

连铸过程结晶器内液态保护渣中 MnO 含量变化模型

王新月 金山同 苍大强

(北京科技大学冶金与生态工程学院,北京 100083)

摘要 根据建立的 MnO 含量变化模型得出,增大反应的表观速率常数 k 、渣-钢界面面积和反应时间,则保护渣中 MnO 含量增加。保护渣中 MnO 初始含量和初始 $[Mn]$ 亦影响保护渣中 MnO 含量的变化。实验表明,16Mn 钢 $\Phi 300$ mm 坯连铸过程保护渣中初始 MnO 含量为 1.5%,30 min 后提高到 2.2%;Q235 钢板坯连铸时,保护渣初始(MnO)量从 0% 提高到 2.51% 时,保护渣的熔化温度由 1 069 $^{\circ}C$ 降到 1 063 $^{\circ}C$,1 300 $^{\circ}C$ 粘度由 0.165 Pa·s 降至 0.142 Pa·s。

关键词 结晶器 保护渣 MnO 含量 模型

Model for Changing of MnO Content in Mold Flux during Concasting

Wang Xinyue, Jin Shantong and Cang Daqiang

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

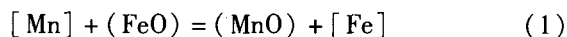
Abstract Based on established a model for changing of MnO content, it was obtained that with increasing apparent rate constant k , flux-steel interfacial area and reacting time, the MnO content in flux increased. The initial (MnO) and initial $[Mn]$ influenced MnO content in flux. The test results showed that during steel 16Mn $\Phi 300$ mm billet concasting, the initial MnO content in flux was 1.5%, after casting for 30 min it increased to 2.2%; and during steel Q235 slab casting, as initial (MnO) in flux increased from 0% to 2.51%, the melting temperature of flux decreased from 1 069 $^{\circ}C$ to 1 063 $^{\circ}C$, of which the viscosity at 1 300 $^{\circ}C$ decreased from 0.165 Pa·s to 0.142 Pa·s.

Material Index Mold, Flux, MnO Content, Model

近几年来,MnO 被广泛应用于薄板坯连铸保护渣中^[1,2],在实践中发现,对于锰量较高的钢种(如 16Mn 等)连铸,沿用相同含碳量的钢种(如 Q235 等)连铸用保护渣,铸坯表面质量有时有恶化倾向,表面振痕加深等。在钢中锰、硫和氧较高的钢水连铸过程中,有 MnO 积聚在熔渣中^[3],必然影响保护渣原始设计的性能,如粘度^[4]、凝固时结晶倾向^[5]等。本实验建立了凝固结晶器内保护渣中 MnO 含量在不同条件下的变化动力学模型,分析连铸保护渣使用过程中,液渣层 MnO 在不同条件下的变化趋势及其影响因素。

1 结晶器内液态保护渣中 MnO 含量变化模型

结晶器内保护渣与钢液间发生界面反应,生成 MnO 的反应形式为:



在结晶器内,保护渣随钢水的浇铸不断消耗,保护渣与钢液的接触过程属两相界面不断更新状态;另外,对于结晶器内生成 MnO 的反应全过程,高温下界面反应处于局部动态平衡,且熔渣中 O^{2-} 的浓

度也大大高于 Fe^{2+} 的浓度,(FeO) 的扩散实际上由 Fe^{2+} 的扩散决定,因此,反应的速率主要由 $[Mn]$ 在钢液和 Mn^{2+} 在熔渣中的传质混合控制。该界面反应的速率可用下式表示^[6]:

$$J_{Mn} = k(C_{Mn} - C_{Mn^{2+}}/L_{Mn}) \quad (2)$$

式中: k - 反应的表观速率常数; C_{Mn} 、 $C_{Mn^{2+}}$ - $[Mn]$ 在钢液中和 Mn^{2+} 在熔渣中的浓度; L_{Mn} - Mn 在渣-钢间的平均分配系数。

若不计因 $[Mn]$ 在钢液和 Mn^{2+} 在熔渣中的浓度变化所引起的钢液和熔渣体积变化;则根据结晶器内 Mn 的质量平衡,解得液渣中 MnO 的变化速率模型:

$$\frac{dC_{Mn^{2+}}}{dt} = -\frac{kA_{inc}}{W_f} \left(\frac{QL_{Mn} + 1}{L_{Mn}} C_{Mn^{2+}} - C_{MnO} - QC_{Mn^{2+}0} \right) \quad (3)$$

式中: C_{MnO} 、 $C_{Mn^{2+}0}$ - 钢中 $[Mn]$ 的初始浓度和熔渣中 Mn^{2+} 的初始浓度; W_f - 参加反应的熔渣体积; Q - 保护渣消耗量; A_{inc} - 渣-钢间的界面面积。

由此可知,结晶器内液渣中 MnO 含量变化速率

值与体系的动力学条件 $\frac{kA_{inc}}{W_f}$, 以及体系的热力学性

质 $L_{Mn}Q$ 有关。积分式(3), 得:

$$C_{Mn^{2+}} = \frac{(C_{Mn^{2+0}} - L_{Mn}C_{MnO}) \exp\left(-\frac{kA_{inc}}{W_f} \cdot \frac{L_{Mn}Q + 1}{L_{Mn}} t\right) + L_{Mn}(C_{MnO} + QC_{Mn^{2+0}})}{L_{Mn}Q + 1} \quad (4)$$

$$\text{令 } k_{op} = \frac{kA_{inc}}{W_f} \cdot t \quad (5)$$

则式(4)变形为: $C_{Mn^{2+}} =$

$$\frac{1}{1 + L_{Mn}Q} \left[L_{Mn}Q + \exp\left(-k_{op} \cdot \frac{1 + L_{Mn}Q}{L_{Mn}}\right) \right] C_{Mn^{2+0}} + \frac{L_{Mn}}{1 + L_{Mn}Q} \left[1 - \exp\left(-k_{op} \cdot \frac{1 + L_{Mn}Q}{L_{Mn}}\right) \right] C_{MnO} \quad (6)$$

式中: k_{op} - 反应操作系数, 代表体系的动力学条件; $L_{Mn}Q$ - 结晶器内熔渣吸收 MnO 的能力, 是体系的热力学性质。由此建立起连铸结晶器内熔渣中 MnO 的浓度变化模型。

2 模型的分析与讨论

2.1 动力学条件对渣中 MnO 含量变化程度的影响

根据式(4)可知, 动力学条件 $\frac{kA_{inc}}{W_f}t$ 越大, $C_{Mn^{2+}}$ 值越大, 即保护渣中 MnO 含量越高。也就是说, 增大反应的表现速率常数 k 、渣-钢界面面积 A_{inc} 以及反应时间 t , 则保护渣中 MnO 含量提高。结晶器内 [Mn] 向保护渣中转移的影响因素有:

(1) 界面反应的表现速率常数与结晶器搅拌有关, 在浸入式水口流出的钢流、外加氩气流对结晶器内钢水的搅拌及外加电磁搅拌作用下, 反应的表现速率常数将大大增加, 在一定程度上促进了渣-钢界面反应的进行。

(2) 渣-钢界面面积主要与结晶器的形状有关。对于相同体积量的钢水, 断面面积大小的顺序为板坯、大方坯、大断面圆坯、薄板坯、小方坯。因此, 在相同连铸条件下, 板坯更有利于界面反应的进行, 从而对熔渣性能影响也更大。

(3) 反应时间主要由钢水浇铸速度决定。提高浇铸速度, 则在结晶器内钢水与熔渣接触的时间缩短, 界面反应程度减小。因此, 高拉速下更有利于减轻 MnO 对保护渣性能的影响。

2.2 钢中初始 [Mn] 对渣中 MnO 变化程度的影响

根据式(6), $C_{Mn^{2+}}$ 值随 C_{MnO} 值的增大而增大, 即

钢中合金元素 Mn 含量提高, 则通过渣-钢界面反应生成的 MnO 进入保护渣中的量增多, 对保护渣溶解 MnO 的能力或吸收 MnO 后熔渣性能的稳定性提出了更高的要求。

2.3 保护渣原始 MnO 含量对渣中 MnO 变化程度的影响

根据式(6), $C_{Mn^{2+}}$ 值随 $C_{Mn^{2+0}}$ 值的增大而增大, 即提高保护渣中 MnO 的初始含量, 界面反应发生后, 保护渣中 MnO 含量也将增大。但渣中 MnO 含量的相对变化量不一定更大, 式(7)对此进行了进一步的证明:

$$C_{Mn^{2+}} - C_{Mn^{2+0}} = \frac{1}{1 + L_{Mn}Q} \left[1 - \exp\left(-\frac{kA_{inc}}{W_f} \cdot \frac{1 + L_{Mn}Q}{L_{Mn}} t\right) \right] \cdot (L_{Mn}C_{MnO} - C_{Mn^{2+0}}) \quad (7)$$

由此可知, $C_{Mn^{2+0}}$ 增大, 则 $(C_{Mn^{2+}} - C_{Mn^{2+0}})$ 减小, 即结晶器内液渣中 MnO 的相对变化量随渣中 MnO 的初始值增大而减小。换句话说, 保护渣中 MnO 的初始含量增大则其对 MnO 的吸收将减少。因此, 保护渣初始 MnO 含量的大小, 影响液渣层中 MnO 含量变化及最终渣 MnO 含量的大小, 从而将导致保护渣性能上的不同变化。

由式(7)可知, 平衡状态下 ($t \rightarrow \infty$) 渣中 MnO 含量的相对变化量表示为:

$$C_{Mn^{2+}} - C_{Mn^{2+0}} = \frac{1}{1 + L_{Mn}Q} (L_{Mn}C_{MnO} - C_{Mn^{2+0}}) \quad (8)$$

式(8)即为连铸过程中, 渣-钢界面反应达平衡状态时, 渣中 MnO 变化量的表达式, 该变化量的值取决于钢中初始 [Mn]、保护渣中初始 MnO 含量以及界面反应的热力学条件, 包括 Mn 在渣-钢间的平均分配系数和渣消耗量。

3 实验验证

3.1 连铸结晶器液渣中 MnO 的变化

所选钢种为 16Mn, 钢种成分如表 1 所示。铸坯规格为 $\Phi 300$ mm 圆坯, 拉速为 1.0 m/min。连铸用

表1 16Mn 钢的化学成分/%

Table 1 Chemical compositions of steel 16Mn /%

C	Si	Mn	P	S	Al
0.14 ~ 0.16	0.35 ~ 0.37	1.40 ~ 1.42	0.017 ~ 0.020	0.006 ~ 0.015	0.030 ~ 0.039

表2 连铸用保护渣的组成及性能

Table 2 Ingredient and properties of mold flux for casting

成分/%									碱度	熔点/ °C	粘度/ (Pa·s)
CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	F ⁻	Fe ₂ O ₃ + MnO	S	C			
29.62	37.19	4.30	1.09	6.85	3.58	3.16	0.008	13.40	0.80	1 214	0.76

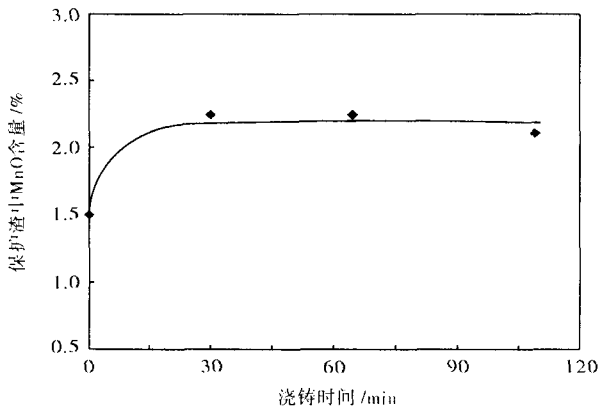


图1 16Mn 钢连铸时结晶器内液渣层中 MnO 含量的变化
Fig.1 Changing of MnO content in flux layer in casting mold of steel 16Mn

由图1可见,16Mn 钢连铸时,结晶器内液渣层中 MnO 含量较初始设计值有所增加,这证实了含 Mn 较高的钢种连铸过程存在渣-钢界面现象,并且保护渣在使用过程中 MnO 含量值发生了改变。

3.2 保护渣中 MnO 初始含量对其使用性能的影响

为了进一步研究 MnO 对保护渣性能的影响,将同样用于 Q235 钢板坯[mm:220 × (1 800 ~ 2 100)]连铸保护渣中含 MnO 渣与不含 MnO 渣的性能进行了对比(A 渣与 B 渣采用同一批次原料配制),结果如表3。含 2.51% MnO 的 B 渣相对不含 MnO 的 A 渣熔化温度降低,粘度显著降低,熔速变化不明显。

表3 Q235 钢板坯连铸用保护渣含 MnO 渣(B)与不含 MnO 渣(A)的性能对比

Table 3 Comparison between properties of flux containing MnO (B) and flux free containing MnO (A) for slab casting of steel Q235

保护渣	初始 MnO 含量/%	碱度	熔化温度/°C	1 300 °C 粘度/(Pa·s)	熔化时间/s
A 渣	0	1.05	1 069	0.165	20
B 渣	2.51	1.05	1 063	0.142	22

保护渣的组成及性能见表2。

浇铸过程中,每炉钢的浇铸末期在一结晶器内连取3个炉次液渣样,自然冷却后分析其中 MnO 含量,将液渣样中 MnO 含量与原始保护渣中理论 MnO 含量进行了比较,结果见图1。

由此可知,含 MnO 与不含 MnO 的保护渣在性能上还是存在一定差异的,在使用过程中,由于渣-钢界面反应导致的液渣中 MnO 含量的变化,将对其使用性能产生一定的影响。

4 结论

(1) 含 Mn 较高的钢种连铸时,结晶器内液渣与钢液间有界面反应发生,导致液渣中 MnO 含量发生变化;保护渣液渣层中 MnO 含量的变化是影响其使用过程中液渣性能稳定的一个重要因素。

(2) 操作因素(如铸坯拉速、结晶器搅拌条件和结晶器形状)均对 MnO 吸收产生影响,定量研究这些影响,将对保护渣设计提供可靠依据。

(3) 保护渣初始 MnO 含量,影响液渣层中 MnO 含量变化及最终渣 MnO 含量的高低,从而导致保护渣性能上的不同变化。

参考文献

- 杨晓江,杨春政,张洪波,等. FTSC 工艺薄板坯连铸 SS400 钢结晶器保护渣的研究与应用. 钢铁,2004,39(增刊):479
- 王艺慈,董方,王宝峰. 中碳钢薄板坯连铸结晶器保护渣固态渣膜结构的研究. 包头钢铁学院学报,2004,23(3):215
- Bommaraju R, Glennon R, Frazee M. Analysis of the Cause and Prevention of Longitudinal Midface Cracks and Depressions on Continuously Cast Free-machining Steel Blooms. Proceedings of the First European Conference on Continuous Casting, Florence, Italy, 1991:1599
- Pinakin Chaubal, Rama Bommaraju. Development and Use of a Model to Predict in-Mold Slag Composition during the Continuous Casting of Steel. In: Iron and Steel Society, Inc. Steelmaking Conference Proceedings, 1992, 75:665
- 舒俊. 连铸保护渣传热性能的基础研究. 北京:北京科技大学出版,2001:46
- 华一新. 冶金过程动力学导论. 北京:冶金工业出版社,2004:291

王新月(1978-),女,博士研究生,连铸系列保护渣配方设计研究及产品开发。

收稿日期:2006-04-24