

文章编号: 1004-0609(2006)03-0550-05

结晶器含钛无氟保护渣的粘度和熔化特性^①

刘永庆, 唐 萍, 文光华, 张明熹
(重庆大学 材料科学与工程学院, 重庆 400044)

摘 要: 以 $\text{CaO-SiO}_2\text{-TiO}_2$ 渣系为基础配制了含钛无氟结晶器保护渣, 为建立和优化配置规律, 通过实验测定熔渣的粘度和熔点, 研究了含钛无氟保护渣熔化特性与助熔剂、 TiO_2 含量及二元碱度之间的关系。结果表明: B_2O_3 和碱金属 Na_2O 、 Li_2O 均能有效降低粘度和熔点, 其中以 B_2O_3 作用最为明显; TiO_2 含量为 6% 时, 粘度和熔点均呈最小值。在 4%~10% 范围内, MgO 可降低粘度, 但会使熔点升高; 含量 < 3% 时, MnO 可降低粘度, 含量超过 5% 则会同时使粘度和熔点增加。

关键词: 二氧化钛; 无氟结晶器保护渣; 粘度; 熔点

中图分类号: TF 777.1

文献标识码: A

Viscosity and melting properties of fluoride-free and titanium-bearing mold fluxes

LIU Yong-qing, TANG Ping, WEN Guang-hua, ZHANG Ming-xi
(College of Materials Science and Engineering, Chongqing University,
Chongqing 400044, China)

Abstract: Fluorine mostly comes from mold powders during the continuous casting process. Developing and using fluoride-free mold powders is of importance to the environmental protection. Fluoride fluxes were confected based on the $\text{CaO-SiO}_2\text{-TiO}_2$ slag system. In order to establish and optimize the confect rule of fluoride-free fluxes, the relationship between the melting properties of fluoride-free mold fluxes and fusing reagents, binary basicity and TiO_2 content was investigated by measuring the viscosity and melting point of the melted slag. The experimental result indicates that the effective compositions in lowering the viscosity and melting point are B_2O_3 , Na_2O and Li_2O , in which the effect of B_2O_3 is the most remarkable; When the content of titanium is 6% in mass, both the viscosity and melting point show the minimum, If the content of MgO is 4%~10%, it can reduce the viscosity but increase the melting point. MnO can help to reduce the viscosity when the content of MnO < 3%, but to increase the viscosity and melting point when the content of MnO > 5%.

Key words: titanium; fluoride-free mold fluxes; viscosity; melting point

连铸过程中, 保护渣对于保证连铸顺利进行和提高铸坯表面质量扮演着十分重要的角色。保护渣在钢液面上吸收钢水热量熔化后流入结晶器壁与凝固坯壳之间, 起到改善润滑与控制传热的作用^[1]。传统保护渣中均加入 5%~15% 的氟化物如萤石、

冰晶石等以降低粘度和熔化温度, 来保证有效的润滑。高碱度下, CaF_2 可促使保护渣析出枪晶石 ($3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{CaF}_2$) 晶体, 进而控制结晶器与凝固坯壳间的传热热阻, 这一作用在浇注板坯及裂纹敏感性钢种时尤为重要^[2, 3]。但渣中氟化物有

① 基金项目: 国家自然科学基金和上海宝钢集团公司联合资助项目(50374086)

收稿日期: 2005-06-16; 修订日期: 2005-11-15

作者简介: 刘永庆(1982-), 男, 硕士研究生

通讯作者: 文光华, 教授; 电话: 023-65105202; E-mail: wengh@cqu.edu.cn

20%~30% 会溶入二冷水中, 使其呈酸性, 造成水质污染, 加剧铸机腐蚀和水口侵蚀。因此, 有必要研制新型的环保无氟保护渣^[4~9]。

无氟保护渣以 CaO-SiO₂-TiO₂ 三元渣系为基础, 配以多种助熔剂及炭质材料制成。TiO₂ 在一定碱度下能够与 CaO 作用析出钙钛矿(CaO·TiO₂) 晶体, 可以替代含氟保护渣中的枪晶石, 控制结晶器铜壁和凝固坯壳间的传热^[10, 11]。由于保护渣必须具有适当的粘度和熔化温度, 以保证良好的润滑和绝热保温性能^[12, 13]。因此, 为获得含 TiO₂ 无氟保护渣的配制规律, 通过实验研究了含 TiO₂ 无氟保护渣中 Na₂O、Li₂O、MgO、MnO、B₂O₃ 和 TiO₂ 等成分及二元碱度($R=CaO/SiO_2$) 对粘度和熔化温度的影响规律。

1 实验

保护渣实验样以含钛高炉渣、水泥熟料、硅灰石为基本原料, 配加了苏打(Na₂CO₃)、硼砂(B₂O₃)、镁砂(MgO)、碳酸锂(Li₂CO₃)、锰矿粉(MnO)等熔剂。实验通过正交设计方法研究 CaO-SiO₂-TiO₂ 渣系中 5 种助熔剂(Li₂O, Na₂O, B₂O₃, MgO, MnO)、二元碱度(R)和二氧化钛含量对无氟保护渣粘度和熔化温度的影响规律, 设计了七因素五水平的正交表^[14], 各因素及水平列于表 1。

表 1 正交实验因素水平表
Table 1 Factor and level of orthogonal test (mass fraction, %)

Factor	R	TiO ₂	Li ₂ O	Na ₂ O	MgO	B ₂ O ₃	MnO
Level 1	0.6	2	0	4	2	1	0
Level 2	0.8	4	0.5	6	4	3	2
Level 3	1.0	6	1.0	8	6	5	3
Level 4	1.1	8	2.0	10	8	7	5
Level 5	1.2	10	3.0	12	10	9	7

表 2 实验结果直观分析

Table 2 Visual analysis of experimental results

Factor	Viscosity/(Pa·s)							Melting point/℃						
	R	TiO ₂	Li ₂ O	Na ₂ O	MgO	B ₂ O ₃	MnO	R	TiO ₂	Li ₂ O	Na ₂ O	MgO	B ₂ O ₃	MnO
Mean 1	0.933	0.908	0.896	0.896	0.716	1.425	0.978	1 090	1 105	1 136	1 136	1 107	1 164	1 113
Mean 2	0.320	0.425	0.493	0.493	0.807	0.530	0.588	1 088	1 087	1 120	1 120	1 076	1 139	1 104
Mean 3	0.329	0.258	0.665	0.665	0.595	0.462	0.314	1 092	1 081	1 112	1 112	1 105	1 086	1 105
Mean 4	0.278	0.633	0.406	0.406	0.486	0.216	0.383	1 122	1 115	1 058	1 058	1 115	1 087	1 086
Mean 5	0.995	0.632	0.397	0.397	0.252	0.223	0.648	1 127	1 130	1 093	1 093	1 116	1 043	1 112
Range	0.717	0.650	0.499	0.499	0.554	1.209	0.664	39	49	78	78	40	121	27

实验采用旋转粘度计测定熔渣的粘度, 过程在 MoSi₂ 高温炉内进行。炉膛温度恒定在 1 300 ℃。实验时, 温度升至 1 200 ℃左右时开始将 250 g 粉状保护渣样分批加入石墨坩埚内熔化。待完全熔化后将温度稳定在 1 300 ℃, 开始测定粘度, 记录 20 个粘度数据取平均值, 即为保护渣在 1 300 ℃时的粘度值, 绝对误差为 ±0.005 Pa·s。保护渣的熔点用半球点法测定, 被测试样用样模及制样锤打结为 $d3\text{ mm}\times3\text{ mm}$ 的渣柱, 放置于送样管中的刚玉载片上, 送入铂丝炉加热, 升温速度控制在 20 ℃/min 左右, 当临近熔点约 50 ℃内时, 升温速度降至约 5 ℃/min。以半球点温度定义保护渣的熔化温度。

2 结果与分析

通过正交实验对实验结果进行直观分析, 得出各因素对保护渣粘度和熔化温度的影响规律, 分析结果列于表 2。从表 2 可知, 对含钛无氟保护渣粘度影响的主次因素顺序为: B₂O₃> R > MnO> TiO₂> MgO> Li₂O> Na₂O; 对熔化温度的主次因素顺序为: B₂O₃> Li₂O> Na₂O> TiO₂> MgO> R > MnO。

2.1 碱度和 TiO₂ 与保护渣粘度和熔化温度的关系

碱度对粘度和熔点的影响如图 1 所示。可见, 随二元碱度 R 在 0.6~1.2 范围内增大, 无氟熔渣于 1 300 ℃的粘度值呈先降后升趋势, 在 R 为 0.9 左右时, 达到极小值, 约为 0.18 Pa·s; 熔化温度则随碱度增加而升高。碱度升高意味着 CaO 含量增加或 SiO₂ 含量降低, 连铸保护渣的氧硅比增大, 使渣中非桥氧增多, 硅氧复杂阴离子团被离解, 结构趋于简单, 熔渣粘度减小。可以解释 R 小于 0.90 时随 R 增加无氟熔渣粘度降低。而当 R 大于 0.90

时,在测试温度下,随碱度增大 CaO 含量增加, CaO 与渣中 TiO_2 作用形成早期析出的钙钛矿(熔点, 1970°C),导致形成树枝状和网状结构的固溶体,恶化渣的流动性,增大熔渣的表观粘度。因此,从获得低的粘度和熔化温度角度考虑,含钛无氟渣中 R 值应控制在 $0.8 \sim 1.1$ 之间。超出该范围会使粘度和熔化温度大幅增加, R 增加 0.1 可使无氟熔渣粘度升高约 $0.3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$,使熔化温度升高约 10°C 。

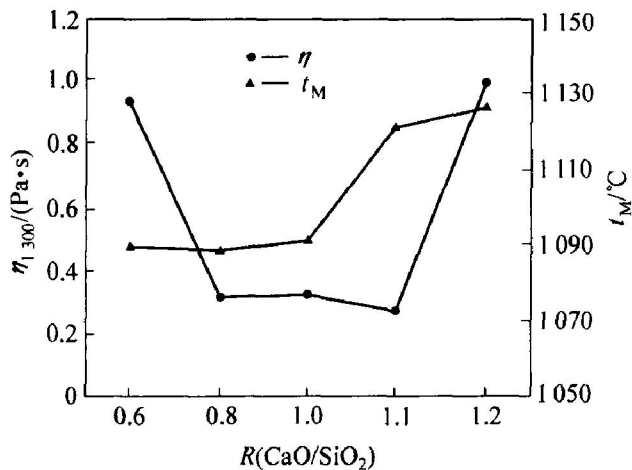


图1 碱度对粘度和熔点的影响

Fig. 1 Effect of basicity on viscosity and melting point

图2所示为 TiO_2 含量对粘度和熔点的影响。由图2可知,当 TiO_2 的含量小于 6% 时, TiO_2 含量增加可降低无氟渣粘度,当 TiO_2 含量大于 6% 时,粘度则随着 TiO_2 含量的增加而增加。 TiO_2 对无氟渣熔点的影响规律与其对粘度的影响相似, TiO_2 含量为 6% 时熔点得到最小值。中性条件下,

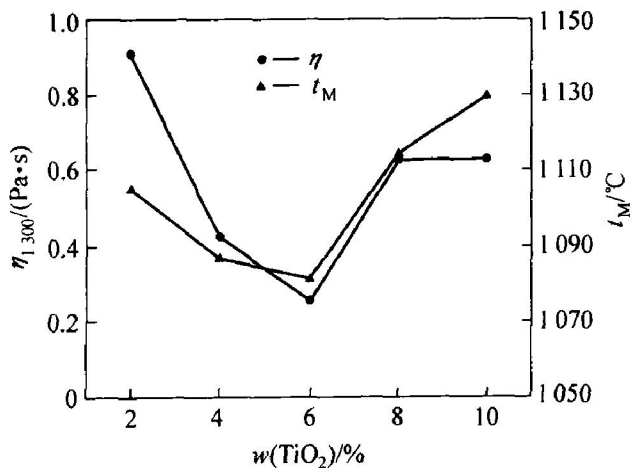


图2 TiO_2 含量对粘度和熔点的影响

Fig. 2 Effect of TiO_2 content on viscosity and melting point

TiO_2 含量较低时对熔渣具有稀释作用, TiO_2 进入液渣中,由于钛离子(Ti^{4+} , 1.85 nm^{-3})场强明显小于硅离子场强(Si^{4+} , 2.44 nm^{-3}),对氧离子的束缚能力较小,从而表现出氧离子部分解离的倾向,并且 Ti^{4+} 不会象 Si^{4+} 那样构成复杂的阴离子团,因而有利于渣中复杂硅氧离子团趋向简单结构,促使熔渣粘度降低^[8]。当 TiO_2 含量大于 6% 时,保护渣早期析出钙钛矿的趋势增大^[15],作为高熔点矿物离散在无氟熔渣中,致使粘度升高。因此含钛无氟渣中 TiO_2 含量应在 $4\% \sim 8\%$ 范围内,能够获得好的理化性能。

2.2 Na_2O 和 Li_2O 与保护渣粘度和熔化温度的关系

图3所示为 Na_2O 含量对粘度和熔点的影响。可以看出,随 Na_2O 含量的升高无氟渣的粘度值减小,平均增加 1% 的 Na_2O 可使粘度降低约 $0.05 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 。在含量小于 10% 时, Na_2O 也可使熔化温度降低。 Na_2O 为网链结构限制体, Na^+ 和 O^{2-} 均可以破坏硅酸盐复杂网链结构,增加熔渣的流动性,降低粘度。

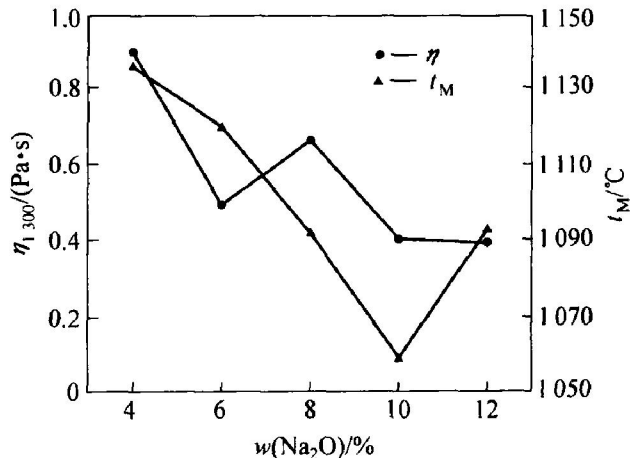


图3 Na_2O 含量对粘度和熔点的影响

Fig. 3 Effect of Na_2O content on viscosity and melting point

图4所示为 Li_2O 含量对粘度和熔点的影响。图4表明,随 Li_2O 含量的提高,无氟保护渣粘度降低。 Li_2O 与 Na_2O 均为碱金属氧化物,因此在熔渣中的作用机理相似,加入 Li_2O 可提供非桥氧,破坏硅氧四面体结构,降低粘度。 Li_2O 能和保护渣中的大部分组分形成低熔点相,大幅度降低保护渣的熔化温度, 0.5% 的 Li_2O 可使无氟渣熔点降低约 22°C 。适宜加入量为 Li_2O 小于 2% 。

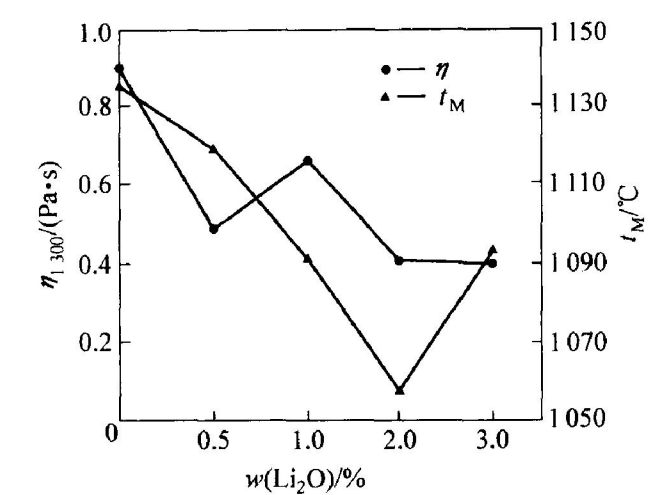


图 4 Li_2O 含量对粘度和熔点的影响
Fig. 4 Effect of Li_2O content on viscosity and melting point

2.3 MgO 和 MnO 与保护渣粘度和熔化温度的关系

图 5 所示为 MgO 含量对粘度和熔点的影响。可见, MgO 含量小于 4% 时对含钛无氟渣粘度影响较小。在 4% ~ 10% 范围内, 每 1% 的 MgO 可使粘度降低约 0.1 $\text{Pa}\cdot\text{s}$ 。 MgO 加入量从 2% 升至 4%, 保护渣的熔点降低了约 24 $^\circ\text{C}$ 。但继续增加又使熔点大幅升高。 MgO 对粘度的影响分两方面: 一方面 Mg^{2+} 和 Na^+ 、 K^+ 、 Li^+ 等碱金属离子一样能使硅氧负离子团解聚使粘度降低; 另一方面, Mg^{2+} 的电价数较大而半径又不大, 因此, 其离子势较 Na^+ 、 K^+ 、 Li^+ 大, 能夺取硅氧负离子团中的 O^{2-} 来包围自己, 导致硅氧负离子团网络结构复杂, 粘度增大。

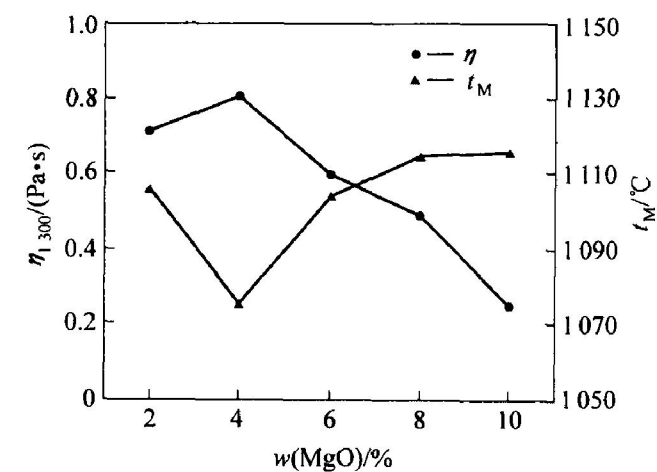


图 5 MgO 含量对粘度和熔点的影响
Fig. 5 Effect of MgO content on viscosity and melting point

图 6 所示为 MnO 含量对粘度和熔点的影响。由图 6 可知, 在 MnO 含量小于 3% 时, 降低粘度; 在大于 3% 时则使粘度升高。 MnO 对熔化温度的影响较小, MnO 其含量从 0 增至 5%, 熔点降低了约 18 $^\circ\text{C}$, 含量从 5% 增至 8%, 熔点升高了约 18 $^\circ\text{C}$ 。无氟渣中 MnO 加入量宜在 4% ~ 6% 之间。

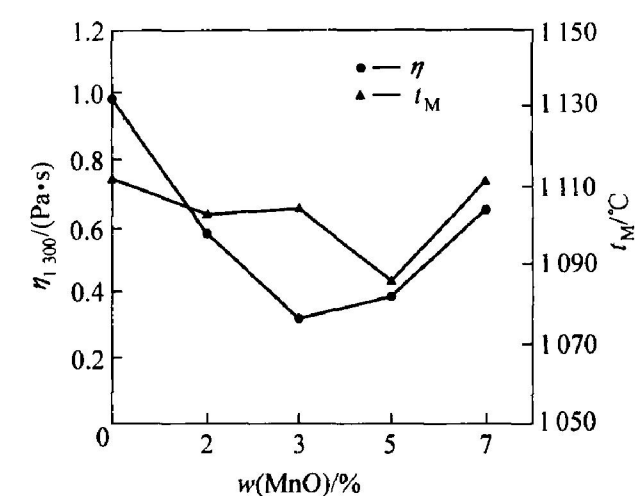


图 6 MnO 含量对粘度和熔点的影响
Fig. 6 Effect of MnO content on viscosity and melting point

2.4 B_2O_3 与保护渣粘度和熔化温度的关系

图 7 所示为 B_2O_3 含量对粘度和熔点的影响。可见, 在 0 ~ 9% 的范围内, B_2O_3 可显著降低保护渣的熔点和粘度, 平均每 1% 的 B_2O_3 可降低粘度 0.2 $\text{Pa}\cdot\text{s}$, 降低熔点约 15 $^\circ\text{C}$ 。 B_2O_3 是一种低熔点的助熔剂(450 $^\circ\text{C}$), 易形成低共熔物, 极大地提高保护渣的过热度, 使复合阴离子团因热振动的加剧而解体, 进而降低熔渣的粘度和熔化温度。而

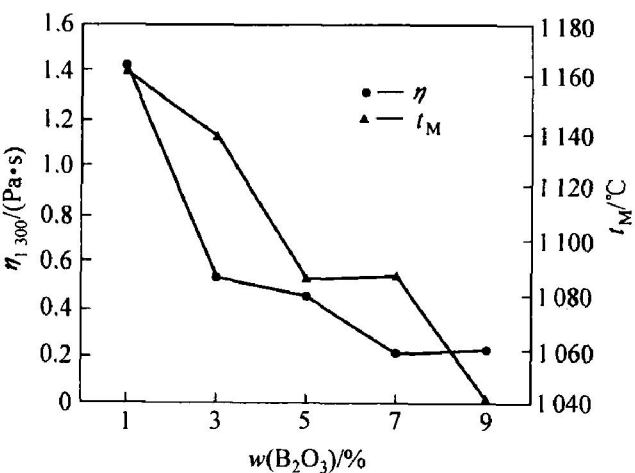


图 7 B_2O_3 含量对粘度和熔点的影响
Fig. 7 Effect of B_2O_3 content on viscosity and melting point

B_2O_3 是酸性氧化物, 属于网络形成体, 因此加入量超过 7% 时渣的粘度略有升高。添加适量的 B_2O_3 , 能够获得高速连铸结晶器保护渣需要的低粘度, 该结论与王新月等^[16] 研究结果一致。直观分析结果显示, 在配加的助熔剂中 B_2O_3 降低粘度和熔化温度的作用均最强。因此, 无氟保护渣中加 B_2O_3 可以代替 CaF_2 有效降低含钛无氟渣的粘度和熔点。

REFERENCES

- [1] Mills K C, Fox A B, Li Z, et al. Performance and properties of mould fluxes[J]. Ironmaking and Steelmaking, 2005, 32(1): 26 - 33.
- [2] 文光华, 迟景灏, 王 谦, 等. 亚包晶钢连铸板坯表面纵裂纹的研究[J]. 钢铁钒钛, 1999, 20(3): 1 - 5.
WEN Guang-hua, CHI Jing-hao, WANG Qian, et al. Investigation on surface longitudinal crack of continuous cast slab of peritectic steel[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 1999, 20(3): 1 - 5.
- [3] Masahito H, Masayuki K, Masashi H, et al. Mold flux for high speed continuous casting of hypoperitectic steel slabs[J]. The Journal of the Iron and Steel Institute of Japan, 2002, 88(1): 23 - 28.
- [4] 茅洪祥, 胡汉涛, 马国军. 连铸保护渣对环境的氟污染及其对策[J]. 炼钢, 1999, 15(3): 41 - 46.
MAO Hong-xiang, HU Han-tao, MA Guo-jun. Contamination of fluorine in CC mould powder to environment and counter measures[J]. Steelmaking, 1995, 15(3): 41 - 46.
- [5] 张传兴. 连铸用无氟保护渣的研究[J]. 耐火材料, 1998, 32(2): 121.
ZHANG Chuan-xing. Study of free fluoride mold powder for continuous casting[J]. Refractories, 1998, 32(2): 121 - 122.
- [6] Pinheiro C A, Samarasekera I V, Brimacombe J K. Mold flux for continuous casting of steel[J]. Iron & Steelmaker (I&SM), 1995, 22(12): 43 - 44.
- [7] 韩文殿, 仇圣桃, 朱果灵. 无氟结晶器保护渣的发展[J]. 钢铁研究, 2003(2): 53 - 56.
HAN Wen-dian, QIU Sheng-tao, ZHU Guo-ling. Development of free fluoride mold powder[J]. Research on Iron & Steel, 2003(2): 53 - 56.
- [8] Chang S H, Lee I J, Kim M R, et al. Development of new mold fluxes at Pohang works[A]. Conference on Continuous Casting of Steel in Developing Countries [C]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1993. 832 - 841.
- [9] Choi S Y, Lee D H, Shin D W, et al. Properties of F-free glass system as a mold flux: viscosity, thermal conductivity and crystallization behavior[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 345(3): 157 - 160.
- [10] WEN Guang-hua, TANG Ping, ZHANG Li-feng, et al. Study of free fluoride mold powder based on titanium-bearing blast furnace slag[A]. AIST/TMS Proceedings[C]. New Orleans: Association for Iron and Steel Technology, 2004. 69 - 73.
- [11] 曲彦平, 邵桂春, 葛景岩. 含 MnO 高炉型钛渣粘度的研究[J]. 沈阳工业大学学报, 1997, 19(1): 78 - 79.
QU Yan-pin, SHAO Gui-chun, GE Jing-yan. Study on bulk viscosity of titania slag containing MnO[J]. Journal of Shenyang Polytechnic University, 1997, 19(1): 78 - 79.
- [12] 朱立光, 唐国章, 万爱珍, 等. 高速连铸保护渣粘度特性的研究. 钢铁, 2000, 35(11): 23 - 25.
ZHU Li-guang, TANG Guo-zhang, WAN Ai-zhen, et al. Study on viscosity of mold powders for high speed casting[J]. Iron and Steel, 2000, 35(11): 23 - 25.
- [13] 万爱珍, 朱立光, 王硕明. 连铸保护渣粘度特性及机理研究. 炼钢, 2000, 16(2): 23 - 25.
WAN Ai-zhen, ZHU Li-guang, WANG Shuo-ming. Study on viscosity property and mechanism of mold powder[J]. Steelmaking, 2000, 16(2): 23 - 25.
- [14] 王常珍. 冶金物理化学研究方法[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2002. 458 - 465.
WANG Chang-zhen. Research Technique of Metallurgical Physical Chemistry[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2002. 458 - 465.
- [15] Mukongo T, Pistorius P C, Garbers-Craig A M. Viscosity effect of titanium pickup by mould fluxes for stainless steel[J]. Ironmaking and Steelmaking, 2004, 31(2): 135 - 143.
- [16] 王新月, 黄 虹, 金山同. 连铸无氟保护渣的研究[A]. 炼钢辅助材料应用技术[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2003. 132 - 135.
WANG Xin-yue, HUANG Hong, JIN Shan-tong. Study on continuous casting free fluoride mold powder[A]. Applied Technology of Auxiliary Material for Steelmaking[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2003. 132 - 135.

(编辑 陈爱华)