

连铸保护渣渣膜矿相结构对不同钢种板坯冶金质量的影响

韩秀丽¹ 张 均¹ 刘 磊¹ 邓美乐² 刘耀辉³ 陈军利³

(华北理工大学 1 矿业工程学院; 2 冶金与能源学院, 唐山 063009; 3 邯钢钢铁有限责任公司, 邯郸 056015)

摘要 使用偏光显微镜, 系统对比分析了邯钢钢厂超低碳钢 SPHC (0.020% ~ 0.055% C, 70 mm 板坯保护渣 / % : 33.14SiO₂, 3.86Al₂O₃, 3.88MgO, 31.52CaO, 8.27K₂O + Na₂O, 7.55F⁻¹, 3.93C)、包晶钢 SS400 (0.18% ~ 0.22% C, 70 mm 板坯保护渣 / % : 29.62SiO₂, 4.63Al₂O₃, 2.05MgO, 35.86CaO, 10.43K₂O + Na₂O, 7.55F⁻¹, 3.93C) 和 Ti 微合金钢 Q345B (0.15% ~ 0.19% C, 0.04% ~ 0.05% Ti, 260 mm 板坯保护渣 / % : 31.10SiO₂, 5.21Al₂O₃, 5.07MgO, 35.46CaO, 6.22K₂O + Na₂O, 6.96F⁻¹, 6.96C) 对应的渣膜的矿相组成、结晶率和显微结构。结果表明, 3 种渣膜从铸坯至结晶器侧均呈现“结晶层-玻璃层”交替结构。SPHC 钢渣膜有 90% ~ 95% 的玻璃相, 结晶相仅出现少量枪晶石, 低结晶率有利于其润滑铸坯; SS400 钢渣膜结晶率为 55% ~ 60%, 析出较多的枪晶石和部分黄长石, 有利于控制铸坯传热; Ti 微合金钢 Q345B 渣膜结晶率略高于 SS400 钢, 析出的黄长石、枪晶石和硅灰石能同时满足连铸对其润滑和控制传热的需求, 可得到良好的铸坯质量。

关键词 SPHC SS400 Ti 微合金钢 Q345B 连铸保护渣 渣膜 矿相结构 邯钢

Effect of Mineral Constitution of Casting Mold Powder Flux Films on Metallurgical Quality of Different Steels Slab

Han Xiuli¹, Zhang Di¹, Liu Lei¹, Deng Meile², Liu Yaohui³ and Chen Junli³

(1 Mining Engineering College; 2 Metallurgy and Energy college, North China University of Science and Technology, Tangshan 063009; 2 Handan Iron and Steel Co Ltd, Handan 056015)

Abstract The mineral constitution, crystallizing ratio of phase and microstructure of mold flux films for casting ultra-low carbon steel SPHC (0.020% ~ 0.055% C, 70mm slab, mold powder / % : 33.14SiO₂, 3.86Al₂O₃, 3.88MgO, 31.52CaO, 8.27K₂O + Na₂O, 7.55F⁻¹, 3.93C), peritectic steel SS400 (0.18% ~ 0.22% C, 70mm slab, mold powder / % : 29.62SiO₂, 4.63Al₂O₃, 2.05MgO, 35.86CaO, 10.43K₂O + Na₂O, 7.55F⁻¹, 3.93C) and Ti microalloying steel Q345B (0.15% ~ 0.19% C, 0.04% ~ 0.05% Ti, 260 mm slab, mold powder / % : 31.10SiO₂, 5.21Al₂O₃, 5.07MgO, 35.46CaO, 6.22K₂O + Na₂O, 6.96F⁻¹, 6.96C) at Handan Steel have been systematically analyzed and compared by polarizing microscope. Results show that the alternative structure of “crystallizing layer-amorphous layer” all occurs in three kinds of flux films from slab side to mold side. In SPHC steel flux film there is 90% ~ 95% amorphous phase, only minor cuspidine occurs in crystallizing phase, low crystallizing ratio is favourable to lubricate casting slab; in SS400 steel flux film the crystallizing ratio is about 55% ~ 60%, more cuspidine with partial melilite precipitates that is available to control slab heat transfer; the crystallizing ratio in Ti micro-alloy steel Q345B flux film is little higher than that in SS400 flux film, the precipitated melilite, cuspidine and wollastonite that meet the requirement of lubrication and heat transfer control, and are available to get nice slab quality.

Material Index SPHC, SS400, Ti Microalloy Steel Q345B, Mold Powder, Flux Film, Mineral Constitution, Handan Steel

在连铸生产中, 结晶器保护渣对铸坯的质量和生产效率影响程度较大, 其润滑功能与传热作用对铸坯质量有较大影响, 渣膜的矿相结构对铸坯质量更有直接的影响^[1]。然而, 以往的研究者从保护渣的化学成分角度入手, 研究其与熔点、黏度、熔化速度、凝固温度和结晶温度等物理性能的关系^[2-4], 或者研究连铸机形状、拉速等连铸工艺对保护渣性能及铸坯质量的影响^[5-6], 但对保护渣渣膜矿相结构研究相对较少。

邯钢钢铁公司生产的超低碳钢 SPHC、包晶钢 SS400 和 Ti 微合金钢 Q345B 3 种钢种在生产过程中

会出现少量的夹杂、翘皮和边裂等质量问题。因此, 本文通过对 3 种钢种对应的保护渣渣膜矿相结构进行定量研究, 并对比分析各类钢种正常渣膜在连铸过程中如何保证了铸坯质量。

1 样品来源及保护渣性能

现场跟踪调研邯钢的超低碳钢 SPHC、包晶钢 SS400 以及 Ti 微合金钢 Q345B 板坯连铸, 在正常连铸作业浇铸结束后, 取结晶器内壁中间位置的渣膜及其对应保护渣, 选出较典型的正常渣膜试样, 沿其断面方向切割做成光薄片, 以便在偏光显微镜下进行进一步观察。邯钢现场各类钢种钢水化学成分、

表1 邯钢超低碳钢 SPHC,包晶钢 SS400 和 Ti 微合金钢 Q345B 钢的化学成分/%

Table 1 Chemical composition of ultra-low carbon steel SPHC, peritectic steel SS400 and Ti microalloying steel Q345B at Hansteel / %

钢种	C	Si	Mn	P	S	Als	Ca	Ti
SPHC	0.02~0.055	≤0.03	0.15~0.25	≤0.025	≤0.010	0.025~0.040	0.0015~0.0035	-
SS400	0.18~0.22	≤0.15	0.20~0.27	≤0.025	≤0.015	0.008~0.025	0.0020~0.0030	-
Q345B	0.15~0.19	≤0.30	0.30~0.40	≤0.025	≤0.010	0.020~0.035	0.0015~0.0035	0.04~0.05

板坯连铸工艺参数和所用保护渣的物化性能见表1~表3。

2 渣膜矿相结构分析

2.1 渣膜的厚度及分层结构

通过德国蔡司透/反两用研究型偏光显微镜(Axioskop 40A pol),对渣膜的厚度、显微结构进行测定,结果见表4、图1。

超低碳钢 SPHC 渣膜厚度较均匀、分层特征显著,呈典型的“结晶层-玻璃层”两层结构,如图2(a)。结晶层主要分布于结晶器

表2 邯钢超低碳钢 SPHC,包晶钢 SS400 和 Ti 微合金钢 Q345B 板坯工艺参数

Table 2 Parameters of slab casting process for ultra-low carbon steel SPHC, peritectic steel SS400 and Ti microalloying steel Q345B at Hansteel

项目	浇铸钢种工艺参数		
	SPHC	SS400	Q345B
主要生产断面/mm	70×1 260	70×1 500	160×1 700
连铸机类型	立弯式	立弯式	直弧形
连铸机拉速/(m·min ⁻¹)	3.5~4.5	3.5~4.5	0.80~0.95
结晶器振幅/mm	±3	±3	±3
中间包温度/℃	1 550~1 570	1 540~1 560	1 525~1 575
中间包液面高度/mm	1 000	1 000	1 000
浇注温度/℃	1 546~1 566	1 536~1 556	1 527~1 547

表3 保护渣的组分和物理性能

Table 3 Ingredient and physical properties of mold powder

钢种	保护渣组分/%							F ⁻	C	H ₂ O	碱度	熔点/℃	熔速/s	黏度/(Pa·s)	粒度/mm	熔重/(g·cm ⁻³)
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O+Na ₂ O	MnO									
SPHC	33.14	3.86	3.88	31.52	0.74	8.27	-	7.55	3.93	0.35	0.95	1 076	27	0.137	0.15~1	0.54
SS400	29.62	4.63	2.05	35.86	1.09	10.43	-	7.55	3.93	0.34	1.21	1 045	28	0.111	0.15~1	0.56
Q345B	31.10	5.21	5.07	35.46	0.52	6.22	0.53	6.96	6.96	0.35	1.31	1 057	26	0.122	0.20~1	0.54

侧,局部不连续,结晶矿物粒径一般为0.01~0.03 mm。玻璃相占大部分,分布于靠近结晶器侧,厚度较为均匀,为1.30~1.35 mm。渣膜中气孔分布不均匀,呈较小的圆孔状,气孔为1%~3%。

包晶钢 SS400 渣膜厚度较均匀,渣膜从铸坯至结晶器侧主要有3层结构“玻璃层-结晶层-玻璃层”,如图2(b)。结晶层主要分布于结晶器侧,形成的晶体较为粗大。分析认为,由于在渣膜厚度方向上温度梯度的存在,依次析出不同的结晶矿物,将结晶层进一步分开层次。靠近铸坯侧以厚度较均匀的玻璃层为主,而渣膜边缘局部析出粒径较小的雏晶,这是因为液态渣膜在冷却过程中,随着温度的降低渣膜的玻璃相向结晶相转化,产生“脱玻化”现象而形成。渣膜中气孔多呈圆状,大小不一,气孔率为3%~5%。

Ti 微合金钢 Q345B 渣膜大部分渣膜总厚度比较均匀,且整体分层现象明显,由铸坯侧向结晶器壁侧呈“结晶层-玻璃层-结晶层-玻璃层”的多层交替结构,如图2(c)。另有小部分渣膜总厚度不均匀,且整体分层现象不明显,由铸坯侧向结晶器壁侧渣

表4 超低碳钢 SPHC,包晶钢 SS400 和 Ti 微合金钢 Q345B 渣膜厚度及分层特征

Table 4 Layered characteristic and thickness of flux film of ultra-low carbon steel SPHC, peritectic steel SS400 and Ti microalloying steel Q345B

钢种	渣膜厚度(宏观)	分层特征(微观)
SPHC	渣膜厚度较均匀,一般为1.20~1.60 mm。	渣膜结晶率低,渣膜分层较明显,由铸坯侧向结晶器侧呈“结晶层-玻璃层”两层结构。渣膜中气孔分布不均匀,呈较小的圆孔状,气孔为1%~3%。
SS400	渣膜厚度较均匀,一般为0.70~1.10 mm。	渣膜的结晶率高,渣膜从铸坯至结晶器侧主要有3层结构“玻璃层-结晶层-玻璃层”。渣膜中气孔多呈圆状,大小不一,气孔率为3%~5%。
Q345B	渣膜总厚度比较均匀,渣膜总厚度一般为1.20 mm左右。	渣膜的结晶率高,分层现象明显,由铸坯侧向结晶器侧呈“结晶层-玻璃层-结晶层-玻璃层”的多层交替结构。渣膜内气孔含量较少,气孔率为2%~3%。

膜结构分为结晶层-玻璃层两层结构。渣膜玻璃层中局部区域存在“脱玻化”现象,有细小雏晶析出。渣膜中气孔形态规则,分布较均匀,多分布在结晶层与玻璃层不明显边界中,气孔率为2%~3%。

相比而言,超低碳钢 SPHC、包晶钢 SS400 与大部分 Ti 微合金钢 Q345B 渣膜都具有较明显的分层现象。自铸坯侧至结晶器侧,超低碳钢 SPHC 与少

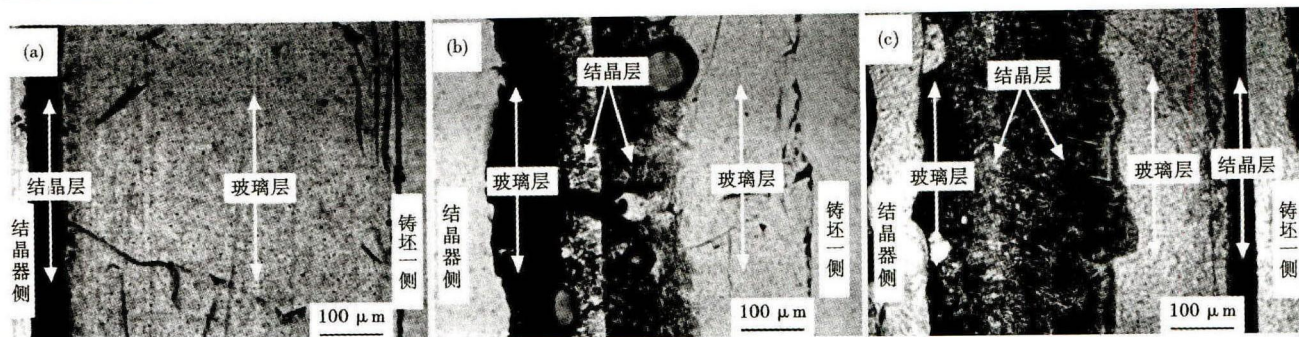


图 1 渣膜的分层结构:(a)超低碳钢 SPHC;(b)包晶钢 SS400;(c)Ti 微合金钢 Q345B

Fig. 1 Layered constitution of flux film: (a) ultra-low carbon steel SPHC; (b) peritectic steel SS400; and (c) Ti microalloying steel Q345B

量 Ti 微合金钢 Q345B 渣膜呈“结晶层-玻璃层”两层结构;包晶钢 SS400 渣膜均为“玻璃层-结晶层-玻璃层”三层结构;Ti 微合金钢 Q345B 大部分渣膜则呈“结晶层-玻璃层-结晶层-玻璃层”多层交替的结构。因此可以看出,3 种钢种对应渣膜的分层特点具有一致性,从铸坯至结晶器侧呈“结晶层-玻璃层”交替结构。

2.2 渣膜的矿物组成及结晶率

通过偏光显微镜对邯钢 3 种钢种的渣膜矿物组成、含量及结晶率分别进行观察鉴定分析,结果见表 5 和图 2。

由表 5 看出,3 种钢种对应的渣膜在结晶矿物组成、含量和结晶率等方面都有所差异。超低碳钢 SPHC 渣膜中绝大部分为玻璃相,结晶矿物仅析出了枪晶石一种晶体,结晶率在三者中属最低。由于现场超低碳钢 SPHC 碳含量低,连铸易发生粘结漏钢事故,因此对保护渣的润滑性能要求较高^[7-8],超低碳钢 SPHC 对应渣膜低结晶率的特点,有效的保证了其对铸坯的润滑作用。

包晶钢 SS400 渣膜的矿物组成主要为枪晶石和少量黄长石,结晶率明显高于超低碳钢 SPHC 渣膜。包晶钢 SS400 在凝固过程中要发生包晶反应产生相变,从而体积骤缩,易

表 5 各钢种渣膜的矿物组成、含量及结晶率

Table 5 Mineral ingredient, content and crystallizing ratio of flux film for each steel

钢种	样品数/个	矿物组成(体积百分含量)/%				结晶率/%
		黄长石	枪晶石	硅灰石	玻璃相	
SPHC	10	-	5~10	-	90~95	5~10
SS400	15	5~10	45~50	-	40~45	55~60
Q345B	20	20~25	20~25	10~15	40~45	60~65

出现纵裂现象,因而要求较缓慢的传热效果^[9-10]。渣膜中结晶矿物枪晶石的导热系数均比黄长石和硅灰石低,最利于渣膜对铸坯热量传递的控制^[11-12]。SS400 对应渣膜则是通过获得较高的结晶率、析出大量的枪晶石,满足了连铸对渣膜控制传热的需求。

Ti 微合金钢 Q345B 渣膜的结晶相中有黄长石、枪晶石、硅灰石等多矿物组成,结晶率略高于包晶钢

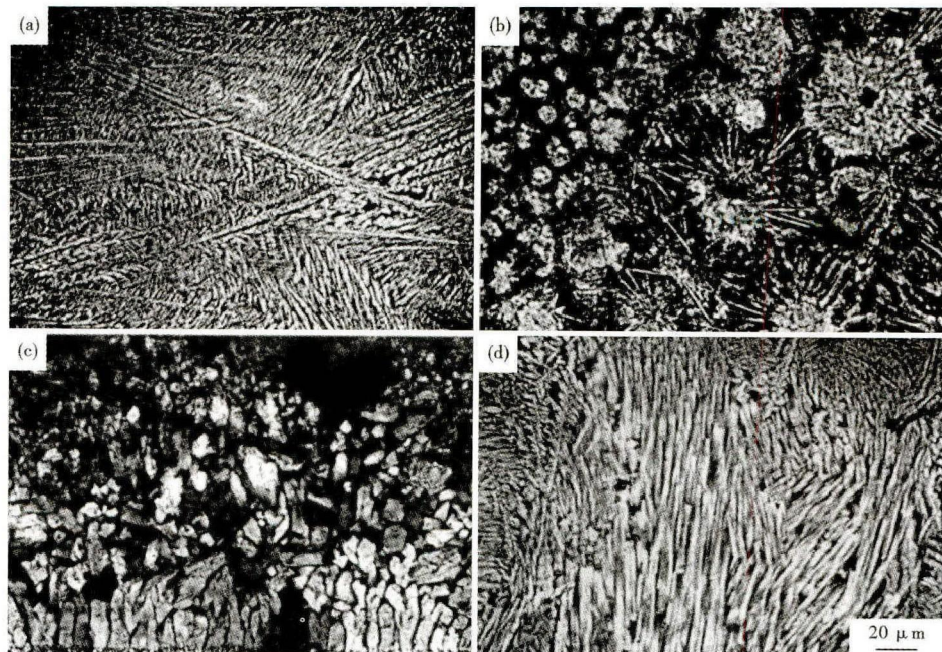


图 2 渣膜中常见的结晶矿物形貌:(a)编织状黄长石;(b)黄长石锥晶;(c)矛头状枪晶石;(d)纤维柱状硅灰石

Fig. 2 Morphology of normal crystallized minerals of flux films: (a) knitting type melilite; (b) matted crystal of melilite; (c) spearhead type cuspidine; and (d) fibred wollastonite

SS400 渣膜。低合金钢易出现表面夹杂或纵裂现象,因此对其保护渣渣膜在润滑和控制传热方面都要求较高。从导热系数看,硅灰石 > 黄长石 > 枪晶石,而熔融粘度大小排序反之^[11-12],Ti 微合金钢 Q345B 渣膜形成了含量相差不大的多组成矿物结构,同时满足了连铸生产对其润滑和控制传热的需求,保证了其良好的铸坯质量。

3 结论

(1) 超低碳钢 SPHC 渣膜 90% ~ 95% 是玻璃相,仅析出了少量枪晶石,结晶率低;包晶钢 SS400 渣膜析出了较多的枪晶石和部分黄长石,结晶率明显高于超低碳钢 SPHC 为 55% ~ 60%;Ti 微合金钢 Q345B 渣膜析出了含量相差不大黄长石、枪晶石和硅灰石 3 种矿物,结晶率略高于包晶钢 SS400。

(2) 超低碳钢 SPHC 渣膜分层明显,呈现典型的

“结晶层-玻璃层”两层结构;包晶钢 SS400 渣膜则是“结晶层-玻璃层-结晶层”三层结构;Ti 微合金钢 Q345B 渣膜整体分层现象明显,从铸坯至结晶器侧呈现“结晶层-玻璃层-结晶层-玻璃层”的多层交替结构。

(3) 超低碳钢 SPHC 渣膜低结晶率的特点利于其对铸坯的润滑作用;包晶钢 SS400 渣膜结晶相中大量枪晶石生成对控制铸坯传热起重要作用,Ti 微合金钢 Q345B 渣膜结晶率高,且形成了含量相差不大的多组成矿物结构,同时满足了连铸生产对其润滑和控制传热的需求。

国家自然科学基金资助项目(51174073);国家钢铁联合基金资助项目(U1360106);华北理工大学研究生创新项目(2015S01)

参考文献

- [1] Hooli P O. Mould Flux Film Between Mould and Steel Shell[J]. Ironmaking and Steelmaking,2002,29(4):293-296.
- [2] Qi X,Wen G H,Tang P. Viscosity and Viscosity Estimate Model of Fluoride-Free and Titanium-Bearing Mold Fluxes[J]. Journal of Iron and Steel Research,2010,17(6):6-10.
- [3] 王杏娟,刘然,朱立光,等. SCM435 钢凝固行为及保护渣性能研究[J]. 铸造技术,2013,34(6):672-674.
- [4] 刘奇,谭文奉,周振宇,等. CaO/Al₂O₃ 比对高铝钢连铸保护渣凝固结晶行为的影响[J]. 过程工程学报,2014,14(3):500-504.
- [5] 曹磊. 包晶钢连铸坯表面纵裂与保护渣性能选择[J]. 钢铁,2015,50(2):38-42.
- [6] 李博知. 提高连铸拉速及提高拉速对铸坯质量的影响[J]. 钢铁技术,2004(2):3-5.
- [7] 韩秀丽,杨慧平,刘丽娜. 低碳钢连铸保护渣固态渣膜显微结构分析[J]. 钢铁钒钛,2008,29(2):32-36.
- [8] 陈荣欢,朱祖民,职建军,等. 宝钢超低碳钢保护渣的开发[J]. 炼钢,2007,23(2):14-17.
- [9] 董方,王艺慈,王宝峰. CSP 结晶器保护渣固态渣膜结构和矿相的分析[J]. 特殊钢,2006,27(1):21-23.
- [10] 赵紫锋,张炯明,王新华,等. 中碳钢板坯保护渣玻璃质渣膜脱玻化[J]. 钢铁研究学报,2009,21(11):16-19.
- [11] 董方,王艺慈,王宝峰. 高速连铸结晶器保护渣渣膜凝固结晶组织研究[J]. 炼钢,2006,22(5):43-45.
- [12] 韩秀丽,刘磊,刘丽娜,等. 低合金钢连铸保护渣渣膜矿相结构对铸坯质量的影响[J]. 炼钢,2013,29(3):45-48.

韩秀丽(1966-),女,硕士(北京科技大学),教授,河北地质学院(本科)毕业,工艺矿物学研究。

E-mail:hanxl1965@126.com

收稿日期:2015-08-22

下期要目

新型易切削不锈钢 TBPS 中 MnS 夹杂相对热塑性的试验研究	罗刚等
矿物原料对保护渣物理化学性能的影响	刘磊等
高碳钢盘条冷却线 FeO 层厚百分比模型及其应用	王煜等
0.12% ~ 0.16% C 铬铝钢连铸板坯表面纵裂的控制	李杰等
风电法兰用钢 S355NL 探伤缺陷的分析和工艺改进	闻小德等
100 t DC EAF-LF-VD-CC 流程疏易切削钢 SAE1144 的生产实践	黄周华等
低碳高硫易切削钢冷拔纵裂纹分析和改进工艺措施	万长杰等
30CrMo 钢 60 mm 连铸板坯双道次压缩的奥氏体静态再结晶	郭金星等
980 MPa 耐蚀钢轨 U68CuCr 的开发和应用	朱敏等
模拟 CSP 试制 0.42% Cu Hi-B 钢初次再结晶退火工艺试验	马力等