

结晶器保护渣吸收 TiO₂ 夹杂物的动力学研究

郝占全¹ 陈伟庆¹ Carsten Lippold² Kim Kwang Seong²

(1 北京科技大学冶金与生态工程学院,北京 100083; 2 青岛斯多伯格三一冶金材料有限公司,青岛 266300)

摘要 碱度 0.85、CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO-Na₂O-CaF₂ 为基本渣系,采用旋转动力学方法研究了 TiO₂ 棒的旋转角速度(50~120) r/min,碱度(0.7~1.15),熔渣温度(1300~1480 ℃),TiO₂(0~12%),CaF₂(5%~15%)对保护渣吸收 TiO₂ 速率的影响。结果表明,分别随温度升高,碱度增加,TiO₂ 含量降低和 CaF₂ 含量增加,使 TiO₂ 在渣中的溶解速率升高,其中温度和碱度的影响最显著。TiO₂ 溶解的限制性环节是扩散过程,溶解过程的活化能为 130.9 kJ/mol。

关键词 保护渣 TiO₂ 夹杂物 动力学 吸收

A Study on Kinetics of TiO₂ Inclusion Absorbed by Mold Fluxes

Hao Zhanquan¹, Chen Weiqing¹, Carsten Lippold² and Kim Kwang Seong²

(1 School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology, Beijing 100083; 2 Qingdao Stollberg & Samil Co Ltd, Qingdao 266300)

Abstract Based on CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO-Na₂O-CaF₂ slag system with 0.85 basicity, the effect of rotating velocity of TiO₂ bar (50~120 r/min), basicity (0.7~1.15), flux temperature (1300~1480 ℃), TiO₂ (0~12%) and CaF₂ (5%~15%) content on TiO₂ absorbed rate by mold flux has been studied by rotating kinetics method. Results show that respectively with increasing temperature and basicity, decreasing TiO₂ content and increasing CaF₂ content in flux, the TiO₂ dissolution rate in flux increases, in which the effect of temperature and basicity is most notable. Diffusion process is an inhibited links for TiO₂ dissolution and activation energy of dissolution process is 130.9 kJ/mol.

Material Index Mold Flux, TiO₂ Inclusion, Kinetics, Absorption

保护渣对夹杂物较好的润湿性和较高的吸收速率将更有利于对夹杂物的吸收和去除^[1,2]。TiO₂ 和 Ti₃O₅ 等钛的低价氧化物是含钛不锈钢液中大量生成的夹杂物^[3,4],TiO₂ 夹杂物在 321(1Cr18Ni9Ti) 不锈钢连铸坯中呈疏松状存在^[5]。本文以 CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO-Na₂O-CaF₂ 为渣系,就熔渣温度、棒的旋转角速度等因素对 TiO₂ 夹杂物吸收速率的影响,以及溶解过程的活化能进行了研究。

1 实验方法

采用旋转动力学法研究 TiO₂ 棒旋转角速度、温度、碱度(CaO/SiO₂)、CaF₂ 和 TiO₂ 含量对 TiO₂ 溶解速率的影响,实验基本渣样的碱度为 0.85、成分为(%) :8Al₂O₃、1.15MgO、10Na₂O、15CaF₂,实验参数见表 1。

表 1 保护渣试验参数

Table 1 Test parameters of mold fluxes

碱度	温度/ ℃	转速/ (r·min ⁻¹)	CaF ₂ / %	TiO ₂ / %
0.7~ 1.15	1300~ 1480	50~ 120	5~ 15	0~ 12

TiO₂ 棒由粒度 ≤0.074 mm TiO₂ 粉在 2000 kg/cm² 压力下,等静压一次成型,成型过程不添加粘结剂,脱膜后,在 1150 ℃ 烧结 3 h,制成 Φ20 mm TiO₂ 棒。1300 ℃ 实验用纯铁坩埚,高于 1300 ℃ 则用垫有钼片的石墨坩埚,坩埚内径 55 mm,高度 70 mm。

实验在碳管炉内进行,500 ℃ 以下将坩埚和 TiO₂ 棒放入碳管炉,升到实验温度,将 200 g 渣料加入坩埚内,20 min 后渣料熔化均匀,降低 TiO₂ 棒浸入熔渣,并以实验转速旋转 5 min。旋转后的 TiO₂ 棒置于 1:1 盐酸溶液中,浸泡 12 h,以去除 TiO₂ 棒表面粘附的熔渣,然后将 TiO₂ 棒高温烘干。测定旋转实验前后 TiO₂ 棒的质量变化,以及 TiO₂ 棒直径的变化。利用公式(1)和(2)计算吸收速率。

$$R_d = \Delta G / (S \cdot t) \quad (1)$$

$$S = \pi \cdot h \cdot (d_1 + d_2) / 2 \quad (2)$$

式中:R_d- 溶解速率/(g·cm⁻²·min⁻¹);ΔG- 溶解前后 TiO₂ 棒的质量变化/g;S- TiO₂ 棒与熔渣的平均接触面积/cm²;t- TiO₂ 棒旋转时间/min;h- TiO₂

棒与熔渣的平均接触高度/cm; d_1, d_2 - 浸渍前后 TiO_2 棒的平均直径/cm。

2 实验结果及分析

2.1 旋转速度对溶解速率的影响

熔渣对固体 TiO_2 的吸收过程为:(1)熔渣对固体 TiO_2 的润湿吸附;(2)熔渣和固体 TiO_2 界面发生化学反应;(3)熔渣界面的 TiO_2 向渣相迁移扩散。如果向渣相基体的扩散是 TiO_2 溶解过程的限制性环节,则 TiO_2 溶解速率由式(3)表示。从式(3)看出,如扩散是限制性环节,扩散系数、运动粘度和扩散物质的浓度差驱动力为常数,溶解速率与棒的旋

转角速度的平方根成正比。

$$R_d = 0.62D^{2/3}\nu^{-1/6}\omega^{1/2}(C_{\text{TiO}_2}^s - C_{\text{TiO}_2}^b) \quad (3)$$

式中: D - 熔渣中 TiO_2 质量扩散系数/ $(\text{cm}^2 \cdot \text{min}^{-1})$; ν - 熔渣的运动粘度/ $(\text{cm}^2 \cdot \text{min}^{-1})$; ω - TiO_2 棒的旋转角速度/ $(\text{r} \cdot \text{min}^{-1})$; $C_{\text{TiO}_2}^s$ 和 $C_{\text{TiO}_2}^b$ - 分别为 TiO_2 棒与熔渣界面处的 TiO_2 浓度和熔渣基体中 TiO_2 浓度/ $(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$ 。

图 1(a)表明,棒旋转角速度对数和溶解速率对数呈直线正比关系,即 TiO_2 在熔渣中溶解过程的限制性环节是其在渣相中的扩散过程。

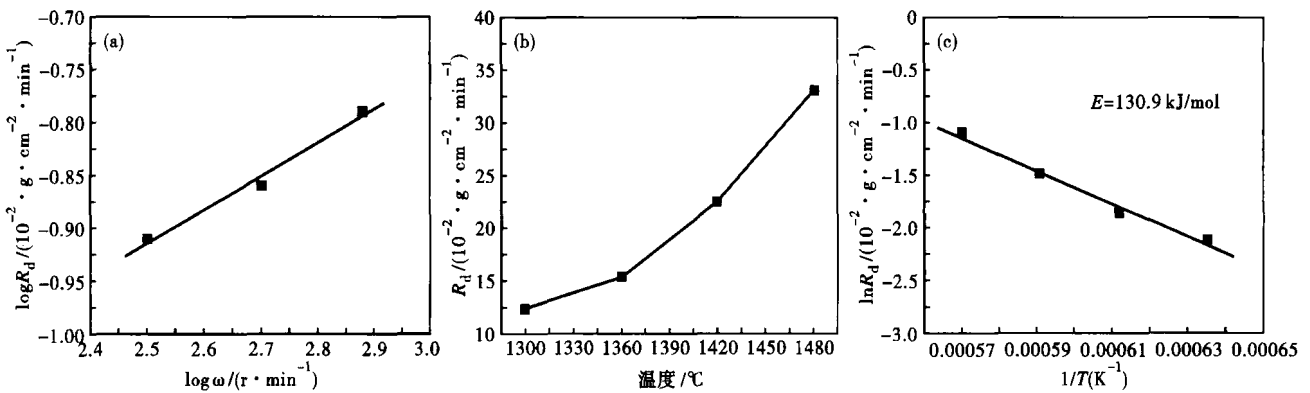


图 1 (a) TiO_2 溶解速率和棒旋转速度的关系(1 300 °C);(b)温度对 TiO_2 溶解速率的影响;(c) TiO_2 溶解过程活化能的确定
Fig.1 (a) Relation between rotating velocity and dissolution rate of TiO_2 bar, 1 300 °C; (b) Effect of temperature on dissolution rate of TiO_2 ; (c) Determination of activation energy of TiO_2 dissolution process

2.2 温度对溶解速率的影响

图 1(b)可见,随温度提高, TiO_2 溶解速率呈现上升趋势。温度从 1 300 °C 提高到 1 480 °C, 溶解速率从 0.123 $\text{g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{min})$ 增加到 0.329 $\text{g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{min})$ 。1 550 °C 保护渣对 Al_2O_3 的溶解速率为 $(1 \sim 10) \times 10^{-3} \text{g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{min})$ ^[1], 对比可知, 1 480 °C 下, 保护渣对 TiO_2 的溶解速率高于 Al_2O_3 溶解速率一个数量级。 TiO_2 溶解过程中, 升高温度实际上就是提高反应活化分子的平均能量, 使它们更加活泼, 从而加速了反应^[6]。

TiO_2 溶解过程的阿累尼乌斯(Arrhenius)表达式如式(4)。对 $\ln R_d$ 与 $1/T$ 进行拟合回归(图 1c), 得到回归方程式(5), 活化能(E)的值为 130.9 kJ/mol。溶解过程的活化能由粘度活化能和扩散活化能组成^[1], 活化能 E 很大的反应, 升高温度, 反应速率增加会很显著^[7]。

$$R_d = R_d^0 \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (4)$$

$$\ln R_d = 7.82 - 15741.2/T \quad (5)$$

式中: R_d^0 - 频率因子; E - 活化能/ $(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$; R - 气体常数/ $[\text{J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}]$; T - 开尔文温度/K。

2.3 TiO_2 含量等因素对溶解速率的影响

TiO_2 对溶解速率的影响如图 2(a)所示。随着 TiO_2 含量的增加, 溶解速率呈现降低趋势, TiO_2 含量从 0 增加到 12%, 溶解速率从 0.123 $\text{g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{min})$ 降低到 0.084 $\text{g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{min})$, 降低幅度为 0.04 $\text{g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{min})$ 。如 TiO_2 溶解速率另一表达式(6)所示, 熔渣中 TiO_2 含量的增加, 扩散物质的浓度差 $[(\text{TiO}_2)_s - (\text{TiO}_2)_b]$ 降低, 导致溶解速率减缓。

$$R_d = 0.0062\rho^{7/6}\omega^{1/2}(D^{2/3}\eta^{-1/6}) [(\text{TiO}_2)_s - (\text{TiO}_2)_b] \quad (6)$$

式中: ρ - 熔渣密度/ $(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$; η - 保护渣的动力粘度/ $(\text{Pa} \cdot \text{s})$; $(\text{TiO}_2)_s$ 和 $(\text{TiO}_2)_b$ - 分别为棒与熔渣界面处的 TiO_2 浓度和熔渣基体中 TiO_2 质量百分含量/%。

从式(6)可知, 当熔渣基体 TiO_2 含量 $(\text{TiO}_2)_b$ 与棒和熔渣界面处的 TiO_2 含量 $(\text{TiO}_2)_s$ 相等时, 熔渣对 TiO_2 溶解速率为 0, 图 2(a)中各点拟合直线与横坐标

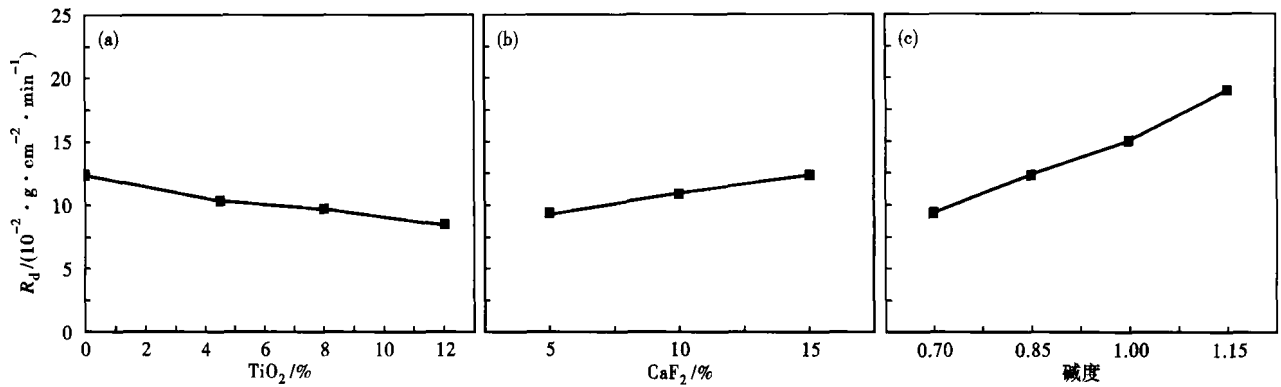


图2 保护渣中 TiO₂ 含量(a), CaF₂ 含量(b)和碱度(c)对 TiO₂ 棒溶解速率的影响(1300 °C)

Fig.2 Effect of TiO₂ content (a), CaF₂ content (b) in mold flux and flux basicity (c) on dissolution rate of TiO₂ bar at 1300 °C

交点的 TiO₂ 含量为熔渣在1300 °C的饱和溶解度, 即为37.5%, 其远高于不锈钢321(1Cr18Ni9Ti)连铸熔融保护渣吸收夹杂物后6%左右的 TiO₂ 含量。

CaF₂ 含量增加使保护渣的粘度降低。图2(b)可见, 随着保护渣中 CaF₂ 含量的增加, TiO₂ 的溶解速率呈现小幅直线升高, CaF₂ 含量从5%增加到15%, 溶解速率的升高幅度为0.03 g/(cm²·min)。

碱度对溶解速率的影响如图2(c)所示。随着保护渣碱度从0.7增加到1.15, 溶解速率呈现明显的上升趋势, 升高幅度比较大, 为0.96 g/(cm²·min)。其原因有:(1)由热力学软件 FactSage™ 计算所得1400 °C时 CaO-SiO₂-TiO₂ 三元相图(图3), 从图3中看出, 熔渣从碱度为0.72的A点变化到碱度为1.08的B点, TiO₂ 在熔渣中的饱和溶解度从51%增加到58%, 即碱度的增加提高了

TiO₂ 在该三元渣系中的饱和溶解度, 由此, 碱度增加可能同样会提高 TiO₂ 在保护渣中的饱和溶解度, 从而导致扩散物质的浓度差驱动力增加, 导致溶解速率升高;(2)保护渣碱度(0.5~1.2)升高时, 保护渣的粘度降低, 碱度为1.2时, 粘度值达到最低点^[7], 粘度的降低导致溶解速率的升高。

3 结论

(1)1300~1480 °C, TiO₂ 在保护渣的溶解速率为(8.4~32.9) × 10⁻² g/(cm²·min), 溶解过程的限制性环节是 TiO₂ 从棒和熔渣界面处向渣相中的扩散过程。

(2)随着温度的升高, 保护渣碱度的增加, TiO₂ 含量的降低和 CaF₂ 含量的增加, TiO₂ 的溶解速率呈现升高的趋势, 其中温度和碱度的影响最显著。

(3)1300 °C时 TiO₂ 在保护渣中饱和溶解度为37.5%, TiO₂ 溶解过程的活化能为130.9 kJ/mol。

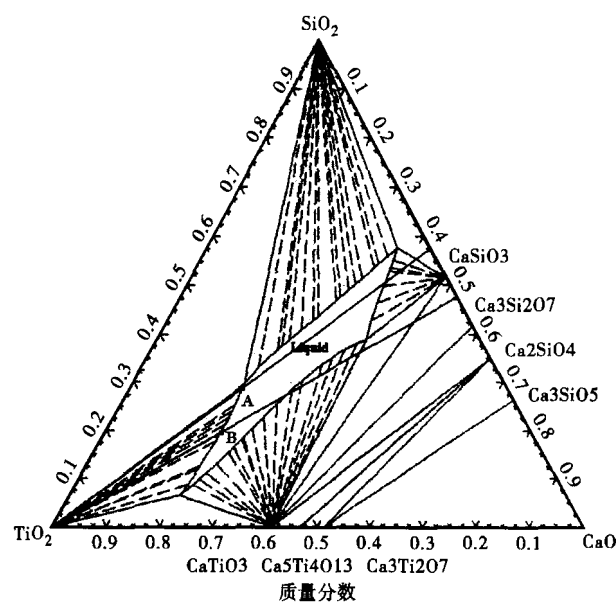


图3 1400 °C CaO-SiO₂-TiO₂ 三元相图(FactSage™ 软件计算)
Fig.3 CaO-SiO₂-TiO₂ ternary phase diagram at 1400 °C, Calculated by FactSage™ software

参考文献

- 1 Anh-Hoa Bui, Hyun-Mo Ha, In-Sang Chung, et al. Dissolution Kinetics of Alumina into Mold Fluxes for Continuous Steel Casting. ISIJ International, 2005, 45(12):1856
- 2 Choi J Y, Lee H G. Wetting of Solid Al₂O₃ with Molten CaO-Al₂O₃-SiO₂. ISIJ International, 2003, 43(9):1348
- 3 Mukongo T, Pistorius P C, Garbers-Craig A M. Viscosity Effect of Titanium Pickup by Mold Fluxes for Stainless Steel. Ironmaking and Steelmaking, 2004, 31(2):135
- 4 王谦, 谢兵, 迟景灏. “双高”保护渣在含钛不锈钢连铸中的应用. 连铸, 1996(3):11
- 5 孟志泉, 刘新华, 蔡开科, 等. 含钛不锈钢连铸板坯夹杂物的行为. 北京科技大学学报, 1993, 15(4):337
- 6 黄希祜. 钢铁冶金原理(第3版). 北京:冶金工业出版社, 2002
- 7 刘承军, 姜茂发. CaO-SiO₂-Na₂O-CaF₂-Al₂O₃-MgO 渣系的粘度和结晶温度. 东北大学学报, 2002, 23(7):656

郝占全(1980-), 男, 博士研究生, 炼钢辅助材料研究。