

CaO-Al₂O₃-V₂O₅ 渣系 1 600 °C 相平衡 关系研究

郝冠迪^{1,2}, 邱吉雨^{1,2*}, 龚恒辉^{1,2}, 刘 源^{1,2}, 姜茂发^{1,2}

(1. 东北大学多金属共生矿生态冶金教育部重点实验室, 辽宁 沈阳 110819; 2. 东北大学冶金学院, 辽宁 沈阳 110819)

摘 要: CaO-Al₂O₃-V₂O₅ 渣系是钢液脱氮渣系的基础氧化物渣系, 其相平衡关系等热力学信息对于相关渣系的研究和开发至关重要。通过高温相平衡试验, 结合扫描电镜和能谱分析, 研究了 CaO-Al₂O₃-V₂O₅ 渣系的相平衡关系。根据试验结果, 确定了 CaO-Al₂O₃-V₂O₅ 渣系 1 600 °C 空气气氛条件下的相平衡关系, 并绘制该体系全成分范围内 CaO-Al₂O₃-V₂O₅ 渣系的等温截面图, 共包含 7 个平衡相区, 分别是: Liquid+Al₂O₃+CaAl₂O₉、Liquid+CaAl₂O₉+CaAl₄O₇、Liquid+CaO、Liquid+Al₂O₃、Liquid+CaAl₂O₉、Liquid+CaAl₄O₇ 和单一液相区。上述平衡相区的确定可实现 CaO-Al₂O₃-V₂O₅ 渣系相图独立子体系的划分, 还可为该渣系后续高温相图的绘制提供支持。

关键词: 炼钢; CaO-Al₂O₃-V₂O₅ 渣系; 物相; 高温相平衡试验

中图分类号: TF703.6

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2024)05-0147-04

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2024.05.019

开放科学 (资源服务) 标识码 (OSID):



听
语
音
与
作
者
互
动
聊
科
研

Phase coexistence relationship of CaO-Al₂O₃-V₂O₅ slag system

Hao Guandi^{1,2}, Qiu Jiyu^{1,2*}, Gong Henghui^{1,2}, Liu Yuan^{1,2}, Jiang Maofa^{1,2}

(1. Key Laboratory for Ecological Metallurgy of Multimetallic Ores (Ministry of Education), Northeastern University, Shenyang 110819, Liaoning, China; 2. Northeastern University School of Metallurgy, Shenyang 110004, Liaoning, China)

Abstract: CaO-Al₂O₃-V₂O₅ slag system is a basic metallurgical slag system for denitrification of liquid steel. The lack of thermodynamic information, such as the phase equilibrium relationship, limits the research and development of related slag systems. In this paper, the phase equilibrium relationship of CaO-Al₂O₃-V₂O₅ slag system was studied through high temperature phase equilibrium experiment, combined with scanning electron microscope and energy spectrum analysis. According to the experimental results, the phase equilibrium relationship of CaO-Al₂O₃-V₂O₅ slag line at 1 600 °C in air atmosphere was determined, and the isothermal cross section of CaO-Al₂O₃-V₂O₅ slag line within the whole component range of the system is drawn, including 7 equilibrium phase regions, i.e., Liquid+Al₂O₃+CaAl₂O₉, Liquid+CaAl₂O₉+CaAl₄O₇, Liquid+CaO, Liquid+Al₂O₃, Liquid+CaAl₂O₉, Liquid+CaAl₄O₇ and single liquid phase region. The determination of equilibrium phase regions between the above phases can realize the division of independent sub-systems of the phase diagram of the CaO-Al₂O₃-Ce₂O₃ slag system, and can also provide support for the subsequent high-temperature phase diagram drawing of the slag system.

收稿日期: 2023-01-17

基金项目: 东北大学大学生创新创业训练计划项目 (S202210145205); 国家自然科学基金 (52104327); 中央高校基本科研业务费项目 (N2224001); 博士后基金面上项目 (2020M680966)。

作者简介: 郝冠迪, 2002 年出生, 男, 博士, 研究方向: 冶金热力学, E-mail: 11758722892@qq.com; * 通讯作者: 邱吉雨, 1992 年出生, 男, 博士, 讲师, 研究方向: 冶金热力学, E-mail: qiujiyu@smm.neu.edu.cn。

Key words: steelmaking, CaO-Al₂O₃-V₂O₅ slag system, phase, high temperature phase equilibrium experiment

0 引言

氮元素对于绝大多数钢种而言均是有害元素,其对钢材的塑韧性会造成不利影响。在多种脱氮方式中,利用熔渣脱氮不仅能对钢液中的溶解氮进行脱除,还能对钢中氮化物等夹杂物进行有效溶解吸收,近年来受到国内外学者的广泛关注^[1-3]。前期文献调研和热力学计算表明,钒氧化物与氮元素的亲和能力较强,将其作为基础组元,构成的 CaO-Al₂O₃-V₂O₅ 渣系可作为钢液脱氮渣系的基础渣系。冶金渣系的相图等热力学信息对于实际渣系的研究和开发至关重要,目前 CaO-Al₂O₃-V₂O₅ 渣系的相图研究较少,亟需开展相关研究,为后续熔渣脱氮的研究提供前期基础。

CaO-Al₂O₃-V₂O₅ 渣系共涉及 3 个子二元系相图。其中, CaO-Al₂O₃ 二元系相图已经较为全面和完善^[4]。对于 CaO-V₂O₅ 二元系, Yang 等^[5]根据 Morozov^[6]的试验数据采用双亚点阵模型优化了该体系,明确了其中的四个包晶反应,一个共晶反应,存在 Ca₄V₂O₉、Ca₃V₂O₈、Ca₂V₂O₇ 和 CaV₂O₆ 四种中间化合物。对于 Al₂O₃-V₂O₅ 二元体系,李徐刚等^[7]在 Dabrowska^[8]的试验数据的基础上,采用修正的似化学模型对该体系进行了热力学优化,明确了其中仅存在 AlVO₄ 一种异分熔点中间化合物,在高 V₂O₅ 浓度时会发生包晶反应和共晶反应。对于 CaO-Al₂O₃-V₂O₅ 三元渣系,仍未见有学者进行研究或相关报道,笔者的研究可以弥补空气气氛下 CaO-Al₂O₃-V₂O₅ 三元体系相图信息的缺失。

高温相平衡试验^[9]是铝、硅酸盐体系相平衡研究领域的经典方法^[10],结合扫描电镜和能谱分析,可确定渣系中能够平衡共存的物相成分和类型^[11]。笔者通过高温相平衡试验,结合扫描电镜和能谱分析^[12],确定 CaO-Al₂O₃-V₂O₅ 渣系中平衡相种类及特点。在此基础上,绘制 CaO-Al₂O₃-V₂O₅ 渣系在 1 600 ℃ 的等温截面图,分析并讨论不同平衡相区随成分的变化规律。

1 试验过程

为确保试验结果准确可靠,选用 4N 高纯试剂(来源:国药集团)配制试验渣样,试剂具体成分见

表 1。研究过程中共计设计 11 组渣样,渣系成分见表 2,各渣样的设计成分在 CaO-Al₂O₃-V₂O₅ 相图中的位置如图 1 所示。

表 1 试剂及纯度
Table 1 Reagents and their purity %

Al ₂ O ₃	CaO	V ₂ O ₅
99.99	99.99	99.99

表 2 试验渣样设计成分
Table 2 Design compositions of experimental slag sample

渣样编号	w(Al ₂ O ₃)/%	w(V ₂ O ₅)/%	w(CaO)/%
1 [#]	55	45	0
2 [#]	30	64	6
3 [#]	70	16	14
4 [#]	30	58	12
5 [#]	50	30	20
6 [#]	50	25	25
7 [#]	60	7	33
8 [#]	30	30	40
9 [#]	20	10	70
10 [#]	10	20	70
11 [#]	0	35	65

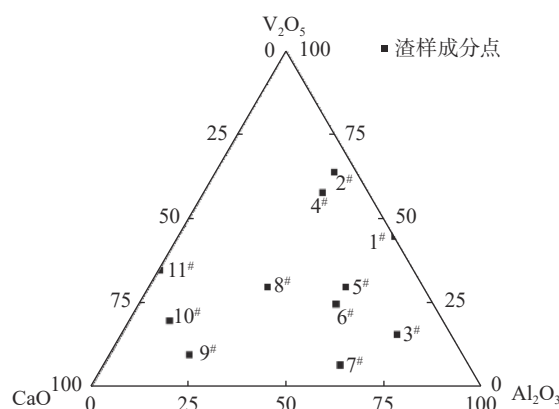


图 1 渣样设计成分在相图中的位置
Fig. 1 Position of design composition of slag sample in phase diagram

使用马弗炉除去原料试剂结晶水及挥发性杂质后,按表 2 设计成分称取相应原料 1.5 g 并充分混均;取约 1 g 样品装进铂坩埚,将坩埚放入高温重烧炉

中升温至 1 600 $^{\circ}\text{C}$ 并保温 24 h, 使渣样达到热力学平衡状态; 保温结束后, 将渣样迅速从炉内取出并投入冰水混合物中淬冷, 过程在 2 s 之内完成, 以保证渣样保持高温平衡条件下的相平衡关系; 将淬冷后的渣样烘干, 选择部分渣样进行镶嵌, 经打磨、抛光, 通过 SEM-EDS 分析确定平衡物相类型及成分组成。

2 结果与讨论

2.1 试验结果

典型渣样的扫描电镜结果如图 2 所示, 典型渣样成分见表 3。

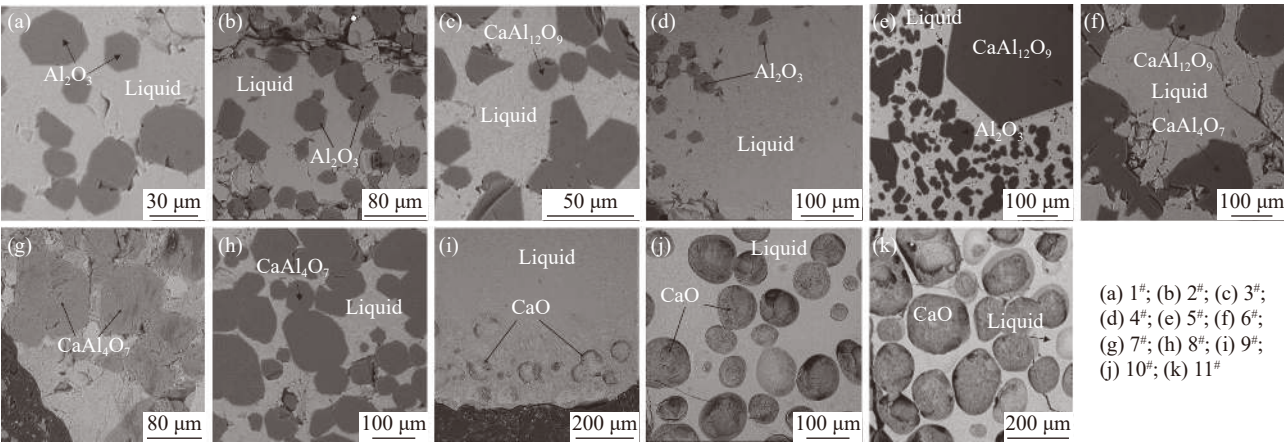


图 2 典型渣样扫描电镜形貌
Fig. 2 SEM images of typical samples

表 3 典型渣样平衡相的能谱分析结果
Table 3 EDS compositions of typical equilibrium phases

渣样号	平衡物相	组成成分			渣样号	平衡物相	组成成分		
		CaO	Al_2O_3	V_2O_5			CaO	Al_2O_3	V_2O_5
1 [#]	液相		7.72	92.28	7 [#]	液相	45.19	9.93	44.89
	Al_2O_3		97.06	2.94		CaAl_4O_7	19.65	81.23	
2 [#]	液相	23.88	8.91	67.21	8 [#]	液相	34.59	53.76	11.66
	Al_2O_3		96.03	3.98		CaAl_4O_7	19.34	80.66	
3 [#]	液相	33.94	8.36	57.71	9 [#]	液相	57.75	29.26	12.99
	$\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$	8.05	91.95			CaO	100.00		
4 [#]	液相	23.32	10.42	66.27	10 [#]	液相	55.77	16.71	27.53
	Al_2O_3		93.55	6.46		CaO	100.00		
5 [#]	液相	32.01	11.51	56.49	11 [#]	液相	54.57		45.44
	$\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$	7.31	92.70			CaO	100.00		
	Al_2O_3		100.00						
6 [#]	液相	42.42	7.24	50.34					
	CaAl_4O_7	20.40	79.61						
	$\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$	9.37	90.64						

结合扫描电镜和能谱分析可知, 1[#]渣样中浅灰色基底相为液相, 深灰色块状为 Al_2O_3 析出相。2[#]渣样中浅灰色基底相为液相, 深灰色块状为 Al_2O_3

析出相。3[#]渣样中浅灰色的基底相为液相, 深灰色块状析出相为 $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ 。4[#]渣样中浅色基体相为液相, 深色块状为 Al_2O_3 析出相。5[#]渣样中较大尺寸

的深灰色析出相为 $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$, 较小尺寸的深灰色析出相为 Al_2O_3 , 浅灰色基体相为液相。6[#]渣样中浅灰色基体相为液相, 分布在视场下半部分颜色最深且晶界有明显棱角的是 CaAl_4O_7 析出相, 分布于视场上半部分的析出相为 $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$, 其晶界较为圆滑。7[#]渣样中浅色基体相为液相, 深灰色部分为析出相 CaAl_4O_7 。8[#]渣样中白色基底相为液相, 另一相为灰色块状的 CaAl_4O_7 。9[#]渣样中浅灰色基体相为液相, 圆形析出相为 CaO 。10[#]渣样中白色基底相为液相, 圆形深灰色为 CaO 析出相。11[#]渣样中浅灰色基体相为液相, 深灰色的圆形析出相为 CaO 。

2.2 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ 渣系 1 600 °C 空气气氛下等温截面图的绘制

由前述分析可知, $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ 渣系的 11 组渣样, 共涉及 6 种高温相平衡关系, 根据高温平衡试验结果, 结合吉布斯相律等基本规则, 可绘制 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ 渣系 1 600 °C 空气气氛下的等温截面, 如图 3 所示。1 600 °C 条件下 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ 渣系的等温截面图共包括 7 个平衡相区, 分别是: 2 个液固三相区 (Liquid+ $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ 、Liquid+ $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ + CaAl_4O_7), 四个液固两相区 (Liquid+ CaO 、Liquid+ Al_2O_3 、Liquid+ $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ 、Liquid+ CaAl_4O_7), 以及单一液相区。

参考文献

- [1] Li Xiaoming, Xi Haodong, Miao Dejun, *et al.* Nitrogen dissolution and control of molten steel in steelmaking process[J]. *Iron and Steel*, 2021, 56(10): 36.
(李小明, 席浩栋, 缪德军, 等. 炼钢流程钢中氮的溶解及控制技术[J]. 钢铁, 2021, 56(10): 36.)
- [2] Wang Min, Bao Yanping, Cui Heng, *et al.* Nitrogen behavior in $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ refining slags[J]. *Journal of University of Science and Technology*, 2010, 32(2): 175-178.
(王敏, 包燕平, 崔衡, 等. $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 精炼渣氮行为[J]. 北京科技大学学报, 2010, 32(2): 175-178.)
- [3] Chang Heming, Zhang Lijuan. Kinetic model of denitrogenization of molten steel under vacuum with bubbling[J]. *Journal of Iron and Steel Research*, 1997, 9(4): 5-8.
(唱鹤鸣, 张丽娟. 熔渣下钢液真空吹气脱氮动力学模型[J]. 钢铁研究学报, 1997, 9(4): 5-8.)
- [4] Shi Lin. Alloy thermodynamics[M]. Beijing: China Machine Press, 1992.
(石霖. 合金热力学[M]. 北京: 机械工业出版社, 1992.)
- [5] Yang Y, Mao H, Selleby M. An assessment of the Ca-V-O system[J]. *Calphad*, 2017, 56: 29-40.
- [6] Morozov A N. System $\text{CaO-V}_2\text{O}_5$ [J]. *Metallurg (Leningrad)*, 1938, 13: 21-28.
- [7] Li Xugang, Xie Wei, Wang Nai, *et al.* Thermodynamic optimization of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ system[J]. *Nonferrous Metals Science and Engineering*, 2019, 10(6): 13-18.
(李徐刚, 谢伟, 王耐, 等. $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ 体系的热力学优化[J]. 有色金属科学与工程, 2019, 10(6): 13-18.)
- [8] Dabrowska G, Tabero P M K. Phase relations in the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3$ system in the solid state: The crystal structure of AlVO_4 [J]. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 2009, 30(3): 220-229.
- [9] Liu Chengjun, Qiu Jiuyu. Phase equilibrium relations in the specific region of $\text{CaO-SiO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ system[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2018, 38(4): 2090-2097.
- [10] Liu Chengjun, Qiu Jiuyu, Liu Zhengyue, *et al.* Adjacent relations of primary phase fields and invariant reactions of the system $\text{CaO-SiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-La}_2\text{O}_3$ [J]. *Journal of The American Ceramic Society*, 2021, 104(5): 2398-2409.
- [11] Liu Chengjun, Qiu Jiuyu, Liu Zhengyue, *et al.* Phase equilibria in the system $\text{CaO-SiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-La}_2\text{O}_3$ at 1473 K with $p_{\text{O}_2}=10^{-15.47}$ atm[J]. *Ceramics International*, 2020, 46(4): 7711-7718.
- [12] Qiu Jiuyu, Liu Chengjun, Liu Zhengyue, *et al.* Phase equilibria in the $\text{CaO-La}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ system at 1823, 1773, and 1673 K[J]. *Journal of Asian Ceramic Societies*, 2020, 8(3): 764-776.

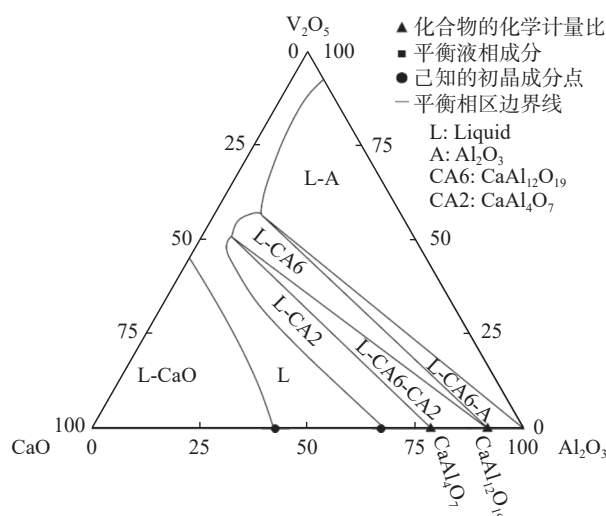


图 3 空气气氛下 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ 渣系 1 600 °C 等温截面
Fig. 3 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ slag system isothermal cross-section at 1 600 °C in air atmosphere

3 结论

根据热力学理论, 通过高温相平衡试验确定了 1 600 °C 空气气氛下的 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ 渣系的相平衡关系, 并绘制了 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ 渣系 1 600 °C 条件下的等温界面图, 确定了其中: Liquid+ Al_2O_3 + $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ 、Liquid+ $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ + CaAl_4O_7 、Liquid+ CaO 、Liquid+ Al_2O_3 、Liquid+ $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ 、Liquid+ CaAl_4O_7 和单一液相区 7 个平衡相区。