

• 试验研究 •

Fe-Ni-Cr 系合金连铸保护渣冷却过程矿相析出 热力学分析

侯 昱 耿 鑫 李博洋 李晓凯 姜周华

(东北大学冶金学院, 沈阳 110819)

摘 要 采用 Factsage 热力学软件计算和实验室研究相结合的方法,探究碱度(0.8 ~ 1.2)、BaO 含量(5% ~ 15%)、 B_2O_3 含量(5% ~ 15%) 对 Fe-Ni-Cr 系耐蚀合金连铸保护渣 $CaO-SiO_2-Al_2O_3-CaF_2-Na_2O-MgO$ 系冷却过程矿相析出的影响。结果表明,当熔渣碱度由 0.8 升高到 1.2 时,析晶温度由 1 201.7 °C 升高到 1 256.4 °C,硅酸盐含量从 83.1% 降低到 79.6%;熔渣中 $BaO \leq 10\%$ 时,随着 BaO 含量的升高,熔渣中晶体析出会受到抑制。当熔渣中添加 10% BaO 时,晶体析出总量降低到 61.1%;当熔渣中添加 10% B_2O_3 时,晶体析出温度降低到 1 086.7 °C,晶体析出量降低为 66.3%; B_2O_3 含量 $\leq 10\%$ 时,可以促进熔渣玻璃化。最佳碱度为 1.0, BaO 或 B_2O_3 加入量为 10%。

关键词 Fe-Ni-Cr 系耐蚀合金 连铸保护渣 Factsage 矿相

Thermodynamic Analysis on Mineralogical Phase Precipitation in Cooling Process of Continuous Casting Mold Flux for Fe-Ni-Cr Alloy

Hou Yu, Geng Xin, Li Boyang, Li Xiaokai and Jiang Zhouhua

(School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819)

Abstract Using Factsage thermodynamic software to calculate in combination with laboratory research, the effects of basicity(0.8 ~ 1.2), BaO(5% ~ 15%) and B_2O_3 (5% ~ 15%) content on mineralogical phases precipitation of $CaO-SiO_2-Al_2O_3-CaF_2-Na_2O-MgO$ series mold fluxes for Fe-Ni-Cr corrosion resistant alloy during cooling are investigated. Results show that with the basicity of slag increasing from 0.8 to 1.2, the crystallization temperature increases from 1 201.7 °C to 1 256.4 °C; the amount of precipitation of silicate minerals in slag decreases from 83.1% to 79.6%; with the BaO content in the slag $\leq 10\%$, the crystal precipitation in the slag will be inhibited with the increase of BaO content. When 10% BaO is added to the slag, the total amount of crystal precipitation decreases to 61.1%. When 10% B_2O_3 is added to slag, the crystallization temperature decreases to 1 086.7 °C, and crystal precipitation is reduced to 66.3%; with B_2O_3 not less than 10%, and the phase formed by the slag is glass phase. The optimized basicity of slag is 1.0, and the added amount of BaO or B_2O_3 is 10%.

Material Index Fe-Ni-Cr Corrosion Resistant Alloy, Continuous Casting Mold Flux, Factsage, Mineralogical Phase

Fe-Ni-Cr 系合金具有优良的高温综合力学性能、良好的抗氧化性、抗热腐蚀性、抗疲劳性以及抗断裂韧性,因而被广泛地应用于各种领域^[1-3]。但是由于合金中 Ti、Al 含量较高,在连铸过程中,易与保护渣中的 SiO_2 发生反应,导致保护渣性能恶化^[4],使铸坯表面和皮下发生大量的纵裂纹以及铸坯漏钢的几率增加^[5-6]。为了解决这一问题,本研究在 $CaO-Al_2O_3-SiO_2-MgO-Na_2O-CaF_2$ 六元渣系的基础上添加不同含量的 BaO、 B_2O_3 ,来改善熔渣的晶体析出情况。其中, BaO 的添加不但可以抑制晶体的析出,而且具有一定的助熔作用^[7-8]。 B_2O_3 的添加不但有助于提高熔渣的玻璃化率,还可以使熔渣晶体析出量和结晶温度降低^[9-10]。

随着组分的增多,在保护渣冷却过程中,各组分相互反应形成各种各样复杂的矿相。因此对连铸保护渣冷却过程的矿相析出情况进行研究很有必要。

不仅可以了解保护渣的矿相构成,而且可以优化连铸保护渣,提高保护渣的理化性能^[11]。

本研究利用 Factsage 软件计算保护渣冷却过程中物相析出,探究碱度及 BaO、 B_2O_3 的含量对保护渣矿相析出的影响规律。通过热态重熔实验将保护渣融化后进行水淬,并用 X 射线衍射仪对保护渣析出矿相进行验证。

1 实验

1.1 Factsage 热力学计算

采用 Factsage 8.0 热力学计算软件中的 Equilib 模块对连铸保护渣的冷却过程进行热力学模拟计算,得到各组保护渣的相转变温度、各个温度下的液相组成和析出相成分。数据库选取 FToxid、FactPS,冷却方式选择 Scheil cooling^[12],冷却开始温度 $T = 1\ 600\ ^\circ\text{C}$, $P = 101\ \text{kPa}$,降温计算步长 $T\text{-step}\ 10\ ^\circ\text{C}$ 。

表 1 实验渣系组分

Table 1 Ingredient of experimental slag

编号	渣系组分 /%								碱度 (R)
	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaF ₂	Na ₂ O	MgO	BaO	B ₂ O ₃	
1 [#]	26.7	33.3	15	10	10	5	0	0	0.8
2 [#]	30.0	30.0	15	10	10	5	0	0	1
3 [#]	33.3	26.7	15	10	10	5	0	0	1.2
4 [#]	27.5	27.5	15	10	10	5	5	0	1
5 [#]	25.0	25.0	15	10	10	5	10	0	1
6 [#]	22.5	22.5	15	10	10	5	15	0	1
7 [#]	27.5	27.5	15	10	10	5	0	5	1
8 [#]	25.0	25.0	15	10	10	5	0	10	1
9 [#]	22.5	22.5	15	10	10	5	0	15	1

1.2 渣系组成

渣样配制选用化学纯试剂。CaO-Al₂O₃-SiO₂-MgO-Na₂O-CaF₂ 六元渣系配加 BaO、B₂O₃ 后的渣系组分见表 1 所示。

1.3 热态重熔和矿相分析

9 组渣样分别在如图 1 所示的管式电阻炉中进行热态重熔实验^[3],将配制好的 100 g 渣样加入石墨坩埚中,然后将坩埚放入电阻炉的恒温区中开始升温。低温段以 10 ℃/min 升温,当温度达到 400 ℃ 时,通入高纯 Ar 气,流量为 5 L/min。当温度升高到 600 ℃ 时,打开冷却水,同时降低升温速率至 8 ℃/min,至样品温度到设定温度 1 600 ℃ 后,保温 1 h 后开始以 10 ℃/min 降温,降温到 700 ℃ 时,打开炉盖将坩埚提出并投入至冰水混合溶液中。将上述水冷渣样在 110 ℃ 烘箱中烘干 48 h,以保证水分完全逸出。

将热态重熔后得到的渣样破碎并研磨到 200 目以下,通过 X 射线衍射仪 XRD(X-ray diffractometer)检测得到 9 组渣样的衍射图样。XRD 检测设备为 Ultima IV(1.6 kW,40 kV),配备石墨晶体单色仪,

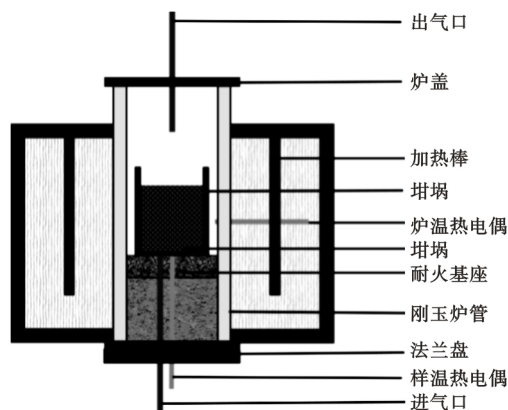


图 1 管式电阻炉示意图

Fig. 1 Schematic diagram of tubular resistance furnace

分析过程中使用 Cu 靶材,扫描速度为 1.25 min,扫描 2θ 角度为 15°~90°。

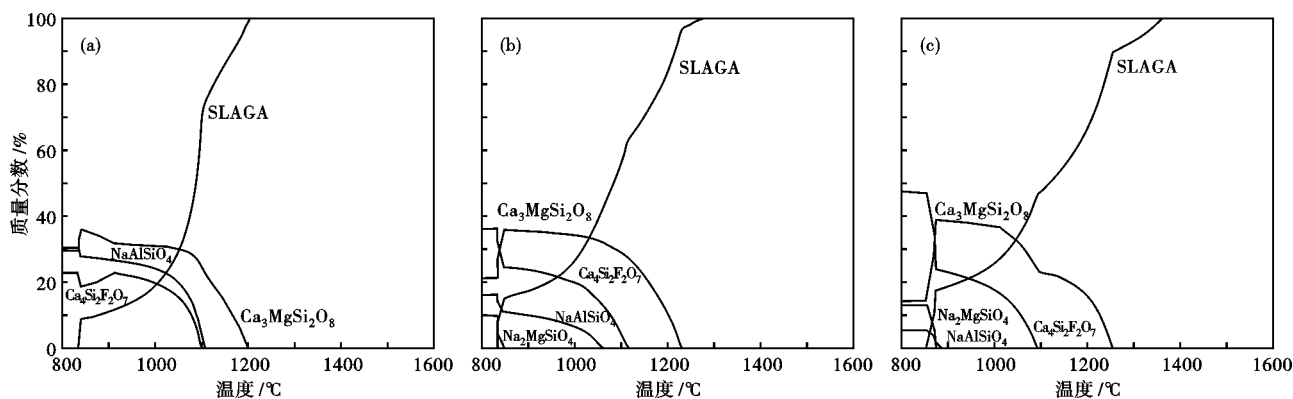
使用 XPert HighSc Plus 软件对每组渣系 XRD 图样进行物相定性分析。检测得到的结果与 Fact-sage 热力学计算结果进行对比。

2 结果与讨论

2.1 碱度对保护渣系冷却过程中矿相析出影响

保护渣冷却过程中矿相析出情况随碱度变化的规律如图 2 所示。其中图 2(a,b,c) 分别给出了 1[#]、2[#]、3[#] 三组不同碱度渣系冷却过程中矿相析出规律。

从图 2 中可以看出,随着碱度的升高,熔渣的析晶温度由 1 201.7 ℃ 升高到 1 256.4 ℃。3 组熔渣首先析出的晶体均为镁蔷薇辉石(3CaO·MgO·2SiO₂),冷却过程中均有霞石(Na₂O·Al₂O₃·2SiO₂),枪晶石(3CaO·2SiO₂·CaF₂)、镁蔷薇辉石(3CaO·MgO·2SiO₂) 从熔渣中析出。当碱度 ≥ 1.0 时,熔渣冷却过程中开始产生 Na₂O·MgO·SiO₂ 晶体,导致

图 2 1[#]渣,碱度 R 0.8(a); 2[#]渣,碱度 R 1.0(b) 和 3[#]渣,碱度 R 1.2(c) 保护渣冷却过程析出矿相Fig. 2 Precipitation of mineralogical phase in cooling process of mold flux with basicity R 0.8, 1[#] slag (a); R 1.0, 2[#] slag (b) and R 1.2, 3[#] slag (c)

这一晶体析出的原因可能是碱度的上升,促进了枪晶石的析出,减弱了镁蔷薇辉石的析出,使得 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ 晶体开始析出。

随着碱度的上升,霞石($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)含量由 30.6% 降低到 5.4%; 枪晶石($3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{CaF}_2$)的含量由 22.7% 升高到 46.9%; 镁蔷薇辉石($3\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$)的含量由 29.6% 降低到 14.2%。从整体来看,随着碱度的增加,硅酸盐的含量从 83.1% 降低到 79.6%。这是由于熔渣为硅酸盐结构,其中 SiO_2 作为网络结构体, CaO 作为一种网络限制体。随着碱度的升高, CaO 的含量增加,它会破坏熔渣的硅酸盐网络结构,导致保护渣的析晶倾向增强,表现为析晶温度上升,硅酸盐含量降低^[4],这样保护渣在冷却过程中产生较多的结晶相和较少的玻璃相,不但可以减少辐射传热,而且保证了熔渣的润滑性能。确保了在连铸 Fe-Ni-Cr 系耐蚀合金这样的裂纹敏感型合金钢时,在保证连铸顺

行的前提下减少了合金钢铸坯表面的纵裂纹。但是由于 Fe-Ni-Cr 系耐蚀合金中较高的 Ti 含量,过高的碱度会产生大量的钙钛矿,严重恶化保护渣性能,因此最优碱度选择为 1.0。

不同碱度重熔渣的 XRD 能谱分析结果如图 3 所示,从图 3 中可以看出,重熔渣样的主要矿相为霞石、镁蔷薇辉石、枪晶石,与图 2 给出的 Factsage 计算结果相比,二者确定的渣系矿物组成一致。

2.2 BaO 含量对保护渣系冷却过程中矿相析出影响

渣系冷却过程中矿相析出情况随 BaO 含量变化的规律如图 4 所示。其中图 4(a, b, c) 分别给出了 4[#]、5[#]、6[#] 三组渣系冷却过程中矿相析出规律。

从图 4 中可以看出,三组渣系最先析出的晶体均为重硅酸钡钙镁($3\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{BaO}$),随着 BaO 含量从 5% 升高到 15% 时,镁蔷薇辉石($3\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$)的含量从 25.8% 降低到 5.5%,重硅酸钡钙镁($3\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{BaO}$)的含量从 13.7% 上升到 39.4%,这是由于 Ba 和 Ca 属于同族元素, BaO 和 CaO 的结构类似,因此易取代熔渣中的 $3\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$ 中的 CaO 形成低熔点的复杂化合物 $3\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{BaO}$ ^[5]。

当 BaO 含量从 5% 升高到 10% 时,枪晶石($3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{CaF}_2$)的含量从 22.4% 降低到 20.2%,霞石($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)的含量从 5.4% 降低到零,晶体析出总量从 65.8% 降低到 61.1%。当 BaO 含量达到 15% 时,镁蔷薇辉石从 15.2% 降低到 5.6%,霞石再次析出,含量由 0 升高到 4.3%,重硅酸钡钙镁的含量升高到了 39.4%,晶体析出总量升高到 69.3%。这是由于,过量的 BaO

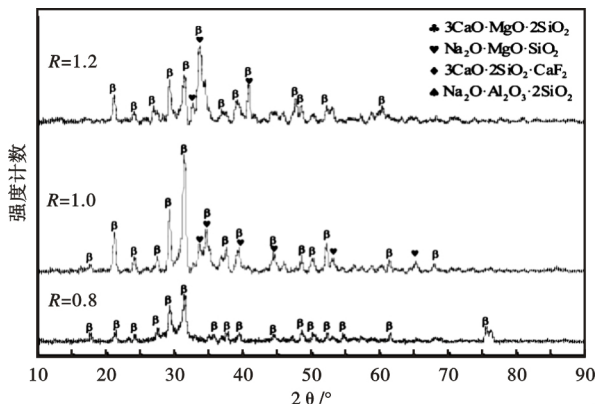


图 3 碱度 0.8, 1.0 和 1.2 重熔渣的 XRD 分析结果

Fig. 3 XRD analysis results of remelting slag with basicity 0.8, 1.0 and 1.2

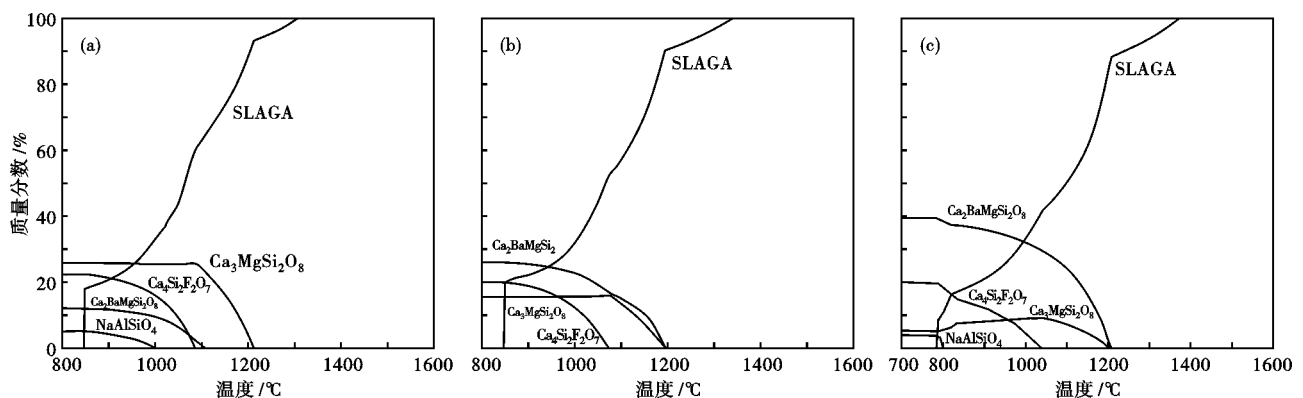


图 4 BaO 含量 5%, 4[#] 渣 (a); 10%, 5[#] 渣 (b) 和 15%, 6[#] 渣 (c) 对保护渣冷却过程矿相析出的影响

Fig. 4 Effect of BaO content 5%, 4[#] slag (a); 10%, 5[#] slag (b) and 15%, 6[#] slag (c) on mineralogical phase precipitation in mold flux in cooling process

会促进如霞石这样的高熔点化合物的析出,导致结晶析出总量上升。由此可见,当 BaO 含量低于 10% 时,随着 BaO 含量的上升可以抑制晶体的析出,但当 BaO 含量超过 10% 时晶体析出量又有升高趋势。

从图 2(b) 中可以得出,未加 BaO 的 2[#] 保护渣晶体析出量为 83.1%,与 4[#]、5[#]、6[#] 渣系晶体析出量进行对比可以发现,BaO 的加入有利于熔渣中晶体量的减少,产生较多的玻璃相来减弱传热,进而降低连铸坯纵裂纹的产生几率。综上可以发现 10% 的 BaO 是最优加入量。

不同 BaO 含量重熔渣的 XRD 能谱分析结果如图 5 所示,从图 5 中可以看出,重熔渣样的主要矿相

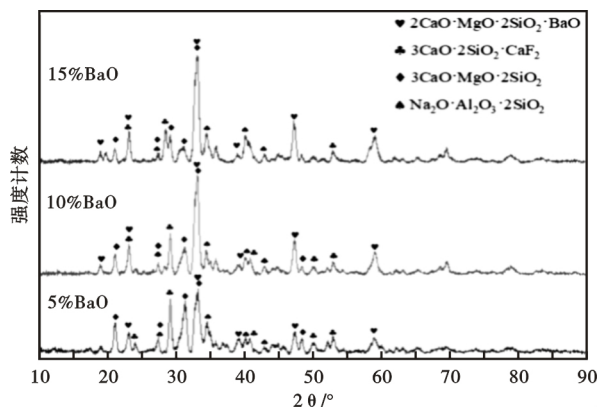


图 5 含 5%、10% 和 15% BaO 重熔渣的 XRD 分析结果
Fig. 5 XRD analysis results of remelted slag with 5%, 10% and 15% BaO

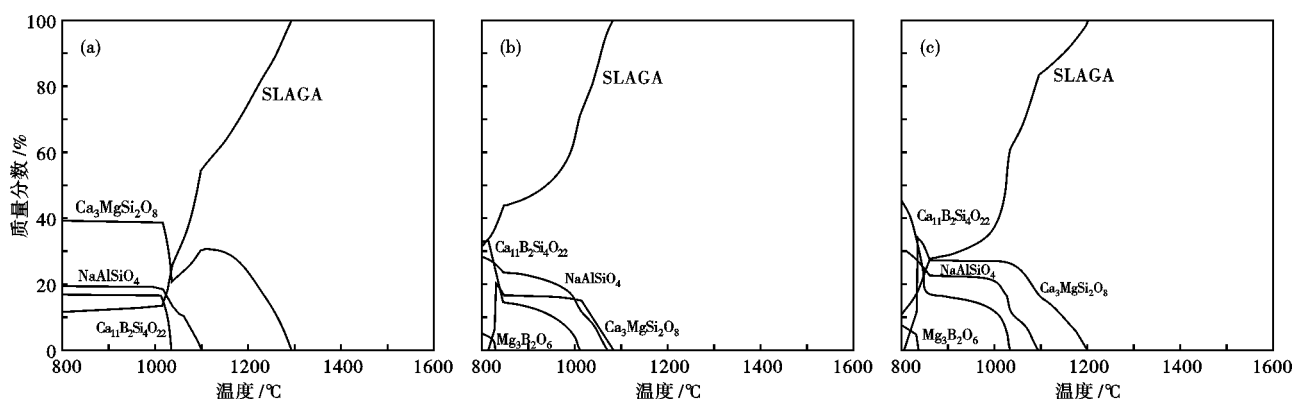


图 6 B₂O₃ 含量 5%、7[#] 渣(a); 10%、8[#] 渣(b) 和 15%、9[#] 渣(c) 对保护渣冷却过程矿相析出的影响

Fig. 6 Effect of B₂O₃ content 5%, 7[#] slag (a); 10%, 8[#] slag (b) and 15%, 9[#] slag (c) on mineralogical phase precipitation in mold flux in cooling process

为霞石、镁蔷薇辉石、枪晶石、重硅酸钡钙镁,与图 4 给出的 Factsage 计算结果相比,二者确定的渣系矿物组成一致。

2.3 B₂O₃ 含量对保护渣系冷却过程中矿相析出影响

渣系冷却过程中矿相析出情况随 B₂O₃ 含量变化的规律如图 6 所示。其中图 6(a, b, c) 分别给出了 7[#]、8[#]、9[#] 三组渣系冷却过程中矿相析出规律。

从图 6(b, c) 中可以看出,随着温度的降低有镁蔷薇辉石(3CaO·MgO·2SiO₂) 晶体析出,但当温度继续降低时,高熔点化合物 3CaO·MgO·2SiO₂ (熔点 1550 °C) 晶体逐渐开始回熔,同时低熔点的 MgO·B₂O₃ (熔点 988 °C) 开始析出。这可以说明 B₂O₃ 的加入可以促进保护渣中低熔点化合物的析出,进而降低保护渣的熔点^[14]。

从图 2(b) 中可以得出,未加 B₂O₃ 的 2[#] 保护渣晶体析出量为 83.1%,当加入 10% 的 B₂O₃ 晶体析

出量降低为 66.3%。这是由于此时熔点较低使得熔渣获得较高的过热度,内部的分子离子获得更高的能量,晶格组合更加困难,进而使熔渣晶体析出受到抑制^[17]。继续加入 B₂O₃ 到 15% 时,熔渣的晶体析出量回升到 83.4%。因此 10% 的 B₂O₃ 可以较好的抑制晶体析出。

未加 B₂O₃ 的 2[#] 保护渣析晶温度为 1230.1 °C,与 7[#]、8[#]、9[#] 渣系析晶温度进行对比可以发现,当 B₂O₃ 含量升高到 10% 时,析晶温度降低到 1086.7 °C。这是因为 B₂O₃ 和 SiO₂ 结构类似,是一种网络结构体,在凝固时 B₂O₃ 可以减弱析出晶体离子间的作用力,从而增加熔渣冷却过程中的玻璃化率。玻璃化率增加,析晶温度也随之降低^[17]。但当 B₂O₃ 含量升高到 15% 时,析晶温度却又升高到了 1201.3 °C。因此 10% 的 B₂O₃ 可以较好的降低熔渣的析晶温度。

不同 B₂O₃ 含量重熔渣的 XRD 能谱分析结果如

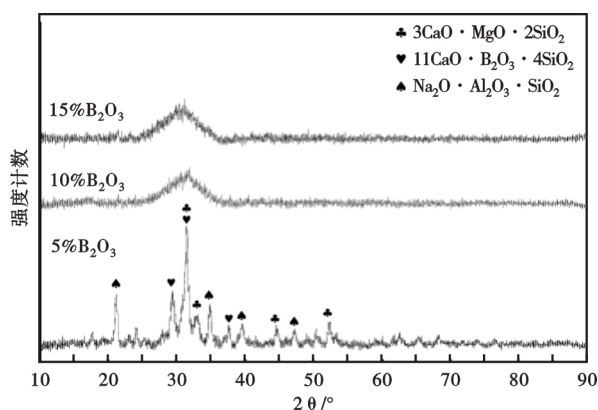


图7 5%、10%和15% B₂O₃ 含量重熔渣的XRD分析结果

Fig.7 XRD analysis results of remelted slag with 5%, 10% and 15% B₂O₃

图7所示,从图7中可以看出,重熔渣样的主要矿相为霞石、枪晶石、镁蔷薇辉石、硼酸钙,与图6给出的Factsage计算结果相比,二者确定的渣系矿物组成基本一致。而B₂O₃加入量超过10%后,XRD图像无特征峰,保护渣形成的物相为玻璃相。

参考文献

- [1] 杨瑞成,聂福荣,郑丽平,等. 镍基耐蚀合金特性、进展及其应用 [J]. 甘肃工业大学学报,2002,28(4):29-33.
- [2] 李明扬,章清泉,吴会云,等. 镍基耐蚀合金研究进展及其应用 [J]. 金属材料研究,2014,40(2):6-12.
- [3] 王 成,巨少华,荀淑玲,等. 镍基耐蚀合金研究进展 [J]. 材料导报,2009,23(3):71-76.
- [4] Liao L and Fruehan R J. Thermodynamics of Ti, Al and Inclusion Formation in Stainless Steel and Nickel Alloys [J]. Iron and Steel-maker, 1989,16(10):91-97.
- [5] 王 谦,谢 兵,迟景灏. “双高”保护渣在含钛不锈钢连铸中的应用 [J]. 连铸,1996(3):11-16.
- [6] 李璟宇,成国光,陈兴润,等. 含钛超纯铁素体不锈钢水口结瘤机制研究 [J]. 连铸,2019,44(2):44-52.
- [7] 魏庆成,丁运乔,彭可雕. 含 BaO 保护渣熔点及粘度的研究 [J]. 重庆大学学报(自然科学版),1995,18(4):110-114.
- [8] 余 杰,王万林,肖 丹,等. MgO 和 BaO 对 CaO-Al₂O₃ 系保护渣熔化与结晶行为的影响 [J]. 连铸,2018,43(4):37-41.
- [9] 王杏娟,靳贺斌,朱立光,等. B₂O₃ 对 CaO-Al₂O₃-SiO₂ 基连铸保护渣性能及结构的影响 [J]. 材料导报,2019,33(8):1395-1400.
- [10] 张 芳,王艺慈,张 岩. CaF₂ 和 B₂O₃ 对中碳钢连铸结晶器保护渣物理性能的影响 [J]. 特殊钢,2010,31(4):28-30.
- [11] 杜 方. 连铸保护渣渣膜润滑模拟研究 [D]. 重庆:重庆大学,2009.
- [12] Ende M A V and Jung I H. Development of a Thermodynamic Database for Mold Flux and Application to the Continuous Casting Process [J]. Celebrating the Megascap, 2014, 54(3):489-495.
- [13] 唐国章,李俊国,曾亚南,等. GCr15 轴承钢精炼渣冷却过程矿相析出热力学分析和应用 [J]. 特殊钢,2015,36(6):5-9.
- [14] 山中后充. アルカリ度に连铸保護性能の影響をかく [J]. 鉄と鋼,1981,57(6):426-432.
- [15] 张怀忠,李世晨. BaO 对无氟保护渣理化性能的影响 [J]. 新疆钢铁,2011(4):15-17.
- [16] 王 健,关 勇,郭惠久. 连铸保护渣技术的发展和运用 [J]. 鞍钢技术,2004(2):4-8.
- [17] Sankaranarayanan S R and Apelian D. Evaluation of Mold Powder Performance Via Crystallization Analysis [J]. Steelmaking Conference. Proceedings, 1992,75:607-625.

3 结论

(1) 碱度由 0.8 增加至 1.2 时,熔渣析晶温度上升,硅酸盐的含量逐渐降低,碱度为 1.0 时效果最好。

(2) BaO 含量 ≤ 10% 时,随着 BaO 含量的升高,熔渣中晶体析出会受到抑制,但当 BaO 含量 > 10% 时,反而会增加晶体的析出。BaO 最佳加入量为 10%。

(3) B₂O₃ 含量 ≤ 10% 时,随着 B₂O₃ 含量的升高,不但可以抑制晶体析出,还可使熔渣液相析晶温度降低,但当 B₂O₃ 含量 > 10% 时,晶体析出量和熔渣析晶温度不再降低。B₂O₃ 含量达到 10% 时,可以促进熔渣玻璃化。B₂O₃ 最佳加入量为 10%。

(4) 热力学模拟计算结果与热态重熔实验确定的渣系矿相析出情况一致。

国家自然科学基金资助项目(U1760206)

侯 昱(1995-),男,硕士在读(2018 年东北大学),2018 年内蒙古科技大学(本科)毕业,连铸保护渣研发。

E-mail: 1287946096@qq.com

收稿日期:2021-05-14