

碳和 TiO₂ 对保护渣流动性的影响

武守防¹ 李宏¹ 王恭亮² 梁玫²

(1 北京科技大学冶金与生态工程学院,北京 100083; 2 石家庄钢铁公司,石家庄 050031)

摘要 研究了碳含量(8.39%~14.20%)和 TiO₂(0.35%)对主要成分(%)为 21.98~27.93CaO, 32.03~43.20SiO₂, 4.58~5.83Al₂O₃ 保护渣在1120~1200℃时流动性的影响。结果表明,液态保护渣有残余碳以及含钛钢中的 Ti 氧化生成 TiO₂ 进入保护渣后均会恶化保护渣的流动性能。

关键词 结晶器保护渣 碳 TiO₂ 流动性

Effect of Carbon and TiO₂ on Fluidity of Mold Flux

Wu Shoufang¹, Li Hong¹, Wang Gongliang² and Liang Mei²

(1 School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology, Beijing 100083; 2 Shijiazhuang Iron and Steel Co, Shijiazhuang 050031)

Abstract The effect of C content (8.39%~14.20%) and TiO₂(0.35%) on fluidity of mold flux - 21.98~27.93 CaO, 32.03~43.20 SiO₂, 4.58~5.83 Al₂O₃ at 1120~1200℃ has been studied. The results showed that residual carbon in flux and TiO₂ in flux which was produced by Ti oxidation in Ti bearing steel led to worse fluidity of mold flux.

Material Index Mold Flux, Carbon, TiO₂, Fluidity

连铸坯表面产生裂纹等缺陷的原因之一,是浇铸时保护渣的流动性不好,在铸坯与结晶器之间不能形成均匀的渣膜,导致铸坯表面水平传热不均匀。相比于结晶器的垂直传热,水平方向的传热对铸坯表面质量的影响更大^[1]。影响保护渣流动性的原因很多^[2~4],其中保护渣中碳的负作用还没有被完全认识,在生产含钛钢时钢水中生成并上浮的钛氧化物的影响也很少涉及。为了减少含钛钢铸坯的表面裂纹等缺陷,本文以石钢生产含钛钢时所使用的保护渣为研究对象,探讨了碳和 TiO₂ 对保护渣流动性的影响。

1 实验方法

控制凝固坯壳的热传递是保护渣的主要作用之一^[2]。熔融状态下保护渣的流动性,大体上与其粘度、熔点、表面张力、对固体表面的润湿能力等因素有关,是这些物性的综合体现。但是对于一种实际的保护渣而言,即使一一测定了这些物性,也不一定就能明确它的流动性的好坏,因此应采用一种能够综合评价的方法来比较流动性。文

献[3]曾提出一种测定方法,研究保护渣的粘度与流动性的关系,现沿用这种方法进行以下实验,并且在方法的科学性上进行了更为深入的探讨。

实验采用倾斜的卧式高温电阻炉,为了更好地比较熔渣的流动性,电阻炉左端垫高一定的角度。实验采用小瓷舟(图1-A)作为保护渣熔化流动的容器,每次实验时取一定量磨碎的渣样置于小瓷舟的一端并压实,待电阻炉升到固定温度时,把瓷舟推入到瓷管中热电偶的下方,加热小瓷舟内的保护渣(图1-B),任其自由向下流动,到确定的时间后,把小瓷舟拉出来冷却,然后观察保护渣

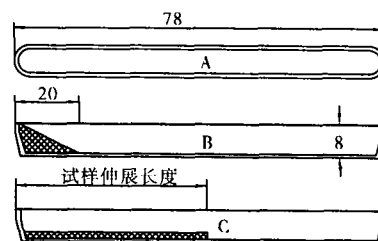


图1 保护渣流动性试验小瓷舟尺寸
Fig.1 Size of porcelain boat for test of fluidity of mold flux

的熔化情况,测定熔渣的伸展长度(图 1-C)并照相,比较各种保护渣的差别。考虑到温度过高时流动性都比较好,不容易比较出其差别来,因此取稍高于其熔点的温度进行测定比较合适。为了比较碳对保护渣流动性的影响,一部分实验中把电阻炉瓷管 A 端堵住,延缓碳的燃烧以观察保护渣

的变化。

2 实验结果与讨论

在石钢实验所使用的保护渣共有 3 种,其化学成分和熔点如表 1 所示。

为了保证实验精度,首先试验了高温炉温度

表 1 实验用保护渣成分和熔点
Table 1 Ingredient and melting point of test mold flux powder

No	成分/%										熔点/℃
	CaO	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	C	TiO ₂	K ₂ O	CaF ₂	CaO/SiO ₂	
A	21.98	43.20	1.08	4.58	0	8.39	0.35	4.26	2.5~5.5	0.51	1 085 ± 25
B	25.69	32.19	1.08	5.49	1.42	12.05	0.35	4.72	4.0~6.0	0.80	1 080 ± 20
C	27.93	32.03	1.75	5.83	1.75	14.20	0.40	3.25	4.0~6.0	0.87	1 090 ± 20

和小瓷舟尺寸对伸展长度造成的影响,结果表明,相对误差 < 2%,不影响对于实验结果的判定。

2.1 保护渣中碳基本燃烧完后渣的流动性

从实验可见,1 120 °C 时瓷管两端敞开的实验结果如表 2。可以看出,含碳量越少渣的颜色越浅,保温时间越长伸展长度越长。即保护渣中的碳完全燃烧后才能得到最好的流动性。

在 1 160 °C 下,同一时间不同保护渣的伸展长度不同,其中 B 渣的伸展长度最长, A 渣次之, C

渣最差。而随时间的延长,不同渣的伸展长度虽然都增加,但增加幅度不一样, B 渣的伸展长度最大, A、C 渣的伸展长度较接近。1 120 °C 和 1 200 °C 的实验中有相同的趋势。由此可知, B 渣的流动性最好。

比较同一时间段不同渣的伸展速度,可以得出,在 1 160 °C 时 B 渣的伸展速度随着时间的延长降低缓慢, A 渣次之, C 渣降低最快,在 1 120 °C 和 1 200 °C 时也有相同的规律。说明 B 渣的流动性最好, A 渣次之, C 渣最差。这和用伸展长度来比较保护渣的流动性所得的结果相一致。

2.2 保护渣中碳未完全燃烧时保护渣的流动性

实际操作中结晶器里液渣层中的碳不一定会燃烧完,取样结果证实了存在这一问题。采用 C 渣连铸时结晶器里液渣层取样结果表明,渣样冷却后的颜色为黑色,化学分析结果如表 3。

分析结果表明渣中的碳未完全燃烧,因此有

表 2 瓷管两端敞开时 A 型保护渣延伸情况的实验结果
Table 2 Test results of mold flux A stretch conditions with both side of porcelain pipe open

保温时间/min	伸展长度/cm	颜色	含碳量/%
2	2.50	黑黄色	0.11
3	2.95	浅黄色	0.03
5	3.20	黄绿色	0
8	3.35	黄绿色	0
11	3.35	黄绿色	0

表 3 液态保护渣 (C) 液渣层的成分
Table 3 Ingredient of liquid mold flux (C) layer

成分/%									
CaO	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	C	TiO ₂	K ₂ O	CaF ₂	CaO/SiO ₂
26.79	32.71	2.17	6.11	0.75	1.04	4.02	4.02	-	0.82

必要对碳没燃烧完时保护渣的流动性进行研究。本实验中,把高温炉瓷管的一端堵住,减少空气流入,延缓碳的燃烧速度,考察碳未燃烧完时保护渣的情况。表 4 是这一条件下 A 渣在 1 200 °C 下灼烧实验的结果,可以看出其伸展长度比瓷管敞开实验时要短得多,而且有大量的黑色的未熔物。说明碳的存在阻碍了保护渣的熔化,对保护渣的

伸展长度有明显的影 响。由此可见,当液渣层中有碳存在时,必然会妨碍熔融渣在铸坯和结晶器缝隙间的流动。

2.3 保护渣中加入 3% TiO₂ 前后流动性的比较

由表 1 和表 3 可知,液渣层中的 TiO₂ 含量增加了 3% 以上,说明钢水中的钛氧化进入了保护渣。为了考察 TiO₂ 含量增加对流动性的影响,在

表4 瓷管一端敞开 A 型保护渣延伸情况的实验结果
Table 4 Test results of mold flux A stretch conditions with one side of porcelain pipe open

保温时间/min	伸展长度/cm	颜色	未熔物比例/%
5	2.80	黑色	64.6
8	2.80	黑色	65.3
11	2.90	黑色	51.6
14	3.15	黑色	37.3

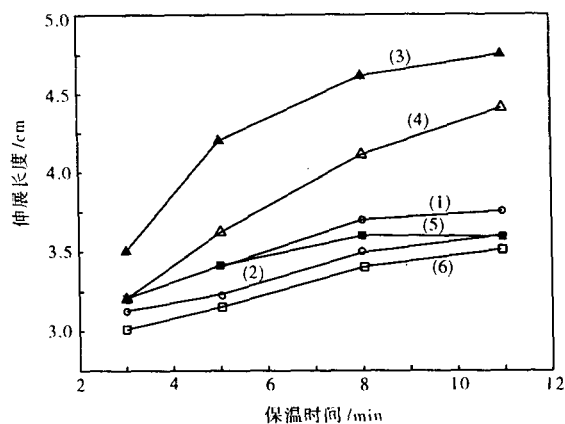


图2 无 TiO₂ 和加 3% TiO₂ 的保护渣伸展长度的变化:
(1) A 渣; (2) A 渣 + 3% TiO₂; (3) B 渣; (4) B 渣 + 3% TiO₂; (5) C 渣; (6) C 渣 + 3% TiO₂

Fig. 2 Change of stretch length of mold flux with free TiO₂ and added 3% TiO₂: (1) slag A; (2) slag A + 3% TiO₂; (3) slag B; (4) slag B + 3% TiO₂; (5) slag C; (6) slag C + 3% TiO₂

保护渣试样中加入了 3% 的 TiO₂, 测定了其在炉管两端敞开加热时伸展长度的变化。1 160 °C 实验结果举例如图 2 所示。

由图 2 可以看出, 1 160 °C 下, 3 种渣在加入 3% TiO₂ 后伸展长度都有一定程度的降低, 说明 TiO₂ 的加入会使保护渣的流动性变差。1 120 °C 和 1 200 °C 时的规律与 1 160 °C 时相同。其中在 3 种温度下 B 渣伸展长度的减少幅度最大值可达 17.3%, C 渣最大为 9.58%, A 渣最大为 5.97%, 说明 TiO₂ 对流动性好的 B 渣影响最大, C 渣次之, A 渣最小。

2.4 讨论

上述实验结果表明, 保护渣中的碳和 TiO₂ 含量严重影响其流动性。

一般认为保护渣中碳具有隔热保温、控制保护渣熔化速度、熔化特性等作用, 液渣层中若有未燃烧完的碳将会导致钢水增碳^[4]。保护渣中碳的完全燃烧取决于碳质材料的种类、含量、粒度以及由上而下的传氧速度。

当碳燃烧完、保护渣呈黄绿色时, 才能获得最好的流动性, 这样流入到缝隙处的渣膜的厚度更均匀, 传热也更均匀。若碳燃烧未尽则熔融保护渣不会有良好的流动性, 甚至有未熔物存在。这种碳不完全燃烧的保护渣在流进铸坯与结晶器间的缝隙里时, 由于有固体颗粒存在, 不仅流动性不好, 而且使熔融渣不能与铸坯表面完全接触, 有些地方形成空隙, 甚至发生碳氧化产生气泡, 造成铸坯表面某一个点传热不畅, 产生热应力, 以这一点为起源产生裂纹。为了避免有碳颗粒或流动性不好的熔渣流入结晶器和铸坯间的缝隙, 应该尽可能在液渣层里就把碳全部燃烧完。所以保护渣的设计和工艺操作要配套, 如保护渣的含碳量、碳的种类; 保护渣的加入速度、钢水的碳含量、浇注温度和拉坯速度等, 都不能随意确定。

此外含钛钢中的 Ti 被氧化后, 在结晶器中上浮进入液渣层, 也会恶化保护渣的流动性。因此实际生产中, 要尽量减少钢中氧含量, 优化保护渣浇铸措施, 减少含钛钢中 Ti 的氧化。

3 结论

(1) 含碳量越少, 渣的颜色越浅, 保温时间越长, 伸展长度越长。即保护渣中的碳完全燃烧后, 才能得到最好的流动性。A、B、C 3 种渣中, B 渣的流动性最好。

(2) 在实际操作中, 结晶器里液渣层中的碳一般不能燃烧完, 碳的存在阻碍了保护渣的熔化, 必然妨碍熔融渣在铸坯和结晶器缝隙间的流动。

(3) 浇铸含钛钢时, 钢水中的 Ti 因易被氧化, 在结晶器中上浮进入液渣层, 也会恶化保护渣的流动性。

参考文献

- 1 Kenneth C, Mills and Alistair B FOX. The Role of Mould Fluxes in Continuous Casting-So Simple Yet So Complex. ISIJ International, 2003, 43(10): 1479
- 2 Hanao M, Kawamoto M, Tadao Watanabe. Influence of Na₂O on Phase Relation Between Mold Flux Composition and Cuspidine. ISIJ International, 2004, 44(5): 827
- 3 黄虹, 金山同. 连铸用保护渣的粘度与流动性关系的研究. 炼钢, 2003, 19(4): 43
- 4 Mawin Supradist, Alan W CRAMB and Klaus SCHWERDT-FEGER. Combustion of Carbon in Casting Powder in a Temperature Gradient. ISIJ International, 2004, 44(5): 817

武守防(1976-), 男, 硕士研究生, 从事连铸工艺和质量研究。

收稿日期: 2006-04-07