

组分含量对 CaO-MgO-SiO₂-Al₂O₃ 四元精炼渣系黏度的影响

张明博 李俊国 马红强

(河北联合大学河北省现代冶金技术重点实验室,唐山 063009)

摘要 采用三元二次正交设计方法,利用熔体物性综合测定仪对碱度(CaO/SiO₂)1.2~6.0, MgO 1.9%~10%, Al₂O₃ 6%~29.1%的 CaO-MgO-SiO₂-Al₂O₃ 四元精炼渣系的黏度进行了测试和研究。实验结果表明,该四元渣1500℃的黏度为0.129~4.612 Pa·s,随碱度增加,该精炼渣系的黏度先略有下降后快速增加;随 MgO 含量增加,该渣系黏度呈现快速降低后略有上升的趋势;随 Al₂O₃ 含量增加,该渣系黏度快速降低。综合来看,碱度为4~5, MgO 4.5%~5.5%、Al₂O₃ 24%~27%时,该精炼渣系黏度(≤1.0 Pa·s)较为适宜,具有较好的流动性,促进渣-金之间的反应,提高吸附夹杂物的能力,并为脱硫创造有利的动力学条件。

关键词 CaO-MgO-SiO₂-Al₂O₃ 精炼渣系 正交回归 黏度 组分

Effect of Ingredient on Viscosity of CaO-MgO-SiO₂-Al₂O₃ Quaternary Refining Slag Series

Zhang Mingbo, Li Junguo and Ma Hongqiang

(Hebei Key Laboratory of Modern Metallurgy Technology, Hebei United University, Tangshan 063009)

Abstract Using ternary-quadratic orthogonal design method the viscosities of CaO-MgO-SiO₂-Al₂O₃ quaternary refining slag series with basicity (CaO/SiO₂) 1.2~6.0, MgO 1.9%~6.0% and Al₂O₃ 6%~29.1% are measured and studied by using comprehensive meter for melt properties. Test results show that the viscosities of quaternary slag series at 1500℃ are 0.129~4.612 Pa·s; with increasing basicity the viscosity of refining slag series decreases slightly at beginning then increases quickly; with increasing MgO content the viscosity of slag series decreases remarkably at first then increases slightly and with increasing Al₂O₃ content the viscosity of slag series decreases rapidly. It is obtained by synthetical study that the refining slag series with basicity 4~5, MgO 4.5%~5.5% and Al₂O₃ 24%~27% have suitable viscosity (≤1.0 Pa·s) which have better fluidity to promote slag-metal reaction, increase ability of absorption of inclusions and create a favorable condition for desulphurization.

Material Index CaO-MgO-SiO₂-Al₂O₃ Refining Slag, Orthogonal Regression, Viscosity, Ingredient

以适宜精炼 GCr15 轴承钢的 CaO-MgO-SiO₂-Al₂O₃ 四元渣系为研究对象,运用三元二次正交设计方法,利用熔体综合物性测定仪对不同组分四元渣系黏度进行测试,从而研究碱度、Al₂O₃ 含量和 MgO 含量等因素对精炼渣黏度的影响规律,为精炼渣成分优化和实际生产奠定实验基础。

1 实验方法

1.1 实验设备和步骤

熔渣黏度采用 RTW-08 熔体物性综合测定仪进行测试。实验样品 CaO、MgO、SiO₂ 和 Al₂O₃ 等均采用化学纯试剂配制,充分混匀后的 150 g 试样加入石墨坩埚,将石墨坩埚平稳放入熔体物性综合测试仪加热炉体内,通电升温,经过 2.5 h 升温至 1530℃,在此温度下恒温 30 min,使精炼渣充分熔化、反应、液态精炼渣均匀后,将刚玉杆连接的钼头插入熔

渣液面下 35~40 mm,启动测试程序测量精炼渣黏度,记录黏度曲线。

1.2 实验方案

根据目前 GCr15 轴承钢精炼渣研究^[1-2]和使用现状^[3-6],确定影响 CaO-MgO-SiO₂-Al₂O₃ 四元精炼渣系黏度的因素水平:R、MgO 含量和 Al₂O₃ 含量分别为 3.2~5.6、3%~9%和 15%~27%。根据三元二次回归正交设计法,令: $X_1 = (R - 4.4)/1.2$; $X_2 = (MgO\% - 6\%)/3\%$; $X_3 = (Al_2O_3\% - 21\%)/6\%$;当 R = 3.2、4.4、5.6 时, $X_1 = -1, 0, 1$;当 MgO = 3%、6%、9% 时, $X_2 = -1, 0, 1$;当 Al₂O₃ = 15%、21%、27% 时, $X_3 = -1, 0, 1$;根据四元精炼渣系各因素的变化区域和三元二次回归正交组合设计,选取 $\gamma = 1.353$,实验点数为 17,可确定 3 因子 5 水平实验表,如表 1 所示。

表 1 精炼渣黏度回归正交组合设计实验因素和水平表
Table 1 Factor and level tabulation of regression-orthogonal design test for viscosity of refining slag

编码变量 及水平	X _i (i=1,2,3)		
	R(CaO/SiO ₂), x ₁	MgO/%, x ₂	Al ₂ O ₃ /%, x ₃
间距 Δ _i	1.2	3	6
-1.353	2.8	1.9	13.6
-1	3.2	3	15
0	4.4	6	21
1	5.6	9	27
1.353	6.0	10	29.1

黏度采用三元二次回归方程(1)进行拟合。

$$\eta = b_0' + \sum_{j=1}^p b_j X_j + \sum_{i < j} b_{ij} X_i X_j + \sum_{j=1}^p b_{jj} X_j^2 \quad (1)$$

2 实验结果与方差分析

采用熔体物性测定仪对不同组分四元精炼渣系的黏度测试,各试样1500℃时黏度实验结果如表2所示。

表 2 精炼渣成分和黏度的实验数据 (t=1500℃)
Table 2 Examination result of ingredient and viscosity of refining slag at 1500℃

序号	精炼渣成分/%				黏度/ (Pa·s)
	CaO	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	
1	54.30	9.70	9	27	0.301
2	64.48	11.52	9	15	3.276
3	59.39	10.61	3	27	0.417
4	69.58	12.42	3	15	4.612
5	48.76	15.24	9	27	0.422
6	57.90	18.10	9	15	2.873
7	53.33	16.67	3	27	0.178
8	62.48	19.52	3	15	3.314
9	62.57	10.43	6	21	1.621
10	53.79	19.21	6	21	0.979
11	56.22	12.78	10	21	0.988
12	62.82	14.28	1.9	21	1.986
13	52.88	12.02	6	29.1	0.129
14	65.51	14.89	6	13.6	3.108
15	59.48	13.52	6	21	1.212
16	59.48	13.52	6	21	1.213
17	59.48	13.52	6	21	1.208

根据实验结果,得到各列的平方和 SS_i, 常数列 B_i, 以及相应偏回归系数 b_i 及偏回归平方和 U_i, 其中: SS_i = ∑ x_i², B_i = ∑ x_iy, b_i = B_i/SS_i, U_i = b_iB_i = B_i²/SS_i。反应变量的总平方和为 SS_T = ∑ y² - (∑ y)²/n, 回归平方和为 SS_回 = ∑ U_i, 剩余平方和为 SS_剩 = SS_T - SS_回。由此可进行回归方差分析, 如表 3 所示。

经方差分析, 可以确定每项系数 t 测验都具有显著性, 从而确定四元精炼渣系黏度 η 与 X₁、X₂、X₃ 的回归方程, 如式(2)所示。

表 3 精炼渣黏度回归正交组合设计试验方差分析表
Table 3 Variance analysis tabulation of regression-orthogonal design test for viscosity of refining slag

来源	df	SS	MS	F	p > F
x ₁	1	0.619	0.619	5.195	0.013
x ₂	1	0.771	0.771	6.470	0.008
x ₃	1	24.168	24.168	202.699	0.000 1
x ₁ x ₂	1	0.197	0.197	1.651	0.027
x ₁ x ₃	1	0.313	0.313	2.627	0.014
x ₂ x ₃	1	0.454	0.454	3.805	0.009
x ₁ x ₁	1	0.167	0.167	1.499	0.000 1
x ₂ x ₂	1	0.453	0.453	3.797	0.000 1
x ₃ x ₃	1	0.738	0.738	6.186	0.000 1
回归	9	27.879	3.098	26.034	0.000 1
剩余	7	0.835	0.119		
总	16	28.714			

$$\eta = 2.15 + 0.23X_1 - 0.257X_2 - 1.44X_3 - 0.157X_1X_2 - 0.198X_1X_3 + 0.238X_2X_3 + 0.158X_1^2 + 0.26X_2^2 + 0.332X_3^2 \quad (2)$$

式中: η- 黏度/(Pa·s); X₁- R 碱度编码值; X₂- MgO 编码值; X₃- Al₂O₃ 编码值。

计算可知复相关系数 R² 为 0.97, 回归模型(2) 式能够很好地反映黏度 η 与 X₁、X₂、X₃ 的函数关系。将(2)式中编码值转换成各因素的百分含量, 确定回归模型(3)式。

$$\eta = 11.04 + 0.067x_1 - 51.81x_2 - 58.57x_3 - 4.36x_1x_2 - 2.75x_1x_3 + 132.22x_2x_3 + 0.11x_1^2 + 288.89x_2^2 + 92.22x_3^2 \quad (3)$$

式中: η- 黏度/(Pa·s); x₁- 碱度; x₂- MgO 含量/%; x₃- Al₂O₃ 含量/%。

3 实验结果分析

3.1 碱度对黏度的影响规律

根据回归模型(3)式, 令 X₂ = (MgO% - 6%)/3% = 0, X₃ = (Al₂O₃% - 21%)/6% = 0, 即 MgO = 6%、Al₂O₃ = 21% 时, 可确定 R 为 3.2 ~ 5.6 内碱度对四元精炼渣系黏度的影响规律, 如(4)式所示。

$$\eta_{1500℃} = 0.11x_1^2 - 0.733x_1 + 2.405 \quad (4)$$

由图 1(a)可以看出, 碱度在 3.5 左右时精炼渣的黏度最低。当精炼渣碱度小于 3.6 时, 精炼渣的黏度随碱度的增加而逐渐降低, 这是因为精炼渣中 CaO 含量不是很高, 此时的 CaO 可与 Al₂O₃ 反应生成低熔点的复合氧化物 12CaO·7Al₂O₃, 从而降低了精炼渣的黏度; 当精炼渣碱度大于 3.6 时, 精炼渣的黏度又随着碱度的增加而快速增加, 这是因为该精炼渣中 SiO₂ 含量较低, 而 CaO 过量的情况下可能

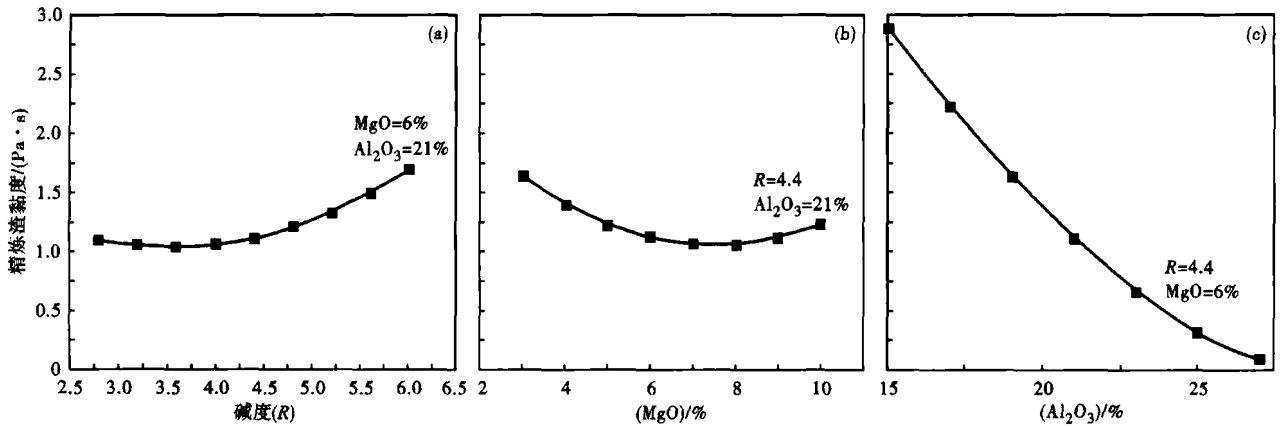


图 1 碱度(a)、(MgO)(b)和(Al₂O₃)(c)对 CaO-MgO-SiO₂-Al₂O₃ 精炼渣黏度的影响,1 500 ℃

Fig. 1 Effect of basicity (a), (MgO) (b) and (Al₂O₃) (c) on viscosity of refining slag CaO-MgO-SiO₂-Al₂O₃ at 1 500 ℃

会生成高熔点物质 Ca₂SiO₄(熔点 2 130 ℃)^[7]、钙铝黄长石 Ca₂Al₂SiO₇(其熔点在 1 593 ℃)和钙长石 CaAl₂Si₂O₈,从而使精炼渣黏度又有所升高。

3.2 MgO 对黏度的影响规律

根据回归模型(3)式,令 $X_1 = (R - 4.4)/1.2 = 0$, $X_3 = (Al_2O_3\% - 21\%)/6\% = 0$, 即 $R = 4.4$, $Al_2O_3 = 21\%$ 时,可确定 MgO 为 3% ~ 9% 内 MgO 含量对四元精炼渣系黏度的影响规律,如(5)式所示。

$$\eta_{1500\text{ }^\circ\text{C}} = 288.89x_2^2 - 43.23x_2 + 2.672 \quad (5)$$

由图 1(b)可知,精炼渣中 MgO 含量在 7% ~ 8% 时,该精炼渣黏度最小。当精炼渣中 MgO 含量较低时,渣中可能产生高熔点的 MgSiO₃,使精炼渣黏度升高;随着渣中 MgO 含量的增加,渣中会生成低熔点的堇青石(2MgO · 2Al₂O₃ · 5SiO₂)和假蓝宝石(4MgO · 5Al₂O₃ · 5SiO₂),二者熔点均低于 1 400 ℃^[8],使精炼渣黏度降低;当精炼渣中 MgO 含量高于 8% 时,随着 MgO 含量增加,精炼渣中逐渐析出高熔点的镁铝尖晶石(MgAl₂O₄)和(Mg₂SiO₄)相^[9],从而使该渣黏度逐渐升高。由此可见,为了降低精炼渣黏度,MgO 含量控制在 6% ~ 8% 为宜。

3.3 Al₂O₃ 对精炼渣黏度的影响规律

根据回归模型(3)式,令 $X_1 = (R - 4.4)/1.2 = 0$, $X_2 = (MgO\% - 6\%)/3\% = 0$ 即 $R = 4.4$, $MgO = 6\%$ 时,可确定 Al₂O₃ 为 15% ~ 27% 内 Al₂O₃ 含量对四元精炼渣系黏度的影响规律,如(6)式所示。

$$\eta = 92.22x_3^2 - 62.73x_3 + 10.23 \quad (6)$$

由图 1(c)可以看出,随着精炼渣中 Al₂O₃ 含量增加,熔渣黏度迅速降低。1 500 ℃ 时,Al₂O₃ 含量由 15% 增加到 27%,熔渣黏度由 2.9 快速下降至

0.15,说明 Al₂O₃ 含量对该黏度的影响非常大。随着渣中 Al₂O₃ 含量增加,低熔点复合氧化物 12CaO · 7Al₂O₃ 及 3CaO · Al₂O₃ 不断生成,复合氧化物 12CaO · 7Al₂O₃ 和 3CaO · Al₂O₃ 将与 2CaO · SiO₂、CaO · Al₂O₃ 等进一步反应,生成低熔点复合氧化物 2CaO · SiO₂-3CaO · Al₂O₃-12CaO · 7Al₂O₃ 及 CaO · SiO₂-CaO · Al₂O₃-12CaO · 7Al₂O₃,二者熔点分别为 1 335 ℃ 和 1 350 ℃,从而不断降低熔渣黏度,陈家祥^[8]计算的 CaO-Al₂O₃ 相图显示的结果能够充分说明该实验结果的正确性。由此可见,CaO-MgO-SiO₂-Al₂O₃ 四元精炼渣系中,Al₂O₃ 可作为助熔剂,从而降低该渣黏度。适宜的 Al₂O₃ 含量可保证该渣快速熔化并提高其流动性,从而为精炼过程提供良好的动力学基础。

3.4 碱度和 MgO 含量对黏度的影响规律

根据回归模型(3)式,令 $X_3 = (Al_2O_3\% - 21\%)/6\% = 0$, 即 $Al_2O_3 = 21\%$ 时,可确定碱度和 MgO 含量对四元精炼渣系黏度的影响规律,如(7)式所示。

$$\eta = 0.11x_1^2 + 288.89x_2^2 - 0.51x_1 - 24.04x_2 - 4.36x_1x_2 + 2.81 \quad (7)$$

图 2(a)给出了 1 500 ℃ 时,Al₂O₃ 含量为 21%,MgO 含量为 3%、6% 和 9% 时黏度随碱度的变化规律。

由图 2(a)可以看出,当 MgO = 3% 时,精炼渣的黏度随着碱度的增加而增加,当 MgO = 6%、9% 时,精炼渣的黏度随着碱度的增加呈现先降低然后增加的趋势。当碱度 $R \leq 4.5$ 时,渣中 MgO 含量为 3% 时精炼渣黏度最大,而 MgO 含量为 6% 时精炼渣黏度最小;当碱度 $R \geq 4.5$ 时,随着精炼渣中 MgO 含量

的增加,熔渣黏度呈现不断降低的趋势。因此,只有当碱度较高时,MgO含量才可能适当增加,从而保证较低的熔渣黏度。

3.5 碱度和 Al₂O₃ 含量对黏度的影响规律

根据回归模型(3)式,令 $X_2 = (\text{MgO}\% - 6\%) / 3\%$, 即 $\text{MgO} = 6\%$ 时,可确定碱度和 Al₂O₃ 含量对四元精炼渣系黏度的影响规律,如(8)式所示。

$$\eta = 0.11x_1^2 + 92.22x_3^2 - 0.195x_1 - 50.63x_3 - 2.75x_1x_3 + 8.971 \quad (8)$$

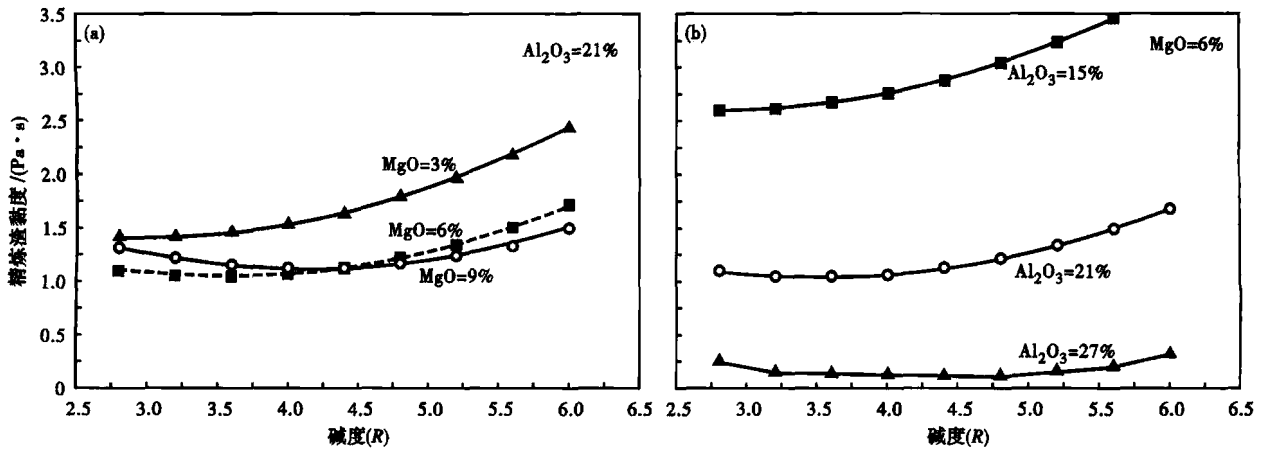


图2 碱度和(MgO)(a)以及碱度和(Al₂O₃)(b)对精炼渣黏度的影响,1500 °C

Fig. 2 Effect of basicity and (MgO) (a) and basicity and (Al₂O₃) (b) on viscosity of refining slag at 1500 °C

从而改善精炼渣的脱硫效率,提高吸收夹杂物的能力。

4 结论

(1)随着碱度和 MgO 含量增加,该精炼渣系黏度呈现先下降后再增加的趋势;随着 Al₂O₃ 含量增加,该精炼渣系黏度逐渐降低;根据单因素分析,碱度 3.6、MgO 含量 7% ~ 8% 以及高 Al₂O₃ 含量时,该渣系黏度处于最低。

(2)Al₂O₃ 含量为 21% 时,MgO 含量较低时,随着碱度增加,该精炼渣黏度增加迅速;只有在碱度高于 4.5 时,适当提高 MgO 含量才不会过度提高熔渣黏度。

(3)Al₂O₃ 含量超过 21% 时,该精炼渣黏度较低,此时适当提高熔渣碱度不会过度提高熔渣黏度。

(4)碱度为 4 ~ 5、MgO 含量为 4.5% ~ 5.5%、Al₂O₃ 含量为 24% ~ 27% 时,该精炼渣系黏度较为适宜,此时该精炼渣系具有较好的流动性,促进渣-金反应,从而提高吸附夹杂物能力,并为脱硫创造有利的动力学条件。

图 2(b) 给出了 1500 °C 时,MgO 含量为 6%, Al₂O₃ 含量为 15%、21% 和 27% 时精炼渣黏度随碱度的变化规律。由图 2(b) 可以看出,精炼渣中 MgO 含量为 6% 时,而碱度保持一定的条件下,Al₂O₃ 含量对于黏度的影响非常大。当 Al₂O₃ 含量较低即 15% 时,精炼渣黏度随碱度增加而快速增加;当 Al₂O₃ 含量超过 21% 时,碱度对精炼渣黏度的影响较小。由此可见,对于高碱度的 GCr15 精炼渣来说,提高 Al₂O₃ 含量可以显著改善精炼渣的流动性,

河北省自然科学基金资助项目(No. E2012401063)

参考文献

- [1] 庞洪亮,边延君. 90 t LF(VD) 精炼工艺对 GCr15 轴承钢氧含量的影响[J]. 特殊钢,2006,27(1):57-58.
- [2] 王平,马廷温,张鉴,等. 日本轴承钢生产现状[J]. 特殊钢,1991,12(2):6-10.
- [3] 刘明,柯晓涛,邓通武,等. 120 t 转炉-LF-RH-CC 流程生产 GCr15 轴承钢的工艺和冶金质量[J]. 特殊钢,2009,30(3):38-39.
- [4] 李法兴,兰新哲,宋永新,等. 莱钢 50 t EBT EAF-LF(VD)-CC 生产 GCr15 轴承钢的工艺实践[J]. 特殊钢,2006,27(3):57-58.
- [5] 刘立,赵俊学,崔雅茹,等. 南钢 100 t UHP EAF-LF(VD)-CC 生产 GCr15 轴承钢的工艺实践[J]. 特殊钢,2008,29(6):39-40.
- [6] 刘兴洪. 精炼过程对高碳铬轴承钢质量的影响[J]. 中国冶金,2009,19(10):4-7.
- [7] Turkdogan E T. Physical Chemistry of High Temperature Technology [M]. New York,1980:5.
- [8] 陈家祥. 炼钢常用图表数据手册 [M]. 北京:冶金工业出版社,1984.
- [9] 史冠勇,张廷安,牛丽萍,等. 低氟 CaO-Al₂O₃-MgO-SiO₂ 系精炼渣的性能[J]. 过程工程学报,2011,11(4):695-700.

张明博(1984-),男,硕士研究生,炼钢新工艺研究。

收稿日期:2012-10-8