

· 试验研究 ·

B₂O₃ 对 CaO-Al₂O₃-SiO₂-MgO-CaF₂ 五元精炼渣系熔化特性的影响

于学斌¹ 时启龙¹ 翟荣灿² 朱志强¹ 程亮¹ 栾启川¹

(1 武汉科技大学钢铁冶金及资源利用省部共建教育部重点实验室, 武汉 430081;

2 洛阳科丰冶金新材料有限公司, 洛阳 471300)

摘要 通过半球点法研究了 B₂O₃ 对 40.5% ~ 70.0% CaO-19% ~ 45% Al₂O₃-SiO₂-MgO-CaF₂ 五元渣系熔化温度和完全熔化时间的影响。实验结果表明, 当渣中 CaO 含量为 40.5% ~ 60%, CaF₂ 2% ~ 10%, (B₂O₃ %)/(CaF₂ %) 为 0.17 ~ 0.33 时, 渣系的熔化温度较不加 B₂O₃ 的五元渣平均降低 30 °C, 完全熔化时间平均降低 49 s。合适的多元脱硫精炼渣系的成分为 60% CaO, 19% ~ 30% Al₂O₃, ≤ 10% (MgO + SiO₂), 2% ~ 6% CaF₂, (B₂O₃)/(CaF₂) = 0.17。

关键词 B₂O₃ CaO-Al₂O₃-SiO₂-MgO-CaF₂ 五元渣系 熔化特性

Influence of B₂O₃ on Melting Characteristics of CaO-Al₂O₃-SiO₂-MgO-CaF₂ Pentary Slag Series

Yu Xuebin¹, Shi Qilong¹, Zhai Rongcan², Zhu Zhiqiang¹, Cheng Liang¹ and Luan Qichuan¹

(1 Key Laboratory for Ferrous Metallurgy and Resources Utilization of Ministry of Education, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081; 2 Luoyang Kefeng Metallurgy New Material Co Ltd, Luoyang 471300)

Abstract The effect of B₂O₃ on melting temperature and complete melting time of 40.5% ~ 70.0% CaO - 19% ~ 45% Al₂O₃ - SiO₂ - MgO - CaF₂ pentary slag series by semi- sphere point method has been studied. The test results showed that the average melting temperature of pentary slag with 40.5% ~ 60% CaO, 2% ~ 10% CaF₂ and (B₂O₃)/(CaF₂) = 0.17 ~ 0.33 was 30 °C less than that of pentary slag series without adding B₂O₃ and the average complete melting time decreased by 49 s as compared with that without adding B₂O₃. The available multicomponent desulphurization refining slag ingredient is 60% CaO, 19% ~ 30% Al₂O₃, ≤ 10% (MgO + SiO₂), 2% ~ 6% CaF₂ and (B₂O₃)/(CaF₂) = 0.17.

Material Index B₂O₃, CaO-Al₂O₃-SiO₂-MgO-CaF₂ Pentary Slag Series, Melting Characteristic

生产高质量的钢种时, 必须进行二次精炼。CaO-Al₂O₃-SiO₂-MgO-CaF₂ 五元渣系是二次精炼中常用渣系之一。此渣系以 CaO-Al₂O₃ 为主体, 并含有适量的 SiO₂、MgO, 以便适应工业原料的条件, 且配入适量降低熔点的 CaF₂。具备良好熔化特性的渣系, 其流动性好, 钢-渣间反应速度快, 因此, 熔化特性是考核该五元渣系的重要指标。通常采用提高 CaF₂ 含量的方法, 来保证渣系具有良好的熔化特性, 但这会加剧耐火材料的侵蚀, 同时还产生环境污染的问题。为此, 需要试验一种新型的助熔剂来代替 CaF₂。

B₂O₃ 是一种十分有效的助熔剂, 并已经应用于结晶器保护渣之中。有研究指出, 当保护渣中 B₂O₃ 加入量在 10% 以下时, 每增加 1% 的 B₂O₃, 可降低熔化温度约 25 °C^[1]。

有研究指出, 在类似于上述的五元渣系中加入一定量的 B₂O₃, 可以改善钢-渣间反应动力学条件, 提高钢-渣间反应速率^[2], 而且还发现 B₂O₃ 可以加速 CaO 在精炼渣中的溶解^[3], 但 B₂O₃ 对五元渣系熔化特性的具体影响还未见文献报道。因此本研究试图通过 B₂O₃ 对该五元渣系熔化特性影响的研究, 以达到既可以保证渣系具有良好熔化特性, 又可以提高渣系中 CaO 含量和降低 CaF₂ 含量的目的。

1 实验方法

用化学试剂按 CaO 含量由低到高的要求, 配制出一系列上述的五元渣系。将配制好的五元渣系制成 200 目的粉末, 经充分混均后压成 Φ3 mm × 3 mm 的试样, 烘干, 测定其熔化温度。将半球点温度定为试样的熔化温度, 由半球点到完全

表 1 试验五元渣的成分及熔化温度和完全熔化时间
Table 1 Ingredient, melting temperature and complete melting time of test pentary slag series

编号	成分/%				$(B_2O_3)/(CaF_2)$	熔化温 度/℃	完全熔化 时间/s
	CaO	Al_2O_3	$SiO_2 + MgO$	CaF_2			
a ₁	40.5	40~45	≤10	6~10	0	1 376	170
a ₂	41.0	40~45	≤10	6~10	0	1 382	105
a ₃	42.0	40~45	≤10	6~10	0	1 384	130
a ₄	42.5	40~45	≤10	6~10	0	1 382	130
a ₅	42.5	35~40	≤10	6~10	0.20	1 347	70
a ₆	43.0	35~40	≤10	6~10	0.20	1 359	90
a ₇	44.0	35~40	≤10	6~10	0.33	1 350	75
a ₈	44.5	35~40	≤10	6~8	0.25	1 347	100
a ₉	50.0	30~35	≤10	6~8	0.25	1 358	85
a ₁₀	52.0	30~35	≤10	6~8	0.33	1 346	95
a ₁₁	53.0	30~35	≤10	6~8	0.17	1 359	89
a ₁₂	53.5	30~35	≤10	6~8	0.08	1 368	90
a ₁₃	60.0	19~30	≤10	2~6	0.17	1 376	70
a ₁₄	65.0	19~30	≤10	2~6	0.33	1 380	84
a ₁₅	70.0	19~30	≤10	2~6	0.17	1 400	95

注:0表示未加入 B_2O_3 ,助熔剂全部是 CaF_2 。

熔化的时间定义为完全熔化时间,短者熔化速度快。试样的成分范围见表 1。

2 实验结果及分析

由表 1 可知, $a_1 \sim a_4$ 与 $a_5 \sim a_8$ 对应中配入 $(B_2O_3)/(CaF_2)$ 在 0.20~0.33 时,各成分试样的熔化温度均有明显下降,最少降低 23℃,最多降低 36℃,平均降低 30℃;完全熔化时间也明显缩短,最多缩短了 101 s,最少缩短了 15 s,平均缩短 49 s。造成这一现象的主要原因是:(1) B_2O_3 为低熔点化合物,熔点为 450℃^[4],根据冰点下降原理,当多元系中加入一种低熔点化合物时,该体系的熔点必然下降;(2) 试样中高熔点物质的形成和溶解,是影响完全熔化时间的一个重要因素,高熔点物质形成的越容易,溶解的越慢,则试样的熔化就越慢。 B_2O_3 与熔渣中其他氧化物、氟化物形成低熔点的复合化合物^[5],抑制了熔渣中高熔点物质的形成^[6,7],从而缩短了试样的完全熔化时间。

从表 1 中还可以看出,随 CaO 含量的升高,试样 $a_1 \sim a_4$ 与 $a_5 \sim a_8$ 的熔化温度均呈现先升高,后降低的变化趋势,但变化不大,而且两者出现最高值的 CaO 含量不同;这两部分试样完全熔化时间的变化趋势不相同。这说明在不同的五元系成分点上, B_2O_3 对熔化温度和完全熔化时间的影响程度是不一样的。在某些成分点上, B_2O_3 对熔化温度的影响比对完全熔化时间的影响明显;而在另一些成分点上, B_2O_3 对完全熔化时间的影响比对熔化温度的影响明显。

试样 a_5 、 a_7 的完全熔化时间相当短,熔化温度也不高,但是其 CaO 的含量较低(见表 1),所以从精炼工艺来说,是不理想的渣系。

提高渣系的 CaO 含量,降低 CaF_2 含量,再来考察 $(B_2O_3)/(CaF_2)$ 对渣系熔化特性的影响。按此比值由小到大,做出试样 $a_9 \sim a_{12}$ 的熔化特性图,如图 1。

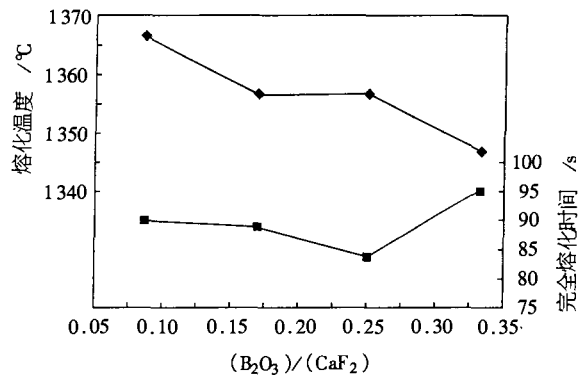


图 1 $(B_2O_3)/(CaF_2)$ 对五元渣熔化温度和完全熔化时间的影响(试样编号 $a_9 \sim a_{12}$)

Fig.1 Effect of $(B_2O_3)/(CaF_2)$ on melting temperature and complete melting time of pentary slag (sample No: $a_9 \sim a_{12}$)

由图 1 可以看出,当 $(B_2O_3)/(CaF_2)$ 由 0.08 上升至 0.33 时,五元渣系的熔化温度持续下降,共下降了 20℃。这说明 $(B_2O_3)/(CaF_2)$ 对五元系的熔化温度有着明显的影响。其中 $(B_2O_3)/(CaF_2)$ 由 0.17 上升至 0.25 时,五元系的熔化温度却几乎没有变化。因此从降低五元渣系熔化温度的角度来考虑, $(B_2O_3)/(CaF_2)$ 应取 0.33。

当 $(B_2O_3)/(CaF_2)$ 由 0.08 上升至 0.25 时,试样的完全熔化时间缩短了 6 s,最短完全熔化时间出现在 $(B_2O_3)/(CaF_2) = 0.25$ 处。这说明 $(B_2O_3)/(CaF_2)$ 的比值对五元系的完全熔化时间也有一定的影响。因此从降低五元系完全熔化时间的角度考虑, $(B_2O_3)/(CaF_2)$ 应取 0.25。若综合熔化温度和完全熔化时间来考虑,此比值应取 0.26~0.27。一般在精炼处理过程中,精炼渣的熔化温度往往是首要考虑的因素。因此,一般情况下 $(B_2O_3)/(CaF_2)$ 应取 0.33。但是,在某些精炼条件下,熔化时间反而更能决定精炼渣的精炼效果,比如在 RH 中采用投放法进行脱硫处理时,完全熔化时间就成为首要考虑的因素。

为了进一步提高 CaO 含量,降低 CaF₂ 的用量,又检验了 a₁₃ ~ a₁₅ 试样的熔化特性。并将试样 a₉ ~ a₁₅ 的实验结果绘于图 2 来考察 B₂O₃ 的影响。试样从 a₉ ~ a₁₅ 逐渐减少了 CaF₂ 的含量。

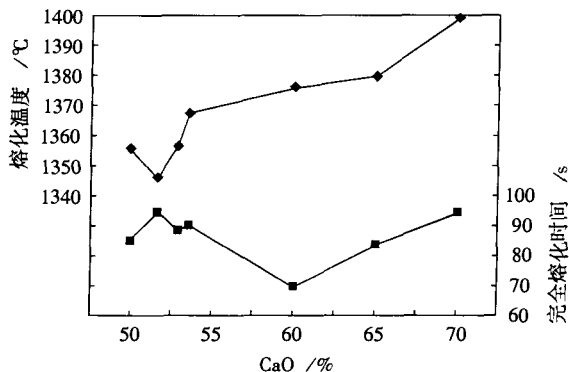


图 2 CaO 含量对五元渣熔化温度和完全熔化时间的影响(试样编号 a₉ ~ a₁₅)

Fig.2 Effect of CaO content on melting temperature and complete melting time pentary slag (sample No: a₉ ~ a₁₅)

由表 1 和图 2 可知,随着 CaO 含量的升高,试样的熔化温度呈升高的趋势,这主要是由于 CaO 含量的升高,体系的熔化温度升高,导致 B₂O₃ 与 CaF₂ 的助熔作用被部分抵消。另外,完全熔化时间的曲线在试样 a₁₃ (成分见表 1) 附近处出现了一个低谷(图 2)。

从整体角度来看,虽然试样 a₉ ~ a₁₂ 的熔化温度较低,但它们比 a₁₃ 的 CaO 含量低很多, CaF₂ 含量也偏高,而且完全熔化时间还较长。尽管试样 a₁₃ 的熔化温度稍高,但完全熔化时间在 a₉ ~ a₁₅ 中是最低的。在需要精炼渣快速熔化的二次精炼过程中, a₁₃ 渣系就更具优势。在有加热条件的二次精炼过程, a₁₃ 渣系的熔化温度稍高,对精炼过程

的影响不大,但当成分为试样 a₁₅ 时,其熔化温度较 a₁₃ 大幅度地升高,完全熔化时间也达到最长,此时,它便不再适于作脱硫精炼剂。因此,在较低 CaF₂ 含量的渣系中, (B₂O₃)/(CaF₂) 控制在 0.17 左右,可获得较高 CaO 含量、较好熔化特性的脱硫精炼渣系。

3 结论

(1) B₂O₃ 可以降低本实验中五元渣系的熔化温度,缩短其完全熔化时间。在不同成分点上, B₂O₃ 的影响程度不相同。

(2) 通过控制 (B₂O₃)/(CaF₂) 在 0.17 左右,可获得熔化特性良好的渣系,又可达到提高渣系中 CaO 含量和降低 CaF₂ 含量的目的。

(3) 适于作脱硫精炼剂的多元渣系成分范围为: 60% CaO, 19% ~ 30% Al₂O₃, ≤ 10% (MgO + SiO₂), 2% ~ 6% CaF₂, (B₂O₃)/(CaF₂) = 0.17。

参考文献

- 1 马田一ほか. 连铸モールドパウダ-消耗量におよぼすパウダ-性状の影響. 鉄と鋼, 1983, 69(12): 319
- 2 朱建新, 张显鹏, 崔传孟, 等. 含硼炉渣脱硫性能研究. 矿冶工程, 1999, 8(4): 55
- 3 Tasuku Hamano, Fumitaka Tsukihashi. The Effect of B₂O₃ on Dephosphorization of Melton Steel by FeO_x-CaO-MgO_{slag}-SiO₂ Slag at 1873 K. ISIJ Inter, 2005, 45(2): 159
- 4 董金刚, 王 谦, 迟景灏. 高碱性高玻璃化连铸保护渣组成与性能关系及其应用. 炼钢, 1999, 15(3): 34
- 5 饶东生. 硅酸盐物理化学. 北京: 冶金工业出版社, 1991: 53
- 6 迟景灏, 甘永年. 连铸保护渣. 沈阳: 东北大学出版社, 1992: 121
- 7 谢 兵, 王 谦, 王 雨, 等. 双高连铸保护渣在齿轮钢(20Cr MnTi)连铸过程中的应用. 钢铁, 2003, 38(2): 19

于学斌(1944-), 男, 硕士, 教授, 炼钢和连铸技术。

收稿日期: 2006-02-12

下 期 要 目

Ti-IF 钢 750 ~ 850 °C 变形的 Zener-Hollomon 参数方程	徐 光等
T91 钢热连轧管过程力学参数的有限元分析	洪慧平等
板坯连铸充型过程流场温度场耦合数值模拟	晋艳娟等
非稳态浇铸时 IF 钢铸坯表层夹杂物粒径的分布	张乔英等
高速线材 82B 控制冷却线的数学模型和应用	徐进桥等
碳和 TiO ₂ 对保护渣流动性的影响	武守防等
低硫钢连铸过程结晶器内渣-钢间硫的迁移	王新月等