

CSP 结晶器保护渣固态渣膜结构和矿相的分析

董方^{1,2} 王艺慈² 王宝峰²

(1 北京科技大学, 北京 100083; 2 内蒙古科技大学材料与冶金学院, 包头 014010)

摘要 通过光学显微镜、扫描电镜及 X 射线衍射分析, 研究了 1 537 mm × 67 mm CSP 连铸结晶器保护渣 (% : 34.6CaO, 28.6SiO₂, 8.8C, 8.5F, 8.6Na₂O) 固态渣膜的结构、矿相组成和析晶率, 分析结果表明, 绝大多数固态渣膜厚 0.6 ~ 1.3 mm, 呈三层结构: 结晶层-玻璃层-结晶层, 靠结晶器壁侧为 0.10 ~ 0.14 mm 厚的结晶层; CSP 固态渣膜的析晶率为 40% ~ 80%, 结晶矿相主要为枪晶石 (3CaO · 2SiO₂ · CaF₂) 和矿物 Na₂O · Al₂O₃ · SiO₂。通过调整固态渣膜的厚度及枪晶石等矿物的析晶率, 可达到控制渣膜传热, 提高连铸坯表面质量的目的。

关键词 CSP 结晶器保护渣 固态渣膜 析晶率 结晶矿相

An Analysis on Solidified Film Structure and Mineralogical Phase of Mould Powder for Compact Strip Production

Dong Fang^{1,2}, Wang Yici² and Wang Baofeng²

(1 University of Science and Technology, Beijing 100083;

2 College of Material and Metallurgy, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010)

Abstract The solidified film structure, mineralogical phase and crystallization rate of 1 537 mm × 67 mm mould powder (34.6CaO, 28.6SiO₂, 8.8C, 8.5F, 8.6Na₂O) for Compact Strip Production (CSP) have been studied by optical and scanning electron microscope and X-ray diffraction analysis. The results showed that most of the solidified flux films had three layers with total thickness 0.6 ~ 1.3 mm: crystallizing layer - glassy layer - crystallizing layer, of which the thickness of crystallizing layer at the side near mould was 0.10 ~ 0.14 mm; the crystallization rate of CSP solidified flux film was 40% ~ 80%, and the crystallized mineralogical phases were cuspidine (3CaO · 2SiO₂ · CaF₂) and mineralogical phase Na₂O · Al₂O₃ · SiO₂. The thermal transformation shall be controlled by adjusting the thickness of solidified flux film and crystallization rate of cuspidine in the film to increase the surface quality of concasting slab.

Material Index CSP Mould Powder, Solidified Flux Film, Crystallization Rate, Mineralogical Phase

利用 Axiovert25 型多功能光学显微镜、Quanta400 环境扫描电镜和 PHILIPS-PW1700 型 X 射线衍射仪等仪器, 对薄板坯连铸 Q235b 和 SS400 两个钢种的结晶器保护渣固态渣膜进行凝固组织分析, 研究渣膜结构、结晶矿相及渣膜析晶率, 分析固态渣膜在连铸过程中控制传热和润滑的机理。

1 实验条件及保护渣性能

在快速更换中间包的时候, 由于停止浇注, 结晶器中钢液面不断下降, 当然液态渣膜随之流下, 附着在结晶器壁上的固态渣膜就暴露出来, 用铁铲小心伸入结晶器内, 放在将要剥落的渣膜下边, 让渣膜能够掉在铁铲上, 将渣膜从结晶器内提上来, 然后冷却, 自然碎裂成小片渣膜。

CSP (Compact Strip Production) 薄板连铸的基本设备和工艺参数如下:

钢包容量: 210 t; 中间包容量: 60 t; 机型: 立弯

式; 铸机冶金长度: 7 140 mm; 铸机半径: 3 250 mm; 结晶器形式: 垂直、漏斗结晶器, 长度为 1 100 mm; 结晶器振动: 短臂式机械振动; 液面控制系统: C60 系统, 自动开浇。Q235b 和 SS400 薄板坯连铸工艺参数见表 1, 所用保护渣的组成及性能指标见表 2。

该保护渣使用时性能稳定, 熔化速度适宜, 下渣均匀, 耗渣量稳定, 拉出的铸坯表面质量较好, 很少发生纵裂和粘结漏钢现象, 能较好地适应 CSP 连铸生产。

2 实验结果及分析

2.1 光学显微镜分析

2.1.1 固态渣膜厚度

观察取回的小片渣膜, 厚度为 0.6 ~ 1.3 mm。厚度不均的原因是渣膜取自结晶器弯月面下距离不同的部位。Hooli 研究认为^[1], 固态渣膜的特征

表 1 CSP 薄板坯连铸工艺参数

Table 1 Parameters of process for CSP thin slab casting

项目	参数
中间包容量/t	60
中间包温度/℃	1 550
铸坯断面/mm × mm	(980 ~ 1 560) × 70
弧形半径/m	3 250
流数	2
流间距/mm	7 000
结晶器振幅/mm	± 3
铸(拉)坯速度/m·min ⁻¹	3.8
铸坯定尺长度/m	48
冶金长度/m	7.14
矫直方式	连续矫直
二次冷却方式	水冷
电磁搅拌(M-EMS)	无
铸流保护	有
连铸机平均作业率/%	83.56
连铸机连浇铸炉数	8
平均浇铸时间/min	39
生产能力/万 t·a ⁻¹	240

取决于距弯月面的距离,在弯月面附近(距弯月面 10 cm 内),固态渣膜很薄(小于 0.1 mm),且元素分布比较均匀;越远离弯月面(距弯月面超过 20 cm),固态渣膜越厚(达 1.7 mm),且元素偏析越严重。距弯月面越远,固态渣膜越厚,热阻越大,热量散失越缓慢,这与 Mahapatra 等人的结论相一致,无论对于板坯结晶器的宽面,还是窄面,越远离结晶器顶部,热流量越小^[2]。固态渣膜变厚,是造成该现象的原因之一。因此,提高固态渣膜厚度,降低穿过结晶器壁的热流量,使坯壳缓慢冷却,可减少中碳钢连铸坯纵向裂纹的发生率。

2.1.2 固态渣膜层状结构

观察取回的渣膜,绝大多数呈三层结构:结晶层-玻璃层-结晶层,固态渣膜试样断口在显微镜下的形貌见图 1。靠结晶器一侧为结晶层,表面

表 2 结晶器保护渣的组成及性能指标

Table 2 Ingredient and property index of mould powder

保护渣化学成分/%									碱度	密度/ g·ml ⁻¹	熔点/ ℃	1 300 ℃粘度/ Pa·s	结晶温度/ ℃
CaO	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	MnO	F	Na ₂ O	BaO	C					
34.6	28.6	0.7	4.3	3.4	8.5	8.6	1.21	8.8	1.21	0.52	1 111	0.68	1 024.4

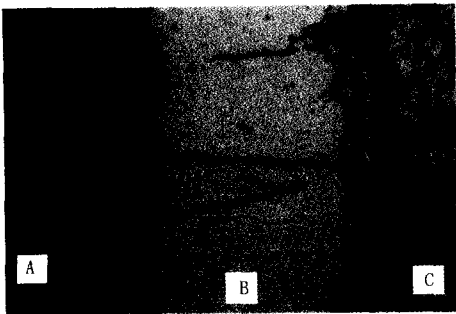


图 1 固态渣膜断口结构:A 铸坯侧晶体层;B 玻璃层;C 结晶器壁侧晶体层 × 50

Fig.1 Structure of cross section of solid flux film: A- crystallites layer at side near cast slab; B- glassy layer; C- crystallites layer at side near mould × 50



图 2 靠近铸坯侧的晶体层(图 1A)结构 × 180

Fig.2 Structure of crystallites layer at side near cast slab (Fig.1 A) × 180

光滑,较薄,厚度在 0.10 ~ 0.14 mm,晶粒细小、致密;而靠坯壳一侧也为结晶层,表面粗糙,较厚,厚度在 0.3 ~ 0.7 mm,晶粒粗大,对该结晶层进一步放大,见图 2,析出一条条矛头枪状的晶体,初步确定为枪晶石(3CaO·2SiO₂·CaF₂),晶体间有气孔均匀分布;两结晶层之间为玻璃层,呈均质、致密状。结晶层与玻璃层的界面比较清晰,界面处有气孔分布。

根据结晶热力学和动力学原理,高温熔融的

渣液流入结晶器与坯壳间的缝隙,靠结晶器壁一侧因急冷理应形成玻璃层,但实际上却为 0.10 ~ 0.14 mm 厚的结晶层,这可能是渣膜与结晶器壁间存在较大的界面热阻,热流不能及时导出,而使渣膜回热所致。

2.1.3 固态渣膜的析晶率

按结晶层的厚度之和占固态渣膜总厚度的百分率来计算析晶率,测得渣膜析晶率为 40% ~ 80%。通过调整位于结晶器壁和铸坯坯壳之间的液态保护渣中析出的结晶相比率,可以实现控制铸坯向结晶器的传热,在结晶器壁和铸坯坯壳之间的液态保护渣中有结晶相析出并长大时,则在

固态保护渣膜内产生结晶相。

Taylor 和 Mills 等人的研究表明,结晶层的导热率通常高于玻璃层,在结晶过程中结晶相的体积变化导致微裂纹的产生,因而使得结晶层的导热率降低^[3]。结晶相可以降低流过整个结晶器板面上的热流和热梯度,有助于减少铸坯纵裂纹。因此,根据不同钢种对结晶器传热的不同要求,适当调整固态渣膜的析晶率,即调整固态渣膜中结晶层和玻璃层的比例,可达到改善结晶器传热、控制铸坯表面缺陷产生的目的。所研究的结晶器保护渣用于 Q235b 和 SS400 两个钢种,钢种含碳量在 0.16% ~ 0.20%,其裂纹敏感性较强,所以,通过控制渣膜析晶率,可消除铸坯表面纵裂纹的产生。

2.2 扫描电镜分析

在沿固态渣膜试样厚度方向上,从铸坯侧到结晶器侧连续选取了等距离分布的 8 个点,分别作点扫描,以检测沿渣膜厚度方向上各元素在结晶相和玻璃相中的分布情况。

研究发现,存在于固态渣膜中的元素主要是氧、氟、钠、铝、硅、钙。

测试得出,玻璃相是均相的,不存在元素偏析现象,即可推理玻璃层中没有矿物析出;在靠铸坯侧的结晶层中,存在明显的元素偏析现象,说明某些元素已聚集在一起,形成不同矿相。在靠结晶器壁晶体层,氟、钙含量达到峰值,此处可能析出矿物枪晶石($3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{CaF}_2$),从图 2 中可见,一条条矛头枪状的晶体,可证实这一推断。

2.3 X 射线衍射分析

实验使用 PHILPS-PW1700 型 X 射线衍射仪及 Cu 靶,采用加速电压 40 kV,电流 40 mA,对研磨好的晶体质渣膜和玻璃质渣膜细粉分别作 X 射线衍射分析。

参照 ASTM 卡(国际粉末衍射标准卡片)发现,晶体渣膜的 X 射线衍射图的峰值与成分为 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 的矿物和枪晶石($3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{CaF}_2$)峰值基本吻合,表明结晶矿相中含有 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 矿物和枪晶石。另外,通过对照 ASTM 卡,还可以肯定其中没有霞石($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)、硅灰石($\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$)、钙长石($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$)和钙黄长石($2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$)等矿物。

通过大量实验得出:(1) 保护渣最常见的结晶矿物为:枪晶石,霞石;(2) 黄长石在高 Al_2O_3

($>6\%$)低 Na_2O ($<6\%$)时形成;(3) 霞石在 $\text{Na}_2\text{O} > 8\%$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3 < 2\%$ 至 $\text{Na}_2\text{O} < 2\%$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3 > 10\%$ 的很宽范围内都能够生成。

保护渣的化学组成为: Al_2O_3 4.3%, Na_2O 8.6%,故不可能形成黄长石和霞石,这与对结晶矿相 X 射线衍射分析结果相一致。

玻璃相的 X 射线衍射图,只有一个大峰,属于典型的玻璃相衍射图,不含任何结晶矿相。扫描电镜对玻璃相的扫描结果,也说明了这一点。

各种矿物的导热率不同,其导热系数大小依次为:硅灰石 $>$ 黄长石 $>$ 枪晶石 $>$ 霞石。枪晶石导热能力较差,通过调整枪晶石在结晶相中的比例,可改善通过结晶器的热流,从而控制连铸坯表面缺陷的产生。

3 结论

(1) 所研究的 CSP 固态渣膜厚度在 0.6 ~ 1.3 mm,固态渣膜越厚,热阻越大,热量散失越缓慢。

(2) 绝大多数固态渣膜呈结晶层-玻璃层-结晶层 3 层结构,晶体间有气孔均匀分布,晶体层有明显的元素偏析现象,玻璃层呈均匀致密状。

(3) 由于渣膜与结晶器壁间存在较大的界面热阻,热流不能及时导出,导致渣膜回热,引起靠结晶器壁侧形成 0.10 ~ 0.14 mm 厚的结晶层。

(4) 所研究的 CSP 固态渣膜的析晶率在 40% ~ 80% 范围内,结晶矿相主要为枪晶石($3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{CaF}_2$)和矿物 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 。

内蒙古自然科学基金资助项目
(编号 200208020206)。

参考文献

- 1 Hooli P O. Mould Flux Film Between Mould and Steel Shell. *Ironmaking and Steelmaking*, 2002, 29(4): 293
- 2 Mahapatra R B, Brimacombe J K, Samarasekera I V. Mold Behavior and Its Influence on Quality in the Continuous Casting of Steel Slabs. *Metallurgical Transactions*, 1991, 22(12): 875
- 3 Taylor R, Mills K C. *Physical Properties of Casting Powders: Part 3 Thermal Conductivity of Casting Powders*. *Ironmaking and Steelmaking*, 1988, 15(4): 187

董方(1964-),男,副教授,硕士生导师,1987年毕业于东北大学冶金系,现在北京科技大学攻读博士学位,从事钢铁冶金与金属材料方面的研究。

收稿日期:2005-08-25