

CeO₂ 含量对 CaO-Al₂O₃-SiO₂-MgO 系精炼渣熔化性能影响

赵博¹, 吴伟^{1*}, 杨峰², 曾加庆¹, 何建中², 梁志刚², 赵进宣¹

1. 钢铁研究总院有限公司 冶金工艺研究所, 北京 10081; 2. 内蒙古包钢钢联股份有限公司
白云鄂博稀土资源研究与综合利用全国重点实验室, 内蒙古包头 014010

Effect of CeO₂ Content on Melting Properties of CaO-Al₂O₃-SiO₂-MgO

Refining Slag

Zhao Bo¹, Wu Wei¹, Yang Feng², Zeng Jiaqing¹, He Jianzhong², Liang Zhigang², Zhao Jinxuan¹

1. Metallurgical Technology Institute, Central Iron and Steel Research Institute Co. Ltd., Beijing
100081, China; 2. Bayan Obo National Key Laboratory of Rare Earth Resources Research and
Comprehensive Utilization, Inner Mongolia Baotou Steel Union Co., Ltd., Inner Mongolia Baotou
014010, China

1. 前言

目前, CaO-Al₂O₃-SiO₂-MgO 是常用的精炼渣系, 具有降低钢液中氧、硫和夹杂物含量的作用。在稀土钢精炼过程中, 为了控制氧含量尽可能的低常采用铝脱氧的工艺, 因此不可避免会生成 Al₂O₃ 夹杂, 如果不能及时上浮会造成稀土元素的烧损。研究^[1-7]发现, 精炼渣系中加入稀土氧化物后, 能够很好的吸附 Al₂O₃ 夹杂物, 脱氧率和夹杂物级别降低率均能达到 15% 以上, 并且能够抑制钢液中稀土元素的氧化, 能够有效的提高精炼效率。但是, 稀土氧化物的加入对于炉渣熔化性能的影响仍不明确。

炉渣熔化温度与矿相结构有着密切的联系, 高熔点化合物的生成势必对炉渣熔化温度造成影响^[8]。因此本文首先对采用热分析仪对炉渣熔化温度进行测量, 分析 CeO₂ 含量对于炉渣熔化温度的影响, 然后对炉渣矿相结构进行分析, 总结渣中 CeO₂ 含量对于矿相结构的影响规律, 进而为优化稀土精炼渣提供理论基础。

2. 实验方法

2.1. 实验材料

本实验采用的原料为现场取得的精炼渣、纯度为 99.9% 的 CeO₂ 试剂、纯度为 99% 的 MgO 坩埚以及石墨坩埚, 配制渣的总质量为 250g。精炼渣具体成分如表 1 所示。

表 1 精炼渣成分 (质量分数/%)

Table 1. Refining slag composition (mass fraction / %)

成分	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	TFe	SiO ₂	MnO	R(CaO/SiO ₂)
含量	27.64	55.45	7.06	0.348	11.57	0.22	4.79

2.2. 实验方法

共进行 5 组实验，精炼渣配比如表 2 所示，用玛瑙坩埚将精炼渣粉和 CeO_2 试剂混合研磨 10min，然后采用管式电阻炉对混合物进行烧结，炉渣制备步骤为：1) 将混合均匀的试剂（精炼渣和 CeO_2 ）装入刚玉坩埚中，然后套入石墨坩埚，放入管式电阻炉内；2) 在氩气保护气氛下通电升温至 1550°C ，恒温 0.5h，继续升温到 1600°C ，保温 1h，在氩气保护气氛下冷却至 800°C ，断电缓冷至室温。采用 X 射线衍射仪（D8 Advance）对炉渣物相结构进行表征，靶材为 Cu 靶，射线类型为单色 X 射线波长为 1.54 埃；采用金相显微镜（DSX Olympus 510）观察炉渣中相的分布形貌，观察倍数为 400 倍。

表 2 实验炉渣配比（质量分数/%）

Table 2. Experimental slag ratio (mass fraction/%)

实验组	渣成份				
	Al_2O_3	CaO	MgO	SiO_2	CeO_2
0	27.64	55.45	7.06	11.57	0
1	25.81	51.79	6.59	10.81	5
2	25.00	50.15	6.39	10.46	8
3	24.46	49.06	6.25	10.24	10
4	23.10	46.34	5.90	9.67	15
5	21.74	43.61	5.55	9.10	20

炉渣熔点测定的实验装置是实验仪器为德国耐驰公司的 TG/DSC 热分析仪（DTA449C），仪器温度最高达到 1650°C ，样品测量范围为 0~50mg，灵敏度: $0.01 \mu\text{g}$ 。实验中粉料采用氧化铝坩埚。将烧结后的炉渣用球式破碎机打成粉，用玛瑙研磨皿研磨 10 分钟，磨细至 300 目以下，称取 10 mg 左右的样品，放入坩埚，然后置于 80 mL/min 高纯氮气保护的热天平室中，同时用 20mL/min 氮气进行吹扫，仪器自动记录数据。实验升温速度为 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ ，从室温升到 1600°C 。

3. 实验结果及分析

3.1. 测量熔点测定结果

图 1 为各组精炼渣的熔点测试结果。根据 ICTA 标准化委员会规定，采用 DSC 和 TG 曲线表征物质的熔融温度时，熔点定义为前基线(熔点峰值前热量变化不大的线段)延长线与熔融峰最大斜率处切线的交点。但 DSC 曲线显示熔点峰前没有明显的前基线，使得初始熔化温度无法测量。因此，熔点峰值被视为初始熔化温度。

DSC - TG 曲线中出现了 CaCO_3 和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的吸热峰，这是由于制备后的部分粉体与空气中的 H_2O 和 CO_2 发生了反应。在升温过程中有一个明显的吸热峰，在 $1300 \sim 1500^\circ\text{C}$ 范围内，质量变化不大，因此可以判断为炉渣的相变温度。从曲线可以看出，随着 CeO_2 含量的增加，吸热峰的温度先降低后升高。由此可知， CeO_2 含量对熔渣熔化温度影响较大。通过对吸热峰(Hf)的面积进行积分，发现吸热量先增大后减小，从 74.87 J/g 到 116.3 J/g ，再减小到 94.85 J/g 。表明炉渣结构中低熔点矿物质比例增加，生成数量增多。

为使结果更加严谨，重复多次实验，测得的精炼渣熔化情况如图 7 所示，蓝线表示熔点下降趋势，红线表示熔点上升趋势。当 CeO_2 含量为 5 ~ 15 % 时，精炼渣的熔点在 $1320 \sim 1380^\circ\text{C}$ 之间，可以满足精炼的要求。当 CeO_2 含量超过 15 % 时，熔点迅速升高，在精炼过程中不能完全熔化，影响精炼节奏。对 CeO_2 含量为 18 % 的未预熔精炼渣的熔点进行了测试，验证了趋势的正确性。研究发现， CeO_2 含量为 18 % 的精炼渣熔点高于 15 %，说明 CeO_2 含量低于 15 % 时熔点降低。当 CeO_2 含量超过 15 % 时，熔点升高。熔渣的熔化温度与矿物相结构密切相关。高熔点化合物的形成势必会影响精炼渣的熔化温度。

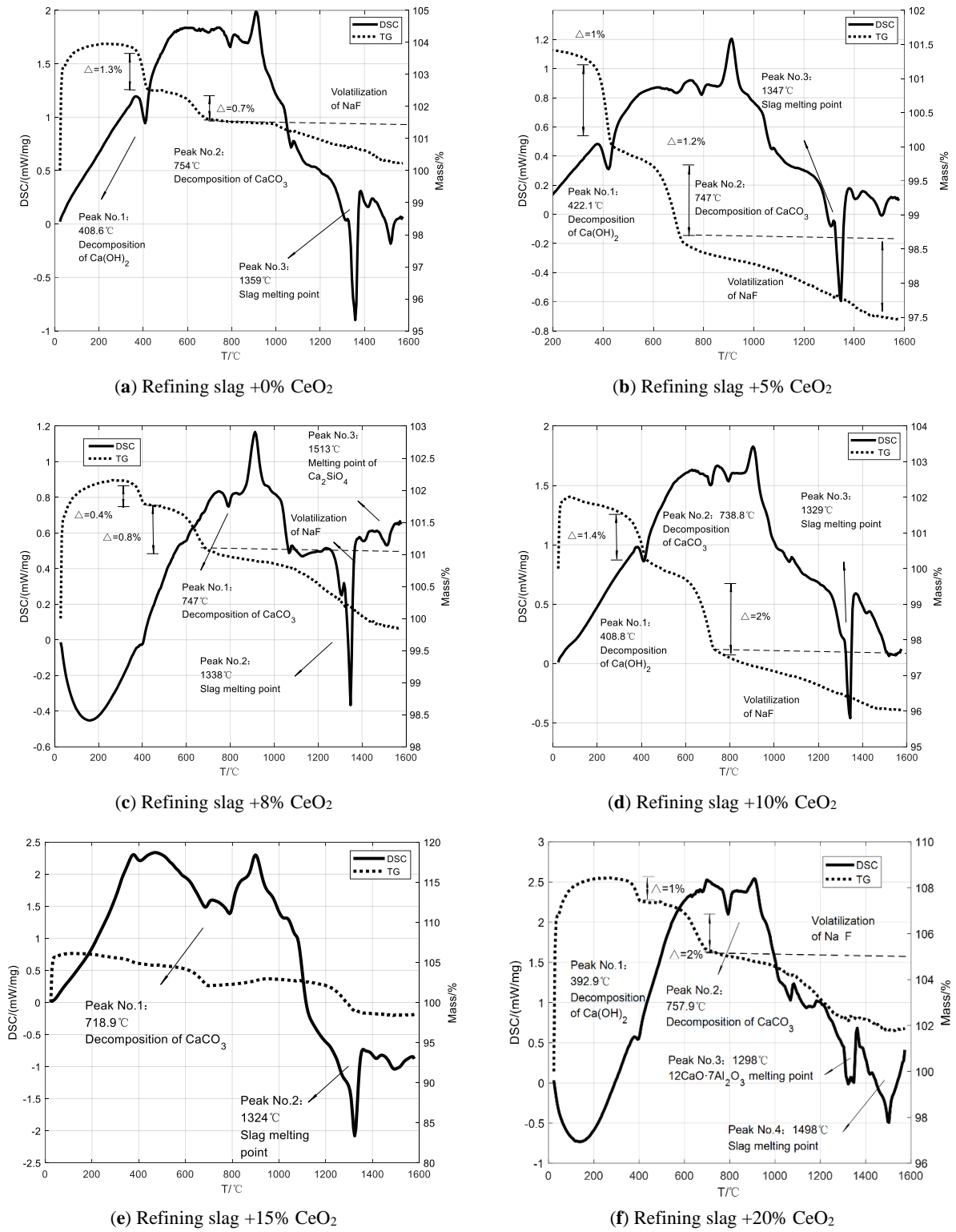
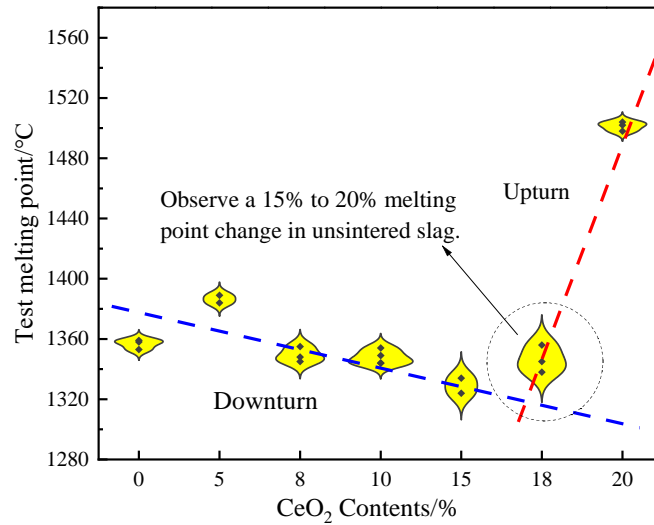


图1 炉渣 TG-DSC 曲线
Fig.1 TG-DSC curve of slag

图2 精炼渣熔化温度与 CeO₂ 含量的关系Fig.2 Relationship between melting temperature of refining slag and CeO₂ content

3.2. 炉渣矿相结构

通过矿相结构可以看出，当 CeO₂ 添加量小于 10% 时，炉渣呈青绿色，气孔较少，结构致密。当 CeO₂ 添加量大于 10% 时，炉渣颜色变为墨绿色，局部有相当大的孔隙率。用环氧树脂包埋渣样，在光学显微镜下观察。图 1 为炉渣的矿相结构。矿相结构表明，未经稀土氧化物处理的熔渣微观结构为块状铝酸钙，掺杂有棒状硅酸钙矿相结构。当 CeO₂ 含量小于 15% 时，炉渣以小晶体为主，无明显树枝状晶体。CeO₂ 含量超过 15%，渣相结构以枝晶为主。

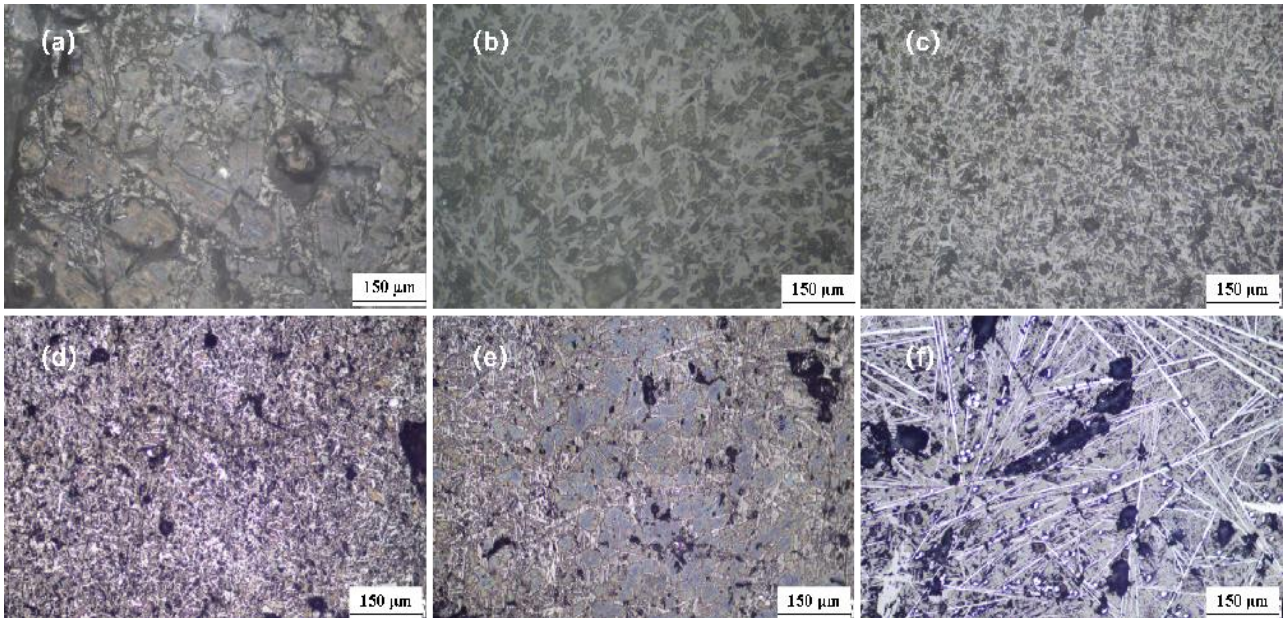


图3 炉渣矿相结构

Fig.3 Slag mineral phase structure

采用 XRD 定量物相分析方法对熔渣的视场进行统计，得到如表 3 所示的对比。随着 CeO₂ 含量的增加， $x\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 比例降低， $\text{Ca}_8\text{Ce}_6\text{Al}_6\text{O}_{26}$ 增加，MgO 和 Ca_2SiO_4 含量变化不明显。通过矿相结构定量分析，铝酸钙、硅酸钙等低熔点物质占比较大，说明熔点峰值可以代表炉渣稳定流动温度。

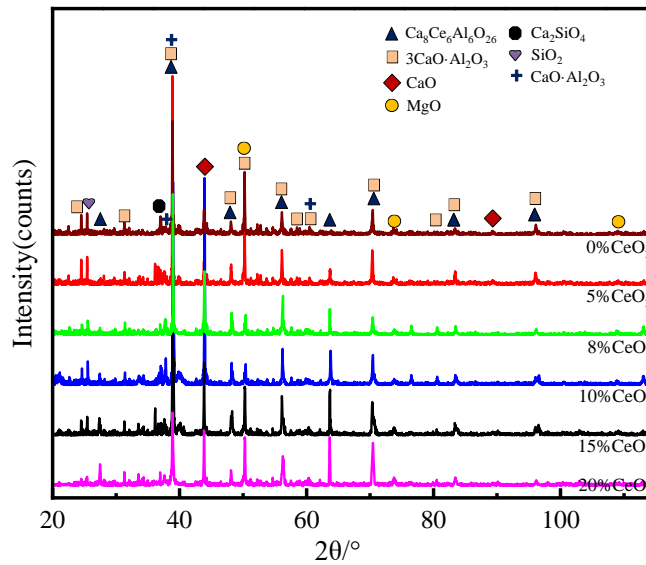


图4 炉渣 XRD 图谱

Fig 4 XRD pattern of slag

3.3. 炉渣熔化温度变化机理

五元精炼渣的熔化温度随着 CeO_2 含量的增加先降低后升高。 CeO_2 含量主要影响高熔点氧化物的熔化过程。 CeO_2 对熔渣熔点的影响分为前期和后期两个过程。在初始阶段,随着 CeO_2 含量从 0% 增加到 15%, 熔化温度降低。 CeO_2 主要通过和 Al_2O_3 和 CaO 反应降低高熔点 $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ 和 $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ 的平衡生成量,而 $\text{Ca}_8\text{Ce}_6\text{Al}_6\text{O}_{26}$ 复合化合物数量增加较少,同时 CeO_2 促进 $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ 和 $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ 完全熔化温度的降低。 $\text{Ca}_8\text{Ce}_6\text{Al}_6\text{O}_{26}$ 也是一种高熔点化合物。后期随着 CeO_2 含量的增加, $\text{Ca}_8\text{Ce}_6\text{Al}_6\text{O}_{26}$ 化合物数量增加,析出温度升高,导致熔渣熔化温度升高。

4. 结论

本文通过实验系统地分析了 CeO_2 含量对 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-MgO}$ 渣系熔化性能的影响。得到以下结论:

(1) 利用热分析仪测定了熔渣的熔化温度。随着 CeO_2 含量的增加,熔渣熔化温度先降低后升高,吸热量先升高后降低,从 74.87 J/g 增加到 116.3 J/g ,再降低到 94.85 J/g 。说明低熔点矿物在熔渣结构中的比例增加。

(2) 通过 XRD 表征分析了 CeO_2 含量对矿物相结构的影响。结果表明,随着渣中 CeO_2 含量的增加, $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ 的比例降低, $\text{Ca}_8\text{Ce}_6\text{Al}_6\text{O}_{26}$ 的比例增加。在氩气环境中, CeO_2 首先转化为 Ce_2O_3 , 稀土元素多以稀土化合物的形式存在。

(3) 熔点降低的原因是铝酸钙晶体结构的转变以及高熔点 $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ 和 Ca_2SiO_4 化合物含量和完全熔化温度的降低。后者熔点的升高是由于 $\text{Ca}_8\text{Ce}_6\text{Al}_6\text{O}_{26}$ 化合物的数量和析出温度的升高。

参考文献

- [1] Xin W, Deng Y, Jiang Y, Zhang J, Wang P. Crystallization Characteristics of the CaO–SiO₂–Al₂O₃–La₂O₃ Rare Earth-Bearing Slag System[J]. Transactions of the Indian Institute of Metals, 2021, 74(6): 1549-1556.
- [2] Qi J, Liu C, Liu H, Li C, Jiang M. Effect of rare earth oxide on the crystallization behavior of CaO–Al₂O₃-based mold flux for rare earth heat-resistant steel continuous casting[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2021, 559: 120681.
- [3] Yang X, Hu L, Cheng G, Wu C, Wu B. Effect of refining slag containing Ce₂O₃ on steel cleanliness[J]. Journal of rare earths, 2011, 29(11): 1079-1083.
- [4] Guo W, Ding Z, Wang J, Wu J, Wang Z. Effect of La₂O₃ on the viscosity and structure of CaO–SiO₂ (–Al₂O₃)–La₂O₃ melts[J]. Materials Chemistry and Physics, 2021, 266: 124526.
- [5] Wang H, Bao Y, Zhi J, Duan C, Gao S, Wang M. Effect of Rare Earth Ce on the Morphology and Distribution of Al₂O₃ Inclusions in High Strength IF Steel Containing Phosphorus during Continuous Casting and Rolling Process[J]. ISIJ International, 2021, 53(03):1-10.
- [6] Gao X, Zhang L, Zhang L, Ren Q, Qu X. Transfer of rare earth to alloy and inclusion during slag-metal reaction[J]. Metallurgical Research & Technology, 2021, 118(4).
- [7] Luo Y, Wu M, Yang W, et al. Effect of the La₂O₃ Content in Slag on Inclusions in Al-Killed Steels[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2022: 1-16.
- [8] Xi X, Yang S, Lai C, et al. Thermal physical properties and dephosphorisation kinetics of rare earth oxides containing slags[J]. Ironmaking & Steelmaking, 2019, 46(10): 968-973.