

B₂O₃ 对低氟结晶器保护渣理化性能的影响

王艺慈¹ 郭俊玉² 董 方¹ 赵文广¹

(1 内蒙古科技大学材料与冶金学院, 包头 014010; 2 邯郸职业技术学院, 邯郸 056001)

摘 要 研究了氟含量 1.9% 的保护渣系(27~30CaO, 30~33SiO₂, 2~3Al₂O₃, 2~3MgO, 10~12R₂O, 1~2Fe₂O₃, 4~5C 粉, 2Li₂O, 4CaF₂, 0~8B₂O₃) 的理化性能。结果表明:随着渣中 B₂O₃ 含量的增加,保护渣熔点、析晶温度、粘度均降低,但 B₂O₃ 含量超过 6% 以后,对保护渣粘度几乎没有影响;B₂O₃ 含量为 2%~4% 时,表面张力较低,有利于结晶器内钢液中夹杂物的上浮排除,得到洁净铸坯。

关键词 B₂O₃ 低氟结晶器保护渣 理化特性

Influence of B₂O₃ on Physico-Chemical Properties of Low Fluorine Mold Powder

Wang Yici¹, Guo Junyu², Dong Fang¹ and Zhao Wenguang¹

(1 College of Material and Metallurgy, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010;
2 Handan College of Profession and Technology, Handan 056001)

Abstract The physico-chemical properties of the mold powder series containing 1.9% fluorine (27~30CaO, 30~33SiO₂, 2~3Al₂O₃, 2~3MgO, 10~12R₂O, 1~2Fe₂O₃, 4~5C powder, 2Li₂O, 4CaF₂, 0~8B₂O₃) have been studied. Results showed that with increasing B₂O₃ content in powder, the melting point, crystallizing temperature and viscosity of mold powder decreased, but as B₂O₃ content was more than 6%, the viscosity of mold powder was not further decreased; and as B₂O₃ content was 2%~4%, the surface tensile force of mold powder was lower, it was available to float and remove inclusion from liquid steel in mold and get cleanliness casting slab.

Material Index B₂O₃, Low Fluorine Mold Powder, Physico-Chemical Properties

传统保护渣中氟含量一般控制在 7‰~10‰, 能够满足连铸工艺要求^[1], 但含氟渣在熔化过程中释放的氟会对环境造成极大的污染, 溶于冷却水中的氟对连铸设备产生严重的腐蚀。因此, 开发低氟、无氟保护渣是目前保护渣领域的新课题。

1 实验原料条件及方法

1.1 原料条件

本实验以工业水泥熟料和玻璃为基本原料, 用 QM-SB 行星式球磨机分别将其研磨至 220 网目以下, 以便充分混匀。工业水泥熟料和玻璃的成分见表 1, 通过调整两者配比, 将保护渣碱度 ($R = \text{CaO}/\text{SiO}_2$) 调整为 0.9, 在此基础上, 再用化学纯试

表 1 工业水泥熟料及玻璃的成分/%

Table 1 Ingredient of industrial clinker and glass /%

样品	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	B ₂ O ₃
工业水泥	19.14	61.70	6.19	0.520	0.168	3.99	-
玻璃	67.44	9.90	-	-	8.72	-	<0.005

剂进行成分微调, 其中 Li₂O 用 Li₂CO₃ 代替, 碱金属氧化物用 Na₂CO₃ 代替, CaF₂ 含量调至 4% (F 含量为 1.9%), C 粉(石墨 2/3, 碳黑 1/3) 作熔速调节剂, 配制 B₂O₃ 含量为 0~8% 的保护渣试样(表 2)。

1.2 实验仪器及测定方法

熔化特性的测定选用 GX III 型高温物性测试仪, 采用半球法测定熔点, 将保护渣试样做成 Φ3

表 2 低氟保护渣试样的成分/%

Table 2 Ingredient of low fluorine mold powder samples /%

渣号	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	R ₂ O	Fe ₂ O ₃	C 粉	Li ₂ O	CaF ₂	B ₂ O ₃
0	29.53	32.81	2.59	2.82	11.28	1.67	4.7	2	4	0
1 [#]	28.90	32.11	2.54	2.76	11.04	1.64	4.6	2	4	2
2 [#]	28.27	31.41	2.48	2.70	10.80	1.60	4.5	2	4	4
3 [#]	27.64	30.71	2.43	2.64	10.56	1.57	4.4	2	4	6
4 [#]	27.01	30.01	2.37	2.58	10.32	1.53	4.3	2	4	8
范围	27~30	30~33	2~3	2~3	10~12	1~2	4~5	2	4	0~8

mm×3 mm 圆柱体,将试样从开始熔化直到自由流动所经历的时间,定义为熔速;测温范围 0 ~ 1 550 ℃;测温精度 ±0.3%。

粘度及表面张力的测定选用东北大学研制的 RTW 熔化物性综合测定仪。采用旋转柱体法测定 1 300 ℃ 下的熔渣粘度,钨质测头的旋转速度为 300 r/min,石墨坩埚的规格(mm): $\Phi_{\text{外径}}52(\Phi_{\text{内径}}40)\times80$,每次装入样品约 150 g,保证熔渣层高度为 40 mm;采用拉筒法测定 1 500 ℃ 下的熔渣表面张力。

析晶温度的测定选用 SHTT- II 型熔化结晶温度测定仪。测试温度范围 550 ~ 1 500 ℃;加热(测温)元件:B 型热电偶;升降温速度 0.1 ~ 50 ℃/s;控温精度:升温 ±2 ℃,恒温 ±1 ℃。

2 实验结果及分析

所配制低氟渣系的理化性能指标见表 3。

表 3 低氟保护渣理化性能指标
Table 3 Indexes of physico-chemical properties of low fluorine mold powders

渣号	B_2O_3 / %	熔点 / ℃	熔速 / s	1 300 ℃ 粘度 / (Pa·s)	析晶温度 / ℃	1 500 ℃ 表面张力 / (N·m ⁻¹)
0 [#]	0	1 009	18	0.28	1 260	0.22
1 [#]	2	996	17	0.24	1 250	0.12
2 [#]	4	981	13	0.26	1 240	0.13
3 [#]	6	961	13	0.20	1 230	0.22
4 [#]	8	928	19	0.20	1 172	0.27

2.1 熔化特性

结晶器保护渣的熔点应低于坯壳温度,结晶器下口铸坯温度约为 1 250 ℃,因此,保护渣熔点通常为 1 100 ~ 1 200 ℃^[2]。所研究低氟渣系熔点在 920 ~ 1 010 ℃,能够保证结晶器内液态渣膜的充分润滑。低氟渣系不添加 B_2O_3 时,熔点仍能保持在 1 009 ℃,主要是因为 在 $CaO-SiO_2-Al_2O_3$ 三元渣系的伪硅灰石区基础上,添加的 Na_2O 、 MgO 、 Li_2O 、 CaF_2 等助熔剂共同作用的结果。由图 1 可以看出,随着 B_2O_3 含量的增加,低氟渣熔点逐渐降低, B_2O_3 含量在 0 ~ 8% 时,平均每增加 1% 的 B_2O_3 ,保护渣熔点降低 10 ℃。这主要是因为 B_2O_3 熔点很低(450 ℃),在保护渣熔化过程中与 CaO 、 MgO 、 Al_2O_3 、 Na_2O 之间形成 $CaO\cdot B_2O_3$ (熔点低于 1 150 ℃)、 $MgO\cdot B_2O_3$ (熔点 988 ℃) 等低熔点化合物。 B_2O_3 在熔渣中以网络形式存在,不仅可降低保护渣的熔点,还使物质结构松散,抑制高熔点物质析出,促进保护渣的玻璃化,增强保护渣的润滑性能,同时,也可提高 Al_2O_3 在渣中的饱和浓度^[3],增强保护

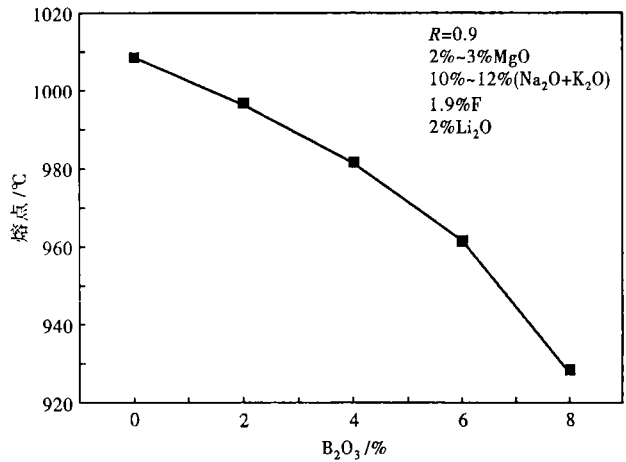


图 1 B_2O_3 对低氟渣熔点的影响
Fig. 1 Influence of B_2O_3 on melting of low fluorine mold powder

渣吸收 Al_2O_3 夹杂的能力。

保护渣熔速过快,粉渣层不易保持,影响保温,液渣会结壳,很可能造成铸坯夹杂;熔速过慢,液渣层过薄。熔速过快或过慢都会导致液渣层的薄厚不均匀,影响铸坯坯壳生长的均匀性。主要用碳质材料来调节保护渣的熔速,常用的碳质材料有两种:碳黑和石墨。碳黑的分散度较大,着火点较低,在较低温度下可充分发挥隔离基料粒子的作用;而石墨着火点较高,在高温下作为骨架粒子较为适宜。利用二者的优点,采用混合配碳法能有效地控制保护渣的熔融特性。本实验中石墨与碳黑按 2:1 的比例配入,此低氟渣系熔速控制在 13 ~ 19 s,能够保证有足够的液渣填充到铸坯和结晶器之间。

2.2 粘度

液渣粘度过大或过小都会造成坯壳表面渣膜的厚薄不均匀,润滑传热不良,由此导致铸坯产生裂纹^[4]。实验测得不含 Li_2O 、 CaF_2 这两种成分的低氟渣 1 300 ℃ 粘度为 0.5 Pa·s,而在此基础上又添加了 Li_2O (2%), CaF_2 (4%) 的低氟渣 1 300 ℃ 粘度为 0.28 Pa·s (见表 3),可见, Li_2O 和 CaF_2 在降低保护渣粘度方面起了重要作用。所研究的低氟渣系 1 300 ℃ 粘度值在 0.2 ~ 0.3 Pa·s,符合连铸工艺要求, B_2O_3 在 0 ~ 6% 时,随着渣中 B_2O_3 含量的增加,保护渣粘度有下降趋势,平均每增加 1% 的 B_2O_3 ,低氟渣粘度降低 0.01 Pa·s,但 B_2O_3 含量超过 6% 以后,对保护渣粘度影响不大。

2.3 析晶温度

低氟渣系的析晶温度在 1 170 ~ 1 260 ℃,析晶温度较高,原因是该渣系含有 CaF_2 ,可促使高熔点的枪晶石 ($3CaO\cdot2SiO_2\cdot CaF_2$) 从液渣中析出,此

外,碱金属氧化物($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$)含量较高(10% ~ 12%),可促进高熔点物质霞石($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)析出。但该渣系随 B_2O_3 含量的增加,析晶温度呈现下降趋势, B_2O_3 含量每升高 1%,析晶温度平均下降 11 $^{\circ}\text{C}$ (图 2)。 B_2O_3 造成析晶温度下降的原因:(1) B_2O_3 能够大幅度降低保护渣的熔点,相当于在相同浇铸温度下提高了保护渣的过热度,熔渣内离子的能量提高,晶格重组困难,从而使得结晶相的析出受到抑制,促进保护渣的玻璃化倾向;(2) B_2O_3 和 SiO_2 一样,是典型的网络形成体,其含量的增加有助于熔渣冷凝时形成玻璃体,与其他氧化物在凝固时参与和争夺析出晶体所必需的离子最佳配位,削弱了可能析出晶体中金属阳离子和阴离子(团)之间的作用力,提高了熔渣的玻璃化率;(3)随熔渣玻璃化率的增加,析晶温度降低^[5]。

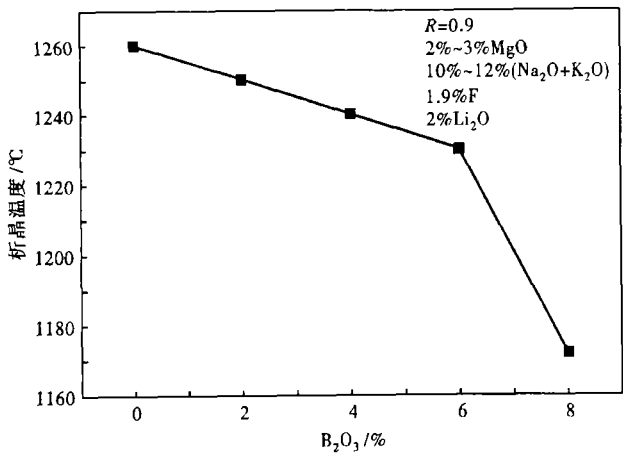


图 2 B_2O_3 对低氟渣析晶温度的影响

Fig. 2 Influence of B_2O_3 on crystallizing temperature of low-fluorine mold powder

2.4 熔渣表面张力($\sigma_{\text{渣-气}}$)

熔渣表面张力($\sigma_{\text{渣-气}}$)及钢渣界面张力($\sigma_{\text{钢-渣}}$)的大小对结晶器内钢渣的分离、夹杂物的吸收和渣膜的厚薄等都有不同程度的影响,结晶器内钢液与熔渣界面的受力情况见图 3。

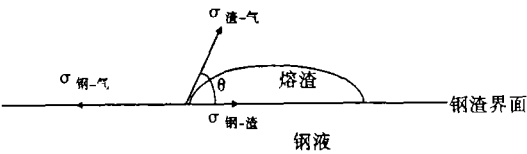


图 3 钢液与熔渣界面受力平衡图

Fig. 3 Schematic of balance of force at interface of liquid steel and molten flux

根据受力平衡,列关系式:

$$\sigma_{\text{钢-气}} = \sigma_{\text{渣-气}} \cos \theta + \sigma_{\text{钢-渣}}$$

故:
$$\sigma_{\text{钢-渣}} = \sigma_{\text{钢-气}} - \sigma_{\text{渣-气}} \cos \theta$$

钢液与熔渣间润湿角 θ 在 $0 \sim 90^{\circ}$, 则 $\cos \theta \geq 0$, 由上式可知,熔渣表面张力($\sigma_{\text{渣-气}}$)越小,则钢渣界面张力($\sigma_{\text{钢-渣}}$)越大。故降低熔渣表面张力,可以增大钢渣界面张力,有利于连铸过程中结晶器内钢渣分离,也有利于夹杂物从钢液中上浮排除。一般要求保护渣表面张力 $\leq 0.35 \text{ N/m}$ ^[2],所研究低氟渣系表面张力在 $0.1 \sim 0.3 \text{ N/m}$ 范围变化(见表 3),符合连铸工艺对保护渣表面张力的要求。尤其 B_2O_3 含量为 2% ~ 4% 时,表面张力较低,仅 $0.12 \sim 0.13 \text{ N/m}$,有利于结晶器内钢液中夹杂物的上浮排除,得到洁净铸坯。

3 结论

(1)所研究的低氟渣系熔点在 $920 \sim 1010^{\circ}\text{C}$, 随着 B_2O_3 含量的增加,低氟渣熔点逐渐降低, B_2O_3 含量在 $0 \sim 8\%$ 时,平均每增加 1% 的 B_2O_3 ,保护渣熔点降低 10°C 。

(2)低氟渣系 1300°C 粘度值在 $0.2 \sim 0.3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$, Li_2O 和 CaF_2 在降低保护渣粘度方面起了重要作用。 B_2O_3 在 $0 \sim 6\%$ 时,随着渣中 B_2O_3 含量的增加,保护渣粘度有下降趋势,平均每增加 1% 的 B_2O_3 ,低氟渣粘度降低 $0.01 \text{ Pa} \cdot \text{s}$,但 B_2O_3 含量超过 6% 以后,对保护渣粘度影响不大。

(3)低氟渣系的析晶温度为 $1170 \sim 1260^{\circ}\text{C}$,析晶温度较高,但该渣系 B_2O_3 含量每升高 1%,析晶温度平均下降 11°C 。

(4)低氟渣系表面张力为 $0.1 \sim 0.3 \text{ N/m}$,符合连铸工艺对保护渣表面张力的要求,尤其 B_2O_3 含量为 2% ~ 4% 时,表面张力较低,有利于结晶器内钢液中夹杂物的上浮排除,得到洁净铸坯。

内蒙古自然科学基金资助项目(编号:200208020206)

参考文献

1 张贺林,朱果灵.薄板坯连铸用保护渣.钢铁,1995,30(2):23
2 朱苗勇.现代冶金学(钢铁冶金卷).北京:冶金工业出版社,2005
3 韩文殿,仇圣桃,朱果灵.无氟结晶器保护渣的发展.钢铁研究,2003,31(2):53
4 王健,关勇.连铸保护渣技术的发展和应.鞍钢技术,2004(2):4
5 Sankaranarayanan S Raman, Apelian D. Evaluation of Mold Powder Performance Via Crystallization Analysis. 1992 Steelmaking Conference Proceedings:607

王艺慈(1975-),女,讲师.2001 年包头钢铁学院毕业,钢铁冶金与金属材料研究。

收稿日期:2008-03-28