

CaF₂ 和 B₂O₃ 对中碳钢连铸结晶器保护渣物理性能的影响

张 芳 王艺慈 董 方 张 岩

(内蒙古科技大学材料与冶金学院, 包头 014010)

摘 要 用 B₂O₃ 作为含氟渣中 CaF₂ 的替代熔剂, 在保证两结晶器保护渣具有相近粘度和熔化温度的基础上, 研究了成分为 (%): 31.1 ~ 35.5CaO, 33.9 ~ 38.5SiO₂, 12Al₂O₃, 3MgO, 5Na₂O, 6 ~ 15CaF₂ 的含氟结晶器保护渣和 (%): 33.5 ~ 35.5CaO, 36.5 ~ 39.5SiO₂, 4Al₂O₃, 5MgO, 8 ~ 15Na₂O, 2Li₂O, 2 ~ 6B₂O₃ 的无氟结晶器保护渣的结晶温度、结晶能力以及对结晶器控制传热的影响。结果表明, 8Na₂O-6B₂O₃ 无氟渣与 5Na₂O-15CaF₂ 的含氟渣有相近的粘度和熔化温度, 并对结晶器控制传热有相似的作用。

关键词 中碳钢连铸 结晶器保护渣 CaF₂ B₂O₃ 物理性能

Effect of CaF₂ and B₂O₃ on Physical Properties of Mould Flux for Medium Carbon Steel Casting

Zhang Fang, Wang Yici, Dong Fang and Zhang Yan

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

Abstract Based on insuring both mould slag with similar viscosity and melting temperature by using B₂O₃ as a substitute solvent to replace CaF₂ in fluorine-containing mould flux, the temperature and capacity of crystallization of fluorine-containing mould flux (%): 31.1 ~ 35.5CaO, 33.9 ~ 38.5SiO₂, 12Al₂O₃, 3MgO, 5Na₂O, 6 ~ 15CaF₂ and free-fluoride mould flux (%): 33.5 ~ 35.5CaO, 36.5 ~ 39.5SiO₂, 4Al₂O₃, 5MgO, 8 ~ 15Na₂O, 2Li₂O, 2 ~ 6B₂O₃, and influence on controlling heat transfer of mould have been studied. Results show that the viscosity and melting temperature of 8Na₂O-6B₂O₃ free-fluoride flux are similar to that of 5Na₂O-15CaF₂ fluorine-containing flux and the functions of controlling heat transfer of mould are similar.

Material Index Medium Carbon Steel Casting, Mould Flux, CaF₂, B₂O₃, Physical Properties

通常的连铸保护渣中, 均加入 5% ~ 20% 的氟化物如萤石、冰晶石等, 氟化物对保护渣高温性能具有非常重要的调节作用, 主要表现在降低熔点和粘度并稳定粘度-温度特性、控制结晶性能等方面^[1]。对于包晶钢, 控制凝固坯壳和结晶器之间的传热时, 必须使用枪晶石^[2], 但是渣中氟化物污染环境、危害人体健康, 同时腐蚀铸机和水口。因此, 开发研制新型的环保无氟保护渣势在必行^[3]。

1 实验方法

保护渣试样采用纯化学试剂配制而成, 具体化学成分配比见表 1, 其中 Na₂O 由 Na₂CO₃ 代替, Li₂O 由 Li₂CO₃ 代替, 各种试剂粒度均控制在 200 网目以下, 以便于充分混匀。各渣样粘度及熔化性温度通过熔渣综合物性测定仪测定, 结晶温度采用德国耐驰生产的 STA449C 型综合热分析仪测定, 通过自制的结晶器模拟装置 (图 1), 模拟结晶器中渣膜的形成过程, 制得固态渣膜, 并通过下式获得不同时刻渣膜的热流密度。

表 1 含氟渣与无氟渣的成分和碱度

Table 1 Ingredient and basicity of fluorine-containing flux and free-fluoride flux

种类	渣样号	成分/%								碱度 (R)
		CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	CaF ₂	Li ₂ O	B ₂ O ₃	
含氟渣	1	35.5	38.5	12	3	5	6	0	0	0.92
	2	34.5	37.5	12	3	5	8	0	0	0.92
	3	33.5	36.5	12	3	5	10	0	0	0.92
	4	31.1	33.9	12	3	5	15	0	0	0.92
无氟渣	5	34.5	37.5	4	5	15	0	2	2	0.92
	6	33.5	36.5	4	5	15	0	2	4	0.92
	7	35.5	39.5	4	5	8	0	2	6	0.90

$$Q = \frac{\rho \times C \times q \times \Delta t \times 10^3}{S}$$

式中: Q - 热流密度/[J · (m⁻² · s⁻¹)]; ρ - 水的密度/(g · cm⁻³); C - 水的比热容/[J · (kg · °C)⁻¹]; q - 冷却水流量/(cm³ · s⁻¹); Δt - 冷却水进出水温差/°C; S - 冷却面积/mm²。

2 实验结果及分析

2.1 渣的粘度及熔化性温度

图 2 为各渣样的粘度-温度曲线 (由于 3[#] 与 7[#]

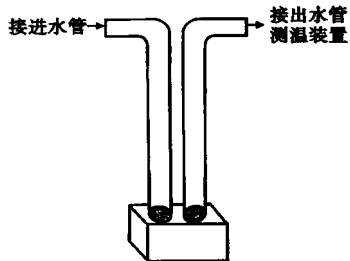


图 1 自制结晶器模拟装置示意图
Fig. 1 Schematics of self-made mould simulator

渣样、5[#]与 6[#]渣样的粘度-温度曲线重叠,所以将 3[#]渣样及 5[#]渣样的粘度-温度曲线去掉),图 3(a)为各渣样 1 300 ℃ 下的粘度,图 3(b)为各渣样的熔化性

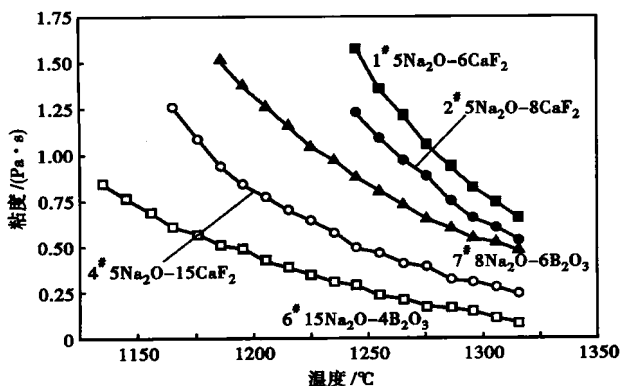


图 2 含氟渣(1[#],2[#],4[#])和无氟渣(6[#],7[#])渣样的粘度-温度曲线

Fig. 2 Curves of viscosity-temperature of fluorine-containing flux (No1, No2, No4) and free-fluoride flux (No6, No7)

温度。

由图 2 可以看出,随着温度升高,各渣样的粘度均降低。对于含氟渣系,从表 1 及图 3 可以看出,随着渣中 CaF₂ 含量的增加,粘度下降,熔化性温度下降。当 CaF₂ 含量在 6% ~ 10% 变动时,每增加 1% 的 CaF₂,粘度平均降低 0.08 Pa·s,熔化性温度平均降低 2.5 ℃;当 CaF₂ 含量在 10% ~ 15% 变动时,每增加 1% 的 CaF₂,粘度平均降低 0.04 Pa·s,熔化性温度平均降低 15 ℃。这说明,渣中 CaF₂ 含量超过 10% 以后, CaF₂ 对熔渣粘度的降低作用明显减弱,而对熔化性温度的降低作用明显增强。

对于无氟渣系,以 B₂O₃、Li₂O 等助熔剂代替 CaF₂,其中 5[#]和 6[#]渣样 Na₂O 含量较高,均为 15%。比较 5[#]、6[#]渣样的粘度及

熔化性温度(图 3),随着渣中 B₂O₃ 含量的增加,熔化性温度明显下降,而粘度变化不大,稳定在较低的粘度水平(0.13 ~ 0.14 Pa·s)。这是因为 B₂O₃ 的熔点很低(<600 ℃),能够促进低熔点矿物和含硼玻璃相生成,B₂O₃ 与 CaO、Al₂O₃、MgO、Na₂O 反应有低熔点化合物生成,MgO·B₂O₃ 的熔点为 988 ℃,CaO·B₂O₃ 的熔点不高于 1 150 ℃^[4]。由于无氟渣中含 Li₂O 和 Na₂O,尤其是 Na₂O(含量高达 15%)对降低粘度起着主导作用,7[#]无氟渣中 Na₂O 降至 8%,即使 B₂O₃ 含量增加了 2%,但熔渣粘度明显上升(从 0.13 ~ 0.14 Pa·s 上升至 0.55 Pa·s)。由于渣中 Li₂O 和 Na₂O 已将熔渣粘度降到较低水平,在此基础上即使改变渣中 B₂O₃ 含量,渣的粘度变化不大。

7[#]无氟渣的粘度及熔化性温度与含氟渣 4[#]接近,因此主要研究 4[#]含氟渣和 7[#]无氟渣。

2.2 渣的结晶性能

将渣样升温至 1 350 ℃,保温 20 min,使渣样完全熔化,然后以 10 ℃/min 的速率降温至 600 ℃,将降温过程中 DSC (Differential Scanning Calorimetry, 扫描量热法)曲线上出现的第 1 个放热峰峰值温度定义为熔渣的开始结晶温度。4[#]含氟渣样和 7[#]无氟渣样的 DSC 曲线如图 4(a)所示。从 1 350 ℃ 至 600 ℃ 降温过程中,4[#]渣样的 DSC 曲线在 1 236 ℃ 出现微小的放热峰,而 7[#]渣样的 DSC 曲线未出现明显放热峰,说明二者均不易析晶,由自制的结晶器模拟装置得到的渣膜为黑色玻璃,也可以证明这一点,也就是说,含 B₂O₃ 保护渣能增加熔渣玻璃态倾向。分析其原因^[4]:

(1)由于 B₂O₃ 能够大幅度降低保护渣的熔点,相当于在同样的浇铸温度下保护渣的过热度提高,

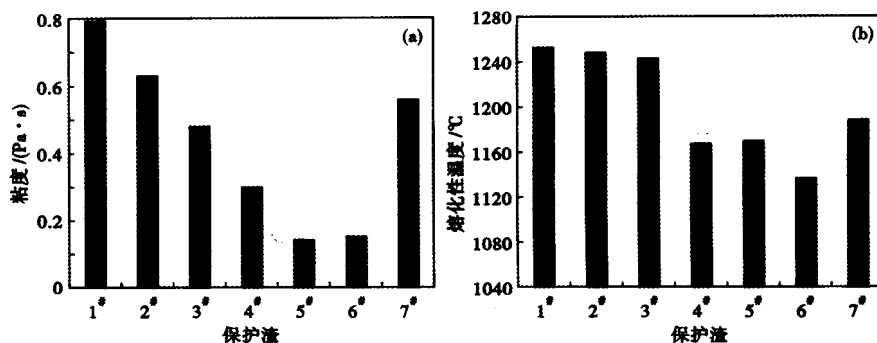


图 3 含氟渣(1[#]~4[#])和无氟渣(5[#]~7[#])1 300 ℃ 的粘度(a)和熔化性温度(b)
Fig. 3 Viscosity at 1 300 ℃ (a) and melting temperature (b) of fluorine-containing flux (No1 ~ 4) and free-fluoride flux (No5 ~ 7)

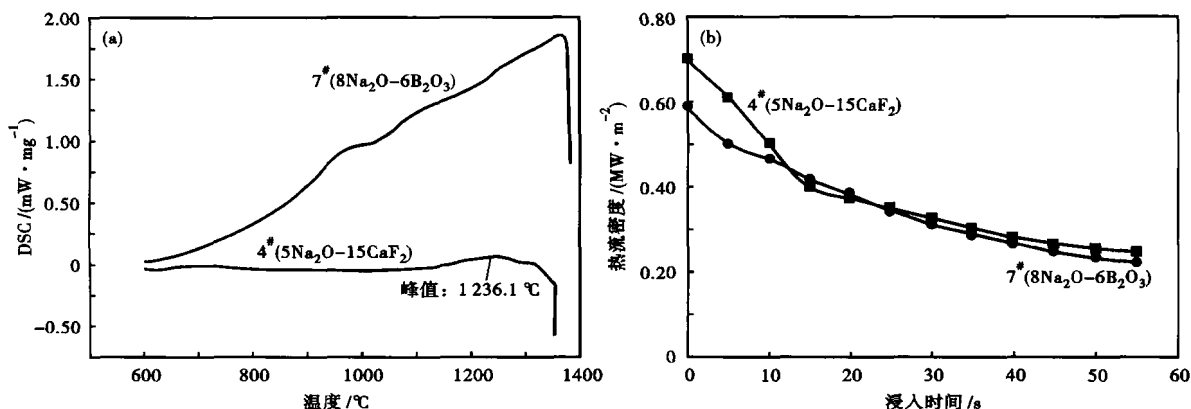


图 4 4[#]渣样(5Na₂O-15CaF₂)和7[#]渣样(8Na₂O-6B₂O₃)的差热分析曲线(a)和热流密度(b)

Fig. 4 Differential thermal analysis curves (a) and heat flow density (b) of No4 flux sample (5Na₂O-15CaF₂) and No7 flux sample (8Na₂O-6B₂O₃)

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,宏观上表现为保护渣的结晶温度降低,在DSC曲线上没有出现明显放热峰。

(2) B₂O₃和SiO₂一样,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。

CaF₂会引起枪晶石等高熔点物质析出,从而破坏熔渣的玻璃性、恶化润滑条件。含有Na₂O和CaF₂的保护渣中,Na₂O通过调整渣的粘度、软化温度、熔化温度和流动温度,可缩短枪晶石生成时间,提高结晶速度^[5]。本研究中,由于冷却速度过快,4[#]渣样DSC曲线仅有微小的放热峰,大量晶体来不及析出而呈玻璃态渣膜,此结果与以往研究不矛盾。

2.3 结晶器热流的比较

结晶器与坯壳之间的传热受浇铸参数、固态和液态渣膜的热特性和物理特性、气隙、渣的热膨胀系数等因素影响^[5],且主要决定于渣膜的结构^[6]。如图4(b)可知,4[#]含氟渣样和7[#]无氟渣样在降温过程中均未有晶体析出,均呈玻璃态,而且二者具有相近的粘度和熔化性温度等物理性能,随模拟结晶器装置浸入渣液时间的延长,在前10s内,7[#]无氟渣比4[#]含氟渣传热较缓慢,浸入时间超过10s以后,两者对结晶器热流的控制能力基本相同。

3 结论

(1)在其他成分及碱度相同的条件下,5Na₂O-

15CaF₂的含氟结晶器保护渣与8Na₂O-6B₂O₃的无氟结晶器保护渣具有相近的粘度及熔化性温度。

(2)由于冷却速度过快,4[#]含氟渣的DSC曲线只出现了微小的放热峰,未出现结晶;由于B₂O₃为网络形成体,7[#]无氟渣的DSC曲线未出现放热峰,渣样也没有晶体析出,二者结果一致,但机理并不相同。

(3)受渣膜结构为主要因素的影响,4[#]含氟渣样和7[#]无氟渣样对结晶器控制传热具有相似的作用。

内蒙古自然科学基金资助项目(20080404MS0704)

参考文献

- 1 何生平,徐楚韶,王 谦,等.无氟连铸保护渣有关技术问题的探讨.钢铁研究学报,2007,19(7):1
- 2 苗胜田,文光华,唐 萍,等.无氟连铸结晶器保护渣的结晶性能.钢铁研究学报,2006,18(10):20
- 3 刘永庆,唐 萍,文光华,等.结晶器含钛无氟保护渣的粘度和熔化特性.中国有色金属学报,2006,16(3):550
- 4 李桂荣,王宏明,李敬生,等.含B₂O₃无氟连铸保护渣物理性能的研究.特殊钢,2005,26(3):12
- 5 郑 毅,刘志宏,席常锁,等.结晶器保护渣渣膜结晶矿相及其影响因素.连铸,2007,26(6):42
- 6 谢 兵.连铸结晶器保护渣相关基础研究及其应用实践:[博士论文].重庆:重庆大学,2004

张 芳(1972-),女,硕士,讲师,内蒙古科技大学毕业,冶金新工艺新材料开发。

收稿日期:2010-01-28