

Effect of B₂O₃ on the Viscous Characteristics of CaO-SiO₂-Na₂O(Li₂O) Slag System

Bing Lu^{1,2*}, Mucheng Liu^{1,2}, Zhaofei Wang^{1,2}, Zhenling Tian^{1,2}

¹School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang Liaoning

²Key Laboratory for Ecological Metallurgy of Multimetallic Mineral (Ministry of Education), Northeastern University, Shenyang Liaoning

Email: *380388365@qq.com

Received: May 14th, 2019; accepted: May 27th, 2019; published: Jun. 3rd, 2019

Abstract

The effect of B₂O₃ on the viscous characteristics of silicate-based fluorine-free mold flux was investigated. In CaO-SiO₂-Na₂O slag system, the proper addition of B₂O₃ can significantly reduce the viscosity and the breaking temperature. With the increase of the amount of B₂O₃, the viscosity of the mold flux gradually will decrease firstly and then remain relatively stable, and the breaking temperature will gradually decrease. The role of B₂O₃ in CaO-SiO₂-Li₂O slag system was different. With the increase of B₂O₃ addition, the breaking temperature of the mold flux gradually decreased, while the viscosity increased.

Keywords

Fluorine-Free Mold Flux, Viscosity, Continuous Casting, Fluxes

B₂O₃对CaO-SiO₂-Na₂O(Li₂O)渣系黏性特征的影响

卢冰^{1,2*}, 刘沐承^{1,2}, 王兆飞^{1,2}, 田镇岭^{1,2}

¹东北大学冶金学院, 辽宁 沈阳

²东北大学多金属共生矿生态化冶金教育部重点实验室, 辽宁 沈阳

Email: *380388365@qq.com

收稿日期: 2019年5月14日; 录用日期: 2019年5月27日; 发布日期: 2019年6月3日

摘要

本论文以CaO-SiO₂基硅酸盐系无氟保护渣为研究对象, 研究了助熔剂B₂O₃对保护渣黏性特征的影响规律, *通讯作者。

文章引用: 卢冰, 刘沐承, 王兆飞, 田镇岭. B₂O₃对CaO-SiO₂-Na₂O(Li₂O)渣系黏性特征的影响[J]. 冶金工程, 2019, 6(2): 66-71. DOI: 10.12677/meng.2019.62010

在CaO-SiO₂-Na₂O渣系中适量添加B₂O₃可发挥显著降低黏度和转折点温度的作用,随着B₂O₃添加量的增加,保护渣的黏度呈先逐渐降低而后基本稳定的变化趋势,转折点温度呈逐渐降低的变化趋势;B₂O₃在CaO-SiO₂-Li₂O渣系中的作用有所不同,随着B₂O₃添加量的增加,保护渣的转折点温度逐渐降低,而黏度有所升高。

关键词

无氟结晶器保护渣,黏度,连铸,助熔剂

Copyright © 2019 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

连铸保护渣对连铸工艺和铸坯质量的影响日渐突出。而不同类型助熔剂的选择对保护渣冶金功能的实现具有重要的影响作用[1] [2]。对于传统的硅酸盐系保护渣,其主要组成为CaO、SiO₂,同时添加Na₂O(Li₂O)和CaF₂作为助熔剂[3] [4]。因此,普通的保护渣系可简化为CaO-SiO₂-Na₂O(Li₂O)-CaF₂渣系。然而,大量含F组元的应用将直接导致严重的环境污染并危及人类身体健康,无氟保护渣的研究开发逐渐引起了科研工作者的广泛关注[5] [6]。为寻找良好的CaF₂替代物,B₂O₃逐渐引起科研工作者的关注。其主要原因为,B₂O₃具有较低的熔点和良好的助熔作用[7] [8] [9]。而且,我国硼镁矿资源丰富,在硼镁矿开采及利用的过程中,产生了大量的富硼渣,形成了含B₂O₃的巨大二次资源,将其应用于保护渣生产过程中具有重要的环保意义和资源综合利用价值。本论文以CaO-SiO₂基硅酸盐系无氟保护渣为研究对象,研究助熔剂B₂O₃对CaO-SiO₂-Na₂O(Li₂O)体系黏性特征的影响规律,研究结果可为保护渣的性能优化、新型保护渣的设计开发提供理论依据。

2. 实验方法

2.1. 实验原料

实验用保护渣采用化学纯试剂配制而成,为除去水分与杂质,各试剂均在马弗炉中进行高温煅烧预处理,煅烧时间大于1 h。将处理后的化学试剂按表1所示成分混匀后在高温重烧炉中预熔,经水淬、破碎并磨细制备预熔渣样。

Table 1. CaO-SiO₂-B₂O₃-Na₂O (Li₂O) experimental slag composition (wt%)

表 1. CaO-SiO₂-B₂O₃-Na₂O (Li₂O)实验渣成分(wt%)

编号	CaO	SiO ₂	Na ₂ O (Li ₂ O)	B ₂ O ₃
1	42.5	42.5	15	0
2	40	40	15	5
3	37.5	37.5	15	10
4	35	35	15	15

2.2. 黏性特征测试方法

黏性特征测试采用旋转柱体法,主要设备为RTW-10熔体物性综合测定仪。取适量预熔渣置于钨坩

锅中，炉体以 10℃/min 升温，待熔渣完全熔清后，调整炉体高度并将测试所用钼锤置于液态熔渣之中。使钼锤以 200 转/min 的速度匀速转动，同时，炉体以-3℃/min 降温至熔渣黏度为 10 Pa·s 停止，测试过程由程序自动记录连续降温过程的黏度变化数据。以黏度 - 温度曲线进一步分析黏性特征变化规律。采用切线法确定转折点温度。在高温段和低温段，黏度曲线具有截然不同的斜率，分别对高温段曲线和低温段曲线做切线，切线的交点所对应的温度即为转折点温度。

3. 结果分析与讨论

3.1. B₂O₃ 对 CaO-SiO₂-Na₂O 渣系黏性特征的影响

图 1 所示为不同 B₂O₃ 添加量下 CaO-SiO₂-Na₂O 熔渣的黏度 - 温度曲线图，图 2(a)所示为不同 B₂O₃ 添加量下 CaO-SiO₂-Na₂O 渣系在 1300℃时的黏度。随着 B₂O₃ 添加量的增加，保护渣的黏度呈先降低后基本稳定的变化趋势，当 B₂O₃ 添加量高于 10%时，1300℃时的黏度稳定在 0.18 Pa·s 左右。

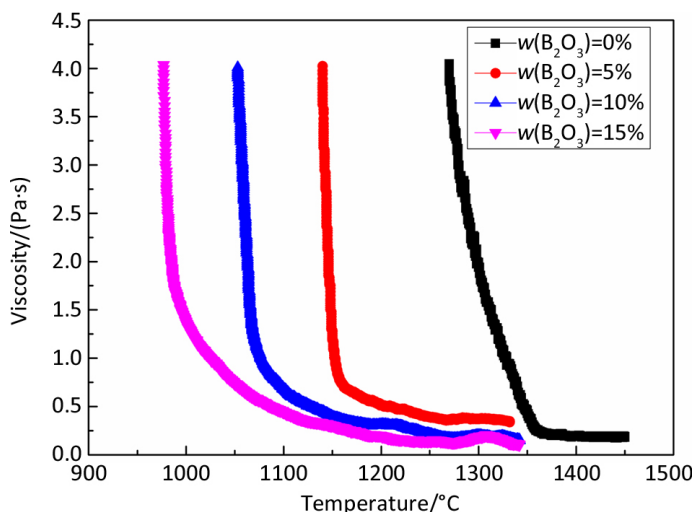


Figure 1. Relationship between viscosity and temperature of CaO-SiO₂-Na₂O-B₂O₃ slags

图 1. CaO-SiO₂-Na₂O-B₂O₃ 熔渣的黏度 - 温度曲线

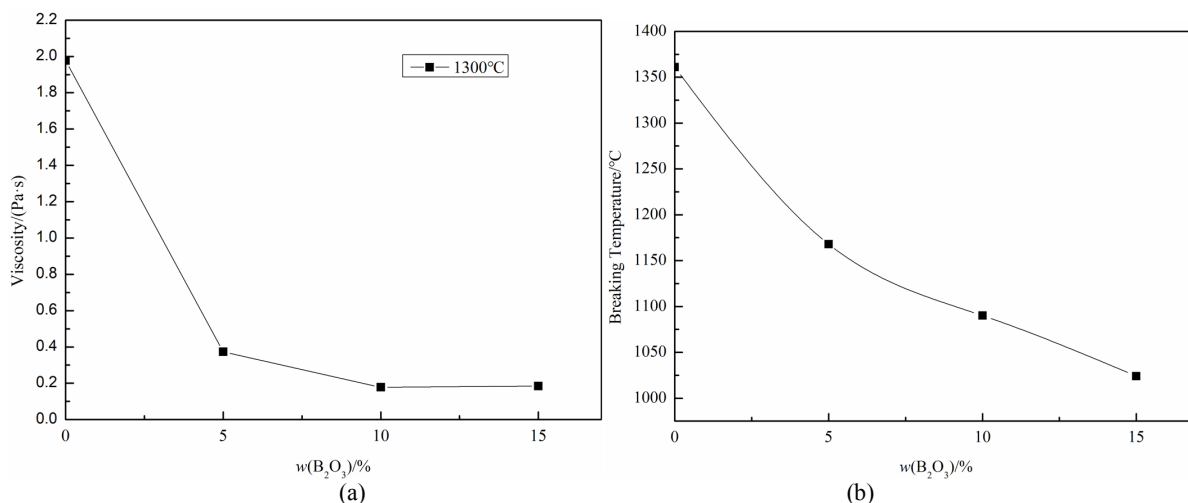


Figure 2. Effect of B₂O₃ on the viscosity and breaking temperature of CaO-SiO₂-Na₂O slags

图 2. B₂O₃ 对 CaO-SiO₂-Na₂O 熔渣黏度和转折点温度的影响

当 B_2O_3 添加量由 0 增加至 10% 时, 熔渣黏度显著降低, 由 1.977 Pa·s 降至 0.178 Pa·s。查阅相关文献 [10] 可知, 其原因为, 当 B_2O_3 含量不高于 10% 时, 随着其添加量的增大, 网络形成体中各不同聚合度的结构单元的比例保持相对稳定, 但是 B_2O_3 可优先与 O^{2-} 离子结合生成 $[BO_3]^{3-}$ 结构单元。 $[BO_3]^{3-}$ 结构单元的增加可有效降低熔渣三维网络结构的复杂程度, 进而降低熔渣聚合度, 保护渣黏度相应呈降低趋势。

图 2(b) 所示为不同 B_2O_3 添加量下 $CaO-SiO_2-Na_2O$ 熔渣的转折点温度。由图可得, 未添加 B_2O_3 时, 熔渣转折点温度为 1361℃。随着 B_2O_3 添加量的增加, 转折点温度不断下降。当 B_2O_3 添加量为 10% 时, 转折点温度降至 1025℃ 以下。

B_2O_3 为低熔点组元, 能与渣中 Na_2O 形成低熔点化合物。由图 3 [11] 可得, 当 B_2O_3 添加量从 0 增至 15% 时, 熔渣中 $Na_2O \cdot B_2O_3$ 等低熔点物相的生成有效抑制了熔渣的析晶能力, 避免了高熔点结晶物相的析出, 从而降低了转折点温度。

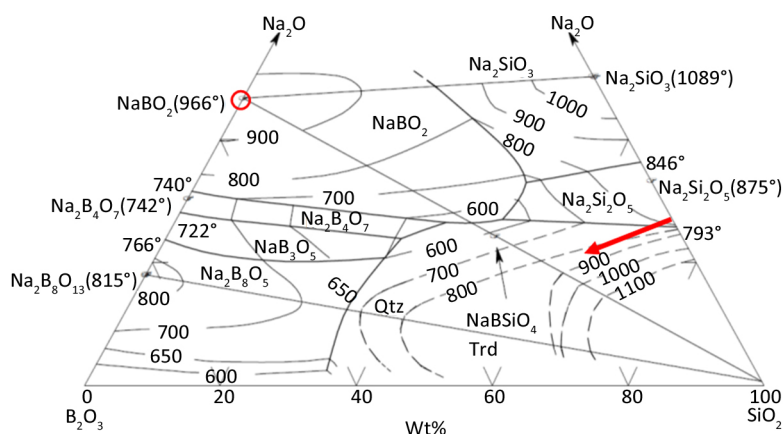


Figure 3. Phase diagram of $Na_2O-SiO_2-B_2O_3$ slag

图 3. $Na_2O-SiO_2-B_2O_3$ 相图

3.2. B_2O_3 对 $CaO-SiO_2-Li_2O$ 渣系黏性特征的影响

图 4 所示为不同 B_2O_3 添加量下 $CaO-SiO_2-Li_2O$ 渣系的黏度 - 温度曲线图, 图 5(a) 所示为不同 B_2O_3 添加量下 $CaO-SiO_2-Li_2O$ 渣系在 1300℃ 时的黏度。由以上结果可得, 当 B_2O_3 添加量从 0 增加至 15% 时, 保护渣的黏度持续升高, 1300℃ 时的黏度由 0.021 Pa·s 升高至 0.14 Pa·s 左右。

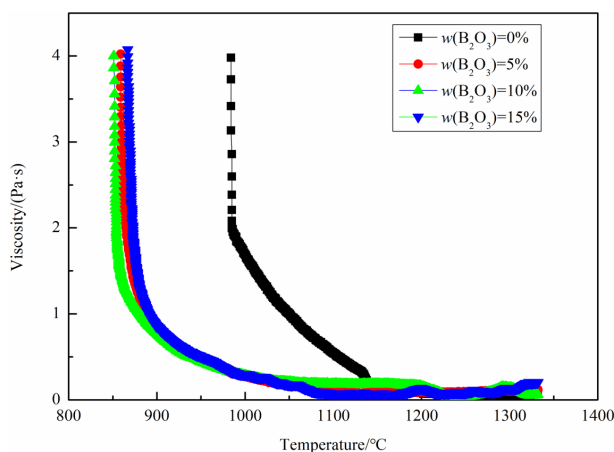


Figure 4. Relationship between viscosity and temperature of $CaO-SiO_2-Li_2O-B_2O_3$ slags

图 4. $CaO-SiO_2-Li_2O-B_2O_3$ 熔渣的黏度 - 温度曲线

结合相关文献[12] [13]研究结果分析上述黏度变化规律的原因为, 在 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Li}_2\text{O}$ 渣系中持续提高 B_2O_3 添加量时, 熔渣中网络修饰体结构单元持续增加可导致网络结构的不稳定性增强, 渣中高聚合度结构单元相对比例将呈升高趋势, 低聚合度结构单元相对比例将呈降低趋势, 网络结构趋于紧密以平衡网络结构的不稳定性, 从而有效提高保护渣的聚合度, 进而导致保护渣的黏度随 B_2O_3 添加量的提高而明显升高。

图 5(b)所示为不同 B_2O_3 添加量下 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Li}_2\text{O}$ 熔渣的转折点温度。由图可得, 未添加 B_2O_3 时熔渣转折点温度为 1050°C , 当 B_2O_3 添加量由 0 增加至 5% 时, 转折点温度急剧下降, 降至 895°C 。当继续增加 B_2O_3 添加量时, 转折点温度保持相对稳定。

如图 6 所示, 根据 $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ 相图[14]可得, 当 B_2O_3 添加量从 0 增至 15% 时, 在熔渣降温过程中, B_2O_3 可以与 Li_2O 结合生成 $\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ 等低熔点的结晶物相, 从而导致熔渣转折点温度降低。

对比图实验结果可得, 在 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ 渣系中, 当 B_2O_3 添加量不高于 10% 时, 其可显著发挥降低黏度的作用。在 0~15% 范围内, 随着 B_2O_3 添加量的增加, 保护渣的黏度呈先降低后稍有升高的变化趋势,

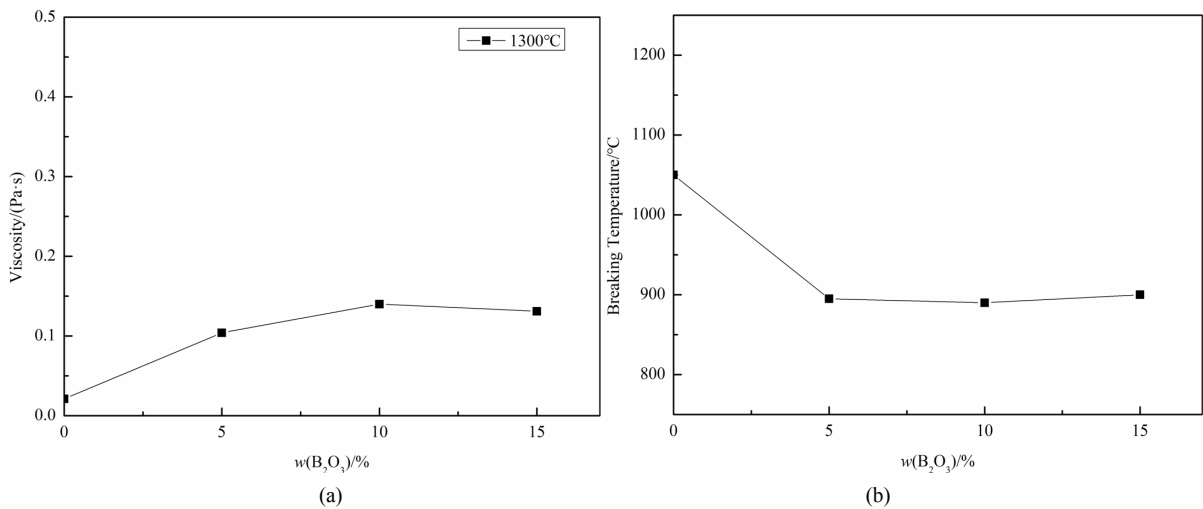


Figure 5. Effect of B_2O_3 on the viscosity and breaking temperature of $\text{CaO-SiO}_2\text{-Li}_2\text{O}$ slags

图 5. B_2O_3 对 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Li}_2\text{O}$ 熔渣黏度和转折点温度的影响

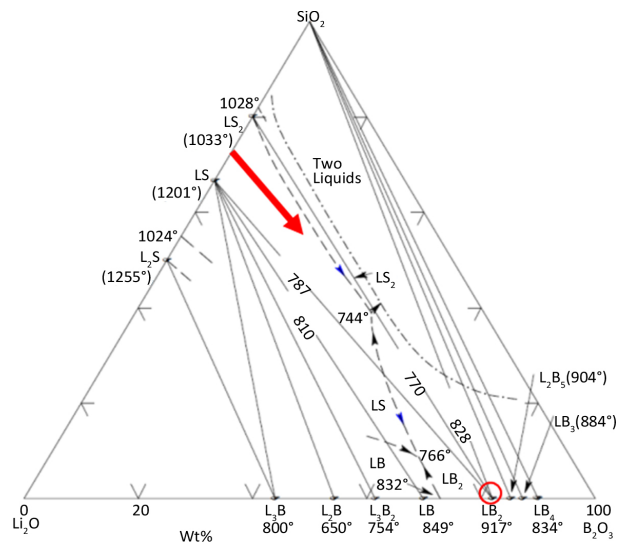


Figure 6. Phase diagram of $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ slag

图 6. $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ 相图

转折点温度持续降低。当 B_2O_3 添加量为 10% 时, 1300℃ 时的黏度达到最低值, 为 0.178 Pa·s。然而, 以上作用在 CaO-SiO₂-Li₂O 渣系中有所不同, 在 0~15% 范围内, 随着 B_2O_3 添加量的增加, 该渣系保护渣的转折点温度显著降低, 黏度有所升高。

在结晶器内, 保护渣是热量传递的重要介质。因此, 除本文所关注的黏性特征外, 后续工作开展过程中仍应着重关注含 B_2O_3 无氟保护渣的结晶特性、传热性能、润滑铸坯效果的有效发挥等方面内容。

4. 结论

在 CaO-SiO₂-Na₂O 渣系中适量添加 B_2O_3 可发挥显著降低黏度和转折点温度的作用, 随着 B_2O_3 添加量的增加, 保护渣的黏度呈先逐渐降低而后基本稳定的变化趋势, 转折点温度呈逐渐降低的变化趋势; B_2O_3 在 CaO-SiO₂-Li₂O 渣系中的作用有所不同, 随着 B_2O_3 添加量的增加, 保护渣的转折点温度逐渐降低, 而黏度有所升高。

基金项目

国家大学生创新训练计划项目(180068)资助。

参考文献

- [1] Mazumdar, S. and Ray, S.K. (2001) Solidification Control in Continuous Casting of Steel. *Sadhana*, **26**, 185-194. <https://doi.org/10.1007/BF02728485>
- [2] 武建民. 钢液浇铸保护渣[J]. 冶金丛刊, 2002, 10(5): 7-10.
- [3] Pinheiro, C.A. (1996) Mold Flux for CC of Steel. *Iron and Steel Maker*, **23**, 85-90.
- [4] Cho, J.W. and Shibata, H. (2001) Effect of Solidification of Mold Fluxes on the Heat Transfer in Casting Mold. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **282**, 110-117. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(01\)00333-7](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(01)00333-7)
- [5] Taylor, R. (1988) Physical Properties of Casting Powders. Part 3: Thermal Conductivities of Casting Powders. *Iron-making and Steelmaking*, **15**, 187-194.
- [6] 何生平, 徐楚韶, 王谦, 等. 无氟连铸保护渣有关技术问题的探讨[J]. 钢铁研究学报, 2007, 19(7): 1-3.
- [7] 郭亭虎, 孙长涕, 赵施格. 不锈钢连铸保护渣中 B_2O_3 作用机理的探讨[J]. 钢铁, 1988, 23(11): 20-24.
- [8] 万军鹏, 程金树. $n(B_2O_3)/n(SiO_2)$ 对硼硅酸盐玻璃结构和性能的影响[J]. 玻璃与搪瓷, 2007, 35(3): 15-20.
- [9] 祖群, 张焱. $MgO/(Li_2O+B_2O_3)$ 对 $SiO_2-Al_2O_3-MgO$ 玻璃纤维结构与性能的影响[J]. 玻璃纤维, 2016, 5(1): 1-10.
- [10] Qi, J., Liu, C.J. and Jiang, M.F. (2018) Viscosity-Structure-Crystallization of the Ce_2O_3 -Bearing Calcium-Aluminate-Based Melts with Different Contents of B_2O_3 . *ISIJ International*, **58**, 186-193. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.ISIJINT-2017-252>
- [11] Morey, G.W. (1951) The Ternary System $Na_2O-B_2O_3-SiO_2$. *Journal: Society of Glass Technology*, **35**, 270-283.
- [12] McMillan, P. and Piriou, B. (1983) Raman Spectroscopy of Calcium Aluminate Glasses and Crystals. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **55**, 221-242. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(83\)90672-5](https://doi.org/10.1016/0022-3093(83)90672-5)
- [13] Qi, J., Liu, C.J., Zhang, C., et al. (2017) Effect of Ce_2O_3 on Structure, Viscosity and Crystalline Phase of CaO- Al_2O_3 -Li₂O- Ce_2O_3 Slags. *Metallurgical and Materials Transactions B*, **48**, 11-16. <https://doi.org/10.1007/s11663-016-0850-3>
- [14] Sastry, B.S.R. and Hummel, F.A. (1960) Studies in Lithium Oxide Systems: VII, $Li_2O-B_2O_3-SiO_2$. *Journal of the American Ceramic Society*, **43**, 23-33. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1960.tb09148.x>

知网检索的两种方式：

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择：[ISSN]，输入期刊 ISSN：2373-1478，即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入，输入文章标题，即可查询

投稿请点击：<http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱：meng@hanspub.org