

430 不锈钢用连铸保护渣渣圈形成长大机理分析和控制措施

邸天成^{1,2}, 王杏娟^{1,2}, 刘增勋^{1,2}, 翟俊^{3,4}, 李欢^{3,4}, 朴占龙^{1,2}

(1 华北理工大学冶金与能源学院, 唐山 063210; 2 河北省高品质钢连铸技术创新中心, 唐山 063000;

3 太原钢铁(集团)有限公司先进不锈钢材料国家重点实验室, 太原 030003;

4 山西太钢不锈钢股份有限公司技术中心, 太原 030003)

摘要:针对430不锈钢(0.03~0.04C, 16~17Cr)生产过程中渣圈粗大的问题, 利用电感耦合等离子体发射光谱仪、半球点熔点仪、粘度仪等设备对比分析了保护渣与渣圈的化学成分与理化性能, 通过电子探针观测渣圈的微观结构, 探究渣圈形成长大的机理。研究发现:除渣圈C含量0.53%和原渣C含量2.87%外渣圈成分与原渣无明显变化, 但粘度与熔点均有所降低, 渣圈约70%的区域由烧结相构成, 其余30%为结晶相, 主要由枪晶石与黄长石构成。烧结相的大量粘结是渣圈形成长大的主要原因。提高保护渣中预熔料比例至70%~80%及炭黑含量 $\geq 2\%$, 并在生产中进一步稳定保护渣熔化过程, 可有效抑制渣圈长大。

关键词:430 不锈钢; 保护渣; 渣圈; 微观结构; 形成机理; 措施

Analysis on Formation and Growth Mechanism of 430 Stainless Steel Mold Powder Slag-Bonding Rim and Control Measures

Di Tiancheng^{1,2}, Wang Xingjuan^{1,2}, Liu Zengxun^{1,2}, Zhai Jun^{3,4}, Li Huan^{3,4}, Piao Zhanlong^{1,2}

(1 College of Metallurgy and Energy, North China University of Science and Technology, Tangshan 06321;

2 Hebei High Quality Steel Continuous Casting Technology Innovation Center, Tangshan 063000;

3 State Key Laboratory of Advanced Stainless Steel Materials, Taiyuan Iron and Steel(Group)Co., Ltd.,

Taiyuan 030003; 4 Technology Center, Shanxi Taigang Stainless Steel Co., Ltd., Taiyuan 030003)

Abstract: In response to the problem of coarse slag-bonding rim in 430 stainless steel production process, the chemical composition and physicochemical properties of the mold powder and slag-bonding rim are compared and analyzed using ICP-OES, hemispherical point melting point meter, viscometer and other equipment, and the microstructure of the slag-bonding rim is observed through the electronic probe to explore the mechanism of slag rim formation and growth. It is found that except C content of slag-bonding rim being 0.53% and C content original mold powder being 2.87%, the composition of the slag-bonding rim and the original mold powder is not much different, but viscosity and melting point are reduced, about 70% of the area of the slag rim consists of the sintered phase, the remaining 30% is the crystalline phase, mainly composed of cuspidine and melilite. The sintered phase of a large number of bonding become a main reason for the formation and growth of the slag rim. Increasing the proportion of pre-melt material to 70%~80% and the content of carbon black in the mold flux $\geq 2\%$, and further stabilizing the melting process of the mold powder in production, can effectively inhibit the growth of the slag rim.

Material Index: 430 Stainless Steel; Mold Powder; Slag Rim; Microstructure; Mechanism of Formation; Measures

不锈钢是具有良好的耐腐蚀性能的通用钢种, 在建筑装饰、燃油烧嘴部件、家用器具、家电部件等领域应用广泛^[1-2]。在连铸生产过程中, 结晶器内钢液面上的保护渣液渣层与水冷结晶器壁接触, 受冷凝固而粘结在结晶器壁上, 随着结晶器上下振动, 低熔点物质熔化, 而高熔点物质保留, 进而形成渣圈^[3]。

不锈钢生产过程中经常出现保护渣渣圈过于粗大的现象。由于过大的渣圈会向内凸出并挤压弯月面处的初始凝固坯壳^[4], 阻碍液体保护渣流入渣道, 削弱保护渣控制传热和润滑铸坯的作用, 也会使弯月面的曲率半径减小, 导致铸坯表面缺陷增多, 甚至引起漏钢事故^[5-6]。王雷^[7]通过优化保护渣成分来改善产生粗大渣圈的问题; 任磊等^[8]发现不锈钢

基金项目: 国家自然科学基金(51974133); 河北省自然科学基金(E2019209543)

作者简介: 邸天成(1997-), 男, 硕士研究生; E-mail: 1476496210@qq.com;

收稿日期: 2022-06-07

通讯作者: 王杏娟(1978-), 女, 博士, 教授; E-mail: wxingjuan@ncst.edu.cn

中的 Ti 和 Cr 会进入液渣使得粘度增大导致渣圈长大;Kromhout J A^[9]通过高温 X 射线衍射法得到分层明显的渣圈结构,最内层为硅灰石,中间层为菱硅钙钠石,最外层为枪晶石;Marschall I^[10-11]发现渣中 Na₂O 促进了烧结过程和枪晶石晶体的长大,以及高铝钢中的[Al]会进入液渣并提高 Al₂O₃ 的含量,促进钙铝黄长石的产生,这些粗大晶体的析出导致了渣圈的长大。综上,钢水连铸过程中情况复杂,影响渣圈长大的因素很多,需结合钢种自身特点分析其连铸保护渣渣圈形成长大的主要原因。

本实验提取太钢现场 430 不锈钢保护渣渣圈,分析其尺寸、成分及理化性能,同时利用电子探针观察渣圈微观结构,确定其物相结构。从宏观和微观两个方面剖析渣圈形成、长大的机理。

1 实验条件及方法

1.1 现场工艺条件

太钢 430 不锈钢生产所用连铸机机型为立弯式连铸机,一机一流,由奥钢联公司设计。430 不锈钢钢种的具体成分如表 1 所示。

表 1 430 不锈钢成分范围/%

C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	N
0.030 ~ 0.040	0.25 ~ 0.35	0.25 ~ 0.50	≤ 0.030	≤ 0.005	16.00 ~ 17.00	≤ 0.40	0.030 ~ 0.050

连铸坯断面尺寸为 200 mm × (1 000 mm ~ 2 050 mm),拉速在 0.8 ~ 1.25 m/min,拉速随着铸坯宽度的增加而减少。430 不锈钢的液相线温度为 1 501 °C,浇注温度为 1 525 ~ 1 535 °C。结晶器锥度为 0.90%/m,振幅为 ± (5.0 ~ 5.5) mm,振频为 150 Hz。现场保护渣消耗量为 0.40 ~ 0.42 kg/t,液渣层深度为 10 ~ 11 mm。现场保护渣渣圈发达、坚



图 1 部分保护渣渣圈形貌

Fig. 1 Shape of partial mold powder slag-bonding rim

硬,如图 1 所示。由图 1 可以看出,沿结晶器壁侧挑出的渣圈长度可达 360 mm。

1.2 实验方法

将原渣与渣圈分别置于研钵中研磨至 200 目后,使用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)检测原渣与渣圈成分。

利用全自动炉渣熔化特性测试仪测试保护渣熔化特性。实验开始前,将研磨好的原渣与渣圈粉末通过无水乙醇分别搅拌均匀,压制直径与高均为 3 mm 的圆柱体,将试样放在刚玉垫片上,送入待测位置避免渣样损坏,炉温依据设置的控温曲线逐步升温。

使用 Brookfield 旋转粘度计测试保护渣粘度特性。取原渣与渣圈各 300 g 置于石墨坩埚中,待炉温升至 1 000 °C 时将坩埚放入炉管,待温度达到 1 300 °C 且试样熔化完全后即可进行保护渣粘度特性的测定。

为了精确的分析渣圈的微观结构,使用 X 射线衍射仪初步检测渣圈成分,再通过电子探针测定微观组织的分布情况。

首先将渣圈在研钵中研磨至 200 目后利用型号 D/MAX2500PC 的 X 射线衍射仪检测成分。为了更清晰地观察渣圈的微观结构,需将渣圈制成光薄片。首先将渣圈沿拉坯方向且垂直于结晶器壁方向切取 5 mm 厚的样品,用松脂胶进行胶固,在电烘箱温度 50 ~ 60 °C 加热、烘干、冷却后在磨片机上磨至平面光亮,然后用固体冷杉胶将样品固定在载物片上,再次利用磨片机将样品逐级磨至 0.04 ~ 0.05 mm,然后用三氧化二铬作为抛光液在玻璃板上磨至 0.03 mm。制成后将光薄片置于电子探针仪中观察微观结构。

2 实验结果与讨论

2.1 成分分析

原渣与渣圈成分的对比如表 2 所示。可以看出,除碳含量相差较大外,渣圈与原渣的合金成分相差不大,渣圈中的碳有所降低是因为碳在保护渣的熔化过程中有所损耗。渣圈的成分中并未发现钢中的合金成分,说明钢液与保护渣之间并未发生合金元素的交换。

2.2 理化性能分析

原渣与渣圈的熔化特性结果如表 3 所示。

原渣与渣圈的粘度特性结果见图 2。

保护渣与渣圈的分析得出,保护渣原渣的 1 300 °C 定温粘度为 0.306 Pa · s,渣圈的 1 300 °C

表 2 原渣与渣圈成分
Table 2 Composition of original mold powder and slag-bonding rim

保护渣	渣成分/%									
	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	MnO	K ₂ O	Na ₂ O	C	碱度(R)
原渣	37.70	34.55	6.35	0.92	3.71	0.04	0.16	11.00	2.87	1.09
渣圈	40.64	34.77	6.08	0.76	6.14	0.22	0.18	10.48	0.53	1.17

表 3 原渣与渣圈熔化特性检测值
Table 3 Melting characteristics detection value of original mold powder and slag-bonding rim

样号	原渣温度/℃			渣圈温度/℃		
	软化	半球点	流淌	软化	半球点	流淌
1	1 125	1 127	1 137	1 042	1 074	1 115
2	1 127	1 129	1 142	1 052	1 069	1 110
3	1 126	1 129	1 137	1 055	1 086	1 120
平均值	1 126	1 128	1 139	1 050	1 076	1 115

定温粘度为 0.283 Pa·s,两者相差 0.023 Pa·s;原渣的转折温度为 1 220 ℃,渣圈的转折温度为 1 218 ℃,两者相差不大;原渣熔点为 1 128 ℃,渣圈的熔点为 1 076 ℃,两者相差 52 ℃。从理化特性数据来看,原渣不是预熔型保护渣。预熔型保护渣是将调整到规定成分的混合物预熔并进行急冷处理,

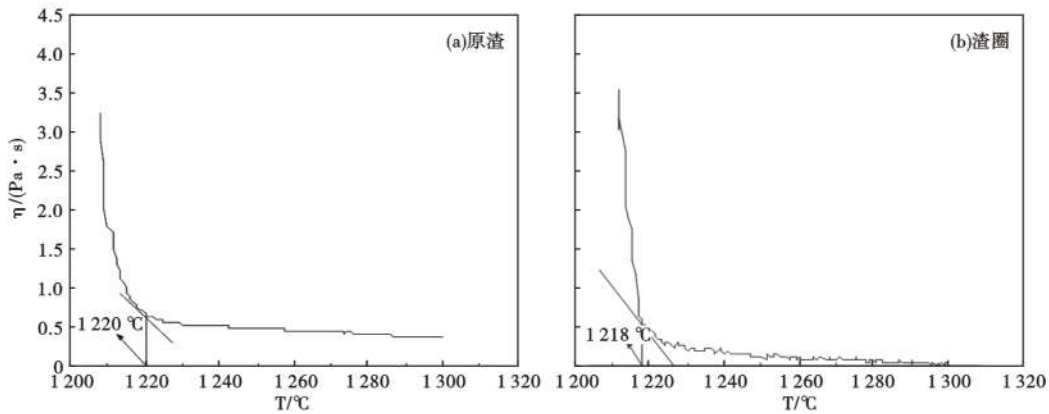


图 2 (a)原渣与(b)渣圈的粘度-温度曲线图
Fig. 2 Viscosity-temperature curves of (a) original mold powder and (b) slag-bonding rim

获得均匀的玻璃状非晶物质,将其粉碎为细粉作为基材,再加入炭质材料混合后制成保护渣。预熔型保护渣在结晶器内熔化后,所形成的薄膜在所有位置保持均匀,其粘度和熔点不会有明显变化^[12]。

在保护渣的熔化过程中,碳会包裹固相颗粒,使得颗粒间的接触面积减小,影响了固相之间的反应速率,降低液相的生成量。此外炭黑、石墨等炭质材料的润湿角大,润湿性差,阻碍了液相对被包裹的固相颗粒进行润湿^[13-19]。钢厂生产 430 不锈钢配套使用的保护渣碳含量仅为 2.87%,较低的碳含量会增强保护渣的熔化性能。原渣的软化温度为 1 126 ℃,流淌温度为 1 139 ℃,相差 13 ℃,熔化区间较窄,说明该原渣在高温状态下稳定性差。综上所述,该原渣在生产过程中容易生成烧结相。

2.3 渣圈微观结构分析

垂直于结晶器壁方向的渣圈尺寸在 18 ~ 35 mm,沿拉坯方向尺寸约为 30 mm。

渣圈的 X 射线衍射检测结果显示保护渣渣圈

的主要物相组成为枪晶石和黄长石。

电子探针能够对划定的区域进行精确的定量点分析^[20]。根据电子探针的检测结果对光薄片进行区域划分,如图 3 所示。

结晶器壁与坯壳之间的渣圈(图 3 中的 1 区

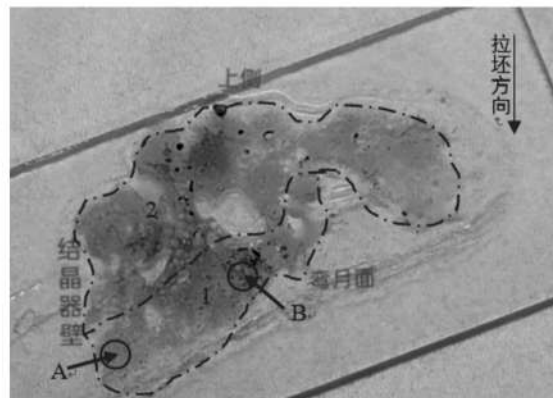


图 3 渣圈的抛光薄片形貌
Fig. 3 Polished thin section of morphology slag-bonding rim

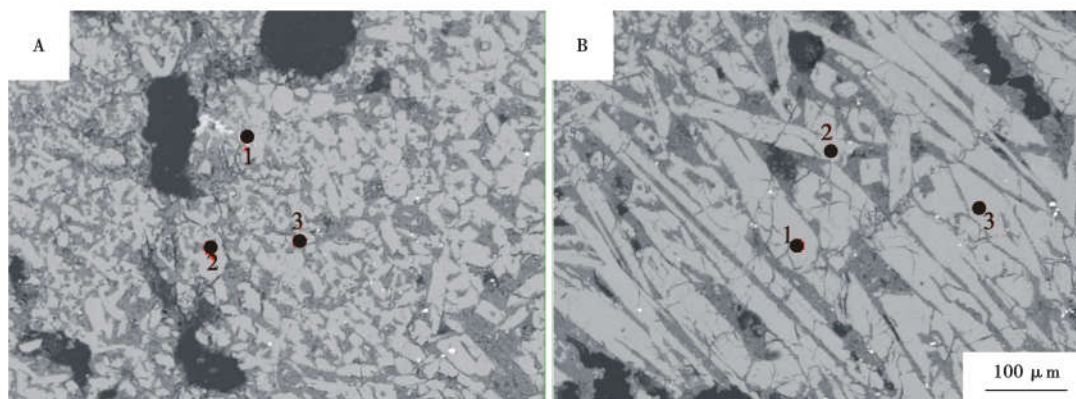


图 4 渣圈显微形貌(图 3 中 1 区域)
Fig. 4 Microstructure morphology of slag-bonding rim (area 1 in Fig 3)

域)微观结构如图 4 所示。由图 4 可知,两个区域的晶体形貌存在差别。将贴近结晶器壁侧区域标记为 A 区域,贴近铸坯侧的区域标记为 B 区域。

分别对 A、B 两个区域进行成分分析,同一区域的三个点的成分较为接近,因此,A 区域和 B 区域选用三个点的平均成分进行分析说明,其典型成分如表 4 所示。

A 区域中矿相的尺寸较小,为不规则形状,且分布较为密集,根据 A 区域的成分可知,此区域主要是黄长石的初晶区;B 区域中的矿相尺寸较大,主要是矛头状,分布较为疏松,根据 B 区域的成分可知,此区域主要是枪晶石^[21-23]。

利用电子探针对渣圈上部(图 3 中的 2 区域)进行分析,其形貌及成分如图 5 和表 5 所示。

图 3 中渣圈上部的 2 区域散落分布着大量尺寸

表 4 图 3 区域 1 的矿相成分/%

区域	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	F ⁻	Na ₂ O	MgO	Fe ₂ O ₃	C
A	30.5	24.4	8.8	3.8	2.0	1.0	0.9	2.2
B	47.5	16.7	0	11.3	0.5	0	0.1	3.0

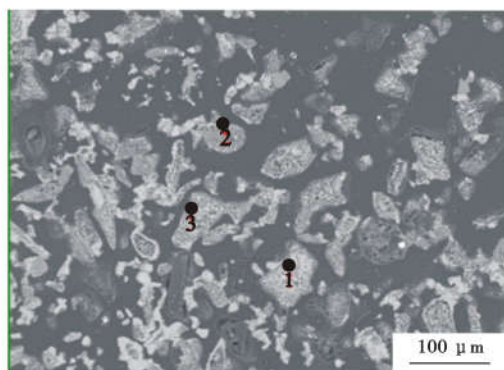


图 5 渣圈上部显微形貌(图 3 中 2 区域)
Fig. 5 Microscopic morphology of upper part of slag-bonding rim (area 2 in Fig 3)

表 5 图 3 中区域 2 的矿相成分/%

CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	F ⁻	Na ₂ O	MgO	Fe ₂ O ₃	C
36.1	32.1	5.5	5.7	10.8	0.2	1.4	2.2

不一的物质,且其成分与原始保护渣较为接近,说明此区域为固渣层。

由渣圈的微观结构可知,渣圈中的晶体主要分布在结晶器壁与坯壳之间,成分主要为枪晶石与黄长石,和 X 射线衍射结果相吻合,约占渣圈的 30%,其余 70% 均为烧结相与粘结的粉末状原渣,烧结相构成了渣圈的主体。根据渣圈的显微结构推测渣圈的开始形成阶段是由于液渣层的流入,贴近结晶器壁的一侧,液渣层温度梯度较大,开始析出的晶体为细小的黄长石,而靠近坯壳一侧,温度梯度较小,且温度较高,形成的是呈矛头状的枪晶石,此区域为初晶区。当结晶器向上振动时,贴近结晶器壁的初始渣圈进入固渣层,烧结层和粉渣层涂刷在渣圈上,结晶器向下振动时,固渣层中低熔点物质熔化,而高熔点的枪晶石和未熔化的粉渣粘附在渣圈上。随着结晶器的上下振动,固渣层不断的涂刷在渣圈上,进而导致渣圈逐渐长大。

2.4 抑制渣圈长大的措施

从实验结果可以看出,保护渣的烧结性能严重影响渣圈尺寸,为控制生产过程中渣圈的长大,应减弱保护渣的烧结性能。预熔料比例选取、配碳形式对保护渣烧结性能影响显著。因此,应选择较高比例预熔料或全部预熔料的预熔型保护渣,基料中熟料占比大的预熔型保护渣在熔化过程中性能更加稳定。保护渣中的炭质材料与保护渣的熔化性能关系密切。炭质材料大体分为炭黑、石墨和焦炭 3 种,其中炭黑粒径很小,具有较大的比表面积,能够更好地

包裹基料颗粒,对基料的分隔能力和对熔体的流动、汇聚的阻滞作用都很强。适当增加炭质材料中炭黑的比例,能够有效减弱保护渣的烧结性能。此外,在混合炭质材料和保护渣基料时,增加研磨时间能够增大基料的比表面积,使炭质材料能够充分覆盖基料,进一步增强炭质材料的隔离作用。

综上所述,太钢430不锈钢生产现场渣圈粗大的主要原因是保护渣的烧结性能过强。针对渣圈粗大的问题,采取以下改进措施:

(1)将保护渣基料中熟料的占比提高到70%~80%。

(2)保护渣配碳采用炭黑加石墨的混合配碳方式。

(3)炭黑选取半补强炭黑且含量在2%以上,石墨选择细粒度鳞片石墨。

将优化后的保护渣进行工业试验,对连铸生产后的渣圈进行分析,渣圈粗大问题得到明显改善,垂直于结晶器壁方向的渣圈尺寸在10 mm左右,沿拉坯方向尺寸约为25 mm。说明在改善保护渣原料及炭质材料组成后有效抑制了渣圈的长大,此种优化思路可行。

3 结论

(1)不锈钢保护渣渣圈成分与原渣接近,并未发现渣圈中包含不锈钢的特殊合金成分,说明钢中

高含量合金成分不是其渣圈形成长大的主要原因。

(2)原渣粘度为0.306 Pa·s,渣圈粘度为0.283 Pa·s,相差0.023 Pa·s;原渣熔点为1128℃,渣圈的熔点为1076℃,相差52℃,理化特性的差异说明原渣不是预熔渣;钢厂不锈钢用连铸保护渣碳含量低,熔化区间窄,说明该保护渣在生产过程中易生成烧结相。

(3)渣圈由约70%的烧结相和30%的结晶相组成。渣圈的形成始于液渣在结晶器壁侧冷却生成细小的黄长石,在铸坯侧生成较为粗大的枪晶石。初生晶体随结晶器的振动进入固渣层,烧结相粘在内核上,随着结晶器不断的上下振动,附着的烧结产物不断增加,导致了渣圈的长大。烧结相的大量粘结是渣圈形成长大的主要原因。

(4)增加保护渣中预熔料的比例,增加炭黑含量并增加配碳时的研磨时间可有效减弱保护渣的烧结性能,抑制渣圈长大;生产中提高钢水过热度,采用自动加渣、液面自动控制或电磁制动均能稳定保护渣熔化过程,从而有效控制渣圈长大。太钢改用基料中熟料占比为70%~80%,配碳方式为混合配碳,且炭质材料由含量2%以上的半补强炭黑和细粒度鳞片石墨组成的保护渣后,渣圈粗大的问题得到明显改善。

参考文献

- [1] 马骏鹏,李欢. 保护渣对430不锈钢铸坯表面质量的影响[J]. 连铸,2020,45(4):29-33.
- [2] 陈兴润. 430铁素体不锈钢板坯组织分析[J]. 冶金分析,2015,35(4):49-53.
- [3] 王爱兰,刘平,云霞. 连铸结晶器保护渣渣圈的探讨[J]. 包钢科技,2006(S1):36-38.
- [4] 孟祥宁,汪宁,朱苗勇. 结晶器渣圈对渣道压力、振痕及渣耗影响的分析[J]. 鞍钢技术,2015(6):1-5.
- [5] 蒋文波,文光华,江婧,等. 保护渣渣圈形成长机理及影响因素研究现状[J]. 连铸,2021(2):7-13.
- [6] 王新月,席常锁,卢军辉,等. 影响板坯连铸产生渣圈的因素[J]. 炼钢,2010,26(02):53-56.
- [7] 王雷. 大圆坯连铸结晶器渣圈分析及改善[J]. 现代冶金,2017,45(3):33-35.
- [8] 任磊,张立峰,王强强,等. 304不锈钢连铸过程中结晶器渣圈形成机制[J]. 钢铁,2016,51(8):35-40.
- [9] Kromhout J A. Mould Powders for the High Speed Continuous Casting of Steel[D]. Delft: Delft University of Technology,2011.
- [10] Marschall I, Xia G M, Kölbl N. Slag rim formation of two mould powders used for casting of construction steel[J]. BHM BergundHüttenm? nische Monatshefte,2018,163(01):23-28.
- [11] Marschall I, Kölbl N. Comparison of the Slag Rim Formation of two Different Mould Powders[C]//Proceedings of the Materials Science and Technology Conference. Houston: ASM International, 2010: 1591-1600.
- [12] 岸忠男,王向成. 预熔型结晶器保护渣及其制造技术[J]. 武钢技术,1989(4):43-47.
- [13] 陈明勇,周律敏,袁友多. 低碳钢保护渣使用现状及分析[J]. 广西节能,2021(2):47-48.
- [14] 温亚磊. 连铸保护渣烧结性能和熔化速度的实验研究[D]. 重庆:重庆大学,2016.
- [15] 吴杰,刘振清. 结晶器保护渣各渣层碳含量的研究[J]. 包头钢铁学院学报,2004,23(4):307-310.
- [16] 孙兰. 低碳和无碳连铸保护渣的研究[D]. 唐山:河北理工学院,2004.
- [17] 颜慧成,杨春梅,席常锁,等. 连铸保护渣中碳控制熔化速度的机制[J]. 钢铁研究学报,2011,23(4):28-31.
- [18] 段大福. 炭质材料对连铸保护渣烧结性能的影响[J]. 耐火材料,2004(5):339-342.
- [19] 程立,康彦萍. 连铸保护渣对304不锈钢表面的影响[J]. 山西冶金,2015,38(1):45-48.
- [20] 于凤云,刘晓英,李春艳. 电子探针定量分析影响因素浅析[J]. 科技与创新,2021(21):101-104.
- [21] 王凯强. 连铸保护渣渣膜的矿相结构形成机理研究[D]. 唐山:华北理工大学,2016.
- [22] 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.
- [23] 耿思疆. 不同类型板坯连铸保护渣渣膜矿相结构研究[D]. 唐山:华北理工大学,2018.