

CaF₂在不同酸碱性CaO-Al₂O₃基保护渣中的作用研究

施 怡^{1,2}, 亓 捷^{1,2*}, 刘承军^{1,2}, 姜茂发^{1,2}

(1. 多金属共生矿生态化冶金教育部重点实验室, 辽宁 沈阳 110819; 2. 东北大学冶金学院, 辽宁 沈阳 110819)

摘 要:采用新型CaO-Al₂O₃基结晶器保护渣进行高铝钢浇铸,可有效抑制钢液中Al与渣中组元的界面反应。但是,浇铸过程中仍存在着结晶性能强、传热不均等问题。助熔剂是调整熔渣理化性能的关键因素之一。基于此,系统研究了典型助熔剂CaF₂对不同酸碱性CaO-Al₂O₃基保护渣微观结构、黏度及结晶物相的影响。结果表明,在近中性CaO-Al₂O₃基保护渣中加入CaF₂后,析晶物相由Ca₁₂Al₁₄O₃₃+Ca₃Al₂O₆转变为Ca₁₂Al₁₄O₃₂F₂+LiAlO₂+CaF₂, LiAlO₂的析出可导致转折点温度上升,升幅约175℃,熔渣高温段黏度基本保持不变。在偏碱性CaO-Al₂O₃基保护渣中加入CaF₂后,析晶物相由Ca₃Al₂O₆+CaO转变为Ca₁₂Al₁₄O₃₂F₂+LiAlO₂+CaF₂,单一CaO的过早析出得到有效抑制,转折点温度降低约70℃,高温段黏度明显减小。

关键词:连铸;高铝钢;CaO-Al₂O₃基保护渣;助熔剂;黏度;结晶物相;熔体结构

中图分类号:TF777

文献标志码:A

文章编号:1004-7638(2023)06-0139-10

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2023.06.020

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



听
语
音
与
作
者
互
动
聊
科
研

Study on the role of CaF₂ in CaO-Al₂O₃-based mold fluxes with different acid-base property

Shi Yi^{1,2}, Qi Jie^{1,2*}, Liu Chengjun^{1,2}, Jiang Maofa^{1,2}

(1. Key Laboratory of Ecological Metallurgy of Multimetallic Mineral (Ministry Education), Shenyang 110819, Liaoning, China; 2. School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, Liaoning, China)

Abstract: The new CaO-Al₂O₃ based mold fluxes can effectively inhibit the interfacial reaction between Al and slag components in high-aluminum steel casting. However, there were still some problems in the casting process, such as strong crystallization performance and uneven heat transfer. Fluxing agent was one of the key factors to adjust the physical and chemical properties of slag. Based on this, the effects of typical flux CaF₂ on the microstructure, viscosity and crystalline phase of CaO-Al₂O₃ based mold fluxes with different acid-base property were studied. The results show that in the near-neutral CaO-Al₂O₃-based mold flux, the crystallization phase changes from Ca₁₂Al₁₄O₃₃+Ca₃Al₂O₆ to Ca₁₂Al₁₄O₃₂F₂+LiAlO₂+CaF₂ after adding CaF₂. The precipitation of LiAlO₂ can lead to the increase of the breaking temperature by about 175℃, and the viscosity of the high temperature section of the slag remains basically unchanged. In the alkaline CaO-Al₂O₃-based mold flux, the crystalline phase changed from Ca₃Al₂O₆+CaO to Ca₁₂Al₁₄O₃₂F₂+LiAlO₂+CaF₂ after adding CaF₂, and the premature precipitation of single CaO was effectively inhibited. The breaking temperature is reduced by about 70℃, and the

收稿日期:2022-12-30

基金项目:国家自然科学基金(U1908224, 51904064)资助;中央高校基本科研业务专项资金(N2125013)资助。

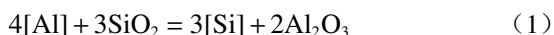
作者简介:施怡, 1997年出生,女,黑龙江哈尔滨人,硕士研究生,主要从事连铸保护渣设计及基础性能研究, E-mail: 2861243592@qq.com; *通讯作者:亓捷, 1987年出生,男,山东莱芜人,博士,副教授,主要从事特殊冶金渣系设计与熔体物理化学研究, E-mail: qij@smm.neu.edu.cn。

viscosity at high temperature is significantly reduced.

Key words: continuous casting, high-aluminum steel, CaO-Al₂O₃ based mold flux, fluxing agent, viscosity, crystalline phase, melt structure

0 引言

在钢的连铸生产过程中,结晶器保护渣发挥着绝热保温、防止钢液二次氧化、溶解吸收夹杂物、润滑铸坯以及控制结晶器传热的功能^[1-3],其对连铸工艺的顺行及铸坯表面质量的提升起着至关重要的作用。随着冶金技术的发展,先进特殊钢品种不断得到研发,高铝钢是其中典型钢种之一。为获得高强度、高塑性和高加工硬化等性能,高铝钢中铝添加量可达 0.5%~3%,远高于普通铝脱氧钢中铝含量^[4]。较高的铝含量直接导致高铝钢连铸生产过程钢液中的 Al 与传统保护渣中的 SiO₂ 等组元发生严重的渣金界面反应,如式 (1) 所示,使得保护渣化学成分发生剧烈的变化^[5-7],性能恶化,进而影响铸坯的质量。



相关学者为了有效控制渣金界面反应的发生,提出了低反应性“CaO-Al₂O₃”基保护渣的设计概念^[8]。由于 Al₂O₃ 属于两性氧化物,其形成的 [AlO₄]⁵⁻四面体与 [SiO₄]⁶⁻四面体在键能、键角上具有一定的相似性,可在一定程度上替代熔渣中的 SiO₂,从根本上解决渣金反应问题。因此,高铝钢用 CaO-Al₂O₃ 基保护渣的设计开发成为了研究热点。然而, CaO-Al₂O₃ 基保护渣虽然能够显著减弱渣金界面反应的发生^[9],但渣中易形成高熔点铝酸盐或铝硅酸盐物相^[10],使其黏度升高,结晶性能增强,易导致保护渣无法有效协同发挥传热和润滑功能^[11]。因此,如何调整基础渣系的组成和助熔剂类型已成为低反应性 CaO-Al₂O₃ 基保护渣理化性能优化过程中的关键问题。

在典型助熔剂中, CaF₂ 因在保护渣中反应性低,成为低反应性 CaO-Al₂O₃ 基保护渣设计过程中可采用的主要助熔剂之一。针对上述问题,文献调研表明,加入 CaF₂ 可以调整低反应性保护渣的理化性能。朱立光^[12] 研究发现,当 $w(\text{CaO})/w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 为 1 时,随着 F⁻ 含量的增加,保护渣黏度与转折点温度均呈减小的趋势。Shao H Q^[13] 研究表明,随着 $w(\text{CaO})/w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 与 CaF₂ 含量的增加,保护渣黏度均会减小,熔渣中 Al-O⁰ 减少, Al-O⁻ 增加。Yang J^[14] 在

$w(\text{CaO})/w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 为 3 的碱性渣中加入 4%~12.5% 不等的 CaF₂, 发现当 $w(\text{CaF}_2) < 10\%$ 时,保护渣转折点温度降低,当 $w(\text{CaF}_2) > 10\%$ 时,转折点温度升高。于雄^[15] 和王哲^[16] 研究发现, CaF₂ 在熔渣中能够缩短结晶孕育时间,增强结晶性能。综合上述分析,在保护渣中加入 CaF₂ 可以有效降低熔渣黏度和转折点温度,同时会增强保护渣的析晶能力。但由于上述文献中的试验渣系加入的助熔剂种类较多,因此无法明确渣系中 CaF₂ 的作用机理。

基于此,笔者探讨了不同酸碱性条件下 CaF₂ 对 CaO-Al₂O₃ 基渣系理化性能的影响。利用 X 射线衍射分析仪 (XRD) 和扫描电镜 (SEM-EDS) 分析确定了渣系结晶物相的种类、成分及形貌,在此基础上,结合析晶物相变化规律对黏度的变化进行了阐释。同时,利用拉曼光谱分析技术,明确了加入 CaF₂ 前后熔体结构的变化及其对熔渣性能的影响。研究结果对解析 CaF₂ 在 CaO-Al₂O₃ 基渣系中的作用行为以及高铝钢用新型保护渣的研究开发具有指导意义。

1 试验部分

1.1 试验方案及原料

文献调研表明,一般保护渣呈中性时渣系碱度为 1.0~1.8^[17]。笔者提出以此范围为参考值,依次通过常规碱度法^[18]、光学碱度法^[19-20] 以及修正碱度模型^[21-22] 三种方法对新型 CaO-Al₂O₃ 基保护渣呈中性时的 CaO/Al₂O₃ 值进行计算,对得出的三个结果进行取交集处理,其中 1.07~1.93 为参照二元碱度折算结果,1.54~2.53 为参照光学碱度折算结果。因此,本试验所判定的近中性保护渣范围为上述两种判定结果的交集,取 1.54~1.93。

图 1 为 CaO-Al₂O₃ 二元相图,图 2 为 CaO-Al₂O₃-Li₂O 液相线图,图 3 为 CaO-Al₂O₃-Li₂O-CaF₂ 液相线图,以 CaO-Al₂O₃-Li₂O 体系低熔点区域为基础添加 CaF₂。确定试验渣系组成如表 1 所示。其中,图 1 中虚线间区域即为试验判定的近中性渣范围,选取该范围中液相线温度的最低点为试验的近中性 CaO/Al₂O₃,以 1 500 °C 液相线为依据确定偏碱性渣 CaO/Al₂O₃ 为 2.23。在 CaO-Al₂O₃-Li₂O 体

系中, 以 $1\,300\text{ }^\circ\text{C}$ 液相线与近中性渣 $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的交点为依据确定 Li_2O 摩尔分数为 8%, 可降低基础组成体系的熔化温度, 如图 2 所示。即试验中 $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔分数比值 1.86 为近中性 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ 基保护渣, $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔分数比值 2.23 为偏碱性 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ 基保护渣。各试验渣均采用分析纯 CaO 、 Al_2O_3 、 Li_2CO_3 、 CaF_2 等化学试剂预熔后淬冷制得。

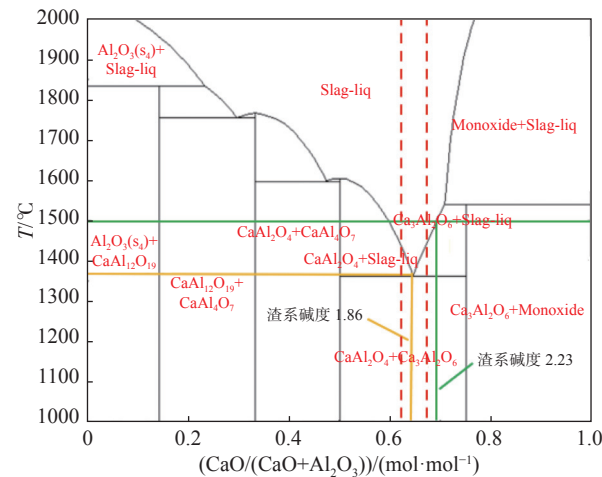


图 1 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ 二元相图
Fig. 1 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ binary phase diagram

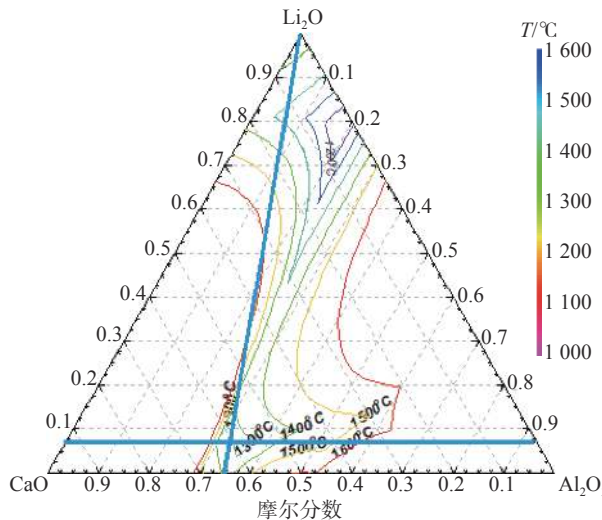


图 2 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}$ 液相线
Fig. 2 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}$ liquidus diagram

1.2 试验方法

以预熔渣为原料, 利用拉曼光谱检测技术对渣系熔体结构进行分析; 利用旋转柱体法, 以 RTW-10 熔体物性综合测定仪测定保护渣连续降温过程中的黏度-温度曲线, 测试过程降温速率为 $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 。同时, 结合黏度-温度曲线, 对不同特征温度下的渣样进行水淬, 利用扫描电镜、能谱分析以及 X 射线

衍射分析技术对降温过程保护渣的析晶物相进行检测分析。

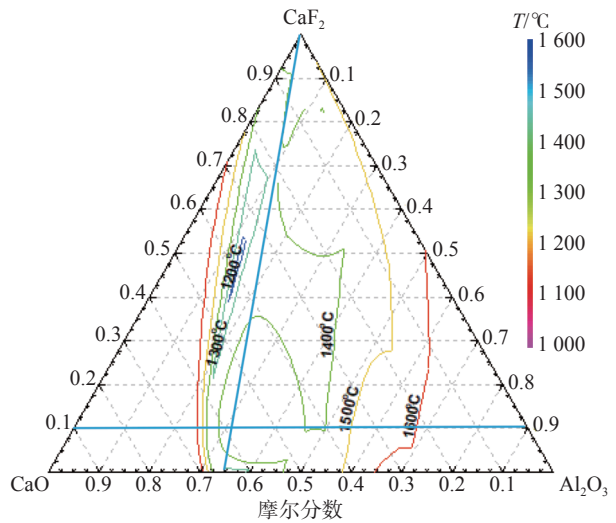


图 3 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O-CaF}_2$ 液相线
Fig. 3 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O-CaF}_2$ liquidus diagram

表 1 保护渣的化学成分(摩尔分数)
Table 1 Chemical compositions of mold fluxes (mole fraction) %

序号	CaO	Al ₂ O ₃	Li ₂ O	CaF ₂	C/A
S1	59.8	32.2	8		1.86
S2	63.5	28.5	8		2.23
S3	59.8	32.2	8	10	1.86
S4	63.5	28.5	8	10	2.23

2 结果分析与讨论

2.1 近中性条件下 CaF_2 对保护渣理化性能的影响

图 4(a) 为近中性条件下加入 CaF_2 前后熔渣的黏度-温度曲线, 由图 4 可知, 在近中性保护渣中加入 CaF_2 后, 转折点温度 (曲线斜率突变点温度) 由 $1\,280\text{ }^\circ\text{C}$ 上升到 $1\,455\text{ }^\circ\text{C}$, 提高了 $175\text{ }^\circ\text{C}$; 由图 4(b) 所示特征温度点黏度值对比可知, 在近中性 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ 基保护渣中加入 CaF_2 前后, 渣系黏度均随着温度的下降而逐渐增大, 然而在相同温度下, 熔渣黏度随着 CaF_2 的加入逐渐升高, 且黏度变化率增大, 转折点温度上升。上述结果与于雄^[15]与王哲^[16]等人测试结果相似。

图 5 为保护渣试样在不同温度时的扫描电镜照片。如图 5(a) 所示, 不加入 CaF_2 时高温段析出灰色块状 $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$; 图 5(b) 所示的转折点温度析出 $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ 和点状 $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$; 由图 5(c) 可看出, 完全析晶温度 (黏度达到 $5\text{ Pa}\cdot\text{s}$) 时, $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ 继续增大, 同时 $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ 增多, 由点状变为细条状。加入

CaF₂后高温段析出细条状 Ca₁₂Al₁₄O₃₂F₂, 白色点状 CaF₂, 黑色块状 LiAlO₂, 如图 5(d) 所示; 图 5(e) 与图 5(f) 表明转折点温度和完全析晶温度时析出物相持续增加, 细条状 Ca₁₂Al₁₄O₃₂F₂ 变为粗条状, 白色点状 CaF₂ 含量增加, 黑色块状 LiAlO₂ 聚集为大块或长条状。图 6 为转折点温度处渣样的 XRD 分析结果。由图 6 可知, 在近中性渣中加入 CaF₂ 前后转折

点温度处的析晶物相分别为 Ca₃Al₂O₆、Ca₁₂Al₁₄O₃₃ 和 Ca₁₂Al₁₄O₃₂F₂、LiAlO₂、CaF₂, 即在近中性渣中加入 CaF₂ 后, 析出了高熔点 LiAlO₂ 物相(熔点 1 700 ℃), 增强了熔渣的结晶性能, 原因是转折点温度的变化与结晶性能的变化密切相关, 析出高熔点结晶相使得结晶性能增强是导致转折点温度升高的主要原因^[23]。

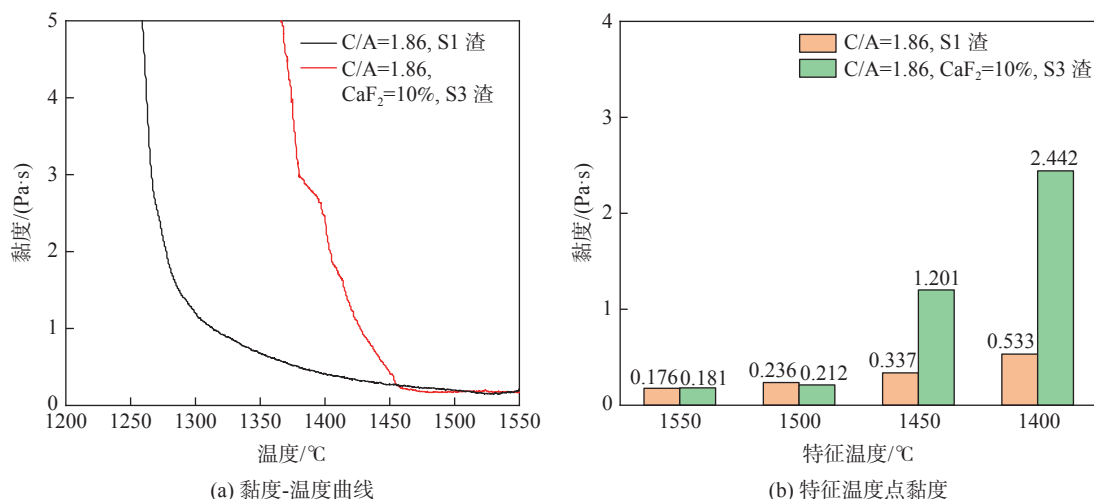


图 4 S1 与 S3 渣试验曲线
Fig. 4 Experimental curve of S1 and S3 slags

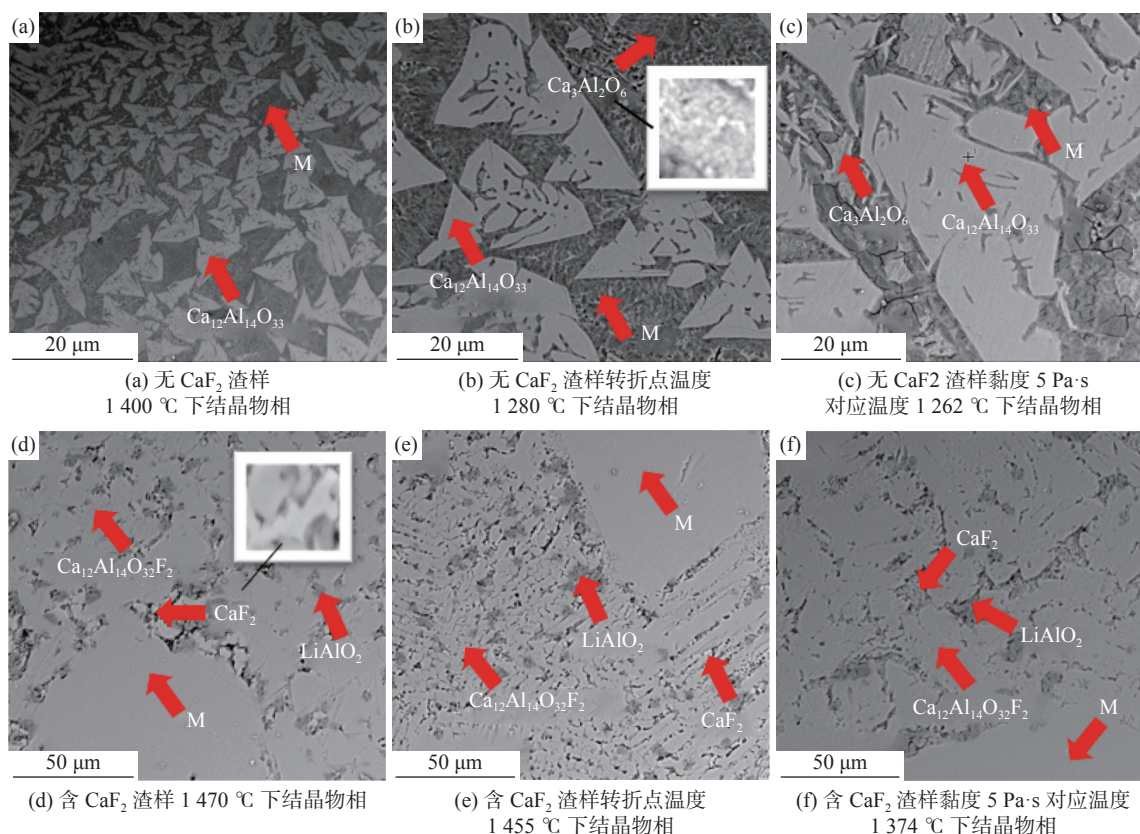


图 5 不同温度下结晶物相的扫描电镜照片
Fig. 5 SEM images of crystalline phases at different temperatures

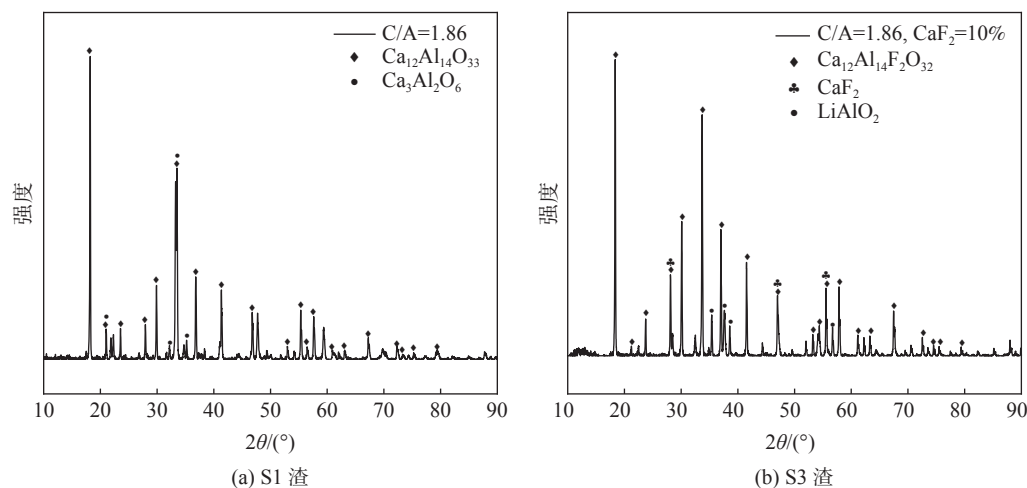


图 6 XRD 分析结果
Fig. 6 XRD analysis results

为解析 CaF_2 对保护渣性能影响的微观结构内因, 利用拉曼光谱分析保护渣熔体结构的变化规律。图 7(a) 为近中性渣中加入 CaF_2 前后的拉曼光谱原始曲线, 从图 7 可以明显看出, 拉曼光谱中谱峰主要

集中在 $500 \sim 900 \text{ cm}^{-1}$ 。经平滑、去基线处理后, 利用高斯函数对处理后的拉曼光谱曲线进行解谱, 解谱结果如图 7(b) 所示, 各结构单元对应的拉曼特征峰位置如表 2 所示。

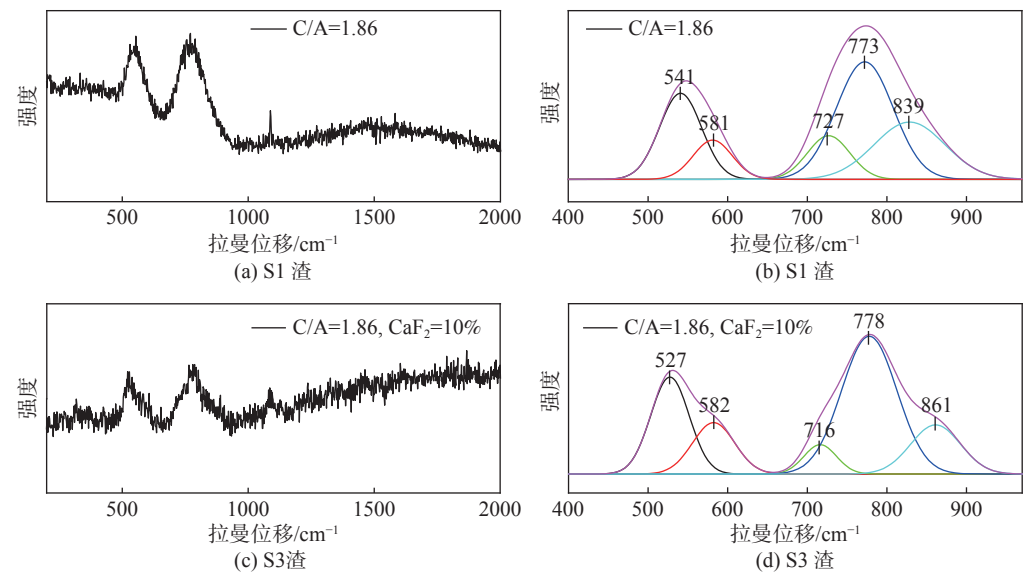
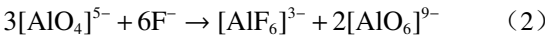


图 7 S1 与 S3 渣拉曼光谱曲线及拉曼光谱解谱
Fig. 7 Raman spectra curves and solutions of S1 and S3 slags

表 2 拉曼光谱峰值分析
Table 2 Peak analysis of Raman spectra

拉曼位移/ cm^{-1}	振动方式	参考文献
530 ~ 550	Al-O-Al 键的拉伸振动	[24-25]
550 ~ 600	$[\text{AlO}_6]^{9-}$ 键的拉伸振动	[26-28]
680 ~ 720	$\text{Q}^2_{(\text{Al})}$ 中 Al-O 键拉伸振动	[29-30]
750 ~ 790	$\text{Q}^3_{(\text{Al})}$ 中 Al-O 键拉伸振动	[30-31]
800 ~ 850	$\text{Q}^4_{(\text{Al})}$ 中 Al-O 键拉伸振动	[31-32]

图 8 为 S1、S3 两组渣样在高温段各结构单元的相对面积百分数, 由图 8 可知, 在近中性渣中加入 CaF_2 后, 由于发生如式 (2) 所示反应, 使得简单结构 $[\text{AlO}_6]^{9-}$ 增加, 参与反应的 $[\text{AlO}_4]^{5-}$ 四面体主要为 Q^2 , 因此 Q^2 减少; 由于引入的 F^- 取代了部分 O^{2-} , 被取代的 O^{2-} 进一步解聚复杂结构, 使 Q^4 减少, 则 Q^3 占比增加, 上述分析与 Shao^[13] 和 Yang^[14] 的试验检测结果相符。综合以上结果, 加入 CaF_2 前后的保护渣高温黏度并没有明显变化。



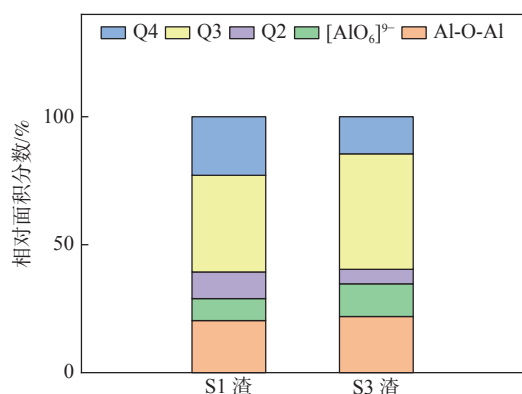
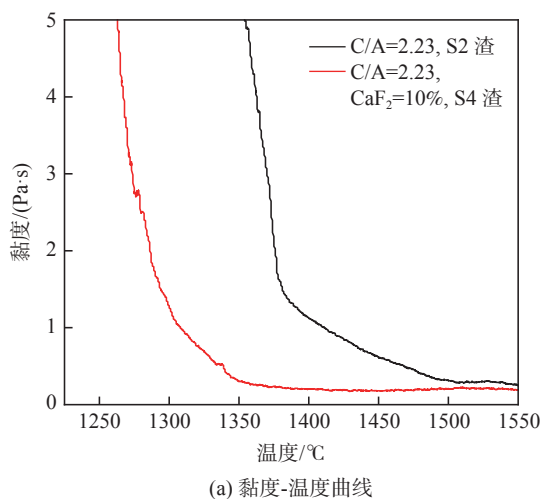
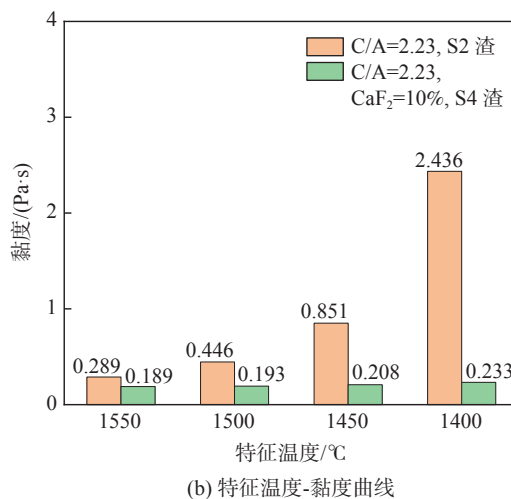


图8 各结构单元的相对面积百分数

Fig. 8 The relative area percentage of each structural unit



(a) 黏度-温度曲线



(b) 特征温度-黏度曲线

图9 S2与S4渣试验曲线

Fig. 9 Experimental curve of S2 and S4 slags

图10为保护渣试样在不同温度时的扫描电镜照片,结果表明,不加入CaF₂时高温段析出灰色连续块状Ca₃Al₂O₆,如图10(a)所示;图10(b)表明,转折点温度析出Ca₃Al₂O₆和灰白色片状CaO;如图10(c)所示,完全析晶温度(黏度达到5 Pa·s)时块状Ca₃Al₂O₆继续增大,同时CaO增多。加入CaF₂后高温段析出灰色块状Ca₁₂Al₁₄O₃₂F₂,黑色不规则形LiAlO₂以及在LiAlO₂和Ca₁₂Al₁₄O₃₂F₂的夹缝中析出了白色点状CaF₂,如图10(d)所示;图10(e)与图10(f)表明,转折点温度和完全析晶温度时析出物相持续增加,块状Ca₁₂Al₁₄O₃₂F₂变为片状,白色点状CaF₂含量增加,黑色LiAlO₂聚集为块状。图11为转折点温度处渣样的XRD分析结果。由图11可知,在偏碱性渣中加入CaF₂前后转折点温度处的析晶物相分别为Ca₃Al₂O₆、CaO和Ca₁₂Al₁₄O₃₂F₂、LiAlO₂、CaF₂,即在偏碱性渣中加入CaF₂后,抑制了

2.2 偏碱性条件下CaF₂对保护渣理化性能的影响

图9(a)为偏碱性条件下渣中加入CaF₂后的黏度-温度曲线,图9(b)为相应的特征温度-黏度曲线。由图9(a)可知,在偏碱性保护渣中加入CaF₂后,转折点温度由1410℃下降到1340℃,降低了70℃。图9(b)表明,在偏碱性渣中加入CaF₂前后,熔渣黏度均随着温度的降低而逐渐增大。然而加入CaF₂后,在相同温度下,熔渣黏度明显降低且黏度变化率减小,高温段(1500~1550℃)平均黏度下降约0.1 Pa·s。即在偏碱性条件下加入CaF₂会使得保护渣黏度降低,转折点温度降低与朱立光^[12]等人的试验结果相似。

高熔点CaO(熔点2615℃)的析出,这是导致转折点温度降低的主要原因。

图12(a)为偏碱性渣中加入CaF₂前后的拉曼光谱原始曲线,可以明显看出拉曼光谱中谱峰主要集中在500~900 cm⁻¹。图12(b)为经平滑、去基线处理后,利用高斯函数对处理后的拉曼光谱曲线进行解谱所得曲线。由图13可以看出,在碱性渣中加入CaF₂后,由于F⁻会取代部分O²⁻导致结构复杂的Al-O-Al含量减少^[33],引入的F⁻与[AlO₄]⁵⁻发生式(2)所示反应,则[AlO₆]⁹⁻增加^[13]。综合以上结果,则在等效碱性渣中加入CaF₂会降低高温黏度。

2.3 CaF₂在不同酸碱性CaO-Al₂O₃基保护渣中的作用简析

在不同酸碱性CaO-Al₂O₃基保护渣中,CaF₂对熔体结构的影响明显不同,具体表现为:在近中性渣中加入CaF₂后使熔渣中[AlO₆]⁹⁻结构单元增加,高

聚合度 $[\text{AlO}_4]^{5-}$ 四面体结构单元 Q^4 与低聚合度 $[\text{AlO}_4]^{5-}$ 四面体结构单元 Q^2 均减少, 中等聚合度 $[\text{AlO}_4]^{5-}$ 四面体结构单元 Q^3 比例增加; 在偏碱性渣

中加入 CaF_2 后, 熔渣中 $[\text{AlO}_6]^{9-}$ 结构单元与低聚合度 $[\text{AlO}_4]^{5-}$ 四面体结构单元 Q^2 明显增加, 熔渣复杂结构得到解聚。

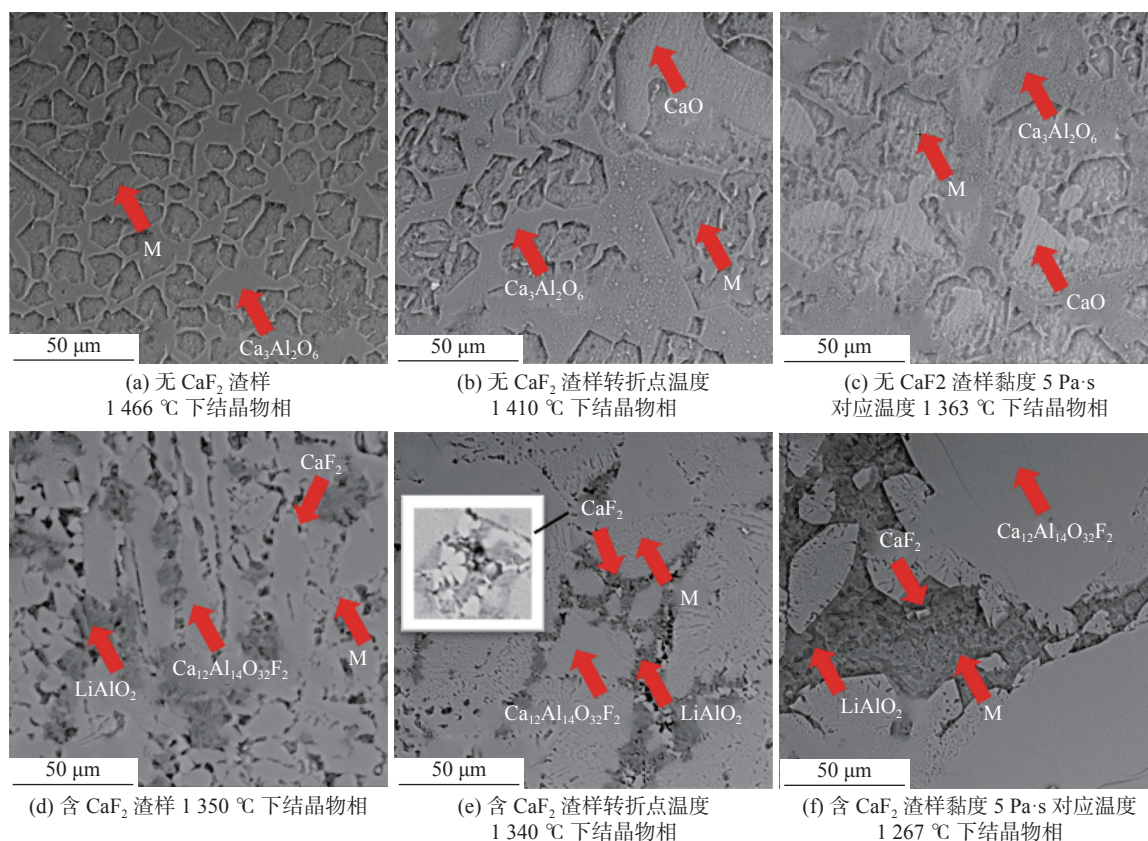


图 10 不同温度下结晶物相的扫描电镜照片

Fig. 10 SEM images of crystalline phases at different temperatures

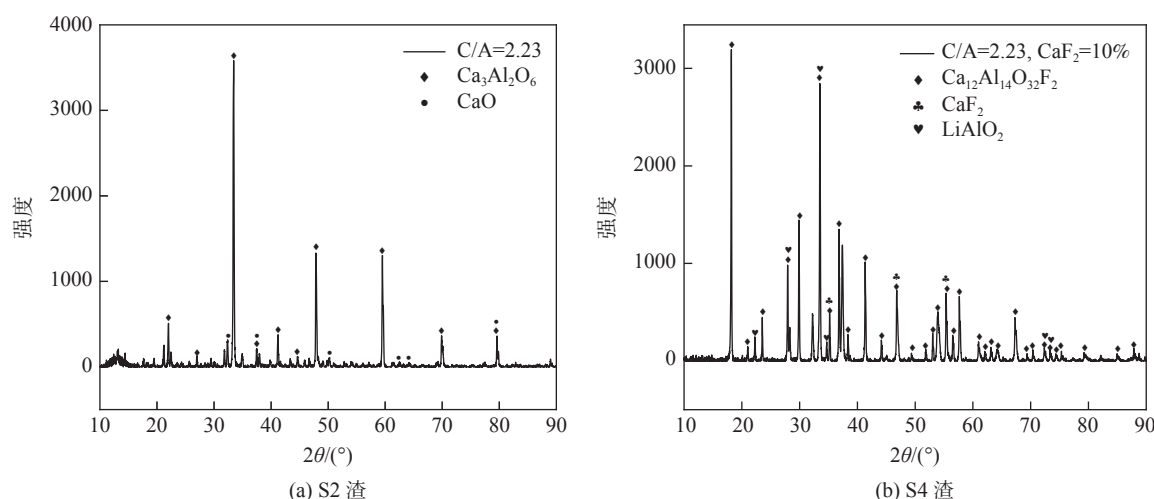


图 11 XRD 分析结果

Fig. 11 XRD analysis results

受熔体结构变化影响, 在不同酸碱性条件下, $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ 基保护渣中加入 CaF_2 对高温黏度的影响不同。在近中性渣中加入 CaF_2 后, 高温黏度几乎

不变, 而在偏碱性条件下加入 CaF_2 后, 高温黏度明显减小。

与在不同酸碱性传统 CaO-SiO_2 基保护渣中加

入 CaF_2 后转折点温度的相关变化趋势不同^[34], 在近中性 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ 基保护渣中加入 CaF_2 , 转折点温度有所升高, 而在偏碱性 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ 基保护渣中, CaF_2 的添加将导致转折点温度的降低。其原因在于在近中性保护渣中加入 CaF_2 后, F^- 取代了部分 O^{2-} , 析晶物相由 $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ 变为 $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}\text{F}_2$ 。被取代的部分 O^{2-} 与 Al_2O_3 结合成 $[\text{AlO}_4]^{5-}$ 四面体, 进

一步与 Li^+ 结合生成 LiAlO_2 , 高熔点 LiAlO_2 的析出直接导致转折点温度升高。而在偏碱性保护渣中, CaO 含量较多, Ca^{2+} 与 O^{2-} 会因过饱和结合为 CaO 析出, 生成高熔点物相; 而加入 CaF_2 后 F^- 会取代 O^{2-} 与 Ca^{2+} 结合, 抑制了高熔点 CaO 物相在高温条件下过早析出, 进而降低转折点温度。

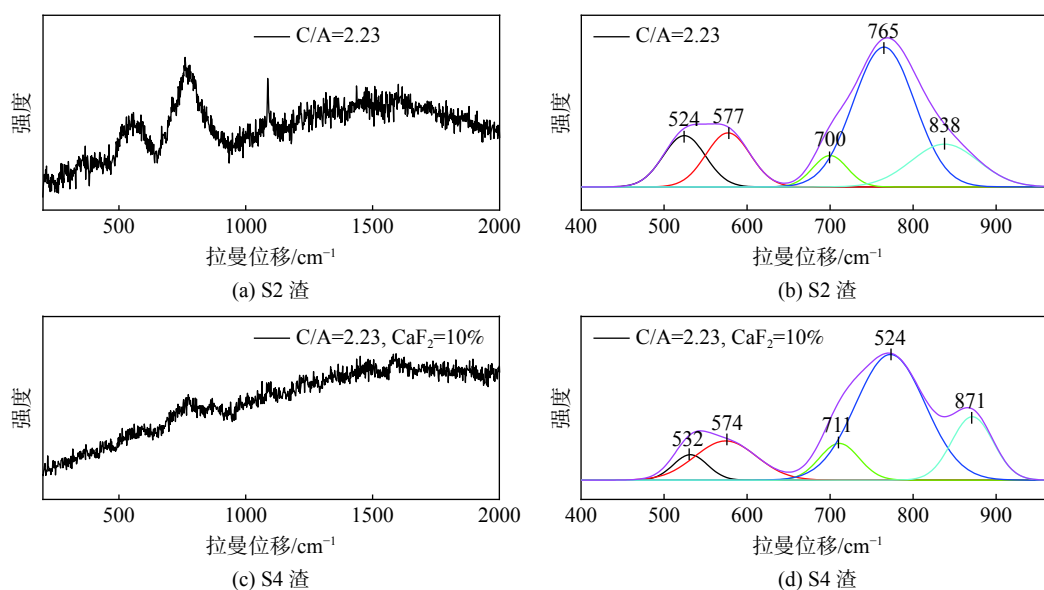


图 12 S2 与 S4 渣拉曼光谱曲线及拉曼光谱解谱

Fig. 12 Raman spectra curves and solutions of S2 and S4 slags

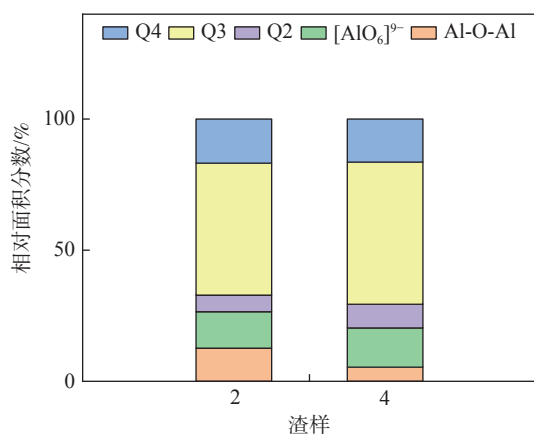


图 13 各结构单元的相对面积百分数

Fig. 13 The relative area percentage of each structural unit

在不同酸碱性 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ 基保护渣中加入 CaF_2 , 熔渣完全析晶后的物相组成相同, 均为 $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}\text{F}_2$ 、 LiAlO_2 和 CaF_2 。其原因是在不同酸碱性条件下, 渣中 Li^+ 含量不变且离子半径小, 迁移速率快, 会与 $[\text{AlO}_4]^{5-}$ 优先结合生成 LiAlO_2 , Ca^{2+} 与

剩余的 $[\text{AlO}_4]^{5-}$ 结合生成 $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}\text{F}_2$, 由于 F^- 含量较高且优先于 O^{2-} 与 Ca^{2+} 结合, 因此会生成 CaF_2 。

3 结论

探讨了不同酸碱性条件下 CaF_2 对 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ 基保护渣理化性能的影响。主要结论如下:

1) 在近中性渣中加入 CaF_2 后, 其对熔渣网络结构的聚合与解聚作用相对平衡, 熔渣高温黏度相对保持稳定。

2) 在偏碱性 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ 基中加入 CaF_2 后, 熔渣复杂网络结构得到解聚。受熔体结构变化影响, 熔渣高温黏度明显降低。

3) 在近中性渣中加入 CaF_2 , 渣中析出高熔点物相 LiAlO_2 使转折点温度升高; 在偏碱性渣中加入 CaF_2 , 抑制了单一高熔点物相 CaO 的过早析出, 转折点温度有所降低。

4) 在不同酸碱性 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ 基保护渣中加入 CaF_2 , 熔渣完全析晶后的物相组成相同, 均为 $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}\text{F}_2$ 、 LiAlO_2 和 CaF_2 。

参考文献

- [1] Han Wendian, Qiu Shengtao, Zhu Guoling. Development of free-fluorid mold powder[J]. *Research on Iron and Steel*, 2003, 31(2): 53–56.
(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, 31(2): 53–56.)
- [2] Song Tushun, Zhu Liguang, Wang Xingjuan, *et al.* Research of Q345B steel protective slag microstructure and the mineral composition[J]. *Continuous Casting*, 2017, 42(5): 29–32.
(宋土顺, 朱立光, 王杏娟, 等. Q345B钢保护渣显微结构及矿相组成研究[J]. *连铸*, 2017, 42(5): 29–32.)
- [3] Zhu Liguang, Yuan Zhipeng, Xiao Pengcheng, *et al.* Research and optimization of mold flux for high speed continuous casting of low carbon steel thin slab[J]. *Iron and Steel*, 2020, 55(11): 65–73.
(朱立光, 袁志鹏, 肖鹏程, 等. 低碳钢薄板坯高速连铸保护渣研究与优化[J]. *钢铁*, 2020, 55(11): 65–73.)
- [4] Zhang Chen, Cai Dexiang. Investigation on development of low- Li_2O mold fluxes used for high aluminum steel[J]. *Steelmaking*, 2017, 33(3): 51–55.
(张晨, 蔡得祥. 高铝钢用低 Li_2O 保护渣的开发研究[J]. *炼钢*, 2017, 33(3): 51–55.)
- [5] Yan X B, Yuan H Z, Zhang S D, *et al.* Effect of interfacial reaction between $\text{CaO-BaO-Al}_2\text{O}_3$ -based mold fluxes and high-Mn-high-Al steels on fundamental properties and lubrication of mold flux[J]. *Steel Research International*, 2020, 91(6): 1900581–1900589.
- [6] Wu Ting. Study on microstructure and macroproperty of mould fluxes with low reactivity[D]. Chongqing: Chongqing University, 2017.
(吴婷. 低反应性连铸保护渣熔体的微结构特征及宏观性能研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2017.)
- [7] Ai Xingang, Han Dong, Li Shengli, *et al.* Production practice and prospect of external liquid mold flux in continuous casting[J]. *Iron and Steel*, 2019, 54(8): 132–136.
(艾新港, 韩东, 李胜利, 等. 外加液态保护渣连铸生产实践与前景展望[J]. *钢铁*, 2019, 54(8): 132–136.)
- [8] Dong J K, Park J H. Interfacial reaction between $\text{CaO-SiO}_2\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3$ flux and Fe-xMn-yAl ($x=10$ and 20 mass pct, $y=1, 3$, and 6 mass pct) steel at 1873 K ($1600\text{ }^\circ\text{C}$)[J]. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2012, 43(4): 875–886.
- [9] Wang W L, Xu H, Zhai B Y, *et al.* A review of the melt structure and crystallization behavior of non-reactive mold flux for the casting of advanced high-strength steels[J]. *Steel Research International*, 2022, 93(3): 2100073.
- [10] Sarkar R, Li Z S. Isothermal and non-isothermal crystallization kinetics of mold fluxes used in continuous casting of steel: A review[J]. *Steel Research International*, 2021, 52(3): 1357–1378.
- [11] Mo Rongzheng, Zhang Lifeng, Ren Ying, *et al.* Review on effect of composition on viscosity of low-reactive mold flux for high-Al steel[J]. *Journal of Iron and Steel Research*, 2021, 33(8): 695–708.
(莫嵘臻, 张立峰, 任英, 等. 高铝钢用低反应型保护渣成分对其黏度的影响[J]. *钢铁研究学报*, 2021, 33(8): 695–708.)
- [12] Zhu Liguang, Zhang Xiaoshi, Wang Xingjuan, *et al.* Analysis on melting characteristics of $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ based special flux for high titanium welding wire steel[J]. *China Metallurgy*, 2020, 30(10): 9–16.
(朱立光, 张晓仕, 王杏娟, 等. 高钛焊丝钢 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ 基专用保护渣熔化特性分析[J]. *中国冶金*, 2020, 30(10): 9–16.)
- [13] Shao H Q, Gao E Z, Wang W L, *et al.* Effect of fluorine and $\text{CaO/Al}_2\text{O}_3$ mass ratio on the viscosity and structure of $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ -based mold fluxes[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2019, 102(8): 4440–4449.
- [14] Yang J, Zhang J, Ostrovski O, *et al.* Effects of fluorine on solidification, viscosity, structure, and heat transfer of $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ -based mold fluxes[J]. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2019, 50(4): 1766–1772.
- [15] Yu Xiong, Wen Guanghua, Tang Ping, *et al.* Effect of F^- on physico-chemical properties of mold slag used for high-Al steel[J]. *Chinese Journal of Process Engineering*, 2010, 10(6): 1153–1157.
(于雄, 文光华, 唐萍, 等. F^- 对高铝钢连铸保护渣理化性能的影响[J]. *过程工程学报*, 2010, 10(6): 1153–1157.)
- [16] Wang Zhe, Tang Ping, Mi Xiaoxi, *et al.* Effect of $w(\text{CaF}_2)$ on crystallization properties of $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ based mold fluxes[J]. *Iron and Steel*, 2018, 53(7): 38–44.
(王哲, 唐萍, 米晓希, 等. CaF_2 对 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 渣系保护渣结晶行为的影响[J]. *钢铁*, 2018, 53(7): 38–44.)
- [17] Lin Chao. Study on pulverization and vanadium extraction of stone coal modified converter steel slag[D]. Ma'anshan: Anhui University of Technology, 2018.
(林超. 石煤改质转炉钢渣自粉化及提钒的基础研究[D]. 马鞍山: 安徽工业大学, 2018.)

- [18] Guo Hanjie. Tutorial of metallurgical physical chemistry[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2004.
(郭汉杰. 冶金物理化学教程[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2004.)
- [19] Mills K C, Sridhar S. Viscosities of ironmaking and steelmaking slags[J]. *Ironmaking and Steelmaking*, 1999, 26(4): 262–268.
- [20] Schulz T, Lychatz B, Hausteiner N, *et al.* Structurally based assessment of the influence of fluorides on the characteristics of continuous casting powder slags[J]. *MMTB*, 2013, 44(2): 317–327.
- [21] Li Z, You X, Li M, *et al.* Effect of substituting CaO with BaO and CaO/Al₂O₃ ratio on the viscosity of CaO–BaO–Al₂O₃–CaF₂–Li₂O mold flux system[J]. *Metals*, 2019, 9(2): 142.
- [22] Shankar A, Görnerup M, Lahiri A. Estimation of viscosity for blast furnace type slags[J]. *Ironmaking and Steelmaking*, 2007, 34: 477–481.
- [23] Li Chen, Qi Jie, Liu Chengjun, *et al.* Effect of fluxing agent on the properties of CaO–Al₂O₃ based mold flux[J]. *Iron Steel Vanadium Titanium*, 2021, 42(4): 124–130.
(李晨, 亓捷, 刘承军, 等. 助熔剂对CaO–Al₂O₃基保护渣理化性能的影响[J]. *钢铁钒钛*, 2021, 42(4): 124–130.)
- [24] Park J H, Min D J, Song H S. Structural investigation of CaO–Al₂O₃ and CaO–Al₂O₃–CaF₂ slags via fourier transform infrared spectra[J]. *ISIJ International*, 2002, 42(1): 38–43.
- [25] Hyun K G, Sohn I. Effect of CaF₂, B₂O₃ and the CaO/SiO₂ mass ratio on the viscosity and structure of B₂O₃ containing calcium silicate-based melts[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2019, 102(11): 6575–6590.
- [26] Porto S, Krishnan R S. Raman effect of corundum[J]. *Journal of Chemical Physics*, 1967, 47(3): 1009–1012.
- [27] Tarte P. Infra-red spectra of inorganic aluminates and characteristic vibrational frequencies of AlO₄ tetrahedra and AlO₆ octahedra[J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*, 1967, 23(7): 2127–2143.
- [28] Kiss A B, Keresztury G, Farkas L. Raman and ir spectra and structure of boehmite (γ-AlOOH). Evidence for the recently discarded D172h space group[J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*, 1980, 36(7): 653–658.
- [29] Wang Y, Zhang R, Zhao X, *et al.* Structural transformation of molten CaO–SiO₂–Al₂O₃–Fe₂O₃ slags during secondary refining of steels[J]. *ISIJ International*, 2020, 60(2): 220–225.
- [30] Kim T S, Park J H. Structure-viscosity relationship of low-silica calcium aluminosilicate melts[J]. *ISIJ International*, 2014, 54(9): 2031–2038.
- [31] Gao E Z, Wang W L, Zhang L. Effect of alkaline earth metal oxides on the viscosity and structure of the CaO–Al₂O₃ based mold flux for casting high-al steels[J]. *Journal of Non-crystalline Solids*, 2017, 473: 79–86.
- [32] Kim G H, Sohn I. Effect of Al₂O₃ on the viscosity and structure of calcium silicate-based melts containing Na₂O and CaF₂[J]. *Journal of Non-crystalline Solids*, 2012, 358(12–13): 1530–1537.
- [33] Zhang X B, Liu C J, Jiang M F. Effect of fluorine on melt structure for CaO–SiO₂–CaF₂ and CaO–Al₂O₃–CaF₂ by molecular dynamics simulations[J]. *ISIJ International*, 2020, 60(10): 2176–2182.
- [34] Wang X J, Jin H, Zhu L G, *et al.* Effect of CaF₂ on the viscosity and microstructure of CaO–SiO₂–Al₂O₃ based continuous casting mold flux[J]. *Metals*, 2019, 9(8): 871.

编辑 唐肖

攀钢氧化钒湿法提取扩试平台热负荷试车成功

(2023 年 11 月 15 日消息) 近日, 攀钢氧化钒湿法提取扩试平台开展全流程热负荷试车, 成功生产出多钒酸氨产品。

该试验平台由攀钢研究院开发, 具有完全自主知识产权, 历经近三年的连续攻关, 解决了多项工程化问题, 形成具有行业推广价值的原创技术 4 项, 申请发明专利 3 项。试验平台主要工序及装备运行稳定, 实现了浸出终点智能化判定。该平台的应用将推动钒制品试验装备水平迈上新的台阶, 为未来钒制品产线装备和钒工艺技术升级提供有力支撑。

摘自 <https://www.panyan.cn/morenews.aspx?tag=1>