

DOI:10.13228/j.boyuan.issn0449-749x.20190282

## 基于挥发影响的 $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 二元相图测定与解析

赵忠宇, 赵俊学, 谭泽馨, 卢亮, 崔雅茹, 李小明

(西安建筑科技大学冶金工程学院, 陕西 西安 710055)

**摘要:** 为实现对  $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  二元相图做出有效测定与评价, 首先利用 FactSage 软件计算和熔点测试绘制了  $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  二元相图, 共晶点成分为 10%  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}90\%\text{CaF}_2$  (质量分数), 共晶温度为 1 340 °C。通过热重-差热试验发现, 该二元体系升温过程存在明显失重和吸热, 温度达到 1 500 °C 时, 90%  $\text{CaF}_2\text{-}10\%\text{Al}_2\text{O}_3$  的试样失重率可达 27%, 失重主要是  $\text{CaF}_2$  挥发, 并伴随明显吸热峰。基于失重及挥发反应, 对熔点测定过程进行成分修正, 得到新的  $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  二元相图, 共晶点成分为 12%  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}88\%\text{CaF}_2$  (质量分数), 共晶温度为 1 340 °C。最后, 通过荧光分析对熔化后的渣样进行成分检测, 结果与新的相图基本吻合。研究结果对含易挥发组元炉渣熔点测定及相图的绘制和解析具有参考价值。

**关键词:** 电渣重熔;  $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  相图; 挥发的影响; 成分修正

**文献标志码:** A **文章编号:** 0449-749X(2020)04-0034-06

## Determination and analysis of $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ binary phase diagram based on volatilization effect

ZHAO Zhong-yu, ZHAO Jun-xue, TAN Ze-xin, LU Liang, CUI Ya-ru, LI Xiao-ming  
(School of Metallurgical Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, Shaanxi, China)

**Abstract:** In order to effectively measure and evaluate the binary phase diagram of  $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , the binary phase diagram of  $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  was drawn by FactSage software calculation and melting point tests. The eutectic point composition was 10%  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}90\%\text{CaF}_2$ , and the eutectic temperature was 1 340 °C. TG-DSC tests showed that the binary system had an obvious weight loss and endotherm during the heating process. The weight loss rate of 90%  $\text{CaF}_2\text{-}10\%\text{Al}_2\text{O}_3$  can reach 27% at 1 500 °C and the main volatile was  $\text{CaF}_2$ . A new phase diagram of  $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  was obtained based on the weightlessness and volatilization reaction. The composition of the eutectic point was 12%  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}88\%\text{CaF}_2$ , and the eutectic temperature was 1 340 °C. Finally, the XRF detection results of the slag after melting are basically consistent with the new phase diagram. The results are of reference value to the determination of the melting point of slag containing volatile components and the drawing and analysis of phase diagram.

**Key words:** ESR; phase diagram of  $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; effect of volatilization; composition correction

在电渣重熔中, 电渣的物理化学及冶金性能对重熔过程产生重要影响, 因此对炉渣熔点、黏度、电导率等都有着特殊要求。氟化钙作为助熔剂, 常被添加到炉渣中以改善炉渣的物化性能, 典型的  $\text{CaF}_2$  基渣系为 ANF-6 渣, 也称“三七渣”(30%  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}70\%\text{CaF}_2$  (质量分数)), 由于其具有较好的综合冶金工艺性能及一定的脱硫、去除夹杂物的能力, 所以得到了广泛应用。为了进一步降低电耗并提高过程的稳定性, 以此渣为基础, 通过添加其他组元, 形成了多元渣系<sup>[1]</sup>。

相图是渣组成选择的基础, 但作为基础的

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2$  相图尚未形成一致的看法。文献[1-4]研究表明, 在高温下,  $\text{CaF}_2$  与  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{MgO}$  等氧化物间存在反应, 形成  $\text{AlF}_3$ 、 $\text{SiF}_4$ 、 $\text{MgF}_2$  等挥发物, 并导致熔渣中  $\text{CaO}$  质量分数的增加。课题组对电渣重熔中高氟渣系的研究结果表明<sup>[5-17]</sup>, 熔点及黏度测定过程中, 炉渣的失重可达 5%~18%, 挥发物主要为  $\text{CaF}_2$ , 这种挥发必然会改变炉渣成分, 进而对熔点、黏度等物化性能的测定结果产生影响。本文基于挥发机制, 采用传统熔点测定与对熔点测定过程的炉渣组成进行修正结合, 得到修正后的  $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  二元相图, 希望能更准确地反映该体系

**基金项目:** 国家自然科学基金资助项目(51674185, 51574189, 51674186)

**作者简介:** 赵忠宇(1991—), 男, 博士生; **E-mail:** 609264109@qq.com; **收稿日期:** 2019-06-21

**通讯作者:** 赵俊学(1962—), 男, 博士, 教授; **E-mail:** Zhaojunxue1962@126.com

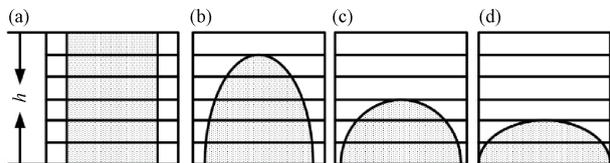
的固液转换关系,并为挥发性炉渣高温物化性能测定及挥发过程控制提供借鉴。

### 1 研究方案

采用 FactSage 理论计算与“半球法”熔点测定相结合,分别得到  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2$  二元相图,并与相关研究结果作比较;通过热力学分析及热重-差热(TG-DSC)分析,建立炉渣高温条件下的成分变化机制及规律,用以预测熔点测定过程的炉渣成分变化;将温度达到熔点时的成分与测定的熔点值对应,基于新的熔点与组成对应关系绘制相图;最后,通过荧光分析(XRF)测定熔化后炉渣试样成分,对修正后的  $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  二元相图进行验证。

(1)利用 FactSage 软件计算得出典型炉渣 30%  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-70}\%$   $\text{CaF}_2$  在升温过程的物相变化,并分析该体系的挥发热力学。进一步计算得出  $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  二元相图。

(2)采用分析纯试剂分别配制不同成分炉渣试样(5%  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-95}\%$   $\text{CaF}_2$ 、7%  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-93}\%$   $\text{CaF}_2$ 、10%  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-90}\%$   $\text{CaF}_2$ 、20%  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-80}\%$   $\text{CaF}_2$ 、30%  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-70}\%$   $\text{CaF}_2$ 、40%  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-60}\%$   $\text{CaF}_2$ ),试样粒度小于 0.074 mm。样品制备过程:首先将分析纯试剂放置在设定温度为 180 °C 的通风干燥箱中干燥,然后按照不同配比,将分析纯试剂放置在玛瑙研钵中研磨 0.5 h,以保证样品粒度一致、混合均匀,最后用密封袋储存并压实密封。试验采用传统“半球法”(图 1)对炉渣试样进行熔点测定,试验设备为 MTLQ-RD-1600 型高温熔点熔速测定仪。参数设定为:升温速度 10 °C/min,通入氩气保护,气流量 50 mL/min。以试样高度降低到 1/2h 为全熔点,依此与配制的初始炉渣成分对应绘制相图。



(a) h; (b) 5/6h; (c) 1/2h; (d) 1/3h。

图 1 半球法原理示意图

Fig. 1 Schematic diagram of hemispheric method

(3)由于测定过程炉渣会发生挥发反应,为确定达到熔点时炉渣试样的实际成分,采用耐驰 449 F3 型热重-差热分析仪,参照熔点测定过程的气氛及升温速度测定试样质量及热流变化。所测试样为熔点

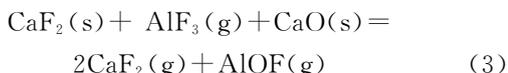
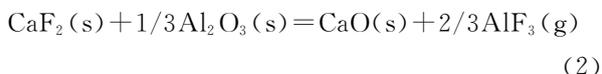
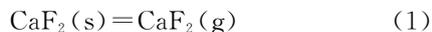
测定试验过程中配制试样,同时,为避免试样与氧化铝坩埚接触发生化学变化影响检测结果,试验采用铂铑内衬坩埚。

(4)根据热重-差热试验结果及挥发机制,计算炉渣熔点温度对应的挥发后的炉渣成分,以此作为测定熔点对应的炉渣成分“真值”,绘制新的  $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  二元相图,即修正的  $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  二元相图。为验证修正二元相图的准确性,按照以上所述制样方法重新配制大量试样,采用管式炉按照熔点测定的升温速度直到熔化进行大样焙烧,对达到熔点的试样进行 XRF 成分分析(半球点熔点测定后的试样难以作成分分析),将检测结果再与相图进行对比。

### 2 结果与分析

#### 2.1 $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 二元渣热力学分析

$\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  二元渣系可能存在的氟化物挥发反应见式(1)~式(3)。



对该体系的典型渣 30%  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-70}\%$   $\text{CaF}_2$  进行挥发热力学计算,结果如图 2 所示。

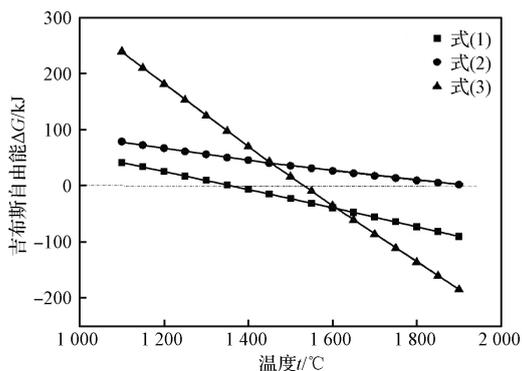


图 2 不同氟化物挥发反应吉布斯自由能与温度的关系

Fig. 2  $\Delta G\text{-}t$  of fluoride volatilization reactions

由图 2 可以看出,标准状态下,在 1 200 °C 左右就会出现  $\text{CaF}_2$  挥发;在 1 550 °C 左右出现  $\text{AlOF}$  挥发; $\text{AlF}_3$  的挥发温度要到 1 900 °C 以上,所以可以认为在本试验中该反应的挥发量较少。由于该渣的熔点在 1 400 °C 以下,所以炉渣挥发反应从理论上讲应该以  $\text{CaF}_2$  为主。实际测定过程中,由于体系处于非标准状态,气相中的  $\text{CaF}_2$ 、 $\text{AlOF}$ 、 $\text{AlF}_3$  分压

会比较低,导致挥发温度降低,但标准状态下的挥发顺序应该仍具有参考价值。

采用 FactSage 软件对典型渣 30% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-70% CaF<sub>2</sub> 升温过程的物相转换进行模拟计算,结果如图 3 所示<sup>[10]</sup>。

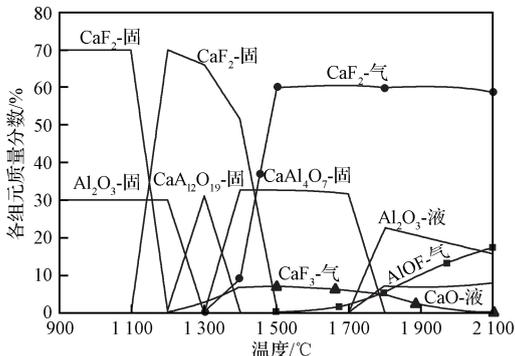


图 3 30% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-70% CaF<sub>2</sub> 渣系升温过程物相变化  
Fig. 3 Phase changes of 30% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-70% CaF<sub>2</sub> slag

由图 3 可以看出, AlF<sub>3</sub> 在 1 200 °C 开始形成,而 AIOF 在 1 500 °C 才开始形成,随着温度的继续升高, AIOF 占比持续增大。由于体系的 CaF<sub>2</sub> 含量较高, CaF<sub>2</sub> 挥发值得关注。另一方面,根据吉布斯自由能公式

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln J \quad (4)$$

令  $\Delta G=0$ , 即可以得到在 1 500 °C 下当反应达到平衡态时, 氟化物挥发的分压  $p_i$  与标准大气压  $p^0$  的比值, 即  $p_i/p^0$  (与表 1 中  $p^0$  的关系)。计算结果见表 1。由此可见, 挥发分以 CaF<sub>2</sub> 为主。

表 1 各挥发性氟化物分压与标准大气压比值

Table 1 Ratio of partial pressure of volatile fluorides to standard atmospheric pressure

温度/°C	$p_{CaF_2}/p^0$	$p_{AlF_3}/p^0$	$p_{AIOF}/p^0$
1 500	0.90	$9.63 \times 10^{-2}$	$2.72 \times 10^{-3}$

采用 FactSage 软件计算 CaF<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 二元相图如图 4 所示。文献[1]测定的 CaF<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 二元相图如图 5 所示。

对比可以看出, FactSage 软件计算 CaF<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 二元相图与图 5 早期测定的相图较为接近, 因此, 试验配比将重点探究 CaF<sub>2</sub> 质量分数为 85%~90% 的情况。

### 2.2 CaF<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 二元相图测定

采用分析纯试剂按照不同配比分别配制炉渣试样并测量熔点, 据试验结果绘制出 CaF<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 二元

相图, 结果如图 6 所示。

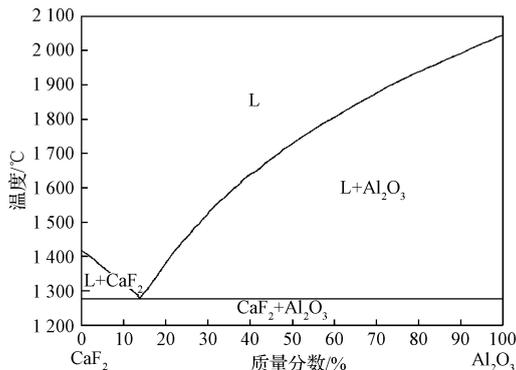


图 4 FactSage 软件计算 CaF<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 二元相图  
Fig. 4 CaF<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phase diagram simulated by FactSage

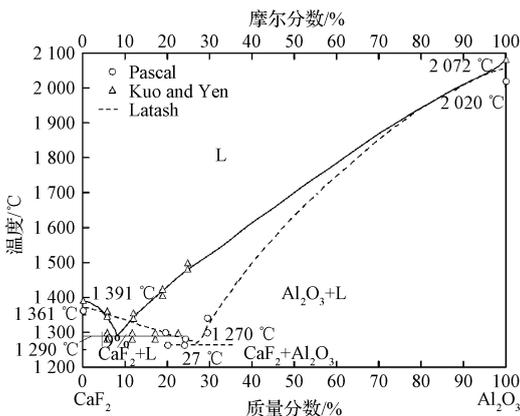


图 5 早期 CaF<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 二元相图  
Fig. 5 Original CaF<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> binary phase diagram

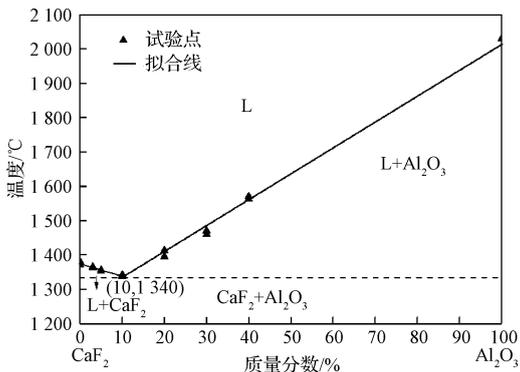


图 6 实测 CaF<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相图  
Fig. 6 Measured CaF<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phase diagram

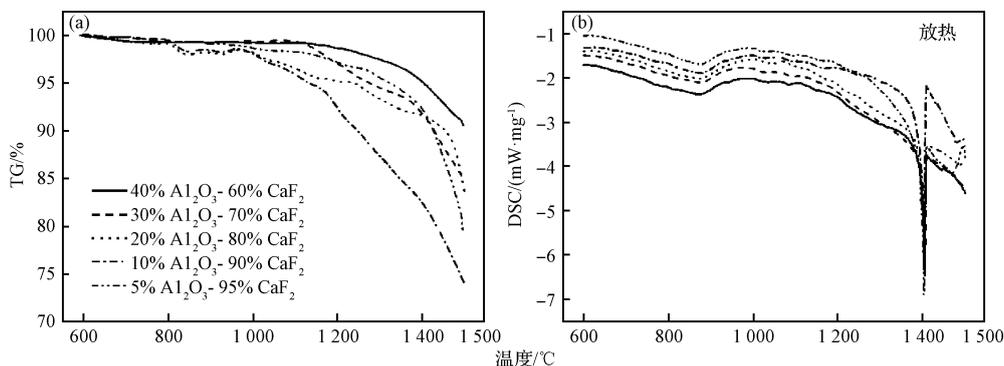
由图 6 可以看出, 共晶点成分为 10% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-90% CaF<sub>2</sub>, 共晶温度为 1 340 °C, 该数据结果与此前(图 5)部分检测结果较为相近。该二元相图试验测定并未考虑高温挥发对炉渣实际成分的改变, 而实际上炉渣挥发反应对熔点的影响有时是

明显的,这时还需对相图做出相应修正。

### 2.3 $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 二元渣系升温过程热分析

按照研究方案中测定炉渣熔点并使之与达到熔点温度时的炉渣成分对应(而非与配制的初始炉渣成分对应的)的思路,为研究挥发机制及其对炉渣组

成和性能的影响,进一步确定在达到熔点时炉渣成分变化,试验采用 TG-DSC 热分析。由于试样在  $600\text{ }^\circ\text{C}$  前主要为自由水和结合水的蒸发分解过程,因此 TG-DSC 结果只列出了  $600\text{ }^\circ\text{C}$  以后的部分,如图 7 所示。



(a) 热重检测; (b) 差热检测。

图 7 热重-差热检测结果

Fig. 7 TG and DSC tests

由图 7(a)可以看出,不同配比的  $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  二元渣样在升温过程中均存在明显的失重,且失重率各不相同。在  $1\ 200\text{ }^\circ\text{C}$  左右,失重明显加剧。整体来看,随着炉渣中  $\text{CaF}_2$  质量分数的增高,失重率明显增大, $600\text{ }^\circ\text{C}$  以上的失重可以认为是挥发反应所导致的。以  $1\ 500\text{ }^\circ\text{C}$  的失重量为基准, $90\%\text{CaF}_2\text{-}10\%\text{Al}_2\text{O}_3$  试样的失重量最大,失重率可达  $27\%$ ,挥发反应剧烈。该点接近共晶点,该点左右两侧方向失重率逐渐降低,挥发现象逐渐减弱。

根据图 7(b)对  $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  二元渣系做差热分析,可以发现图谱中存在两个吸热峰,第 1 个吸热峰

出现在  $900\text{ }^\circ\text{C}$  左右,对比发现,随着  $\text{Al}_2\text{O}_3$  质量分数增高,吸热峰位置逐渐降低,由此推测该吸热峰与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  相变有关,通过对比中科院金属研究所对  $\text{Al}_2\text{O}_3$  熔热检测结果<sup>[18]</sup>,该结论进一步得到证实;第 2 个吸热峰出现在  $1\ 400\text{ }^\circ\text{C}$  左右且较为明显,结合 TG 分析可知,挥发分主要为单一相  $\text{CaF}_2$ ,结合  $\text{CaF}_2$  热分析图谱,该吸热峰是由炉渣挥发吸热引起的。

### 2.4 $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 二元相图修定

结合  $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  二元渣系熔点试验与热重分析结果,将达到熔点时渣系的挥发分按  $\text{CaF}_2$  计算,折算后的实际成分见表 2。

表 2  $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  二元渣系熔点-成分修正表

Table 2 Melting point-component correction of  $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  binary slag system

项目	$\text{CaF}_2$	$5\%\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}95\%\text{CaF}_2$	$10\%\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}90\%\text{CaF}_2$	$20\%\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}80\%\text{CaF}_2$	$30\%\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}70\%\text{CaF}_2$	$40\%\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}60\%\text{CaF}_2$
熔点/ $^\circ\text{C}$	1 385	1 356	1 340	1 397	1 460	1 531
失重/ $\%$		5.9	14.7	8.3	8.7	9.4
修正成分		$5.3\%\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}94.7\%\text{CaF}_2$	$11.7\%\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}88.3\%\text{CaF}_2$	$21.8\%\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}78.2\%\text{CaF}_2$	$32.9\%\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}67.1\%\text{CaF}_2$	$44.2\%\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}55.8\%\text{CaF}_2$
成分转变/ $\%$		0.3	1.7	1.8	2.9	4.2

根据表 2 修正后的实际成分,对图 6 的实测相图进行成分修正,得到修正后的  $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  二元相图如图 8 所示。在  $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  相图存在两条曲线,其中,由配制的炉渣成分与“半球法”试验检测出的熔点绘制的曲线称为“表观熔点曲线”或“表观液相线”;另一条曲线称为“熔点真值曲线”或“实际液相

线”,即炉渣熔化时所对应的实际成分(根据炉渣升温到熔点所测得的失重及挥发反应机制折算得到的炉渣成分,也称为修正成分)与测得的熔点对应绘制的曲线。修正后的  $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  相图共晶点成分为  $12\%\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}88\%\text{CaF}_2$ 。两条曲线所围成的阴影区域称为“挥发影响区”,在同一温度时,两条曲线之

间的横向距离反映的是炉渣挥发导致的成分变化;在同一组成时,两条曲线的垂直距离反映的是因为挥发导致的炉渣熔点差异。

## 2.5 $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 二元相图验证

实验室模拟熔点检测时的升温过程进行了大样焙烧试验,对达到熔点时的炉渣试样快冷进行荧光分析(XRF),确定其实际成分见表 3,并与修正后的  $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  二元相图对照,如图 9 所示。模拟熔点进行的焙烧试样 XRF 成分检测结果与  $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  相图基本吻合。同时,对表 3 所列出的成分进行比较可以看出,焙烧后的炉渣中  $\text{CaF}_2$  质量分数降低,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  质量分数有所升高,这说明挥发分主要为

$\text{CaF}_2$ ,这与前面的热力学分析结果一致。

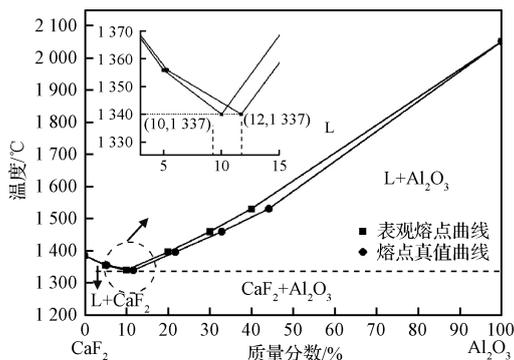


图 8  $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  相图

Fig. 8 Modified  $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  phase diagram

表 3 熔点-成分对照表

Table 3 Compositions and melting point

项目	1 356 °C	1 340 °C	1 397 °C	1 460 °C	1 531 °C
原始成分	5% $\text{Al}_2\text{O}_3$ -95% $\text{CaF}_2$	10% $\text{Al}_2\text{O}_3$ -90% $\text{CaF}_2$	20% $\text{Al}_2\text{O}_3$ -80% $\text{CaF}_2$	30% $\text{Al}_2\text{O}_3$ -70% $\text{CaF}_2$	40% $\text{Al}_2\text{O}_3$ -60% $\text{CaF}_2$
焙烧后成分	5.3% $\text{Al}_2\text{O}_3$ - 94.7% $\text{CaF}_2$	11.7% $\text{Al}_2\text{O}_3$ - 88.3% $\text{CaF}_2$	21.8% $\text{Al}_2\text{O}_3$ - 78.2% $\text{CaF}_2$	32.9% $\text{Al}_2\text{O}_3$ - 67.1% $\text{CaF}_2$	44.2% $\text{Al}_2\text{O}_3$ - 55.8% $\text{CaF}_2$

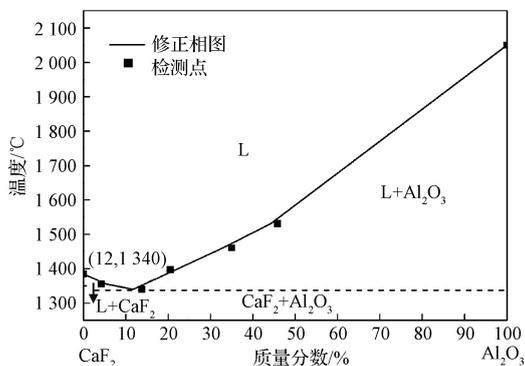


图 9 修正的  $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  相图验证

Fig. 9  $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  phase diagram verification

## 3 结论

(1)  $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  二元体系在熔点测定过程有明显的失重,当温度达到 1 500 °C 时 90%  $\text{CaF}_2$ -10%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的试样失重率可达 27%,失重主要是  $\text{CaF}_2$  挥发导致的。

(2) 利用“半球法”测定熔点与配制的炉渣成分绘制  $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  二元相图,共晶点成分为 10%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -90%  $\text{CaF}_2$ ,共晶温度为 1 340 °C;基于失重及挥发反应,对熔点测定过程的成分进行修正,得到新的  $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  二元相图,共晶点成分为 12%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -88%  $\text{CaF}_2$ ,共晶温度为 1 340 °C。

(3) 分别由配制的炉渣成分、修正后的炉渣成分与“半球法”测得的熔点对应绘制曲线,两条曲线之间的区域为“挥发影响区”。在同一温度时,两条曲线之间的横向距离反映的是炉渣挥发导致的成分变化;在同一组成时,两条曲线的垂直距离反映的是因为挥发导致的炉渣熔点差异。

## 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. (LI Zheng-bang. Electroslag Metallurgy Theory and Practice[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2010.)
- [2] 茅洪祥, 胡汉涛, 马国军. 连铸保护渣对环境的氟污染及其对策[J]. 炼钢, 1999, 15(3): 41. (MAO Hong-xiang, HU Han-tao, MA Guo-jun, et al. Contamination of fluorine in CC mould powder to environment and countermeasures[J]. Steelmaking, 1999, 15(3): 41.)
- [3] ZHAO Jun-xue, ZHAO Zhong-yu, CUI Ya-ru, et al. New slag for nickel matte smelting process and subsequent Fe extraction[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2017, 49(1): 304.
- [4] Mills K C. Physical properties of casting powders[J]. Ironmaking and Steeling, 1988, 15(4): 175.
- [5] 赵俊学, 尚南, 赵忠宇, 等. 电渣重熔中氟渣配渣方式对熔点测定的影响[J]. 钢铁, 2018, 53(8): 44. (ZHAO Jun-xue, SHANG Nan, ZHAO Zhong-yu, et al. Influence of slag preparation mode on melting point of ESR slag with medium fluoride content[J]. Iron and Steel, 2018, 53(8): 44.)

- [6] 赵俊学,赵忠宇,尚南,等. 连铸保护渣中氟化物作用及影响分析[J]. 钢铁, 2018, 53(10): 8. (ZHAO Jun-xue, ZHAO Zhong-yu, SHANG Nan, et al. Analysis on influence of fluoride in mold powder of continuous casting[J]. Iron and Steel, 2018, 53(10): 8.)
- [7] 赵俊学,卢亮,赵忠宇,等. 电渣重熔用五元高氟渣高温挥发机制[J]. 钢铁, 2019, 54(6): 43. (ZHAO Jun-xue, LU Liang, ZHAO Zhong-yu, et al. Volatilization mechanism of ESR slab with high fluoride under high-temperature[J]. Iron and Steel, 2019, 54(6): 43.)
- [8] 赵俊学,王泽,赵忠宇,等. 氟化物挥发对连铸保护渣熔点的影响[J]. 钢铁, 2019, 54(8): 181. (ZHAO Jun-xue, WANG Ze, ZHAO Zhong-yu, et al. Influence of fluoride evaporates on melting point of molding powder for continuous casting[J]. Iron and Steel, 2019, 54(8): 181.)
- [9] 梁洪铭,赵俊学,张振强,等. 电渣重熔过程炉渣中氟化物挥发的研究[J]. 特殊钢, 2012, 33(5): 1. (LIANG Hong-ming, ZHAO Jun-xue, ZHANG Zhen-qiang, et al. A study on evaporation of fluorides in slag during electroslag remelting process[J]. Special Steel, 2012, 33(5): 1.)
- [10] 陈艳梅,赵俊学,樊军,等. 电渣重熔过程中渣成分变化的研究[J]. 特殊钢, 2010, 31(6): 7. (CHEN Yan-mei, ZHAO Jun-xue, FAN Jun, et al. A study on variations of slag ingredient during electroslag remelting process[J]. Special Process, 2010, 31(6): 7.)
- [11] 赵俊学,葛蓓蕾,崔雅茹. 含易挥发组元炉渣的高温性能检测[J]. 工业加热, 2016, 45(2): 12. (ZHAO Jun-xue, GE Bei-lei, CUI Ya-ru, et al. High temperature properties measurement of slag with higher volatile content[J]. Industrial Heating, 2016, 45(2): 12.)
- [12] 常治宇,张建良,许仁泽,等.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  对酒钢低铝渣黏度的影响及热力学分析[J]. 中国冶金, 2018, 28(8): 6. (CHANG Zhi-yu, ZHANG-Jian-liang, XU Ren-ze, et al. Effect of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  on viscosity of low alumina slags of Jiusteel and thermodynamic analysis[J]. China Metallurgy, 2018, 28(8): 6.)
- [13] 陈艳梅,赵俊学,路晓涛,等.  $\text{CaF}_2$  渣系失重与成分变化的试验研究[J]. 钢铁研究学报, 2010, 22(12): 11. (CHEN Yan-mei, ZHAO Jun-xun, LU Xiao-tao, et al. Experimental study on weight loss and compositional variations of slag system bearing bearing  $\text{CaF}_2$ [J]. Journal of Iron and Steel Research, 2010, 22(12): 11.)
- [14] ZHAO Jun-xue, ZHAO Zhong-yu, SHI Rui-meng, et al. Issues relevant to recycling of stainless-steel pickling sludge[J]. JOM, 2018, 70(1): 2825.
- [15] 巨建涛,吕振林,焦志远,等.  $\text{CaF}_2\text{-SiO}_2\text{-CaO}$  渣系的非等温挥发行为[J]. 过程工程学报, 2012, 12(4): 618. (JU Jian-tao, LÜ Zhen-Lin, JIAO Zhi-yuan, et al. Non-isothermal analysis on the evaporation behavior of  $\text{CaF}_2\text{-SiO}_2\text{-CaO}$  system slag[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2012, 12(4): 618.)
- [16] 陈艳梅,赵俊学. 电渣冶金过程炉渣成分变化及其影响研究[J]. 工业加热, 2014, 43(3): 23. (CHEN Yan-mei, ZHAO Jun-xue. Study on slag chemical composition change and its influence during ESR process[J]. Industrial Heating, 2014, 43(3): 23.)
- [17] 余文文,刘赵晶,陈雪梅,等.  $\text{FeO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{MgO}$  质量分数对高炉初渣黏度的影响[J]. 中国冶金, 2019, 29(7): 13. (SHE Wen-wen, LIU Zhao-jing, CHEN Xue-mei, et al. Effect of  $\text{FeO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{MgO}$  mass fraction on viscosity of blast furnace primary slag[J]. China Metallurgy, 2019, 29(7): 13.)
- [18] 古堂生,林光明. 非晶态和晶态纳米氧化铝粉的相变与红外光谱[J]. 无机材料学报, 1997, 12(6): 840. (GU Tang-sheng, LIN Guang-ming. Phase transformation and infrared absorption spectra of amorphous and crystalline nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$  powder[J]. Journal of Inorganic Materials, 1997, 12(6): 840.)