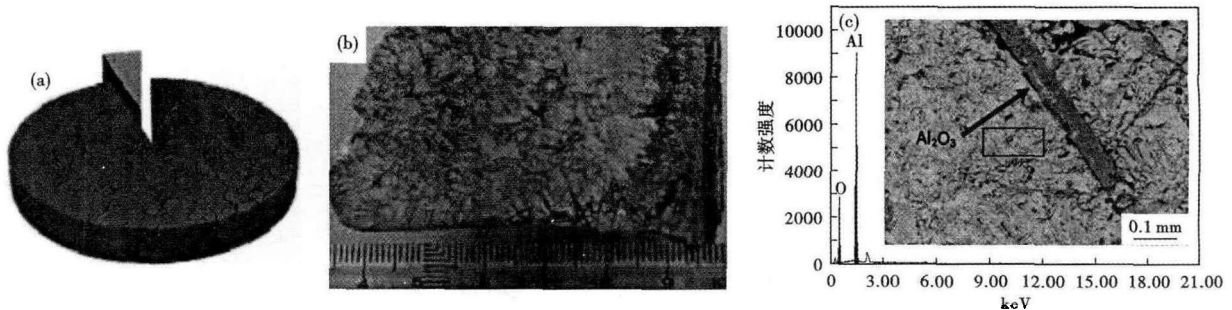


图 2 渣头(a)和渣头断面(b)取样点示意图; (c)70CaF₂-30Al₂O₃ 二元渣组织形貌和分析, SEM

Fig. 3 Sample point of final slag (a) and section of final slag (b); Morphology structure and analysis of 70CaF₂-30Al₂O₃ binary slag, SEM (c)

55% ~ 58%, 远高于整体炉渣中的氧化铝平均含量。该层占总厚度的 60% ~ 70%。第三层是渣皮贴近铸锭的部位, 该层时有时无, 可能和返熔有关。速率过快或者重熔电流大, 会将返熔的部分渣皮带入渣池中。文献[4]验证了电渣重熔过程中存在渣皮返熔现象, 且返熔的渣皮厚度为一次渣皮厚度的 30% ~ 50%。

元素含量变化趋势图发现, 靠近外侧 Al 的变化较大, 这是选分结晶的原因, 由外向内有先减后增的趋势, 与物相观察相吻合; F 则与之呈负相关情况。与文献[4]的结论基本一致。

铸锭外侧包裹的渣皮, 一般下部较厚, 中部、中上部较薄。靠近凝固渣池, 铸锭上缘部位的渣皮也会较厚, 这是因为补缩时电流相对较小, 冷却强度大导致的。中部的冶炼环境相对稳定, 电流电压高、冷却水强度大, 重熔速率快。二元渣系的渣皮下部渣皮选分结晶不明显; 中部选分结晶比较明显, 板条状晶体聚集, 没有显示出明显的第三层; 上部渣皮中 Al_2O_3 选分结晶较充分, 且出现了明显的第三层。

对不同高度的渣皮试样分析(破碎磨样后做 XRD 分析), 结果如表 2 所示。可以看出, 多数情况下表现为下部和上部渣皮中氧化铝含量低于平均值, 而中部渣皮的氧化铝含量高于平均值, 有个别炉号由下至上氧化铝含量逐步降低。最外层应为急冷层, 成分应反映当时的渣池炉渣组成, 中间为选分结晶区, 氧化铝含量较高, 最内侧是返熔、共晶与钢锭凝固收缩的熔渣二次充填混合作用区。电渣冶炼初期(对应下部渣皮), 如选分结晶与返熔占主导, 将导致渣皮中氧化铝含量自下而上逐步降低, 如果熔渣二次充填作用明显将导致炉渣沿高度方向变化的不确定。后期的渣皮(上部)一方面取决于上述的因素, 另一方面和渣池整体氧化铝含量降低相关。整体来看, 中部渣皮中的氧化铝含量高于平均值, 因

表 2 冶炼过程渣皮成分沿高度方向变化值/%

Table 2 Change of ingredient of slag skin along height during ESR process / %

成分	位置	炉号 1	炉号 2	炉号 3	炉号 4	炉号 5
Al_2O_3	下	15.56	25.73	19.11	26.72	40.11
	中	31.24	32.18	21.30	35.08	30.67
	上	14.80	20.42	21.89	27.97	20.28
CaF_2	下	84.44	74.27	80.89	73.28	53.42
	中	68.76	67.82	78.70	64.92	64.49
	上	85.20	79.58	78.11	72.03	79.05

注: 表中位置只是相对高度, 分上、中、下 3 个位置, Al_2O_3 和 CaF_2 含量为该高度的渣皮磨碎混匀后的 XRD 检测结果, 以 $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaF}_2 = 100\%$ 的折算值。

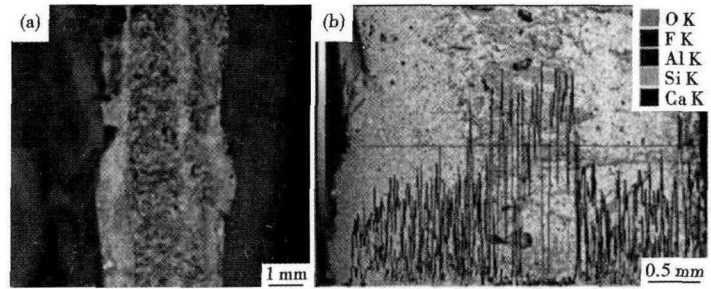


图 3 渣皮体视显微组织形貌(a)和线扫描图(b)
Fig. 3 Morphology of stereoscopic microstructure (a) and line scanning spectrum diagram (b) of slag skin

此, 渣皮中氧化铝的选分结晶将是导致渣池炉渣成分变化的原因之一, 影响大小的量化需要进一步研究。

4 结论

(1) 实际应用的 ANF-6 渣的成分处于过共晶处, 在凝固过程必然存在选分结晶。

(2) ANF-6 渣头中氟化钙由渣头外侧到内部先升高后降低, 由渣头上部到下部稍有降低; 氧化铝的分布与氟化钙呈现负相关。

(3) ESR 渣皮自外向内一般分 3 层, 最外层是急冷层, 中间层是选分结晶层, Al_2O_3 含量明显高于初始值, 第 3 层是共晶层, 部分渣皮第 3 层不明显; 渣皮在不同高度的平均成分存在明显差异, 其中中部渣皮 Al_2O_3 含量明显高于初始值。

(4) 渣皮高度方向的成分变化将对渣池的炉渣成分产生影响, 对其量化关系需要进一步研究。

国家自然科学基金资助项目(No51174155)

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] 陈艳梅, 赵俊学, 樊君, 等. 电渣重熔过程中渣成分变化的研究[J]. 特殊钢, 2010, 31(6): 7-9.
- [3] 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.
- [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. 电渣熔铸渣壳凝固特性研究[J]. 铸造, 2010, 59(9): 882-885.

赵俊学(1962-), 男, 博士, 教授, 1981年太原工学院(本科)毕业, 钢铁冶金工艺优化、冶金资源综合利用研究。

E-mail: Zhaojunxue1962@126.com

收稿日期: 2014-06-05