

· 工艺技术 ·

高铝奥氏体无磁钢 20Mn23Al2V 板坯连铸结晶器保护渣的研究

张宇斌¹ 文光华² 于 雄² 唐 萍²

(1 山西太钢不锈钢股份有限公司技术中心,太原 030003; 2 重庆大学材料科学与工程学院,重庆 400044)

摘 要 浇铸过程无磁钢 20Mn23Al2V ($\%: 0.14 \sim 0.20\text{C}, \leq 0.50\text{Si}, 21.5 \sim 25.0\text{Mn}, 1.50 \sim 2.50\text{Al}, 0.04 \sim 0.10\text{V}$) 中的 Al - [Al] 易与保护渣中的 SiO_2 - (SiO_2) 反应, 导致结晶器保护渣变性, 要求低碱度、低 Al_2O_3 的保护渣; 并且该钢合金元素含量高, 液相线温度低, 要求低熔化温度的保护渣。设计了 3 种低碱度 (0.55 ~ 0.61)、低熔化温度 (904 ~ 1 015 $^{\circ}\text{C}$) 的结晶器保护渣 ($\%: 20.2 \sim 24.4\text{CaO}, 35.3 \sim 40.0\text{SiO}_2, 2.2 \sim 4.1\text{Al}_2\text{O}_3, 3.0 \sim 5.0\text{B}_2\text{O}_3$), 经 25 t 中间包, 200 mm \times 1 260 mm 板坯连铸试验。结果表明, 5.0% B_2O_3 , 碱度 0.50 ~ 0.60、熔化温度 1 010 $^{\circ}\text{C}$ 、粘度 0.215 Pa \cdot s 的无磁钢 20Mn23Al2V 保护渣在 0.60 ~ 0.65 m/min 拉速下能较好的满足连铸工艺要求。

关键词 高铝奥氏体无磁钢 20Mn23Al2V 板坯连铸 结晶器保护渣

A Study on Mold Powder for High Aluminium Austenite Non-Magnetic Steel 20Mn23Al2V Slab Casting

Zhang Yubin¹, Wen Guanghua², Yu Xiong² and Tang Ping²

(1 Technical Center, Shanxi Taiyuan Iron and Steel (Group) Co Ltd, Taiyuan 030003;
2 College of Materials Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044)

Abstract The Al in non-magnetic steel 20Mn23Al2V ($\%: 0.14 \sim 0.20\text{C}, \leq 0.50\text{Si}, 21.5 \sim 25.0\text{Mn}, 1.50 \sim 2.50\text{Al}, 0.04 \sim 0.10\text{V}$) - [Al] easily reacts with SiO_2 in mold powder- (SiO_2) led to modification of mold powder and the liquidus temperature of non-magnetic steel is lower because of higher alloy elements content, therefore the mold powder with low basicity, low Al_2O_3 content and low melting temperature is required. Three kinds of mold powder ($\%: 20.2 \sim 24.4\text{CaO}, 35.3 \sim 40.0\text{SiO}_2, 2.2 \sim 4.1\text{Al}_2\text{O}_3, 3.0 \sim 5.0\text{B}_2\text{O}_3$) with low basicity (0.55 ~ 0.61) and low melting temperature (904 ~ 1 015 $^{\circ}\text{C}$) have been designed. The test results by 200 mm \times 1 260 mm slab casting with 25 t tundish show that the mold powder for non-magnetic steel 20Mn23Al2V with 5.0% B_2O_3 , basicity 0.50 ~ 0.60, melting temperature 1 010 $^{\circ}\text{C}$ and viscosity 0.215 Pa \cdot s and in casting speed 0.60 ~ 0.65 m/min is optimum to satisfy the requirement of casting process.

Material Index High Aluminium Austenite Non-Magnetic Steel 20Mn23Al2V, Slab Casting, Mold Powder

Fe-Mn-Al-C 系无磁钢属奥氏体钢, 其组织稳定, 力学性能优良, 磁导率低而电阻率高, 在磁场中的涡流损耗极小, 广泛应用于大中型变压器、电磁铁等无磁结构材料^[1-2]。20Mn23Al2V 高铝奥氏体无磁钢主要成分如表 1 所示, 该钢中 Al 含量极高, 通常采用模铸的方式浇注成型。

为了提高金属收得率和成材率, 利用连铸代替模铸是发展趋势。但由于无磁钢的成分特点, 决定

了其在连铸过程中存在以下挑战: (1) 钢中 Mn 合金元素含量高, 钢的液相线温度低, 要求保护渣具有低的熔化温度; (2) 钢液中 [Al] 易与 CaO-SiO₂ 渣系保护渣中 (SiO_2) 发生反应, 反应后的保护渣组成、性质等较初始态性质发生较大的改变; (3) 20Mn23Al2V 无磁钢属于奥氏体钢, 热膨胀系数大, 在结晶器内凝固时坯壳收缩严重, 容易导致坯壳厚度不均, 引起表面凹陷、裂纹等缺陷。因此, 开发高铝奥氏体无磁钢板坯连铸结晶器保护渣的研究具有重要的意义。

1 保护渣设计

高铝奥氏体无磁钢保护渣宜采用低 Al_2O_3 含量、低碱度 R (CaO/SiO_2) 保护渣, 使钢渣反应达到平衡后保护渣具有适宜的碱度^[3]。

表 1 无磁钢 20Mn23Al2V 主要化学成分 / %

Table 1 Main chemical composition of non-magnetic steel 20Mn23Al2V / %

C	Si	Mn	P	S	Al	V
0.14 ~ 0.20	≤ 0.50	21.5 ~ 25.0	≤ 0.030	≤ 0.030	1.50 ~ 2.50	0.04 ~ 0.10

通讯作者: 文光华, 教授, 博士生导师, 重庆大学材料科学与工程学院, 重庆 400044

E-mail: wengh@cqu.edu.cn

利用 DSC 测试 20Mn23Al2V 高铝奥氏体无磁钢的液相线温度为 1 421 ℃, 常规保护渣熔化温度一般低于所浇钢种液相线温度 300 ℃, 且无磁钢与保护渣之间反应导致保护渣组成发生改变, 其熔化温度有升高趋势, 期盼平衡态保护渣熔化温度 1 120 ℃ 左右, 故设计初始保护渣熔化温度应在 1 050 ℃ 以下。

由于无磁钢中较高的 Al 含量, 钢渣接触过程中, 钢液中 [Al] 易与 CaO-SiO₂ 渣系保护渣中 (SiO₂) 发生反应, 生成的 Al₂O₃ 进入保护渣中, 同时消耗了熔渣中 SiO₂, 导致保护渣组分发生显著变化, 碱度急剧增加, 且一般高铝钢浇铸过程中熔渣中 Al₂O₃ 含量达到 30% 左右^[3-5], 保护渣组成变化引起其性质的变化。根据文献[6-7]介绍, 低碱度的高铝钢保护渣中合理添加 B₂O₃ 等熔剂, 能使保护渣变性过程中冶金性质 (熔化温度、粘度、渣膜传热性能等) 变化平稳, 且能延长保护渣结晶孕育时间, 降低保护渣结晶性, 弱化渣圈的形成, 设计初始保护渣初始碱度 0.5~0.7, 且含有一定量的 B₂O₃。

高铝奥氏体无磁钢凝固相变时体积收缩大, 具有一定的裂纹敏感性, 在浇铸过程中必须利用保护渣渣膜控制铸坯与结晶器之间的水平传热。平衡态保护渣在凝固过程中应具备一定的析晶能力, 控制铸坯向结晶器均匀传热。

根据高铝奥氏体无磁钢连铸工艺对保护渣要求, 设计了 3 组保护渣, 如表 2 所示。

2 试验结果

工业浇铸试验在太钢集团第二炼钢厂进行, 采用 80 t BOF-LF-VOD-CC 工艺生产, 钢包容量 80 t, 中间包容量 25 t, 中间包过热度 40 ℃ 左右, 结晶器断面 200 mm × 1 260 mm, 结晶器有效长度 800 mm,

表 2 保护渣的主要成分及性能

Table 2 Main ingredient and performance index of mold powder

保护渣	成分 / %				R(CaO/SiO ₂)	t _m / ℃	η(1 300 ℃) / Pa·s
	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃			
A	24.4	40.0	4.1	3.0	0.61	964	0.146
B	21.4	35.3	3.1	4.5	0.61	904	0.185
C	20.2	36.8	2.2	5.0	0.55	1 015	0.216

注: R, t_m, η- 保护渣的碱度、熔化温度和动力粘度。

采用正弦振动, 水口浸入深度 115 mm, 为了加强钢液上循环流, 促进保护渣熔化, 浸入式水口开口向上 15°。

首先对 A 渣进行了浇铸试验, 浇铸拉速为 0.5 m/min。浇铸过程中结晶器壁频繁形成了粗大的渣圈, 粗大的渣圈容易阻碍液渣均匀稳定的流入, 故需频繁捞取渣条, 影响连铸工艺顺行。铸坯表面存在的凹陷和角部微小横裂纹现象, 铸坯表面凹陷如图 1(a) 所示。

浇铸期间, 粗大的渣圈不利于熔渣均匀流入坯壳与结晶器之间的缝隙, 因此不能形成均匀的渣膜, 导致铸坯向结晶器传热不均匀, 20Mn23Al2V 高铝奥氏体无磁钢表面收缩不一致, 在局部形成了凹陷; 由于保护渣流入不畅, 影响了保护渣润滑铸坯功能的发挥, 使铸坯与结晶器之间摩擦力增大, 导致了凹陷及角部微小横裂纹的发生。

其次, 针对上述问题, 在 A 渣的基础上对保护渣进行了调整, 调整后的 B 渣浇铸拉速仍然为 0.5 m/min。浇铸过程中结晶器壁上依然会出现较粗大的渣圈, 但在整个浇铸约 70 min 过程中仅剔除两次渣圈, 但与第一次试验过程中结渣圈情况相比较, 通过保护渣的调整, 渣圈形成量明显减少。

浇铸初期, 铸坯表面没有观察到纵裂、横裂等质量缺陷, 但存在极少量的凹陷; 浇铸尾期, 铸坯的角

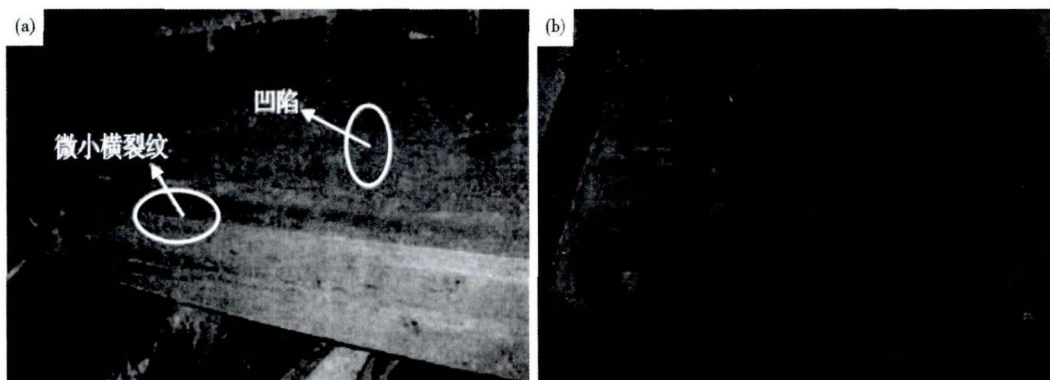


图 1 使用结晶器 A 渣(a)和 C 渣(b)所对应的铸坯表面质量

Fig. 1 Slab surface quality by using A mold powder (a) and C mold powder (b)

部,存在少量的角部微小横裂纹的现象,微小横裂纹与渣圈的形成有关,液渣不能稳定流入结晶器与铸坯之间,因此,导致保护渣对铸坯的润滑功能减弱,在铸坯角部产生微小横裂纹。

最后,对进一步优化的 C 渣在拉速 0.60 ~ 0.65 m/min 进行了试验。浇铸过程中液渣层厚度稳定在 6 ~ 8 mm,保护渣所形成的渣圈较小,厚度在 3 mm 左右,接近常规保护渣渣膜厚度;浇铸所得铸坯表面质量良好,无纵裂纹和横裂纹现象,但铸坯表面仍存在极少量凹陷,如图 1(b) 所示。

利用 SEM 分析 C 渣渣膜(图 2)微观结构得出,靠近结晶器侧为玻璃体,靠近铸坯侧有圆形颗粒状晶体析出,经 X-ray 分析得知为 CaF_2 晶体。将 C 渣渣膜碾磨成粉末态,过 200 目筛网,利用 XRF 分析其化学成分,主要组成如表 3 所示。将表 3 与表 2

表 3 渣圈主要组成 / %
Table 3 Main ingredient of slag rim / %

CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	F ⁻	Na ₂ O
24.3	18.4	30.6	9.3	8.9

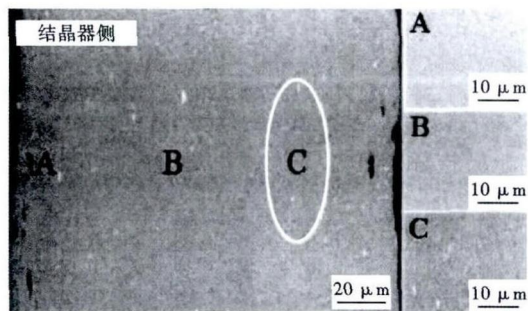


图 2 渣圈微观结构
Fig. 2 Micro-structure of slag rim

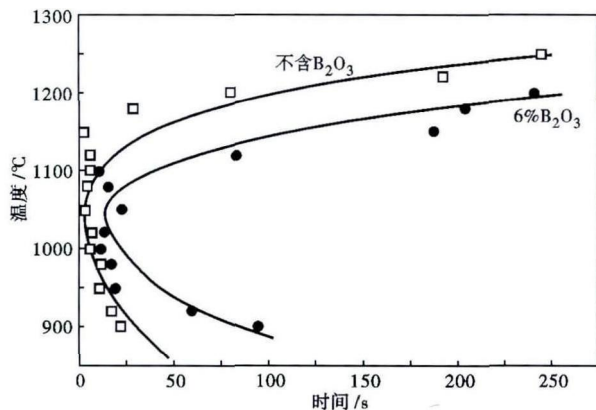


图 3 含 6% 的 B_2O_3 及不含 B_2O_3 高铝钢保护渣的 TTT(时间-温度转变)曲线

Fig. 3 TTT (time temperature transformation) curves of mold powder for high aluminium steel with 6% B_2O_3 and without B_2O_3

中原 C 渣成分比较,发现 C 渣中 SiO_2 由 36.8% 降为 18.4%,而 Al_2O_3 则由 2.2% 增加为 30.6%。

对比 3 种保护渣使用效果可知,A 渣使用效果较差,C 渣使用效果则相对较好。

高铝奥氏体无磁钢浇铸过程中,钢中 [Al] 与保护渣中 (SiO_2) 反应而消耗了熔渣中的 (SiO_2),导致熔渣碱度升高,熔渣结晶性能增强,促进渣圈形成及长大。C 渣相对于 A、B 渣,碱度略有降低,熔化温度增加。降低保护渣碱度是为了使熔渣与钢液反应达到平衡时,保护渣碱度合适,防止碱度过高,结晶能力过强。

适当提高了 C 渣熔化温度至 1 015 $^{\circ}\text{C}$,虽然高铝奥氏体无磁钢浇铸过程中,液态保护渣组成发生变化将导致熔渣熔化温度升高,但是粉末保护渣在由固相转变成液相的熔化温度并不会随浇铸的进行而明显升高。为了控制液渣与结晶器壁接触面积,以减少渣圈的形成,故在 B 渣基础上适当提高保护渣熔化温度。

3 讨论

3.1 B_2O_3 对高铝奥氏体无磁钢保护渣结晶行为的影响

B_2O_3 对反应达到平衡后的高铝奥氏体无磁钢保护渣 (Al_2O_3) = 30% 结晶性能影响的 TTT 曲线如图 3 所示。

从图 3 可以看出,向保护渣中添加 B_2O_3 能延长结晶孕育时间,抑制熔渣的结晶行为,为此,通过调整保护渣中的原始组分,即向保护渣中添加抑制晶体析出的组分 B_2O_3 ,以此降低保护渣结晶性能,增加晶体形成所需要的孕育时间,减缓保护渣液渣析出高熔点晶体的趋势。故 A 渣与 B 渣碱度相当,但 A 渣中 B_2O_3 含量低于 B 渣,B 渣的结晶性弱于 A 渣的结晶性,实际浇铸过程中 B 渣渣圈的形成及长大弱于 A 渣渣圈。

3.2 高铝奥氏体无磁钢保护渣渣膜中晶体的析出

常规具有包晶反应特征钢种保护渣易析出枪晶石晶体,而高铝奥氏体无磁钢保护渣工业试验析出了 CaF_2 晶体,文献[3]表明高铝钢浇铸过程中,无论是初始渣还是平衡态渣都易析出 CaF_2 晶体。

利用 $\text{CaO-SiO}_2\text{-CaF}_2$ 三元相图^[8](图 4),从图 4 可以看出,存在两个三元化合物 $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{CaF}_2$ 和 $9\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot \text{CaF}_2$,其中枪晶石 $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{CaF}_2$ 在低于液相线温度条件下形成; $9\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot \text{CaF}_2$ 晶体在较低的温度下将不能稳定存在。

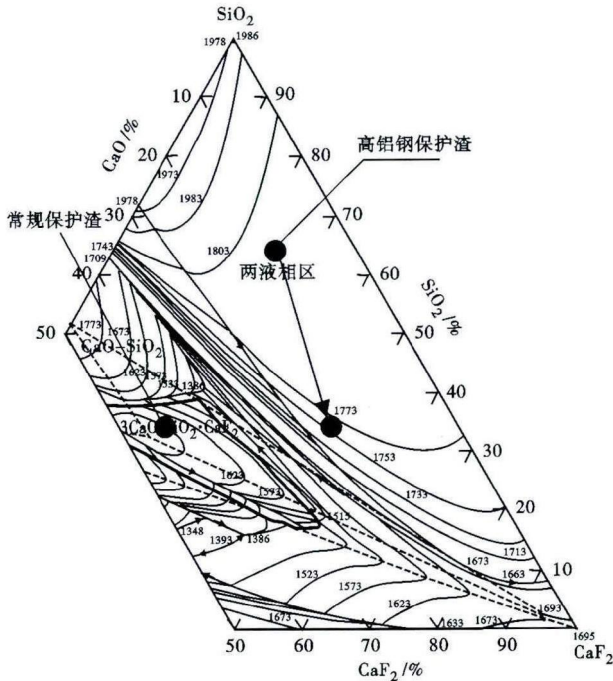


图 4 常规中碳钢保护渣和高铝钢保护渣在 CaO-CaF₂-SiO₂ 相图的位置

Fig.4 Location of mold powder for common medium carbon steel and high aluminium steel in CaO-CaF₂-SiO₂ phase diagram

Watanabe^[8]研究了 CaO-SiO₂-CaF₂ 三元体系中枪晶石晶体形成区域,在图 4 中以粗实线圈出,常规中碳钢保护渣处于该区域内,高温熔融态保护渣凝固降温过程中,当渣膜温度低于液相线温度后,由于成分的偏析渣膜内析出枪晶石晶体。

高铝钢初始渣及平衡态保护渣成分范围均处于 CaO-SiO₂-CaF₂ 三元渣系的 CaF₂-SiO₂ 侧双液相区,如图 4 中所标注,图 4 中以箭头表示保护渣由初始渣向平衡态保护渣发生转变,该区域处于 CaF₂-SiO₂ 双液相区,当温度下降到一点范围后, CaF₂-SiO₂ 系由于液相时组分的溶解度有限,形成两液相共存的相图,此两液相分别为 CaF₂ 在 SiO₂ 相内的饱和熔体及 SiO₂ 在 CaF₂ 中的饱和熔体,两相形成的原因是由于静电势较大的阳离子 Ca²⁺ 有较大的极化力,在一定温度条件下,使熔体中 Si_xO_y^{z-} 受到极化,转变为复杂的结构,致使熔体中有序态强烈发展,分裂成两个相,一相中主要为 Ca²⁺·2F⁻ 团,另一相主要

为 Si_xO_y^{z-}^[9];温度进一步降低, CaF₂ 以结晶态从熔融态渣中析出。

4 结论

(1) 高铝奥氏体无磁钢板坯保护渣宜采用低碱度、低熔点渣系。

(2) 保护渣中适当添加 B₂O₃ 能有效抑制保护渣的结晶性能,弱化保护渣渣圈的形成。

(3) 碱度(CaO/SiO₂)为 0.50~0.60、熔化温度(1010±10)℃、粘度(0.215±0.05)Pa·s 的无磁钢保护渣在 0.60~0.65 m/min 拉速下能较好的满足连铸工艺要求。

(4) 性能良好的高铝奥氏体无磁钢保护渣浇铸过程中得到的渣圈大小与常规钢种保护渣类似,但高铝奥氏体无磁钢保护渣渣圈中析出物是 CaF₂ 晶体。

国家自然科学基金项目资助(51274260)

参考文献

[1] Cheng Z, Gao S, Wang J. Loss Evaluation of Non-magnetic Tie-plates in Transformers[J]. *Compel*, 1998, 17(23): 347-351.
 [2] 张彦生, 苏丽娟. 30Mn20Al3 无磁钢及低温钢的研究[J]. *金属学报*, 1983, 19(4): 253-262.
 [3] Jeffrey J B, Maureen A M, Thinius T N. Liquid/solid Interactions during Continuous Casting of High-Al High-strength Steels [C]. *Aistech 2005 Proceeding* (11): 99-106.
 [4] Wang W, Blazek K, Cramb A. A Study of the Crystallization Behavior of a New Mold Flux Used in the Casting of Transformation-Induced-Plasticity Steels[J]. *Metall Mater Trans B*, 2007, 39B(2): 66-74.
 [5] Stuart S, Keegan J, Nicole M. Production of High-aluminum Steel Slabs[J]. *Iron & Steel Technology*, 2008, 5(7): 38-49.
 [6] Yu X, Wen G, Tang P. Investigation on Viscosity of the Mold Fluxes during Continuous Casting of Aluminum-containing TRIP Steels[J]. *Ironmaking and Steelmaking*, 2009, 36(9): 623-630.
 [7] Yu X, Wen G, Tang P. Characteristics of Heat Flux Through Slag Film of Mold Slag Used for High Al-TRIP Steel Casting[J]. *Journal of Iron and Steel Research, International*, 2010, 17(5): 11-16.
 [8] Watanabe T, Fukuyama H, Nagata K. Stability of Cuspidine (3CaO·2SiO₂·CaF₂) and Phase Relations in the CaO-SiO₂-CaF₂ System [J]. *ISIJ Int*, 2002, 42(5): 489-497.
 [9] 黄希祐. 钢铁冶金原理[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2005: 171.

张宇斌(1972-),男,高级工程师,1996年太原理工大学毕业,耐磨钢和高锰钢工艺研究。E-mail: zhangyb@tisco.com.cn

收稿日期: 2013-06-07

欢迎全国各冶金机械及相关行业
 在《特殊钢》杂志上刊登宣传广告