

Al₂O₃-CaO 基预熔精炼渣吸收 Al₂O₃ 夹杂的动力学研究

赵和明 王新华

谢 兵

(北京科技大学冶金与生态工程学院, 北京 100083)

(重庆大学材料科学与工程学院, 重庆 400044)

摘 要 通过改进的粘度测试装置, 测试和研究了成分(%)为: 4~10MgO, 34~39Al₂O₃, 33~42CaO, 3~9CaF₂, 8SiO₂, 1.3~8.7SrO 精炼渣中 Al₂O₃ 圆柱体旋转线速度对 Al₂O₃ 夹杂熔解速度的影响和 Al₂O₃ 在渣中的熔解速度常数。结果表明, 降低精炼渣粘度和减少渣中初始 Al₂O₃ 含量, 有利于提高精炼渣吸收 Al₂O₃ 的能力。

关键词 Al₂O₃-CaO 基精炼渣 Al₂O₃ 夹杂 吸收 动力学

A Study on Dynamics of Al₂O₃-CaO Base Pre-molten Refining Slag to Absorb Al₂O₃ Inclusion

Zhao Heming and Wang Xinhua

(School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology, Beijing 100083)

Xie Bing

(College of Materials Science and Engineering, Chongqing University)

Abstract The effect of Al₂O₃ cylinder spinning thread speed on Al₂O₃ inclusion dissolution velocity in refining slag - 4~10 MgO, 34~39 Al₂O₃, 33~42 CaO, 3~9 CaF₂, 8 SiO₂, 1.3~8.7 SrO and the dissolution velocity constant of Al₂O₃ in slag have been tested and studied by modified viscosity testing device. The results showed that to decrease the viscosity of refining slag and initial Al₂O₃ content in slag were favourable to increase the Al₂O₃ absorbability of refining slag.

Material Index Al₂O₃-CaO Base Refining Slag, Al₂O₃ Inclusion, Absorption, Dynamics

1 研究设备及方法

在粘度测试设备上加装一套可拆卸的旋转横梁臂, 进行精炼渣吸收 B 类夹杂物的研究。利用专门的步进电机控制旋转速度。为使控制设备易操作, 具有良好的人机界面, 专门开发研制了一台步进电机控制器。该设备工作原理: 操作者通过开关列阵人工设置转速, 然后经嵌入式控制单元(MCV)向三相步进电机功率驱动发送脉冲信号。步进电机的旋转模式为每脉冲旋转 1.5 度。

利用 4 因素 3 水平的 2 次回归正交设计法(1/2 实施)进行实验方案的设计, 在对 17 组铝钙型预熔精炼渣的熔化温度、粘度和脱硫性能进行系统深入研究的基础上^[1], 对比选取了其中两组渣(1[#] 和 8[#])来研究它们吸收 B 类夹杂的性能, 两组渣的成分如表 1 所示。

精炼渣吸收夹杂(B 类)的动力学实验研究方法为: (1) Al₂O₃ 在精炼渣中的熔解速度方程。将 250 g 渣样放入石墨坩锅中, 放入炉内加热至 1 500 ℃, 使渣形成均匀液态, 缓慢下降装在钼杆

表 1 试验精炼渣成分/%

Table 1 Ingredient of tested refining slag /%

精炼渣	MgO	Al ₂ O ₃	CaO	CaF ₂	SiO ₂	SrO
1 [#]	4	34	42.4	3	8	8.7
8 [#]	10	39	32.6	9	8	1.3

注: 1[#] Al₂O₃/CaO 为 0.8; 8[#] Al₂O₃/CaO 为 1.2。

下端的 Al₂O₃ (Φ20 mm × 20 mm) 圆柱体试样, 当降至坩锅内熔渣面 30~50 mm 处停留 5 min, 以预热试样再浸入熔渣中, 开启电机旋转, 转速时间分别为 100~200 r/min (转速根据表面更新理论模拟计算所得), 旋转分别为 10~6 min。停止旋转后将试样升到渣面上 30~50 mm 处停留 2 min, 并慢速旋转, 待试样冷却置于盐酸溶液中浸泡, 去除表面粘附的熔渣后测其平均直径; (2) Al₂O₃ 在精炼渣中熔解速度常数测定。与测定熔解速度方程的操作相似, 此实验在 1 500 ℃ 和 120 r/min 的条件下, 测定 5 个相同氧化物试样在不同旋转时间后半径的减少值。实验参数和 Al₂O₃ 柱体直径减少值见表 2。

表 2 转速和时间对 Al_2O_3 柱体直径减少值(ΔD)的影响
Table 2 Effect of rotating speed and time on decrease value (ΔD) of Al_2O_3 cylinder diameter

转速/ $r \cdot \text{min}^{-1}$	时间/ min	$\Delta D/\text{min}$		转速/ $r \cdot \text{min}^{-1}$	时间/ min	$\Delta D/\text{min}$	
		1#	8#			1#	8#
100	10	13.2	10.70	120	3	4.8	3.5
120	9	13.5	10.80	120	5	7.0	4.9
150	8	13.0	10.47	120	7	8.2	6.8
180	7	14.0	10.84	120	9	13.2	10.8
200	6	16.2	11.45	120	11	17.1	12.3

2 实验结果和讨论

2.1 Al_2O_3 在熔渣中的熔解速度方程

圆柱体试样的旋转线速度:

$$u = 2\pi m \quad (1)$$

式中: r -圆柱体试样的平均半径/mm; n -转速/ $r \cdot \text{min}^{-1}$ 。

熔解速度与搅拌速度的关系表达式如下:

$$\left(-\frac{dr}{dt}\right) = Bu^c$$

$$\text{或} \quad \lg\left(-\frac{dr}{dt}\right) = C \lg u + \lg B \quad (2)$$

式 2 中 B 、 C 均为系数, 其中:

$$C = \frac{\Sigma(\lg u - \overline{\lg u})[(\lg(-\frac{dr}{dt}) - \overline{\lg(-\frac{dr}{dt})})]}{\Sigma(\lg u - \overline{\lg u})^2}$$

$$\lg B = \lg\left(-\frac{dr}{dt}\right) - C \lg u$$

计算得出 Al_2O_3 在 1# 精炼渣中的熔解速度方程:

$$\left(-\frac{dr}{dt}\right) = 1.21 \times 10^{-4} u^{0.98} \quad (3)$$

Al_2O_3 在 8# 精炼渣中的熔解速度方程:

$$\left(-\frac{dr}{dt}\right) = 7.76 \times 10^{-4} u^{0.74} \quad (4)$$

2.2 Al_2O_3 在熔渣中的熔解速度常数

当温度、转速一定时, 利用下式可测出圆柱体试样在不同熔渣中的熔解速度常数^[2]:

$$\left(-\frac{dm}{dt}\right) = kA \quad (5)$$

式中: A -圆柱体试样的侧表面积/ cm^2 ; m -精炼渣吸收 Al_2O_3 夹杂的质量/g。

用下式可计算出 Al_2O_3 熔解速度常数:

$$k = \frac{\Sigma(\Delta t - \overline{\Delta t})(\Delta r - \overline{\Delta r})}{\Sigma(\Delta t - \overline{\Delta t})^2} \quad (6)$$

1# 熔渣 $k = 0.78$ 大于 8# 熔渣 $k = 0.58$, 表明 1# 渣容纳 Al_2O_3 的能力更强。

2.3 搅拌速度对熔解速度的影响

Al_2O_3 熔点高 (2050°C), 固体 Al_2O_3 在熔渣中的熔解过程与化学作用、组元的扩散及 Al_2O_3 向熔渣的渗透有关, 可分为 3 个环节: (1) 熔渣向 Al_2O_3 表面的吸附; (2) 熔渣与 Al_2O_3 接触, 在界面发生化学作用, 生成熔点较低的物质; (3) 反应生成物向渣相中迁移。

固体在熔体中的熔解速度, 在多数情况下扩散是限制性环节^[3]。由图 1 可看出, $\lg(-\frac{dr}{dt})$ 与 $\lg u$ 存在线性关系, Al_2O_3 在 1# 熔渣中的熔解速度要略大于 8# 渣。这是因为 1# 渣中 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO}$ 比值为 0.8, 渣中 Al_2O_3 浓度较低, 其吸收和熔解 Al_2O_3 的能力大一些。1# 渣的碱度比 8# 渣大, 渣吸收 Al_2O_3 的能力随碱度的增大而升高, 由于在 SiO_2 含量较低的情况下, 渣中形成的高熔点物质钙铝黄长石 ($2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}$)、钙长石 ($\text{CaO} \cdot \text{SiO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ 等) 数量不多, 这些高熔点物零散聚集于熔渣和 Al_2O_3 固体界面, 起不到阻止 Al_2O_3 进一步熔解的作用。同时, 碱度高, 渣中 CaO 含量高, 易于与上浮到渣中的 Al_2O_3 夹杂物形成低熔点物 (如 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 等)。渣中 CaF_2 含量影响具有正反

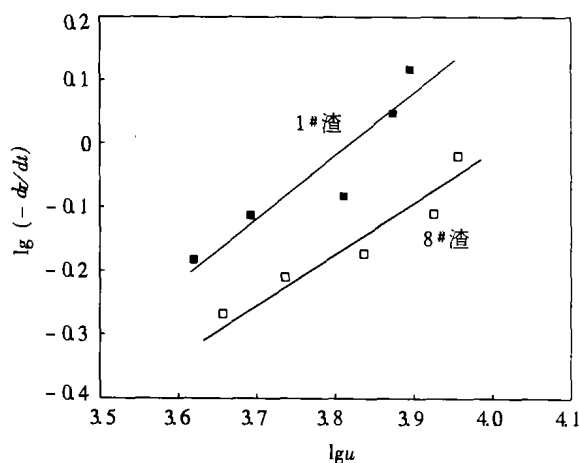


图 1 $\lg(-\frac{dr}{dt})$ 与 $\lg u$ 的关系图

Fig. 1 Relationship between $\lg(-\frac{dr}{dt})$ and $\lg u$

两方面作用,一方面,渣中 CaF_2 增加,除降低熔渣粘度外,还由于引入了 Ca^{+2} 离子,因此与碱度增加相似,在一定含量范围内可增大吸收 Al_2O_3 夹杂的能力;另一方面,渣中加入的 CaF_2 超过一定限度,将会有枪晶石和萤石晶体析出,降低吸收 Al_2O_3 的能力。本渣系由于属低熔点型的铝钙型精炼渣, CaF_2 对降低渣的熔点和粘度的作用不太明显,影响渣物理性质的主要是 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO}$ 比值的大小。从环保和降成本的角度出发,本精炼渣可含较低或完全不加 CaF_2 。渣中加入 $\text{SrO} < 10\%$ 时, SrO 能改善精炼渣的物理性质,有利于渣吸收 Al_2O_3 夹杂能力的提高。 SrO 和 CaO 属同一主族元素氧化物,二者性质较接近,由于 SrO 向渣中提供 O^{2-} 的能力比 CaO 强,使得渣中复合阴离子更易于解体,因而使熔渣粘度降低,改善了 Al_2O_3 夹杂物在渣中扩散的动力学条件。

渣的组成及相关物理性质值见表 1、表 3,由表中数值可看出, Al_2O_3 的吸收速率随渣中 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO}$ 值增大而减少,随 $(\text{SrO} + \text{MgO})$ 值增大而增加。精炼渣熔解吸收 Al_2O_3 夹杂在渣钢界面上进行,减少粘度不仅可以增加熔渣对 Al_2O_3 夹杂的润湿性,而且可以加快熔解后 Al_2O_3 在渣中的迁移速度,因此粘度为 Al_2O_3 吸收速率的主要控制因素^[4]。精炼渣中的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO}$ 、 $(\text{SrO} + \text{MgO})$ 含量通过改变熔渣粘度来影响 Al_2O_3 吸收速率。当 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO} = 0.7 \sim 0.9$ 时,渣的粘度随 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO}$ 值增加而降低,精炼渣吸附 Al_2O_3 夹杂的能力很强^[1];当 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO} = 0.9 \sim 1.2$ 时,渣的粘度随 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO}$ 值增加而升高,故降低熔渣粘度和减少渣中初始 Al_2O_3 含量都有利于改善 Al_2O_3 夹杂向渣中迁移的动力学条件,但是应考虑低粘度对精炼渣冶金效果的综合影响,否则一味强调低粘度则毫无意义。

精炼渣吸收钢中夹杂物原理归纳起来有 3 种:一是由于钢渣界面上的氧化物夹杂与熔渣间的化学反应而使夹杂进入渣相;二是氧化物夹杂

停留在渣钢界面上并熔解于渣中;三是由于界面能的作用,渣钢界面上的氧化物夹杂自发的转入渣相^[5]。过程自发进行的热力学条件为^[6]:

$$(\sigma_{s-i} - \sigma_{m-i})2\pi rh - \sigma_{s-m}\pi r^2 < 0 \quad (7)$$

式中: σ_{m-i} 、 σ_{s-i} 、 σ_{s-m} 分别为金属-夹杂物、渣-夹杂物、渣-金属之间的界面张力。

由式(7)可看出:(1) σ_{m-i} 愈小, σ_{s-i} 愈大,夹杂物尺寸 r 愈大,愈易去除;(2) σ_{s-m} 愈小,对熔渣吸收夹杂愈有利。 Al_2O_3 可增大熔渣界面张力^[7]。熔渣与夹杂间的表面张力小,有利于熔渣对夹杂的润湿,减少熔渣与 Al_2O_3 夹杂之间的界面张力均有利于改善熔渣吸收 Al_2O_3 夹杂的能力。

3 结论

(1) Al_2O_3 夹杂在 1# 和 8# 渣中的熔解速度方程分别为:

$$\left(-\frac{dm}{dt}\right) = 1.673 \times 10^{-4} u^{0.914}$$

和 $\left(-\frac{dm}{dt}\right) = 2.115 \times 10^{-4} u^{0.747}$

(2) Al_2O_3 夹杂在 1# 和 8# 渣中的熔解速度常数分别为 0.78 和 0.58。

(3) 降低熔渣粘度和减少渣中初始 Al_2O_3 含量,以及减少熔渣与 Al_2O_3 夹杂之间的界面张力均有利于改善熔渣吸收 Al_2O_3 夹杂的能力。 CaF_2 对精炼渣物理性质影响不大,对铝钙基精炼渣而言,可含较低或完全不加 CaF_2 。

参考文献

- 赵和明. Al_2O_3 -CaO 基预熔精炼渣冶金物化性能的研究[硕士论文]. 重庆大学, 2003, 31
- 潘国平, 张求剑, 魏庆成, 等. MC-15 型模铸保护渣吸收 Al_2O_3 夹杂物的研究. 马钢科研, 1991(1): 58
- 重庆大学冶金原理教研室. 冶金原理实验(修正版), 1997, 28
- 刘承军, 朱英雄, 王云盛, 等. $\text{CaO-SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 保护渣系的 Al_2O_3 吸收速率. 炼钢, 2001, 17(3): 42
- 李 为. 钢中非金属夹杂物. 北京: 冶金工业出版社, 1988, 58
- 张 鉴. 冶金熔体的计算热力学. 北京: 冶金工业出版社, 1984, 167
- 王 谦, 迟景源. 连铸含铝钢中 Al_2O_3 夹杂与结晶器保护渣的作用. 四川冶金, 1991(3): 46

赵和明, 男, 31 岁, 博士研究生。研究方向为铸坯缺陷生成机理及防止对策。

收稿日期: 2004-08-11

表 3 精炼渣 1550℃ 时渣的物理性质

Table 3 Physical properties of refining slag at 1550℃

精炼渣	粘度/ $\text{Pa}\cdot\text{s}^{-1}$	熔化温度/℃	表面张力/ $\text{Pa}\cdot\text{m}^{-1}$
1#	0.185	1 322	0.499
8#	3.636	1 342	0.503