

TiO₂ 对连铸保护渣非等温结晶过程的影响

冀成庆^{1,2)} 谢兵^{1,2)} 雷云^{1,2)} 刁江^{1,2)} 齐飞³⁾

1) 重庆大学材料科学与工程学院, 重庆 400044 2) 重庆大学重庆市冶金工程重点实验室, 重庆 400044

3) 中冶京诚工程技术有限公司, 北京 100176

摘要 采用热丝法、X射线衍射(XRD)以及矿相方法研究 TiO₂ 对保护渣非等温结晶过程的影响. 结果表明: 枪晶石是含钛保护渣的主要物相. 在综合碱度为 1.3 的基础渣中加入质量分数 2%~8% TiO₂ 后, 随着 TiO₂ 的加入, 渣样开始析出了少量的 Ca₂SiO₄、Ca₂Al(AlSiO₇)、Ca₂SiO₂F₂ 和 CaTiO₃ 晶体. 虽然加入 TiO₂ 促进了析晶种类的增加, 但保护渣的结晶过程的时间延长, 且保护渣的结晶速率和结晶率降低. 因此, 加入 TiO₂ 后, 抑制了保护渣的析晶, 从而保证在控制渣膜热流的前提下, 提高玻璃态的比例以改善润滑.

关键词 保护渣; 结晶; 非等温; 连铸

分类号 TF777.1

Effects of TiO₂ on non isothermal crystallization process of casting mold fluxes

Ji Chengqing^{1,2)}, Xie Bing^{1,2)}, Lei Yun^{1,2)}, Diao Jiang^{1,2)}, Qi Fei³⁾

1) College of Materials Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China

2) Chongqing Key Laboratory of Metallurgical Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China

3) CERI Engineering Technology Co., Ltd., Beijing 100176, China

ABSTRACT The non isothermal crystallization behavior of mold fluxes bearing various TiO₂ was studied by using the single hot thermocouple technique. The mineral components of the mold fluxes were analyzed by X-ray diffraction (XRD) and microscopically observed by mine phase microscope. The results indicate that cuspidine is the main phase of the casting mold fluxes. With a certain amount of TiO₂ (2% to 8%) added into the mold fluxes at high basicity ($\Sigma R=1.3$), the phase precipitation increases. Small amount of Ca₂SiO₄, Ca₂Al(AlSiO₇), Ca₂SiO₂F₂ and CaTiO₃ are crystallized. While the time of crystallization process of the mold fluxes is lengthened, the crystallization ratio and crystallization rate of the mold fluxes is decreased. Thus, crystallization of the mold fluxes is inhibited, leading to improvement in the glass property and the lubrication between casting strands and molds in view of the heat flow control of slag films.

KEY WORDS mold fluxes; crystallization; non isothermal; casting

自 20 世纪 90 年代以来, 冶金工作者在实践中逐步认识到保护渣结晶性能的重要性, 发现采用结晶性能良好的保护渣时, 结晶器壁与铸坯间的热流量减小, 能防止铸坯 (特别是中碳钢) 表面纵裂的发生; 但同时会增大固体渣膜与结晶器接触的摩擦力, 使液体渣膜的剪切应力增大, 渣膜的润滑条件恶化, 不利于拉坯速度的提高^[1]. 因此, 如何协调铸坯传热与润滑之间的矛盾, 是近年来保护渣研究的重要环节, 也是连铸保护渣理论中亟待完善的重要课题.

在保持保护渣黏度特性不变的基础上, 添加 TiO₂ 能较好地控制和降低渣膜的热量传递^[2]. 另外, TiO₂ 具有明显降低渣膜红外透过率的作用^[3-5], 从而降低了渣膜红外辐射传热能力. 通过研究 TiO₂ 对连铸保护渣结晶特性的影响规律, 有可能在不提高渣膜结晶率和结晶温度的条件下, 降低渣膜红外辐射传热能力, 达到既保证润滑又控制渣膜传热能力的目的.

铸坯和结晶器壁之间液态渣膜的结晶性能对保

收稿日期: 2009-07-20

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (No. 50474024); 教育部博士点基金资助项目 (No. 200806110006)

作者简介: 冀成庆 (1985-), 男, 硕士研究生; 谢兵 (1957-), 教授, 博士生导师, E-mail: bingxie@cqu.edu.cn

护渣的润滑作用和传热性能起着关键作用。液态渣膜沿铸坯到结晶器壁方向, 温度是不断变化的。假设将液态渣膜以平行于铸坯和结晶器壁表面分成 n 层, 由于沿着铸坯到结晶器壁表面方向各层之间的温度场不同, 可假设层与层之间有一个恒定的冷却速率, 层与层之间的距离和温度不同, 假定的冷却速率也不同。因此, 研究保护渣的非等温结晶过程对研究保护渣的结晶能力有着重要意义。本工作利用热丝法研究 TiO_2 对保护渣非等温结晶过程的影响, 并结合 X 射线衍射 (XRD) 和矿相方法对实验结果进行了分析和验证。

1 实验内容与方法

1.1 实验准备

本实验渣样如表 1 所示, 基于工业用中碳钢保护渣的化学成分, 选择 $CaO-SiO_2-Al_2O_3-Na_2O-CaF_2$ 系配制基础渣。本实验取 $[CaO + 56/78CaF_2)/SiO_2]$ 的比值为综合碱度, 在综合碱度为 1.3 的基渣中加入不同含量的 TiO_2 , 配制成含不同 TiO_2 含量的实验用渣样。

表 1 保护渣的化学成分

Table 1 Chemical composition of mold fluxes

渣样	综合碱度	质量分数 / %					
		CaO	SiO_2	Al_2O_3	Na_2O	CaF_2	TiO_2
J1	1.3	35.4	35.2	6.0	9.0	14.4	0
T1	1.3	34.3	34.3	6.0	9.0	14.4	2.0
T2	1.3	33.2	33.5	6.0	9.0	14.4	4.0
T3	1.3	32.1	32.6	6.0	9.0	14.4	6.0
T4	1.3	30.9	31.7	6.0	9.0	14.4	8.0

TiO_2 是钛氧化物中最稳定的氧化物。由于 $Ti-O$ 离子键占 58%, TiO_2 进入冶金熔渣中一般以 Ti^{4+} 和 $Ti-O$ 两种形式存在。在熔渣中, TiO_2 更趋向于形成八面体和单元离子, TiO_2 能断开硅酸盐网络中的 $Si-O$ 键, 又能形成新键参与到小网络中, 因此保护渣中 TiO_2 具有双重性质。 TiO_2 在质量分数较低 ($\leq 10\%$) 时, 充当网络外体, 破坏由 $Si-O$ 构成的网络结构, 导致保护渣熔渣黏度下降, 但因 $Ti-O$ 离子键分数不高, 破坏复合网络体的能力不强, 保护渣熔渣黏度下降幅度不大; 而当质量分数大于 10% 以后, 表现为网络构成体的作用, TiO_2 参与了复合阴离子的构建, 造成黏度有所上升^[6]。因此, 本实验中加入保护渣中的 TiO_2 质量分数为 0~8%。

制取实验渣样的步骤如下: 按实验设计的保护渣化学成分表称量试剂, 混匀; 在 $MoSi_3$ 炉中于

1300℃ 下预熔; 在铁罐中空冷; 将制得的渣样捣碎、磨细至 200 目以下。

1.2 实验内容

本实验采用重庆大学 DTC2001 型热丝法熔化结晶性能测定仪 (测试温度范围 550~1500℃; 测试误差 $\pm 2\%$; 恒温精度 $\pm 1^\circ C$) 测量不同冷却速率下, 不同 TiO_2 含量保护渣的结晶温度、结晶时间, 从而分析 TiO_2 对连铸保护渣非等温结晶过程的影响。实验测试原理: 将由 Pt-Rh 合金组成的热电偶丝放置在显微镜下, 图像数据由安装在显微镜上面的摄像头传入计算机, 即可由计算机显示器直接观测整个渣膜的结晶过程。要观察保护渣连续冷却的析晶过程, 先用乙醇调和搅拌均匀的渣样均匀地涂抹在热丝 (双铂铑丝热电偶) U 部尖端, 将试样加热到 1450℃ 成液渣膜并保温 2~3 min 消除气泡后, 以恒定的冷却速率降温, 观察并用图像记录连续析晶过程。实验结束后, 采用图像分析软件分析渣样的结晶过程。本实验取相对结晶率为 5% 时为结晶开始时刻, 相对结晶率为 95% 时为结晶终止时刻, 并在此基础上, 配制实验保护渣, 在 1300℃ 温度下熔化, 然后随炉冷却至室温。取样, 进行 X 射线衍射 (XRD) 分析; 将制取渣样磨制为光片, 在蔡司矿相显微镜下观察分析凝固渣样的结晶矿相。实验中取结晶半周期时间的倒数即相对转化率为 50% 时的结晶时间, 来表达结晶速率。

2 实验结果与分析

2.1 TiO_2 含量对保护渣析出物相的影响

2.1.1 XRD 定性分析不同 TiO_2 含量的保护渣成分

图 1 为不同 TiO_2 含量的保护渣的 XRD 衍射分析结果, J1、T1、T2 和 T3 渣析出的主要物相是枪晶石 ($Ca_3Si_2O_7F_2$) 晶体 (熔点为 1390℃), T2、T3 还有少量的 $Ca_2Al(AlSi_2O_7)$, T4 析出了较多的 $Ca_2SiO_2F_2$ 、枪晶石和少量的钙钛矿 ($CaTiO_3$) (熔点为 1970℃)。可见随着 TiO_2 的加入, 析出晶体的种类增加。枪晶石、 $Ca_2SiO_2F_2$ 和钙钛矿这些高熔点物质, 一方面可控制结晶器传热, 另一方面提高了保护渣的熔化温度和黏度, 从而影响了保护渣的润滑。由于氟化物对环境污染严重, 且氟化钙的使用降低了连铸机的使用寿命, 因此无氟连铸结晶器保护渣的研制势在必行。钙钛矿等含钛结晶物在一定程度上可代替含氟保护渣中生成的枪晶石。

在综合碱度为 1.3 的基础渣加入不同含量 TiO_2 后, 它们的衍射峰强均与基础渣 J1 的衍射峰强相差很大。由此可见, 加入 TiO_2 后, 保护渣中枪晶石的

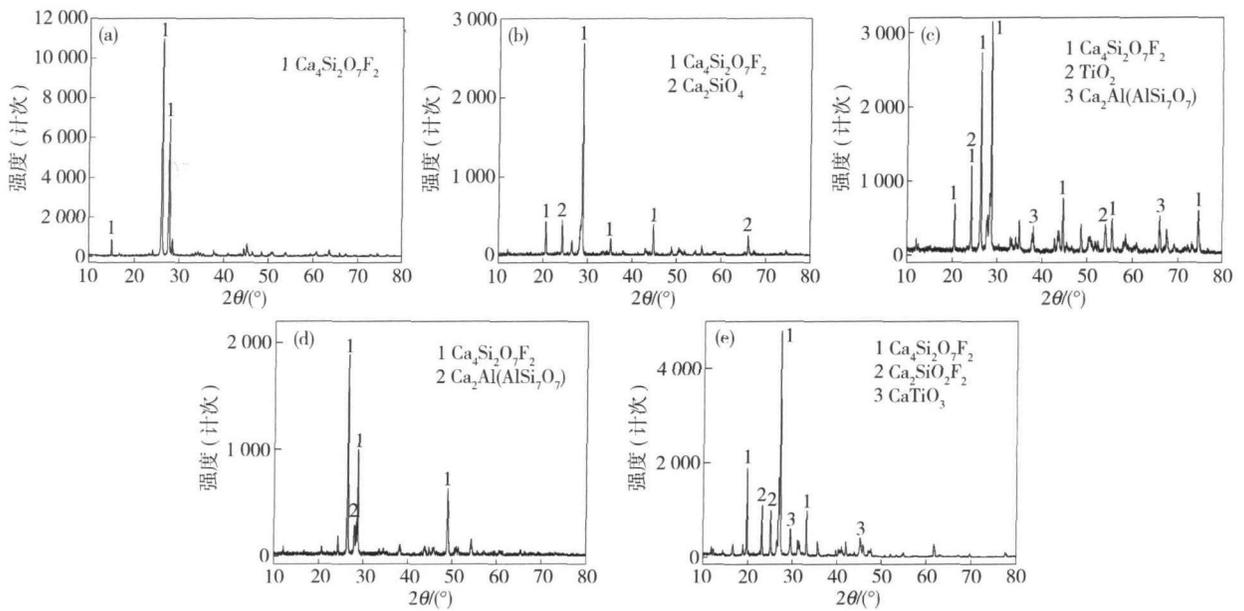


图 1 不同 TiO_2 含量的保护渣的 XRD 图谱. (a) J1; (b) T1; (c) T2; (d) T3; (e) T4

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of samples with different TiO_2 contents. (a) J1; (b) T1; (c) T2; (d) T3; (e) T4

析出量减少. 由于枪晶石是保护渣的主要结晶物相, 因此加入 TiO_2 总体上抑制了保护渣的结晶趋势, 对保护渣的玻璃性能有所改善. T4 虽然促进了钙钛矿的析出, 但由于钙钛矿数量太少, 占析出物相的比例甚少, 对保护渣总的结晶效果影响甚微, 改变不了抑制结晶的趋势.

2.1.2 TiO_2 对保护渣结晶矿物形貌的影响

图 2 为综合碱度为 1.3 的基础渣加入不同含量 TiO_2 的保护渣在偏光显微镜下观察到的显微结构. J1 的冷却渣样呈橙黄色岩石相. 从基渣矿相中可以看到有一种颜色较亮、呈灰白色的矛头状或羽毛状的晶体长条出现, 局部呈粒子状、柱状出现, 析出的晶体发育比较完善, 同时还有些许玻璃相. 另外, 从图中没有发现其他类型的晶体出现. 对 J1 做 XRD 分析, 其峰值与枪晶石的峰值基本吻合, 故可判断该渣矿相主要是枪晶石.

图 2 中 T1 析出大量的呈灰白色矛头状或板状聚片双晶的晶体, 即枪晶石的典型构造^[7], 晶粒比较大, 发育程度良好. 与 J1 相比, 晶粒相对较小; 局部呈现粒状、块状晶体, 这些晶粒十分细小, 说明还有其他晶体析出. T2、T3 渣整个晶体表面呈灰色, 析出的晶体中枪晶石晶相特征仍占主导, 偶见呈十字形特征的钙钛矿雏晶, 即有少许钙钛矿析出, 其中枪晶石形状结晶变得更加细化. T4 渣中析出的钙钛矿数量较 T3 渣多, 而枪晶石晶粒形貌变得更为

纤细. 与 J1 渣相比, T1、T2、T3 和 T4 中枪晶石发育均不成熟, 且结晶率降低. 由此说明, 加入 TiO_2 后, 枪晶石的析晶行为受到抑制.

综上所述, 加入 TiO_2 后, 抑制了保护渣中枪晶石晶体的结晶和长大, 当 TiO_2 质量分数增加到 6% 以上时, 有高熔点化合物 (熔点为 1970°C) 钙钛矿析出. 当保护渣中 TiO_2 质量分数提高到 8% 时, 枪晶石晶体数量相对减少, 晶体变得比较纤细, 且晶体发育程度不够成熟, 其中钙钛矿的数量逐渐增多. 从矿物相貌中能观察到 T3 有少量的钙钛矿析出, 而对 T3 进行 XRD 分析时没有发现钙钛矿, 估计是因为钙钛矿晶体析出的数量极少, 在做 XRD 衍射分析时选取的渣样含钙钛矿晶体为极少甚至没有的缘故. 随着 TiO_2 的加入, 保护渣的结晶率下降, 但 TiO_2 的质量分数 $>2\%$ 后, 结晶率变化不大.

2.2 冷却速率对保护渣结晶温度的影响

图 3 为综合碱度为 1.3 的基础渣加入不同 TiO_2 含量的保护渣分别以 0.2、0.3、0.4、0.5、1 和 $2^\circ\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$ 的冷却速率降温时得到的结晶温度.

由图 3 可知, 当冷却速率小于 $0.4^\circ\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$ 时, 冷却速率对不同 TiO_2 含量保护渣结晶温度的影响无规律. 当冷却速率大于 $0.4^\circ\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$ 时, TiO_2 质量分数为 6% 以下的渣, 结晶温度基本上随着冷却速率的增加而增加, 与晶体结晶理论相悖. T4 渣表现相对正常.

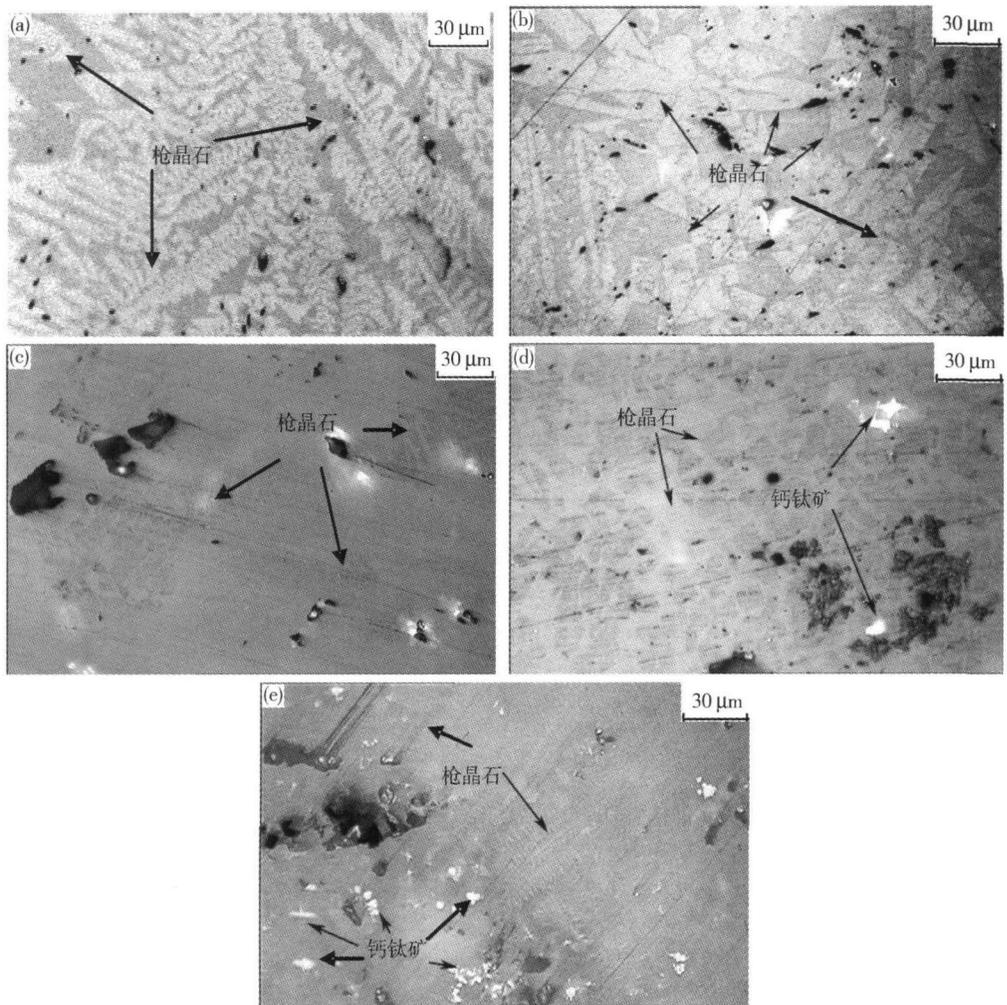


图 2 不同 TiO_2 含量的保护渣的矿相形貌· (a) J1; (b) T1; (c) T2; (d) T3; (e) T4

Fig 2 Mineralogical phases of samples with different TiO_2 contents (a) J1; (b) T1; (c) T2; (d) T3; (e) T4

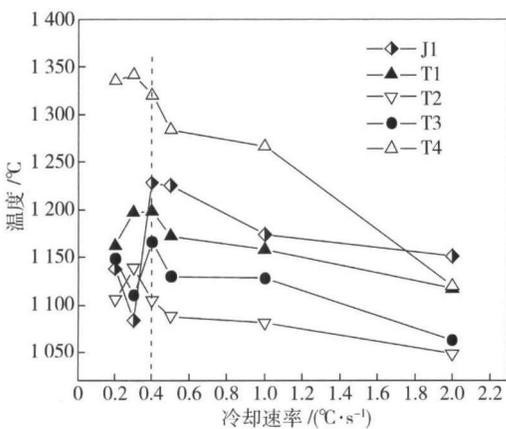


图 3 冷却速率对不同 TiO_2 含量的保护渣结晶温度的影响

Fig 3 Effect of cooling rate on crystallization temperature for mold fluxes with different TiO_2 contents

结合保护渣的矿相和 XRD 分析可知, J1、T1、T2 和 T3 渣基本上主要析出枪晶石一种晶体, 而 T4 渣主要析出钙钛矿和枪晶石 ($Ca_4Si_2O_7F_2$)。F⁻对枪晶石的析出有重要的作用, 而渣中 CaF_2 在高温下易挥

发。当冷却速率很小时, 液态渣膜在高温下暴露持续的时间过长, 渣膜中的 F⁻挥发越厉害, 对形成枪晶石也就越不利, 从而出现在冷却速率很小 (小于 $0.4^{\circ}C \cdot s^{-1}$) 时, 随着冷却速率的减少, 结晶温度逐渐降低的反常现象。而 T4 在高温时易析出高熔点物相钙钛矿 ($CaTiO_3$) 晶体, 渣膜中氟含量对钙钛矿的形成影响不大, 因此, T4 渣冷却速率与结晶温度的变化规律表现正常。

当冷却速率为 $0.4 \sim 2.0^{\circ}C \cdot s^{-1}$ 时, 渣样的结晶温度随着冷却速率的增大而降低。原因是随着冷却速率的增大, 由于冷却过程的热惯性大, 结晶潜热的释放始终小于热量的逸散, 熔渣的温度迅速降低, 导致黏度上升, 分子活动能力减弱, 需要更大的过冷度才能析出晶体, 因此保护渣的结晶温度下降。另外, 在冷却速率较慢时, 液态保护渣熔体有足够的时间进行结构重组而转化为结晶相, 因此冷却速率低时有利于结晶相的形成, 从而结晶温度比冷却速率较大时高。

如图 3 所示,当冷却速率大于 $1^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$ 时含 8% TiO_2 的保护渣的结晶温度降幅迅速增大. 这是因为当冷却速率小于 $1^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$ 时,高温时间持续较长,而任何晶体的析出都有一定的孕育期,当结晶时间大于钙钛矿的孕育时间时,保护渣优先析出钙钛矿,当冷却速率过快时,结晶等待时间还没有到达钙钛矿的孕育时间便迅速通过钙钛矿的结晶区域,而快速地进入低温区即枪晶石的析晶区域,结晶等待时间在降温过程中进一步增加. 当结晶等待时间大于枪晶石晶体析出的孕育时间且温度范围处于枪晶石析出区域时,从而析出低温区域的枪晶石晶体,表现为结晶温度迅速降低.

2.3 TiO_2 对保护渣非等温结晶时间的影响

图 4 为在综合碱度为 1.3 的基础渣加入不同含量 TiO_2 时,保护渣在不同冷却速率下,结晶时间与 TiO_2 含量的关系. 从图 4 可知:当加入的 TiO_2 含量一定时,以冷却速率 $0.4\sim 2.0^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$ 降温时,随着冷却速率的增加,含 TiO_2 一定量的保护渣的结晶时间逐渐缩短,尤其是加入 8% 的 TiO_2 时,结晶过程时间由 1156 s 缩短至 213 s 降低的幅度很大;当冷却速率一定时,随着 TiO_2 含量的增加,保护渣的结晶过程时间总体上呈延长趋势. 因为结晶速率与结晶过程时间成反比,当冷却速率一定时,加入 TiO_2 后,保护渣的结晶速率呈降低趋势,到 TiO_2 质量分数为 6% 时略微升高.

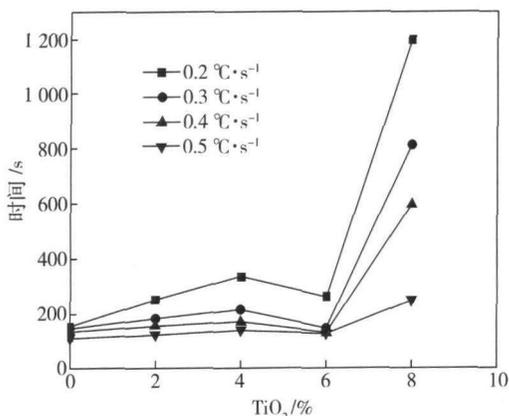


图 4 冷却速率对不同含量 TiO_2 保护渣的结晶过程时间的影响

Fig 4 Effect of cooling rate on the time of crystallization process for mold fluxes with different TiO_2 contents

如图 4 所示,加入的 TiO_2 含量一定时,保护渣的结晶时间随着冷却速率的增大而逐渐缩短. 这是因为晶体有一定的温度区域才能结晶析出,随着冷却速率的增加,熔渣停留在该温度区域的时间越短,越不利于熔渣结构的重组和构成结构重组质点的扩散.

当冷却速率一定时,随着 TiO_2 含量的增加,结晶时间先变长,至加入 TiO_2 质量分数为 6% 时略微缩短,在加入 TiO_2 质量分数为 8% 时又变长. 当加入 TiO_2 时,与基渣相比, TiO_2 抑制了枪晶石的析出,使得结晶时间延长;当 TiO_2 为 6% 时,由于 TiO_2 要夺取硅氧四面体中 $\text{Si}-\text{O}$ 键的 O^{2-} 形成八面体结构,因此略微促进枪晶石的形成^[8];当 TiO_2 为 8% 时,温度为 $1197\sim 1380^{\circ}\text{C}$ 时最有利于钙钛矿的析出^[9],此时在 1380°C 左右就析出了晶体,但是钙钛矿生长很慢,随着温度的进一步降低,此时偏离最佳生长速度温度 1450°C 更远^[8],钙钛矿生长更为缓慢,因此结晶过程一直从高温持续到枪晶石析晶的较低温度范围,结晶时间很长.

综上所述,当温度在 1200°C 以上时,虽然加入 8% TiO_2 时能使保护渣中析出钙钛矿,但对总的结晶趋势影响甚微,总体上表现为降低了保护渣的结晶速率. 结合前人的研究^[10]可以说明,在相同的结晶时间内, TiO_2 降低了保护渣的结晶率,从而抑制了保护渣的析晶.

2.4 TiO_2 对保护渣结晶的影响机理探讨

TiO_2 对连铸保护渣结晶的影响机理比较复杂,结合硅酸盐物理化学理论对保护渣的化学结构进行分析^[10]. 枪晶石晶体的化学式为 $\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_7\text{F}_2$, 其中包含硅氧组群状网络结构 $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$. 该结构是由两个硅氧四面体通过一个公共的氧(桥氧)连接,形成硅氧络合阴离子,硅氧络合阴离子之间再通过其他离子联系起来. 由于硅氧四面体之间公用的 O^{2-} 电价已经饱和,一般不再与别的金属氧离子再配位,因此公共氧也称非活性氧(指从两个硅氧四面体中的 Si^{4+} 上取得的二价 O^{2-}),而只用去一价的 O^{2-} 称为活性氧,还有剩余电价可与其他金属阳离子相配位. Ti^{4+} 离子结构属于不规则电子层构型的阳离子,并且离子电荷较高,对阴离子能产生较强的极化作用. 由于受离子间相互极化作用的影响, $\text{Ti}-\text{O}$ 键中的氧原子严重变形,其化学键型由离子键逐渐向共价键转变, $\text{Ti}-\text{O}$ 键的强度变弱^[11]. 此时 TiO_2 此时和普通碱性氧化物一样,其 O^{2-} 易被 Si^{4+} 吸到自己周围,结果使 $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ 阴离子团中的桥氧断裂,形成非桥氧,即聚合物的解聚过程:



式中, O^{2-} 为 Si^{4+} 从 $\text{Ti}-\text{O}$ 键中夺走的氧离子.

随着 TiO_2 含量的增加, Ti^{4+} 越多,极化作用越强, Si^{4+} 从 $\text{Ti}-\text{O}$ 键中得到更多的氧离子,越易向式(1)正反应方向进行,从而抑制枪晶石的析出.

3 结论

含钛保护渣的主要物相是枪晶石. 随着 TiO_2 的加入, 渣样开始析出了少量的 Ca_2SiO_4 、 $Ca_2Al_2SiO_7$ 和 $CaTiO_3$ 晶体, 可见 TiO_2 的加入促进了析晶种类的增加. 但是, 枪晶石的衍射峰强大幅减弱, 说明保护渣中枪晶石物相的析出受到抑制. 且加入 TiO_2 质量分数为 8% 时, 有少许钙钛矿析出.

加入一定含量 TiO_2 时, 在冷却速率为 $0.4 \sim 2.0^\circ C \cdot s^{-1}$ 降温时, 保护渣的结晶温度随着冷却速率的增加而降低; 随着冷却速率的增加, 含一定量 TiO_2 的保护渣的结晶时间逐渐缩短, 尤其是加入 8% 的 TiO_2 时, 保护渣的结晶时间由 156 s 缩短至 213 s 降低的幅度很大. 当冷却速率一定时, 加入 TiO_2 后, 保护渣结晶时间总体呈延长的趋势; 保护渣的结晶速率总体呈降低趋势, 到 TiO_2 质量分数为 6% 时略微升高.

综上所述, 加入 TiO_2 后, 保护渣的结晶速率和结晶率降低, 抑制了保护渣的析晶, 从而达到在保证控制渣膜热流的前提下, 提高玻璃态的比例以改善润滑.

参 考 文 献

- [1] Chi JH, Gan YN. Continuous Casting Mould Fluxes. Shenyang Northeast University Press, 1992
(迟景源, 甘永年. 连铸保护渣. 沈阳: 东北大学出版社, 1992)
- [2] Han W D, Qiu S T. Heat transfer and practical application of fluoride-free flux containing TiO_2 . J Iron Steel Res 2006, 18(1): 9
(韩文殿, 仇圣桃. 含 TiO_2 无氟保护渣的传热研究及生产实践. 钢铁研究学报, 2006, 18(1): 9)
- [3] Diao J, Xie B. Research on reducing mold flux's radiative heat transfer based on FTIR and XRD. Spectrosc Spectral Anal 2009, 29(2): 336
(刁江, 谢兵. 基于 FTIR 和 XRD 的降低连铸保护渣红外辐射传热研究. 光谱学与光谱分析, 2009, 29(2): 336)
- [4] Han W D, Qiu S T. Diathermancy and mineral structure of free mold flux film. J Iron Steel Res Int 2007, 19(3): 14
- [5] Diao J, Xie B, Wang N H, et al. Effect of transition metal oxides on radiative heat transfer through mold flux film in continuous casting of steel. ISIJ Int 2007, 47(9): 1294
- [6] Xie B. Study on Related Basic Theories of Continuous Casting Mold Fluxes and Application in Industry [Dissertation]. Chongqing Chongqing University, 2004
(谢兵. 连铸结晶器保护渣相关基础理论的研究及其应用实践 [学位论文]. 重庆: 重庆大学, 2004)
- [7] Ren Y H. Mineralogical Morphology Subject of Metallurgy. Beijing: Metallurgy Industry Press, 1982, 126
(任允美. 钢铁冶金岩相矿相学. 北京: 冶金工业出版社, 1982, 126)
- [8] Li H L. The effects of the heat treatment temperature on the crystallization of the perovskite phase in blast furnace Ti-slag. J Shenyang Inst Technol 2000, 19(2): 91
(李会莉. 热处理温度对含钛炉渣中钙钛矿相结晶的影响. 沈阳工业学院学报, 2000, 19(2): 91)
- [9] Xie B, Qi F, Jiang D. Crystallization process of casting mold fluxes. J Iron Steel Res 2007, 19(12): 26
(谢兵, 齐飞, 刁江. 连铸保护渣结晶过程的研究. 钢铁研究学报, 2007, 19(12): 26)
- [10] Rao D S. Silicate Physical Chemistry. Beijing: Metallurgy Industry Press, 1991, 53
(饶东生. 硅酸盐物理化学. 北京: 冶金工业出版社, 1991, 53)
- [11] Wen Y K. Introduction to Ionic Polarization. Hefei: Anhui Education Press, 1985
(温元凯. 离子极化导论. 合肥: 安徽教育出版社, 1985)