

## 连铸结晶器保护渣渣膜传热特性研究进展

韩秀丽<sup>1</sup> 闫晓鹏<sup>2</sup> 刘磊<sup>1</sup> 赵凯<sup>2</sup> 王程<sup>1</sup> 杜亮<sup>1</sup>

(1 华北理工大学 矿业工程学院,唐山 063210;2 华北理工大学 冶金与能源学院,唐山 063210)

**摘要** 传统保护渣主要以 CaO 和 SiO<sub>2</sub> 为基料,辅以适量助熔剂如 CaF<sub>2</sub> 等构成;而无氟保护渣则是选用 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub> 等合适的助熔剂来替代 CaF<sub>2</sub> 达到绿色环保的目的。从保护渣的碱度、化学成分和结晶性能三方面,分别综述了传统含氟渣系 CaO-SiO<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub> 和新型无氟渣系 CaO-SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaO-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 渣膜传热的影响规律,总结了近十年来冶金工作者对含氟和无氟保护渣渣膜传热的研究成果,得出无氟保护渣结晶矿相中硅硼酸钙和钙钛矿与传统保护渣中枪晶石具有相似的结晶行为,B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 TiO<sub>2</sub> 的含量在 4%~8% 和 3%~11% 可有效控制传热,从而减少铸坯纵裂纹的发生。并提出了开发新型高效无氟保护渣的进一步研究方向,即无氟渣中氟化物替代物的迁移赋存规律对渣膜传热性能的影响机理。

**关键词** 结晶器保护渣 渣膜 无氟 传热性能

## Research Progress on Heat Transfer Characteristics of Mold Flux Film in Continuous Casting Mold

Han Xiuli<sup>1</sup>, Yan Xiaopeng<sup>2</sup>, Liu Lei<sup>1</sup>, Zhao Kai<sup>2</sup>, Wang Cheng<sup>1</sup> and Du Liang<sup>1</sup>

(1 College of Mining Engineering, North China University of Science and Technology, Tangshan 063210;  
2 College of Metallurgy and Energy, North China University of Science and Technology, Tangshan 063210)

**Abstract** The traditional mold flux is mainly composed of CaO and SiO<sub>2</sub> as the base material, supplemented by an appropriate amount of fluxing agent such as CaF<sub>2</sub>; and the fluorine-free mold flux is to choose B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> and other suitable flux to replace CaF<sub>2</sub> to achieve the role of green metallurgy. In this paper, the influence laws of heat transfer of the traditional fluorine mold flux CaO-SiO<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub> and new fluorine-free mold flux CaO-SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CaO-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> flux films are reviewed from three aspects of basicity, chemical composition and crystallization properties of the mold flux. Summarizes the metallurgical workers in nearly a decade of fluoride and fluorine-free mold fluxes film heat transfer of research results, it is concluded that the fluorine-free mold flux silicon calcium borate and perovskite crystal mineral phases and traditional mold flux cuspidine have similar crystallization behavior, the content of B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and TiO<sub>2</sub> range from 4% to 8% and 3% to 11% can effectively control the heat transfer, thereby reducing the occurrence of slab longitudinal cracks.

**Material Index** Mold Flux, Flux Film, Fluorine-Free, Heat Transfer Performance

结晶器连铸保护渣是一种多组元硅酸盐材料,控制着铸坯与结晶器之间的润滑和传热,决定着铸坯表面质量的好坏,因此对它的研究在国内外冶金界受到极大重视。传统含氟保护渣通常为 CaO、SiO<sub>2</sub> 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 三元系外配 CaF<sub>2</sub> 等助熔剂组成。由于保护渣是在连铸结晶器内钢水表面,高温条件下氟又是一种反应能力很强的非金属,能与多数化合物反应生成氟化物,从而对环境造成极坏影响<sup>[1]</sup>,所以保护渣无氟化是目前绿色冶金技术中亟待解决的问题之一。目前开发的无氟保护渣部分在工业应用过程中出现了一系列问题,裂纹敏感性钢渣膜传热难以控制以及造成黏结漏钢或铸坯表面纵裂现象时有发生,因此深入研究无氟保护渣传热特性对改善连铸现场铸坯质量,解决连铸过程中氟污染问题等,都具有重要理论意义和应用价值。本文总结了国内外学者近年来针对含氟与无氟保护渣传热性能

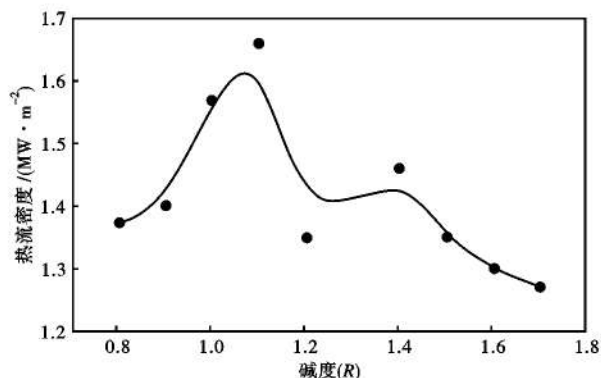
的研究成果,旨在为开发新型高效无氟保护渣,提高铸坯质量提供理论依据。

### 1 含氟保护渣渣膜传热特性研究进展

#### 1.1 碱度对渣膜传热的影响

通过提高保护渣碱度,有利于提高结晶器与坯壳间的热阻,从而控制传热。针对 CaO-SiO<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub> 渣系中碱度与渣膜热流密度之间的对应关系可知,随着碱度的增加,保护渣热流密度逐渐降低,碱度越高越有利于降低保护渣传热性能,且当碱度  $R$  在 1.4~1.7 时,随着碱度的增大热流密度逐渐降低,析晶率开始大幅上升,还析出了导热系数较大的硅灰石(CaSiO<sub>3</sub>),从而达到减少铸坯表面纵裂纹的目的<sup>[2-3]</sup>。总结了保护渣碱度与渣膜热流密度之间的对应关系,如图 1 所示。

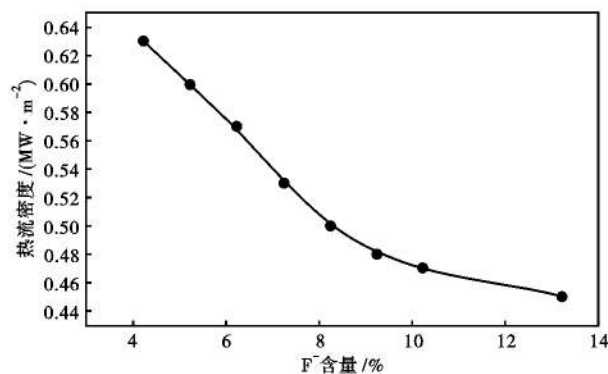
由于有些钢种的凝固收缩率较低,结晶器中的

图1 CaO-SiO<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub> 渣系碱度与热流密度之间的关系Fig.1 Relationship between basicity and heat flux of CaO-SiO<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub> slag series

坯壳厚度也相对较薄,为了得到均匀的凝壳需要控制结晶器保护渣的传热。中碳钢保护渣在高拉速条件下会由于过快的传热导致铸坯缺陷等问题,因此需将碱度与结晶性能控制在一个合适的范围,采用控热能力更强的保护渣。另外,通过增大渣膜结晶可以使渣膜表面更粗糙,从而增大渣膜与结晶器之间的热阻,控制传热。国内研究者<sup>[4-5]</sup>对 CaO-SiO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>O-CaF<sub>2</sub> 包晶钢保护渣的传热性能进行分析,认为保护渣碱度在 0.9 ~ 1.3 有利于促进渣膜结晶析出控制传热,并且渣膜中枪晶石和黄长石含量过低会导致铸坯表面出现纵裂纹。国外研究者<sup>[6-9]</sup>研究了以 CaO-SiO<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub> 为基料的含氟保护渣,实验结果表明随着保护渣碱度的增大,渣膜的热阻增大,结晶器壁与坯壳之间的热流密度减少,如此可以达到缓冷的效果。设计低碳钢保护渣应选择传热性能好、析晶率低的渣系。为了解决低碳钢薄板坯在连铸过程中出现的铸坯表面纵裂纹等问题,可将保护渣碱度提高至 1.30,发现渣膜析晶率提高、热阻增大,从而对传热起到了一定的控制作用<sup>[10]</sup>。

### 1.2 F<sup>-</sup> 对渣膜传热的影响

传统保护渣中的氟是一种反应能力极强的非金属,能同几乎所有的元素化合生成氟化物而对环境造成十分有害的影响,所以对氟的研究不可或缺。在保护渣成分中氟主要以 F-Ca(n) 的形式存在,随着 CaF<sub>2</sub> 含量的增加,其主要起到网络形成体的作用,从而促进枪晶石的形成。研究表明<sup>[11-12]</sup>,随着 F<sup>-</sup> 的增多,渣膜热流密度呈下降趋势,析晶率逐渐增大,渣膜传热能力变好,且随着 F<sup>-</sup> 的不断增多,促进了枪晶石的析出,抑制了硅灰石和黄长石的析出。但若枪晶石过多的话会恶化铸坯润滑,引发粘结漏钢事故。F<sup>-</sup> 含量对保护渣热流密度的影响如图2

图2 结晶器保护渣 F<sup>-</sup> 含量对热流密度的影响Fig.2 Effect of F<sup>-</sup> content in mold flux on heat flux

所示<sup>[11-12]</sup>。

随着 CaF<sub>2</sub> 含量的增加<sup>[13-14]</sup>,当含量在 15% ~ 30% 析出钙黄长石的数量和尺寸都有增大的趋势。Park 和 Mills 等<sup>[15-16]</sup>在采用红外光谱分析 CaO-SiO<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub> 渣系中 CaF<sub>2</sub> 对保护渣中硅酸盐矿物结构的影响时提到,CaF<sub>2</sub> 具有断网的作用,可以破坏硅酸盐的网络结构,从而降低渣的黏度,达到控制其传热的效果。高温熔渣体系中含氟保护渣中的 F<sup>-</sup> 主要与 Ca 结合而不是 Na,并且 Na<sub>2</sub>O 可以使保护渣中的枪晶石结晶温度降低<sup>[17-18]</sup>。

### 1.3 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO、Na<sub>2</sub>O 对渣膜传热的影响

由于在硅酸盐体系中[SiO<sub>4</sub>]<sup>4-</sup>的共价键能力要明显弱于[AlO<sub>4</sub>]<sup>5-</sup>,而共价键能力越强的话,导热系数就越强,因此 Fu<sup>[19]</sup>提出了一种新渣系 CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaF<sub>2</sub>,用 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 替代 SiO<sub>2</sub> 可以解决钢渣反应带来的一系列问题,随着 CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 比值的增加,析出的相主要有 Ca<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub> 和 CaO。通过研究 CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaF<sub>2</sub> 渣系中 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量与渣膜传热和结晶性能的关系可以得到,当 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量逐渐增多的时候,保护渣热流密度呈现出减小-增大-减小的趋势,若加入 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量为 20% 时热流密度为最小,保护渣析出相由枪晶石 (Ca<sub>4</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>F<sub>2</sub>) 转变为霞石 (NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>) 和 CaF<sub>2</sub>,起到硅酸盐改性剂的作用,增强结晶,使保护渣热阻增大从而达到控制表面纵裂纹的产生;含量再增加到 40% 时析出相又转变为硅钙石 (Ca<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>SiO<sub>7</sub>),起到形成剂的作用,抑制结晶<sup>[20-21]</sup>。

为了使渣膜实现控制传热的作用<sup>[22]</sup>,随着 MgO 的加入,渣膜的最大热流密度呈现增大的趋势且当 MgO 含量达到 6% 时开始出现骤增,这直接使渣膜控制传热的作用达到最好。而在 CaO-SiO<sub>2</sub>-MgO 渣系中,MgO 是唯一抑制析晶的碱性氧化物,因此研

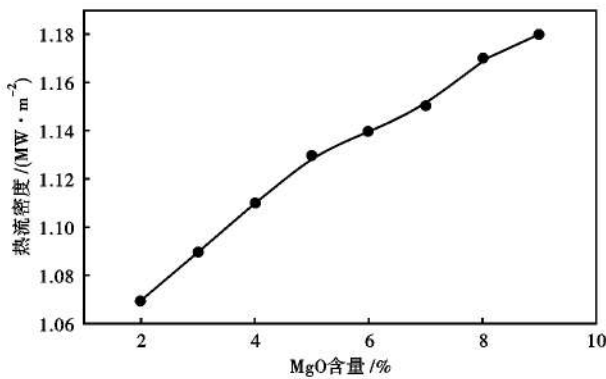


图3 CaO-SiO<sub>2</sub>-MgO 渣系 MgO 含量对热流密度的影响

Fig. 3 Effect of MgO content in CaO-SiO<sub>2</sub>-MgO slag series on heat flux

究 MgO 对保护渣传热的作用机理必不可少。MgO 含量对保护渣热流密度的影响规律如图 3 所示<sup>[22]</sup>。

Na<sub>2</sub>O 属于网络破坏体,能破坏硅酸盐矿物的网络结构,是保护渣结晶相的重要组成部分。通过对 CaO-SiO<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>O 渣系研究可知,Na<sub>2</sub>O 含量的多少与保护渣结晶性能之间有一定联系,随着 Na<sub>2</sub>O 含量的增加,渣膜析晶率不断上升且有黄长石析出,而枪晶石、硅灰石的析出却被抑制直至消失,渣膜热流密度呈上升趋势,从而达到控制渣膜传热的效果,对防止铸坯纵裂纹有利。渣系 Na<sub>2</sub>O 含量对热流密度的影响如图 4 所示<sup>[23-24]</sup>。

#### 1.4 结晶性能对渣膜传热的影响

连铸结晶器保护渣的结晶行为对铸坯与结晶器之间的传热具有重要影响。拉漏也与保护渣的结晶性能有关,析晶率低可以减少拉漏次数<sup>[25]</sup>,因此合理控制保护渣结晶温度、析晶率以及结晶矿相的微观形貌有利于提高铸坯的表面质量,提高生产效率。

##### 1.4.1 结晶温度

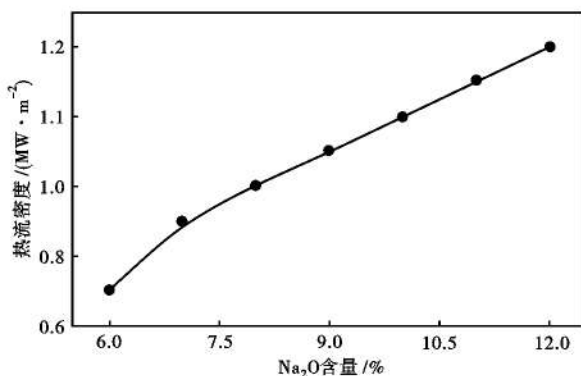


图4 CaO-SiO<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>O 渣系 Na<sub>2</sub>O 含量对热流密度的影响

Fig. 4 Effect of Na<sub>2</sub>O content in CaO-SiO<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>O slag series on heat flux

保护渣结晶温度即保护渣在冷却过程中开始析出晶体时的温度,是保护渣化学成分和冷却速率的函数。保护渣的结晶温度升高,渣膜中结晶层所占的比例就增大,从而能更好的控制传热。而结晶温度过高会增大渣膜中结晶相的厚度,从而使热阻增大,坯壳变薄后易被拉断,导致粘结漏钢事故<sup>[26]</sup>。

韩秀丽等<sup>[17]</sup>在研究保护渣传热性能时发现,若保护渣中萤石含量为 12%,可以保证一定的析晶率从而控制其传热;若碱度增大,则对应的结晶温度和析晶率都上升,析出的枪晶石矿物含量增多,硅灰石含量减少。另外,通过添加 MgO<sup>[27]</sup>或 BaO<sup>[28]</sup>对保护渣传热也有较大影响,随着 MgO 含量的增多,结晶温度出现下降的趋势且持续下降,而当 MgO 含量稳定在 12% 时热流密度出现极值,此时的传热效果为最佳。对于 CaO-SiO<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub>-BaO 渣系,当添加 BaO 含量不高于 2% 时可抑制保护渣晶体的析出,降低结晶温度,改善熔渣的玻璃性能;BaO 含量高于 4% 时可更好的抑制晶体析出,得到润滑性较好的渣膜。

##### 1.4.2 析晶率

保护渣析晶率是指固态渣膜中结晶相所占的比例,可以用来反映保护渣的润滑和传热能力,对控制保护渣的传热、降低纵裂纹的发生率有直接作用。析晶率与保护渣的界面热阻有直接关系,渣膜析晶率是影响含氟保护渣渣膜热阻进而影响传热性能的主要因素<sup>[29]</sup>。当渣膜总厚度为 1.5 mm 时液渣膜的传热比重占 32% ~ 47%,结晶层占 3% ~ 10%,保护渣渣膜析晶率影响着传热<sup>[30-31]</sup>。研究者<sup>[32]</sup>针对裂纹敏感性钢种的特点,研究了不同板坯类型渣膜的传热与润滑,厚板坯渣膜由于析晶率高的原因而对传热有更好的控制效果;而薄板坯渣膜因为析晶率低、析出的矿物多而对铸坯润滑有较好的效果。结晶性能也会使保护渣的传热能力降低,使铸坯向结晶器传热的热阻增大,铸坯开始凝固时的枝晶间距同样增大,从而使中碳钢的质量得到改善<sup>[33]</sup>。

王杏娟、Mysen 等<sup>[34-35]</sup>对硅酸盐熔体结构进行研究发现,保护渣的网络聚合程度可以很好的预测保护渣的结晶性能和熔渣活化能,通过提高保护渣的碱度值可以降低形核活化能,从而使渣膜产生更多的晶核,增大渣膜的热阻;反之若碱度值降低,渣膜析晶率也出现下降,热阻降低。

##### 1.4.3 结晶矿相

保护渣渣膜的结晶矿相包括矿物组成以及渣膜结构等。保护渣渣膜的结晶矿相直接影响着保护渣

的传热和润滑性能<sup>[36]</sup>。一般来说保护渣渣膜析出的矿物都具有不同的导热系数,而导热系数的不同又直接影响铸坯传热,间接影响铸坯的凝固。析出矿物的导热系数从大到小依次是:硅灰石(CS)、钙黄长石(C<sub>2</sub>AS)、枪晶石(MA<sub>2</sub>)、霞石(NAS<sub>2</sub>)。研究发现在不同温度条件下渣膜的析晶率会随温度的升高而下降,当在1 000~1 200℃时枪晶石的结晶能力最好,1 300℃以后便无析出,而硅灰石和黄长石分别在1 000℃和1 300℃时析出且晶体发育程度良好<sup>[37]</sup>。此外,保护渣的主要矿物成分为石英、硅灰石、枪晶石。而石英有助于提高析晶率,枪晶石由于摩擦性强会增大热阻,在渣中添加适量的MgO、MnO可以降低析晶率、减少枪晶石<sup>[38-40]</sup>。因此为了满足保护渣的传热和润滑的要求,减少漏钢粘钢事故,在生产中应尽量增加石英的含量,减少萤石的含量。

通过对自制包晶钢保护渣结晶矿相的研究并与工业渣进行对比可知,在保护渣中加入适量方解石可以使保护渣有较好的结晶相,析出的枪晶石可以增强保护渣的传热能力,减少铸坯表面缺陷的产生<sup>[41]</sup>。

### 1.5 含氟保护渣的实践应用

低碳钢对裂纹敏感性较小,因此在设计保护渣时应选择传热性能好,析晶率较低的渣系。杨玉兵等<sup>[42]</sup>为了解决在使用保护渣浇铸低碳钢时发生纵裂和粘结漏钢等问题,设计研发了一种新型薄板坯低碳钢结晶器保护渣,通过现场试验认为该保护渣具有成渣速度快、铺展性良好、润滑效果好等优点,具体化学成分及理化性能如表1<sup>[42]</sup>。朱立光、杨东明<sup>[10,43]</sup>为了解决低碳钢薄板坯在高拉速连铸过程中保护渣液渣层过薄、铸坯表面纵裂纹等问题,分别采用提高碱度和提高黏度的方法,均通过现场试验发现碱度的提高增大了渣膜的热阻,使传热降低;高黏度保护渣对降低低碳钢夹渣率具有较好的效果。

中碳钢属于裂纹敏感性钢种,当热流密度过大时,铸坯表面的裂纹指数上升从而产生裂纹,因此实际生产中采用较高的碱度来控制保护渣的传热能力是当下解决裂纹问题的主要手段。基于此项条件,陈力源、李玉娣、翟冰钰<sup>[44-45,7]</sup>设计了中碳钢板

表1 低碳钢含氟保护渣的主要成分及理化性能  
Table 1 Major ingredient and physicochemical properties of mold fluxes bearing fluorine for low carbon steel

主要成分/%					熔点/ ℃	黏度/ (Pa·s)	碱度 (R)
SiO <sub>2</sub>	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	F <sup>-</sup>			
32~34	32~34	2~4	≤1	6~8	1 040~1 100	0.141~0.159	0.99~1.09

表2 中碳钢含氟保护渣的主要化学成分及理化性能  
Table 2 Major ingredient and physicochemical properties of mold fluxes bearing fluorine for medium carbon steel

主要成分/%						熔点/ ℃	黏度/ (Pa·s)	碱度 (R)
SiO <sub>2</sub>	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	F <sup>-</sup>			
32~35	40~43	2~4	7~10	6	3~9	1 070~1 090	0.07~0.11	1.1~1.3

坯连铸结晶器用保护渣(如表2),在钢厂试验结果表明,保护渣在结晶器内熔化良好,渣耗适合,润滑性能较好,且在进行浇铸中碳钢时,铸坯表面未发现纵裂纹,未发生漏钢报警现象。因此对于中碳钢钢种应选择低导热性能、高析晶率的保护渣。

## 2 无氟保护渣渣膜传热特性研究进展

### 2.1 碱度对渣膜传热的影响

从图5可以看出,碱度对无氟保护渣的传热有一定影响<sup>[44,46]</sup>,随着碱度的增加,热流密度先下降后上升再下降。通过对CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>O渣系的研究,发现碱度与析晶率、渣膜厚度之间存在一定联系,当碱度范围在0.9~1.4,碱度主要通过影响渣膜厚度来控制传热;碱度在1.4~1.7,主要通过影响渣膜析晶率来控制传热<sup>[46-47]</sup>。碱度与无氟保护渣的结晶矿相间也存在联系,随着碱度的增加,渣膜析晶率增大。当碱度<1.0时析出相为单一钙钛矿,碱度≥1.0时析出相为钙钛矿和钙钛矿共存,有利于渣膜传热<sup>[48]</sup>。

同时,Soon-Yong Choi和Fox等<sup>[49-50]</sup>提出以CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>O五元渣系为基料的无氟保护渣,指出可以通过提高碱度来降低保护渣黏度和熔渣的结晶能力,从而控制保护渣渣膜的传热。

### 2.2 MgO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>对渣膜传热性能的影响

研究表明,MgO的含量对保护渣热流密度有明

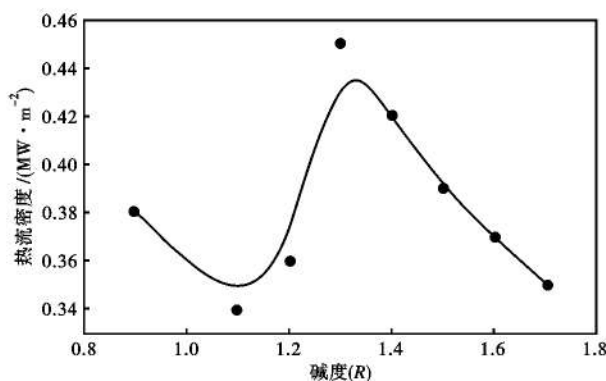


图5 CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>O渣系碱度对热流密度的影响  
Fig. 5 Effect of basicity of CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>O slag series on heat flux

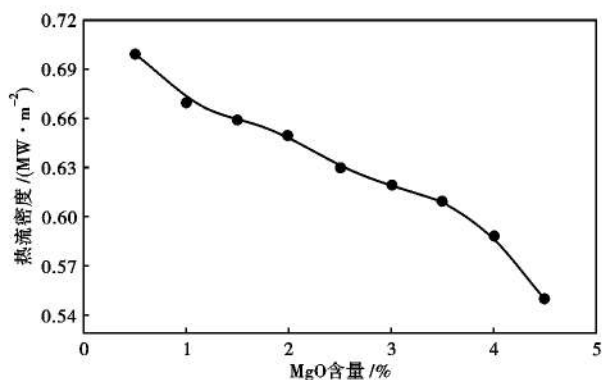


图 6 CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>O-TiO<sub>2</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O 渣系 MgO 含量对热流密度的影响

Fig. 6 Effect of MgO content in CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>O-TiO<sub>2</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O slag series on heat flux

显的影响, CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>O-TiO<sub>2</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O 渣系中 MgO 含量与无氟保护渣传热之间的关系如图 6<sup>[51]</sup>, 随着 MgO 含量从 0.9% 增加到 4.9% 时, 其热流密度从 0.67 MW/m<sup>2</sup> 降低到 0.54 MW/m<sup>2</sup>, 呈显著下降趋势, 使保护渣的结晶能力增强, 传热能力增强。

Chen 等人<sup>[52]</sup> 运用 FTIR 与拉曼光谱研究了以 CaO-SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为基料的无氟保护渣渣膜传热, 通过分析发现 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 是典型的双性氧化物并对传热性能有一定影响。当 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量在 4% ~ 8% 时起到网络形成体的作用, 抑制了保护渣的结晶; 而当其含量提高到 8% ~ 12% 时, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 则又起到了断网的作用, 加强了保护渣的结晶能力, 从而实现对保护渣传热的有利控制。但结晶性能过强会恶化润滑, 导致裂纹的产生或粘结漏钢, 所以合理调控保护渣结晶性能十分重要。

### 2.3 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub> 对渣膜传热性能的影响

B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 是酸性氧化物, 属于网络形成体, 加入适量 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 会降低保护渣的黏度和熔化温度, 促进熔渣玻璃化, 抑制晶体的析出, 可以替代氟化物在传热方面的作用。在 CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 渣系中添加适量 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 可以使物质结构松散, 降低保护渣黏度, 抑制高熔点矿物的形成, 从而对保护渣传热效果有一定的控制作用<sup>[49]</sup>。CaO-SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 渣系随着 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量从 4.5% 提升到 6.8%, 热流密度降低 (图 7)<sup>[53-54]</sup>, 这可能是由于晶体层中存在的晶体形态所造成的。而当 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量从 6.8% 增加到 10.4% 时热流密度呈现明显的上升趋势, 这是因为在 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量增加的过程中主要析出物由镁黄长石 (Ca<sub>2</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) 和硅硼酸钙 (Ca<sub>11</sub>Si<sub>4</sub>B<sub>2</sub>O<sub>32</sub>) 转变成硅

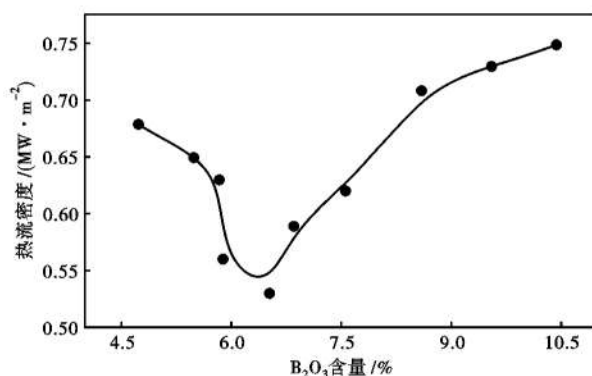


图 7 CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 渣系中 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量对热流密度的影响  
Fig. 7 Effect of B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content in CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> slag series on heat flux

酸钙 (CaSiO<sub>3</sub>) 和少量菱硅钙钠石 (Ca<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>Na<sub>2</sub>O<sub>9</sub>)。因此, 添加适当的 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 会使裂纹敏感性钢种的坯壳冷凝均匀, 从而有效地减少铸坯纵裂纹。

由于 TiO<sub>2</sub> 容易与 CaO 生成钙钛矿 (CaO · TiO<sub>2</sub>), 而钙钛矿结晶能力强, 可以替代传统含氟保护渣中的枪晶石。韩文殿等<sup>[55]</sup> 以 CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 渣系为基料, 通过添加 TiO<sub>2</sub> 研究了无氟保护渣渣膜的传热, 从图 8 可以看出, 随着 TiO<sub>2</sub> 含量的增加传热系数开始降低<sup>[48, 55]</sup>, 达到 2.5% 时开始上升。碱度 *R* 控制在 0.95 ~ 1.05, TiO<sub>2</sub> 含量在 (2.5 ± 0.2)% 时, 不但可以让结晶器进出水温差有更好的保证, 而且还不会在铸坯表面产生纵裂纹等问题。文光华等<sup>[48]</sup> 研究了含 TiO<sub>2</sub> 无氟保护渣的传热并与含氟工业保护渣做出对比得出同样的结论, 当 TiO<sub>2</sub> 含量高于 6.5% 时保护渣析晶率增大, 析出相主要是钙钛矿, 其结晶活化能低于工业渣, 可以有效的降低保护渣热流密度, 使控制传热的能力加强。而 Nakada<sup>[56]</sup> 通过对 CaO-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 渣系的研究, 提出由于钙钛矿的析出, 不断消耗 CaO 造成黏度升高, 使得铸坯传

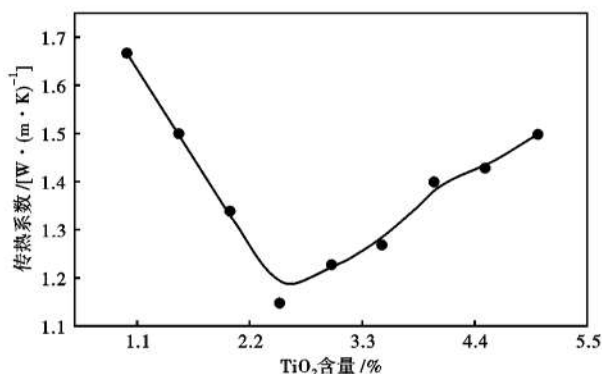


图 8 CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 渣系中 TiO<sub>2</sub> 含量对传热系数的影响  
Fig. 8 Effect of TiO<sub>2</sub> content in CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> slag series on heat transfer coefficient

热和润滑不良,因此应采用屑石( $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{TiO}_2$ )来代替钙钛矿。

#### 2.4 结晶性能对渣膜传热的影响

保护渣传热特性是无氟保护渣研发的关键,而结晶性能又是影响渣膜传热的重要因素,因此对无氟保护渣结晶性能的研究必不可少。

##### 2.4.1 结晶温度

景财良等<sup>[57]</sup>设计了一种简易的保护渣结晶温度测量方法来解决目前结晶特性测量的不足,并采用DTA、X射线衍射法来进行验证,结果表明这种方法具有测量准确度高、价格低廉、对主要析出相判断基本正确的优点。文光华、唐萍等<sup>[58]</sup>针对无氟保护渣传热的问题,找到了一种替代保护渣中枪晶石的析晶物,随着该析晶物的加入,熔渣的结晶温度和析晶率都有明显上升的趋势,当加入量处于0~8%既可以很好的控制结晶器传热,又可以满足连铸工艺的各种要求。

##### 2.4.2 析晶率

传统含氟保护渣研究析晶率的方法有热熔法、结晶过程焓变法、热膨胀法和X射线衍射法<sup>[59]</sup>,这几种方法对无氟保护渣同样适应。保护渣析晶率过高不利于铸坯的润滑,但对控制铸坯向结晶器的传热,减少铸坯纵裂纹、提高铸坯表面质量有良好的影响。

研究发现<sup>[60]</sup>, $\text{TiO}_2$ 的加入会使保护渣的结晶活化能降低,析晶率升高,渣膜最终析出的矿物由黄长石转变为钙钛矿,从而降低了无氟保护渣的热流密度;加入适量 $\text{B}_2\text{O}_3$ 可以降低保护渣的结晶温度,增加保护渣结晶的孕育时间,使结晶行为得到抑制,保护渣的传热性能得到改善。韩文殿等<sup>[61]</sup>深入分析了 $\text{CaO-SiO}_2\text{-TiO}_2$ 渣系,得到了相同的结论,并进一步发现通过添加适当的 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 可使无氟保护渣的熔化温度变的较低,从而对渣膜的传热有较好的效果。

##### 2.4.3 结晶矿相

要降低热流密度,控制渣膜传热可以通过提高保护渣的结晶温度和析晶率,但传热同样还受到渣膜结晶矿相特征的影响,保护渣的结晶矿相直接影响着结晶器的润滑和传热。因此研究不同矿物对结晶器-铸坯间热流的影响具有重要意义。

Nakada、Alejandro等<sup>[56,62]</sup>对 $\text{CaO-SiO}_2\text{-TiO}_2$ 无氟保护渣体系的结晶性能进行研究,指出该渣系中析出的 $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{TiO}_2$ 对保护渣的润滑性能有一定的促进作用,但由于该晶相在高温下的孕育时间较长而对传热效果不利,因此为了解决这一问题可

以适当的增加结晶层的厚度。韩文殿等<sup>[60]</sup>通过模拟加热的实验装置和偏光岩相显微镜研究了无氟保护渣渣膜的传热特性和矿物结构,发现渣膜中主要矿物相为黄长石和硅灰石;通过添加适量的 $\text{LiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 和 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,可使保护渣的流动性和熔点变的较好,且能更好的促进黄长石的生成,抑制硅灰石的生成,从而降低无氟渣膜的传热系数。

#### 2.5 无氟保护渣的实践应用

由于无氟保护渣的技术尚未成熟,因此对无氟保护渣的现场试验必不可少。研究者<sup>[55,58,63-64]</sup>针对无氟保护渣如何更好的控制传热等问题,将碱度提升到 $1.1 \pm 0.05$ 后提出一种替代传统含氟保护渣中氟化物的析晶物如表3,无氟保护渣的熔点及黏度均满足连铸工艺要求,并在钢厂连铸机上对中碳钢进行浇铸,结果发现所开发的保护渣熔化较均匀,具有良好的铺展性能,可以达到目前含氟渣的使用效果。

$\text{B}_2\text{O}_3$ 的熔点仅450℃左右,用其作助熔剂可获得比传统保护渣更低的热阻,而含硼保护渣最大的不足是玻璃化过于明显,因此要适当控制其加入量。陈永艳、Klug等<sup>[65-68]</sup>通过添加适量 $\text{B}_2\text{O}_3$ 助熔剂,将碱度控制在1.1~1.3,设计了低碳钢板坯连铸结晶器用无氟保护渣(如表4)并在钢厂进行现场试验,发现设计的保护渣熔化性、润滑性、透气性等性能均与含氟渣接近,且比含氟渣的耗渣量要低,生产的铸坯表面质量更好。

表3 中碳钢无氟保护渣的主要成分及理化性能

Table 3 Major ingredient and physicochemical properties of F-free mold fluxes for medium carbon steel

主要成分/%						熔点/℃	黏度/(Pa·s)	碱度(R)
$\text{SiO}_2$	CaO	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{TiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	MgO			
26~33	24~38	6~7	3~11	3~7	2~5	1030~1122	0.18~1.05	0.9~1.2

表4 低碳钢无氟保护渣的主要成分及理化性能

Table 4 Major ingredient and physicochemical properties of F-free mold fluxes for low carbon steel

主要成分/%						熔点/℃	黏度/(Pa·s)	碱度(R)
$\text{SiO}_2$	CaO	$\text{B}_2\text{O}_3$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	MgO			
28~31	31~37	4~8	6~9	1~5	5~8	950~1150	0.1~0.16	0.9~1.3

目前针对无氟保护渣传热的研究仅对渣膜的矿物种类进行探究,而在渣膜析晶过程中氟替代物的迁移行为和赋存规律以及高熔点矿物的生成顺序和形成条件的研究尚未涉及,要厘清渣膜中高熔点矿

物与润滑和传热性能的内在联系,只有对无氟保护渣的传热特性进行系统的了解,才能提高连铸机的生产效率并为改进铸坯质量、生产出无缺陷的铸坯打下坚实的基础。

### 3 结语

(1)从传统含氟渣系  $\text{CaO-SiO}_2\text{-CaF}_2$  和新型无氟渣系  $\text{CaO-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO-SiO}_2\text{-TiO}_2$  的各项性能入手进行对比分析,重点将保护渣的碱度、化学成分、结晶性能与渣膜传热相结合,系统总结了保护渣物化性能因素对渣膜传热的影响规律,得出对于中低碳钢含氟保护渣中熔化温度和黏度分别控制在  $1\ 050\sim 1\ 100\text{ }^\circ\text{C}$  和  $0.1\sim 0.15\text{ Pa}\cdot\text{s}$ ,无氟保护渣的熔化温度和黏度分别控制在  $950\sim 1\ 150\text{ }^\circ\text{C}$  和  $0.5\sim 1.65\text{ Pa}\cdot\text{s}$ ,对渣膜控制传热效果较好。

(2)传统含氟保护渣在浇铸不同钢种时结晶析出的氟化物枪晶石是决定渣膜传热的关键矿相,而

无氟保护渣的开发需要寻求合适的氟化物替代物,以达到控制传热的目的;初步总结得出无氟保护渣结晶矿相中硅硼酸钙和钙钛矿与传统含氟保护渣中枪晶石具有相似的控制传热能力。

(3)为了找到合适的氟化物替代物,从无氟保护渣析晶过程中的高熔点矿物生成顺序和形成条件出发,研究渣膜析晶过程中替代物的迁移赋存规律及其对硅酸盐熔渣微结构的作用机理,协调传热与润滑等保护渣性能的矛盾,开发出符合工业生产要求的高性能无氟连铸保护渣,这仍是今后绿色钢铁冶金研究的重点。

国家自然科学基金资助项目(51774140、51574105);河北省高校基本科研业务费项目(JQN2020038);河北省研究生创新资助项目(CXZZBS2021101)

### 参考文献

- [1] 张晨,蔡得祥.连铸保护渣中氟的危害[A].第十六届全国炼钢学术会议论文集[C].北京:中国金属学会,2010:432-439.
- [2] 陈俊孚,黄建阳,万恩同,等.碱度对含钼包晶钢保护渣传热性能的影响[J].连铸,2016,41(2):17-19.
- [3] 赵艳红,唐萍,文光华,等.保护渣碱度对渣膜传热的影响[J].过程工程学报,2008,8(S1):205-209.
- [4] 胡淘璞,曾凡政,袁工阳,等.板坯包晶钢保护渣分析与评价[J].金属材料与冶金工程,2019,47(1):20-26.
- [5] 翟冰钰,王万林,张磊.高拉速条件下中碳钢连铸用保护渣的性能研究[J].炼钢,2020,36(1):50-56.
- [6] Grieveson P, Bagha S and Machingawuta N, et al. Physical Properties of Casting Powders: Part 2- Mineralogical Constitution of Slags Formed by Powders[J]. Ironmaking & Steelmaking, 1988, 15(4): 181-186.
- [7] Sardeman J and Schrewe H. Steelmaking Conference Proceedings [C]. Berlin: Springer, 1991.
- [8] Cho J W and Shibata H. Effect of Solidification of Mold Fluxes on the Heat Transfer in Casting Mold[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2001, 282(1):110-117.
- [9] Taylor R and Mills K C. Physical Properties of Casting Powders: Part 3. Thermal Conductivities of Casting Powders[J]. Ironmaking & Steelmaking, 1988, 15(4):187-194.
- [10] 朱立光,袁志鹏,肖鹏程,等.低碳钢薄板坯高速连铸保护渣研究与优化[J].钢铁,2020,55(11):65-73+102.
- [11] 张翼飞,韩秀丽,刘磊,等.氟离子对保护渣传热和渣膜矿相结构的影响[J].钢铁钨钛,2016,37(1):137-141.
- [12] Yang J, Zhang J and Ostrovski O, et al. Effects of Fluorine on Solidification, Viscosity, Structure, and Heat Transfer of  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ -Based Mold Fluxes[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2019, 50(4):1766-1772.
- [13] Nakato H, Takeuchi S and Fujii T, et al. Characteristics of New Mold Fluxes for Strand Casting of Low and Ultra Low Carbon Steel Slabs [C]. Steelmaking Conference Proceedings, 1991, 74: 639-646.
- [14] Wen G, Sridhar S and Tang P, et al. Development of Fluoride-free Mold Powders for Peritectic Steel Slab Casting [J]. ISIJ international, 2007, 47(8):1117-1125.
- [15] Park J H, Min D J and Song H S. Influence of  $\text{CaF}_2$  on Viscosity and Structure of Molten Slags [C]. Ironmaking Conference Proceedings, 2002:863-874.
- [16] Mills K C, Fox A B and Li Z, et al. Performance and Properties of Mould Fluxes[J]. Ironmaking & Steelmaking, 2005, 32(1):26-34.
- [17] 王凯强,韩秀丽,刘丽娜,等.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[J].特殊钢,2016,37(1):9-12.
- [18] Hayashi M, Watanabe T and Nagata K, et al. Coordination Environment of Fluorine in the  $\text{CaO-SiO}_2\text{-CaF}_2$  Glasses Bearing  $\text{Na}_2\text{O}$ : A Solid-State  $^{19}\text{F}$  MAS NMR Study[J]. ISIJ International, 2007, 44(9):1527-1533.
- [19] Fu X J, Wen G H and Tang P, et al. Effects of  $\text{CaO/Al}_2\text{O}_3$  Ratio on Crystallisation Behaviour of  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$  Based Mould Fluxes for High Aluminium TRIP steel [J]. Ironmaking & Steelmaking, 2014, 41(5):342-341.
- [20] 杨波,唐萍,文光华,等.高铝TRIP钢连铸过程中保护渣中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量的变化对渣膜传热的影响[J].中国有色金属学报, 2011, 21(4):913-918.
- [21] Zhou L, Wang W and Zhou K. Effect of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  on the Crystallization of Mold Flux for Casting High Al Steel[J]. Metallurgical & Materials Transactions E, 2015, 2(2):99-108.
- [22] 王欢,唐萍,文光华,等.  $\text{MgO}$  对高铝钢非反应性保护渣理化性质的影响[J].过程工程学报,2010,10(5):905-910.
- [23] Wang H, Tang P and Wen G H, et al. Effect of  $\text{Na}_2\text{O}$  on Crystallisation Behaviour and Heat Transfer of High Al Steel Mould Fluxes [J]. Ironmaking & Steelmaking, 2007, 38(5):369-373.
- [24] Mill K, Fox A and Li Z, et al. Performance and Properties of Mould Fluxes[J]. Ironmaking & Steelmaking, 2005, 32(1):26-34.
- [25] 朱立光,王硕明,杨春政,等.连铸系列保护渣性能优化与成分设计[J].炼钢,1999,15(5):24-27.
- [26] 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(5):101-104+113.
- [27] 陈剑,何峰,张兵,等.  $\text{MgO}$  对连铸保护渣的结构和结晶矿相微观形貌的影响[J].硅酸盐通报,2019,38(2):501-507.
- [28] 王艺慈,董方,王宝峰.  $\text{BaO}$  含量对结晶器保护渣润滑和传热行为的影响[J].特殊钢,2007,28(2):22-23.

- [29] Vermeulen Y, Divry E and Rigaud M. The Influence of Chemical Composition on the Crystallization and the Heat Transfer of Synthetic Mould Fluxes[J]. Canadian Metallurgical Quarterly, 2014, 43(4):527-534.
- [30] Cho J, Shibata H and Emi T, et al. Radiative Heat Transfer through Mold Flux Film during Initial Solidification in Continuous Casting of Steel[J]. ISIJ International, 2007, 38(3):268-275.
- [31] Mills K C, Susa M and Ludlow V. Heat Transfer Through the Infiltrated Slag Layer[A]. Thirteenth Process Technology Conference Continuous casting 13 th 13TH[C],1995.
- [32] 韩秀丽,耿思疆,张 均,等. 裂纹敏感性钢不同板坯工艺的渣膜矿相特征[J]. 华北理工大学学报(自然科学版),2018,40(2):7-12.
- [33] Hanao M, Kawamoto M and Yamanaka A. Influence of Mold Flux on Initial Solidification of Hypo-Peritectic Steel in A Continuous Casting Mold[J]. ISIJ International, 2012, 52(7):1310-1319.
- [34] 王杏娟,樊亚鹏,朱立光,等. 碱度对连铸保护渣析晶率的影响[J]. 特殊钢,2017,38(2):6-10.
- [35] Mysen and Bjorn. Physics and Chemistry of Silicate Glasses and Melts[J]. European Journal of Mineralogy, 2003, 15(5):781-802.
- [36] Grieveson P, Bagha S and Machingawuta N, et al. Physical Properties of Casting Powders; Part 2 - Mineralogical Constitution of Slags Formed by Powders[J]. Ironmaking & Steelmaking, 1988, 15(4):181-186.
- [37] 孙丽枫,刘承军,姜茂发. 不同温度条件下连铸保护渣矿相结构的研究[J]. 中国冶金,2008,18(2):33-36 +60.
- [38] Han X L, Li C C and Liu L N, et al. Study of Low Carbon Steel on Microstructure of Slag Film [J]. Advanced Materials Research, 2011, 284-286;1253-1257.
- [39] Zhang Y, Han X and Liu L, et al. Effect of Mineralogical Structure of Flux Film on Slab Quality for Medium Carbon Steel[J]. Transactions of the Indian Institute of Metals, 2018,17(7):1803-1807.
- [40] 舒 俊,金山同,张 丽,等. 连铸保护渣结晶矿相的研究[J]. 钢铁,2001,36(9):21-24.
- [41] Costa I T D, Cássio Santos de Carvalho and José Roberto de Oliveira, et al. Physical Properties Characterization of a Peritectic Mold Flux Formed from the Addition of Calcitic Marble Residue in the Commercial one[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2019,8(3):3297-3305.
- [42] 洛阳市科丰冶金新材料(集团)有限公司. 连铸连轧薄板坯低碳钢结晶器保护渣:CN201210259300. 2[P]. 2012-11-13.
- [43] 杨东明,杨治争,王延锋,等. 低碳钢板坯连铸保护渣的研究与应用[J]. 炼钢,2011,27(6):16-19,23.
- [44] Chen L Y, Wen G H and Yang C L, et al. Development of Low-Fluoride and Titanium-Bearing Mould Fluxes for Medium Carbon Peritectic Steel Slab Casting [J]. Ironmaking & Steelmaking, 2014,42(2):105-111.
- [45] 李玉娣,江中块,赵建强,等. 梅钢2号连铸机包晶钢保护渣的优化与应用[C]. //中国金属学会2009年连铸保护渣技术研讨会. 2009:16-20.
- [46] 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.
- [47] Wang W, Yan X and Zhou L, et al. Influences of Basicity and  $\text{Li}_2\text{O}$  on the Properties of Fluorine-Free Mold Flux for the Casting of Medium Carbon Steels[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2016, 47(2):963-973.
- [48] Qi X, Wen G H and Tang P. Investigation on Heat Transfer Performance of Fluoride-Free and Titanium-Bearing Mold Fluxes[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2008, 354(52-54):5444-5452.
- [49] Choi S Y, Lee D H and Shin D W, et al. Properties of F-Free Glass System as a Mold Flux: Viscosity, Thermal Conductivity and Crystallization Behavior [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2004, 345-346(none):157-160.
- [50] Fox A B, Mills K C and Lever D, et al. Development of Fluoride-Free Fluxes for Billet Casting[J]. ISIJ International, 2005,45(7):1051-1058.
- [51] Yang Jian, Zhang Jianqiang and Sasaki Yasushi, et al. Effect of  $\text{MgO}$  on Crystallization and Heat Transfer of Fluoride-Free Mold Fluxes [J]. Metallurgical & Materials Transactions B, 2018, 49(6):3097-3106.
- [52] Chen J Y, Wang W L and Zhou L J, et al. Effect of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{MgO}$  on Crystallization and Structure of  $\text{CaO-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ -Based Fluorine-Free Mold Flux[J]. Journal of Iron and Steel Research International, 2020,27(12):1485-1496.
- [53] 张 磊,王万林,Shon I L. 连铸结晶器无氟保护渣熔化及传热性能的研究[A]. 第十一届中国钢铁年会论文集-SO<sub>2</sub>. 炼钢与连铸[C]. 中国金属学会,2017:6.
- [54] Yang J, Zhang J and Yasushi Sasaki. Effect of  $\text{B}_2\text{O}_3$  on Crystallization Behavior, Structure, and Heat Transfer of  $\text{CaO-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-Li}_2\text{O}$  Mold Fluxes [J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2017, 48(4):2077-2091.
- [55] 韩文殿,仇圣桃,干 勇,等. 含  $\text{TiO}_2$  无氟保护渣的传热研究及生产实践[J]. 钢铁研究学报,2006,18(1):9-10 +38.
- [56] Nakada H and Nagata K. Crystallization of  $\text{CaO-SiO}_2\text{-TiO}_2$  Slag as a Candidate for Fluorine Free Mold Flux[J]. Transactions of the Iron & Steel Institute of Japan, 2006,46(3):441-449.
- [57] 景财良,尹 娜,张炯明,等. 电导法测量保护渣结晶温度[J]. 北京科技大学学报,2011,33(8):922-926.
- [58] 文光华,唐 萍,李书成,等. 无氟板坯连铸结晶器保护渣的研究[J]. 钢铁,2005,40(7):29-32.
- [59] Mills K C, Courtney L and Fox A B, et al. The use of thermal analysis in the determination of the crystalline fraction of slag films [J]. Thermochemica Acta, 2002, 391(1):175-184.
- [60] Wang W, Cai D and Lei Z. A Review of Fluorine-free Mold Flux Development[J]. ISIJ International, 2018,58(11):1957-1964.
- [61] 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):14-16.
- [62] Cruz A, Federico Chávez and Romero A, et al. Mineralogical Phases Formed by Flux Glasses in Continuous Casting Mould[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2007,182(1-3):358-362.
- [63] 赵春宝,李晓阳,徐金岩,等. 包晶钢方坯连铸用无氟保护渣的研制与应用[J]. 宽厚板,2020,26(3):15-20.
- [64] 王杏娟,田 阔,樊亚鹏,等.  $\text{TiO}_2$  对连铸三元无氟  $\text{CaO-SiO}_2\text{-TiO}_2$  渣系特性的影响[J]. 材料导报,2018,32(12):2100-2104,2117.
- [65] 陈永艳,李晓阳,徐金岩,等. 低碳钢板坯连铸结晶器用无氟保护渣的研制与应用[J]. 宽厚板,2019,25(5):26-29.
- [66] Klug J L, Pereira M M S M and Nohara E L, et al. F-free Mould Powders for Low Carbon Steel Slab Casting-Technological Parameters and Industrial Trials[J]. Ironmaking & Steelmaking, 2016,43(8):559-563.
- [67] 蔡得祥,张 晨. 低碳钢用无氟保护渣传热性能的研究[C]. //中国金属学会. 2012年连铸保护渣技术研讨会论文集. 2012:47-53.
- [68] 宝山钢铁股份有限公司. 一种低碳钢用无氟连铸保护渣:CN201210078394. 3[P]. 2013-09-24.

韩秀丽(1966-),女,教授,博士生导师,1994年北京科技大学(硕士)毕业,工艺矿物学研究。

E-mail:hanxil965@126.com

收稿日期:2021-04-08