

## CaF<sub>2</sub>-CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-MgO 五元渣的表面张力及其在镍基合金电渣重熔的应用

刘立<sup>1</sup> 赵俊学<sup>2</sup> 李献民<sup>1</sup> 丁五洲<sup>1</sup> 陈峰<sup>1</sup> 李小孟<sup>1,2</sup>

(1 宝钛集团有限公司, 宝鸡 721014; 2 西安建筑科技大学, 西安 710000)

**摘要** 试验研究了五元渣(质量分数: 50~65CaF<sub>2</sub>, 6~15CaO, 18~30Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 4~10SiO<sub>2</sub>, 1~7MgO)的组元含量、熔渣温度(1 330~1 463 ℃)对表面张力的影响。结果表明, 随熔渣温度升高, 其表面张力下降, 1 463 ℃五元渣的表面张力为 0.372~0.418 N/m。60CaF<sub>2</sub>-15CaO-6SiO<sub>2</sub>-18Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-5MgO 具有较低的表面张力(0.375 N/m), 较好的流动性和低粘度值。3 t 电渣炉熔炼镍基合金 Inconel 600 和 625 的工业应用结果表明, 电渣锭成分均匀, [O] ≤ 20 × 10<sup>-6</sup>, [N] ≤ 50 × 10<sup>-6</sup>, 平均电耗从原 ANF-6 渣重熔的 1 933 kWh/t 降至 1 326 kWh/t。

**关键词** 电渣重熔 五元渣 表面张力 镍基合金 应用

## Surface Tension of Pentary Slag CaF<sub>2</sub>-CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-MgO and Its Application in Nickel Base Alloy Electro-Slag Remelting

Liu Li<sup>1</sup>, Zhao Junxue<sup>2</sup>, Li Xianmin<sup>1</sup>, Ding Wuzhou<sup>1</sup>, Chen Feng<sup>1</sup> and Li Xiaomeng<sup>1,2</sup>

(1 Baotai Group Co Ltd, Baoji 721014; 2 Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710000)

**Abstract** The effect of ingredient of pentary slag (mass fraction: 50~65CaF<sub>2</sub>, 6~15CaO, 18~30Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 4~10SiO<sub>2</sub>, 1~7MgO) and melting slag temperature (1 330~1 463 ℃) on its surface tension has been studied. Results show that with increasing melting slag temperature, its surface tension decreases, and the surface tension of pentary slag at 1 463 ℃ is 0.372~0.418 N/m. The surface tension of slag 60CaF<sub>2</sub>-15CaO-6SiO<sub>2</sub>-18Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-5MgO has lower surface tension (0.375 N/m), better fluidity and lower viscosity value. The results of commercial production of nickel base alloys Inconel 600 and 625 by 3 t ESR unit show that the elements content in ESR ingot are uniform, the gas content [O] ≤ 20 × 10<sup>-6</sup> and [N] ≤ 50 × 10<sup>-6</sup>, the average power consumption decreases to 1 326 kWh/t from original 1 933 kWh/t by remelting with slag ANF-6.

**Material Index** ESR, Pentary Slag, Surface Tension, Nickel Base Alloy, Application

电渣重熔(Electro Slag Remelting)的目的是在初炼的基础上进一步提纯合金并改善合金的结晶组织, 从而获得高质量的合金及钢锭。其产品性能优越、纯度高、含硫量低、非金属夹杂物少、钢锭表面光滑、结晶均匀致密、金相组织和化学成分均匀<sup>[1-3]</sup>。

电渣冶金广泛应用于高质量合金及优特钢的生产, 产品涉及特种钢、合金钢、高温合金、精密合金、耐蚀合金、电热合金等 400 多个品种, 产品遍及国民经济的各个行业, 在航空航天、石油化工、铁路交通、能源轻工等诸多领域都有着广泛的应用。

电渣冶金 CaF<sub>2</sub>-CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-MgO 渣系在连铸保护渣、电渣重熔、有色冶金等高温熔炼过程都有着很广泛的应用, 目前关于该渣系比较系统的研究很少, 本文系统研究 CaF<sub>2</sub>-CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-MgO 渣系在表面张力随温度变化的规律, 通过正交实验设计法, 设计 16 组不同组元的炉渣成分, 研究表面张力随温度变化的规律, 从而为其在电渣冶金的实际应用过程中提供理论依据。

### 1 实验材料及方法

#### 1.1 实验材料

实验材料为化学试剂(表 1): CaO(白色或微黄色的不定形或颗粒状粉末)、SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO(白色软质粉末)、CaF<sub>2</sub>(白色结晶性粉末)、糊精化学试剂。

#### 1.2 实验设备

本实验采用东北大学研发的 RTW-10 型熔体物性综合测定仪测定电渣重熔炉渣的表面张力, 整个实验按照正交实验法五因素四水平配比 16 组不同组元的 CaF<sub>2</sub>-CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-MgO 五元炉渣。

表 1 分析纯试剂成分 / %

Table 1 Chemical composition of analytical reagent / %

试剂	含量(形态)	灼烧失重	重金属	氯化物
CaF <sub>2</sub>	≥98.5	≤0.4	≤0.003	≤0.010
CaO	≥98.0	≤2.0	≤0.005	≤0.010
SiO <sub>2</sub>	(白色粉末)	≤3.0	≤0.005	≤0.005
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(白色无定形粉末)	≤5.0	≤0.005	≤0.010
MgO(轻质)	≥98.5	≤4.5	≤0.005	≤0.020

## 2 实验结果及分析

五元渣表面张力、正交实验因素和水平、五元渣组元正交实验结果分析、五元渣组分方差分析分别见表2、表3、表4和表5。

由极差分析可以看出,当以表面张力为考察指标时,CaF<sub>2</sub>,CaO,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,MgO,SiO<sub>2</sub>含量这5个因素影响顺序是:SiO<sub>2</sub> > MgO > CaF<sub>2</sub>、CaO > Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,各个因素的影响程度相差不是很大。

由图1分析得出:

(1)在1463℃时,6<sup>#</sup>渣样的表面张力为0.377

表2 五元渣表面张力测试数据

Table 2 Measuring data of surface tension of pentary slag

试样	初测定量/ g	最大质量/ g	计算张力/ (N·m <sup>-1</sup> )	张力平均值/ (N·m <sup>-1</sup> )
1	26.66	29.53	0.369 8	0.372 6
	26.65	29.48	0.375 4	
2	26.66	29.49	0.377 9	0.379 4
	26.67	29.52	0.380 8	
3	26.68	29.68	0.401 3	0.394 4
	26.74	29.64	0.387 5	
4	26.68	29.54	0.385 6	0.386 7
	26.67	29.57	0.387 7	
5	28.32	32.09	0.378 8	0.382 8
	28.22	31.88	0.386 7	
6	28.31	32.13	0.376 6	0.377 2
	28.33	31.16	0.377 9	
7	28.31	31.33	0.403 7	0.398 4
	28.29	31.23	0.393 1	
8	28.27	31.32	0.408 5	0.409 6
	28.25	31.32	0.410 8	
9	28.30	31.15	0.379 9	0.381 7
	28.26	31.13	0.383 5	
10	28.24	31.39	0.419 2	0.417 8
	28.24	31.36	0.416 4	
11	28.21	31.13	0.393 3	0.391 5
	28.25	31.16	0.389 7	
12	28.24	31.04	0.374 6	0.376 8
	28.20	31.04	0.379 0	
13	26.59	29.45	0.382 7	0.381 3
	26.65	29.50	0.379 9	
14	26.71	29.66	0.394 7	0.391 0
	26.78	29.70	0.387 3	
15	25.51	29.40	0.385 6	0.380 6
	26.60	29.41	0.375 6	
16	26.53	29.25	0.370 2	0.372 7
	26.64	29.67	0.375 2	

注:炉温1500℃,熔体温度1463℃,拉筒半径0.0065m。

表3 正交实验因素及水平表/%

Table 3 Factor and level table for orthogonal experiment / %

水平	CaF <sub>2</sub>	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO
1	50	6	4	18	1
2	55	9	6	22	3
3	60	12	8	26	5
4	65	15	10	30	7

表4 五元渣组元正交实验

Table 4 Orthogonal experiment of ingredient of pentary slag

水平	因素/%					表面张力/ (N·m <sup>-1</sup> )
	CaF <sub>2</sub>	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	
1	50	6	4	18	1	0.372 6
2	50	9	6	22	3	0.379 4
3	50	12	8	26	5	0.394 4
4	50	15	10	30	7	0.386 7
5	55	6	6	26	7	0.382 8
6	55	9	4	30	5	0.377 2
7	55	12	10	18	3	0.398 4
8	55	15	8	22	1	0.409 6
9	60	6	8	30	3	0.381 7
10	60	9	10	26	1	0.417 8
11	60	12	4	22	7	0.391 5
12	60	15	6	18	5	0.375 0
13	65	6	10	22	5	0.381 3
14	65	9	8	18	7	0.391 0
15	65	12	6	30	1	0.386 0
16	65	15	4	26	3	0.372 7
K <sub>1</sub> (水平1)	0.383	0.380	0.379	0.385	0.395	T=6.19 γ=0.386 8
K <sub>2</sub> (水平2)	0.392	0.391	0.380	0.390	0.383	
K <sub>3</sub> (水平3)	0.392	0.391	0.394	0.392	0.382	
K <sub>4</sub> (水平4)	0.381	0.386	0.396	0.382	0.388	
R(极差)	0.011	0.011	0.017	0.010	0.013	

表5 五元渣组分的方差分析

Table 5 Variance analysis of ingredient of pentary slag

组分	方差	自由度	F值	显著性
CaF <sub>2</sub>	0.000 8	3	7.424	
CaO	0.000 8	3	7.424	
SiO <sub>2</sub>	0.001 5	3	13.92	*
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.006 0	3	5.568	
MgO	0.000 9	3	8.352	

N/m,随着温度的升高,表面张力呈现下降的趋势,1356℃时,熔渣的表面张力为0.4256 N/m,增加了0.048 N/m。在温度低于1392℃时,6<sup>#</sup>熔渣表面张力增加的趋势较大;

(2)在1463℃时,12<sup>#</sup>渣样的表面张力为0.375 N/m,在1335.5℃时,熔渣的表面张力增加到0.39 N/m,可见,在高温状态下,熔渣的表面张力变化也不是很大。同时,熔渣中的氟化物会降低熔渣的表面张力,而氧化物对熔渣的表面张力的影响刚好相反<sup>[4-6]</sup>;

(3)在1463℃时,比较6<sup>#</sup>和12<sup>#</sup>熔渣的表面张力,会发现6<sup>#</sup>炉渣的表面张力略高于12<sup>#</sup>熔渣的表面张力,由相关熔渣结构理论可知<sup>[7-8]</sup>,SiO<sub>2</sub>作为一种表面活性物质在熔渣中能够起到显著降低熔渣表面张力的作用,这也与上面正交实验的结果相吻合。12<sup>#</sup>渣样由于CaF<sub>2</sub>和SiO<sub>2</sub>的含量均高于6<sup>#</sup>炉渣,所以表面张力小于6<sup>#</sup>炉渣,这种现象在其他渣样中也存在,因此该渣系具有较好的流动性、低粘度值和表

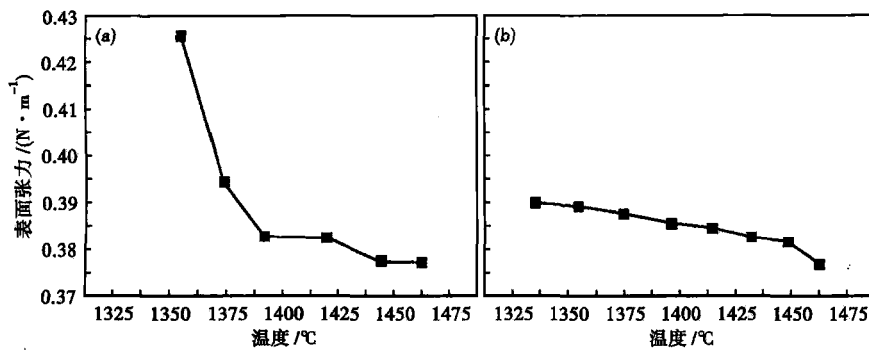


图 1 (a) 6<sup>#</sup>渣(55CaF<sub>2</sub>, 9CaO, 4SiO<sub>2</sub>, 30Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 5MgO)和(b) 12<sup>#</sup>渣(60CaF<sub>2</sub>, 15CaO, 6SiO<sub>2</sub>, 18Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 5MgO)表面张力曲线  
Fig.1 Surface tension curves of (a) No6 slag (55CaF<sub>2</sub>, 9CaO, 4SiO<sub>2</sub>, 30Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 5MgO) and (b) No12 slag (60CaF<sub>2</sub>, 15CaO, 6SiO<sub>2</sub>, 18Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 5MgO)

表 6 Inconel 600、625 合金五元渣电渣重熔锭分析成分 / %  
Table 6 Analysis of ESR ingot of alloys Inconel 600 and 625 with pentary slag / %

合金牌号	电渣锭	C	Mn	Ni	Cr	Fe	Ti	Al	Nb	Mo
Inconel600	头部	0.05	0.34	74.33	16.04	8.22	0.15	0.14	-	-
	底部	0.06	0.33	74.45	16.03	8.25	0.14	0.16	-	-
Inconel625	头部	0.05	0.11	60.55	21.56	4.58	0.18	0.17	3.56	8.55
	底部	0.04	0.12	60.78	21.63	4.62	0.19	0.19	3.46	8.45

表 7 Inconel 600、625 五元渣电渣重熔锭 O、N、S、P 含量 / %  
Table 7 O, N, S and P content in ESR ingot of alloys Inconel 600 and 625 with pentary slag / %

合金牌号	重熔前后	电渣锭	O	N	S	P
Inconel600	电渣	头部	0.005 0	0.015 0	0.023	0.035
		底部	0.004 0	0.013 0	0.025	0.033
	重熔前	头部	0.002 0	0.005 0	0.012	0.014
		底部	0.001 8	0.004 0	0.013	0.013
Inconel625	电渣	头部	0.004 0	0.014 0	0.028	0.032
		底部	0.004 0	0.016 0	0.027	0.031
	重熔前	头部	0.001 9	0.005 0	0.011	0.013
		底部	0.001 7	0.003 0	0.012	0.012

面张力小,作为电渣重熔的熔渣是能够得到比较好的冶金效果的。

### 3 应用及效果

应用 CaF<sub>2</sub>-CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-MgO 五元渣系的炉渣,应用于由东北大学设计的 3 t 双工位电渣重熔炉熔炼镍基合金,用于熔炼镍基合金牌号为 Inconel 600 和 Inconel 625,电渣熔炼铸锭成分均匀,杂质元素含量控制好(表 6,表 7),平均电耗从原 ANF-6 重熔的 1 933 kWh/t 降至 1 326 kWh/t,取得了良好的冶金效果。

### 4 结论

(1)在炉温 1 500 °C,渣温 1 463 °C 时,五元炉渣

的表面张力值在 0.372 ~ 0.418 N/m。

(2)正交实验结果表明,各个组分对电渣重熔炉渣表面张力影响的强弱顺序为: SiO<sub>2</sub> > MgO > CaF<sub>2</sub>、CaO > Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;极差分析结果和方差分析结果基本吻合。

(3)在 1 463 °C 时,6<sup>#</sup>、12<sup>#</sup>熔渣的表面张力分别为 0.377、0.375 N/m,在 1 463 °C 时,6<sup>#</sup>炉渣的表面张力略高于 12<sup>#</sup>熔渣的表面张力,由相关熔渣结构理论可知, SiO<sub>2</sub> 作为一种表面活性物质在熔渣中能够起到显著降低熔渣表面张力的作用,这也与上面正交实验的结果相吻合。

(4)该渣系应用于由东北大学设计的 3 t 双工位电渣重熔炉熔炼镍基合金 Inconel 600 和 Inconel 625,渣系含氟量较低,电渣具有良好的流动性,表面张力较小,精炼效果好,精炼的合金表面质量好。同时,获得合金冶金质量良好,平均电耗从使用原 ANF-6 渣重熔时的 1 933 kWh/t 降至使用五元渣后的 1 326 kWh/t。

国家自然科学基金项目资助(51174155)

### 参考文献

- [1] 丁永昌,徐增启.特种熔炼[M].北京:冶金工业出版社,1995.
- [2] 李正邦.电渣冶金原理及应用[M].北京:冶金工业出版社,1996.
- [3] 李正邦.电渣重熔译文集[M].北京:冶金工业出版社,1990.
- [4] 豆志河,姚建明,张延安,等. CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub> 渣系的粘度[J].东北大学学报(自然版),2008,29(7):1000-1003.
- [5] 李正邦.21 世纪电渣冶金新进展[J].特殊钢,2004,25(5):1-5.
- [6] Dong Yan-wu, Jiang Zhou-hua, Li Zheng-bang. Mathematical Model for Electroslag Remelting Process[J]. Journal of Iron and Steel Research International,2007,14(5):7-12.
- [7] 豆志河,张延安,姚建明,等. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO 熔渣性的研究[J].过程工程学报,2009,14(6):246-249.
- [8] 陶刚. GH132 合金电渣重熔渣系的研究[J].特钢技术,1997,16(1):7-12.

刘立(1983-),男,硕士(2010年毕业于西安建筑科技大学),工程师,2007年西安建筑科技大学(本科)毕业,钛、镍合金熔炼研究。

收稿日期:2015-06-05