

· 试验研究 ·

B₂O₃ 作助熔剂对 CaO 基精炼渣系熔化温度的影响

王宏明¹ 倪冬生¹ 赵湖¹ 李桂荣¹ 李波²

(1 江苏大学材料科学与工程学院, 镇江 212013; 2 宝山钢铁股份有限公司不锈钢分公司, 上海 200431)

摘要 研究了 B₂O₃ 对低碱度[(CaO)/(SiO₂) = 3~4]和高碱度[(CaO)/(SiO₂) = 5~7.5]两个系列 CaO 基精炼渣系熔化温度的影响。结果表明,用 B₂O₃ 比用 Al₂O₃ 和 CaF₂ 更有效降低 CaO 基精炼渣系的熔化温度,对低碱度渣系, B₂O₃ 替代渣中的部分 CaF₂、Al₂O₃ 以及 SiO₂, 都能有效降低渣的熔化温度;对高碱度渣系, B₂O₃ 替代 CaF₂ 作助熔剂时,可实现在高(CaO)/(SiO₂)和(CaO)/(Al₂O₃)下造具有超低熔化温度的 CaO 基精炼渣,既可提高造渣速度,又可提高渣的脱硫能力和吸收硅、铝脱氧产物的能力。

关键词 B₂O₃, CaO 基精炼渣 熔化温度 无氟助熔剂

Effect of Fluxing Agent B₂O₃ on Melting Temperature of CaO-Based Refining Slag

Wang Hongming¹, Ni Dongsheng¹, Zhao Hu¹, Li Guirong¹ and Li Bo²

(1 School of Materials Science and Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013;

2 Stainless Steel Branch, Baoshan Iron & Steel Co Ltd, Shanghai 200431)

Abstract Effects of B₂O₃ on melting temperature of two CaO-based refining slag series with low basicity [(CaO)/(SiO₂) = 3~4] and high basicity [(CaO)/(SiO₂) = 5~7.5] have been studied. Results indicate that B₂O₃ is more available than Al₂O₃ and CaF₂ to decrease the melting temperature of CaO-based refining slag, for low basicity slag, it is effective to decrease melting temperature of slag with replacing CaF₂, Al₂O₃ or SiO₂ partly by B₂O₃; for high basicity slag, with replacing CaF₂ by B₂O₃, the extra-low melting temperature CaO-based refining slag with high (CaO)/(SiO₂) and high (CaO)/(Al₂O₃) could be got, it is available to increase the slag forming rate, the ability of slag for desulfurization and dephosphorization, and the ability of slag to absorb deoxidation products by silicon and aluminium.

Material Index B₂O₃, CaO-Based Refining Slag, Melting Temperature, Fluoride-Free Flux

钢包炉精炼是通过配制或控制钢包顶渣实现对钢液的深脱硫、磷,调整成分和温度,去除钢中夹杂物或对其变性处理等,具有多种精炼功能,成为最普遍的二次精炼工艺之一。钢包炉精炼的关键技术之一是造具有良好冶金性能的合成渣精炼,要求具有良好的脱硫、脱氧、吸收夹杂的能力,还要有好的熔化性能即较低的熔点和合适的粘度。目前钢包精炼普遍采用 CaO 基渣系,按碱度高低可分为低碱度和高碱度两系列,低碱度渣造渣速度较快,但脱硫、氧能力有限;高碱度渣有很强的脱硫、磷能力和吸收氧化物夹杂能力,但化渣速度较慢,因此工业上根据不同需要都有广泛应用^[1,2]。CaO 基精炼渣的主要缺陷是目前多使用萤石 CaF₂ 作助熔剂,萤石的高温分解和与其他氧化物的反应,会造成严重氟污染^[3];另外,萤石的助熔能力有限,造渣速度慢,冶炼效率难以提高^[4]。本文提出采用氧化硼(B₂O₃)取代 CaF₂ 作助熔剂,研究了低碱度和高碱度 CaO 基精炼渣系的半球点温度,为精炼造渣方面的研究和应用提供参考。

1 研究方法

模拟低碱度和高碱度钢包渣的组成,用化学纯试剂配制渣料,在1400℃下熔化均匀后冷却制得预熔渣,经粉碎和充分研磨后加少许糊精压制成Φ2mm×3mm的料柱,在SJY-1700型影像式烧结点试验仪上测定半球点温度,即试样熔化至原来高度一半时的温度,定义为渣熔点,每个试样的熔点测3次取平均值。

低碱度渣系采用(%):50(CaO)、8(MgO)、15(SiO₂)、20(Al₂O₃)、7(CaF₂)作为基本渣系,以B₂O₃分别替代其中的SiO₂、Al₂O₃和CaF₂,测定熔化温度变化。

高碱度渣系采用(%):80[(CaO)+(Al₂O₃)]、8(SiO₂)、8(MgO),研究在不同(CaO)/(Al₂O₃)和(CaO)/(SiO₂)值时分别采用4%(CaF₂)和4%(B₂O₃)作助熔剂时渣熔化温度的变化。

2 研究结果及分析

2.1 B₂O₃ 替代 Al₂O₃ 对渣熔化温度的影响

图 1(a) 给出了 B_2O_3 替代渣中 Al_2O_3 对渣熔化温度的影响。从图 1(a) 可知, B_2O_3 替代渣中 Al_2O_3 使渣的熔化温度大幅度降低, 5% B_2O_3 替代渣中等质量分数的 Al_2O_3 使熔化温度从 1 316 °C 降低到 1 181 °C, 这给目前工业上用铝灰 (Al_2O_3) 调渣时渣熔化温度偏高、成渣较慢的问题^[5] 提供了解决的方案, 即添加少量 B_2O_3 取代 Al_2O_3 来降低渣熔化温度, 实现快速化渣, 提高精炼效率; 同时, 渣中 Al_2O_3 的含量和活度也降低, 精炼渣吸收钢中 Al_2O_3 夹杂的能力提高。

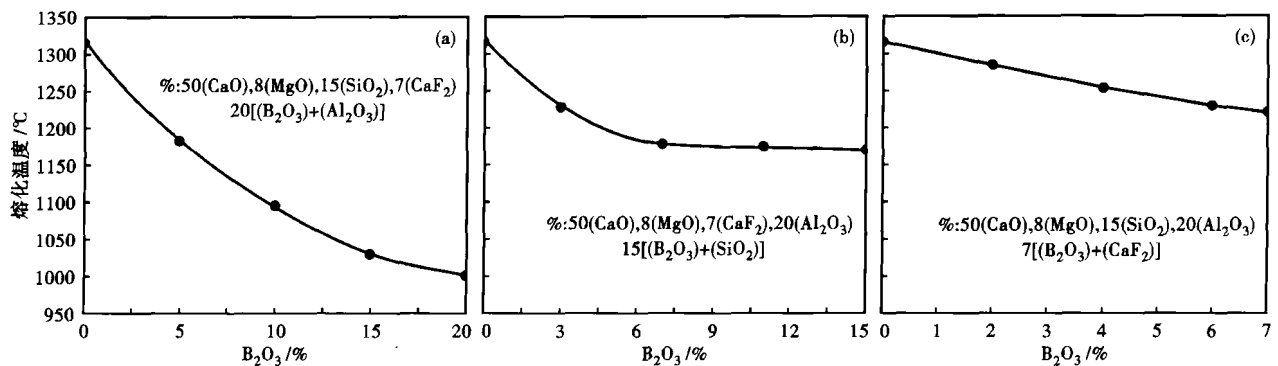


图 1 B_2O_3 替代 Al_2O_3 (a)、 SiO_2 (b) 和 CaF_2 (c) 对渣熔化温度的影响

Fig. 1 Effect of B_2O_3 substituted for Al_2O_3 (a), SiO_2 (b) and CaF_2 (c) on melting temperature of refining slag

2.3 B_2O_3 替代 CaF_2 对渣熔化温度的影响

图 1(c) 给出了 B_2O_3 替代渣中 CaF_2 对渣熔化温度的影响。从图 1(c) 可知, 用 B_2O_3 替代渣中等质量分数 CaF_2 , 可使渣的熔化温度呈近似线性地大幅度降低。因此, 从助熔的角度考虑, 完全可以用 B_2O_3 替代 CaF_2 作助熔剂, 以消除使用氟化物造成的氟污染和减轻熔渣对耐火材料的侵蚀。

2.4 B_2O_3 替代 CaF_2 作助熔剂时不同 (CaO)/ (Al_2O_3) 对渣熔化温度的影响

图 2(a) 给出了分别用质量分数 4% 的 B_2O_3 和 CaF_2 作助熔剂时, 高碱度铝酸钙系精炼渣中钙铝比 $[(CaO)/(Al_2O_3)]$ 对渣熔化温度的影响。

从图 2(a) 可知, CaF_2 作助熔剂时, 钙铝比在 0.7 ~ 3.0 变化时, 渣的熔点都在 1 300 °C 以上, 且当钙铝比在 0.9 ~ 1.2 时, 渣的熔点较低, 这也是目前采用高碱度铝酸钙渣系时钙铝比多选择 1.1 左右的主要原因^[6]; 当 $(CaO)/(Al_2O_3) > 1.0$ 后, B_2O_3 的助熔效果明显好于 CaF_2 , $(CaO)/(Al_2O_3)$ 在 0.7 ~ 2.0 变化时, 钙铝比增加, 渣熔化温度降低, 即使 $(CaO)/(Al_2O_3) > 2.1$ 后, 渣熔点会有所升高, 但仍低于 1 240 °C。这说明, 采用 B_2O_3 替代 CaF_2 作助熔

2.2 B_2O_3 替代 SiO_2 对渣熔化温度的影响

图 1(b) 给出了 B_2O_3 替代渣中 SiO_2 对渣熔化温度的影响。从图 1(b) 可知, 当 $(B_2O_3) < 7\%$ 时, 用 B_2O_3 替代渣中等质量分数 SiO_2 可使渣的熔化温度大幅度降低 [$(B_2O_3) = 7\%$ 时, 渣熔化温度为 1 178 °C], 但继续用 B_2O_3 替代渣中 SiO_2 , 渣的熔化温度变化不大。结合考虑助熔效果和成本因素, B_2O_3 的添加量不超过 5% 就可显著降低渣熔化温度, 起到加快石灰熔解、调整渣粘度和实现快速造渣提高精炼效率的目的。

剂, 可显著降低渣的熔化温度, 可以在较大范围内增加钙铝比, 以提高渣的脱硫、磷能力, 且渣熔化温度降低, 造渣速度和精炼渣吸收夹杂物的能力都得到提高, 即有效提高了冶炼效率和精炼效果。

2.5 B_2O_3 替代 CaF_2 作助熔剂时不同 (CaO)/ (SiO_2) 对渣熔化温度的影响

图 2(b) 给出了分别用质量分数 4% 的 B_2O_3 和 CaF_2 作助熔剂时, 高碱度铝酸钙系精炼渣中钙硅比 $[(CaO)/(SiO_2)]$ 对渣熔化温度的影响。

从图 2(b) 可知, CaF_2 作助熔剂时, 钙硅比在 4.0 ~ 7.5 内变化时, 渣的熔点都在 1 300 °C 以上, 且当 $(CaO)/(SiO_2) < 5.0$ 时, 钙硅比升高, 熔化温度明显下降, 最低为 1 316 °C, 继续增加钙硅比, 则熔化温度开始小幅升高; B_2O_3 作助熔剂时, 钙硅比升高, 渣熔化温度降低, 且 $(CaO)/(SiO_2) > 5.0$ 后, 渣的熔点降低到 1 300 °C 以下, 特别是钙硅比增加到 5.5 后, 渣的熔化温度降低到 1 250 °C 以下。因此, 采用 B_2O_3 替代 CaF_2 作助熔剂, 在 $(CaO)/(SiO_2)$ 为 5.5 ~ 7.5, 可显著降低渣的熔化温度。目前生产中, 采用 CaF_2 作助熔剂时, 为提高渣的脱硫、磷能力, 需要提高钙硅比, 即造超高碱度渣, 但由于渣的熔化温

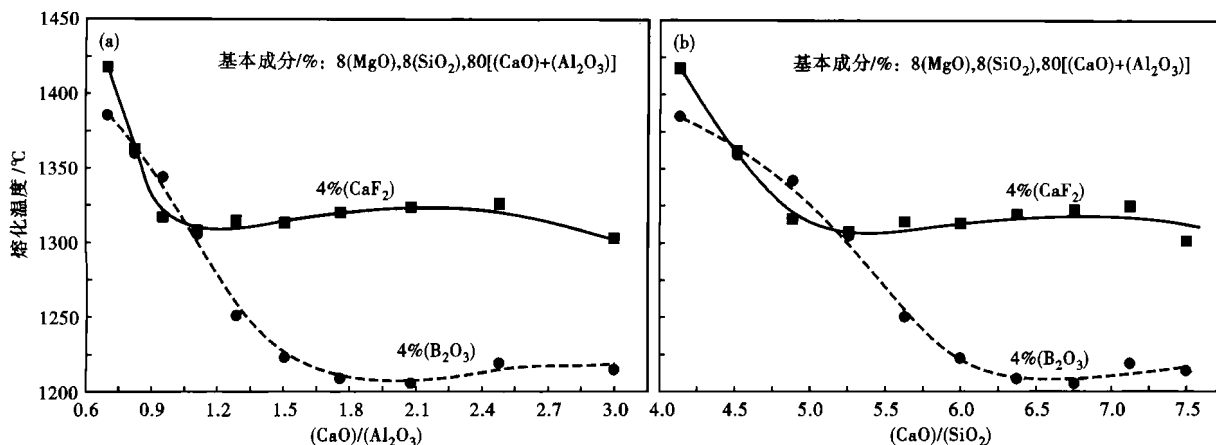


图 2 (CaO)/(Al₂O₃) (a) 和 (CaO)/(SiO₂) (b) 对渣熔化温度的影响
Fig. 2 Effect of (CaO)/(Al₂O₃) (a) and (CaO)/(SiO₂) (b) on meting temperature of refining slag

度较高,成渣速度慢,导致精炼时间延长和精炼效果难以提高^[7]。采用 B_2O_3 替代 CaF_2 作助熔剂,则可有效解决造超高碱度渣和快速化渣之间的矛盾,渣熔化温度随钙硅比升高而降低,特别是 (CaO)/(SiO₂) 在 6.0 ~ 7.5 时,渣熔化温度在 1 200 ~ 1 225 °C,可实现具有造超低熔化温度的超高碱度渣,起到快速造渣和高效精炼脱硫、磷的目的。

3 结论

(1) 低碱度 [(CaO)/(SiO₂) = 3 ~ 4] CaO 基精炼渣系中用 B_2O_3 分别替代其中的 SiO₂、Al₂O₃ 和 CaF_2 ,可显著降低渣的熔化温度,用 B_2O_3 比用 Al₂O₃ 和 CaF_2 具有更好的助熔效果,在不使用 CaF_2 和减少 Al₂O₃ 使用量的情况下降低渣的熔化温度,消除了氟污染和降低渣中 Al₂O₃ 的活度,提高精炼渣吸收 Al₂O₃ 夹杂物能力。

(2) 高碱度 [(CaO)/(SiO₂) = 5 ~ 7.5] CaO 基精炼渣系中用 4% 的 B_2O_3 替代 CaF_2 作助熔剂,也可显著降低渣的熔化温度,特别是提高钙硅比和钙铝比(钙铝比 > 1.0),渣的熔化温度降低,实现在高钙硅比和高钙铝比下造低熔化温度的 CaO 基精炼渣,提高造渣速度和渣的脱硫、磷能力,提高硅、铝脱

氧产物的能力。

本研究课题得到宝钢集团不锈钢分公司的资助;并是江苏大学学生科研立项资助项目(07A033)

参考文献

- 孟劲松,姜茂发,王德永,等. LF 合成精炼渣成分优化. 东北大学学报(自然科学版),2006,27(10):1110
- 陈跃峰,王 雨. 精炼渣组成对钢-渣硫分配比的影响. 特殊钢,2007,28(4):36
- Hideaki S, Ryo I. Dissolution Behavior and Stabilization of Fluorine in Secondary Refining Slag. ISIJ International, 2002, 42(8):921
- 蒋兴元,李 波,李桂荣,等. B_2O_3 对 CaO 基渣精炼的助熔作用和脱硫的影响. 特殊钢,2006,27(3):17
- Shahbazian F, Du S, Seetharaman S. The Effect of Addition of Al₂O₃ on the Viscosity of CaO-"FeO"-SiO₂-CaF₂ Slag. ISIJ International, 2002, 42(2):155
- Behera R C, Mohanty U K. Viscosity of Molten Al₂O₃-Cr₂O₃-CaO-CaF₂ Slag at Various Al₂O₃/CaO Ratios, ISIJ International, 2001, 41(8):834
- 李 波. 调质剂对 LATS 精炼渣熔点与脱硫能力的影响. 特殊钢,2007,28(2):63

王宏明(1974-),男,博士研究生,副教授,2001年包头钢铁学院钢铁冶金专业硕士毕业,二次精炼和连铸技术研究。

收稿日期:2009-05-20

下 期 要 目

200 mm × 200 mm 连铸坯连轧 Φ100 mm 42CrMo 钢三维有限元模拟及应用	魏 军等
0.02 ~ 0.05Ti 微合金化钢中 Ti(C, N) 的 Ostwald 熟化规律	亓海全等
X52 管线钢热变形行为的研究	张 龙等
铁碳熔体还原氧化钨的实验研究	高运明等
SCM435 高强冷锻钢热轧过程中的再结晶行为	张永军等
不同宽度板坯结晶器内流场的水模型和数值模拟研究	张大江等
第一代和第二代电渣冶金技术的发展	傅 杰