

CaO-Al₂O₃-B₂O₃-5%SiO₂ 四元相图研究

刘辰生, 束奇峰, 林勇

(北京科技大学冶金与生态工程学院, 北京 100083)

5 **摘要:** B₂O₃ 对降低保护渣熔点具有显著的作用, 四元基础渣系 CaO-Al₂O₃-B₂O₃-SiO₂ 的研究对新型高铝钢保护渣和无氟保护渣具有重意义。本文结合 Factsage 计算结果, 对 CaO-Al₂O₃-B₂O₃ 三元相图等温面、CaO-Al₂O₃-B₂O₃-5%(mass%)SiO₂ 四元等温面进行实际实验, 确定了其在 T=1500℃、CaO/Al₂O₃ 在 0.35-3.5、及 B₂O₃ 的含量低于 18% (mass%)的成分区域内的相平衡。

10 **关键词:** 相图; 等温面; CaO; Al₂O₃; B₂O₃; SiO₂

中图分类号: TF0

Phase Relations in CaO-Al₂O₃-B₂O₃-5 mass pct SiO₂

System at 1500℃

Liu Chensheng, Shu Qifeng, Lin Yong

15 (Ecological Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083)

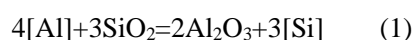
Abstract: B₂O₃ plays a significant role in reducing the melting point of slag. The research of CaO-Al₂O₃-B₂O₃-SiO₂ is of great significance to the advanced high alumina steel mold flux and fluoride-free mold flux. Based on Factsage calculation results, the isothermal section and the phase equilibrium relationship of CaO-Al₂O₃-B₂O₃ and CaO-Al₂O₃-B₂O₃-5%SiO₂ at 1773K(1500℃) with B₂O₃ being less than 18 mass pct and CaO/Al₂O₃ (mass pct) being between 0.35 and 3.5 are determined to be constructed.

20 **Key words:** Phase equilibrium; Isothermal section; CaO; Al₂O₃; B₂O₃; SiO₂

0 引言

随着新材料技术的发展, 钢铁材料依旧是汽车制造不可或缺的组成部分, 同时对新钢种、
25 高性能钢种提出了要求和挑战。高铝 TRIP、TWIP 钢等先进高强度钢, 以其高塑性和耐冲击性等优越性能成为未来汽车的主要应用。Al 作为优化先进高强度钢性能的必要添加剂, 在改善钢坯质量的同时, 也对连铸过程带来不利^[1]。

连铸保护渣是保证连铸坯质量和操作正常的重要条件, 具有绝热保温、隔绝空气、吸收分非金属夹杂物、改善坯壳与结晶器润滑和传热的功能^[2]。传统 CaO-SiO₂-CaF₂ 系保护渣在
30 高铝钢连铸时易发生强烈渣/金反应:



导致保护渣成分和理化性能发生改变导致的浇铸不稳定问题^[3]。于雄等^[4]研究表明, 低硅保护渣(SiO₂<7%), 能避免(1)渣金反应, 即新型 CaO-Al₂O₃ 基非反应型连铸保护渣; 王万林等^[5]研究表明, B₂O₃ 可作为 CaO-Al₂O₃ 基非反应型高铝钢连铸渣的助熔剂, 降低熔化温度, 优化
35 结晶性能。

作者简介: 刘辰生, 男, 硕士, 连珠保护渣

通信联系人: 束奇峰, 男, 教授/博导, 高温熔体物理化学、连铸保护渣、冶金资源综合利用. E-mail: shuqifeng@ustb.edu.cn

另一方面，CaF₂ 作为传统保护渣的主要助熔剂，通常添加大量氟化物(萤石、氟化钠、冰晶石)，以及少量碱金属氧化物(Na₂O，K₂O，Li₂O 等)，MgO，BaO 以调整其物理化学性。同时氟化物在高温状态下易生成 HF、NaF、SiF₄、AlF₃ 等氟化气体，造成严重空气污染、水污染并腐蚀设备^[6]，部分连铸保护渣中 F 含量高达 11%-13%。

40 稀释法、吸收法(湿法)和吸附法(干法)等处理含氟废气的方法一定程度上减少了氟污染，但仍存在污染处理不彻底造成二次污染和净化设备占地等问题^[7]。韩国浦项钢厂^[8]开展无氟保护渣的研究，对 B₂O₃ 取代氟化物取得一系列成果，降低了二冷水的处理成本，减轻设备腐蚀；Soo-Yong Choi 等^[9]以 CaO-SiO₂-Al₂O₃-B₂O₃-Na₂O 渣系为基料研制无氟保护渣，提出可应用于工业生产的无氟渣；朱立光，王宏明等^[10,11]研究表明提高无氟渣中 B₂O₃ 含量可以
45 提高保护渣稳定性，具有降低熔点、降低粘度以及改善其他物化性质的作用。

四元基础渣系 CaO-Al₂O₃-B₂O₃-SiO₂ 的研究对新型高铝钢保护渣和无氟保护渣具有重意义。目前，Schfer 等^[12]研究了 800℃下 CaO-Al₂O₃-B₂O₃ 三元相图；F. FERREY 等^[13]研究了 CaO-Al₂O₃-B₂O₃ 三元相图的高 CaO 相区平衡，并测定了 950℃、1020℃的等温面部分实验数据。但 CaO-Al₂O₃-B₂O₃、CaO-Al₂O₃-B₂O₃-SiO₂ 相图的热力学研究较少。因此，本实验进
50 行了 CaO-Al₂O₃-B₂O₃ 三元相图等温面、CaO-Al₂O₃-B₂O₃-5%SiO₂ 四元相图等温面，在低 B₂O₃ 区相平衡的热力学研究，绘制了在 1500℃下 CaO-Al₂O₃-B₂O₃ 三元系及 CaO-Al₂O₃-B₂O₃-5%SiO₂ 四元系的等温截面图，测定了 CaO/Al₂O₃ 在 0.35-3.5、及 B₂O₃ 的含量低于 15%(mass%) 的成分区域内的相区平衡。

1 实验材料及设备

55 表 1 为本实验选用的药品试剂，其中高纯 Al₂O₃ 与高纯 SiO₂ 在 550℃马弗炉中烘烧处理，CaCO₃(>99%) 在 1100℃马弗炉中高温煅烧 8 小时处理得到 CaO。表 2 为本实验所使用仪器及设备。

表 1 实验使用化学药品

药品名称	化学式	纯度	生产厂家
碳酸钙	CaCO ₃	分析纯试剂(>99%)	国药化学试剂
氧化铝	Al ₂ O ₃	高纯试剂(>99.99%)、分析纯试剂	国药化学试剂
二氧化硅	SiO ₂	高纯试剂(>99.99%)、分析纯试剂	国药化学试剂
硼酸	H ₃ BO ₃	分析纯试剂(>99.5%)	麦克林

60 表 2 实验使用主要仪器及检测设备

设备名称	型号	生产厂家
高温节能立式管式炉	BLMT-1700℃	博莱曼特试验电炉有限公司
X 射线衍射仪	STOE/2, 3KW	中国 STOFDARMSTADT
扫描式电子显微镜	Quanta250	荷兰 FEI

2 实验过程

本实验采用淬冷法测定 1500℃ 下 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ 三元系和 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-5\%SiO}_2$ 四元系的部分等温截面图。

实验原料在玛瑙研钵中干混 15min 充分混匀, 经过 10MPa 压力由液压压力机压制成 $\phi 10\text{mm}$ 样品块。结合相关实验研究^[3], 采用铂金金属片包裹实验样品, 以减少 B_2O_3 的挥发。实验样品在高温节能立式管式炉加热至 1500℃, 持续保温 8h, 确保样品完全熔化达到相平衡。保温结束后, 对样品快速水淬, 得到渣样并及时对样品烘干处理。水淬渣样的表征, 一部分由 X 射线衍射仪进行定性分析, 一部分经过环氧树脂进行镶嵌后, 由扫描式电子显微镜的背散射成像进行微观形貌观察及物相成分的分析。

3 实验结果与分析

3.1 1500℃ 下 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ 三元系部分等温截面的实验测定

结合 Factsage 计算数据及相关文献, 选取合适实验点进行实验测定。为确保数据准确性, 本实验由 $\text{B}_2\text{O}_3=3\%, 6\%, 9\%, 12\%, 15\%, 18\%$, 对低 B_2O_3 部分进行实验。图 1 为 1500℃ 下 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ 三元相平衡的 Factsage 计算结果。

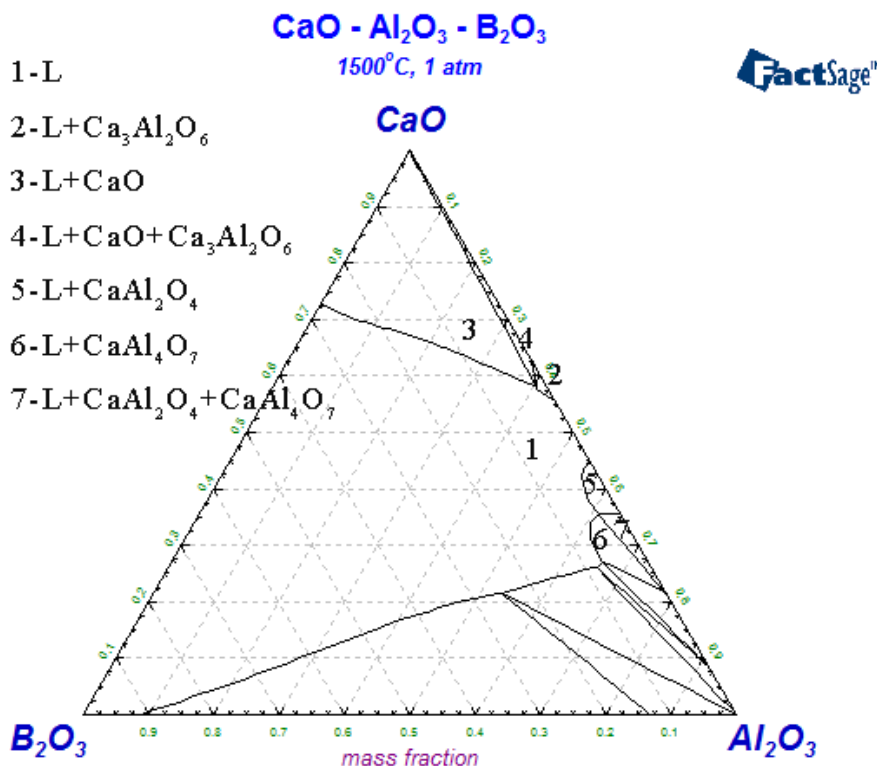


图 1 1500℃ 下 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ 三元相平衡计算图

取水淬渣样进行 XRD、SEM-EDS 检测分析。实验数据结果大致拟合了 CaAl_2O_4 液相线, $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ 液相线, 以及部分固相线(如图 2)。各相区分别为液相 L、 $\text{L}+\text{CaO}$ 、 $\text{L}+\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6(\text{C}_3\text{A})$ 、 $\text{L}+\text{CaO}+\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6(\text{C}_3\text{A})$ 、 $\text{L}+\text{CaAl}_2\text{O}_4(\text{CA})$ 、 $\text{L}+\text{CaAl}_4\text{O}_7(\text{CA}_2)$ 、 $\text{L}+\text{CaAl}_2\text{O}_4(\text{CA})+\text{CaAl}_4\text{O}_7(\text{CA}_2)$ 。

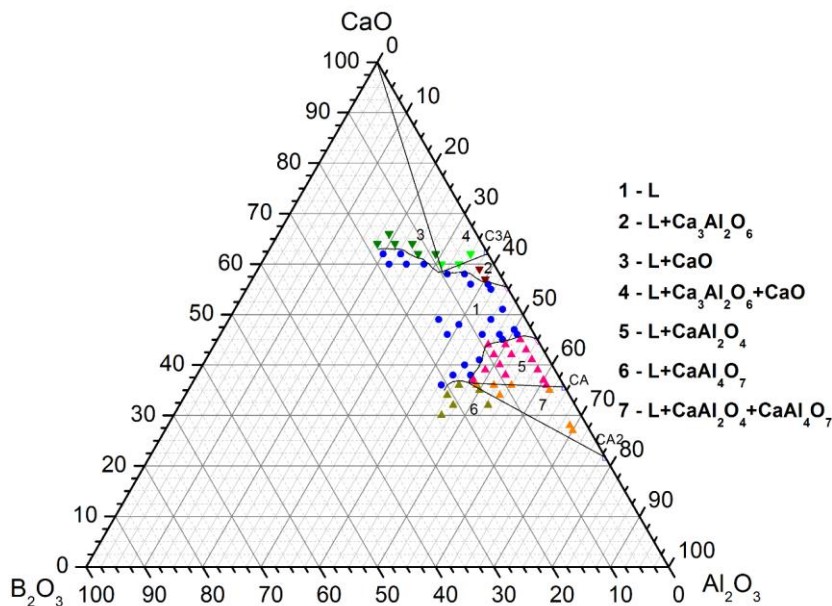


图2 1500℃下 CaO-Al₂O₃-B₂O₃ 三元等温截面实验图

图3为液相单相区实验点,从图3(a)的XRD表征分析可知,不存在晶体的衍射峰,判定为非晶态。结合SEM-EDS检测的相同均匀物相结果,进一步确定该样品为玻璃态,无晶体析出。

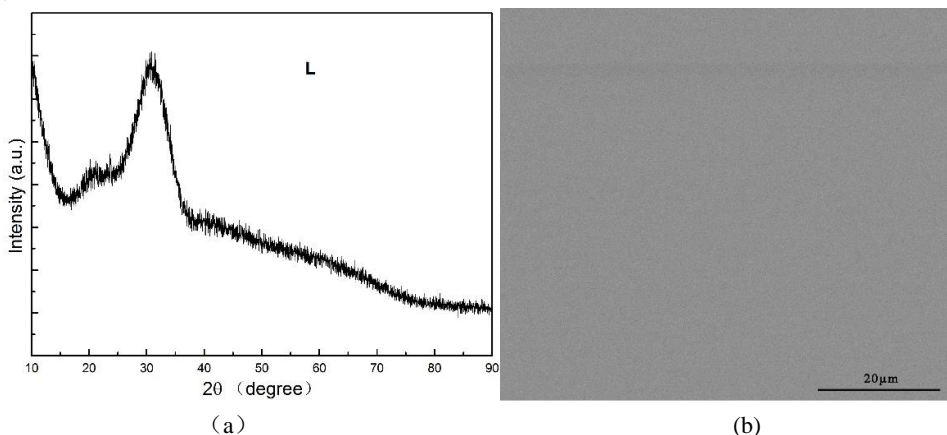


图3 淬冷样品(46%CaO-51%Al₂O₃-3%B₂O₃)的XRD(a)和SEM(b)结果

图4-图7分别为四个双相区, L+CaO、L+C₃A、L+CA 和 L+CA₂ 的XRD与SEM-EDS检测结果。图4(a)中XRD表征显示存在CaO晶体;通过背散射电子成像,成分不同物相显示不同衬度,图4(b)SEM-EDS检测结果中,亮白色物相为CaO晶体,浅灰色物相为液相L。图5(a)中XRD表征显示存在C₃A晶体;图5(b)SEM-EDS检测结果中,灰白色物相为C₃A晶体,浅灰色物相为液相L。图6(a)中XRD表征显示存在CA晶体;图6(b)SEM-EDS检测结果中,灰色物相为CA晶体,灰白色物相为液相L。图7(a)中XRD表征显示存在CA₂晶体;图7(b)SEM-EDS检测结果中,深灰色物相为CA₂晶体,浅灰色物相为液相L。图8-图9分别为两个三相区, L+CaO+C₃A、L+CA+CA₂ 的XRD与SEM-EDS检测结果。图8(a)中XRD表征显示存在CaO、C₃A晶体;图8(b)SEM-EDS检测结果中,亮白色物相为CaO晶体,灰白色物相为C₃A晶体,灰色为液相L。图9(a)中XRD表征显示存在CA、CA₂晶体;图9(b)SEM-EDS检测结果中,亮白色物相为CA晶体,灰色物相为CA₂晶体,液相存在较少未找到。

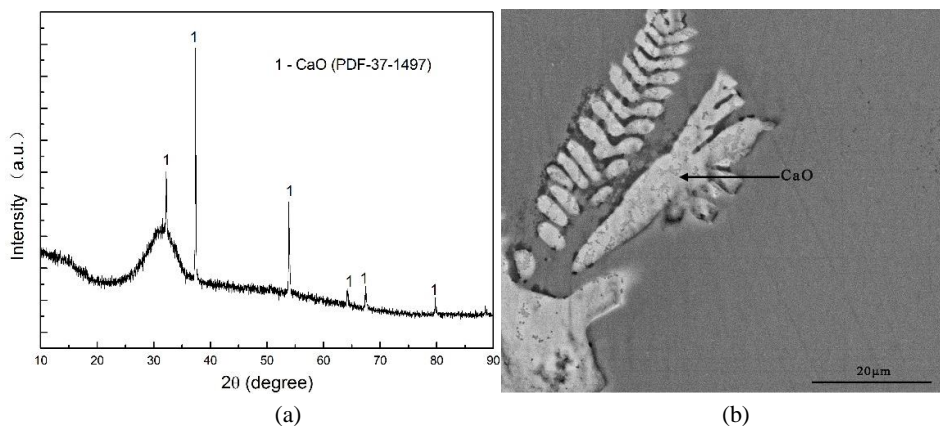


图 4 淬冷样品(62%CaO-26%Al₂O₃-12%B₂O₃)的 XRD(a)和 SEM(b)结果

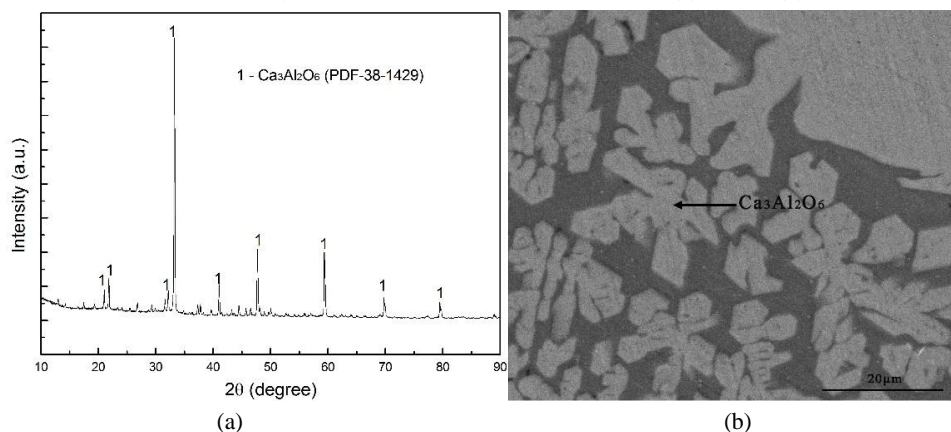


图 5 淬冷样品(59%CaO-38%Al₂O₃-3%B₂O₃)的 XRD(a)和 SEM(b)结果

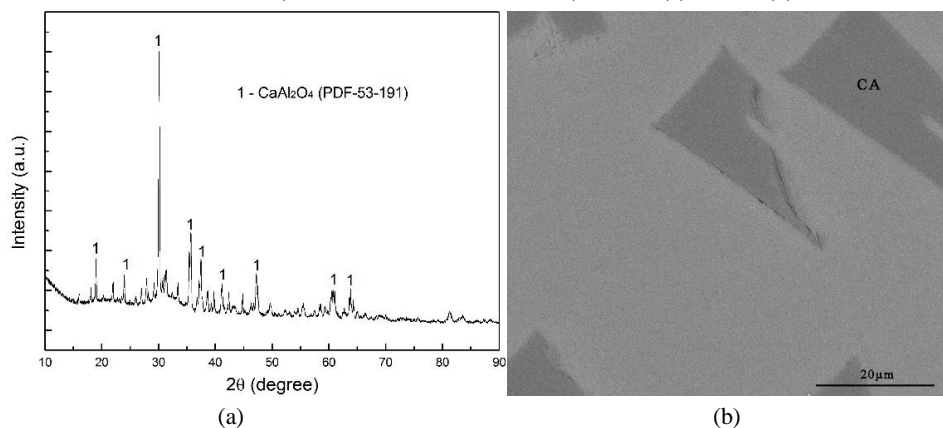


图 6 淬冷样品(43%CaO-54%Al₂O₃-3%B₂O₃)的 XRD(a)和 SEM(b)结果

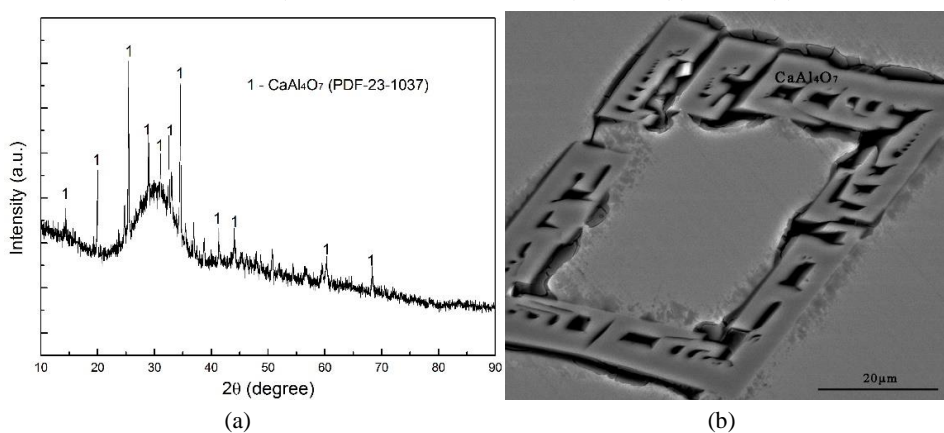


图 7 淬冷样品(36%CaO-46%Al₂O₃-18%B₂O₃)的 XRD(a)和 SEM(b)结果

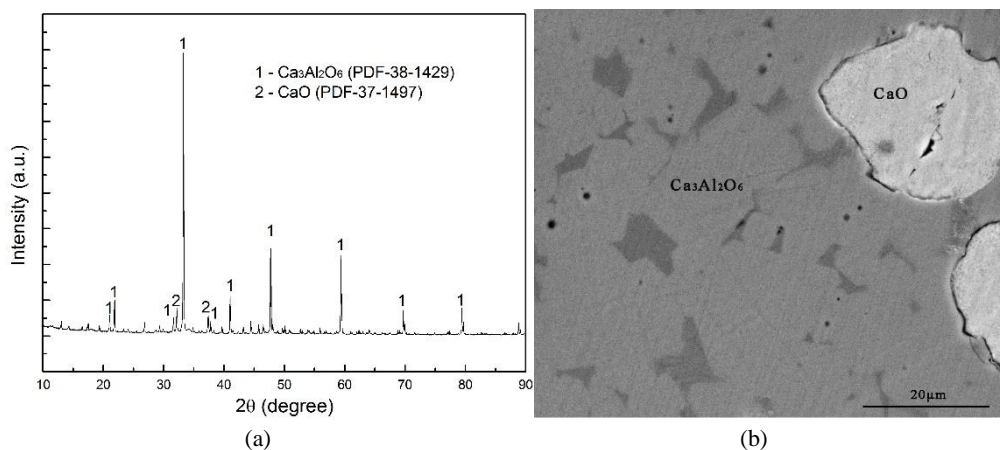


图 8 淬冷样品(62%CaO-35%Al₂O₃-3%B₂O₃)的 XRD(a)和 SEM(b)结果

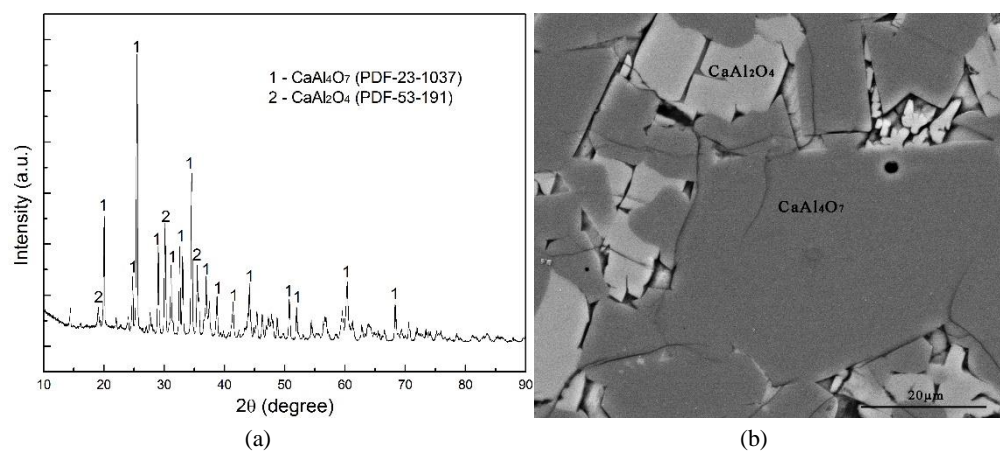


图 9 淬冷样品(28%CaO-69%Al₂O₃-3%B₂O₃)的 XRD(a)和 SEM(b)结果

各相区的 XRD 与 SEM-EDS 结果(图 3-图 9), 确定了各相区析晶分布。通过淬冷法, 结合 XRD 与 SEM-EDS 对淬冷样品的结果分析, 确定了 B₂O₃=3~18%液相区附近及相邻固液共存区部分实验点的具体成分, 进一步确定液相线与相界线。实验结果拟合了液相与 6 个固液共存相区(L+CaO、L+C₃A、L+CaO+C₃A、L+CA、L+CA₂、L+CA+CA₂)。

与 Factsage 计算结果相比, 各固液共存相区范围向高 B₂O₃ 方向扩大趋势。相区存在与分布基本相同, 无新相区增加或减少。随着 B₂O₃ 含量由 3%到 18%增加, 液相区范围明显扩大, 进一步验证了 B₂O₃ 能降低保护渣熔点的物化性质。

Factsage 计算结果, L+C₃A 相区、L+CA 相区、L+CA₂ 相区范围明显较小, 且随 B₂O₃ 含量的增加, 相区缩小。

3.2 1500℃下 CaO-Al₂O₃-B₂O₃-5%SiO₂ 四元系等温截面实验测定

为确保数据准确性, 结合 Factsage 计算数据及相关文献, 本实验由 B₂O₃=3%, 6%, 9%, 12%, 15%低 B₂O₃ 部分进行实验。图 10 为 1500℃下 CaO-Al₂O₃-B₂O₃-5%SiO₂ 四元相平衡的 Factsage 计算结果。

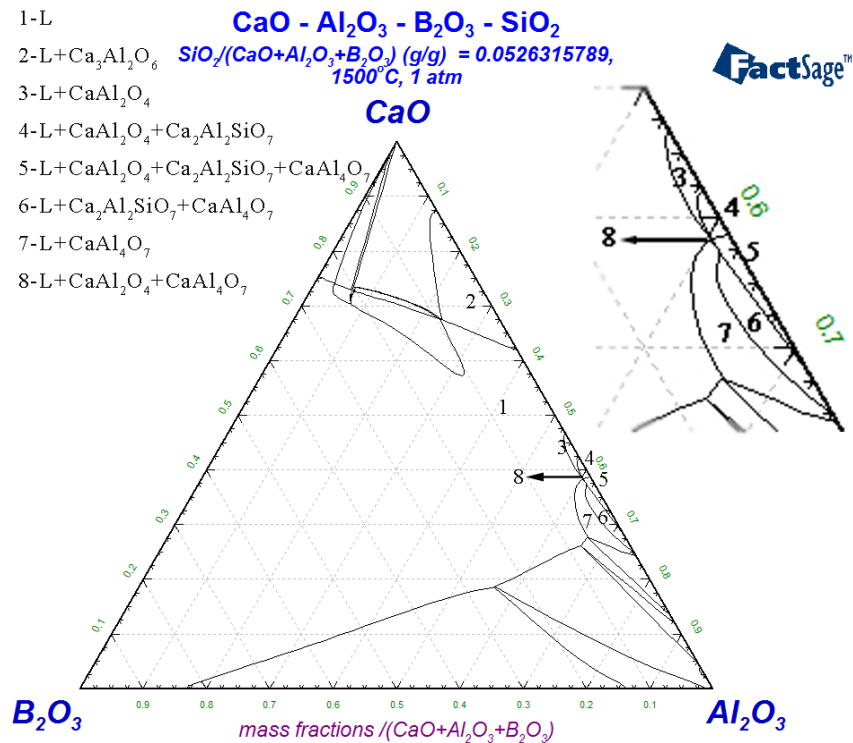


图 10 1500℃下 CaO-Al₂O₃-B₂O₃-5%SiO₂ 四元相平衡计算图

135 取水淬渣样进行 XRD、SEM-EDS 检测分析。实验数据分析结果如下（如图 11），单相区：液相 L；三个双相共存区：L+CaO、L+CaAl₂O₄(CA)、L+CaAl₄O₇(CA₂)；三个三相共存区：L+CaAl₂O₄(CA)+CaAl₄O₇(CA₂)，L+CaAl₂O₄(CA)+Ca₂Al₂SiO₇(C₂AS)，L+CaAl₄O₇(CA₂)+Ca₂Al₂SiO₇(C₂AS)；一个四相共存区：L+CaAl₂O₄(CA)+CaAl₄O₇(CA₂)+Ca₂Al₂SiO₇(C₂AS)。

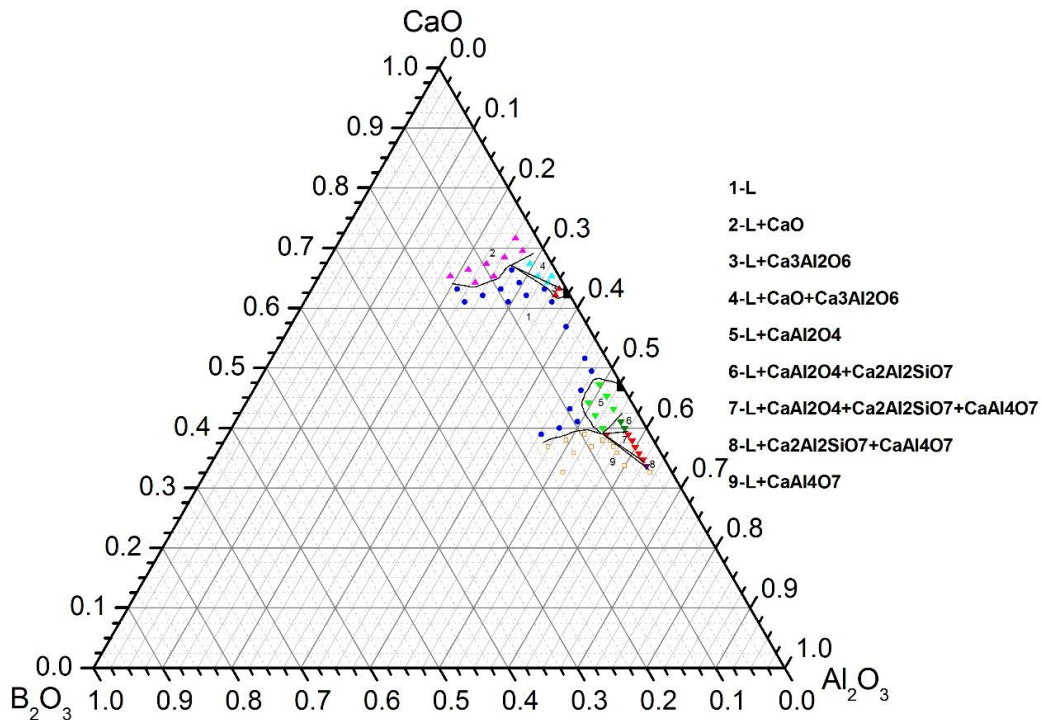


图 11 1500℃下 CaO-Al₂O₃-B₂O₃-5%SiO₂ 四元等温截面实验图

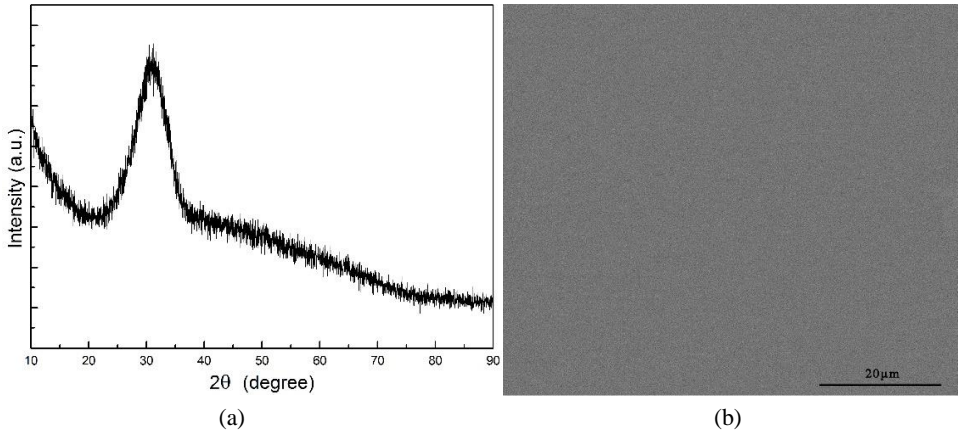


图 12 淬冷样品(49%CaO-43%Al₂O₃-3%B₂O₃-5%SiO₂)的 XRD(a)和 SEM(b)结果

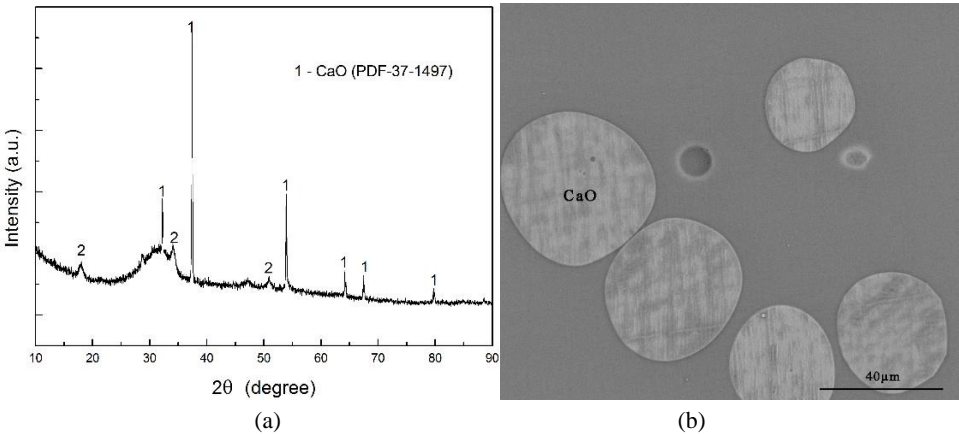


图 13 淬冷样品(62%CaO-24%Al₂O₃-9%B₂O₃-5%SiO₂)的 XRD(a)和 SEM(b)结果

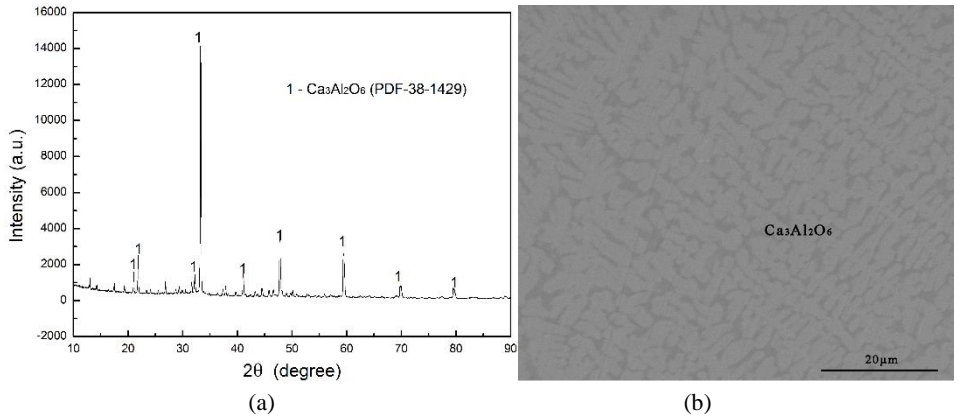


图 14 淬冷样品(60%CaO-34%Al₂O₃-1%B₂O₃-5%SiO₂)的 XRD(a)和 SEM(b)结果

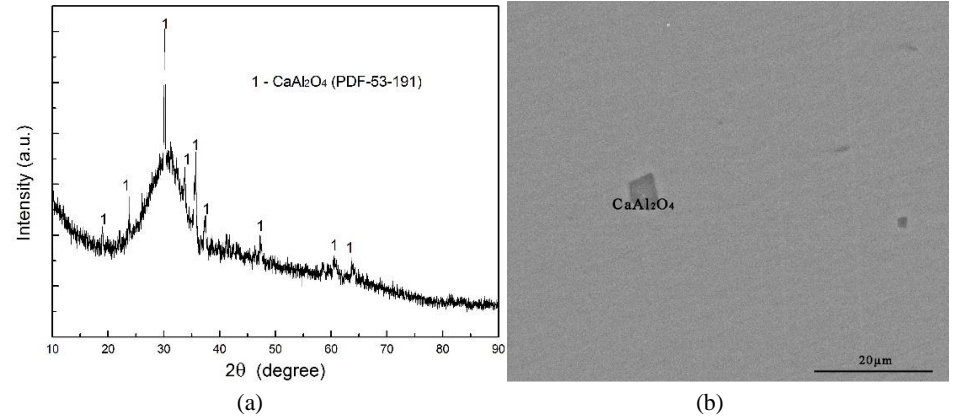
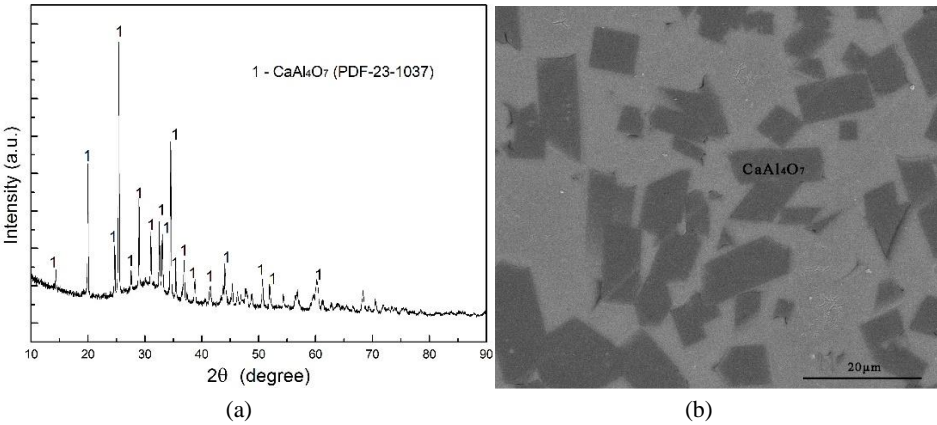
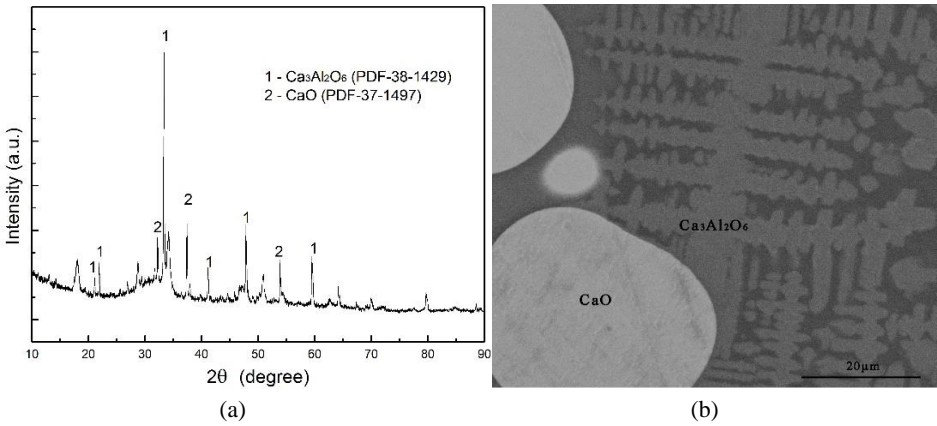


图 15 淬冷样品(43%CaO-49%Al₂O₃-3%B₂O₃-5%SiO₂)的 XRD(a)和 SEM(b)结果



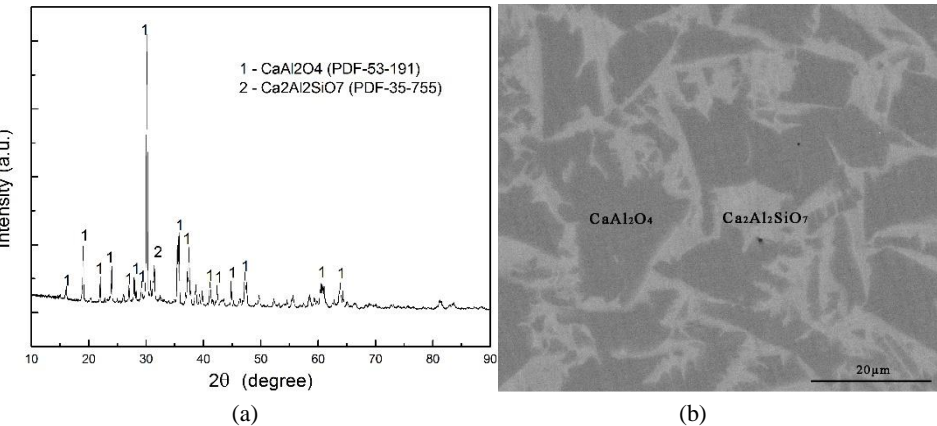
155

图 16 淬冷样品(34%CaO-55%Al₂O₃-6%B₂O₃-5%SiO₂)的 XRD(a)和 SEM(b)结果



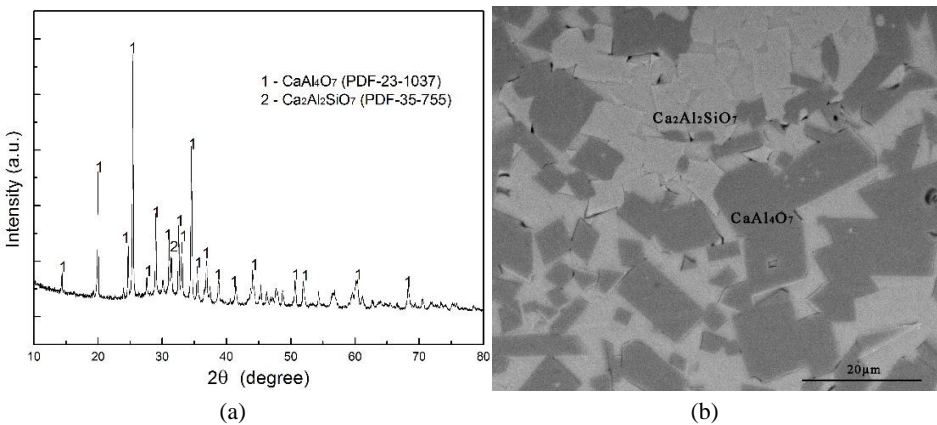
160

图 17 淬冷样品(64%CaO-28%Al₂O₃-3%B₂O₃-5%SiO₂)的 XRD(a)和 SEM(b)结果



165

图 18 淬冷样品(38%CaO-54%Al₂O₃-3%B₂O₃-5%SiO₂)的 XRD(a)和 SEM(b)结果



165

图 19 淬冷样品(32%CaO-60%Al₂O₃-3%B₂O₃-5%SiO₂)的 XRD(a)和 SEM(b)结果

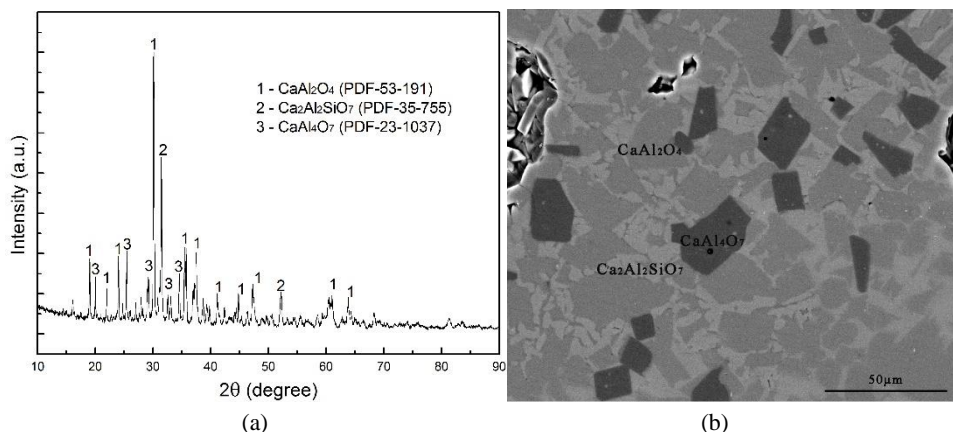


图 20 淬冷样品(37%CaO-55%Al₂O₃-3%B₂O₃-5%SiO₂)的 XRD(a)和 SEM(b)结果

图 12 为液相单相区实验点, 从图 12(a)的 XRD 表征分析可知, 不存在晶体的衍射峰, 判定为非晶态。结合 SEM-EDS 检测的相同均匀物相结果, 进一步确定该样品为玻璃态, 无晶体析出。

图 13-20 分别为四个双相区 L+CaO、L+C₃A、L+CA 和 L+CA₂ 的 XRD 与 SEM-EDS 检测结果。图 13(a)中 XRD 表征显示存在 CaO 晶体, 及少量 Ca(OH)₂; 图 13(b)SEM-EDS 检测结果中, 球形亮白色物相为 CaO 晶体, 灰色物相为液相 L。图 14(a)中 XRD 表征显示存在 C₃A 晶体; 图 14(b)SEM-EDS 检测结果中, 白色物相为 C₃A 晶体, 灰色物相为液相 L。图 15(a)中 XRD 表征显示存在 CA 晶体; 图 15(b)SEM-EDS 检测结果中, 黑色物相为 CA 晶体, 灰色物相为液相 L。图 16(a)中 XRD 表征显示存在 CA₂ 晶体; 图 16(b)SEM-EDS 检测结果中, 黑色物相为 CA₂ 晶体, 白色物相为液相 L。

图 17-19 分别为三个三相区 L+CaO+C₃A、L+CA+C₂AS 和 L+CA₂+C₂AS 的 XRD 与 SEM-EDS 检测结果。图 17(a)中 XRD 表征显示存在 CaO、C₃A 晶体, 及少量 Ca(OH)₂; 图 17(b)SEM-EDS 检测结果中, 亮白色物相为 CaO 晶体, 灰色树枝状为 C₃A 晶体, 黑色物相为液相 L。图 18(a)中 XRD 表征显示存在 CA、C₂AS 晶体; 图 18(b)SEM-EDS 检测结果中, 白色物相为 C₂AS 晶体, 灰色物相为 CA 晶体, 液相 L 较少。图 19(a)中 XRD 表征显示存在 CA₂、C₂AS 晶体; 图 19(b)SEM-EDS 检测结果中, 方片状白色物相为 C₂AS 晶体, 灰色物相为 CA₂ 晶体, 液相 L 较少。

图 20 为四相区 L+CA+CA₂+C₂AS 的 XRD 与 SEM-EDS 检测结果。图 20(a)中 XRD 表征显示存在 CA、CA₂、C₂AS 晶体; 图 20(b)SEM-EDS 检测结果中, 粗丝状白色物相为 C₂AS 晶体, 灰色物相为 CA 晶体, 黑色物相为 CA₂ 晶体, 液相 L 较少。

结合 XRD 与 SEM-EDS 对淬冷样品的结果分析, 确定了 B₂O₃=3~15%液相区附近及相邻固液共存区部分实验点的具体成分, 进一步确定液相线与相界线。实验结果拟合了液相与 8 个固液共存相区(L+CaO、L+CA、L+CA₂、L+CA+CA₂、L+CA+C₂AS、L+CA₂+C₂AS、L+CA+CA₂+C₂AS)。

随着 B₂O₃ 含量由 3%到 15%增加, 液相区范围明显扩大, 进一步验证了 B₂O₃ 能降低保护渣熔点的物化性质。与 Factsage 计算结果对比, 增加相区 L+C₃A、L+CaO+C₃A, 相区

195 L+CA+CA₂ 未能通过实验确定。其他相区存在与分布与 Factsage 计算结果基本相同。

4 结论

(1) 本实验测定 CaO-Al₂O₃-B₂O₃ 三元系等温截面图与 Factsage 计算结果相比, 总体相区种类及分布基本相同; CaO-Al₂O₃-B₂O₃-5%SiO₂ 四元系等温截面图与 Factsage 计算结果相比, 新增相区 L+C₃A、L+CaO+C₃A, 计算中三相区 L+CA+CA₂ 较小, 实验测定结果未得, 不能准确判定三相区 L+CA+CA₂ 的存在。

(2) CaO-Al₂O₃-B₂O₃-5%SiO₂ 四元系等温截面实验, 在 CaO 出现的双相区 L+CaO、三相区 L+CaO+C₃A 中有 Ca(OH)₂ 出现, 经空冷无水处理的样品也不能消除, 分析为药品 H₃BO₃ 和空气中水蒸气的影响。

(3) 通过 CaO-Al₂O₃-B₂O₃ 三元系和 CaO-Al₂O₃-B₂O₃-5%SiO₂ 四元系的部分等温截面实验, 液相区随 B₂O₃ 含量增加而扩大, 进一步验证 B₂O₃ 降低保护渣熔点的物化性质。

(4) 该实验对高温温度以及实验样品气密性条件要求较大, 为保证实验低误差性, 只对 B₂O₃ 含量由 3% 到 15% 的实验点进行实验。因此, 对于高含量 B₂O₃ 实验数据仍未得到较好的实验方法解决。

致谢

210 本研究及学位论文是在我的导师束奇峰老师悉心指导下完成, 在此致以诚挚的谢意。还要感谢林勇等在实验上的帮助和支持, 以及北京科技大学检测中心工作人员的辛苦工作。

[参考文献] (References)

- [1] 张磊, 王万林. 先进高强度钢连铸保护渣的发展与展望[J]. 炼钢, 2017(3).
- [2] 贺道中. 连续铸钢. 第 2 版[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2013.
- [3] 黎江玲. 高铝钢连铸保护渣的物理化学研究[D]. 北京: 北京科技大学, 2016.
- [4] 于雄, 王欢. F-对高铝钢连铸保护渣理化性能的影响[N]. 过程工程学报, 2010, 10 (6) .
- [5] Xiao D, Wang W, Lu B. Effects of B₂O₃ and BaO on the Crystallization Behavior of CaO-Al₂O₃-Based Mold Flux for Casting High-Al Steels[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2015, 46(2):873-881.
- [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] 茅洪祥, 胡汉涛, 马国军. 连铸保护渣对环境的氟污染及其对策[J]. 炼钢, 1999, 15(3):41-45.
- [8] Lee S, Kim D H, Ryu J H, et al. Correlation of microstructure and thermal fatigue property of three work rolls[J]. Metallurgical and Materials Transactions A (Physical Metallurgy and, Materials Science), 1997, 28(12):2595-2608.
- [9] Soo-Yong Choi, Dong-Han Lee. Properties of F-free glass system as a mold fluff: viscosity. thermal conductivity and crystallization behavior [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2002, 34 (3):157-160.
- [10] 朱立光, 唐国章. 高速连铸保护渣粘度特性的研究[J]. 钢铁, 2000, 35(11):23-25.
- [11] 李桂荣, 王宏明, 李敬生. 含 B₂O₃ 无氟连铸保护渣物理性能的研究[J]. 特殊钢, 2005, 26(3).
- [12] U.L. Schfer and H.J. Kuzel. Compatibility relations and ternary compounds in the system CaO-Al₂O₃-B₂O₃[J]. Neues Jahrb. Monatsh. 1969, 131-136, in German.
- [13] F.FEREY, V.BRIAUD, A.PISCH. Ternary phase equilibria in the lime rich art of the CaO-Al₂O₃-B₂O₃ system[J]. Journal of Phase Equilibria and Diffusion. 2018.