

不锈钢 1Cr17 板坯连铸过程中保护渣液渣层及渣膜的研究

郝占全¹ 陈伟庆¹ Carsten Lippold² 郑宏光³

(1 北京科技大学冶金与生态工程学院,北京 100083; 2 青岛斯多伯格三一冶金材料有限公司,青岛 266300;

3 宝钢研究院不锈钢技术中心,上海 201900)

摘要 在板坯连铸过程中取不锈钢 1Cr17 保护渣的液渣和渣膜试样,研究液渣成分和性能的变化,以及渣膜的性质。保护渣的主要成分(%)为:35.46CaO、32.84SiO₂、7.87Al₂O₃、3.04MnO、8.48Na₂O、7.13F、2.6C。结果表明,开浇后液渣中 Al₂O₃、Cr₂O₃ 含量有一定增加,碱度稍有降低,但 10 min 后趋于稳定;液渣熔化温度和粘度相对于原始渣均有不同程度增加,凝固温度变化较小;保护渣变化后的熔化温度仍处于合理范围内,粘度值最多增加了 0.08 Pa·s;保护渣渣膜由结晶层和玻璃层组成,渣膜结晶率约为 71%,结晶矿相主要是枪晶石和少量霞石。

关键词 不锈钢 1Cr17 板坯连铸 结晶器保护渣

A Study on Molten Slag Layer and Slag Film of Mould Flux used in Slab Casting of Stainless Steel 1Cr17

Hao Zhanquan¹, Chen Weiqing¹, Carsten Lippold² and Zheng Hongguang³

(1 School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology, Beijing 100083; 2 Qingdao Stollberg & Samil Co Ltd, Qingdao 266300; 3 Technology Center of Stainless Steel, Baosteel Institute, Shanghai 201900)

Abstract Main ingredients of test mould powder were (%) 35.46CaO, 32.84SiO₂, 7.87Al₂O₃, 3.04MnO, 8.48Na₂O, 7.13F, 2.6C. Samples of mould molten slag and slag film during casting of stainless steel 1Cr17 were taken to study the change of ingredients and properties of molten slag and performance of slag film. Results showed that at casting for less than 10 min, the Al₂O₃ and Cr₂O₃ content in molten slag definitely increased while basicity of molten slag slightly decreased, but for more than 10 min the contents were trending towards stability; as compared to fresh slag the melting temperature and viscosity of molten slag increased of which the change of solidification temperature was minor; the melting temperature of molten slag after change ingredient was still in suitable range, although the viscosity of molten slag increased by 0.08 Pa·s; the slag film consisted of crystal layer and glassy layer, the crystallization ratio of slag film was about 71% and the main phases of film were cuspidite crystals with minor nepheline crystals.

Material Index Stainless Steel 1Cr17, Slab Casting, Mould Powder

1Cr17(430)铁素体不锈钢在凝固过程始终为 δ 相,膨胀系数与碳钢相近,凝固收缩量小且均匀,高温塑性好,但是高温强度低^[1-3],当铸坯受到较小的应力时,易发生变形。所以,其保护渣应具有较低的凝固温度,渣膜具有良好的玻璃态,一方面可以增加液态渣膜的厚度,改善液态渣膜对结晶器下部铸坯的润滑,减少渣膜对铸坯的摩擦力;另一方面可以增加结晶器对铸坯的冷却速率,生成较厚的坯壳,提高坯壳的强度,防止裂纹缺陷的生成。

1 试验条件及方法

试验是在直弧板坯连铸机上进行,铸坯断面为 1 260 mm×200 mm,拉速 0.8~0.9 m/min,振幅 ±2 mm;所用保护渣的化学成分如表 1 所示。

不锈钢 1Cr17 连铸过程中,用铸铁小勺取结晶器内液渣试样,在开浇第 1 炉取 5 次样,时间间隔为 10 min 左右。浇铸结束结晶器打水前,使用铁钳子从结晶器弯月面下 10~20 cm 处夹出渣膜试样,空冷。对液渣进行化学分析,除采用渣柱法测定其熔化温度外,利用模型公式(1)~(4)计算其粘度和凝固温度值^[4,5],利用扫描电镜和 X 射线衍射研究渣膜的结构、结晶率和矿相,将渣膜结晶层宽度与渣膜宽度的比值为渣膜的结晶率。

$$\log \eta = \log A + B/T^{4.1} \quad (1)$$

$$\log A = -2.307 - 0.046(X_{\text{SiO}_2}) - 0.07(X_{\text{CaO}}) - 0.041(\text{MgO}) - 0.185(X_{\text{Al}_2\text{O}_3}) + 0.035(X_{\text{CaF}_2}) - 0.095(X_{\text{B}_2\text{O}_3}) \quad (2)$$

表 1 保护渣的组成/%

Table 1 Ingredient of mould powder /%

CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	MnO	Cr ₂ O ₃	TiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	F	Fe ₂ O ₃	C _{inv}	烧损
35.46	32.84	7.87	0.94	3.04	<0.1	-	0.21	8.48	7.13	1.05	2.6	2.97

$$\begin{aligned}
 B = & 6\,807.2 + 70.68(X_{\text{SiO}_2}) + 32.58(X_{\text{CaO}}) + \\
 & 321.65(X_{\text{Al}_2\text{O}_3}) - 34.77(X_{\text{Na}_2\text{O}}) - \\
 & 176.1(X_{\text{CaF}_2}) - 167.4(X_{\text{Li}_2\text{O}}) + 59.7(X_{\text{B}_2\text{O}_3}) \quad (3) \\
 T_{\text{break}} - 1\,120\text{ }^\circ\text{C} = & -8.43\% \text{ Al}_2\text{O}_3 - 3.30\% \text{ SiO}_2 + \\
 & 8.65\% \text{ CaO} - 13.68\% \text{ MgO} - \\
 & 18.40\% \text{ Fe}_2\text{O}_3 - 3.21\% \text{ MnO} - \\
 & 9.22\% \text{ TiO}_2 + 22.86\% \text{ K}_2\text{O} - \\
 & 3.20\% \text{ Na}_2\text{O} - 6.46\% \text{ F} \quad (4)
 \end{aligned}$$

式中: η - 粘度/(Pa · s); T - 温度/K; X_i - 摩尔百分数; T_{break} - 凝固温度/K; % i - 质量百分数。

2 试验结果及分析

2.1 保护渣化学成分的变化

从图 1(a, b) 中可以看出, 浇铸过程中 Al_2O_3 、

Cr_2O_3 含量相对于原始渣有一定程度增加, 碱度有所降低, 浇铸 10 min 后, 保护渣 Al_2O_3 、 Cr_2O_3 含量和碱度不再发生明显变化, 基本达到稳定, 可以初步判断保护渣化学成分的变化主要发生在开浇阶段。

从图 1(c) 中可见, 液渣中 Al_2O_3 、 Cr_2O_3 、 SiO_2 含量均有不同程度增加, CaO 、 MnO 、 Na_2O 、 F 、 Fe_2O_3 含量降低, 其中 Al_2O_3 、 Cr_2O_3 含量增加最多, 分别增加 0.9% 和 1.85%; 保护渣中 CaO 的降低和 SiO_2 的增加, 导致保护渣碱度从初始的 1.08 降低到 1.04, 碱度降低的幅度不大。

保护渣浇铸过程中化学成分变化的原因主要是由于保护渣吸收由钢水上浮的夹杂物、钢液中的易氧化元素与保护渣中 MnO 、 Fe_2O_3 等发生界面反应或是保护渣中的易挥发物质 Na_2O 、 F 发生挥发造成。

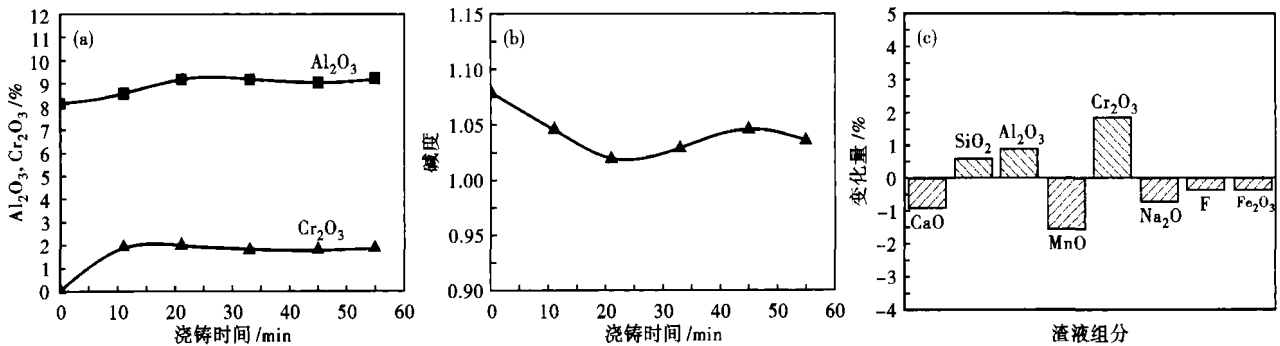


图 1 Al_2O_3 、 Cr_2O_3 含量(a)和保护渣碱度(b)随浇铸时间的变化;(c)渣液组分的平均变化量

Fig.1 Change of Al_2O_3 and Cr_2O_3 content (a) and basicity of molten slag (b) with casting time; (c) average change percentage of ingredient of molten slag

2.2 保护渣性能的变化

从图 2 可见, 连铸过程液渣的熔化温度和粘度相对于原始渣均有不同程度增长, 凝固温度变化较小, 粘度的最大增加值 0.08 Pa · s, 熔化温度的最大增加值 24 °C; 保护渣连铸开始 10 min 后各性能不再发生明显变化, 稳定性较好, 有利于不锈钢连铸。

保护渣熔化温度增加后的值处于 1 120 ~ 1 150 °C, 因大部分板坯连铸保护渣的熔化温度控制范围为 1 050 ~ 1 200 °C [1,6-8]。因此, 保护渣熔化温度的变化不会对连铸生产带来不利影响; 而铁素体不锈钢 1Cr17 要求其保护渣应该具有低的凝固温度, 所以, 保护渣更低的凝固温度有利于不锈钢 1Cr17 连铸生产。

保护渣的渣耗在 0.5 ~ 0.58 kg/t, 处于合理渣耗范围内, 可见连铸中液渣粘度虽然最多增加 0.08 Pa · s, 但是增加后的粘度未对渣耗造成不利影响。

2.3 保护渣渣膜的性质

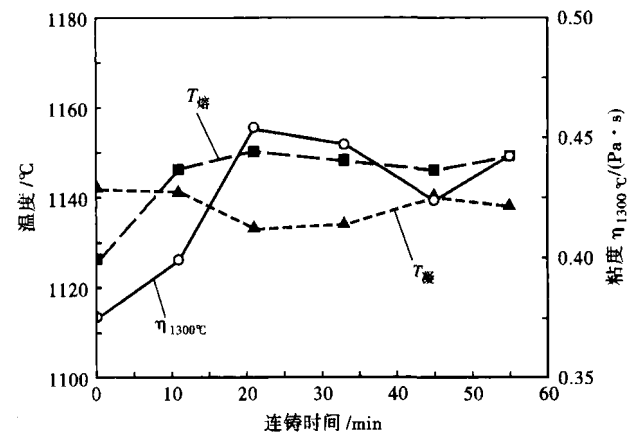


图 2 保护渣熔化温度、粘度和凝固温度随连铸时间的变化
Fig.2 Change of melting temperature, viscosity and solidification temperature of molten slag with casting time

2.3.1 渣膜的形貌、结构及结晶率

从图 3(a, b) 可见, 靠近铸坯侧的渣膜表面具有玻璃光泽, 具有一定玻璃态, 渣膜表面存在振痕; 靠近结晶器侧的渣膜表面比较粗糙, 存在微裂纹。渣

膜的截面形貌如图 3(c) 所示,从图 3(c) 可见,渣膜试样中存在气孔,靠近铸坯侧的渣膜边缘存在大量细小的气孔,靠近结晶器侧的渣膜边缘存在的气孔较大,数量较少;固态渣膜由结晶层和玻璃层组成,结晶层厚度为 800 μm ,玻璃层厚度为 320 μm ,渣膜的结晶率约为 71%。

固态渣膜的结晶率比较高,具有较强的控制结晶器传热的能力,虽然靠近铸坯侧的玻璃层和具有玻璃光泽的渣膜表面能够起到对铸坯的润滑作用,能够基本满足连铸生产的要求;但是,考虑到不锈钢 1Cr17 连铸要求保护渣具有良好的玻璃态,适当降低保护渣的碱度,进一步提高保护渣的玻璃态,更有利于不锈钢 1Cr17 的连铸。

2.3.2 渣膜的矿相

从图 4(b) 的渣膜背散射照片中可以看出,渣膜中有金属 Cr、Fe 颗粒,呈现白亮色,还存在一定数量的霞石,霞石呈现暗灰色,存在最多的是浅灰色的枪晶石,可能是由于在整个渣膜中霞石的量比较少,X 射线衍射未能发现。

3 结论

(1) 保护渣在连铸开浇后液渣中 Al_2O_3 、 Cr_2O_3 、 SiO_2 含量均有不同程度增加, CaO 、 MnO 、 Na_2O 、 F 、 Fe_2O_3 含量降低,碱度从初始的 1.08 降低到 1.04; 开浇 10 min 后,液渣中 Al_2O_3 、 Cr_2O_3 含量和碱度不再发生明显的变化。

(2) 保护渣连铸过程液渣的熔化温度和粘度相对于原始渣均有不同程度增加,但仍处于合理范围,未对渣耗产生不良影响,凝固温度变化较小,液渣的性能相对稳定,有利于连铸生产。

(3) 保护渣的固态渣膜由结晶层和玻璃层组成,渣膜的结晶率为 71% 左右,应适当降低保护渣碱度以增加玻璃层的比率,进一步改善润滑;渣膜的

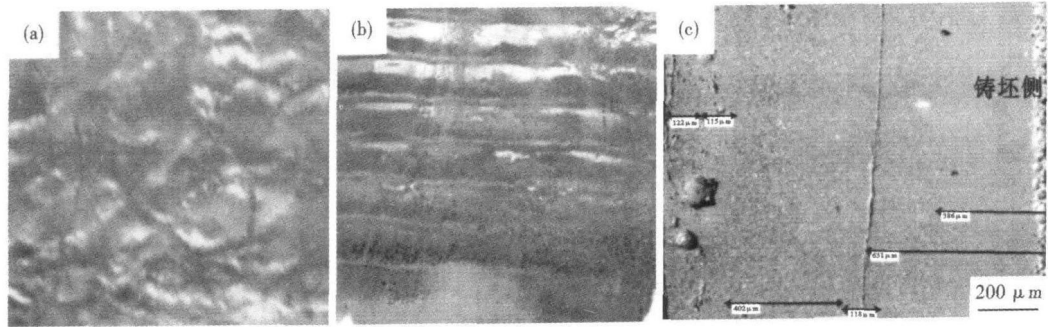


图 3 渣膜的外观(a,b)和截面(c)形貌:(a)结晶器侧($\times 6$);(b)铸坯侧($\times 3$);(c)截面
Fig. 3 Morphology of appearance (a,b) and cross section (c) of slag film: (a) at mould side, $\times 6$; (b) at cast slab side, $\times 3$; (c) cross section

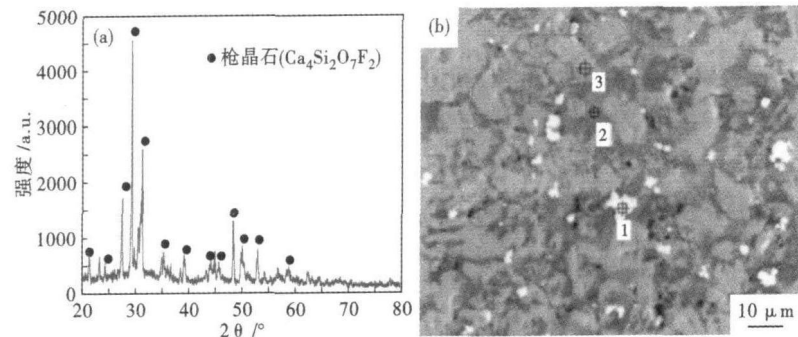


图 4 (a) 渣膜的 X-射线衍射曲线;(b) 渣膜截面中间部位的背散射照片:1- 金属 Fe、Cr,2- 霞石,3- 枪晶石

Fig. 4 (a) X-ray diffraction analysis of slag film; (b) photo of electro backscattering diffraction at middle of slag film cross section: 1- metal Fe, Cr; 2- nepheline; 3- cuspidite

结晶矿相主要是枪晶石和少量霞石。

参考文献

- 迟景灏,甘永年. 连铸保护渣. 沈阳: 东北大学出版社, 1993
- 蔡开科. 不锈钢连铸工艺与铸坯质量. 中国金属学会提高连铸坯质量技术研讨会论文集汇编, 2004
- 吴巍, 刘浏, 韩志军. 不锈钢连铸工艺的研究. 钢铁, 2004, 39 (增刊): 561
- Lee I R, Kim J W, Choi J, et al. Development of Mould Powder for High Speed Continuous Casting. Conference on Continuous Casting of Steel in Developing Countries, the Chinese Society for Metals, Beijing, 1993: 814
- Sridhar S, Mills K C, Afrange O D C, et al. Break Temperatures of Mould Fluxes and Their Relevance to Continuous Casting. Ironmaking and Steelmaking, 2000, 27(3): 238
- Mahapatra R B, Primacombe J K, Samarasekera I V. Mold Behavior and its Influence on Quality in the Continuous Casting of Steel Slab: Part II. Mold Heat Transfer, Mold Flux Behavior, Formation of Oscillation Marks, Longitudinal Off-corner Depressions, and Subsurface Cracks. Metallurgical Transactions B, 1991, 22B(12): 875
- Shin Ho-Jung, Kim Seon-Hyo, Thomas B G, et al. Measurement and Prediction of Lubrication, Powder Consumption, and Oscillation Mark Profiles in Ultra-low Carbon Steel Slabs. ISIJ International, 2006, 46 (11): 1635
- 卢盛意. 连铸板坯保护渣的选用. 连铸, 2002(3): 29

郝占全(1980-),男,博士研究生,炼钢辅助材料研究。

收稿日期: 2008-12-01