

## 亚包晶钢板坯连铸保护渣凝固结晶行为的研究

赵紫锋 王新华 张炯明 李宏

(北京科技大学冶金与生态工程学院,北京 100083)

**摘要** 对 $\leq 1.3$  m/min常规拉速( $\text{TCaO/SiO}_2 = 1.19$ )和 $\geq 1.5$  m/min高拉速( $\text{TCaO/SiO}_2 = 1.40$ ) $0.07 \sim 0.10\text{C}$ 亚包晶钢板坯用两种保护渣( $\% : 2.54 \sim 3.0\text{Al}_2\text{O}_3, 7.34 \sim 8.35\text{Na}_2\text{O}, 8.83 \sim 8.87\text{F}, 0.79 \sim 3.00\text{Li}_2\text{O}$ )降温凝固过程中结晶特性以及结晶对熔渣粘度的影响进行了研究,得出高拉速保护渣在凝固之前有明显的结晶行为,结晶矿相主要为枪晶石( $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{CaF}_2$ );常规拉速保护渣在凝固温度以上时,没有明显的结晶现象。与常规拉速保护渣相比,高拉速保护渣完全凝固后晶粒粗大,组织中有大量空隙,有利于增加渣膜热阻,减缓结晶器传热。 $\text{TCaO/SiO}_2 = 1.40$ 保护渣在结晶温度以上时,具有较低的粘度,有利于结晶器润滑;结晶温度以下时,粘度迅速增加,有利于增加渣膜厚度,减缓结晶器传热。

**关键词** 亚包晶钢板坯 结晶 保护渣 矿相结构

## A Study on Solidifying Crystallization Behavior of Mold Flux for Hypoperitectic Steel Slab Casting

Zhao Zifeng, Wang Xinhua, Zhang Jiongming and Li Hong

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

**Abstract** Crystallization characteristics of two mold fluxes ( $\% : 2.54 \sim 3.0\text{Al}_2\text{O}_3, 7.34 \sim 8.35\text{Na}_2\text{O}, 8.83 \sim 8.87\text{F}, 0.79 \sim 3.00\text{Li}_2\text{O}$ ) during temperature decreasing and solidifying process for  $\leq 1.3$  m/min normal speed casting (mold powder  $\text{TCaO/SiO}_2 = 1.19$ ) and  $\geq 1.5$  m/min high speed casting (mold powder  $\text{TCaO/SiO}_2 = 1.40$ ) of  $0.07 \sim 0.10\text{C}$  hypoperitectic steel and effect of crystallization on viscosity of fluxes have been studied. It was obtained that above solidification temperature there was obvious crystallization behavior for high speed casting flux and the main crystal phase was cuspidine ( $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{CaF}_2$ ); but above solidification temperature there was no obvious crystallization phenomenon in normal speed casting flux. Compared with normal speed casting flux, after completed solidification the grain in high speed casting flux was larger with a lot of gaps between grains being favorable to increase heat resistance of flux film and decrease heat transfer in mold. Above crystallization temperature, the  $\text{TCaO/SiO}_2 = 1.40$  high speed casting flux had lower viscosity being available to lubricate the mold, and below crystallization temperature, its viscosity rapidly increased being favorable to increase the thickness of solid film and slow down mold heat transfer.

**Material Index** Hypoperitectic Steel Slab, Crystallization, Flux, Mineralogical Constitution

亚包晶钢板坯高速连铸易产生铸坯表面纵裂纹,要求减缓结晶器传热强度,采用结晶能力较强的保护渣,在坯壳与结晶器间能够形成热阻较大的渣膜,实现结晶器弱冷<sup>[1]</sup>。同时,随拉速提高,保护渣消耗减少,为保证结晶器润滑,应降低熔渣粘度,增加渣耗<sup>[2]</sup>。保护渣高温结晶性能一方面影响渣膜的热阻,进而影响结晶器传热,另一方面晶体析出也直接影响熔渣的流动性,从而影响结晶器润滑<sup>[3]</sup>。

本文以亚包晶钢板坯常规拉速保护渣(碱度较低, $\text{TCaO/SiO}_2 = 1.19, 0.79\% \text{Li}_2\text{O}$ )以及开发的高拉速保护渣(碱度较高, $\text{TCaO/SiO}_2 = 1.40, 3.00\% \text{Li}_2\text{O}$ )为对象,研究了两种保护渣的高温结晶特性。

### 1 研究方法

常规生产用较低碱度保护渣(表1)浇铸亚包晶钢( $900 \sim 1450$ ) mm  $\times$  230 mm 板坯时,拉速 $\leq 1.3$

m/min;较高碱度渣是开发的适应亚包晶钢板坯高速连铸保护渣,用于浇铸亚包晶钢(表2)试验时,拉速达到1.5 m/min以上。

首先对两种颗粒保护渣进行脱碳处理,然后用

表1 保护渣成分及性能

Table 1 Ingredient and performance of mode flux

项目	成分/%				TCaO/ SiO <sub>2</sub>	结晶温 度/°C	粘度(1300 °C)/ (Pa·s)
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	F <sup>-</sup>	Li <sub>2</sub> O			
常规 拉速渣	3.00	7.34	8.83	0.79	1.19	1194	0.10
高拉 速渣	2.54	8.35	8.87	3.00	1.40	1055	0.05

表2 试验钢主要化学成分/%

Table 2 Main chemical composition of test steel / %

C	Si	Mn	P	S	Al	N	O
0.07 ~ 0.10	< 0.034	0.35 ~ 0.45	< 0.020	< 0.020	0.03 ~ 0.05	< 0.004	< 0.004

石墨坩埚盛装适量脱碳后保护渣于 MoSi 箱式电阻炉内加热到 1 400 ℃, 恒温 1 h, 然后分别降到不同温度并恒温 30 min, 迅速取出坩埚放入水中急冷, 对急冷后的保护渣表层用载玻片磨制成厚度 0.03 mm 的光薄片, 用偏光显微镜、X 射线衍射仪 (XRD) 对不同温度下熔融保护渣的析出晶体的形貌、晶体类型等进行分析。并用旋转柱体法测定优化渣在不同温度下的熔融渣粘度。

## 2 试验结果及讨论

### 2.1 熔融保护渣析出相

图 1 为两种亚包晶钢板坯用保护渣在加热到 1 400 ℃, 并保温 1 h 熔化均匀后, 分别降温到不同温度时, 并保温 0.5 h 急冷后正交偏光照片。

常规拉速保护渣 ( $\text{TCaO}/\text{SiO}_2 = 1.19, 0.79\% \text{Li}_2\text{O}$ ) 温度降到 1 250 ℃ (图 1a) 的试样基本上由玻璃相构成, 偶尔发现尺寸为 100  $\mu\text{m}$  以下的雏晶, 呈针状; 温度降到 1 200 ℃ 时 (图 1b), 雏晶的数量有所增加, 但晶体没有明显长大, 试样仍然以玻璃相为主; 降到 1 150 ℃ 时 (图 1c), 雏晶有明显的聚合长大的现象, 个别晶粒达到 200  $\mu\text{m}$  以上, 呈羽毛状, 仍以 100  $\mu\text{m}$  左右的雏晶为主, 晶体分散在玻璃质当中。温度降到 1 100 ℃ 时, 保护渣基本没有流动性。温度降到 1 050 ℃ 时, 保护渣完全凝固, 晶粒尺寸细小、致密 (图 1d)。

高拉速保护渣 ( $\text{TCaO}/\text{SiO}_2 = 1.40, 3.00\%$

$\text{Li}_2\text{O}$ ) 温度降到 1 250 ℃ (图 1e), 样品中有细小的雏晶析出; 温度降到 1 200 ℃ 时 (图 1f), 样品中雏晶增多并聚合长大, 呈羽毛状、粒状、板条状、矛头状, 尺寸可达到 500  $\mu\text{m}$  左右, 这与 DTA 测得的在 1 195 ℃ 有明显的结晶现象一致; 温度降到 1 150 ℃ (图 1g), 样品中矛头双晶和聚片双晶发达, 为枪晶石的典型特征, 尺寸大多在 500  $\mu\text{m}$  以上, 试验中发现该温度时熔融渣基本不具有流动性, 说明该保护渣的凝固温度在 1 150 ℃ 以上; 温度降到 1 100 ℃ 时 (图 1h), 样品中晶体呈现板条状、矛头状、粒状, 且晶粒粗大, 晶粒之间有大量空隙存在, 基本没有玻璃相。

从图 2(a) 可以看出, 常规拉速保护渣在 1 150 ℃ 以上时, 没有明显的晶体衍射峰, 只有一个大峰存在, 为典型的玻璃相。温度降到 1 050 ℃ 时, 由于低于该保护渣的凝固温度 (1 100 ℃), 熔融渣已完全凝固, X 射线衍射分析表明, 该温度下晶体相主要为枪晶石 (Cuspidine) ( $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{CaF}_2$ ), 有较弱的硅灰石 (Wollastonite) ( $\beta\text{-CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ) 相衍射峰出现, 玻璃相峰没完全消失, 说明有玻璃相存在。

由图 2(b) 可见,  $\text{TCaO}/\text{SiO}_2 = 1.40$  保护渣温度降到 1 250 ℃ 时, 主要为玻璃相衍射峰, 这与正交偏光显微镜观察结果一致。温度分别降到 1 200 ℃ 和 1 150 ℃ 时, 结晶相主要为枪晶石以及较弱的玻璃相信号, 与 1 200 ℃ 时样品相比, 1 150 ℃ 样品主要晶体衍射强度明显增加。温度降到 1 100 ℃ 时, 由衍射图

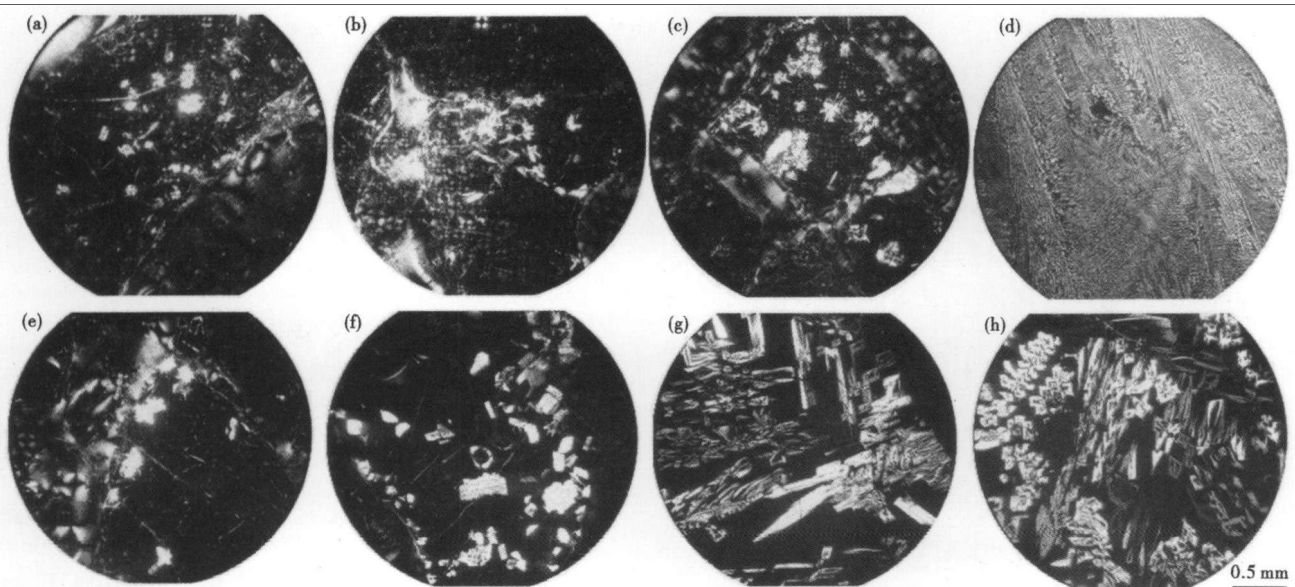


图 1 熔融保护渣的矿相图: (a, b, c, d) 常规拉速保护渣,  $\text{TCaO}/\text{SiO}_2 = 1.19, 0.79\% \text{Li}_2\text{O}$ ; (e, f, g, h) 高拉速保护渣,  $\text{TCaO}/\text{SiO}_2 = 1.40, 3.00\% \text{Li}_2\text{O}$ ; (a, e) 1 250 ℃; (b, f) 1 200 ℃; (c, g) 1 150 ℃; (d) 1 050 ℃, (h) 1 100 ℃ (正交偏光  $\times 63$ )

Fig. 1 Mineralogical photo of mold flux at different temperature: (a, b, c, d)  $\text{TCaO}/\text{SiO}_2 = 1.19$  for normal casting,  $0.79\% \text{Li}_2\text{O}$ ; (e, f, g, h)  $\text{TCaO}/\text{SiO}_2 = 1.40, 3.00\% \text{Li}_2\text{O}$  for high casting rate; (a, e) 1 250 ℃; (b, f) 1 200 ℃; (c, g) 1 150 ℃; (d) 1 050 ℃, (h) 1 100 ℃ (orthogonal polarized light,  $\times 63$ )

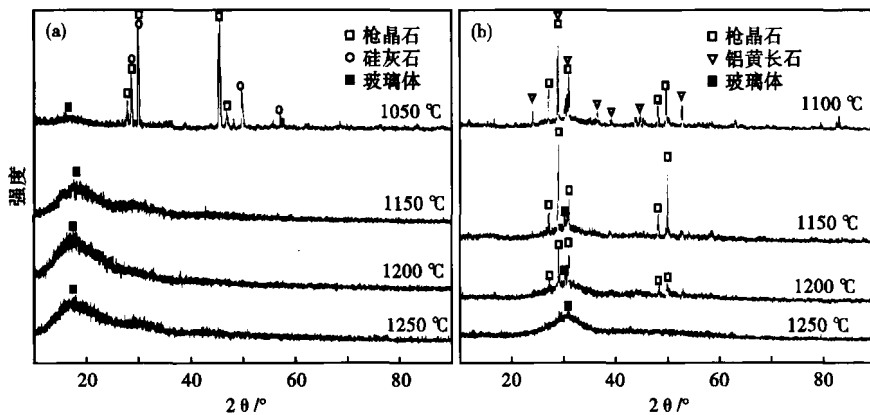


图 2 熔融渣不同温度下 X 射线衍射图: (a) TCaO/SiO<sub>2</sub> = 1.19, Li<sub>2</sub>O = 0.79%; (b) TCaO/SiO<sub>2</sub> = 1.40, Li<sub>2</sub>O = 3.00%

Fig. 2 X-ray diffraction patterns of mold flux at different temperature: (a) TCaO/SiO<sub>2</sub> = 1.19, Li<sub>2</sub>O = 0.79%; (b) TCaO/SiO<sub>2</sub> = 1.40, Li<sub>2</sub>O = 3.00%

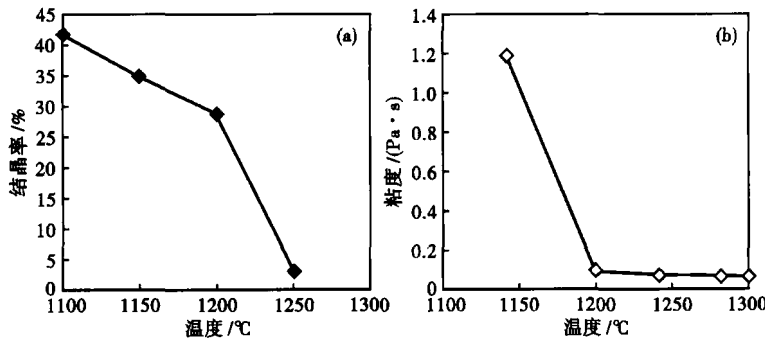


图 3 高拉速 TCaO/SiO<sub>2</sub> = 1.40, Li<sub>2</sub>O = 3.00% 保护渣结晶度(a)和粘度(b)随温度的变化

Fig. 3 Change of crystallization ratio (a) and viscosity (b) of TCaO/SiO<sub>2</sub> = 1.40, Li<sub>2</sub>O = 3.00% mold flux with temperature

可以看出,有新相出现,经与 X 衍射标准图谱对照,确定为钙铝黄长石 (Gehlenite) (2CaO · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · SiO<sub>2</sub>) 该温度下(低于凝固温度),熔融渣已完全凝固,从衍射图上发现,该温度下,玻璃相几乎完全消失,说明优化渣凝固状态下全部由晶体相构成。

高拉速保护渣在较高温度下(1200 °C)就有明显的结晶现象发生,因该保护渣在 CaO-SiO<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub> 三元相图中,成分更加接近枪晶石(Ca<sub>4</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>F<sub>2</sub>)晶体的共晶点,具有较好的析出晶体的热力学条件<sup>[4]</sup>;同时,碱度以及 Li<sub>2</sub>O 含量的增加,使得保护渣熔融状态下具有较低的粘度,有利于融渣中的传质,促进晶体的长大,高温下具有较强的析晶能力。

保护渣的结晶性能提高,渣膜中晶粒尺寸较大,气隙增加,热阻增大,这是高结晶性能保护渣具有较大热阻的主要原因。

### 2.2 熔融保护渣析晶度对粘度的影响

采用 jade 数据分析软件对图 2(b)中的高拉速

保护渣各种情况下的结晶度进行计算,得到保护渣的结晶度随温度的变化如图 3(a)所示。可以看出,1250 °C 以上时熔融保护渣结晶度较低,温度降到1200 °C 以下时,保护渣结晶度急剧增加。

图 3(b)为高拉速保护渣高温粘度的测定结果,可见,在1300 ~ 1200 °C,随温度增加其粘度增加不明显,熔融保护渣保持较好的流动性,有利于增加保护渣消耗,改善结晶器润滑;而在1200 ~ 1150 °C,保护渣粘度急剧增加。

### 3 结论

(1)凝固温度以上时,与常规拉速用保护渣(TCaO/SiO<sub>2</sub> = 1.19, 0.79% Li<sub>2</sub>O)相比,高拉速熔融保护渣(TCaO/SiO<sub>2</sub> = 1.40, 3.00% Li<sub>2</sub>O)有明显的析晶和晶体长大现象,结晶相主要为枪晶石;完全凝固后,高拉速保护渣晶粒粗大,凝固组织中气隙较多,有利于增加渣膜的热阻。

(2)高拉速保护渣在结晶温度以上时,具有较好的流动性,具有较好的流入能力和润滑作用,有利于防止漏钢事故的发生。

国家自然科学基金和宝钢联合资助项目(50774109)

### 参考文献

- 1 Nakajima K, Hiraki S, Kawamoto M, et al. Influence of Mold Heat Flux on Longitudinal Surface Cracks during High-speed Continuous Casting of Steel Slab. Sumitomo Search, 1994, 55(3):32
- 2 Moore J A, Camino C, Diehl S, et al. Mold Flux Developments for High Speed Slab Casting. Steelmaking Conference Proceedings, 1996: 259
- 3 Yamauchi Akira, Sorimachi Kenichi, Sakuraya Toshikazu, et al. Heat Transfer Between Mold and Strand Through Mold Flux Film in Continuous Casting of Steel. ISIJ International, 1993, 33(1):140
- 4 Hanao M, Kawamoto M, Murakami T, et al. Mold Flux for High Speed Continuous Casting of Hypoperitectic Steel Slabs. Revue de Metallurgie, 2006, 103(2):82

赵紫锋(1972-),男,博士生,板坯高拉速工艺技术研究。

收稿日期:2009-01-15