

碱度对连铸保护渣结晶率的影响

王杏娟¹ 樊亚鹏¹ 朱立光¹ 王立杰² 李曜光²

(1 华北理工大学冶金与能源学院 河北省现代冶金技术重点实验室 河北省高品质钢连铸工程技术研究中心,唐山 063009;2 河北钢铁集团唐山钢铁集团有限公司,唐山 063016)

摘要 连铸保护渣玻璃体渣膜回温结晶现象对渣膜的热阻有重要影响。采用 SHTT-II 型熔化结晶温度测定仪并结合合金相显微镜,研究碱度 (R_0 : 0.8 ~ 1.4) 对保护渣 (/%: 28.22 ~ 49.73CaO, 35.52SiO₂, 4.00Na₂O, 2.14MgO, 14.55Al₂O₃, 0.72TiO₂, 0.93Fe₂O₃, 0.32K₂O, 0.32MnO₂, 2.03CaF₂, 6.18C) 的结晶率的影响,构建了 TTT 曲线,计算了不同碱度下保护渣形核活化能,观察了在 800, 900, 1 000 °C 回温处理下不同碱度保护渣表面形貌。实验结果表明,随着碱度增加保护渣结晶温度和形核活化能不断降低;随着玻璃体渣膜回温处理温度的升高,玻璃渣膜表面出现凸起、凹坑以及大量的内部缺陷;提出合适的碱度范围为:低碳钢 0.80 ~ 0.95,中碳钢 ≥ 1.2 ,高碳钢 0.75 ~ 0.90。

关键词 连铸 结晶器 渣膜 碱度 SHTT 热丝法 结晶率

Influence of Basicity on Crystallization Rate of Mold Flux for Continuous Casting

Wang Xingjuan¹, Fan Yapeng¹, Zhu Liguang¹, Wang Lijie² and Li Yaoguang²

(1 Key Laboratory for Advanced Metallurgy Technology and High Quality Steel Continuous Casting Engineering Technology Research Center of Hebei Province, College of Metallurgy and Energy Source, North China University of Science and Technology, Tangshan 063009; 2 Tangshan Iron and Steel Co, Hebei Iron and Steel Group, Tangshan 063016)

Abstract The crystallization phenomenon of continuous casting mold flux vitreous membrane in reversion-heating process has important influence on thermal resistance of flux film. The influence of basicity (R_0 : 0.8 ~ 1.4) on crystallization rate of casting mold flux (/%: 28.22 ~ 49.73CaO, 35.52SiO₂, 4.00Na₂O, 2.14MgO, 14.55Al₂O₃, 0.72TiO₂, 0.93Fe₂O₃, 0.32K₂O, 0.32MnO₂, 2.03CaF₂, 6.18C) has been studied by using the SHTT-II melting crystallizing temperature measuring instrument and metallographic microscope to establish the TTT curves, the nucleation activation energy of mold flux with different basicity is calculated and the morphology of surface of mold flux with different basicity reversion-heating at 800 °C, 900 °C and 1 000 °C is observed. The test results show that with increasing basicity the recrystallization temperature of mold flux and the nucleation activation energy continuously decrease; with reversion-heating temperature rise of vitreous flux film, the bulges and pits at surface and a mass of defects in inner of film occur. The suitable range of basicity of flux is put forward that is 0.80 ~ 0.95 for low carbon steel, ≥ 1.2 for medium-carbon steel and 0.75 ~ 0.90 for high carbon steel.

Material Index Continuous Casting, Mold, Flux film, Basicity, Single Hot Thermocouple Technique (SHTT), Crystallization Rate

在连铸生产中,结晶器保护渣在很大程度上决定连铸坯的质量和生产效率,它具有绝热保温、吸收夹杂、润滑和传热等功能^[1-2]。在连铸生产中,熔融保护渣流入结晶器与坯壳间隙中,靠近结晶器壁侧的熔渣因急冷作用而形成玻璃体渣膜,由于渣膜和结晶器之前有一定的热阻,使渣膜热量不能及时传向结晶器,从而使渣膜发生回温脱玻化现象^[3-4],即渣膜回温结晶现象^[5-8]。根据保护渣渣膜回温结晶对传热的影响,调整保护渣的结晶性能,促使形成合理的渣膜结构,有效地控制渣膜热阻,控制结晶器的传热强度。

本文试验研究碱度、回温温度对保护渣渣膜回温结晶后表面形貌的影响规律,和碱度对保护渣结晶温度、形核活化能的影响。

1 实验原理与方法

1.1 原理

相对于结晶态渣膜而言,玻璃态渣膜处于介稳态,具有较高的能量,在一定条件下具有结晶的可能。玻璃发生结晶转变时,体系总能量的变化由玻璃相与结晶相两相自由能之差 ΔG ,析出的结晶相与玻璃相形成的界面能 U_f 和应变能 U_s 三部分组成。在玻璃结晶过程中, $U_f + U_s \ll \Delta G$, 因此主要考虑体系化学自由能的变化。

渣膜回温结晶一般由形核、长大两个过程,首先晶核在玻璃缺陷部位或内部形核,然后玻璃相越过界面转入结晶相且需要活化能 E 。根据修正的 JMA 方程熔渣非等温结晶过程中结晶温度与升温速度的

关系为 $\ln(a/T_p^2) = -\ln(E/R) + \ln\nu - E/RT_p$, 以 $\ln(a/T_p^2)$ 为纵坐标, $10^{-3}/T_p$ 为横坐标作直线, 得到线性图形的斜率 E/R , 进而由截距计算出 ν 的值^[9]。本文采用 SHTT-II 型熔化结晶温度测定仪研究保护渣的升温结晶过程, 其中 T_p 为升温过程的结晶温度, a 为升温速度, ν 为频率因子, 得到不同碱度下的形核活化能。

1.2 实验材料

实验采用单因素法重点研究碱度(0.8~1.4)对保护渣脱结晶率的影响, 渣样的主要成分如表1所示。

1.3 热丝法回温实验

本实验采用的实验仪器为 SHTT II 型熔化结晶温度测试仪, 其以 U 型双铂铑热电偶丝作为微型电炉的加热元件兼测温元件。实验过程为将 30 g 脱碳后的保护渣进行研磨, 粒度为 200 目(0.074 mm), 取其 2~3 mg 研磨后的试样放置于热丝热电偶接点部位。连续回温实验和等温实验的温控曲线如图1(a,b)所示。渣样在 200 °C/s 的冷却速度下降温到 300 °C 形成无晶体的玻璃体试样, 用图像分析软件确保此时保护渣形态为固态玻璃试样。渣膜回温结晶发生的时刻取升温过程中试样结晶率为 5% 时, 渣膜回温结晶结束指升温或恒温过程中不再有晶体析出时, 并记录不同升温速率下的发生结晶温度、结晶开始时间、结晶结束时间。在恒温实验中将达到恒温设定温度的时间记为零时刻, 分别记录各恒温温度下渣样结晶的孕育时间。

1.4 加热炉中回温实验

(1) 玻璃态渣膜制备。

用石墨坩埚装一定量混合均匀的渣样, 放入 MoSi 箱式电阻炉中升温至 1 400 °C, 待渣样全部熔化后恒温 1 h 迅速取出倒入带有凹槽的水冷铜板内, 将表面平整的铜板压在凹槽上面, 制得 10 mm × 10 mm × 20 mm 的玻璃态渣膜断面。

(2) 玻璃态渣膜回温处理。把不同碱度的玻璃态渣膜样品放入加热炉内分别在 800、900、1 000 °C 下恒温 1 h, 恒温结束后取出渣膜空冷至室温。

(3) 回温后的渣膜试样检测。取各回温处理后的渣膜试样, 用砂纸将

断面磨平并且用抛光液将表面进行抛光, 在金相显微镜下观察渣膜试样的表面。

2 碱度对保护渣结晶性能的影响

2.1 TTT 曲线

图2为渣样恒温结晶的时间与温度(TTT)转变曲线。保护渣开始结晶温度随碱度变化规律, 如图3(a)所示。由图3(a)可知, 随着碱度的增加, 渣膜回温结晶所需温度逐渐降低。这是由于随着保护渣碱度的增加, 渣中 CaO 提供的 O^{2-} 促使玻璃渣膜的网络结构解体, 离子迁移阻力降低, 从而表现为保护渣渣膜回温结晶温度随着碱度增加逐渐降低。当玻璃态渣膜向结晶态渣膜转变时, 在较低温度下回温时, 由于过热度较低, 所以晶核生成速率(ν)、晶核生长速率(u)都较低, 如图3(b)所示, 此时由于较小的相变驱动力 ΔG_i , 且原子很难迁移、扩散, 玻璃态向结晶态转变速率很低, 所以其在 TTT 曲线表现为孕育时间最长^[10-12]。随着过热度增加, 当达到某一临界温度之前, 玻璃渣膜向结晶态渣膜转变速率受原子扩散、迁移控制, 随着过热度的增加而增加; 之后, 玻璃态渣膜向结晶态渣膜的转变速率受相变驱动力的控制, 随过热度的增加而减小。原子扩散、迁移和相变驱动力 ΔG_i 两个因素一起作用的结果, 将导致速率在比较高温度孕育时间最短。综上所述, 保护渣结晶的 TTT 曲线也成“C”型。

表1 试验保护渣的碱度和主要成分
Table 1 Basicity and main ingredient of tested mold flux

序号	碱度 (R)	渣的组成/%										
		CaO	SiO ₂	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MnO ₂	CaF ₂	C
1 [#]	0.8	28.22	35.52	4.00	2.14	14.55	0.72	0.93	0.32	0.32	2.03	6.18
2 [#]	1.0	35.52	35.52	4.00	2.14	14.55	0.72	0.93	0.32	0.32	2.03	6.18
3 [#]	1.2	42.62	35.52	4.00	2.14	14.55	0.72	0.93	0.32	0.32	2.03	6.18
4 [#]	1.4	49.73	35.52	4.00	2.14	14.55	0.72	0.93	0.32	0.32	2.03	6.18

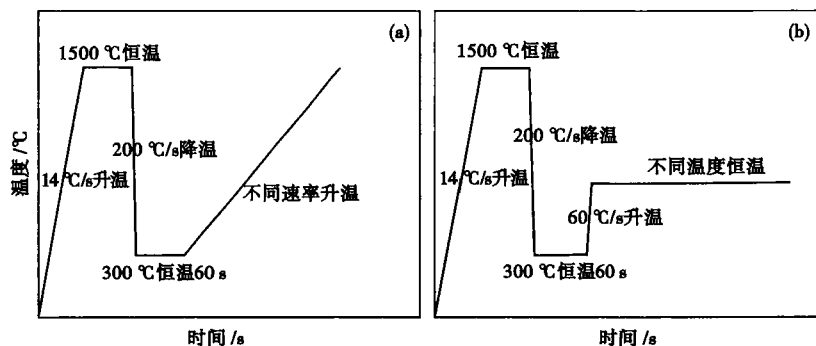


图1 热丝法温控曲线:(a)连续回温实验;(b)等温回温实验

Fig. 1 Temperature control curves by single hot thermocouple technique: (a) continuous reversion-heating test; (b) isothermal reversion-heating test

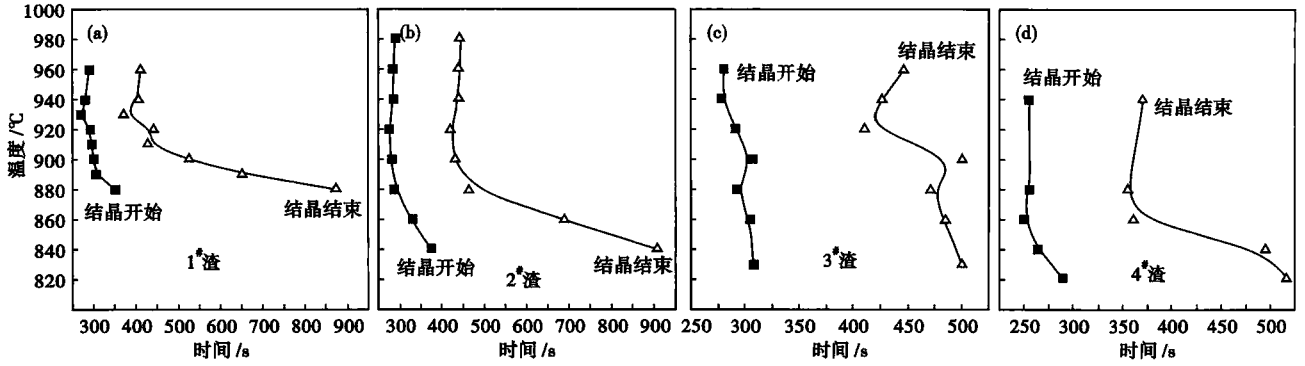


图 2 实验渣 1[#](a), 2[#](b), 3[#](c) 和 4[#](d) 的时间-温度转变 (TTT) 曲线

Fig. 2 Time-temperature transformation (TTT) curves of tested flux No1 (a), No2 (b), No3 (c) and No4 (d)

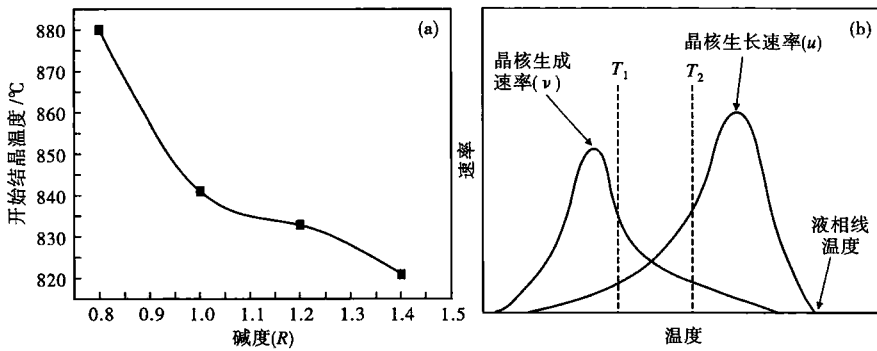


图 3 (a) 碱度对保护渣结晶温度的影响; (b) 温度对保护渣中晶核生成速率(ν)和晶核生长速率(u)的影响

Fig. 3 (a) Influence of basicity on crystallization rate of mold flux and (b) Influence of temperature on forming rate (ν) and growth rate (u) of crystal nuclei in mold flux

相变驱动力(ΔG_V)公式如(1)(2)式:

$$\Delta G_V = -\Delta H_f \frac{\Delta T}{T_m} \quad (1)$$

$$H_S - H_L = H_f \quad (2)$$

式中: ΔG_V - 相变驱动力; H_f - 结晶潜热; ΔT - 过热度即理论结晶温度与实际结晶温度之差; T_m - 理论结晶温度。

2.2 形核活化能(E)的分析

熔渣在不同升温速度下结晶温度的变化作 $\ln(a/T_p^2)$ 与 $10^{-3}/T_p$ 的拟合曲线, 如图 4 所示。形核活化能与碱度成反比, 如图 5 所示, 也就是说碱度可以降低保护渣形核活化能, 这是由于 CaO 是网络外体氧化物, 能够提供“游离氧”, 然而 Ca^{2+} 又是断键积聚者, 这对渣膜结晶现象具有一定的促进作用, 与此同时由于网络外体的含量增多使玻璃渣膜网络连接

的强度下降, 从而使质点的移动能力增强, 使得渣膜的形核活化能降低。在实际生产过程中, 通过提高保护渣碱度来降低保护渣形核活化能, 使玻璃渣膜更易结晶产生更多晶核, 并在一定的温度下长大形成晶体, 增加渣膜热阻, 反之碱度降低, 玻璃渣膜析晶率下降, 晶体量减少, 降低渣膜的热阻, 从而控制了结晶器传热。

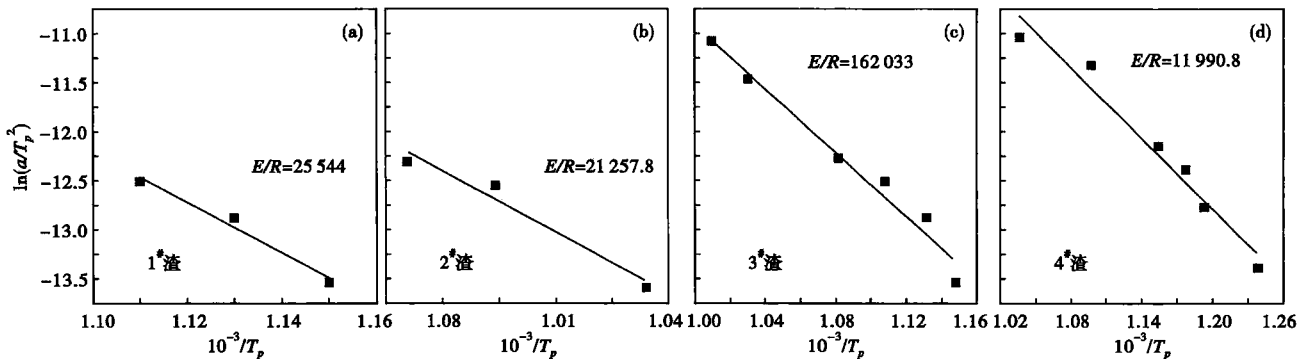


图 4 $\ln(a/T_p^2)$ 与 $10^{-3}/T_p$ 的线性拟合图: 1[#]渣(a); 2[#]渣(b); 3[#]渣(c); 4[#]渣(d)

Fig. 4 Linear fitting chart between $\ln(a/T_p^2)$ and $10^{-3}/T_p$: flux No1 (a), No2 (b), No3 (c) and No4 (d)

2.3 不同碱度不同处理温度下保护渣形貌

图 6 为不同回温温度 and 不同碱度下渣膜的表面形貌照片。在较低温度(800 ℃)下回温时,低碱度(0.8~1.2)渣膜具有较小的过热度、相变驱动力。玻璃态渣膜回温温度在结晶温度以下渣膜表面形貌几乎不变呈均质的玻璃,如图 6(a, d, g)所示,这时渣膜传热主要以辐射传热为主,且渣膜具有比较小的热阻。随着碱度的增加,扩散阻力、扩散激活能、形核活化能随之降低,所以高碱度的玻璃态渣膜能够在较低温度下结晶,如图 6(j)所示,从图 6(j)中可以发现很少的细晶粒。由相变理论可知,当保护渣渣膜发生回温结晶时形核主要以非均匀形核为主,其形核速度(I)可表示为:

$$I = A \cdot \exp \frac{-(\Delta G^* f + \Delta G_D)}{KT} \quad (3)$$

式中: ΔG^* - 热力学激活能; f - 润湿角的函数; ΔG_D -

原子迁移激活能即扩散激活能。

A 与母相单位体积内的形核位置 N 、环绕临界尺寸晶坯周围的界面里的原子个数 n_s 、以及原子振动频率 ν 的乘积成正比。

随着回温温度的升高,渣膜表面形貌粗糙度增

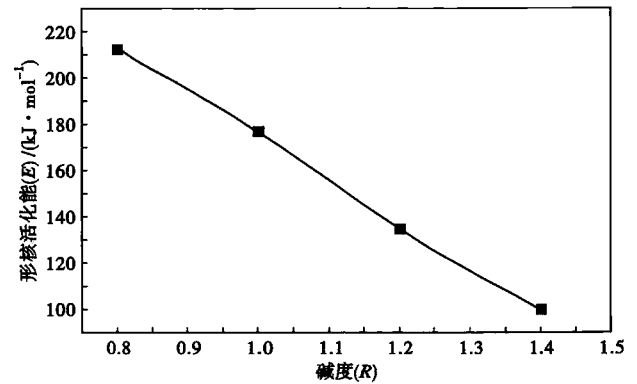


图 5 碱度对形核活化能(E)的影响

Fig.5 Influence of basicity on nucleation activation energy (E)

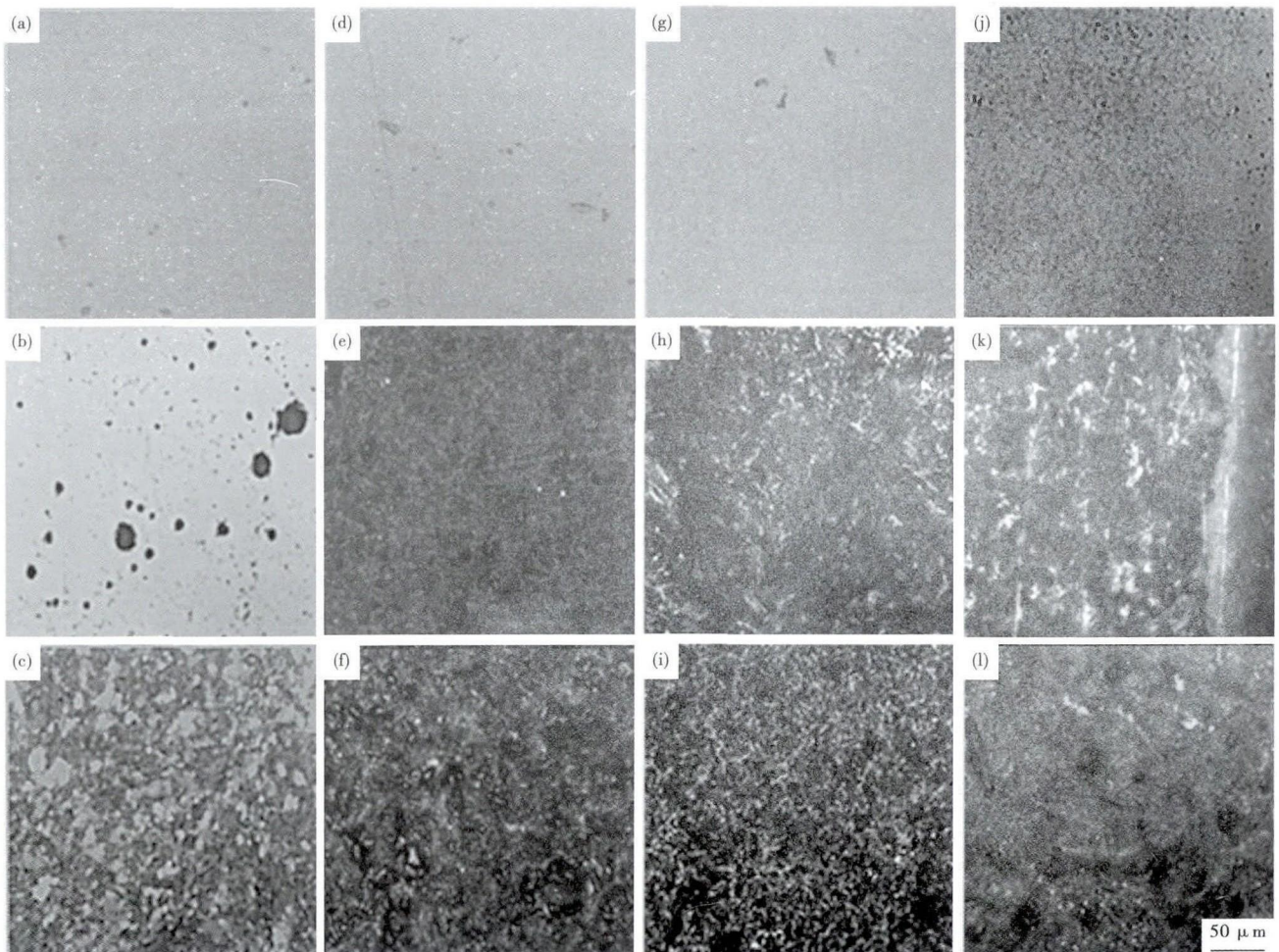


图 6 保护渣膜表面形貌:回温温度(a)(d)(g)(j)800 ℃,(b)(e)(h)(k)900 ℃.(c)(f)(i)(l)1000 ℃,碱度(a)(b)(c)0.8,(d)(e)(f)1.0,(g)(h)(i)1.2,(j)(k)(l)1.4

Fig.6 Morphology of surface of mold flux: reversion-heating at 800 ℃ (a) (d) (g) (j), 900 ℃ (b) (e) (h) (k) and 1000 ℃ (c) (f) (i) (l), basicity-0.8 (a) (b) (c); 1.0 (d) (e) (f); 1.2 (g) (h) (i) and 1.4 (j) (k) (l)

加、晶体含量增多,如图 6(b,c,e,f,h,i,k,l)所示。由于晶体的大量生成,渣膜此时以晶格热振动的传导传热为主,且保护渣渣膜具有较大的界面热阻。当回温温度高于结晶温度时,晶体析出量的增多阻碍了原子的迁移和玻璃相的流动,将导致渣膜表面凸起、表面坑点、断裂等缺陷,如图 6(c,h)所示。

2.4 不同钢种对渣膜相结构要求

低碳钢在凝固过程中,因高温力学性能好,凝固收缩率比较低,裂纹敏感性小,所以通常以较高拉坯速度进行生产。所以对于低碳钢保护渣的重点应放在铸坯润滑上,由于拉速高所以应尽量提高结晶器的热流密度,以增加坯壳厚度防止粘结漏钢,这要求保护渣渣膜相中以玻璃相为主从而增加铸坯的润滑性和传热性,但因结晶器的热流密度高,所以渣膜中玻璃相受到的回温温度高,容易使玻璃相渣膜发生结晶现象从而增大渣膜热阻,阻碍热流的横向传输,所以应选则具有较低的结晶温度和较低的碱度,从而有效的提高了铸坯表面质量^[13-14]。建议低碳钢保护渣的碱度控制在 0.8~0.95。

中碳钢属于对裂纹敏感性钢,凝固过程中初生坯壳收缩大,晶粒粗大,易产生裂纹,当热流密度过大时,铸坯表面裂纹指数急剧增大。中碳钢保护渣的重点应放在控制铸坯传往结晶器的热流上,限制结晶器的热通量,希望保护渣具有较大的热阻,所以对于中碳钢应选碱度较高、凝固温度高以及结晶温度高保护渣,但对于结晶温度相同的保护渣碱度越高越有利于降低形核的活化能,减少玻璃相,增大渣膜中的结晶率,增大热阻,从而改善铸坯的表面质

量^[15]。建议中碳钢保护渣的碱度 ≥ 1.2 。

高碳钢的高温塑性和抗拉强度低,在钢水静压力作用下坯壳和结晶器壁接触紧密,拉坯过程中坯壳受到的摩擦阻力大,坯壳易与结晶器壁粘结,易导致铸坯表面缺陷产生,严重时导致粘结漏钢。所以高碳钢保护渣的重点应放在铸坯润滑上,应选渣膜相结构中玻璃相高的保护渣来提高润滑性,为了防止玻璃相受回温的影响发生结晶,所以选择碱度相对较低的保护渣有利于防止渣膜结晶的发生,从而提高铸坯的润滑性,改善铸坯的表面质量^[16-17]。建议高碳钢保护渣的碱度控制在 0.75~0.90。

3 结论

(1)玻璃体渣膜在回温过程中发生了再结晶现象且结晶温度随着碱度增加逐渐降低。

(2)形核活化能随碱度增加逐渐降低,玻璃态更易转化为结晶态,使晶体量增多,结晶率增大。

(3)随着处理温度、碱度的升高玻璃态渣膜表面逐渐粗糙化且晶体量逐渐增多,结晶率增大,渣膜热阻增大。

(4)随着回温温度的升高,玻璃态渣膜结晶的孕育时间先降低后升高且 TTT 曲线呈“C”型。

(5)为提高铸坯质量,低碳钢和高碳钢应增加润滑性,减少玻璃态渣膜再结晶所以低碳钢碱度控制在 0.8~0.95,高碳钢碱度控制在 0.75~0.90;中碳钢减小热流密度,增加结晶率,碱度宜 ≥ 1.2 。

国家自然科学基金青年基金项目(51404088),河北省自然科学基金项目(E2015209217)资助

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] 韩秀丽,张均,刘磊,等.连铸保护渣渣膜相结构对不同钢种板坯冶金质量的影响[J].特殊钢,2016,37,(1):64-67
- [3] 朱立光,李曜光,王杏娟,等.连铸保护渣脱玻化行为研究[J].钢铁钒钛,2015,36(4):94-100.
- [4] Hou Le Jun, Wang Wan Lin, ZHou Ke Chao. Viscosity and Crystallization Behavior of F-free Mold Flux for Casting Medium Carbon Steels[J]. ISIJ International, 2015, 55(9):1916-1924.
- [5] 申俊峰,庞智杰.结晶器保护渣渣膜的研究[J].炼钢,1998,14(4):31-33.
- [6] Mizuno Hidenori, Esaka Hisao, et al. Analysis of the Crystallization of Mold Flux for Continuous[J]. ISIJ International, 2008, 48(3):277-285.
- [7] 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):43-46.
- [8] 赵紫峰,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.
- [9] 杨秋红,姜中宏.玻璃析晶动力学判据研究[J].硅酸盐学报,1994,22(5):419-426.
- [10] 沈铁.碱度对CaO-SiO₂-Al₂O₃-CaF₂-Na₂O保护渣结晶性能的影响[J].金属铸锻焊技术,2010,39(21):38-40.
- [11] 刘慧,文光华,唐萍.碱度对CaO-SiO₂-CaF₂-Na₂O四元渣系结晶临界冷却速度和孕育时间的影响[J].过程工程学报,2008,8(1):266-270.
- [12] 饶东生.硅酸盐物理化学(第1版)[M].北京:冶金工业出版社,1986.
- [13] 迟景灏,甘永年.连铸保护渣[M].沈阳:东北大学出版社,1993.
- [14] 朱立光,王杏娟.连铸保护渣理论与实践[M].北京:冶金工业出版社,2015.
- [15] 李玉娣,江中块.梅钢2号连铸机包晶钢保护渣的优化与应用[J].梅钢科技,2010(2):26-28.
- [16] 刘风云,张一夫.连铸高碳钢坯凝固基础理论探索[J].炼钢,1993,9(4):56-59.
- [17] 周青峰,马建超,王敏花,等.高碳钢小方坯结晶漏钢形成原因分析与控制[J].炼钢,2015,31(5):66-69.

王杏娟(1978-),女,博士(2013年北京科技大学),副教授,2002年河北理工学院(本科)毕业,连铸保护渣相关研究。

E-mail:xinger_311@sina.com

收稿日期:2016-10-19