

BaO 对连铸保护渣熔化行为和结晶矿相的影响

董 方 王艺慈 王宝峰

(内蒙古科技大学材料与冶金学院, 包头 014010)

摘 要 实验研究和分析了 BaO(2% ~ 8%) 对连铸结晶器保护渣(% : 3 ~ 5 MgO, 1 ~ 2 Al₂O₃, 8 Na₂O, 3 ~ 4 B₂O₃, 2 Li₂O, 3 ~ 4 C) 熔化和结晶温度的影响以及无氟渣的结晶矿相。结果表明, 随 BaO 含量由 2% 增加至 8%, 保护渣的熔化温度由 1 053 ℃ 降至 1 011 ℃, 结晶温度降低较少, 从 954 ℃ 降至 948 ℃; 无氟渣的结晶矿相为黄长石, 是铝黄长石(Ca₂Al₂SiO₇)、镁黄长石(Ca₂MgSi₂O₇) 和钠黄长石(NaCaAlSi₂O₇) 的固溶体, 可通过调整渣膜中黄长石的析晶率, 控制结晶器与坯壳间的传热。

关键词 BaO 结晶器保护渣 熔化-结晶温度 结晶矿相

Influence of BaO on Melting Behavior and Crystalline Phase of Concasting Mold Powder

Dong Fang, Wang Yici and Wang Baofeng

(School of Material and Metallurgy, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010)

Abstract The influence of BaO (2% ~ 8%) on melting and crystalline temperature of concasting mold powder- 3 ~ 5 MgO, 1 ~ 2 Al₂O₃, 8 Na₂O, 3 ~ 4 B₂O₃, 2 Li₂O, 3 ~ 4 C and the crystalline phases of free fluoride mold fluxes have been studied and analyzed. The results showed that with increasing BaO content from 2% to 8%, the melting temperature of mold powder decreased obviously from 1 053 ℃ to 1 011 ℃ while the crystalline temperature decreased minor from 954 ℃ to 948 ℃; the crystalline mineral phase of free fluoride mold fluxes was melilite which was solid solution of aluminium-melilite (Ca₂Al₂SiO₇), akermanite (Ca₂MgSi₂O₇) and sodium-melilite (NaCaAlSi₂O₇), and it is available through adjustment of crystalline rate of melilite in fluxes to control the heat transfer between mold and shell of strand.

Material Index BaO, Mold Powder, Melting and Crystalline Temperature, Crystalline Phases

在设计无氟保护渣的组成时, 通常将 B₂O₃、Li₂O 作为氟的替代熔剂来降低保护渣熔化温度及改善保护渣的结晶性能^[1-4]。本实验从改善连铸结晶器保护渣结晶特性角度出发, 采用 BaO 替代保护渣中部分 Li₂O, 研究 BaO 对连铸保护渣熔化行为的影响规律。

采用 CaO-SiO₂-MgO-Al₂O₃-Na₂O-B₂O₃-Li₂O 无氟渣系, 配入一定含量的石墨和碳黑作熔速调节剂, 制成实验保护渣试样, 研究 BaO 含量对保护渣熔化温度和结晶温度的影响, 并从中选择较低熔化温度和较低结晶温度的实验保护渣, 研究该保护渣的结晶矿相, 为设计无氟高速连铸保护渣提供依据。

1 实验内容与方法

实验用保护渣化学成分见表 1。实验无氟保护渣中 BaO 含量(%) 分别为 2、4、6、8。测定 BaO 对保护渣熔化性能、结晶性能的影响, 并在此基础上, 选择具有较低熔点、较低结晶温度的实验保护渣, 在 1 400℃ 温度下熔化, 然后随炉冷却至室温, 分析凝

表 1 实验用保护渣的化学成分和碱度

Table 1 Ingredient and basicity of test mold powder

化学成分/%							碱度
MgO	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	B ₂ O ₃	Li ₂ O	BaO	C	
3~5	1~2	8	3~4	2	2,4,6,8	3~4	0.9

固渣样的结晶矿相。

实验保护渣是采用化学分析纯试剂配制的合成渣, 其中 Na₂O 用 Na₂CO₃ 代替, Li₂O 用 Li₂CO₃ 代替, BaO 用 BaCO₃ 代替, 将配好的保护渣进行充分的研磨, 并用 200 网目的筛子筛分(粒度 ≤ 0.074 mm), 各种试剂在配制前均进行了烘烤。实验渣配制的碳质材料为石墨和碳黑, 其中石墨占碳质材料配入量的 2/3, 碳黑占碳质材料配入量的 1/3。

1.1 熔化温度(T_m)

采用变形法(高温显微镜法)观察渣柱的变形来测定保护渣的熔化温度, 实验装置由炉体、控温测温设备和成像系统 3 部分组成。将粉渣、有机粘结剂糊精及少量水分混匀, 用制样器压成 Φ3 mm × 3 mm 的圆柱体试样, 将试样放入烘烤箱中在 100 ~

150 ℃ 温度下干燥,然后放在刚玉垫片上送入炉内恒温区,以 10 ℃/min 的速度升温,当试样高度降为原高度的 1/2 且呈半球状时,记录此时的温度即为该渣的半球点温度(熔化温度)。

1.2 结晶温度(T_c)

结晶温度是指熔渣由高温冷却时开始析出晶体的温度,是影响结晶器与铸坯坯壳间润滑与传热的重要物理性能。

本实验使用德国 NETZSCHSTA449C 型差热分析仪,测定液渣冷却过程中矿物的 DTA 曲线,分析其结晶温度。试样质量为 105.939 mg,参比物为纯的 SiO_2 ,以 10 ℃/min 的加热速度升温到 1 400 ℃,然后保温 10 min,再以 10 ℃/min 的速度降温至 600 ℃。实验过程中使用的气体为氩气。

在分析了上述两组实验结果的基础上,选取熔化温度较低、结晶温度较低适用于高速连铸的一种保护渣做矿相分析。

1.3 保护渣结晶矿相

将选出的充分混匀的实验渣样装入刚玉坩埚,然后放入温度可控的高温炉恒温区内,以 10 ℃/min 的加热速度升温至 1 400 ℃,保温 30 min,使粉渣充分熔化,再随炉冷却至室温,取出冷却渣样,以备矿相分析之用。

将冷却渣样制成厚度 ≤ 0.03 mm 的光薄片,在 AXIOPLAN 万能显微镜下观察其结晶矿物形貌,并根据矿物的折射率等光学特性判断矿物种类。

再将冷却渣样磨成细粉,用 PHILIPS PW1700 型 X 射线衍射仪(Cu 靶,加速电压 40 kV,加速电流 40 mA)进行 X 射线衍射,并对比国际粉末衍射标准卡片(ASTM 卡)来鉴定结晶矿物。

结合偏光岩相显微镜分析和 X 射线衍射分析这两种方法,对无氟渣结晶矿相作综合分析,以确定结晶矿物的化学组成及结构式。

2 实验结果与分析

2.1 BaO 对无氟渣熔化性能及结晶性能的影响

图 1 是 BaO 含量对无氟渣熔化温度及结晶温度的影响。随着 BaO 含量的增加,保护渣的熔化温度明显降低,结晶温度也有所下降,但不明显。当无氟渣中的 BaO 含量在 2%~8% 范围内变化时,渣的熔化温度从 1 053 ℃ 下降到 1 011 ℃,平均每增加 1% 的 BaO,该无氟渣系熔化温度降低 7 ℃,而结晶温度仅降低 1 ℃。BaO 可降低保护渣熔化温度,可能是 BaO 与渣中 Li_2O 、 MgO 等多种助熔剂共同形成了低熔点化合物所致。

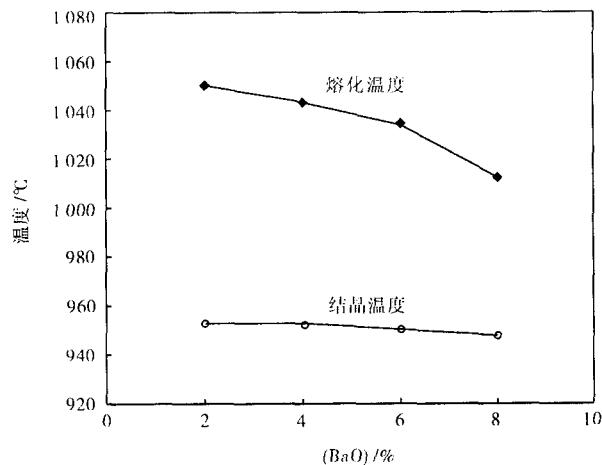


图 1 无氟渣中 BaO 含量对结晶器保护渣熔化温度和结晶温度的影响

Fig. 1 Influence of BaO content in free fluoride mold powder on melting temperature and crystalline temperature of mold powder

虽然 BaO 降低保护渣熔化温度的作用远不及 Li_2O (渣中 Li_2O 含量每增加 1%, 熔化温度降低约 60 ℃^[3,5]), Li_2O 的适量加入可以降低保护渣的析晶温度,但在渣中含量大于 3% 时,会使结晶温度上升,结晶率增大,不利于高速连铸^[6],而且 Li_2O 价格昂贵,从降低保护渣成本考虑不宜大量加入。故可在渣中加入少量 Li_2O (含量低于 3%) 的基础上,再加入一定量的 BaO 可进一步降低保护渣的熔化温度,还使结晶温度稍有降低,而且在 CaO/SiO_2 一定时,随 BaO 的增加,熔渣粘度下降^[7],故可满足高速连铸保护渣低熔点、低结晶温度、低粘度的要求。

对于不同钢种,一般薄板坯连铸保护渣的熔化温度目标值在 950~1 120 ℃ 范围内,浇铸裂纹敏感性弱的钢种(如低碳铝镇静钢)时,要求保护渣在 950 ℃ 以上处于非晶态。该无氟渣系中 BaO 含量为 6% 时,熔化温度为 1 034 ℃,结晶温度为 950 ℃,故可满足裂纹敏感性弱的钢种高速连铸的要求。

2.2 结晶矿相分析

BaO 含量为 6% 的无氟渣试样在高温下充分熔化后,随炉冷却,因冷却速率相当缓慢,故结晶充分,晶粒粗大,几乎用肉眼可观察到,冷却渣样呈白色岩石相。图 2 是冷却渣样在岩相偏光显微镜下放大 80 倍后的显微照片,晶粒呈钉齿构造,为镁黄长石的典型构造,并结合析出矿物的折射率 1.633 可判断结晶矿相中含有镁黄长石($\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$)。

对实验无氟渣冷却凝固矿相做 X 射线衍射,参照国际粉末衍射标准卡片(ASTM 卡)发现,其峰值与铝黄长石($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$)和钠黄长石

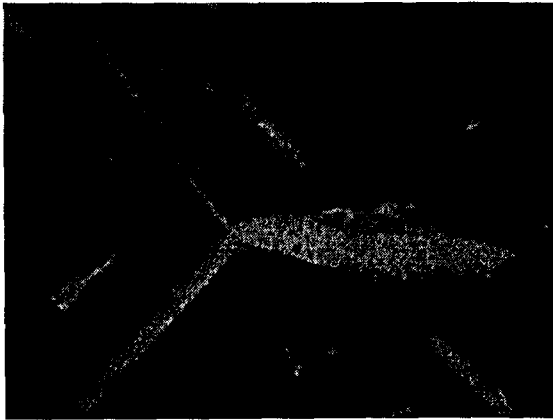


图2 无氟渣结晶矿相的形貌,岩相偏光显微镜 ×80
Fig.2 Morphology of crystalline phases of free fluoride mold powder, stereoscopic polarizing microscope ×80

($\text{NaCaAlSi}_2\text{O}_7$)的峰值基本吻合,对照 ASTM 卡还可以肯定没有硅灰石($\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$)、霞石($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)等。故可判断矿相中含有铝黄长石和钠黄长石。

黄长石可分为铝黄长石($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$)、镁黄长石($\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$),二者性质极为相似,可形成连续固溶体,其中一部分 Ca 可被 Na 代替,形成钠黄长石($\text{NaCaAlSi}_2\text{O}_7$),根据岩相显微镜和 X 射线衍射分析结果,可以断定无氟渣的结晶矿相为黄长石,实际上是以铝黄长石($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$)、镁黄长石($\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$)和钠黄长石($\text{NaCaAlSi}_2\text{O}_7$)的固溶体的状态存在。

铝黄长石($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$)与镁黄长石($\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$)虽然性质极其相似,难以区分,但两者唯一不同的是折射率,铝黄长石($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$)的折射率比镁黄长石高,两者可形成连续固溶体,统称黄长石,固溶体中铝黄长石与镁黄长石的含量不同,则黄长石呈现的折射率也就不同,见表2。由此可

表2 黄长石固溶体中镁黄长石与铝黄长石的含量与其折射率的对应关系

Table 2 Relation between content of akermanite and aluminium-melilite in solid solution of melilite and its refractive index

镁黄长石/%	铝黄长石/%	折射率 n_o
100	0	1.632
90	10	1.637
75	25	1.643
56	44	1.649
50	50	1.653
40	60	1.657
20	80	1.664
0	100	1.669

以大致估算无氟渣结晶矿相中铝黄长石与镁黄长石的含量。

根据表2,由无氟渣析出矿物黄长石的折射率1.633可以判断,该黄长石固溶体中镁黄长石质量百分数超过90%,几乎接近100%,其余为少量的铝黄长石和钠黄长石。

由以上分析可知,无氟渣在冷凝过程中虽然不能析出枪晶石,但可析出熔点较高且导热性稍高于枪晶石的黄长石。通过调整渣膜中黄长石的析晶率,可控制穿过结晶器的热流,从而解决无氟渣冷凝过程中因不能析出枪晶石而无法控制结晶器与凝固坯壳间传热的问题。

3 结论

(1)随着 BaO 含量的增加,保护渣熔化温度明显降低,结晶温度也有下降趋势,平均每增加1%的 BaO,无氟渣系熔化温度降低7℃,而结晶温度仅降低1℃。

(2)BaO 含量6%的实验渣,熔化温度为1034℃,结晶温度为950℃。

(3)实验保护渣的结晶矿相为黄长石,实际上是铝黄长石($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$)、镁黄长石($\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$)和钠黄长石($\text{NaCaAlSi}_2\text{O}_7$)的固溶体,其中以镁黄长石为主。

(4)实验保护渣的析晶矿物黄长石可取代传统含氟渣的析出矿物枪晶石,通过调整渣膜中黄长石的析晶率,可控制结晶器与坯壳间的传热。

参考文献

- 1 李桂荣,王宏明,李敬生,等.含 B_2O_3 无氟连铸保护渣物理性能的研究.特殊钢,2005,26(3):12
- 2 朱立光.高速连铸保护渣粘度特性的研究.钢铁,2000,35(11):23
- 3 董方,王宝峰,郭贵宝. Li_2O 对连铸保护渣熔化性能的影响.包头钢铁学院学报,2004,23(3):200
- 4 李桂军,杜德信,迟景灏. Li_2O 在保护渣中的作用.钢铁钒钛,1996,17(4):15
- 5 唐萍,文光华. CSP 薄板坯连铸低碳钢结晶器保护渣的研究.钢铁,2003,38(3):15
- 6 朱立光,王硕明.高速连铸保护渣结晶特性的研究.金属学报,1999(12):1280
- 7 杨晓江.薄板坯连铸结晶器保护渣技术.炼钢,2002,18(4):47

董方(1964-),男,副教授,1987年毕业于东北大学钢铁冶金专业。

收稿日期:2006-04-24