

## 结晶器保护渣对 300 mm × 360 mm 低碳钢连铸坯表面质量的影响和成分优化

曾亚南<sup>1</sup> 孙彦辉<sup>1</sup> 艾西<sup>1</sup> 马志飞<sup>1</sup> 刘瑞宁<sup>2</sup> 刘泳<sup>2</sup>

(1 北京科技大学冶金与生态工程学院,北京 100083;2 河北钢铁集团石家庄钢铁有限责任公司,石家庄 050031)

**摘要** 钢厂使用原保护渣[/%:25.64CaO,22.72SiO<sub>2</sub>,5.69MgO,8.29Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,11.87(Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O),5.49CaF<sub>2</sub>,5.10BaO]生产的300 mm×360 mm 低碳钢连铸坯表面易产生网状裂纹。通过分析保护渣润滑性能与铸坯冶金质量之相关性和研究碱度、MgO 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 对保护渣熔点的影响,CaF<sub>2</sub> 和碱土金属化合物含量对保护渣粘度影响,优化了保护渣的成分[/%:22.06CaO,23.63SiO<sub>2</sub>,4.76MgO,8.29Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,11.90(Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O),2.32CaF<sub>2</sub>,4.18BaO],应用结果表明,使保护渣液层的厚度由原保护渣的6~7.5 mm 提高到7~10 mm,完全消除了连铸坯的网状裂纹。

**关键词** 低碳钢 300 mm×360 mm 连铸坯 结晶器保护渣 粘度 熔点 成分优化

## Effect of Mold Powder on Surface Quality of 300 mm × 360 mm Casting Bloom of Low Carbon Steel and Ingredient Optimization

Zeng Yanan<sup>1</sup>, Sun Yanhui<sup>1</sup>, Ai Xi<sup>1</sup>, Ma Zhifei<sup>1</sup>, Liu Reining<sup>2</sup> and Liu Yong<sup>2</sup>

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

**Abstract** The surface of 300 mm×360 mm low carbon steel casting bloom produced by using original mold powder [/%: 25.64 CaO, 22.72SiO<sub>2</sub>, 5.69MgO, 8.29Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 11.87 (Na<sub>2</sub>O + K<sub>2</sub>O), 5.49CaF<sub>2</sub>, 5.10BaO] easily produces network cracks at steel work. With analysis on the relativity between mold powder lubricating property and metallurgical quality of casting bloom and study on the influence of basicity, MgO and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on melting point of mold powder and the influence of Ca<sub>2</sub>F and alkali-earth oxide content on viscosity of mold powder, the optimum ingredient of mold powder [/%: 22.06CaO, 23.63SiO<sub>2</sub>, 4.76MgO, 8.29Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 11.90(Na<sub>2</sub>O + K<sub>2</sub>O), 2.32CaF<sub>2</sub>, 4.18BaO] is defined. The application results show that as the thickness of liquid slag layer increases to 7~10 mm from original slag 6~7.5 mm, the casting bloom surface network is completely eliminated.

**Material Index** Low Carbon Steel, 300 mm×360 mm Casting Bloom, Mold Powder, Viscosity, Melting Point, Ingredient Optimization

结晶器保护渣在控制结晶器与凝固坯壳之间的传热和坯壳润滑方面起着重要的作用,结晶器保护渣性能的好坏对连铸坯表面质量和连铸工艺顺行有着显著影响<sup>[1-2]</sup>。在浇铸低碳钢时,保护渣的润滑能力对铸坯表面质量有显著的影响。因为当保护渣在结晶器下半段完全结晶时,其润滑能力完全消失,此时铸坯表面易产生星型裂纹等缺陷<sup>[3]</sup>。因此,在设计保护渣时应重点考虑保护渣的润滑性能。试验针对钢厂在生产低碳钢大方坯时产生表面缺陷的问题对其结晶器用保护渣进行了优化并在实际生产中进行推广应用。

### 1 研究背景

钢厂采用碱度为1.12、1300℃下粘度为0.37 Pa·s、熔化温度为1142℃的结晶器保护渣浇铸规格为300 mm×360 mm 的低碳钢大方坯,保护渣成分如表1所示。通过对冷却后的铸坯试样进行酸洗

表1 原保护渣成分/%

| CaO   | SiO <sub>2</sub> | MgO  | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O | CaF <sub>2</sub> | BaO  |
|-------|------------------|------|--------------------------------|--------------------------------------|------------------|------|
| 25.64 | 22.72            | 5.69 | 8.29                           | 11.87                                | 5.49             | 5.10 |

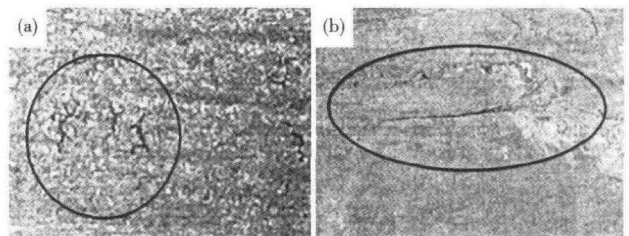


图1 铸坯(a)及轧材(b)表面缺陷宏观形貌

Fig. 1 Morphology of surface defects of casting bloom (a) and rolled products (b)

发现铸坯表面有明显的网状裂纹,尺寸在2~5 mm,如图1(a)所示。将铸坯轧制后经摊检发现轧材表面有舌状结疤缺陷存在,舌状结疤缺陷为24 mm左

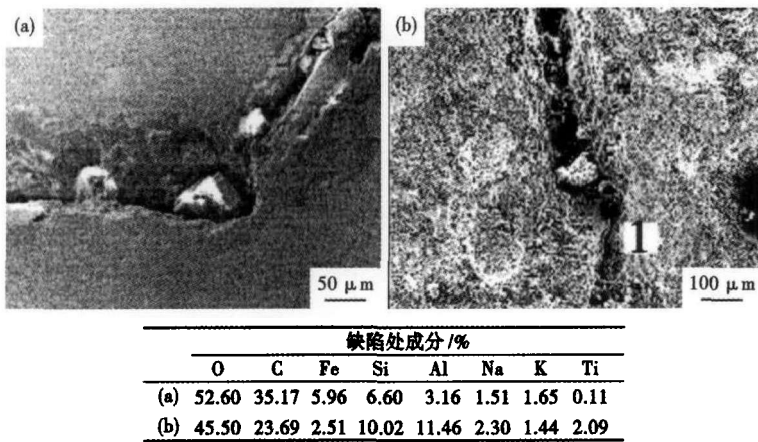


图2 铸坯(a)及轧材(b)缺陷处SEM形貌和能谱分析

Fig.2 Morphology of defects of casting bloom (a) and rolled products (b), SEM, and energy dispersive spectrum analysis, SEM

右,如图1(b)所示。铸坯以及轧材上存在的缺陷严重影响了生产的稳定性和成材率。

对铸坯和轧材表面缺陷进行扫描电镜观察(图2)并且配合能谱分析仪(EDS)进行分析可知,缺陷处含有 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 以及 $\text{SiO}_2$ 等成分,与典型的保护渣成分基本一致。因此可确定缺陷处有保护渣的卷入,缺陷产生于结晶器弯月面处。

## 2 保护渣优化

### 2.1 保护渣优化原则

保护渣的润滑性能与铸坯质量之间有密切的联系。保护渣润滑性能不好时,坯壳表面的摩擦力增加,从而使铸坯表面产生星型裂纹等缺陷<sup>[4]</sup>。而保护渣的渣耗量是评判该保护渣润滑性能好坏的标准。Mills等人通过研究建立保护渣的渣耗模型<sup>[5]</sup>:

$$Q_i = d_i \cdot \rho \cdot R / 7.6 \cdot f^* \quad (1)$$

式中: $Q_i$ -保护渣渣耗; $f^*$ -用于产生熔渣层的粉渣比例; $R$ -结晶器表面积与体积比值; $\rho$ -液渣层密度; $d_i$ -液渣膜厚度。

液渣膜厚度 $d_i$ 可表示为:

$$d_i = 79.1 \cdot S^{0.3} \cdot t_p^{0.12} / \nu_c^{0.6} \cdot T_m^{0.9} \cdot t_f^{0.08} \quad (2)$$

式中: $S$ -结晶器振幅; $t_p$ -正滑脱时间; $t_f$ -结晶器振动周期; $T_m$ -保护渣熔化温度; $\nu_c$ -拉速。

综合式(1)和(2)可知,在连铸工艺参数一定的条件下,结晶器保护渣的渣耗与其熔化温度呈反比,即随着结晶器保护渣熔化温度的升高,保护渣渣耗降低。钢厂生产过程中使用的保护渣渣耗为0.57 kg/t,根据现场经验可知,该保护渣的渣耗量偏低。因此,可通过降低保护渣熔点来达到提高其渣耗量,

从而提高铸坯表面质量的目的。

Mills等人通过研究发现,为确保渗入坯壳与结晶器之间的液渣层具有合适的润滑性能,保护渣粘度( $\eta$ )与铸机拉速( $\nu_c$ )间应满足如下关系: $\eta$  (Pa·s)  $\times \nu_c$  (m/min) = 0.3 ~ 0.5。钢厂生产过程中使用的保护渣的粘度为0.37 Pa·s,铸机拉速为0.58 m/min,通过计算得知其粘度拉速乘积为0.21 Pa·s·m/min,比较可知,该工况条件下保护渣的粘度拉速乘积偏小。因此,可通过适当提高保护渣的粘度来确保保护渣的润滑性能。

综上所述,为确保结晶器保护渣的润滑性能,从而提高铸坯表面质量,试验拟从保护渣的熔点和粘度两方面对钢厂所用的保护渣进行优化。

### 2.2 组分对保护渣熔点的影响

#### 2.2.1 碱度

从图3(a)得知,当保护渣碱度为0.93时,保护渣的熔点为1132℃,而当碱度提高至1.12时,保护渣熔点上升到1142℃,增幅达10℃。由于渣中CaO容易与其他化学成分形成硅灰石、硅酸二钙、钙长石等高熔点物质,促使保护渣的熔化温度上升。因此,保护渣的熔点随着保护渣碱度的增加而呈上升的趋势<sup>[6]</sup>。

#### 2.2.2 MgO

从图3(b)可以看出,当渣中MgO含量0.7%时保护渣的熔点为1090℃,随着渣中MgO含量的增加,保护渣熔点呈线性升高,当MgO增加到5.69%时保护渣的熔点升高至1142℃。这是因为MgO为高熔点物质,当渣中MgO含量升高时其易与 $\text{SiO}_2$ 和 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 形成橄榄石和镁铝尖晶石等高熔点物质,从而使保护渣的熔点升高<sup>[7]</sup>。

#### 2.2.3 $\text{Al}_2\text{O}_3$

图3(c)描述了渣中 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 含量对保护渣熔点的影响。从图3(c)可以看出,当渣中 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 含量从5.03%提高至8.29%时,保护渣熔点从1148℃迅速降至1132℃。即随着保护渣中 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 含量的增加,保护渣熔点呈下降的趋势。研究表明,当渣中 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 含量较低时, $\text{Al}_2\text{O}_3$ 形成 $[\text{AlO}_6]^{9-}$ 离子, $[\text{AlO}_6]^{9-}$ 离子属于六面体结构,使保护渣的致密度降低,结构疏松,从而降低了保护渣的熔点<sup>[8]</sup>。

### 2.3 组分对保护渣粘度的影响

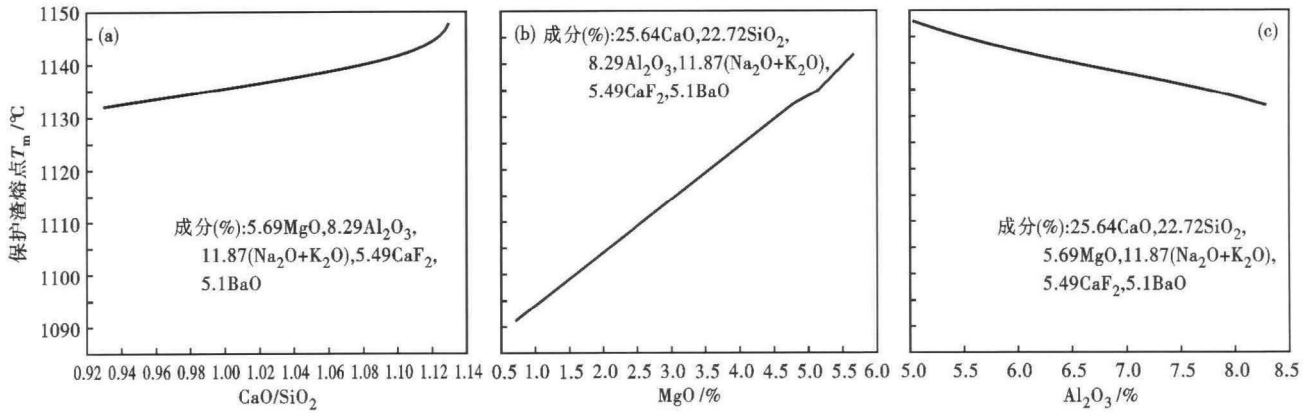


图 3 碱度(a)、MgO(b)和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(c)对保护渣熔点的影响  
Fig. 3 Influence of basicity (a), MgO (b) and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (c) on melting point of mold powder

2.3.1 CaF<sub>2</sub>

图 4(a)为保护渣中 CaF<sub>2</sub> 含量对保护渣粘度的影响图。从图 4(a)中可以看出,当保护渣中的 CaF<sub>2</sub> 含量从 2.38% 提高到 5.6% 时,保护渣的粘度从 0.69 Pa·s 迅速降至 0.38 Pa·s,降幅达 45%。这是因为,当保护渣中加入 CaF<sub>2</sub> 后,其向渣中提供了大量的 F<sup>-</sup>,F<sup>-</sup> 促使渣中的硅氧聚合体解离,从而降低了保护渣的粘度<sup>[9-10]</sup>。因此,可通过减少渣中 CaF<sub>2</sub> 的含量来达到提高保护渣粘度的目的。

2.3.2 碱土金属氧化物

碱土金属氧化物含量与保护渣粘度的关系如图 4(b)所示。从图 4(b)可以看出,随着保护渣中 MgO 和 BaO 含量的增加,保护渣的粘度均呈现出显著降低的趋势。这是因为当保护渣中碱土金属含量增加时,其向渣中提供的 O<sup>2-</sup> 增加,从而使得渣中 O/Si 值增加,过量的 O<sup>2-</sup> 可使渣中聚合的复杂硅酸盐离子解离成简单的硅氧复合离子,保护渣的粘度也就随之降低<sup>[11-12]</sup>。比较图 4(b)中两条曲线可知,相同含量下 BaO 对保护渣粘度的影响比 MgO 大。研究表明,Mg<sup>2+</sup> 的半径较小,其离子静电势要大于

Ba<sup>2+</sup>,在渣中能夺取硅酸盐离子中的部分 O<sup>2-</sup>,导致硅氧离子团聚合,使网络结构变得复杂<sup>[8]</sup>。因此,MgO 对降低保护渣粘度的作用比 BaO 小。

2.4 保护渣成分的优化设计

根据上述分析,在原有保护渣的基础上通过适当降低保护渣碱度,降低渣中 MgO、BaO、CaF<sub>2</sub> 含量以及提高渣中 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量,设计出低碳钢保护渣的化学成分如表 2 所示。其物化性能为:碱度 0.93、1300℃ 下粘度 0.51 Pa·s、熔化温度 1132℃。

通过对比优化前后保护渣可知,新设计的保护渣碱度较原渣有所降低,熔化温度比原渣低 10℃,而粘度从原来的 0.37 Pa·s 提高到 0.51 Pa·s,增幅约 38%。优化后保护渣的粘度与速度乘积为 0.30 Pa·s·m/min,基本符合低碳钢保护渣的设计要求。

3 现场试验及结果分析

3.1 工艺参数

现场试验过程中,记录使用原渣以及优化渣浇铸时结晶器的工况条件,并通过换算得出结晶器的热流密度,同时记录保护渣吨钢消耗量。将采用原渣和优化渣浇铸时的工艺参数进行对比,如表 3 所示。

从表 3 可以看出,在以相同拉速浇铸相同断面的同一钢种时,使用优化渣的结晶器平均热流密度较原渣低 0.16 MW/m<sup>2</sup>,降幅达 9.64%。这说明优化后的保护渣更能有效控制结晶器传热;优化渣的吨钢消耗量为 0.60 kg,比使用原渣时提高了 0.3 kg,对结晶器内坯壳的润滑更有利。因此,优

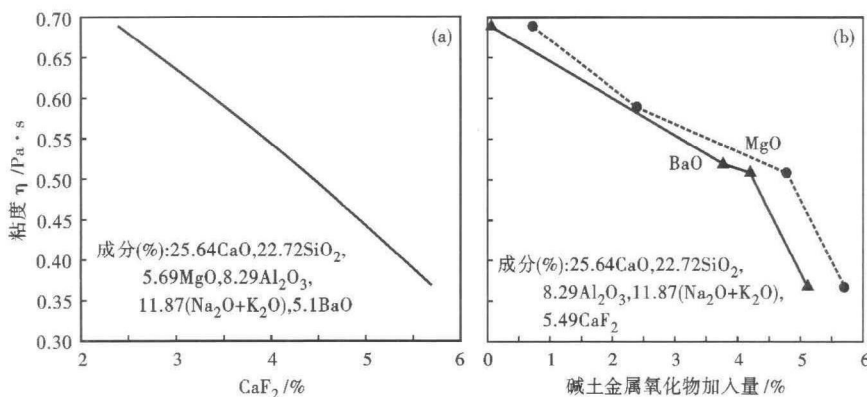


图 4 CaF<sub>2</sub>(a)和碱土金属氧化物(b)对保护渣粘度的影响  
Fig. 4 Influence of CaF<sub>2</sub> (a) and alkali-earth oxide (b) on viscosity of mold powder

表2 优化后结晶器保护渣成分/%

Table 2 Ingredient of improved mold powder /%

| CaO   | SiO <sub>2</sub> | MgO  | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O | CaF <sub>2</sub> | BaO  |
|-------|------------------|------|--------------------------------|--------------------------------------|------------------|------|
| 22.06 | 23.63            | 4.76 | 8.29                           | 11.90                                | 2.32             | 4.18 |

表3 原渣与优化渣工艺参数对比

Table 3 Comparison of technological parameters between original and improved mold powder

| 渣型  | 钢种  | 平均拉速/<br>(m·min <sup>-1</sup> ) | 断面/<br>(mm×mm) | 平均热流密度/<br>(MW·m <sup>-2</sup> ) | 吨钢渣耗/<br>kg |
|-----|-----|---------------------------------|----------------|----------------------------------|-------------|
| 原渣  | 低碳钢 | 0.58                            | 300×360        | 1.66                             | 0.57        |
| 优化渣 | 低碳钢 | 0.58                            | 300×360        | 1.50                             | 0.60        |

化后的保护渣比原渣更有利于连铸坯表面质量的提高。

### 3.2 保护渣液渣层厚度

合理的保护渣液渣层厚度是保证保护渣均匀传热和润滑的关键因素,从图5可以看出,优化渣的液渣层厚度在7~10 mm,而原渣的液渣层厚度在6~7.5 mm,优化后保护渣的液渣层厚度较原渣有所提高,且分布比较合理。蔡开科等人总结现场经验得知,为保证连铸坯表面质量,保护渣液渣层厚度应大于结晶器振动行程的1.3~1.5倍<sup>[13]</sup>。在连铸过程中结晶器的振动行程为6 mm,通过计算得知,液渣层厚度应为7.8~9 mm。因此,综上分析可知,优化后的保护渣对铸坯表面质量更有利。

### 3.3 试验效果

使用原渣进行浇铸的铸坯,ET探伤的合格率为12%~18%,铸坯表面裂纹严重,轧制后的废品率为20%左右,在轧制前需对钢材进行修磨;使用优化渣后铸坯表面无明显裂纹,轧制后的废品率为0,钢材

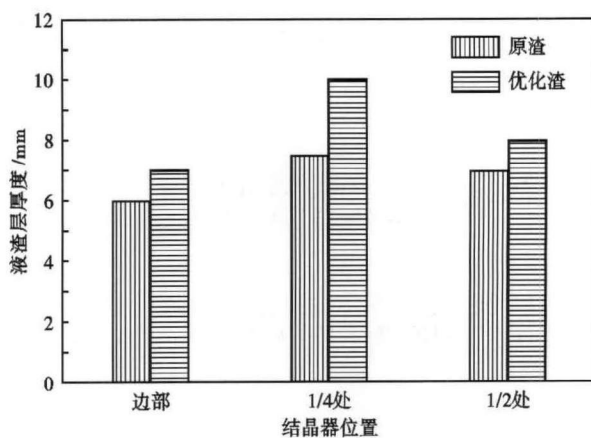


图5 液渣层分布及厚度

Fig. 5 Distribution and thickness of liquid slag

的不修磨率达到100%。

## 4 结论

(1) 针对国内钢厂表面缺陷及原渣渣耗小粘度低的问题,提出了增大粘度、降低熔点的保护渣优化原则。

(2) 保护渣的熔点随着碱度和渣中MgO含量的增大而升高,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>具有降低保护渣熔点的作用;渣中CaF<sub>2</sub>和碱土金属氧化物含量增加时,保护渣粘度呈降低的趋势。

(3) 现场试验表明,使用优化后的保护渣时结晶器的平均热流密度有了较大的提高,保护渣吨钢渣耗量从0.57 kg升高至0.60 kg,保护渣液渣层厚度也有明显的提升。使用优化渣浇铸的铸坯表面质量比使用原渣时有显著的改善。

## 参考文献

- [1] Long Xiao, He Shengping, Xu Jianfei, et al. Properties of High Basicity Mold Flux for Peritectic Steel Slab Casting[J]. Journal of Iron and Steel Research, International, 2012, 19(7): 39-45.
- [2] Nakada H, Susa M, Seko Y, et al. Mechanism of Heat Transfer Reduction by Crystallization of Mold Flux for Continuous Casting[J]. ISIJ International, 2008, 48(4): 446-453.
- [3] Mills K C, Billany T J H, Normanton A S, et al. Causes of Sticker Breakout during Continuous Casting[J]. Ironmaking and Steelmaking, 1991, 18(4): 253-265.
- [4] Mills K C, Fox A B, Li Z, et al. Performance and Properties of Mould Fluxes[J]. Ironmaking & Steelmaking, 2005, 32(1): 26-34.
- [5] Mills K C, Fox A B. The Role of Mould Fluxes in Continuous Casting—so Simple Yet So Complex[J]. ISIJ International, 2003, 43(10): 1479-1486.
- [6] 程红艳. 保护渣渣膜结构模拟及其润滑性能的研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2008.
- [7] 潘志胜. 石钢合金钢连铸保护渣的研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2010.
- [8] 王 玉. 中碳钢宽厚板连铸结晶器保护渣研究[D]. 包头: 内蒙古科技大学, 2012.
- [9] 谢 兵. 连铸结晶器保护渣相关基础理论的研究及其应用实践[D]. 重庆: 重庆大学, 2004.
- [10] 万爱珍, 朱立光, 王硕明. 连铸保护渣粘度特性及机理研究[J]. 炼钢, 2000, 16(4): 21-25.
- [11] 曾建华. 高碳钢大方坯连铸用保护渣的研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2003.
- [12] 饶东生. 硅酸盐物理化学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1991: 53-68.
- [13] 蔡开科. 连铸坯质量控制[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2010: 178-223.

曾亚南(1983-),男,博士研究生(北京科技大学),2006年河北理工大学(本科)毕业,炼钢新工艺及铸坯质量控制研究。E-mail: zengyanann@126.com

收稿日期: 2014-02-09