

硼砂对含钛矿渣基无氟保护渣微观结构及黏度的影响

刘磊^{1,2}, 韩秀丽^{1,2*}, 张玏^{1,2}, 刘子瑶³, 郭静静³

(1. 华北理工大学矿业工程学院, 河北 唐山 063210; 2. 河北省矿产资源绿色开发与生态修复协同创新中心, 河北 唐山 063210; 3. 华北理工大学冶金与能源学院, 河北 唐山 063210)

摘 要:为明晰硼砂作为氟替代物在含钛无氟保护渣中的作用机制, 选用含钛高炉渣、石灰石、石英砂、纯碱、毒重石和硼砂等工业矿物原料配制含钛矿渣基无氟保护渣, 采用分子动力学模拟和拉曼光谱技术研究了熔渣的偏径向分布函数、平均配位数、键角分布和结构单元 Q^n 分布等结构特征, 并从熔渣微观结构层面解析了宏观性能黏度随硼砂含量变化的内因。结果表明, 随硼砂含量的增加(4% ~ 12%), 含钛矿渣基无氟保护渣的熔渣中 Ca-O 结构稳定性变差, 低聚合度 B-O 结构大量形成, $\angle$ Si-O-Si 键角有序度降低, 结构单元 Q^0 逐渐解聚转化为 Q^1 和 Q^2 , 网络结构变得更加复杂且整体聚合度减小, 即在宏观上表现为黏度性能下降; 当硼砂含量增加至 8% 以上时, 含钛矿渣基无氟保护渣降至低黏度水平并趋于稳定。

关键词:含钛无氟保护渣; 熔渣结构; 黏度; 硼砂; 分子动力学模拟

中图分类号: TF777.1

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2025)02-0142-09

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2025.02.020

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



听
语
音
与
作
者
互
动
聊
科
研

Effect of borax on microstructure and viscosity of fluorine-free mold fluxes containing titanium-bearing blast furnace slag

LIU Lei^{1,2}, HAN Xiuli^{1,2*}, ZHANG Di^{1,2}, LIU Ziyao³, GUO Jingjing³

(1. College of Mining Engineering, North China University of Science and Technology, Tangshan 063210, Hebei, China; 2. Hebei Collaborative Innovation Center for Green Development and Ecological Restoration of Mineral Resources, Tangshan 063210, Hebei, China; 3. College of Metallurgy and Energy, North China University of Science and Technology, Tangshan 063210, Hebei, China)

Abstract: To clarify the role of borax as a fluoride substitute in fluoride-free and titanium-bearing mold fluxes, the test samples were prepared using industrial raw materials such as titanium-bearing blast furnace slag, limestone, quartz, soda ash, witherite, and borax. Molecular dynamics simulation and Raman spectroscopy were used to study structural characteristics of the samples, including radial distribution function, average coordination number, bond angle distribution, and structural unit Q^n distribution. The intrinsic factors of the viscosity changing with borax content were analyzed from the perspective of slag structure. The results show that with the increase of borax content (from 4% to 12%), the stability of the

收稿日期: 2024-12-26

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51774140); 河北省自然科学基金资助项目(E2024209062); 河北省省属高校基本科研业务费资助项目(JQN2023005); 唐山市科技计划资助项目(24130206C)。

作者简介:刘磊, 1988 年出生, 男, 山东菏泽人, 副教授, 长期从事冶金工艺矿物学及矿物材料方面的基础研究工作, E-mail: heutliulei@163.com; *通讯作者: 韩秀丽, 1966 年出生, 女, 河北保定人, 教授, 博导, 长期从事冶金工艺矿物学及矿物材料方面的基础研究工作, E-mail: hanxl1965@126.com。

Ca-O structure deteriorates, a large amount of low polymerization degree B-O structure forms, the order degree of Si-O-Si bond angle decreases, and the structural units Q^0 gradually depolymerize into Q^1 and Q^2 , making the slag structure more complex and the overall polymerization degree smaller. That is, the viscosity performance decreases macroscopically. Moreover, when the borax content increases to more than 8%, the fluoride-free and titanium-bearing mold fluxes reaches a low and steady viscosity level.

Key words: fluoride-free and titanium-bearing mold fluxes, slag structure, viscosity, borax, molecular dynamics simulation

0 引言

保护渣作为炼钢连铸过程中的关键功能材料,对保障连铸工艺顺行和铸坯质量优良至关重要^[1-2]。传统保护渣的制造普遍使用萤石等氟化物作为主要熔剂,而含氟渣在结晶器内钢水表面的熔化过程中,一部分氟以 NaF、KF、SiF₄ 等有害气体形式挥发,挥发气体又容易与水结合形成 HF 进入连铸二冷水系统,带来了空气污染、水体酸化、设备腐蚀、人体亚健康等一系列危害^[3-6]。鉴于此,有学者提出了保护渣无氟化的创新理念,旨在从根本上解决连铸过程中的氟污染问题。

国内外研究者积极寻找氟的理想替代组分,针对不同类型的无氟保护渣开展了大量研究,其中含钛无氟保护渣展现出了极大的优越性。从理论层面来看,向无氟保护渣中适量添加 TiO₂ 能够优化其物化特性,确保优良的冶金功能得以充分展现^[7-10]。WANG 等人^[11-13]的研究表明,在保护渣中作为两性氧化物的 TiO₂,当其质量分数低于 6% 时,能够发挥破网物的作用,以 $TiSiO_3^{2-}$ 或 TiO_3^{2-} 等形式出现,致使熔渣黏度降低;而当质量分数超过 6% 时, Ti^{4+} 成为主要存在形式,这增加了高熔点共价键和硅氧网络结构聚合度,进而导致熔渣的黏度升高。SHU 等^[14-15]在应用拉曼光谱技术探究 TiO₂ 和 B₂O₃ 对无氟保护渣黏度影响时发现,随着 B₂O₃ 和 TiO₂ 适量增加,熔渣结构中 $[SiO_4]$ 和 $[TiO_4]$ 比例增加,削弱了 Si-O-Si 结构的稳定性,导致复杂的硅氧离子基团解聚,从而降低了保护渣的黏度。王杏娟等^[16]利用热力学软件模拟研究了含钛无氟渣系的结晶特性,结果显示,当 TiO₂ 含量在低于 4% 的范围内,体系呈现碱性特征,熔渣粒子数量少,结晶温度低;而当 TiO₂ 含量从 4% 增加至 10% 时,体系逐渐转变为酸性,熔渣粒子数目增加,结晶温度也相应地升高。BOTHMA 等^[17]的研究指出, TiO₂ 是以 $[TiO_4]$ 和 $[TiO_6]$ 结构形式存在于含钛无氟保护渣的熔渣中,

这两种结构单元对保护渣的热传递特性具有相反的影响。文光华等^[18-20]研究表明,将一定量的 TiO₂ 添加到保护渣中,对其结晶性能有良好的促进作用,生成的结晶矿物钙钛矿(CaTiO₃)可以成为含氟保护渣中枪晶石的替代物,能够有效发挥控制传热的作用。

目前对 TiO₂ 在无氟保护渣的作用已经有了清晰的认识,但在工业实践中成功应用含钛无氟保护渣的案例仍然较少,其主要原因是 TiO₂ 含量较高时易导致保护渣性能恶化,且保护渣与钢种之间的渣-钢界面反应问题尚未得到很好解决。韩文殿等^[21-22]根据连铸生产实践情况研究发现,以适当的比例混合加入 TiO₂、Li₂O、B₂O₃ 和 BaO 等熔剂作为氟的替代物,多种组分共同作用,可以获得具有良好冶金性能的无氟保护渣,从而减弱渣-钢之间严重的界面反应。鉴于含钛高炉渣为主要原料制备无氟保护渣的研究鲜有报道,笔者选用工业固废含钛高炉渣和硼砂(Na₂O·B₂O₃)、纯碱(Na₂CO₃)、毒重石(BaCO₃)等矿物原料配制含钛矿渣基无氟保护渣,利用分子动力学模拟和拉曼光谱技术揭示了熔渣微观结构和黏度特征,旨在探明硼砂对含钛矿渣基无氟保护渣熔渣微观结构及黏度的影响规律和内在机理,为探索含钛高炉渣低碳利用新途径,协同实现无氟保护渣的优化设计提供理论依据。

1 试验研究

1.1 试验原料及配渣方案

根据连铸保护渣实际制造生产情况和原料成分的适宜范围,选用含钛高炉渣为主基料,辅以石灰石、石英砂、纯碱、毒重石和硼砂等工业矿物原料,配渣原料的化学成分如表 1 所示。采用单因子变量法的试验渣设计,通过调控石灰石(26%~32%)和石英砂(10%~12%)的含量以固定试验渣中原料因素碱度为 1.3,并保持其他原料因素含钛高炉渣(40%)、

纯碱(9%)和毒重石(3%)含量不变,仅考察试验渣中硼砂(4%~12%)含量变化的影响,配制了五组含钛矿渣基无氟试验渣。试验渣的化学成分通过 XRF 检测分析,结果如表 2 所示。

表 1 配渣原料的化学成分
Table 1 Chemical compositions of raw materials %

原料	SiO ₂	CaO	TiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	B ₂ O ₃	CaCO ₃	Na ₂ CO ₃	BaCO ₃
含钛高炉渣	24.74	26.71	22.31	11.87	8.96					
石英	98.32									
石灰石								97.15		
纯碱									>99	
毒重石										>99
硼砂						30.49	68.51			

表 2 试验渣的化学成分
Table 2 Chemical compositions of slags %

渣号	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	TiO ₂	BaO	Na ₂ O	B ₂ O ₃
B1	35.78	27.63	6.05	4.56	11.36	2.94	8.19	3.49
B2	34.88	26.22	6.01	4.54	11.30	2.93	8.91	5.20
B3	33.13	25.93	5.94	4.49	11.17	2.90	9.58	6.86
B4	32.27	24.56	5.91	4.46	11.11	2.88	10.28	8.53
B5	30.57	24.29	5.85	4.41	10.99	2.85	10.92	10.12

1.2 试验方法

针对不同硼砂含量的含钛矿渣基无氟保护渣,利用分子动力学模拟方法,获得偏径向分布函数、平均配位数、键角分布和硅氧四面体 Qⁿ 分布等结构信息,从微观层面解析硼砂含量对含钛矿渣基无氟保护渣的影响。分子动力学模拟采用适用于硅酸盐熔体结构研究的 Born-Huggins-Meyer(BHM)势函数,选择正则系综(NVT),模型的相关参数如表 3 所示。模拟初期将渣系在 5 000 K 的温度下运行 10 000 步,随后再经过 10 000 步将渣系温度降至 1 673 K,最后在 1 673 K 恒温 10 000 步使渣系得到平衡状态,以模拟保护渣在连铸过程中的温度环境,从而得到该状态下熔渣结构信息。

表 3 分子动力学模型相关参数
Table 3 Molecular dynamics simulation related parameters

渣号	原子个数/个									总数/个	密度/(g·cm ⁻³)	边长/nm
	Ca	Si	Al	Mg	Ti	Ba	Na	B	O			
B1	988	475	73	177	147	30	272	62	2 776	5 000	2.88	41.247
B2	967	452	73	176	146	30	298	92	2 766	5 000	2.81	41.488
B3	921	449	73	175	145	29	321	122	2 765	5 000	2.73	41.727
B4	900	426	72	174	145	29	345	152	2 755	5 000	2.67	41.946
B5	856	423	72	173	144	29	368	181	2 755	5 000	2.60	42.179

高温熔融状态下对保护渣微观结构的原位测试是非常困难的,但通常认为经过淬冷获取的玻璃态渣样保存了高温熔渣的结构状态,可以用拉曼光谱测试来分析保护渣的微观结构特征。首先将配制好的试验渣在高温炉内 1 400 ℃ 条件下保温 1 h,待试验渣料充分均匀化熔融后,迅速倒入冷水中获得淬冷渣样,然后将淬冷渣经烘干和充分研磨备用,之后进行拉曼光谱测试。测试采用 LabRAM HR Evolution 高分辨率显微拉曼光谱仪,具体检测参数设置如下:532 nm 的激光器作为光源, L50 倍的物镜进行观察,激光功率为 100 mW,试验样品测量的阈值为 10 cm⁻¹,扫描的拉曼位移范围为 100~1 600 cm⁻¹。由于硅酸盐熔体中 Si-O-Si 的对称伸缩振动的拉曼位移区间为 750~1 100 cm⁻¹,需要采用高斯法对该区段的拉曼谱线进行分峰拟合,最终根据拟合后结果分析熔渣结构单元 Qⁿ 分布情况。

黏度是保护渣宏观物理性质的重要指标之一,其与熔渣微观结构之间存在密切的关系。通常采用高温黏度仪测试保护渣熔渣降温过程的黏度变化,并由黏度-温度曲线分析黏度开始突变时的转折温度,同时统计 1 300 ℃ 时的黏度值,以此来表征保护渣的流动性能。采用 V/R KF-II 型高温旋转黏度仪测试试验渣黏度的过程如下:首先将配制好的 350 g 试验渣放入石墨坩埚,在黏度炉内 1 400 ℃ 条件下保温 30 min;然后将钨转子用刚玉杆固定并与顶部的传感器相连,缓缓浸入石墨坩埚的渣液中央;最终通过电脑温控系统以 5 ℃/min 的速率控制降温过程,同时采集获得试验渣在降温过程中的所有黏度数据。

2 试验结果与分析

2.1 硼砂对含钛矿渣基无氟保护渣熔渣结构的影响

2.1.1 硼砂对熔渣结构偏径向分布函数的影响

偏径向分布函数(RDF)常用来描述高温熔体结构的无序化程度,若 RDF 首峰的形状窄而尖锐,表明原子对之间的连接越稳定。试验渣 B3 的偏径向分布函数模拟计算结果如图 1 所示。通过对偏径向分布函数首峰角度对应正切值的计算可知, Si-O、B-O 形成的 RDF 曲线首峰角度较小,说明二者的结构都较为稳定,即 Si、B 与 O 结合能力都较强,作为网络形成体可形成稳定的熔体网络结构;而 Na、Ca、Ba 等金属元素与 O 的 RDF 曲线首峰角度较大,表明这些具有网络外体性质且对熔体网络结构具有破坏作用的金属氧化物在熔渣中所形成的结构更为不稳定。

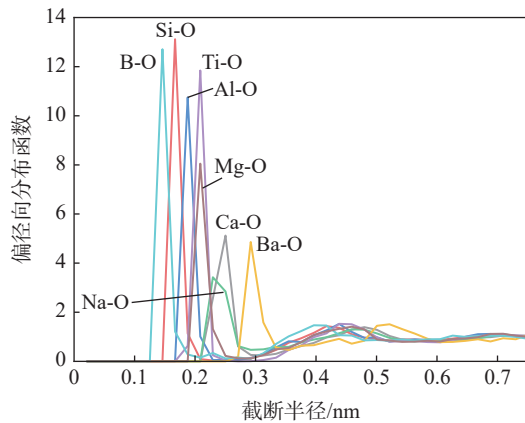


图1 B3渣样熔体中各原子对结构的偏径向分布函数

Fig. 1 Partial radial distribution function of slag sample B3

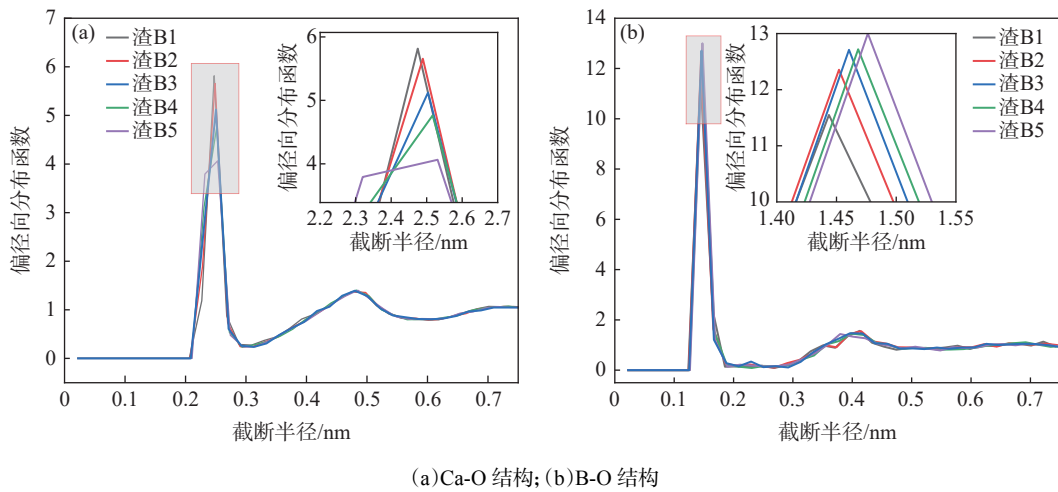


图2 硼砂含量对偏径向分布函数的影响

Fig. 2 Effect of borax content on partial radial distribution function

2.1.2 硼砂对熔渣结构平均配位数的影响

通过对原子对结构的偏径向分布函数进行积分计算,可以获得其平均配位数,通常用来比较不同原子对结构的配位情况,从而揭示熔渣结构的聚合度。试验渣B3的平均配位数模拟计算结果如图3所示。通过对平均配位数的表现平台宽度与平稳度进行深入分析可知, Si-O、Al-O 原子对结构在平均配位数为4处有较宽和平稳的平台,说明在熔渣中形成了稳定的 $[\text{SiO}_4]$ 和 $[\text{AlO}_4]$ 结构; B-O 原子对结构在平均配位数3至4处存在平台,说明在该熔渣结构中存在 $[\text{BO}_3]$ 和 $[\text{BO}_4]$ 两种配位情况; Ti-O 原子对结构在平均配位数为5.5处存在平台,说明在该熔渣结构中钛氧结构单元以 $[\text{TiO}_4]$ 和 $[\text{TiO}_6]$ 两种配位形式出现;而其他如 Na-O、Mg-O、Ca-O、Ba-O 等原子对结构平均配位数则没有出现宽的稳定平台,进一步证实了这些金属氧化物结构在该熔渣中不稳定,容易产生游离的 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 和 Ba^{2+} 离子,导致熔渣网络结构遭到破坏,进而减弱其聚合度。

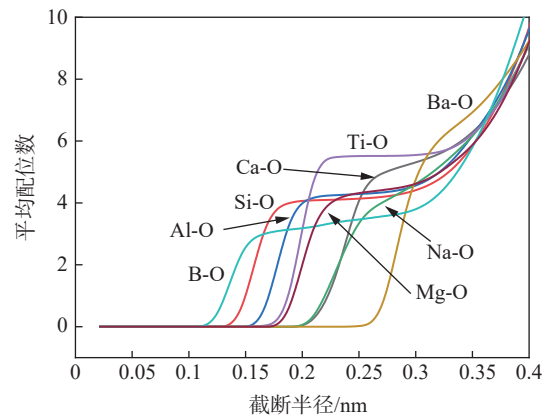


图3 B3渣样熔体中各原子对结构的平均配位数

Fig. 3 Mean coordination number of slag sample B3

为了深入探究硼砂含量对含钛矿渣基无氟保护渣熔渣结构聚合度的影响,对比分析了不同硼砂含量的B1~B5渣样中Si-O结构平均配位数,结果如图4所示。五组试验渣的Si-O结构平均配位数随着硼砂含量增加都变化不大,在平均配位数为4附近都存在整体趋于稳定的平台,即表明五组试验渣

熔渣 Si-O 结构中都以稳定的 $[\text{SiO}_4]$ 配位结构单元为主。由于硼砂的组分中 B_2O_3 也属于网络形成体氧化物,很容易取代 Si-O 结构中的硅离子,导致 $[\text{SiO}_4]$ 结构被破坏;而硼砂的组分中的 Na_2O 是能够提供游离氧的网络外体氧化物,同样对 $[\text{SiO}_4]$ 结构具有破坏作用^[23-24]。因此,分析认为随着低熔点添加剂硼砂含量的增加,熔渣中游离氧的数量增多,使得大量形成的 $[\text{BO}_3]$ 和 $[\text{BO}_4]$ 配位结构单元进入硅酸盐网络结构,解聚了熔渣中部分高聚合度的 $[\text{SiO}_4]$ 结构,增加了熔渣结构的整体无序性,这是聚合度降低的主要原因。

2.1.3 硼砂对熔渣结构键角分布的影响

含钛矿渣基无氟保护渣属于 CaO-SiO_2 基成分类型,其熔渣结构则同样具有硅酸盐熔体结构的特点,通过 $\angle\text{O-Si-O}$ 和 $\angle\text{Si-O-Si}$ 键角分布规律可揭示硅氧四面体内部及其之间连接的有序性。图 5 为不同硼砂含量的 B1 ~ B5 渣样中 $\angle\text{O-Si-O}$ 和 $\angle\text{Si-O-Si}$ 键角分布对比分析结果。结果发现含钛矿渣基无氟保护渣系的 $\angle\text{O-Si-O}$ 键角峰值集中位于 $100^\circ \sim 110^\circ$, 接近完全对称的标准几何四面体键角值 109.45° , 而且分布峰尖锐明显、分布曲线整体平滑,表明该渣系的基本结构单元以硅氧四面体为主;

$\angle\text{Si-O-Si}$ 键角分布的峰值位于 $140^\circ \sim 170^\circ$, 但键角分布峰则明显较宽,且分布曲线更为杂乱曲折,这体现了该渣系硅氧四面体之间连接方式的复杂性。随着硼砂含量的增加,五组试验渣的 $\angle\text{O-Si-O}$ 键角分布峰值逐渐接近 109.45° , 而 $\angle\text{Si-O-Si}$ 键角分布峰值表现为逐渐远离石英的硅氧结构值 144° , 这说明硼砂含量的增加虽然促进了该渣系中硅氧四面体内部结构的有序性,但会降低硅氧四面体之间连接的有序性。

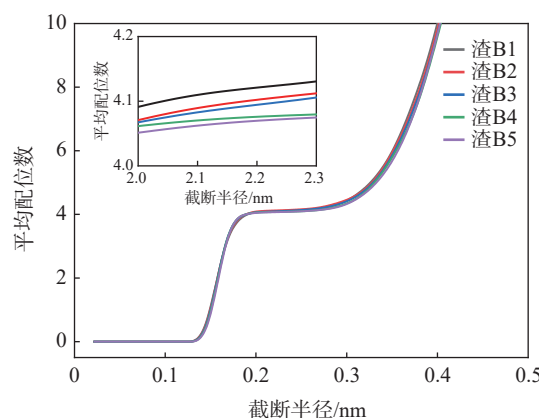


图 4 硼砂含量对 Si-O 结构平均配位数的影响

Fig. 4 Effect of borax content on mean coordination number of Si-O structure

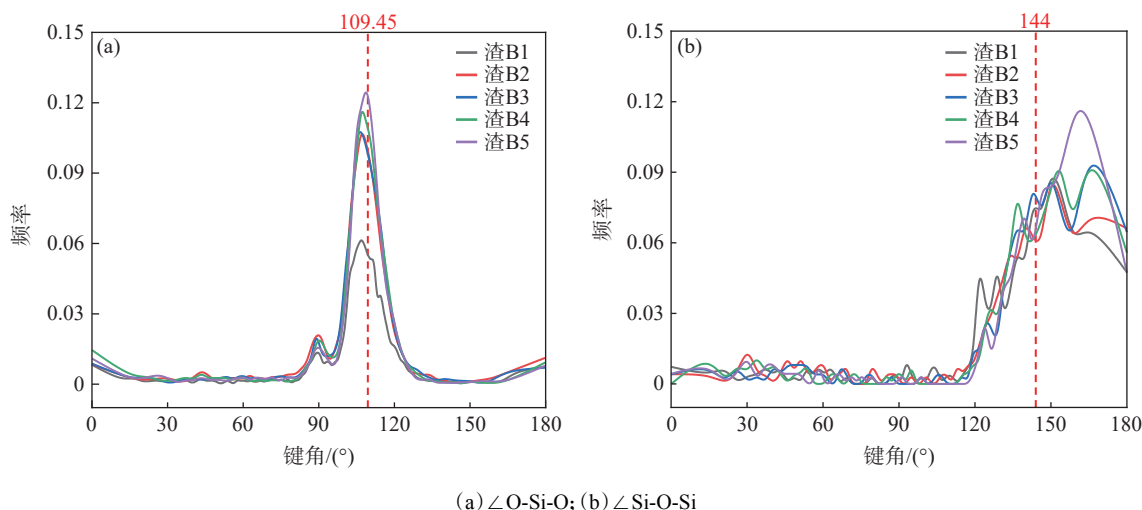


图 5 硼砂含量对键角分布的影响

Fig. 5 Effect of borax content on bond angle distribution

2.1.4 硼砂对熔渣结构硅氧四面体 Q^n 分布的影响

硅氧四面体根据所连接的桥氧的个数差异,可以分为岛状结构(Q^0)、单聚体结构(Q^1)、二聚体或链状结构(Q^2)、环状结构(Q^3)以及网络状结构(Q^4)五种不同类型^[25]。通常可以用不同聚合程度硅氧四面体 Q^n 在熔体中的相对百分含量来评估聚合度。

图 6 显示了含钛矿渣基无氟保护渣的硅氧四面体 Q^n 分布随硼砂含量的变化规律。可以看到硅氧四面体的 Q^0 结构单元的占比随着硼砂含量的增加明显降低, Q^1 、 Q^2 结构单元占比逐渐升高,而 B-O 结构单元占比则呈现先升高后降低的趋势,还出现了少量聚合度较高的 Q^3 结构单元。这说明硼砂含量

的增加加剧了熔渣中低聚合物之间的相互作用,发生轻微的缩聚反应,进而促使熔渣中部分聚合程度较高的硅氧四面体结构单元类型形成。

图7显示了不同硼砂含量的B1~B5渣样在拉曼光谱位移为750~1100 cm⁻¹范围内的分峰拟合结果。硅酸盐结构中不同聚合程度的硅氧四面体结构单元所处的拉曼光谱峰位不同,在850~880、900~935、950~1020 cm⁻¹和1030~1060 cm⁻¹波段出现的峰位分别对应了结构单元Q⁰、Q¹、Q²和Q³;渣样中硼离子主要以六元环的结构形式存在,主要表现为[B₃O₃]⁴⁻结构(790 cm⁻¹波数)的对称伸缩振动,在1030 cm⁻¹波数附近形成一个弱而且宽泛的拉曼峰,归属于[B₂O₅]⁴⁻结构的对称伸缩振动^[25]。随着硼砂含量的增加,B-O结构峰面积则呈现先增大后减小的变化趋势;Q⁰分峰面积逐渐减小,Q¹、Q²分峰面积明显增大,而复杂的结构单元Q³形成独立的拉曼散射峰,其分峰面积变化不大。拉曼试验结果进一步印证了不同硼砂含量的B1~B5渣样

中网络结构体主要以硅氧四面体与硼氧四面体为主,随着硼砂含量的增加,B-O与Si-O结构单元对碱性金属形成了争夺效应,使得硼氧网络可以部分替代硅氧网络成为熔渣骨架结构,导致整体网络结构变得更加复杂。

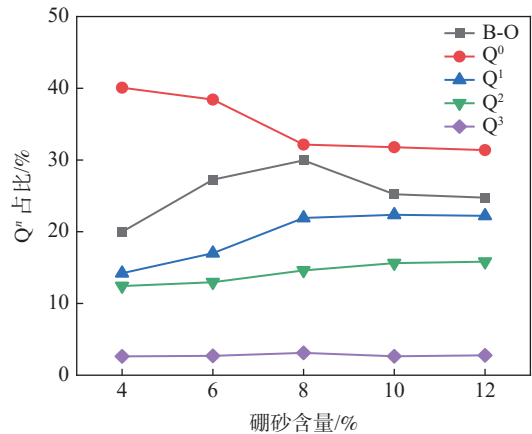
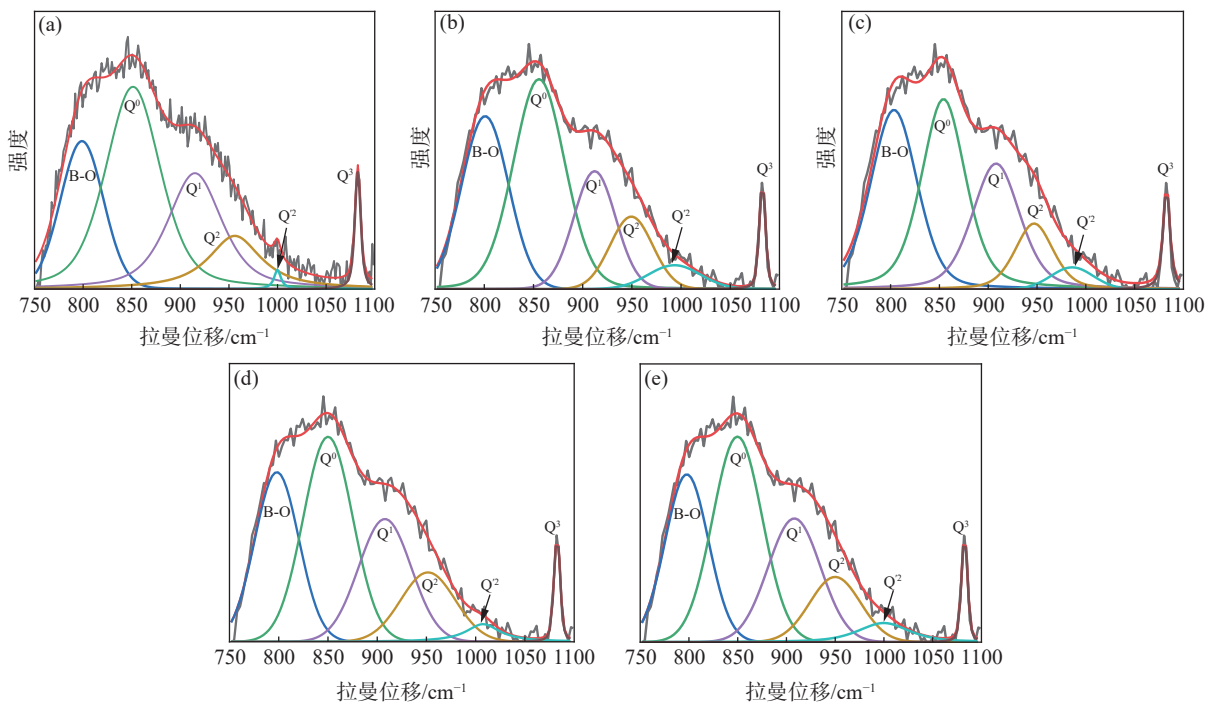


图6 硼砂含量对硅氧四面体Qⁿ分布的影响
Fig. 6 Effect of borax content on silicon-oxygen tetrahedron Qⁿ distribution



(a)渣 B1-硼砂 4%; (b)渣 B2-硼砂 6%; (c)渣 B3-硼砂 8%; (d)渣 B4-硼砂 10%; (e)渣 B5-硼砂 12%

图7 不同硼砂含量试验渣的拉曼光谱分峰结果

Fig. 7 Raman spectrum peak separation of slags with different borax content

2.2 硼砂对含钛矿渣基无氟保护渣黏度的影响

黏度是衡量保护渣液渣流动性的一项重要指标,用液渣移动时分子间的内在摩擦力大小来表征。保护渣在高温熔融态下的黏度大小直接关系到液渣流

入结晶器与铸坯间的行为,是保证形成均匀厚度渣膜、润滑铸坯和改善传热的关键。保护渣宏观性能黏度变化的内因可以从熔体微观结构变化的角度进行解释,从而为优化设计保护渣的成分提供依据。

图8展示了不同硼砂含量的B1~B5五组渣样的黏温曲线和1300℃黏度值。随着温度从1400℃逐渐降低, B1~B5五组试验渣的黏度开始时都表现出缓慢增加的趋势; 但当温度降低至1300℃时出现转折, 低硼砂含量的B1和B2试验渣黏度值开始急剧增大, 并且随着温度的降低, 其黏度升高的趋势也越来越明显。这是由于熔渣的黏度主要取决于分子间内摩擦力, 温度降低使得熔渣分子内能逐渐变小, 而分子之间的作用力越来越大, 黏度增加的趋势也越来越明显^[13]。另外由1300℃黏度测试结果对比发现, 硼砂含量的增加对含钛矿渣基无氟保护

渣具有显著降低黏度的效果, 且当硼砂含量增加到8%以上时, 保护渣的低黏度水平趋于稳定。图9展示了硼砂对硅氧网络结构的分化作用机制, 由此分析认为随着硼砂含量的增加, 尽管熔渣中一部分聚合程度较高的硅氧四面体结构单元逐渐形成, 使得Si-O网络结构变得更加复杂, 但同时促使聚合程度较低的B-O结构单元大量形成, 熔渣中产生更多游离的Na和O离子, 也解聚了部分高聚合度的 $[\text{SiO}_4]$ 结构, 进而减弱了熔渣结构的总体聚合度, 即在宏观上表现为黏度的降低。

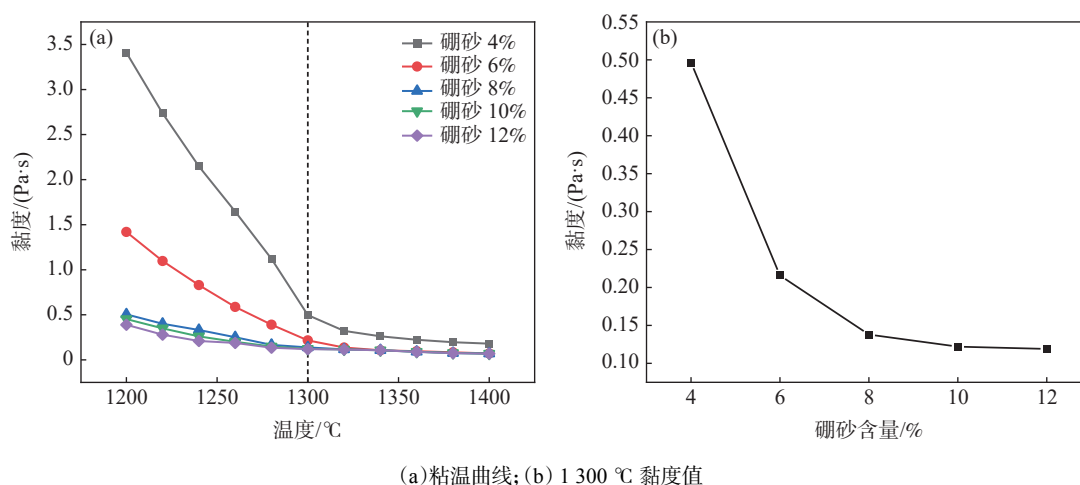


图8 不同硼砂含量试验渣的黏度特征
Fig. 8 Viscosity characteristics of slags with different borax content

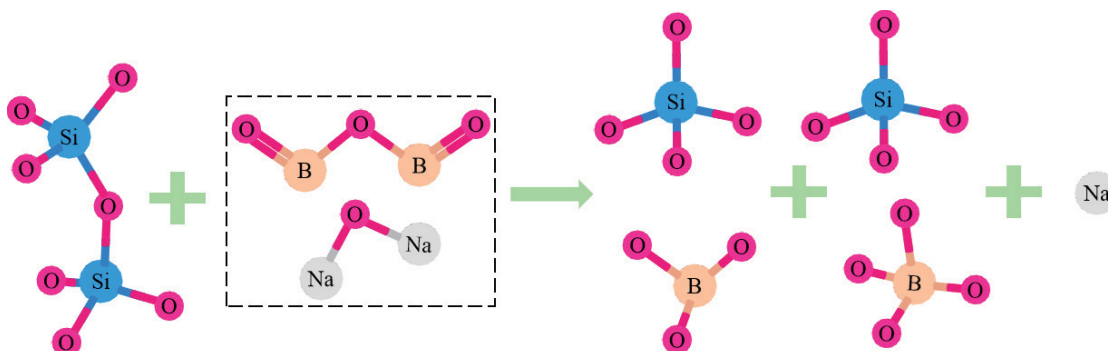


图9 硼砂对硅氧网络结构的分化机制
Fig. 9 The differentiation mechanism of silicon-oxygen network structure by borax

3 结论

1) 随着硼砂含量从4%增加至12%, 含钛矿渣基无氟保护渣中Ca-O结构稳定性变差, B-O结构形成 $[\text{BO}_3]$ 、 $[\text{BO}_4]$ 两种不同配位结构单元, 这对Si-O形成的网络结构具有破坏作用, 解聚了熔渣中部分高聚合度的 $[\text{SiO}_4]$ 结构, 进而增加了熔渣结构的整体无序性。

2) 含钛矿渣基无氟保护渣的键角分布规律显示, 随着硼砂含量的增加, $\angle \text{O-Si-O}$ 键角值逐渐接近标准四面体键角值 109.45° , $\angle \text{Si-O-Si}$ 键角值则逐渐远离标准石英结构键角值 144° , 说明硼砂可促进 $[\text{SiO}_4]$ 内部结构的有序性, 抑制 $[\text{SiO}_4]$ 之间连接的有序性。

3) 当硼砂含量从4%增加至8%时, 熔渣中硅

氧四面体 Q^0 逐渐解聚转化为 Q^1 和 Q^2 , B-O 与 Si-O 结构单元之间存在竞争关系,形成复杂的熔渣网络结构;当硼砂含量从 8% 增加至 12% 时, B-O 结构单元占比开始缓慢减小,而 Si-O 结构单元占比则趋于平稳。

4) 建议含钛矿渣基无氟保护渣的硼砂含量控制在 8% 为宜,此时熔渣中以硅氧四面体 Q^0 、 Q^1 和 Q^2 结构单元为主,并开始大量形成低聚合度的 B-O 结构单元,且宏观黏度性能降至较低水平,并趋于稳定。

参考文献

- [1] 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.
- [2] MILLS K C, FOX A B. The role of mould fluxes in continuous casting-so simple yet so complex[J]. *ISIJ International*, 2003, 43(10): 1479-1486.
- [3] HE Y M, HE S P. Analysis of the lubrication and heat transfer control function of mold powder[J]. *Continuous Casting*, 2021(2): 2-6.
(何宇明, 何生平. 结晶器保护渣的润滑与传热控制功能剖析[J]. *连铸*, 2021(2): 2-6.)
- [4] ZHAO J X, ZHAO Z Y, SHANG N, *et al.* Effect and influence analysis of fluoride in mold powder for continuous casting[J]. *Iron and Steel*, 2018, 53(10): 8-15.
(赵俊学, 赵忠宇, 尚南, 等. 连铸保护渣中氟化物作用及影响分析[J]. *钢铁*, 2018, 53(10): 8-15.)
- [5] HAN X L, ZHAO K, LIU L, *et al.* Research progress of metallurgical properties of fluorine-free continuous casting mold fluxes[J]. *Materials Reports*, 2022, 36(11): 187-193.
(韩秀丽, 赵凯, 刘磊, 等. 无氟连铸保护渣冶金性能的研究进展[J]. *材料导报*, 2022, 36(11): 187-193.)
- [6] WANG X J, WU B B, ZHU L G, *et al.* Research status and prospect of fluoride-free mold fluxes[J]. *Foundry Technology*, 2016, 37(9): 1914-1918.
(王杏娟, 武宾宾, 朱立光, 等. 无氟连铸保护渣的研究现状及展望[J]. *铸造技术*, 2016, 37(9): 1914-1918.)
- [7] WANG X J, QU S, LIU R, *et al.* Research status and prospect of continuous casting mold flux for high titanium steel[J]. *Materials Review*, 2021, 35(S1): 467-472.
(王杏娟, 曲硕, 刘然, 等. 高钛钢专用连铸保护渣研究现状及展望[J]. *材料导报*, 2021, 35(S1): 467-472.)
- [8] LIU G P. Research status and application of titanium-containing fluorine-free mold flux for continuous casting[J]. *World Nonferrous Metals*, 2022(11): 163-165.
(刘国鹏. 含钛无氟连铸用保护渣研究现状及应用[J]. *世界有色金属*, 2022(11): 163-165.)
- [9] HAN X L, LIU Y Y, LIU L, *et al.* Review on research progress of properties and application of titanium-containing continuous casting[J]. *Iron and Steel*, 2022, 57(10): 10-18.
(韩秀丽, 刘盈盈, 刘磊, 等. 含钛型连铸保护渣性能及应用研究进展[J]. *钢铁*, 2022, 57(10): 10-18.)
- [10] SUN L F, LIU C J, JIANG M F. Viscosity characteristics of continuous casting mold flux containing titanium dioxide[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2008(3): 395-399.
(孙丽枫, 刘承军, 姜茂发. 含二氧化钛连铸保护渣的黏性特征[J]. *硅酸盐学报*, 2008(3): 395-399.)
- [11] WANG W L, CAI D, ZHANG L, *et al.* Effect of TiO_2 and TiN on the viscosity, fluidity, and crystallization of fluorine-free mold fluxes for casting Ti-bearing steels[J]. *Steel Research International*, 2021, 92(2): 2000314.
- [12] WANG Z, SHU Q, CHOU K. Viscosity of fluoride-free mold fluxes containing B_2O_3 and TiO_2 [J]. *Steel Research International*, 2013, 84(8): 766-776.
- [13] XIN Q, WEN G, PING T. Viscosity and viscosity estimate model of fluoride-free and titanium-bearing mold fluxes[J]. *Journal of Iron and Steel Research International*, 2010, 17(6): 6-10.
- [14] SHU Q, WANG Z, KLUG J L, *et al.* Effects of B_2O_3 and TiO_2 on crystallization behavior of slags in Al_2O_3 -CaO-MgO- Na_2O - SiO_2 system[J]. *Steel Research International*, 2013, 84(11): 1138-1145.
- [15] WANG Z, SHU Q, CHOU K. Study on structure characteristics of B_2O_3 and TiO_2 -bearing F-free mold flux by Roman spectroscopy[J]. *High Temperature Materials and Processes*, 2013, 32(3): 265-273.
- [16] WANG X J, TIAN K, FAN Y P, *et al.* Effect of TiO_2 on the properties of continuous casting ternary fluorine-free CaO- SiO_2 - TiO_2 slag system[J]. *Materials Review*, 2018, 32(12): 2100-2104.
(王杏娟, 田阔, 樊亚鹏, 等. TiO_2 对连铸三元无氟 CaO- SiO_2 - TiO_2 渣系特性的影响[J]. *材料导报*, 2018, 32(12): 2100-2104.)
- [17] BOTHMA J A, PISTORIUS P C. Heat transfer through mould flux with titanium oxide additions[J]. *Ironmaking and Steelmaking*, 2007, 34(6): 513-520.
- [18] WEN G H, TANG P, LI S C, *et al.* Study of fluoride-free mold powder for slab continuous casting[J]. *Iron and Steel*, 2005,

- 40(7): 29-32.
(文光华, 唐萍, 李书成, 等. 无氟板坯连铸结晶器保护渣的研究[J]. 钢铁, 2005, 40(7): 29-32.)
- [19] MIAO S T, WEN G H, TANG P, *et al.* Study on crystallographic ore phase of mold slag for fluorine-free continuous casting[J]. Journal of Iron and Steel Research, 2006, 18(10): 20-22.
(苗胜田, 文光华, 唐萍, 等. 无氟连铸结晶器保护渣的结晶性能[J]. 钢铁研究学报, 2006, 18(10): 20-22.)
- [20] ZHANG Z T, WEN G H, ZHANG Y Y. Crystallization behavior of F-free mold fluxes[J]. International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials, 2011, 18(2): 150-158.
- [21] HAN W D, QIU S T, ZHANG X Z, *et al.* Heat transfer and mineral structure of fluorine-free mold slag film on molds[J]. Journal of Iron and Steel Research, 2007(3): 14-16.
(韩文殿, 仇圣桃, 张兴中, 等. 结晶器无氟保护渣渣膜的传热性和矿物结构[J]. 钢铁研究学报, 2007(3): 14-16.)
- [22] HAN W D, QIU S T, GAN Y, *et al.* Heat transfer research and production practice of TiO₂-containing fluorine-free mold powder[J]. Journal of Iron and Steel Research, 2006(1): 9-10.
(韩文殿, 仇圣桃, 干勇, 等. 含 TiO₂ 无氟保护渣的传热研究及生产实践[J]. 钢铁研究学报, 2006(1): 9-10.)
- [23] FAN X Y, ZHANG J L, JIAO K X, *et al.* Influence of B₂O₃ on viscosity and structure of low MgO slag containing titanium[J]. Metallurgical Research & Technology, 2018, 115(3): 313-319.
- [24] ZHOU H M, CHENG M H, LI J. Effect of Na₂O on the glass-ceramics structure and properties of MgO-Al₂O₃-B₂O₃-SiO₂ system[J]. China Ceramics, 2019, 55(2): 44-49.
(周宏明, 程名辉, 李荐. Na₂O 对 MgO-Al₂O₃-B₂O₃-SiO₂ 体系微晶玻璃结构和性能的影响[J]. 中国陶瓷, 2019, 55(2): 44-49.)
- [25] SU D Y, YOU J L, WANG J, *et al.* Raman spectra of B₂O₃-Na₂O-CaO-SiO₂ glasses structure[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2023, 43(S1): 249-250.
(苏东艳, 尤静林, 王建, 等. B₂O₃-Na₂O-CaO-SiO₂ 玻璃结构的拉曼光谱研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2023, 43(S1): 249-250.)

编辑 唐肖

(上接第 117 页)

- [11] ZHANG Y H, LONG H M, CHUN T J, *et al.* Recovery of iron from vanadium-bearing titanomagnetite by deep direct reduction and melting process[J]. Journal of Iron and Steel Research, 2016, 28(9): 17-23.
(张艳华, 龙红明, 春铁军, 等. 钒钛磁铁矿深度直接还原熔分提铁[J]. 钢铁研究学报, 2016, 28(9): 17-23.)
- [12] GAO J J, HONG L K, ZHANG J, *et al.* Experiment study of vanadium titano-magnetite by full oxygen bath smelting process[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2018, 39(2): 8-13.
(高建军, 洪陆阔, 张俊, 等. 钒钛磁铁矿全氧熔池熔炼试验研究[J]. 钢铁钒钛, 2018, 39(2): 8-13.)
- [13] HAN Z W. Experimental study on new process of gas-based direct reduction-electric furnace smelting separation for vanadium-titanium magnetite[D]. Shenyang: Northeastern University, 2011.
(韩子文. 钒钛磁铁矿气基竖炉直接还原-电炉熔分新工艺的实验研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2011.)
- [14] QIN T X, HU X, ZHANG K Z, *et al.* Technical and economic analysis of the new process of smelting vanadium-titanium magnetite[C]. Panzhihua: 2010 Symposium on non blast furnace ironmaking and comprehensive utilization of vanadium-titanium magnetite.
(秦廷许, 胡晓, 张珂泽, 等. 钒钛磁铁矿冶炼新流程技术经济分析[C]. 攀枝花: 2010 年非高炉炼铁学术年会暨钒钛磁铁矿综合利用技术研讨会.)
- [15] LIU S L. Study on technology and theory of direct reduction by RHF and smelting separation by arc furnace from vanadium and titanium iron concentrate[D]. Chongqing: Chongqing University.
(刘松利. 钒钛铁精矿转底炉直接还原-电炉熔分工艺与理论研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2010.)
- [16] LIAO J L, LI J, WANG X D, *et al.* Influence of TiO₂ and basicity on viscosity of Ti bearing slag[J]. Ironmaking Steelmaking, 2012, 39(2): 133-139.
- [17] WANG S, GUO Y F, JIANG T, *et al.* Reduction behaviors of iron, vanadium and titanium oxides in smelting of vanadium titanomagnetite metallized pellets[J]. JOM, 2017, 69(9): 1646-1653.
- [18] DU H G. Principle of blast furnaces melting vanadium- titanium magnetite[M]. Beijing: Science Press, 1996: 62.
(杜鹤桂. 高炉冶炼钒钛磁铁矿原理[M]. 北京: 科学出版社, 1996: 62.)

编辑 唐肖

团电炉熔分时,当有还原剂碳存在时, TiO_2 在高温下还原后生成 TiC 是不可避免的,炉渣中的钒氧化物无法抑制 TiC 的生成, TiC 会导致炉渣粘度增大,影响电炉的排渣和排铁。

4 结论

1) 钒钛磁铁矿金属化球团电炉熔分过程中,为了促进钒还原进入铁水,需要配加足够量的碳和提高熔分温度促进钒还原,在熔分温度 $1500\text{ }^\circ\text{C}$ 以上,反应平衡时铁水中 V 的平衡活度较大,钒可以大量

还原进入铁水。

2) 钒钛磁铁矿金属化球团电炉熔分时,炉渣中 TiO_2 含量高,只要有足够量的碳存在, TiO_2 会还原成 Ti 进入铁水,在熔分温度 $1500\text{ }^\circ\text{C}$ 时,与活度 $\alpha_{(\text{TiO}_2)}=0.4$ 相平衡的 $[\text{Ti}]$ 值达到 4.303,大量 Ti 还原进入铁水,容易析出 TiC 。

3) 熔渣中的 V_2O_5 可以抑制 TiC 的生成,但由于钒钛磁铁矿气基竖炉还原-电炉熔分工艺炉渣中 TiO_2 含量高, TiO_2 活度大,随着熔渣中 V 还原进入铁水,熔渣中 V_2O_5 的活度逐渐降低,难以抑制 TiC 的生成,会导致炉渣变稠,电炉排渣困难。

参考文献

- [1] CHEN R F, LONG T, CHEN Q S, *et al.* New energy-storage metal vanadium resources: demand prediction and supply analysis[J]. Strategic Study of CAE, 2024, 26(3): 74-85.
(陈仁凤, 龙涛, 陈其慎, 等. 新型储能金属钒资源需求预测与供应分析[J]. 中国工程科学, 2024, 26(3): 74-85.)
- [2] AN Z S, CHEN Y, ZHAO W, *et al.* 2023 China titanium industry development report[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2024, 45(3): 1-8.
(安仲生, 陈岩, 赵巍, 等. 2023 年中国钛工业发展报告[J]. 钢铁钒钛, 2024, 45(3): 1-8.)
- [3] HUANG Y, CHU M S, YAN R J. Application of optimization technology for vanadium titanate smelting index in 1750 m^3 blast furnace of Pangang group[J]. China Metallurgy, 2024, 34(2): 96-107.
(黄云, 储满生, 闫瑞军. 攀钢 1750 m^3 高炉冶炼钒钛矿指标优化技术应用[J]. 中国冶金, 2024, 34(2): 96-107.)
- [4] LA X S, ZHANG Z F, CHEN S J, *et al.* Forming reason of hearth sediments in vanadium titanium magnetite BF smelting process[J]. Journal of Iron and Steel Research, 2015, 27(7): 20-25.
(喇校帅, 张振峰, 陈树军, 等. 高炉冶炼钒钛矿过程中炉缸沉积物的形成原因[J]. 钢铁研究学报, 2015, 27(7): 20-25.)
- [5] PANG Z D, LÜ X W, YAN Z M, *et al.* Viscosity and free running temperature of ultra-high TiO_2 bearing blast furnace slag[J]. Iron and Steel, 2020, 55(8): 181-186.
(庞正德, 吕学伟, 严志明, 等. 超高 TiO_2 高炉渣黏度及熔化性温度[J]. 钢铁, 2020, 55(8): 181-186.)
- [6] XIE H E, YU W Z, YOU Z X, *et al.* The effect of titanium carbonitride on the viscosity of high-titanium-type blast furnace slag[J]. Metals, 2019, 9: 395.
- [7] LÜ Q, TANG Q, SUN Y Q, *et al.* Relationship between blast furnace slag properties of vanadium titano-magnetite and reduction of vanadium oxide[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2016, 37(6): 1-4.
(吕庆, 唐琦, 孙艳芹, 等. 钒钛磁铁矿高炉冶炼的炉渣性质与钒氧化物还原关系[J]. 钢铁钒钛, 2016, 37(6): 1-4.)
- [8] BAI C G, LÜ X W, QIU G B, *et al.* Research process on high efficiency metallurgy and clean extraction of vanadium-titanium magnetite ore in Panxi area[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2022, 22(10): 1390-1399.
(白晨光, 吕学伟, 邱贵宝, 等. 攀西钒钛磁铁矿资源高效冶金及清洁提取研究进展[J]. 过程工程学报, 2022, 22(10): 1390-1399.)
- [9] ZHANG S S, HU P, RAO J T, *et al.* Comprehensive utilization status of vanadium-titanium magnetite and feasibility analysis of Hismelt smelting[J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2021, 52(9): 3085-3092.
(张树石, 胡鹏, 饶家庭, 等. 钒钛磁铁矿综合利用技术现状及 Hismelt 冶炼可行性分析[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2021, 52(9): 3085-3092.)
- [10] GAO J J, HONG L K, XU H J, *et al.* Smelting-separation for metallized pellets of vanadium-titanium magnetite and slag phase analysis[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2018(3): 14-18.
(高建军, 洪陆阔, 徐洪军, 等. 钒钛磁铁矿金属化球团还原熔分试验及渣相分析[J]. 有色金属(冶炼部分), 2018(3): 14-18.)

(下转第 150 页)