

无磁钢 20Mn23AlV 保护渣液渣和渣圈性能变化对连铸的影响

闫 威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 宝钢研究院冶金工艺所, 上海 201900)

摘 要 对高铝无磁钢 20Mn23AlV (/% : 0.14 ~ 0.20C, 21.50 ~ 25.00Mn, 1.50 ~ 2.50Al, 0.04 ~ 0.10V) 200 mm 板坯连铸过程结晶器保护渣液渣和渣圈的化学组成、理化性能和结晶矿相进行了对比分析。保护渣原渣组成为 (/%) : 31.91CaO, 30.30SiO₂, 6.58Al₂O₃, 1.12MgO, 3.02MnO, 7.73Na₂O, 7.10F。结果表明, 连铸开浇后 15 min, 液渣和渣圈中的 SiO₂ 含量分别降低至 22% 和 18%, Al₂O₃ 含量分别提高至 20.5% 和 25.5%, 其碱度由原渣的 1.05 分别提高至 1.7 和 2.0。此时液渣及渣圈的熔化温度和粘度大幅度增加, 转折温度大幅度降低; 渣圈的化学成分及理化性能的变化幅度均大于液渣。连铸开浇 15 min 后液渣及渣圈的成分与性能均趋于稳定。高熔点相钙铝黄长石的析出是促使渣圈形成的重要原因。

关键词 无磁钢 20Mn23AlV 板坯连铸 结晶器保护渣 渣圈 性能变化

Effect of Properties Change of Mold Flux and Slag Rim on Concasting of Non-Magnetic Steel 20Mn23AlV

Yan Wei¹, 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 Institute of Metallurgy, Baosteel Institute, Shanghai 201900)

Abstract The chemical ingredient, physical-chemical properties and crystallized mineralogical phases of mold flux and slag rim for 200 mm slab of high aluminium non-magnetic steel 20Mn23AlV (% : 0.14 ~ 0.20C, 21.50 ~ 25.00Mn, 1.50 ~ 2.50Al, 0.04 ~ 0.10V) during concasting has been compared and analyzed. The ingredient of mold original flux is (%) 31.91CaO, 30.30SiO₂, 6.58Al₂O₃, 1.12MgO, 3.02MnO, 7.73Na₂O, 7.10F. Results show that after starting casting in 15 min, the SiO₂ content in mold flux and in slag rim respectively decreases to 22% and 18%, the Al₂O₃ content in that respectively increases to 20.5% and 25.5%, and the basicity of that increases from 1.05 of original flux respectively to 1.7 and 2.0; this moment the melting temperature and viscosity of mold liquid flux and slag rim increase obviously while the break temperature decreases markedly; the change range of ingredient and physico-chemical properties of slag rim are all larger than that of mold liquid flux; and as casting for more than 15 min, the ingredient and properties of mold liquid flux and slag rim tend to stability. The precipitation of high melting-point phase gehlenite is an important cause to form the slag rim in mold.

Material Index Non-Magnetic Steel 20Mn23AlV, Slab Concasting, Mold Flux, Slag Rim in Mold, Change of Properties

20Mn23AlV 是一种奥氏体钢, 它因具有良好的隔磁性能、力学性能以及易切削性能, 常用来代替磁导率不稳定、价格较贵并且机械加工困难的奥氏体不锈钢 1Cr18Ni9Ti, 用于变压器内部结构件设计来降低涡流过热的产生^[1-2]。

由于 20Mn23AlV 的 Mn、Al 含量高, 国内外对此钢种主要采用模铸生产。为了提高生产效率, 降低生产成本, 宝钢已开始对无磁钢 20Mn23AlV 进行连铸生产, 但是由于其高的 Al 含量 (1.5% ~ 2.5%), 连铸过程中钢液中的 Al 易被保护渣中的 SiO₂ 氧化^[3-4], 造成连铸过程中保护渣成分与性能发生明显变化, 同时结晶器弯月面产生大量渣圈, 阻碍了保护

渣液渣流入结晶器与铸坯间隙, 对连铸过程稳定性及铸坯表面质量造成了不良影响。本文通过对无磁钢 20Mn23AlV 连铸过程中保护渣液渣及产生的渣圈进行现场取样, 研究了其成分及理化性能的变化规律, 分析了渣圈的形成原因及保护渣的改进方向。

1 试验条件与方法

20Mn23AlV 连铸保护渣液渣及渣圈取样在宝钢特殊钢分公司立式板坯连铸机进行。铸坯断面为 1 300 mm × 200 mm, 拉速 ~ 0.6 m/min, 连铸钢种成分见表 1, 所用保护渣原渣成分见表 2。

20Mn23AlV 采用两连浇进行生产, 自连铸第 1 炉开浇开始, 每隔 5 ~ 10 min 用木勺取保护渣液渣

表 1 高铝无磁钢 20Mn23AlV 化学成分 / %

Table 1 Chemical composition of high aluminum non-magnetic steel 20Mn23AlV / %

C	Mn	Al	P	S	Si	V
0.14 ~ 0.20	21.50 ~ 25.00	1.50 ~ 2.50	≤ 0.030	≤ 0.030	≤ 0.50	0.04 ~ 0.10

表 2 保护渣原渣化学成分 / %

Table 2 Ingredient of original mold flux / %

CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	MnO	Na ₂ O	Li ₂ O	F	FC(游离碳含量)	LOI(烧损量)
31.91	30.33	6.58	1.12	3.02	7.73	0.74	7.10	1.6	11.31

样,每隔 10 ~ 15 min 用竹夹子夹取保护渣渣圈样,共取液渣样 6 次,渣圈样 5 次,所取渣样均空冷至室温。对液渣样和渣圈样进行化学分析,通过渣柱法测定液渣及渣圈样的熔化温度,由于取样量较少的限制利用模型(1)和(2)计算其粘度和转折温度^[5-6],通过 X 射线衍射分析其结晶矿相组成。

$$\eta_{1300\text{ }^{\circ}\text{C}} = 1.8 \times 10^{-3} \exp[12.2(X_{\text{SiO}_2} + 1.5X_{\text{Al}_2\text{O}_3})] \quad (1)$$

$$T_{\text{break}} - 1120\text{ }^{\circ}\text{C} = -8.43\% \text{ Al}_2\text{O}_3 - 3.30\% \text{ SiO}_2 + 8.65\% \text{ CaO} - 13.68\% \text{ MgO} - 18.40\% \text{ Fe}_2\text{O}_3 - 3.21\% \text{ MnO} - 9.22\% \text{ TiO}_2 + 22.86\% \text{ K}_2\text{O} - 3.20\% \text{ Na}_2\text{O} - 6.46\% \text{ F} \quad (2)$$

式中: $\eta_{1300\text{ }^{\circ}\text{C}}$ - 1300 °C 时保护渣动力粘度/(Pa·s); X_i - 组分 i 的摩尔分数; T_{break} - 转折温度/°C; % i - 组分 i 的质量百分数。

2 试验结果

2.1 保护渣液渣与渣圈化学成分变化

用于对比分析的 0 min 保护渣是去除 C 及烧损后各组分含量归一的保护渣原渣。连铸过程中液渣

及渣圈各组分平均变化量如图 1(a) 所示,可以看出,取样过程中各组分平均变化量有较大不同, SiO₂ 和 Al₂O₃ 平均变化量最大,其他组分含量没有明显变化,渣圈中各组分平均含量比液渣中各组分平均含量变化大。

由图 1(b) 可见,开浇 15 min 内,液渣与渣圈中 SiO₂ 含量迅速减小;图 1(c) 表明, Al₂O₃ 含量迅速增加;连铸进行到约 15 min 后, SiO₂ 和 Al₂O₃ 含量均趋于稳定,液渣与渣圈中的 SiO₂ 含量约比原渣中的 SiO₂ 含量分别降低了 13% 和 17%, Al₂O₃ 含量约比原渣中的 Al₂O₃ 含量分别增加了 14% 和 19%。

由图 1(d) 可见,连铸开浇 15 min 内,液渣及渣圈碱度均迅速增大,15 min 左右趋于稳定,液渣与渣圈的碱度分别稳定在 1.7 和 2.0 附近,较原渣碱度分别增加了 0.65 和 0.95。由图 1(b, c, d) 还可看出,连铸保护渣成分变化主要发生在开浇后 15 min 内。

2.2 保护渣液渣与渣圈性能变化

连铸过程中保护渣液渣及渣圈性能随连铸时间的变化如图 2 所示,可以看出,连铸开浇 15 min 内,液渣及渣圈的熔化温度和粘度均迅速增大,转折温度均减小,15 min 后液渣与渣圈的熔化温度和转折温度均开始趋于稳定,而渣圈粘度继续增加,但增速变缓。液渣的熔化温度与粘度均低于渣圈的熔化温度与粘度,而液渣的转折温度高于渣圈的转折温度。

为了进一步研究液渣与渣圈的性能,对开浇 15 min 时的液渣与渣圈样进行了结晶矿相的对比。由图 3 可见,液渣与渣圈的结晶矿相均以钙铝黄长石(2CaO·Al₂O₃·SiO₂)和枪晶石(3CaO·2SiO₂·CaF₂)为主,还有一定的萤石(CaF₂)。

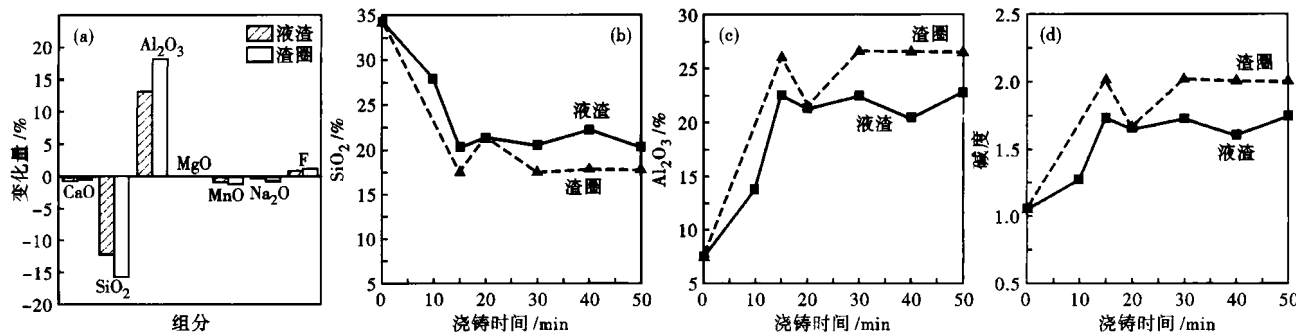


图 1 连铸过程液渣及渣圈各组分平均变化量(a); SiO₂(b)、Al₂O₃(c)及碱度(d)随连铸时间的变化

Fig. 1 Average variation of each ingredient in mold flux and slag rim in mold during concasting (a); Change of SiO₂(b), Al₂O₃(c) and basicity (d) of mold flux and slag rim in mold in casting process

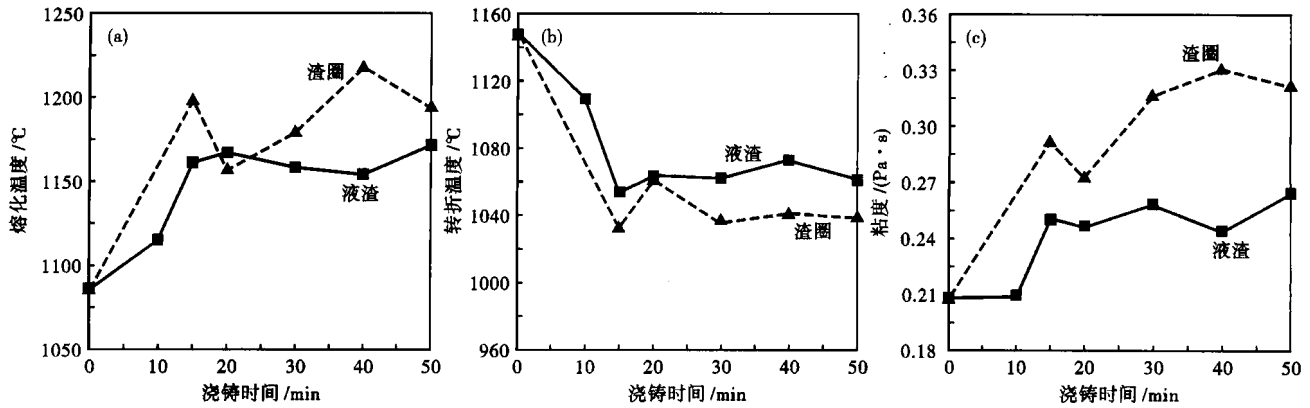


图 2 液渣及渣圈熔化温度(a)、转折温度(b)和粘度(c)随连铸时间的变化

Fig.2 Change of melting temperature (a), break temperature (b) and viscosity (c) of mold flux and slag rim in mold in casting process

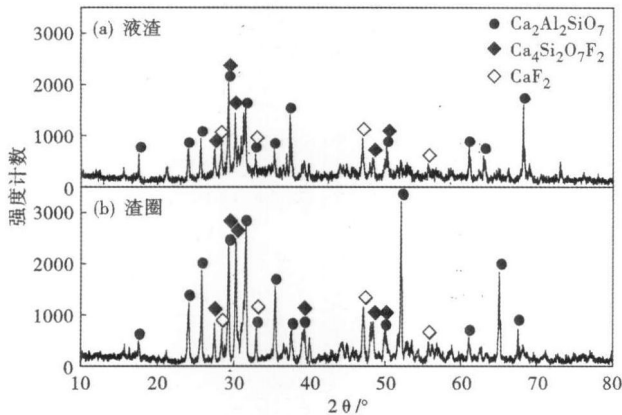


图 3 连铸开浇 15 min 时液渣(a)及渣圈(b)的 X-射线衍射(XRD)曲线

Fig.3 X-ray diffraction (XRD) curves of mold flux (a) and slag rim in mold (b) after starting casting in 15 min

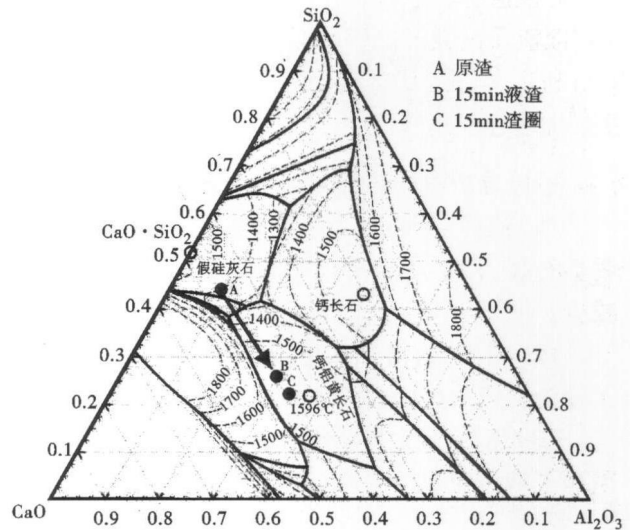


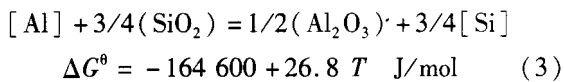
图 4 原渣(A), 浇铸 15 min 液渣(B)和渣圈(C)在 CaO-SiO₂-Al₂O₃ 三元相图中的位置

Fig.4 Position of original mold flux (a), mold flux (B) and slag rim in mold (C) with casting in 15 min in CaO-SiO₂-Al₂O₃ ternary phase diagram

3 讨论

3.1 连铸过程钢中 Al 与液渣的反应

20Mn23AlV 连铸过程中渣钢界面主要发生反应(3),热力学计算结果表明,在结晶器内钢液温度下,反应(3)能够进行,产生大量的 Al₂O₃ 被保护渣所吸收,同时又降低了渣中 SiO₂ 的含量,使液渣碱度大幅增加。连铸进行 15 min 后,液渣中 Al₂O₃ 含量稳定在 22% 左右,这与 Wang^[7] 的报道相一致。



根据图 4 中 CaO-SiO₂-Al₂O₃ 三元相图可知,随保护渣中 Al₂O₃ 和碱度的增加,将使其物相从低熔点的假硅灰石向高熔点钙铝黄长石(2CaO · SiO₂ · Al₂O₃, 熔点 1 596 °C) 区域移动,因而熔化温度显著增加。Hiromoto^[8] 认为当渣中 Al₂O₃ 含量超过 20%

时,Al₂O₃ 含量的增加将促进钙铝黄长石的形成,同时抑制枪晶石的形成,剩余未参与枪晶石形成的 F 单独与 Ca 结合形成 CaF₂。

本研究中 15 min 时渣样的 XRD 分析结果表明,渣中结晶矿相以钙铝黄长石和枪晶石为主,并有一定量的萤石,这与 Hiromoto 的研究较为一致。Al₂O₃ 是两性氧化物,Kozakevitch^[9] 认为当摩尔比 Al₂O₃/CaO < 1 时,Al₂O₃ 作为酸性氧化物形成四面体结构的 AlO₄⁵⁻,延长并增强了熔渣的链状结构,使粘度增加,转折温度降低,本研究中取样渣粘度和转折温度的计算结果与此相符。

3.2 连铸过程中渣圈形成机理

20Mn23AlV 液相线温度较低,仅 1 421 °C,因而

弯月面处温度也较低,温度梯度较高。浇铸 15 min 后由于液渣中 Al_2O_3 含量大幅增加,熔点和粘度明显升高,液渣在结晶器中温度相对较低的弯月面处容易析出高熔点钙铝黄长石形成初生渣圈,随着连铸的进行,液渣中析出的钙铝黄长石不断粘结聚集,并裹挟部分保护渣中其他组分凝结成尺寸较大的渣圈漂浮在液渣层中,同时也引起了渣圈与液渣间成分及性能的差异。

3.3 连铸过程液渣成分和性能变化的不利影响与改进方向

20Mn23AlV 线膨胀系数较碳钢大,凝固过程中会引起一定的体积收缩,但由于其具有单一的奥氏体组织,凝固过程中不会发生因相变引起体积的收缩,因而也就不会产生相变裂纹^[10];此外,其导热系数较低,易造成初生坯壳过薄强度较低引发漏钢,这就需要保护渣具有良好的润滑能力与相对较强的均匀传热能力。

通过分析取样研究的结果可以认为:

(1) 连铸 15 min 后稳定状态下的液渣熔化温度明显升高,易于造成液渣层过薄,使保护渣消耗量减少;

(2) Al_2O_3 的增加引起液渣粘度显著升高,降低了液渣的流动性,也将减少保护渣消耗量;

(3) 连铸过程中弯月面处产生了大量的渣圈,阻碍了液渣流入结晶器与坯壳间隙。这些因素均不

利于铸坯的润滑,会造成铸坯严重的表面缺陷;

(4) 连铸过程中液渣碱度的升高将显著提高保护渣的结晶温度^[11-12],促进高熔点相的析出,使渣膜的结晶率提高,渣膜的传热能力降低,将不利于初生坯壳的生长。

综上所述,为使浇铸过程中液渣成分稳定后的液渣性能满足无磁钢连铸要求,应当降低保护渣原渣的碱度、熔点和粘度,通过调整保护渣组分降低连铸过程中保护渣熔化温度和粘度,抑制高熔点相的析出,减少渣圈的产生。

4 结论

(1) 20Mn23AlV 连铸开浇 15 min 内液渣及渣圈中 Al_2O_3 含量迅速增加, SiO_2 含量迅速减少,碱度迅速增加;渣圈中 Al_2O_3 、 SiO_2 及碱度的变化幅度均比液渣大,其他组分含量无明显变化;开浇 15 min 后,各组分含量趋于稳定。

(2) 由于液渣中 Al_2O_3 含量和碱度显著增加,液渣及渣圈的熔化温度与粘度明显增大,转折温度显著减小。渣圈的熔化温度与粘度明显高于液渣,转折温度低于液渣。液渣与渣圈的结晶矿相以钙铝黄长石和枪晶石为主,另有部分萤石。

(3) 高熔点相钙铝黄长石的大量析出及液渣粘度的显著增加促使了渣圈的形成及长大。

参考文献

- [1] 谭志楹. 关于 20Mn23Al 无磁钢焊接裂纹的探讨[J]. 变压器, 1993, 23(10): 34.
- [2] 殷荣幸, 瞿卫东. 20Mn23AlV 无磁钢与 Q235 低碳钢的埋弧焊焊接工艺[J]. 金属加工(热加工), 2011(10): 68-69.
- [3] Zhang Z T, Wen G H, Tang P, et al. The Influence of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ Ratio on the Viscosity of Mold Fluxes[J]. ISIJ International, 2008, 48(6): 739-746.
- [4] Becker J J, Madden A M, Natarajan T T, et al. Liquid/Solid Interactions during Continuous Casting of High-Al Advanced High-Strength Steels[C] // AISTech 2005: Proceedings of the Iron and Steel Technology Conference Vol 2, May 9-12, 2005 Charlotte. Pittsburgh: AIST, 2005: 99-106.
- [5] Lyanyi D M, Rosa J C. Viscosity of Casting Fluxes Used during Continuous Casting of Steel[J]. Metallurgical and Material Transactions B, 1981, 12(2): 287-298.
- [6] Sridhar S, Mills K C. Break Temperatures of Mould Fluxes and Their Relevance to Continuous Casting[J]. Ironmaking and Steelmaking, 2000, 27(3): 238-242.
- [7] Wang Q, Qiu S T, Zhao P. Kinetic Analysis of Alumina Change in Mold Slag for High Aluminium Steel during Continuous Casting[J]. Metallurgical and Material Transactions B, 2012, 43(2): 424-430.
- [8] Hiromoto T, Shima T, Sato R. Development of Fired Mold Fluxes for Continuous Casting[C] // 62th Steelmaking Conference Proceedings, March 25-28, 1979, Detroit. Pittsburgh: ISS, 1979, 40-47.
- [9] Kozakevitch P. Physical Chemistry of Process Metallurgy[M]. New York: Interscience Pub., 1961.
- [10] 施威. 20Mn23AlV 高锰低磁钢的连铸生产[J]. 上海金属, 2006, 28(3): 57-60.
- [11] Zhou L J, Wang W L, Ma F J, et al. A Kinetic Study of the Effect of Basicity on the Mold Fluxes Crystallization[J]. Metallurgical and Material Transactions B, 2012, 43(2): 354-362.
- [12] Zhu C Y, Han W D, Liu C J, et al. Crystallization Temperature and Crystallization Ratio of Mold Flux[J]. Journal of Iron & Steel International, 2005, 12(6): 23-26.

闫威(1985-),男,博士研究生,2010年东北大学毕业,钢的质量控制研究。

收稿日期:2012-08-20