

萤石含量对连铸保护渣结晶性能的影响

韩秀丽^{1,2} 潘苗苗¹ 刘磊¹ 张韩¹ 刘丽娜¹

(1 河北联合大学矿业工程学院,唐山 063009;2 河北省矿业开发与安全技术实验室,唐山 063009)

摘要 通过热丝法得出保护渣连续冷却转变 (CCT) 和时间-温度转变 (TTT) 曲线,并用偏光显微分析和 X-射线衍射分析方法研究了萤石含量 (8% ~ 16%) 对碱度 1.0 的薄板坯连铸结晶器保护渣结晶性能的影响。结果表明,萤石含量每增加 2%,保护渣的临界冷却速度平均增加 2.5 °C;同一冷却速度下,随保护渣中萤石含量的增加,结晶温度升高,结晶率增大,有利于提高界面热阻,控制渣膜传热,减少铸坯表面裂纹产生;因萤石含量超过 14% 时,渣膜中大量生成结晶矿物枪晶石,对连铸润滑要求较高的钢种,应控制萤石含量 ≤ 14%。

关键词 保护渣 萤石含量 连续冷却转变 时间-温度转变 结晶率

Effect of Fluorite Content on Crystallization Properties of Casting Mould Fluxes

Han Xiuli^{1,2}, Pan Miaomiao¹, Liu Lei¹, Zhang Han¹ and Liu Lina¹

(1 College of Mining Engineering, Hebei United University, Tangshan 063009;

2 Hebei Province Key Lab for Mining Development and Safety Technology, Tangshan 063009)

Abstract With using hot wire method to get the mould fluxes continuous cooling transformation (CCT) and time-temperature transformation (TTT) curves and using polarizing microscope combined with X-ray diffraction analysis, the effect of fluorite content (8% ~ 16%) on crystallization properties of thin slab casting mould fluxes with basicity 1.0 has been studied. Results show that with increasing fluorite content by each 2%, the average critical cooling rate increases by 2.5 °C; at same cooling rate with increasing fluorite content in mould fluxes, the mould fluxes crystallization temperature raises and the crystallization rate increases, they are favourable to improve the interfacial thermal resistance, control the heat transfer of slag film and decrease the forming of surface crack of casting slab; as the fluorite content is more than 14%, large amount of crystalline mineral cuspidine forms in slag film, for the steel grades with higher casting lubricating requirement, it should be to control the fluorite content in fluxes no less than 14%.

Material Index Mold Fluxes, Fluorite Content, CCT, TTT, Crystallization Rate

润滑和传热是连铸生产中连铸保护渣的主要功能,掌握渣膜的晶体形貌及固相比例的瞬间变化对改善结晶器与铸坯之间的润滑与传热意义重大,而连铸保护渣的结晶性能是影响渣膜结构的最关键因素^[1-4]。采用结晶性能良好的保护渣时,结晶器与铸坯间的热流量减小,能防止铸坯表面纵裂的发生;但同时会增大固体渣膜与结晶器接触的摩擦力,使液体渣膜的剪切应力增大,渣膜的润滑条件恶化,不利于拉坯速度的提高^[5-7]。如何协调铸坯传热与润滑的矛盾,是近年来保护渣研究的重要环节。

针对薄板坯连铸技术,由于铸坯厚度薄,在同等级拉速下结晶器热流大,产生铸坯纵裂的倾向增大。而且结晶器冷却强度高,冷却速度快,导致传热不均匀,引发铸坯裂纹^[8-9]。对薄板坯连铸而言,在不恶化润滑的情况下控制铸坯传热意义重大,结晶性能良好的保护渣能使结晶器与铸坯间热流量减少^[10]。保护渣主要由工业矿物组成,其矿物组成对渣膜结晶性能有重要影响,而结晶性能是控制铸坯润滑和

传热的重要因素,因此,有必要研究保护渣矿物组成对连铸保护渣结晶性能的影响。参考现场薄板坯连铸保护渣物质组成,设计了 5 组保护渣渣样,定量分析萤石对保护渣结晶性能的影响,为连铸现场合理选择保护渣配渣原料以解决铸坯表面质量问题提供参考。

1 试验渣样配制

鉴于保护渣主要采用工业矿物而非纯化学试剂配置,以往学者多研究化学成分对保护渣结晶性能的影响,而矿物成分对结晶性能的影响更具有实际意义。试验渣样采用矿物成分配制而成,在参考现场用连铸保护渣成分的基础上,以水泥熟料为基料,并配加一定量的石英、硅灰石、无水硼砂及工业纯碱,萤石的配比含量分别为 (%) 6、8、10、12、14,通过水泥熟料调整保护渣的碱度保持在 1.0 左右,渣样配比方案见表 1,配渣矿物原料的化学成分见表 2。

保护渣的结晶性能是影响渣膜结构的重要因素,对保护渣润滑及传热作用的发挥起到关键性影

表 1 实验保护渣配比方案/%

Table 1 Scheme of formulas for test mould fluxes /%

渣号	水泥熟料	硼砂	石英砂	硅灰石	萤石	纯碱
1	37	8	20	15	8	12
2	35	8	20	15	10	12
3	33	8	20	15	12	12
4	31	8	20	15	14	12
5	29	8	20	15	16	12

表 2 配渣原料的化学成分/%

Table 2 Ingredient of formula materials for mould fluxes /%

原料	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	B ₂ O ₃	CaF ₂	Na ₂ CO ₃
水泥熟料	64.09	21.72	4.88	1.97	3.47	1.65	0.11			
硅灰石	45.72	50.81								
石英砂		99.80								
萤石		11.23							84.99	
纯碱										99.50
硼砂								27.62	62.38	

响。本文采用 SHTT-II 型热丝法熔化结晶性能测定仪按设定的控温制度对置于 U 型热丝上的适量粉状保护渣进行加热测试,在线观察测试中试样的整个物性变化过程,根据采集的图像则可得出结晶温度、结晶孕育时间、临界冷却速度等参数,研究萤石对连铸保护渣结晶温度、结晶速率的影响。同时,运用德国蔡司透/反两用偏光显微镜并结合 XRD 分析手段,研究萤石对保护渣结晶矿相的影响。

2 萤石对保护渣结晶性能的影响

2.1 萤石对连铸保护渣结晶温度和临界冷却速率的影响

结晶温度是保护渣渣膜中晶体开始析出时的温度,保护渣的结晶温度强烈地依赖于保护渣的物质组成和冷却速度。临界冷却速度为保护渣能够析出晶体时的最大冷却速度,可用于表征保护渣结晶能力的强弱。

通过调节结晶温度可以改善铸坯向结晶器传热的热流大小及均匀性^[11]。Orrling^[12]等人的研究表明,增加保护渣结晶温度会加大粘结漏钢率,但同时降低通过结晶器的热流能够减少纵裂纹的产生。据此,Emi^[13]报道纵裂指数与保护渣结晶温度呈负相关。因此,在一定程度上,结晶温度增加,结晶能力提高对铸坯质量改善有促进作用。

图 1(a)~(e)为试验渣样的连续冷却转变曲线(CCT 曲线)。随着冷却速率的增加,过冷度增大,连铸保护渣的结晶温度下降。图 1(f)显示了保护渣中萤石含量变化对临界冷却速度的影响,保护渣中萤石含量变化对临界冷却速度的影响呈直线增

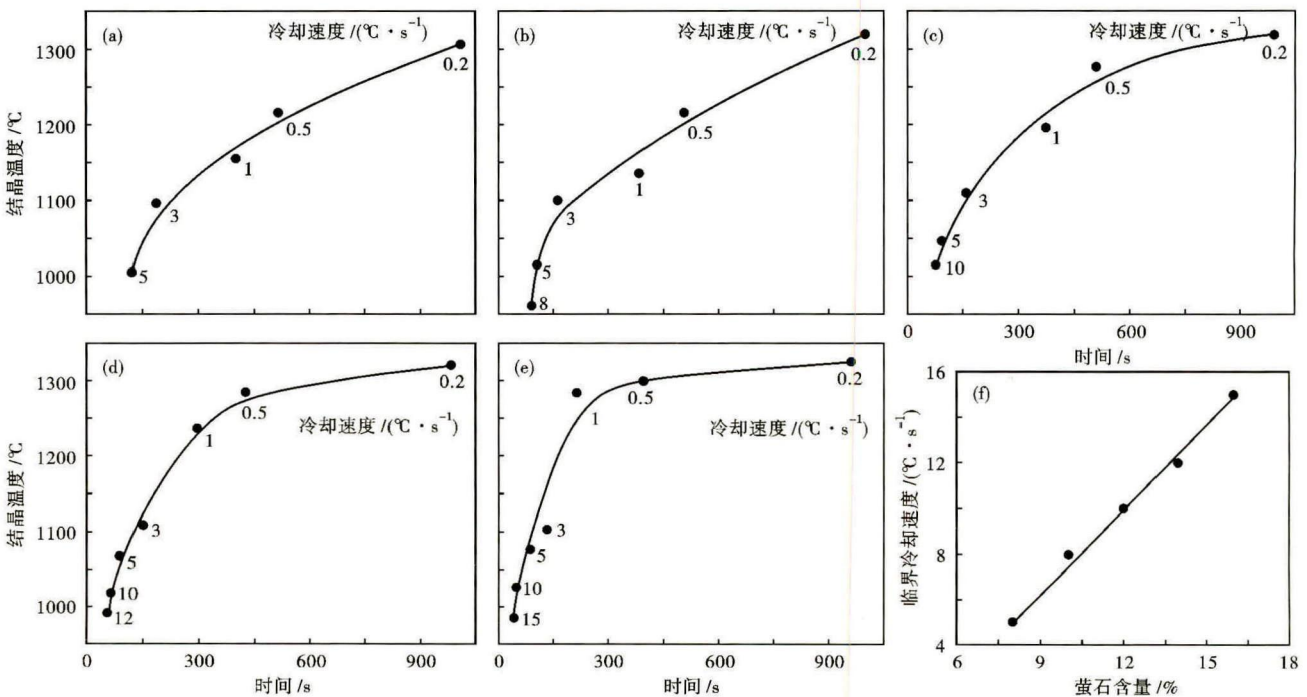


图 1 萤石含量 8% (a), 10% (b), 12% (c), 14% (d), 16% (e) 的保护渣连续冷却曲线; (f) 萤石含量对保护渣临界冷却速度的影响

Fig. 1 Continuous cooling transformation curves of mould fluxes with fluorite content 8% (a), 10% (b), 12% (c), 14% (d) and 16% (e); effect of fluorite content on critical cooling rate of mould fluxes (f)

表3 萤石对保护渣结晶温度的影响,冷却速度 1 °C/s
Table 3 Effect of fluorite content on crystallization temperature of mould fluxes, cooling rate 1 °C/s

萤石配加量/%	结晶温度/°C
8	1 160
10	1 142
12	1 195
14	1 247
16	1 285

加,萤石含量每增加2%,保护渣的临界冷却速度平均增加 2.5 °C/s。

当冷却速度大于 0.5 °C/s 时,在同一冷却速度下保护渣中萤石含量增加,结晶温度增加;如表 3 中所示,在 1 °C/s 的冷却条件下,萤石配加量由 10% 增至 16%,保护渣中萤石含量每增加 2%,结晶温度平均增加 50 °C。分析原因认为 F⁻ 极易取代 O²⁻,使硅氧四面体网络链断开,由于 Si-O 键被打断使得晶体容易析出,故随着萤石含量的增大,熔渣的黏度降低,黏度减小会增大晶核形成速度和晶体成长速度进而提高保护渣结晶温度。

一般认为, F⁻ 可促进保护渣析晶。关于 F⁻ 含量对结晶温度的影响,研究表明,在实验研究条件下, F⁻ 在 4.0% ~ 10.0%,随 F⁻ 含量的增加,结晶温度曲线上升趋势缓慢;而 F⁻ 含量从 10% 增加到 12% 时,由于对保护渣黏度的降低能力强,有利于离子的迁移,

保护渣结晶温度急剧提高。由于工业保护渣原料为矿物成分,研究萤石对保护渣结晶温度的影响比研究 F⁻ 含量对结晶温度的影响更具有实际指导意义。

2.2 萤石对连铸保护渣析晶速率的影响

结晶孕育时间是晶体开始析出的时间,孕育时间越短,表明保护渣析晶速率越快,越有利于在结晶器内形成热阻大的结晶态渣膜,实现对结晶器内传热的有效控制。图 2 反映了萤石添加量分别为 8%、12% 及 14% 试验保护渣样的等温曲线特征。

随着保护渣中萤石含量的增加,结晶孕育时间大幅度缩短,结晶开始的温度增大,说明保护渣的结晶能力在增强,渣膜快速结晶进而提高界面热阻即渣膜控制传热的能力增强。当萤石含量达到 14% 以后,由于熔渣中 F⁻ 含量的大量增加会促进枪晶石

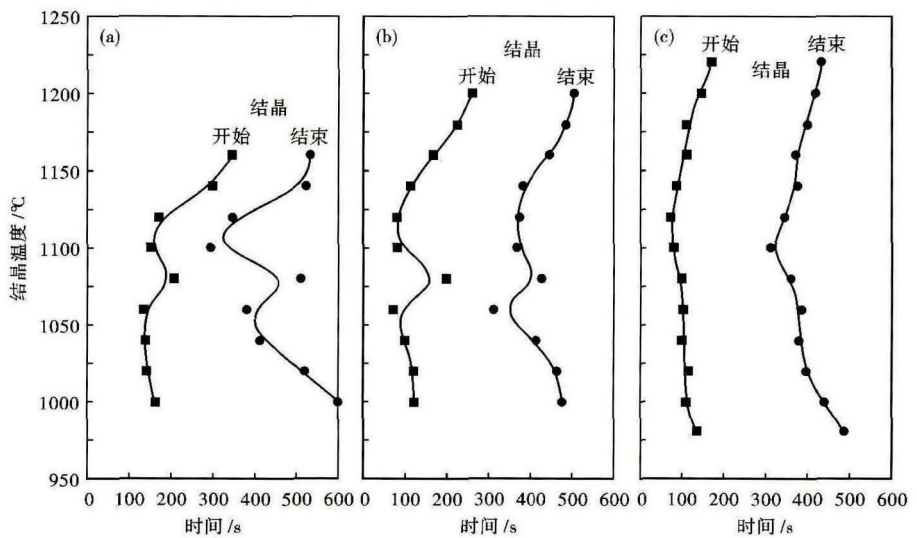


图2 萤石含量 8% (a), 12% (b) 和 14% (c) 保护渣的时间-温度转变曲线
Fig. 2 Time-temperature transformation curves of mould fluxes with fluorite content 8% (a), 12% (b) and 14% (c)

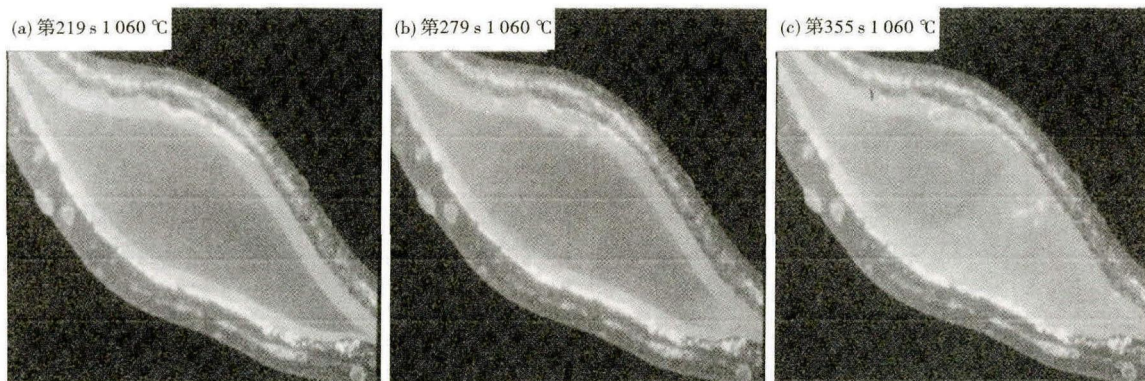


图3 萤石含量 14% 保护渣(4 号渣)在 1 060 °C 的等温结晶过程:(a) 219 s, 熔渣状态;(b) 279 s, 结晶开始;(c) 355 s, 晶粒长大
Fig. 3 Crystalline process of mould flux with fluorite content 14% at 1 060 °C (No. 4 slag): (a) 219 s, melting down; (b) 279 s, crystallizing beginning; (c) 355 s, grain growth

的析出,抑制了其它晶体的析出^[14],因此,TTT 曲线只呈现一个“C”,熔渣只析出一种枪晶石晶体。

图 3 为渣 4 在 1 060 ℃ 的等温结晶过程。该渣系开始结晶点偏于热电偶头部的高温区,结晶的限制性因素仍然是离子的迁移。由于 F⁻ 的半径与 O²⁻ 半径接近,F⁻ 与 O²⁻ 一样,其含量的增加,都将加快硅氧四面体网络结构解体,使得离子的扩散迁移阻力减小,从而促进了晶体的形核、长大^[15]。因此表现为,随保护渣中萤石含量的增加,熔渣的黏度降低,结晶孕育时间缩短,结晶能力增强,渣膜控制传热的能力增强,从而减小铸坯裂纹的产生。

2.3 萤石含量对渣膜结晶矿相的影响

固态渣膜厚度是影响传热的重要因素,而在等厚度情况下结晶质渣膜比玻璃质渣膜传热缓慢^[16]。在蔡司偏光显微镜下统计萤石系列实验渣渣膜的结晶率,并辅以 XRD 分析手段对其矿物组成及含量进行鉴定分析,其结果见图 4、图 5、表 4。

图 4 给出了萤石加入量对保护渣结晶率的影响。图 4 可以看出,随着萤石加入量的增加,连铸保护渣结晶率呈增加的趋势。通过岩相分析确定萤石配加量低时析出的晶体为枪晶石、硅灰石,随萤石配

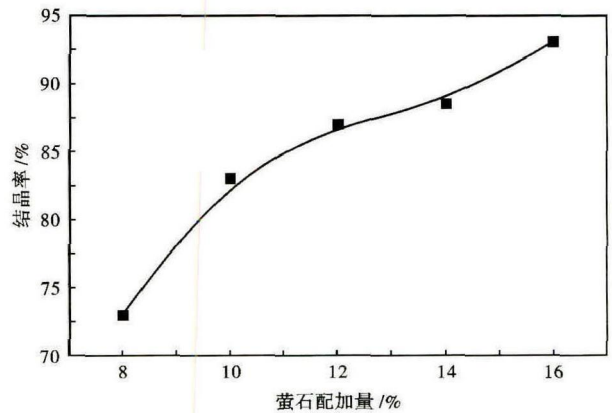


图 4 萤石含量对保护渣结晶率的影响

Fig. 4 Effect of fluorite content on crystallization ratio of mould fluxes

表 4 实验渣系列渣膜的矿物组成及含量 / %

Table 4 Mineralogical constituent and content of slag film of test flux series / %

渣号	萤石配加量	渣膜的矿相		
		硅灰石	枪晶石	玻璃相
11#	8	55 ~ 60	15 ~ 20	25 ~ 30
12#	10	45 ~ 50	35 ~ 40	15 ~ 20
13#	12	25 ~ 30	60 ~ 65	10 ~ 15
14#	14	0 ~ 5	85 ~ 90	10 ~ 15
15#	16	0 ~ 5	90 ~ 95	5 ~ 10

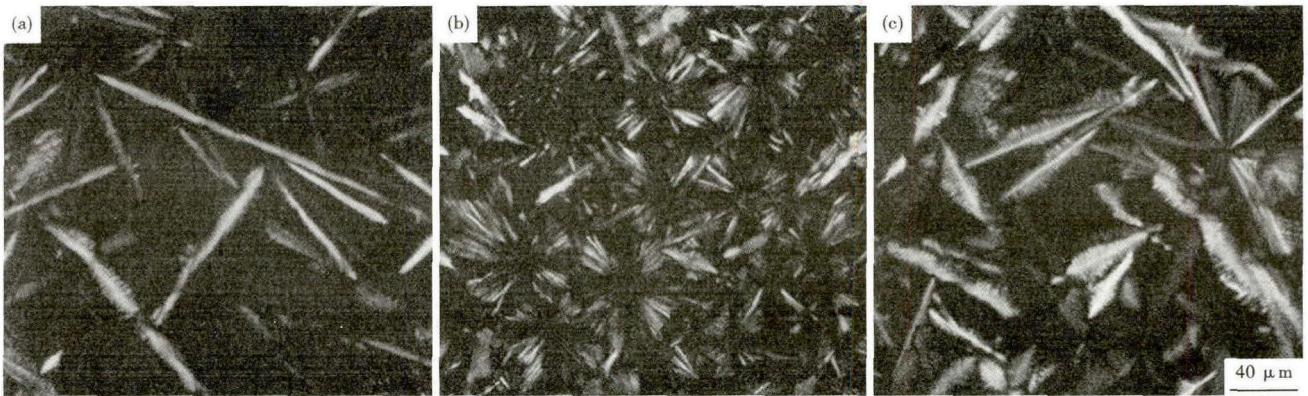


图 5 实验渣系列渣膜中常见结晶矿物形貌:(a) 杆条状硅灰石;(b) 放射状硅灰石集合体;(c) 长矛状枪晶石

Fig. 5 Morphology of common mineralogical-crystalline aggregate in slag film of test mould flux series: (a) bar type wollastonite; (b) radiated wollastonite aggregate and (c) long spear type cuspidine

加量的增加,结晶矿物枪晶石的含量逐渐增大,结晶矿物硅灰石的含量明显减小。当萤石配加量增加到 16% 时,结晶率增大到 95%,说明某种晶体在此渣系下大量析出,通过岩相分析确定析出晶体为枪晶石。

为验证连铸保护渣中晶体析出种类,对渣样 3 (萤石 = 12%)、渣样 4 (萤石 = 14%) 进行了 XRD 分析。结果表明,渣样 3 析出的晶体主要为枪晶石、硅灰石,渣样 4 析出的晶体主要为枪晶石。

图 5 和表 4 可以看出,萤石系列实验渣渣膜中

结晶矿物主要为硅灰石、枪晶石;随实验渣中萤石配加量的增加,结晶矿物枪晶石的含量、渣膜的结晶率逐渐增大,结晶矿物硅灰石的含量明显减小。

当萤石配加量 ≤ 12% 时,渣膜结晶率稳定增大,渣膜中均出现硅灰石和枪晶石两种结晶矿物,硅灰石结晶体多以短柱状、杆条状为主^[17];局部还出现放射状集合体;而此时枪晶石结晶体在渣膜中发育程度差,多呈现粒状、矛头状;但当萤石配加量超过 14% 以后,由于枪晶石大量结晶,导致硅灰石结晶受

限,所以渣膜中几乎没有硅灰石析出,并且渣膜中枪晶石的发育程度较好,晶体粒度变大,由粒状、矛头状发育成为小饼状、长矛状,结晶矿相都以枪晶石为主,见图5。这与萤石系列实验渣渣膜的XRD分析结果相一致。

综合上述试验结果可得,在本实验研究条件下,定量研究了保护渣中萤石含量增加对保护渣的临界冷却速率、结晶温度、结晶率、结晶矿物种类及含量的影响。萤石配加量大于14%,结晶率高达90左右,此时渣膜控制结晶器内热量传递的能力较好;但渣膜中枪晶石晶体的过量生成,同时也可能恶化渣膜对铸坯的润滑性能,易引发黏结漏钢事故。因此,连铸现场浇注对润滑要求较高的钢种时,应控制保护渣中萤石含量<14%,避免渣膜中枪晶石晶体的过量生成。本次研究成果为下一步定量研究保护渣渣膜结晶性能与铸坯表面裂纹之间的关系奠定基础,进而在一定程度上解决保护渣引起的连铸现场铸坯表面质量问题。

参考文献

[1] 谢兵,齐飞,雷云,等.连铸保护渣的结晶过程[J].钢铁研究学报,2007,19(12):27-30.
 [2] 孙丽枫,宋智芳,刘承军,等.连铸结晶器保护渣结晶性能的研究[J].特殊钢,2007,28(2):34-35.
 [3] 李殿明,邵明天,杨宪礼,等.连铸结晶器保护渣应用技术[M].北京:冶金工业出版社,2008:8.
 [4] 朱传运,李春龙,王云盛,等.中碳钢板坯连铸保护渣的结晶性能[J].钢铁研究学报,2004,16(3):19-22.
 [5] 韩文殿,仇圣桃,张兴中,等.结晶器无氟保护渣渣膜的传热性和矿物结构[J].钢铁研究学报,2007,19(3):14-18.
 [6] 唐萍.连铸结晶器内渣膜结晶动力学及渣膜结构研究[D].重庆:重庆大学,2010.
 [7] 于雄,文光华,唐萍,等.连铸结晶器保护渣渣膜结晶特性的研究进展[J].材料导报,2010,24(3):101-103.
 [8] 田乃媛.薄板坯连铸连轧[M].北京:冶金工业出版社,2004.
 [9] 仲增庸.中国薄板坯连铸连轧技术的现状和发展[C].2002,薄板坯连铸连轧国际研讨会.中国广州,2002.
 [10] 曹立军.唐钢FTSC薄板坯连铸结晶器传热研究与保护渣性能优化[D].唐山:河北理工大学,2006.
 [11] Grievson P. Physical Properties of Casting Poeders; Part 2 Mineralogical Constitution of Slags Formed by Poeders [J]. Ironmaking and Steelmaking, 1988, 15(4):181-186.

3 结论

(1)在同一冷却速度下,随着萤石含量增加,连铸保护渣结晶温度增大,在1℃/s的冷却条件下,保护渣中萤石含量每增加2%,结晶温度平均增加50℃。保护渣结晶能力增强。

(2)连铸保护渣中萤石含量变化对临界冷却速度的影响呈直线增加,保护渣萤石含量每增加2%,保护渣的临界冷却速度平均增加2.5℃/s,保护渣的结晶增强。

(3)随保护渣中萤石含量的增加(8%~16%),结晶孕育时间缩短,结晶开始的温度增大,渣膜快速结晶,渣膜控制传热的能力增强。

(4)随萤石配加量的增加,保护渣渣膜结晶率稳定升高,结晶矿物枪晶石含量持续增大,硅灰石结晶受到抑制而含量急剧减小。当保护渣中萤石配加量超过14%以后,渣膜中结晶矿物枪晶石大量生成。

国家自然科学基金项目资助(51174073;U1360106)

[12] Orrling C. Observations of the Melting and Solidification Behavior of Mold Slag [J]. Iron and Steelmaker, 2000, 27(1):53-63.
 [13] Emi M. The Mechanism for Sticking Type Break-Outs in New Development in Continuous Casting Mold Fluxes [C]. In: ISS 74th Steeling Making Conference Proceeding, 1991:623.
 [14] 朱传运,刘承军,史培阳,等.保护渣成分对结晶矿相影响[J].东北大学学报(自然科学版),2004,25(6):559-563.
 [15] 朱传运,刘承军,王德永,等.结晶器保护渣结晶温度的影响因素[J].东北大学学报(自然科学版),2004,25(10):988-992.
 [16] 肖茂元,王艺慈,张芳,等.碱度对无氟渣渣膜传热、结晶性能及结晶矿相的影响[J].铸造技术,2010,31(7):918-921.
 [17] 任允美.钢铁冶金岩相矿相学[M].北京:冶金工业出版社,1982:147-148.

韩秀丽(1965-),女,硕士(北京科技大学),教授,硕士生导师,1987年河北地质学院(本科)毕业,应用矿物学研究。
 E-mail:hanxl1965@163.com

收稿日期:2014-12-26

=====
 欢迎全国冶金、机械、耐材及相关
 行业在《特殊钢》杂志上刊登工艺设备
 和技术、产品研发宣传广告
 =====