

矿物原料对保护渣物理化学性能的影响

刘磊¹ 韩秀丽¹ 张均¹ 邓美乐² 刘丽娜¹

(华北理工大学 1 矿业工程学院; 2 冶金与能源学院, 唐山 063009)

摘要 实验室内通过配比不同矿物原料的保护渣系(/% : 29 ~ 39 水泥熟料, 8 硼砂, 16 ~ 24 石英, 11 ~ 19 硅灰石, 8 ~ 16 萤石, 10 ~ 18 纯碱) 研究石英、硅灰石、萤石、纯碱对保护渣熔点、黏度、结晶温度、临界冷却速度的影响。试验结果表明, 随着基料矿物石英、硅灰石含量增加, 保护渣熔点、黏度增加, 石英对熔点和黏度的影响明显大于硅灰石; 随熔剂矿物萤石、纯碱含量增加, 保护渣的熔点和黏度降低, 萤石对降低黏度的作用显著, 纯碱对降低熔点的作用相对较大; 石英、硅灰石、纯碱含量增加, 保护渣临界冷却速度减小, 结晶温度降低, 结晶能力减弱; 相反, 萤石含量增加, 保护渣临界冷却速度却增大, 结晶温度升高, 说明萤石具有促进保护渣结晶的作用。最终得出包晶钢板坯连铸最佳保护渣配比为(/%) : 37 水泥熟料, 8 硼砂, 20 石英砂, 15 硅灰石, 10 萤石和 10 纯碱。

关键词 保护渣 矿物原料 熔点 黏度 结晶温度 临界冷却速度

Effect of Mineral Crude Materials on Physical and Chemical Properties of Mold Powder

Liu Lei¹, Han Xiuli¹, Zhang Di¹, Deng Meile² and Liu Lina¹

(1 College of Mining Engineering, 2 College of Metallurgy and Energy, North China University of Science and Technology, Tangshan 063009)

Abstract The effect of quartz, wollastonite, fluorite and soda-ash on melting point, viscosity, crystallization temperature and critical cooling rate of mold powder has been studied by mold powder series (/% : 29 ~ 39 cement grog, 8 borax, 16 ~ 24 quartz, 11 ~ 19 wollastonite, 8 ~ 16 fluorite, 10 ~ 18 soda-ash) by different compounding mineral crude materials in lab. Test results show that with increasing basic mineral crude materials quartz and wollastonite content the melting point and viscosity of mold powder increase, and the effect of quartz on melting point and viscosity of mold powder is obviously more than that of wollastonite; with increasing flux mineral crude materials fluorite and soda-ash, the melting point and viscosity of mold powder decrease, the effect of fluorite on decreasing viscosity is obvious and the effect of soda-ash on decreasing melting point is relatively larger; with increasing the content of quartz, wollastonite and soda-ash the critical cooling rate of mold powder decreases, the crystallization temperature of mold powder decreases and the capacity of crystallization is weak; but with increasing quartz content the critical cooling rate increases, the crystallization temperature increases, it shows that quartz has the effect to improve crystallization of mold powder. Finally it is obtained the optimum ingredient of mold powder for peritectic steel casting is (/%) : 37 cement grog, 8 borax, 20 quartz, 15 wollastonite, 10 fluorite and 10 soda-ash.

Material Index Mold Powder, Mineral Crude Materials, Melting Point, Viscosity, Crystallization Temperature, Critical Cooling Rate

国内外研究学者在化学成分对保护渣性能的影响规律方面做了大量研究工作^[1-6]。本文根据板坯连铸用保护渣组分和性能的经验范围, 首次在实验室内设计不同矿物原料的配渣方案, 系统研究不同配比的矿物原料对保护渣熔点、黏度、结晶温度、临界冷却速度的影响规律。

1 试验方案

在试验室内配比不同矿物成分的保护渣, 所有试验渣样均采用粒度小于 200 目的工业级矿物原料配制而成。选用水泥熟料为主, 辅以少量硅灰石

(CaSiO₃) 作为试验渣的基料成分, 并添加适量石英(SiO₂) 来调整试验渣样的碱度; 选用萤石(CaF₂) 和纯碱(Na₂CO₃) 作为试验渣的主要熔剂, 并配加固定量的熔剂无水硼砂(Na₂B₄O₇), 以合理调节保护渣的熔点和黏度, 避免熔化过程中出现分熔现象^[7-8]。工业矿物原料的化学成分见表 1。

表 2 为试验渣系配比和性能。分别采用 RDS-04 全自动炉渣熔点熔速测定仪、HF-201 熔渣黏度测试仪, 得到每组试验渣的熔点、黏度(1 300 ℃)。并利用基于热丝法的 SHIT- II 熔化结晶性能测定

通讯作者: 韩秀丽, 硕士, 教授, 华北理工大学矿业工程学院, 唐山 063009

E-mail: hanxl1965@126.com

仪,分别完成每组试验渣不同目标温度、不同冷却速度的结晶实验,构建试验渣的等温转变曲线(简称 TTT)和连续冷却转变曲线(简称 CCT),即可找出每组试验渣的结晶温度、临界冷却速度。

2 试验结果分析

2.1 矿物原料对保护渣熔点的影响

选择合适熔点的保护渣对铸坯表面质量和连铸工艺都有很大的影响;保护渣熔点偏大时,可能会导致液渣层过薄,严重时引发黏结漏钢事故^[9-10]。

从图 1 中看出,在本次利用矿物原料配渣的试验条件下,基料矿物和熔剂矿物对保护渣熔点的作用规律明显不同。在图 1(a)中,保护渣熔点随石英含量的增加而升高;随硅灰石含量的增加,熔点先升高后降低,在硅灰石含量达 15% 时,熔点达到最高,为 1 077 °C。在图 1(b)中,随熔剂矿物萤石、纯碱含量的增加,保护渣熔点均表现出下降的趋势,而纯碱对熔点的作用能力明显大于萤石的影响。所以,在保护渣实际生产配方设计中,纯碱常作为降低熔点的主要熔剂矿物配入。

保护渣熔化温度由熔渣中质点间的键能决定,熔化温度随着质点间键能结合牢固程度的增大而升高。由于 Na^+ 静电势小于 Ca^{2+} 、 F^- 静电势小于 O^{2-} ,随熔剂矿物纯碱、萤石含量增加,保护渣整体静电势降低,离子间相互作用能力下降,离子键极化作用增强,大量离子键向共价键转移,是导致保护渣熔点降低的主要原因;另一方面萤石(CaF_2)和纯碱(Na_2CO_3)能与高熔点氧化物 CaO 、 MgO 、 Al_2O_3 形成低熔点共晶体,从而也能降低保护渣的熔点。

2.2 矿物原料对保护渣黏度的影响

保护渣黏度过大时,可能会导致连铸弯月面处液渣无法均匀流入结晶器与铸坯之间,保护渣润滑能力恶化^[11-12]。图 2 反映了矿物原料的种类和含量对保护渣黏度的影响。从图 2(a)中可知,基料矿物石英、硅灰石含量的增加,均能促使保护渣黏度升

表 1 保护渣矿物原料的化学成分 / %

原料	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	B ₂ O ₃	CaF ₂	Na ₂ CO ₃
水泥熟料	64.09	21.72	4.88	1.97	3.47	1.65	0.11			
硅灰石	45.72	50.81	0.83	0.16	0.96	0.032	0.017			
石英		>99								
萤石		11.23							84.99	
纯碱										>99
硼砂							27.62	62.38		

表 2 试验保护渣系的配比方案及性能测试结果

渣号	渣基成分 / %		矿物成分 / %				熔点 / °C	黏度 / (Pa·s)	结晶温度 / °C	临界冷却速度 / (°C·s ⁻¹)
	水泥熟料	硼砂	石英	硅灰石	萤石	纯碱				
1	39	8	16	15	10	12	1 052	0.183	1 360	15
2	37	8	18	15	10	12	1 065	0.214	1 260	12
3	35	8	20	15	10	12	1 077	0.243	1 180	8
4	33	8	22	15	10	12	1 094	0.262	1 160	5
5	31	8	24	15	10	12	1 110	0.298	1 140	2
6	39	8	20	11	10	12	1 054	0.236	1 260	12
7	37	8	20	13	10	12	1 068	0.241	1 220	10
8	35	8	20	15	10	12	1 077	0.243	1 180	8
9	33	8	20	17	10	12	1 072	0.250	1 180	5
10	31	8	20	19	10	12	1 064	0.261	1 160	3
11	37	8	20	15	8	12	1 086	0.260	1 160	5
12	35	8	20	15	10	12	1 077	0.243	1 160	8
13	33	8	20	15	12	12	1 069	0.225	1 200	10
14	31	8	20	15	14	12	1 062	0.182	1 220	12
15	29	8	20	15	16	12	1 055	0.159	1 240	15
16	37	8	20	15	10	10	1 092	0.252	1 140	12
17	35	8	20	15	10	12	1 077	0.243	1 140	8
18	33	8	20	15	10	14	1 061	0.237	1 160	6
19	31	8	20	15	10	16	1 042	0.226	1 180	5
20	29	8	20	15	10	18	1 024	0.217	1 160	3

高,石英对增大保护渣黏度的作用效果尤为明显;从图 2(b)中则看出,熔剂矿物萤石、纯碱含量的增加,均促使保护渣黏度降低,而萤石对黏度的作用能力明显大于纯碱的影响。

保护渣的黏性特征主要由 Si-O 四面体网络结构的连接程度决定。由于基料矿物石英(SiO_2)、硅灰石(CaSiO_3)能够为保护渣提供更多的骨架状 Si-O 四面体,这使得熔渣的网络结构连接更加紧密,所以黏度会随石英、硅灰石含量增加而升高。相反,熔剂矿物萤石(CaF_2)和纯碱(Na_2CO_3)能够更多的提供破坏 Si-O 四面体网络结构的离子键,即 F^- 、 Na^+ 可以和 Si-O 四面体的一角成键,一定程度上抑制了 Si-O 四面体网络结构链的形成。因此,随着熔剂矿物萤石、纯碱含量的增加,保护渣黏度才会表现出逐渐下降的趋势。

2.3 矿物原料对保护渣结晶温度的影响

保护渣结晶温度是在一定冷却速率下,采用差热分析法测定熔融保护渣冷凝曲线的放热峰所对应

的温度,也可定义为熔融保护渣在一定降温速率条件下开始析出晶体的温度。通过热丝法结晶试验构建的保护渣 TTT 曲线图库,反映了保护渣在不同目标温度下的等温结晶特征,用于表征保护渣结晶能力的大小。

图 3 展示了矿物原料种类和含量对保护渣结晶温度的影响规律。在一定的冷却速度下,随基料矿物石英、硅灰石含量增加,保护渣结晶温度均明显下降,石英对抑制保护渣结晶的作用效果明显强于硅灰石。与基料矿物表现出来的作用相比,随着熔剂矿物萤石含量的增加,保护渣的结晶温度却表现出持续升高的趋势,说明结晶能力也在大幅度增强。但随着熔剂矿物纯碱含量的变化,保护渣的结晶温度变化趋于平稳,说明纯碱对保护渣结晶能力的影响作用不大。

2.4 矿物原料对保护渣临界冷却速度的影响

保护渣结晶温度是其物质组成和冷却速度的函数,衡量一个具体保护渣结晶温度大小或比较两个不同组成保护渣的结晶能力时,通常是在一个确定的冷却条件下考虑。通过热丝法结晶实验构建的保护渣 CCT 曲线图库,展示了保护渣在不同冷却速度下的结晶温度和时间,曲线上冷却速度最大值为临界冷却速度,用于表征保护渣结晶倾向的强弱。

由图 4 可以看出,在石英系列试验渣(渣 1 ~ 渣 5)中,石英含量变化对临界冷却速度的影响呈线性降低的趋势,即石英含量每增加 2%,保护渣的临界冷却速度平均下降 3 °C/s,结晶倾向表现出持续减弱的态势。而在硅灰石系列试验渣(渣 6 ~ 渣 10)中,硅灰石含量每增加 2%,保护

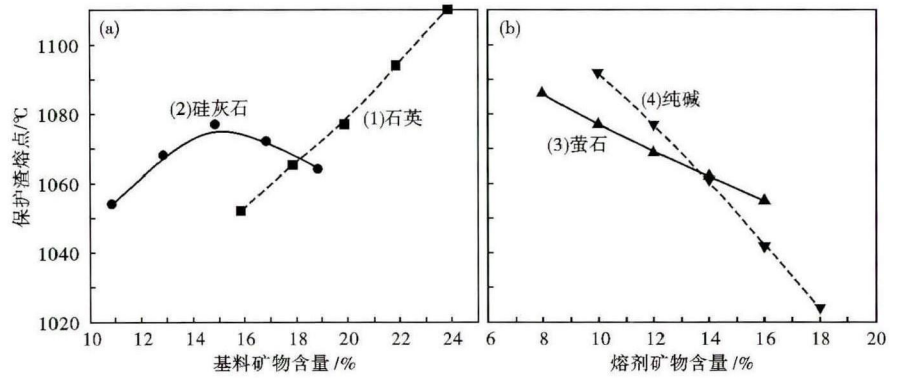


图 1 基料矿物石英(1)和硅灰石(2)(a)以及熔剂矿物萤石(3)和纯碱(4)(b)含量对保护渣熔点的影响

Fig. 1 Effect of basic mineral crude materials quartz (1) and wollastonite (2) (a) as well as flux mineral materials fluorite (3) and soda-ash (4) (b) content on melting point of mold powder

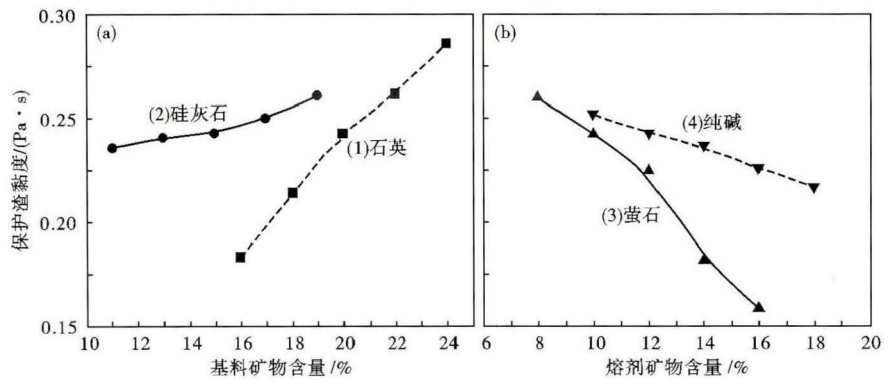


图 2 基料矿物石英(1)和硅灰石(2)(a)以及熔剂矿物萤石(3)和纯碱(4)(b)对保护渣黏度的影响

Fig. 2 Effect of basic mineral crude materials quartz (1) and wollastonite (2) (a) as well as flux mineral materials fluorite (3) and soda-ash (4) (b) content on viscosity of mold powder

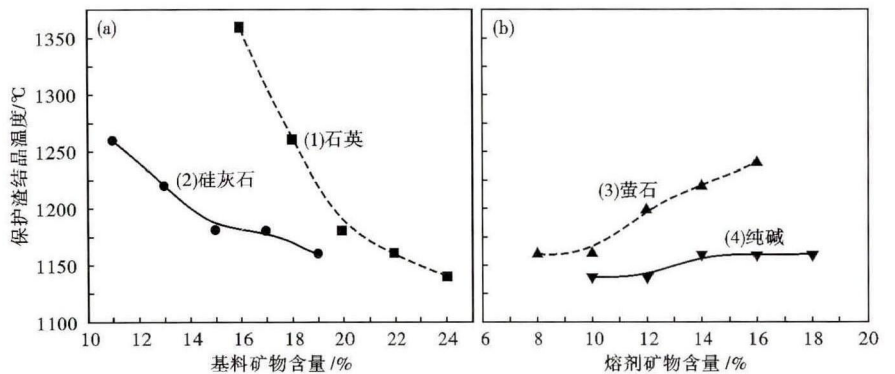


图 3 基料矿物石英(1)和硅灰石(2)(a)以及熔剂矿物萤石(3)和纯碱(4)(b)含量对保护渣结晶温度的影响

Fig. 3 Effect of basic mineral crude materials quartz (1) and wollastonite (2) (a) as well as flux mineral materials fluorite (3) and soda-ash (4) (b) content on crystallization temperature of mold powder

渣的临界冷却速度平均下降 2 $^{\circ}\text{C}/\text{s}$,对临界冷却速度以及结晶能力的影响程度略小于石英。与基料矿物表现出来的作用相反,熔剂矿物萤石含量每增加 2%,保护渣的临界冷却速度平均增加 2.5 $^{\circ}\text{C}/\text{s}$,同样也说明了萤石具有显著促进保护渣结晶的作用。尽管随着熔剂矿物纯碱含量的增加,保护渣的临界冷却速度也表现出降低的趋势,但当纯碱含量达到 14% 以后,对临界冷却速度影响程度却开始趋于平缓。

以唐钢中碳包晶钢等裂纹敏感性钢种为研究对象,其板坯连

铸工艺拉速为 0.81 ~ 0.85 m/min,综合考虑保护渣传热与润滑作用的统一,这类钢种要求保护渣具有低碱度高结晶性的特点。对于中碳包晶钢板坯连铸工艺,同时还要求保护渣黏度(η)和工艺拉速(V_c)满足 $\eta \cdot V_c = 0.2 \sim 0.3$,这样得到的结晶器导热量及渣膜厚度的变化达最小值,才会满足其钢种凝固特性和连铸工艺的要求,减少板坯表面大量纵裂等缺陷的产生。因此,结合以熔点、黏度、结晶温度和临界冷却速度四大性能指标为寻优目标,最终确定了试验渣 16 为适用于唐钢包晶钢板坯连铸的最理想基渣,即最佳配比方案为 37% 水泥熟料、8% 硼砂、20% 石英砂、15% 硅灰石、10% 萤石、10% 纯碱。

3 结论

(1) 随石英含量的增加,保护渣熔点具有持续

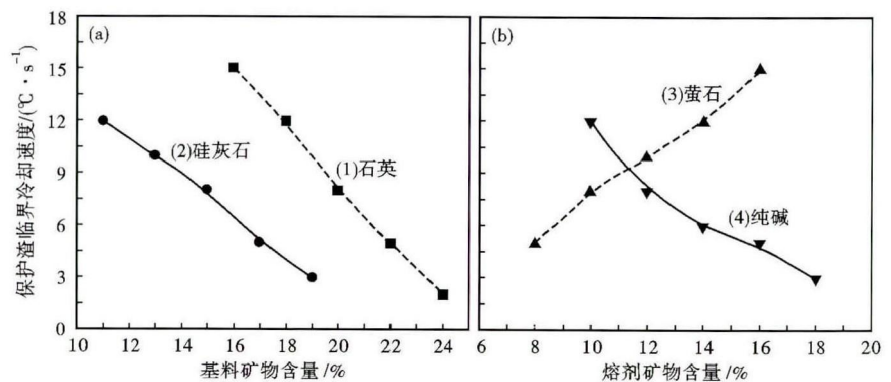


图4 基料矿物石英(1)和硅灰石(2)(a)以及熔剂矿物萤石(3)和纯碱(4)(b)含量对保护渣临界冷却速度的影响

Fig. 4 Effect of basic mineral crude materials quartz (1) and wollastonite (2) (a) as well as flux mineral materials fluorite (3) and soda-ash (4) (b) content on critical cooling rate of mold powder

上升的趋势;随硅灰石含量的增加,熔点先升高后降低;随熔剂矿物萤石、纯碱含量的增加,保护渣熔点均下降,而纯碱对熔点的影响明显大于萤石。

(2) 基料矿物石英、硅灰石含量增加,均能促使保护渣黏度升高,石英的作用效果尤为明显;熔剂矿物萤石、纯碱含量增加,均促使保护渣黏度降低;而萤石对黏度的影响明显大于纯碱。

(3) 基料矿物石英、硅灰石含量增加,能够同时降低保护渣的结晶温度和临界冷却速度,弱化保护渣的结晶能力;熔剂矿物萤石含量增加,促使结晶温度和临界冷却速度持续增大,具有显著促进保护渣结晶的作用;纯碱对保护渣结晶能力的影响不大。

国家自然科学基金项目(51174073,U1360106)和
华北理工大学科学研究基金项目(Z201401)资助

参考文献

- [1] 王艺慈,董方,王宝峰. BaO 含量对结晶器保护渣润滑和传热行为的影响[J]. 特殊钢,2007,28(2):22-23.
- [2] 王欢,唐萍,文光华,等. Li_2O 对高铝钢保护渣结晶行为及渣膜传热的影响[J]. 北京科技大学学报,2011,33(5):544-549.
- [3] 刘承军,姜茂发,王德永,等. $\text{CaO-SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 渣系的结晶温度[J]. 特殊钢,2003,24(6):16-19.
- [4] 张江. Al_2O_3 含量对 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2\text{-Na}_2\text{O}$ 保护渣结晶性能的影响[J]. 铸造技术,2011,32(4):511-514.
- [5] Shahbazian F, Sichen D, Seetharamam S. The Effect of Addition of Al_2O_3 on the Viscosity of $\text{CaO-FeO-SiO}_2\text{-CaF}_2$ Slag[J]. ISU International,2002,42(2):155-162.
- [6] Dey A, Riaz S. Viscosity Measurement of Mould Fluxes Using Inclined Plane Test and Development of Mathematical Model[J]. Ironmaking and Steelmaking,2012,39(6):391-397.
- [7] Wang H M, Li G R, Li B, et al. Effect of B_2O_3 on Melting Temperature of CaO -based Ladle Refining Slag[J]. ISU International,2010,17(19):18-22.
- [8] Li G R, Wang H M, Dai Q X, et al. Physical Properties and Regulating Mechanism of Fluoride-Free and Harmless B_2O_3 -containing Mould Flux[J]. ISU International,2007,14(1):25-28.
- [9] 邱斌,袁守谦,曹余良,等. MgO 和 Li_2O 对预熔型无氟连铸保护渣熔化温度的影响[J]. 连铸,2009,1(2):44-46.
- [10] 卢艳青,张国栋,姜茂发,等. 添加剂对薄板坯连铸保护渣熔化温度及黏性特征的影响[J]. 耐火材料,2010,44(6):433-436.
- [11] 潘志胜,王谦,何生平,等. 连铸保护渣组分对粘度的影响[J]. 特钢技术,2010,16(2):18-22.
- [12] 王欢,唐萍,文光华,等. 含铝 TRIP 钢结晶器保护渣黏度特性[J]. 北京科技大学学报,2010,32(6):725-729.

刘 磊(1988-),男,硕士(华北理工大学),教师,应用矿物学研究。

收稿日期:2015-10-08