

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

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,连接成光滑的曲线,即等粘度曲线,见图 3~4.

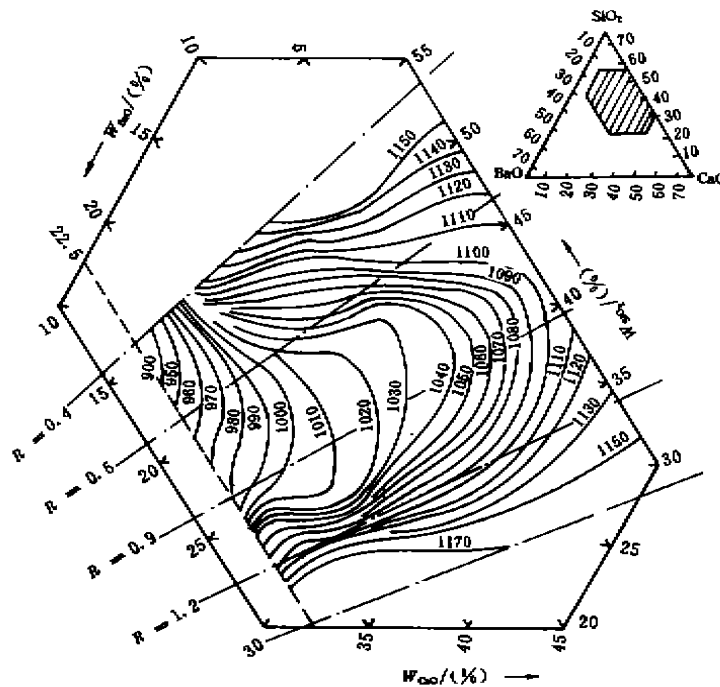


图 2 BaO-SiO₂-CaO-Al₂O₃(5%)-Na₂O(10%)-CaF₂(10%)六元渣系的等熔点(半球点)曲线用指数回归分析法得到粘度与组成及温度的关系式是

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

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.

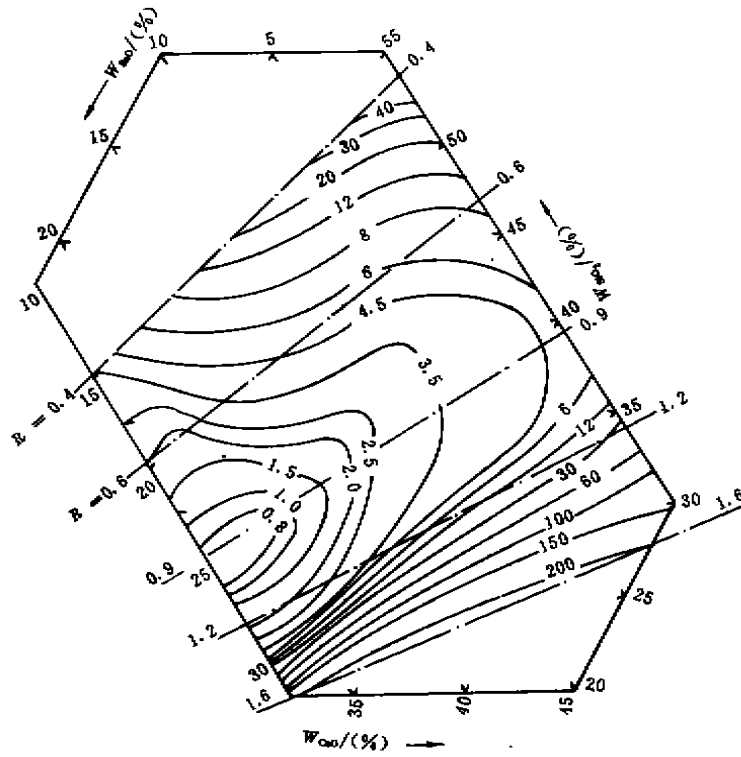


图 3 1350℃时 BaO-SiO₂-CaO-Al₂O₃(5%)-Na₂O(10%)-CaF₂(10%)六元渣系的等粘度曲线图

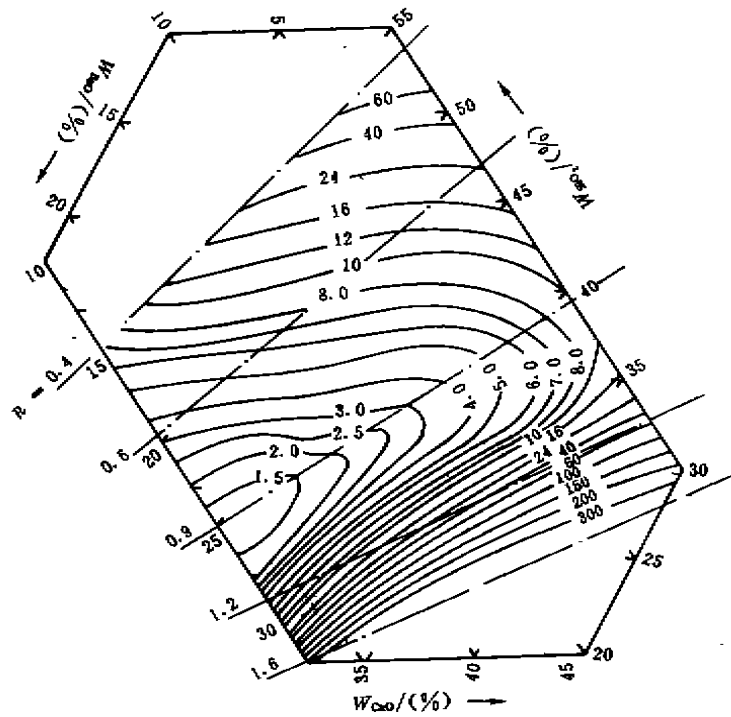


图 4 1300℃时 BaO-SiO₂-CaO-Al₂O₃(5%)-Na₂O(10%)-CaF₂(10%)六元渣系的等粘度曲线图

4 分析讨论

等熔点曲线及等粘度曲线直观地绘出了 $\text{BaO-SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3(5\%)\text{-Na}_2\text{O}(10\%)\text{-CaF}_2(10\%)$ 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($W_{\text{CaO}}/W_{\text{SiO}_2}$)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 $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2(2130^\circ\text{C})$ 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, $W_{\text{BaO}}=5\%\sim 15\%$ 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 $1010\sim 1060^\circ\text{C}$,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 $15\%\sim 20\%$ 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 O^{2-} 增加, O^{2-} 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 $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2(2130^\circ\text{C})$ 、 $2\text{BaO}\cdot\text{SiO}_2(1760^\circ\text{C})$ 的生成,使熔融保护渣中出现固态质点,因而使粘度增加。 $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 及 $2\text{BaO}\cdot\text{SiO}_2$ 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 O^{2-} ,且 Ba^{2+} 比 Ca^{2+} 的静电势小,因此 Ba^{2+} 对 O^{2-} 的束缚能力小, O^{2-} 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°C 等粘度曲线图可以看出,当碱度为0.9~1.0, W_{BaO} 为 $18\%\sim 22.5\%$ 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 $W_{\text{BaO}}+W_{\text{CaO}}/W_{\text{SiO}_2}$ 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($W_{\text{CaO}}/W_{\text{SiO}_2}$)为0.6至0.9, W_{BaO} 为 $5\%\sim 15\%$ 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 $5\%\sim 15\%$ 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 $\text{MeO}(\text{MeO}=\text{Li}_2\text{O}, \text{Na}_2\text{O}, \text{MgO}, \text{CaO}, \text{BaO})\text{-SiO}_2\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 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