

萤石含量对结晶器保护渣物理性质和渣膜矿相结构的影响

王凯强¹ 韩秀丽¹ 刘丽娜¹ 丁宁² 张翼飞¹

(1 华北理工大学矿业工程学院,唐山 063009;2 唐钢中厚板有限公司,唐山 063009)

摘要 针对亚包晶钢连铸板坯易发生表面纵裂现象,研究和分析了萤石配加量对保护渣(29~37水泥熟料,8硼砂,20石英砂,15硅灰石,12纯碱,8~16萤石)熔化温度、黏度和平均热流密度以及渣膜矿相结构的影响。结果表明,随着萤石含量的增加,渣膜结晶率和枪晶石含量升高,硅灰石含量降低,同时保护渣熔化温度、黏度、平均热流密度降低;提出萤石配加量为12%时,能满足亚包晶连铸板坯对渣膜矿相结构的要求,并改善了铸坯质量。

关键词 亚包晶钢 连铸板坯 结晶器保护渣 萤石 渣膜矿相结构 物理性能

Effect of Fluorite Content on Physical Properties of Mould Powder and Mineralogical Structure of Flux Film

Wang Kaiqiang¹, Han Xiuli¹, Liu Lina¹, Ding Ning² and Zhang Yifei¹

(1 College of Mining Engineering, North China University of Science and Technology, Tangshan 063009;
2 Tanggang Medium and Heavy Plate Co Ltd, Tangshan 063009)

Abstract According to the issue of easily forming surface longitudinal crack on casting slab of hypo-peritectic steel, the effect of fluorite adding amount on melting temperature, viscosity and average heat flux of mould powder (29~37 cement grog, 8 borax, 20 quartz sand, 15 wollastonite, 12 soda, 8~16 fluorite), and mineralogical structure of flux film has been studied and analyzed. Results show that with increasing fluorite content the crystallization ratio of flux film and cuspidine content in film increase, the wollastonite content in film decreases, and the melting temperature, viscosity and average heat flux of mould powder decrease. It is obtained that adding fluorite content 12% in mould powder could satisfy the requirement on mineralogical structure of flux film for hypo-peritectic steel casting slab and improve the quality of casting slab.

Material Index Hypo-Peritectic Steel, Casting Slab, Mould Powder, Fluorite, Mineralogical Structure of Flux Film, Physical Properties

亚包晶钢属于裂纹敏感性钢种,高温条件下弯月面附近易发生初生坯壳 $\delta \rightarrow \gamma$ 的相转变,使铸坯表面纵裂纹发生率增加^[1-2]。而保护渣中添加一定的氟化物,可促进渣膜中枪晶石的生成,控制铸坯向结晶器的传热,降低铸坯纵裂纹的发生率^[3]。在连铸过程中因结晶器与铸坯间存在巨大的温度梯度,当液态渣流入结晶器与铸坯之间后会迅速形成结构复杂的渣膜,渣膜矿相结构对铸坯粘结漏钢及表面纵裂纹均起着重要的作用^[4-6]。

为改善亚包晶钢板坯铸坯质量,冶金研究学者对不同F⁻的物理性能及渣膜矿相进行了研究^[7-8],并取得了一定成果。但对于保护渣的相关研究多以化学成分为主,为了使研究符合实际生产要求,本文所配保护渣使用矿物成分配比,对不同萤石配加量保护渣渣膜的矿相结构进行了系统研究,分析了萤

石单矿物与保护渣物理性能之间的关系,提出了改善唐钢生产亚包晶钢板坯铸坯质量的建议。

1 实验方案

1.1 保护渣的配制

实验渣在参考现场保护渣成分的基础上,以水泥熟料、硼砂作为基料,配加一定量的石英砂、硅灰石、纯碱,通过水泥熟料调节保护渣的碱度为1.0。保护渣配渣方案见表1,配渣原料化学成分见表2。

表1 实验结晶器保护渣配比方案/%
Table 1 Formula Scheme for test mould powder/%

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 配渣原料的化学组分 / %
Table 2 Ingredient of materials of mould powder / %

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		

1.2 实验方法

将实验渣中水泥熟料及硅灰石等矿物原料破碎至 -200 目后分别按比例充分混匀。

(1) 保护渣熔化温度的测定。采用 RDS-04 全自动炉渣熔化温度熔速测定仪测定所配保护渣的熔化温度。将实验渣制成圆柱体试样后放入炉内以 10 °C/min 速度升温,当试样高度为原高度一半且为半球状时,记录此时温度为该保护渣的熔化温度。

(2) 保护渣黏度及平均热流密度测定。采用 HF-201 型结晶器渣膜热流模拟和黏度测定仪对所配保护渣进行黏度和热流密度测定。将实验渣放入石墨坩埚,仪器升温至 1 300 °C 后恒温,用旋转石墨测头进行空气跑零,在蓖麻油中进行黏度测试修正后对保护渣黏度进行测定。

仪器升温至 1 400 °C 后再次恒温,使热流传感器与坩埚中心部位对准,打开冷却水开关,把通冷却水的热流传感器缓慢放入液态的保护渣中,从热流传感器开始浸入液态保护渣时开始计时,45 s 后取出热流传感器,同时记录进出口处水温数值,计算出相应保护渣的平均热流密度。

(3) 渣膜矿相结构观察。测定保护渣平均热流密度后,在热流传感器测头上提取相应的固态渣膜。选取代表性的固态渣膜制作光薄片,用德国蔡司透/反两用研究型偏光显微镜对渣膜的结晶率、矿物成分及含量、粒度、形态进行观察。

2 实验结果与分析

2.1 萤石含量对渣膜结晶矿相的影响

保护渣渣膜矿相结构对铸坯质量具有重要的影响。大量研究认为渣膜结晶率的提高可有效降低铸坯纵裂纹的发生^[9-10]。在偏光显微镜下对萤石不同配比保护渣渣膜的矿相结构进行了鉴定、测

试、分析(图 1、2),并对萤石含量分别为 12%、14% 保护渣渣膜进行了 X 射线能谱(XRD)分析(图 3)。

由图 1、2 可以看出,不同萤石含量保护渣渣膜中物质组成相同,为硅灰石、枪晶石及玻璃质。随着萤石配加量的增加,渣膜结

晶率增加,由 75% 增加到 95%;硅灰石结晶形态由短柱状(图 2a)、条状向粒状过渡,结晶粒度减小;枪晶石结晶形态由骸晶状、矛头状向长毛状(图 2b)过渡,结晶粒度增大。

当萤石配加量为 8% 时,结晶矿物以呈短柱状和条状的硅灰石为主,含有少量发育程度较差的骸晶状和矛头状枪晶石。萤石配加量由 8% 上升到 12% 过程中,硅灰石含量降低,形态由短柱状、条状向粒状过渡,且结晶发育程度下降,结晶粒度减小;枪晶石含量增加,发育程度逐渐完善,结晶粒度增大。当萤石配加量为 14% 时,结晶矿物完全为枪晶石,未析出硅灰石,这与渣膜 XRD 分析结果一致

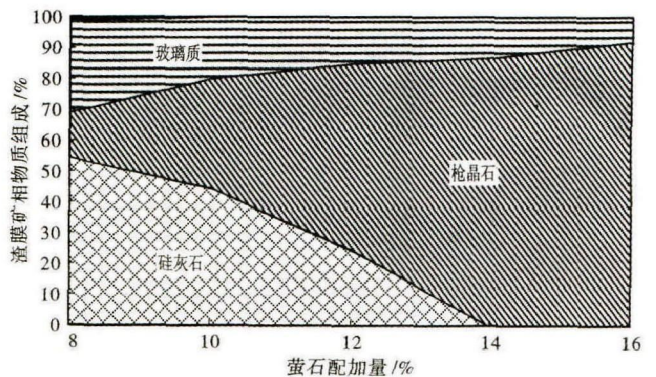


图 1 萤石含量对保护渣渣膜结晶率和结晶矿物组分的影响
Fig. 1 Effect of fluorite content on crystallization ratio of mould flux film and ingredient of crystal mineral

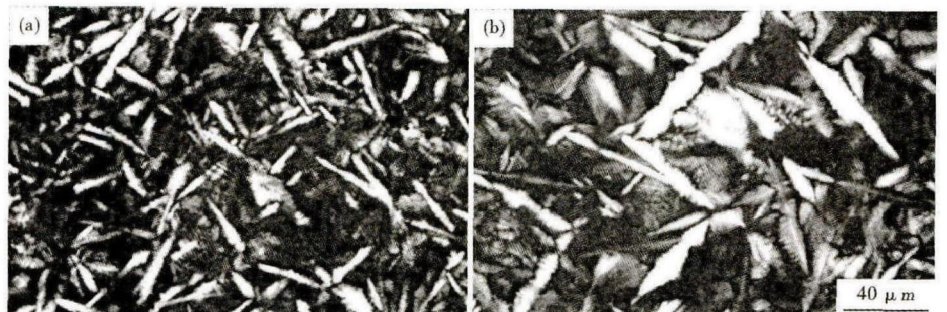


图 2 结晶器渣膜显微结构:(a)短柱状硅灰石;(b)长矛状枪晶石
Fig. 2 Microstructure of mould flux film: (a) shot rod type wollastonite; (b) long spear type cuspidine

(图3),且枪晶石发育进一步完善,粒度进一步增大。这是因为枪晶石的化学式为 $\text{Ca}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{F}_2$,萤石配加量的增加带入了大量的 F^- ,结晶过程中, F^- 首先和渣中的 Ca^{2+} 、 Si^{4+} 等离子结合,析出枪晶石,故渣膜中枪晶石含量增加。当萤石配加量为16%时,由于 F^- 依然增加,枪晶石析出量和结晶率进一步增加,仍然没有硅灰石析出。

由保护渣渣膜结构矿相可知,随着萤石配加量的增加,渣膜结晶率及枪晶石含量增加,有利于控制铸坯向结晶器的传热。当萤石配加量小于10%时,渣膜结晶率偏低,结晶矿相以硅灰石为主,不符合亚包晶钢板坯对渣膜结构矿相的要求。

2.2 萤石含量对保护渣熔化温度的影响

萤石含量对保护渣熔化温度的影响如图4(a)所示。

保护渣熔化温度应在铸坯表面温度(1200℃)以下^[11]。由图4(a)可以看出,保护渣的熔化温度符合连铸保护渣熔化温度控制的要求范围。随着萤石含量的增加,保护渣熔化温度明显降低且降低幅度相近,平均每增加2%的萤石配加量,保护渣熔化温度降低6.2℃。保护渣的熔化温度由渣中每个质点间的键能决定,熔化温度随着质点间键能结合牢固程度的提高而增加。随着 F^- 增加,保护渣中静电势降低(F^- 静电势小于 O^{2-}),离子间相互作用能力下降,离子键的极化作用增强;且保护渣中 F^- 代替了 O^{2-} 后,离子间距离缩小,大量离子键向共价键转移,这导致保护渣熔化温度的降低^[12]。

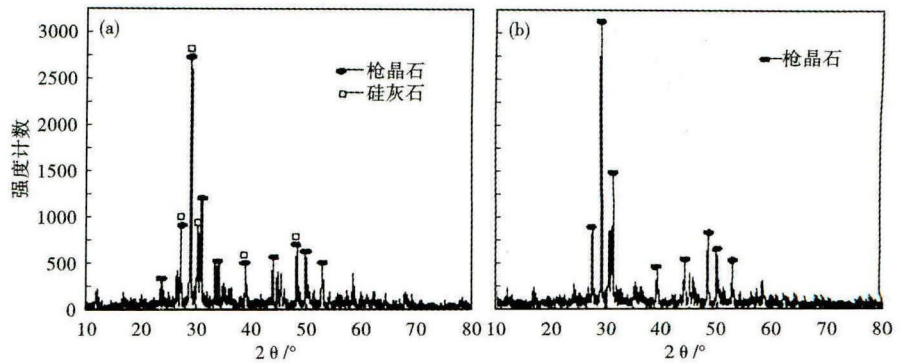


图3 渣膜X-射线衍射(XRD)分析图谱,萤石配加量:12%(a);14%(b)

Fig.3 X-ray diffraction patterns of mould flux film with adding fluorite 12% (a) and 14% (b)

2.3 萤石含量对黏度的影响

保护渣黏度会影响渣膜厚度的均匀性,从而对结晶器与铸坯间的传热有一定的影响^[13]。萤石配加量对保护渣黏度的影响如图4(b)所示。

由图4(b)可以看出,随着萤石配加量的增加,保护渣的黏度降低,且降低幅度相近,平均每增加2%萤石配加量,黏度下降0.02 Pa·s,这说明萤石对保护渣黏度降低作用比较平稳。这是由于萤石与碱金属氧化物反应机理相似,萤石中的 F^- 在液渣中提供了非桥氧原子,对渣中的硅氧络离子网络结构起到了较强的破坏作用,导致硅氧聚合物由复杂趋于简单,因此降低了保护渣的黏度^[14]。

保护渣的黏度随萤石配加量的增加有所降低,使渣中晶核扩散和生长所需要克服的能量壁垒降低,提高了保护渣的成核速度和形核率,可导致保护渣渣膜结晶率提高,这与萤石对保护渣渣膜结晶率的影响分析结果是一致的。

一般认为,亚包晶钢板坯连铸要求取黏度·拉速=0.15~0.30,结合唐钢生产Q235B亚包晶钢板坯连铸工艺参数拉速为0.80~0.85 m/min,当萤石

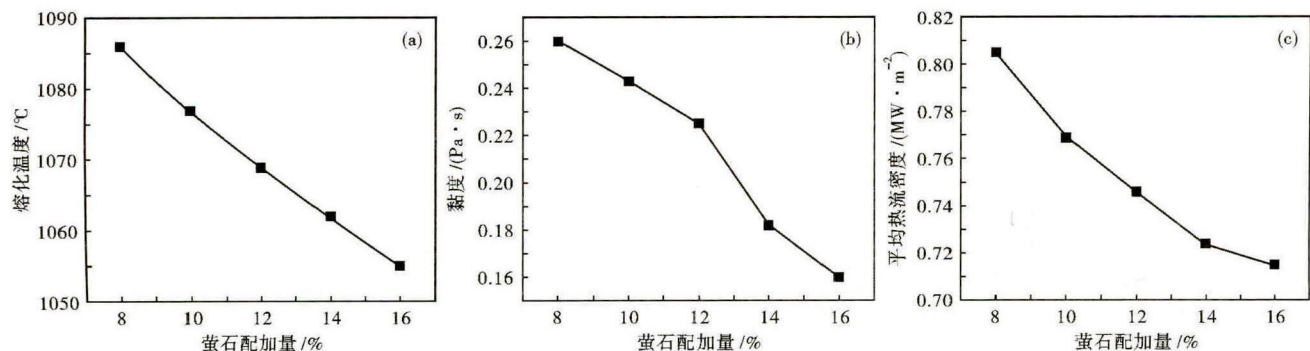


图4 萤石含量对结晶器保护渣熔化温度(a)、黏度(b)和平均热流密度(c)的影响

Fig.4 Effect of fluorite content on melting temperature (a), viscosity (b) and average heat flux (c) of mould powder

配加量达到 14% 后,黏度·拉速小于 0.15,故不符合现场生产需要,因此萤石配加量不应超过 14%。

2.4 萤石含量对平均热流密度的影响

平均热流密度是特征时间到热流峰值期的密度平均值,主要表征连铸结晶器内保护渣的传热能力。萤石含量对平均热流密度的影响见图 4(c)。

由图 4(c)可以看出,随着萤石配加量的增加,保护渣的平均热流密度降低,平均每增加 2% 萤石配加量,平均热流密度就下降 0.0178 MW/m^2 。保护渣的热流密度主要受渣膜矿相结构的影响^[15],由萤石与渣膜结晶矿相之间关系分析可知,随着萤石配加量的增加,保护渣渣膜结晶率提高,减少了透过渣膜的辐射传热,同时在结晶相之间产生的细小空隙增大了导热热阻,导致了保护渣热流密度降低^[16];渣膜中不同矿物的导热系数由大到小依次为硅灰石>钙黄长石>枪晶石>霞石^[17],随萤石配加量的增加,渣膜中导热系数高的硅灰石含量降低,而枪晶石含量大幅度增加,也是保护渣平均热流密度降低的原因之一。

由萤石与渣膜矿相结构及保护渣物理性能之间的关系分析可知,随着萤石配加量的增加,渣膜结晶率升高,枪晶石含量增加;保护渣熔化温度、黏度及平均热流密度均降低,有利于降低铸坯纵裂纹的发生,但是萤石配加量超过 14%,黏度偏低不符合现场实际生产要求。Q235B 亚包晶钢为裂纹敏感性钢种,应在保证结晶器与铸坯间润滑的同时,避免铸坯

纵裂纹的发生。为此,为改善亚包晶钢种板坯铸坯质量,应在保证渣膜一定结晶率,符合保护渣物理性质的同时,适当降低保护渣中萤石的配加量,控制枪晶石的析出。

3 结论

(1)随着萤石配加量的增加,渣膜结晶率及枪晶石含量升高,硅灰石含量降低。硅灰石晶粒逐渐减小,而枪晶石晶体形态发育逐渐完善;当萤石配加量超过 12% 时,渣膜结构矿相结晶率高且结晶矿物以枪晶石为主,有利于控制铸坯向结晶器的传热。

(2)在一定的碱度条件下,随着萤石配加量的增加,连铸保护渣的熔化温度、黏度及平均热流密度均降低,每提高 2% 萤石含量,熔化温度降低 $6.2 \text{ }^\circ\text{C}$,黏度降低 $0.02 \text{ Pa}\cdot\text{s}$,平均热流密度降低 0.0178 MW/m^2 ,有利于降低铸坯纵裂纹的发生;但萤石配加量超过 14%,黏度偏低不符合亚包晶钢板坯黏度·拉速取值范围。

(3)当萤石配加量小于 10%,不符合亚包晶钢板坯对渣膜结构矿相的要求;当萤石配加量超过 14% 后,黏度偏低,不符合唐钢现场亚包晶钢板坯生产要求。最终确定保护渣最佳配比方案为 33% 水泥熟料、8% 硼砂、20% 石英砂、15% 硅灰石、12% 萤石、12% 纯碱。

国家自然科学基金资助(51174073);(U1360106)
华北理工大学科学研究基金项目(2201401)

参考文献

- [1] 徐世帅. 防止 ASP 亚包晶钢铸坯表面纵裂及凹陷研究[D]. 沈阳:东北大学,2008.
- [2] 赵和明,王新华,张炯明. 影响高速浇铸亚包晶钢表面质量的因素研究[J]. 钢铁,2006,41(6):22-26.
- [3] 魏娟. 中碳钢低氟/无氟连铸结晶器保护渣的基础研究[D]. 长沙:中南大学,2014.
- [4] 朱辛白. 结晶器热流与实验室模拟渣膜热流关系研究[D]. 重庆:重庆大学,2012.
- [5] 蔡娥. 保护渣物化性能对铸坯与结晶器间摩擦力影响的研究[D]. 重庆:重庆大学,2004.
- [6] 刘丽娜,韩秀丽,刘磊,等. 中厚板坯连铸结晶器保护渣渣膜矿相结构研究[J]. 钢铁钒钛,2014,35(1):85-89.
- [7] Wen G, Sridhar S, Tang P, et al. Development of Fluoride-Free Mold Powders for Peritectic Steel Slab Casting[J]. ISIJ International, 2007,47(8):1117-1125.
- [8] Fox A B, Mills K C, Lever D, et al. Development of Fluoride-Free Fluxes for Billet Casting[J]. ISIJ International, 2005,45(7):1051-1058.
- [9] 杜方. 连铸保护渣渣膜润滑模拟研究[D]. 重庆:重庆大学,2009.
- [10] Pinheiro C, Samarasekera I, Brimacombe J. Mold Flux for CC of Steel. Iron and Steelmaker[J]. 1995,22(2):37-39.
- [11] 于雄,文光华,唐萍,等. B_2O_3 对高铝钢连铸保护渣理化性能的影响[J]. 重庆大学学报,2011,34(1):66-71.
- [12] 孙玢. 氟原料类型对保护渣结晶及传热性能的影响[D]. 重庆:重庆大学,2012.
- [13] 成泽伟,陈伟庆,李联生,等. 保护渣性能对结晶器内传热的影响[J]. 北京科技大学学报,2003,25(6):524-527.
- [14] 朱立光,唐国章,万爱珍,等. 高速连铸保护渣粘度特性的研究[J]. 钢铁,2000,35(11):23-25.
- [15] Riboud V, Larrecq M. Lubrication and Heat Transfer in a Continuous Casting Mold[A]. Steelmaking Conference Proceedings[C]. ISS, Warrendale, 1979:78-92.
- [16] 赵艳红. 结晶器保护渣渣膜结构对传热影响规律研究[D]. 重庆:重庆大学,2008.
- [17] Taylor R. Physical Properties of Casting Powders: Part 3. Thermal Conductivities of Casting Powders[J]. Ironmaking Steelmaking, 1998,15(4):187-194.

王凯强(1990-),男,硕士生,2013年邯郸学院(本科)毕业,工艺矿物学研究。E-mail:wangkq1102@126.com

收稿日期:2015-08-31