

19 110-114

含 BaO 保护渣熔点及粘度的研究*

Researches on Melting-points and Viscosity of Mould Fluxes

魏庆成

Wei Qingcheng

(重庆大学冶金及材料工程系, 重庆, 630044)

TF777

丁运乔

Ding Yunqiao

彭可雕

Peng Kediao

(重庆钢铁设计院, 630013) (成都无缝钢管厂, 610069)

A 摘要 测试了 BaO-SiO₂-CaO-Al₂O₃(5%)-Na₂O(10%)-CaF₂(10%) 六元渣系的熔点及粘度。绘出了熔点曲线图及粘度曲线图。求出了性质与化学组成的数学关系式。在此基础上, 提出了含 BaO 保护渣恰当的组成范围。

关键词 氧化钡; 保护渣; 熔点; 粘度; 曲线图

连续铸钢

中国图书资料分类法分类号 TF777

ABSTRACT The testing of the melting-points and viscosity of BaO-SiO₂-CaO-Al₂O₃(5%)-Na₂O(10%)-CaF₂(10%) six-part slag system is completed. Then the curve charts of the melting-points and viscosity are drawn. Moreover, the mathematical relations between properties and chemical composition are found out. As a result, the proper range of chemical composition for BaO-contained mould fluxes is therefore presented.

KEYWORDS barium oxide; casting slug; melting point; viscosity; curve charts

0 引 言

一般碳素钢及低合金钢连铸所用的结晶器保护渣的主要成分是 SiO₂、CaO、Al₂O₃、Na₂O、CaF₂ 等, 但对于含铝及钛较高的钢种(例如 E2 钢、不锈钢等), 使用这样的保护渣就不能获得较好的效果。因为保护渣吸收钢液中的 TiO₂、Al₂O₃ 等夹杂后, 与渣中 CaO 形成高熔点的稳定化合物, 例如 CaAl₂O₆ 及 Ca₃Ti₂O₇ (3CaO+Al₂O₃=Ca₃Al₂O₆, $\Delta G^\circ = -12600 - 24.69T^{[1]}$; 3CaO+2TiO₂=Ca₃Ti₂O₇, $\Delta G^\circ = -207100 - 11.51T^{[1]}$), 使熔融保护渣中有固态质点出现, 粘度就会发生较大的变化, 将影响熔融保护渣由弯月面流入结晶器与胚壳之间形成均匀的渣膜。不均匀的渣膜就不能起到稳定传热及良好润滑的作用。因此, 使用一般的保护渣浇注含铝、钛高的合金钢不能获得良好的铸坯。

国外及国内在浇注含 Al、Ti 高的钢种时, 采用了含 BaO 的保护渣^[2-4], 以 BaO 代替渣中

* 收文日期 1994-08-28

部分 CaO 可以给保护渣带来以下好处：第一，BaO 与 CaO 都是碱土金属氧化物，性质类似，但 BaO 的熔点(1920℃^[5])比 CaO 的熔点(2615℃^[6])低，以 BaO 代替部分 CaO 后，可以降低保护渣的熔点。因而含 BaO 的保护渣，可以减少 Na₂O 的加入量，从而抑制高熔点霞石(Na₂O·Al₂O₃·2SiO₂)的生成；第二，BaO 比 CaO 离解出的 O²⁻ 活度更大，O²⁻ 有使复杂硅氧离子解体而降低粘度的作用，因此以 BaO 代替部分 CaO 可以降低保护渣的粘度；第三，含 BaO 的保护渣，有较强吸收 Al₂O₃、TiO₂ 等夹杂的能力，又由于渣中 CaO 含量不高，降低了高熔点 Ca₃AlO₆ 及 Ca₃TiO₇ 的生成，使保护渣的熔点及粘度比较稳定；第四，以 BaO 代替部分 CaO，可以使保护渣的结晶温度及结晶率降低，有利于保持玻璃态。

但是当研制含 BaO 的保护渣时，尚缺乏有关含 BaO 渣系的熔点及粘度的系统资料。笔者对含 BaO 的保护渣的熔点及粘度进行了系统的研究，推导了性能与化学组成的数学关系式，以期含 BaO 保护渣的生产与研究提供较系统的资料。

1 BaO-CaO-SiO₂ 系列保护渣成分范围的选择

一般保护渣的主要成分是 CaO、SiO₂、Al₂O₃、Na₂O、CaF₂ 等 5 个组元，当用 BaO 取代部分 CaO 后，就是一个六元系。为了能用三元性质图形象地表示其性质随组成的变化，必须将六元系化为伪三元系。考虑到一般保护渣中 Al₂O₃、Na₂O、CaF₂ 的质量分数 W 较低且变化不大，因此分别定为 5%、10%、10%，这样就可用 BaO、CaO、SiO₂ 伪三元系性质图表示此六元渣系。

BaO、CaO、SiO₂ 三组元在伪三元系中质量分数 W 变化的辐度是 0 至 75%。但此伪三元系中只有部分区域的渣系才能作为保护渣，其范围是：1) 碱度 W_{CaO}/W_{SiO_2} 为 0.6 至 1.1；2) $W_{BaO} < 20\%$ 。为了使研究的结果有较好的参考价值，我们将研究的区域扩大为：1) 碱度为 0.4 至 1.6；2) $W_{BaO} < 22.5\%$ 。请见图 1 中斜线区域。

在图 1 斜线区域中，用正交单纯形重心法求混料的组成。具体方法是连接 E、H，在三解形 EDH 及 GEH 中，三角形的顶点、每边的中点及重心均为实验点，以 W_{BaO} 每变化 1.5% 再作一个新三角形，逐渐向里推进。用此法选出的实验点共 59 个。

2 BaO-SiO₂-CaO-Al₂O₃(5%) -Na₂O(10%) -CaF₂(10%) 六元渣系熔点的研究

用半球点法测试图 1 斜线区域中 59 个渣样的熔点，然后用内插法求出相隔 10℃ 的温度点，用光滑的曲线将相同的温度点连接起来，就是等熔化温度曲线 如图 2 所示。

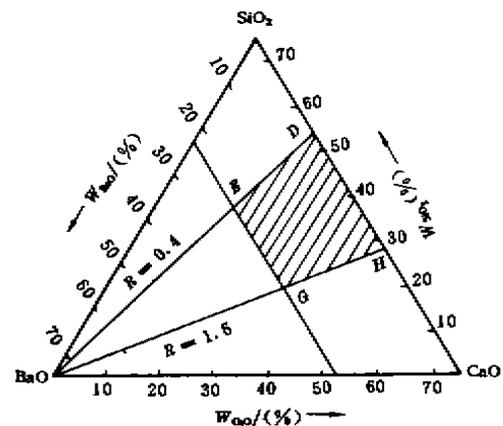


图 1 实验点在 BaO-CaO-SiO₂ 伪三元系中的范围

用线性回归的方法得到熔化温度与组成的关系式是:

$$t = -0.675 + 5.75W_{BaO} + 4.61W_{CaO} + 16.53W_{SiO_2} + 310.24 R \quad (1)$$

式中 R ——熔渣的碱度,以 W_{CaO} / W_{SiO_2} 表之。

式(1)的多重相关系数为 0.962,标准误差为 13.3℃.

3 BaO-SiO₂-CaO-Al₂O₃(5%)-Na₂O(10%)-CaF₂(10%)六元渣系粘度的研究

用内圆柱旋转粘度计测量 59 个渣样在 1350 及 1300℃ 的粘度,然后在 BaO-CaO-SiO₂ 伪三元系中用内插法求出粘度相等的点子,连接成光滑的曲线,即等粘度曲线,见图 3~4.

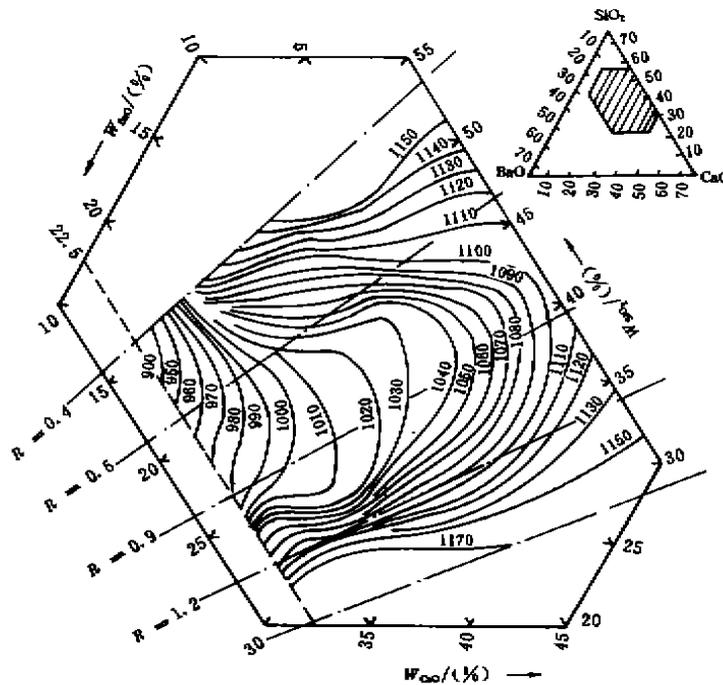


图 2 BaO-SiO₂-CaO-Al₂O₃(5%)-Na₂O(10%)-CaF₂(10%)六元渣系的等熔点(半球点)曲线用指数回归分析法得到粘度与组成及温度的关系式是

$$\eta = A \cdot T \cdot \exp(B/T) \quad (2)$$

式中

$$\ln A = -2399.52 + 32.248W_{BaO} + 32.519W_{CaO} + 31.4W_{SiO_2} - 24.402 R \quad (3)$$

$$B = 3782140 - 51307W_{BaO} - 52578W_{CaO} - 49290W_{SiO_2} + 70157 R \quad (4)$$

式(3)的多重相关系数为 0.916,标准误差为 3.176. 式(4)的多重相关系数为 0.968,标准误差为 2270.

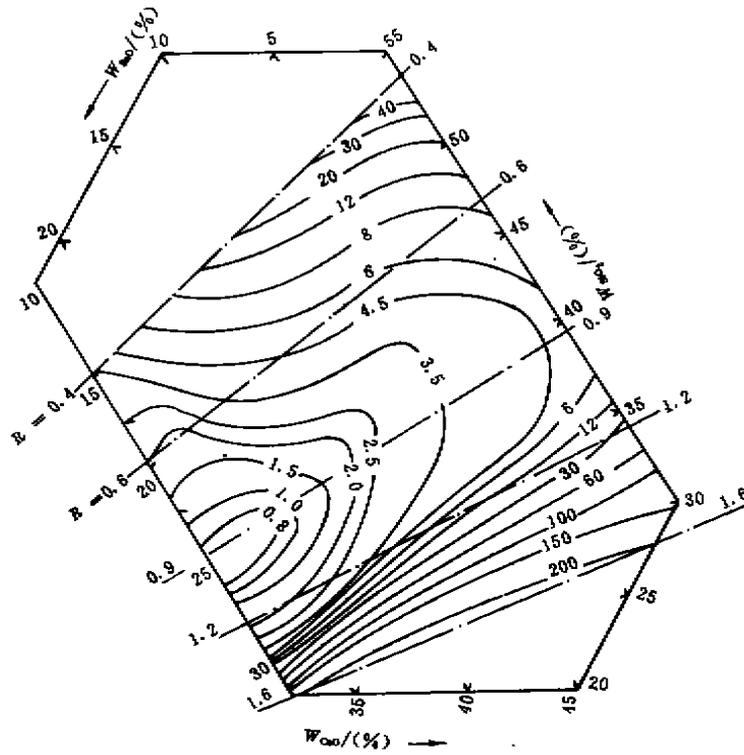


图 3 1350℃时 BaO-SiO₂-CaO-Al₂O₃(5%)-Na₂O(10%)-CaF₂(10%)六元渣系的等粘度曲线图

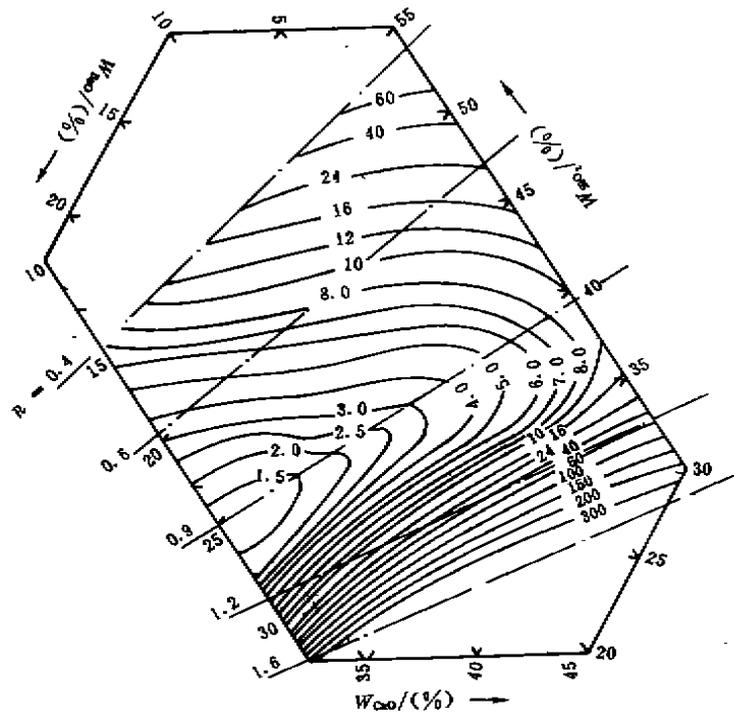


图 4 1300℃时 BaO-SiO₂-CaO-Al₂O₃(5%)-Na₂O(10%)-CaF₂(10%)六元渣系的等粘度曲线图

4 分析讨论

等熔点曲线及等粘度曲线直观地绘出了 BaO-SiO₂-CaO-Al₂O₃(5%)-Na₂O(10%)-CaF₂(10%)六元渣系的熔点及粘度与组成的关系,为含 BaO 的连铸保护渣的研究,提供了系统的参考资料。

在图 2 碱度(W_{CaO}/W_{SiO_2})为 0.6 至 1.0 的范围内,保护渣的熔化温度较低,等熔点曲线较疏。而在碱度大于 0.9 的区域内,随着高熔点质点 2CaO, SiO₂(2130℃)的生成,熔点迅速增加,等熔点曲线变得很密。因此碱度为 0.6 至 1.0, $W_{BaO}=5\% \sim 15\%$ 的区域,是含 BaO 连铸保护渣有适当的熔点的区域,半球点温度仅 1010~1060℃,等熔点曲线分布很疏,熔点随组成变化较小,熔点的稳定性较好。

从图 3 及图 4 可以看出,当碱度为 0.6~1.0 之间,此区域有较小的粘度值,并且随着 BaO 含量增加,其粘度逐渐降低,当 W_{BaO} 为 15%~20% 时,有最小的粘度值,当碱度大于 1.0 之后,粘度变化很快,等粘度曲线密度增加,当碱度为 1.6 时,已达到很大的粘度值。

粘度是反映熔渣结构最敏感的因素。熔渣粘度的变化是由于熔渣结构的变化。在熔融保护渣中,若有较大的阴离子团或不熔的固态质点出现,将使熔渣粘度增加。粘度增加的程度,取决于阴离子团及固态质点的半径和数量。在含 BaO 的六元渣系中,在碱度为 0.4~1.0 范围内,增加碱度使渣中 CaO 增加,即 O²⁻ 增加, O²⁻ 能使复杂的硅氧离子解体为简单的硅氧离子,使粘度降低。当碱度大于 1.0 后,由于 2CaO·SiO₂(2130℃)、2BaO·SiO₂(1760℃)的生成,使熔融保护渣中出现固态质点,因而使粘度增加。2CaO·SiO₂ 及 2BaO·SiO₂ 生成量愈多,粘度增加得也愈多,因此在碱度大于 1.0 后,粘度剧烈增加。

BaO 也能离解出 O²⁻,且 Ba²⁺ 比 Ca²⁺ 的静电势小,因此 Ba²⁺ 对 O²⁻ 的束缚能力小, O²⁻ 的活性较大。在保护渣中以 BaO 代替 CaO 或增加 BaO 均使粘度降低。

根据 1300℃ 等粘度曲线图可以看出,当碱度为 0.9~1.0, W_{BaO} 为 18%~22.5% 的极小区域,保护渣具有最低的粘度,其值小于 1.5。但是此区域不宜作为保护渣的基础配方。因为 BaO 含量较高,若按 $W_{BaO}+W_{CaO}/W_{SiO_2}$ 计算碱度,则高达 1.6,这样的渣子在较高的温度就会出现结晶,析出的固态晶粒恶化了保护渣渣膜的润滑作用。在碱度(W_{CaO}/W_{SiO_2})为 0.6 至 0.9, W_{BaO} 为 5%~15% 的区域内,具有较低的粘度,且粘度分布曲线也较稀,粘度的稳定性较好。

综合以上分析,可以根据合金钢保护渣需要的熔点及粘度,利用图 2~4,在碱度为 0.6~0.9、BaO 含量为 5%~15% 的区域内选择合适的组成作为配方的基础,再在实践中加以调整,就可研制出满足生产要求的合金钢保护渣。

参 考 文 献

- 1 梁英教,车荫昌. 无机物热力学数据手册,沈阳:东北大学出版社,1993,453~454
- 2 岩忠男等. チタンヘキスニレス鋼用连续铸造バグダー技術,制鉄研究第 324 号,1987
- 3 山根政博,溝口数一等. x 線光電子分類法,にとる MeO (MeO=Li₂O, Na₂O, MgO, CaO, BaO)-SiO₂-Ga₂O₃ 系珪酸塩ガラスの構造解析,日本金属学会志. 1987, 51(12), 1152~1158
- 4 迟景瀛,谢兵,甘永年. BaO 在连铸保护渣中的作用. 重庆大学学报, 1990, 13(2), 80~86
- 5 Kubaschewski O, Alcock C. B, Metallurgical Thermochemistry, 1979, 272~275