



Cr13型马氏体不锈钢方坯连铸保护渣的开发

冯为民¹, 薛井恒², 邢国成², 任飞², 王宏坡³, 王雨³

(1 江苏中特嘉耐新材料研究院有限公司, 无锡 214266; 2 抚顺特殊钢股份有限公司, 抚顺 113001;

3 重庆大学材料科学与工程学院, 重庆 400044)

摘要:针对特钢厂4机4流连铸机生产的2Cr13、3Cr13、4Cr13铸坯表面凹陷、纵裂缺陷进行分析和研究,通过工艺措施解决了Cr13型马氏体不锈钢铸坯的表面凹陷和纵裂问题。采用预熔型保护渣,其中SiO₂和CaO均为28%~31%、Al₂O₃为6%~9%、Na₂O为7%~10%、F为3%~6%,以及综合配碳,尤其是增加炭黑的加入量,总C含量为15%~18%。保护渣碱度控制在1.0左右,熔化温度为1130~1150℃,1300℃时黏度为0.40~0.55 Pa·s;保护渣转折温度为1140~1180℃,结晶率约为48.8%。控制中间包内2Cr13钢液过热度≤30℃,3Cr13和4Cr13钢液过热度≤35℃;连铸过程中采用自动加渣方式,控制适宜的渣层厚度并保持液面稳定。

关键词:Cr13型马氏体不锈钢;连铸;纵裂;保护渣

DOI:10.20057/j.1003-8620.2022-00220

Development of Mold Flux for Continuous Casting of Cr13 Type Martensitic Stainless Steel Square Billet

Feng Weimin¹, Xue Jingheng², Xing Guocheng², Ren Fei², Wang Hongpo³, Wang Yu³

(1 Jiangsu Citicsteel-Chianaref new materials institute Co., Ltd., Wuxi 214266; 2 Fushun Special Steel Co., Ltd., Fushun 113001; 3 College of Materials Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044)

Abstract: The surface depressions and longitudinal cracks of 2Cr13, 3Cr13, and 4Cr13 casting billets produced through 4-machine and 4-strand continuous casting machines in a special steel plant were analyzed and studied, the surface depression and longitudinal cracks of Cr13 stainless steel billet were solved by processing measures. Pre-melting mold flux consisting of 28%-31% SiO₂, 28%-31% CaO, 6%-9% Al₂O₃, 7%-10% Na₂O and 3%-6% F were used, and comprehensive carbon preparation, especially the addition of carbon black was increased; the total carbon content was 15%-18%. The basicity of mold flux was controlled at about 1.0, the melting temperature was 1130-1150℃, and the viscosity at 1300℃ was 0.40-0.55 Pa·s. The turning temperature of the mold flux was 1140-1180℃, and the crystallization rate was about 48.8%. The superheat of 2Cr13 liquid steel in the tundish should be less than 30℃, and the superheat of 3Cr13 and 4Cr13 liquid steel should be less than 35℃. Automatic slagging is adopted in continuous casting process to control appropriate slag layer thickness and keep liquid level stable.

Key Words: Cr13 Martensitic Stainless Steel; Continuous Casting; Longitudinal Cracking; Mold Flux

2Cr13、3Cr13、4Cr13马氏体不锈钢广泛用于制造叶片、泵轴、轴套、叶轮、紧固件等承受较高应力的零部件。马氏体不锈钢在连铸过程中,铸锭时表面极易出现纵裂,严重影响铸坯表面质量和生产效率^[1-5]。为了提高铸坯表面质量,在连铸过程中采用性能适宜的结晶器保护渣是普遍使用的方法^[6-7]。由于马氏体不锈钢品种多、不同品种之间在铸造工艺,自身性能方面差异较大,并且各品种的产量较小,针对特定的马氏体不锈钢品种开发对应的保护渣,在生产中不仅管理成本高,而且生产操作难度也较大,导致马氏体不锈钢生产成本增加。如不同碳含量的马氏体不锈钢的液相线温度相差较大,实

际生产中,铸坯断面在200 mm×200 mm~320 mm×280 mm、拉速在0.7~1.2 m/min变化,跨度均较大。对应每个品种的马氏体不锈钢开发相应的保护渣,管理和使用成本太高。研究开发对马氏体不锈钢品种适应性强,满足不同的连铸工艺条件的连铸保护渣是降低马氏体不锈钢生产成本的重要途径之一。本研究基于特钢厂采用4机4流连铸机生产2Cr13、3Cr13、4Cr13钢的铸坯表面存在的纵裂问题,设计开发了能适应Cr13型马氏体不锈钢生产的保护渣,为提高Cr13型马氏体不锈钢铸坯表面质量提供参考。

1 纵裂产生机理

Cr13 型马氏体不锈钢是产量较大的一类不锈钢,其高温强度和热塑性较低,凝固时收缩率较大;零塑性温度低,第一脆性区较宽,容易在连铸过程中产生表面裂纹^[8]。利用 FactSage 8.1 软件计算得到的 Fe-Cr-0.2%C 体系的合金相图,如图 1 所示,此类钢凝固时会发生包晶反应,同时伴有较大的体积收缩^[9]。包晶反应导致的体积收缩会在弯月面和初生坯壳表面产生较大的拉应力,当铸坯超过钢的允许强度时将在坯壳薄弱处产生微裂纹,微裂扩展后在铸坯表面形成凹陷和纵裂。

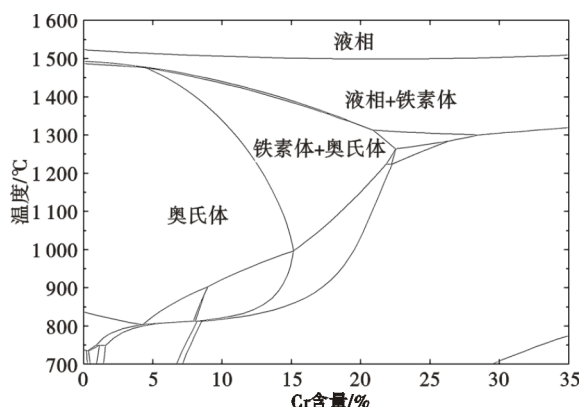


图 1 Fe-Cr-0.2%C 的合金相图

Fig. 1 The alloy phase diagram of Fe-Cr-0.2%C system

包晶反应是碳含量为 0.09% ~ 0.15% 连铸坯产生纵裂的根本原因,且钢液凝固时的选分结晶会导致先凝固的铸坯表面碳含量较低,更高碳含量的钢种也容易在表面发生包晶反应从而导致纵裂^[10-11]。为了避免结晶器初生坯壳发生凹陷引起的表面纵裂纹,应适当提高保护渣碱度,提高渣膜结晶性能,有效控制坯壳与结晶器间渣膜传热;同时,稳定结晶器冷却工艺,使结晶器传热均匀,防止坯壳凹陷变形。此外,还应尽可能降低钢中 S、P 等有害元素的含量,提高 Mn/S 比,以期提高钢的高温强度和

韧性。

Cr 会显著降低钢的导热系数, Cr13 型马氏体不锈钢的导热系数显著小于碳含量相同的碳素钢。相同工艺条件下, Cr13 型马氏体不锈钢初始凝固坯壳比较薄,且坯壳和结晶器间的摩擦力很大。这些均是增大铸坯表面裂纹发生概率的影响因素。

2 生产现状及缺陷原因分析

2.1 生产现状

特钢厂此前采用多家企业不锈钢保护渣生产 Cr13 型马氏体不锈钢时, 2Cr13 钢连铸时一般控制过热度接近 30 °C, 3Cr13、4Cr13 钢控制过热度在 25~30 °C。在连铸生产中发现所使用的保护渣会出现烧结、结渣圈的现象;铸坯表面产生了凹陷、裂纹等缺陷,严重时甚至发生漏钢。连铸保护渣的使用情况、铸坯表面质量及连铸工艺条件见表 1。这些使用情况表明,保护渣存在的结渣圈、烧结结块现象,会影响结晶器中熔融保护渣经弯月面处向铸坯-结晶器间的均匀稳定流入,很难形成结构均匀的渣膜,不能有效发挥渣膜的控制传热和润滑作用,对铸坯表面产生的凹陷、裂纹等缺陷有密切关系,严重时甚至会发生连铸漏钢事故。

2.2 原因分析

由表 1 可知,导致保护渣在使用中出现结块、渣圈、凹陷、漏钢等问题的原因,主要有以下几方面:

(1) 配碳影响:三种保护渣配碳量普遍偏低,碳骨架作用很难充分发挥,起不到阻碍渣滴聚集的作用,同时也存在配碳方式不合理,使保护渣容易烧结结壳,并在弯月面处容易产生渣圈。

(2) 原料类型:当前保护渣所用基料均为非预熔型,熔化过程在高温状态下稳定性差,熔化不均匀,导致结晶器液面上易出现渣团、渣块,烧结层过厚等。

(3) 粒度组成:非预熔型保护渣原料混合不均匀,特别是粒度不均时,易出现分熔现象,易熔成分熔化流失,而难熔部分成为烧结物,在结晶器内壁

表 1 特钢厂保护渣在不同连铸条件时的使用效果

Table 1 Use effect of mold flux under different continuous casting conditions in a special steel plant

钢种	过热度/°C	断面/mm	拉速/(m·min ⁻¹)	保护渣参数							铸坯质量
				二元碱度	SiO ₂ /%	CaO /%	T. C /%	熔化温度 /°C	1 300 °C 黏度/(Pa·s)	熔融状态	
3Cr13	20~39	280×320	0.6~0.7	1	31	31	4.5	1 115	0.51	结渣圈、结壳	渣漏、凹陷
2Cr13	28~43	280×320	0.6~0.7	1.05	33.5	35.3	5.5	1 130	0.43	结渣圈、结壳	酸洗铸坯无改善
2Cr13	37~41	240×240	0.9	0.81	39.5	32	3.3	1 145	1.28	结渣圈、结壳	有卷渣漏钢风险

结渣壳,形成渣圈。

(4) 助溶剂选择:保护渣助溶剂种类选择不当或与基料搭配不合理会造成分熔现象,易导致结壳。

(5) 其他因素:连铸过程中,拉速变化、结晶器液面波动、结晶器水量变化、保护渣层厚度波动、浇钢温度波动、过热度控制不合理及保护渣的加入方式不当等均会加剧保护渣渣圈、烧结的形成以及铸坯凹陷、裂纹等质量问题。

3 试验保护渣设计

合理的保护渣高温物化性能及其稳定性对浇铸Cr13型不锈钢用保护渣极其重要,对保护渣在结晶器中是否结壳、结渣圈,从而防止铸坯凹陷、纵裂以及粘结漏钢有重要作用。铬是碳化物形成元素,容易在晶界生成碳化物而造成晶界应力集中,且初始凝固坯壳相对较薄。因此,对Cr13这类具有包晶反应凝固特征的马氏体不锈钢,必须协调好保护渣的传热和润滑性能^[12]。连铸过程中既要防止凝固不均匀收缩引起的凹陷和不均匀传热产生的热应力导致初生坯壳裂纹,也要保证渣膜具有良好的润滑能力,避免铸坯拉裂漏钢。总体来说,须从钢的凝固收缩特性、高温性能和原辅料特点等因素综合考虑,设计和调控保护渣的传热和润滑性能^[13]。

3.1 配碳方式

保护渣熔化速度应与渣耗量匹配。在连铸工艺参数、钢种、保护渣化学成分及其物性确定之后,熔渣层的厚度主要由配碳量和配碳组分来调节。当配碳方式一定时,增加配碳量会使熔速降低、熔渣层变薄,烧结倾向减弱,特别是混合配碳中炭黑的增加可以进一步抑制渣圈的生成^[14]。

3.2 碱度

保护渣碱度较高时渣膜结晶率较高,可有效控制铸坯经渣膜向结晶器的传热^[12]。陈柯勋等研究表明,2Cr13不锈钢保护渣碱度从0.90增大至0.95时,铸坯表面质量显著提升^[15]。值得注意的是,提高碱度增加渣膜结晶比例,调控保护渣传热能力,不是改善Cr13型马氏体不锈钢表面质量的唯一途径,还需要与渣膜的润滑性能协调匹配。黄华研究表明,Cr13型不锈钢保护渣碱度从0.87减小至0.81时获得了更好的表面质量,这是由于黏度同时由1.16 Pa·s减小至0.66 Pa·s,在一定程度上改善了渣膜润滑能力^[16]。保护渣碱度的设计要综合协调传热控制与润滑作用。

3.3 熔化温度与黏度

对于易出现表面凹陷和裂纹的Cr13型不锈钢,保护渣熔化温度应以形成一定厚度结晶层,且均匀的复相渣膜为宜,保证渣膜具有控制传热能力;考虑到保护渣须有一定的兼容性,熔化温度设计时,也须兼顾3Cr13、4Cr13液相温度较低的特性,综合考虑保护渣熔化性能,防止保护渣结壳和熔渣层过薄。此外,由于钢中Cr元素氧化生成的 Cr_2O_3 进入熔融保护渣后会提高保护渣的熔化温度,如图2(a)所示。因此,保护渣熔化温度在使用过程的变化及其稳定性也必须综合考虑。保护渣黏度会显著影响保护渣流入结晶器和铸坯之间的连续性和均匀性,以及渣膜的润滑性能。由于 Cr_2O_3 进入熔融保护渣中会使保护渣黏度增大,如图2(b)所示。保护渣熔渣黏度的设计也要考虑一定的宽容度,以保证连铸过程的稳定。但熔渣黏度过低容易引起熔渣不均匀流入,导致渣膜分布不均,而黏度过高,则不利

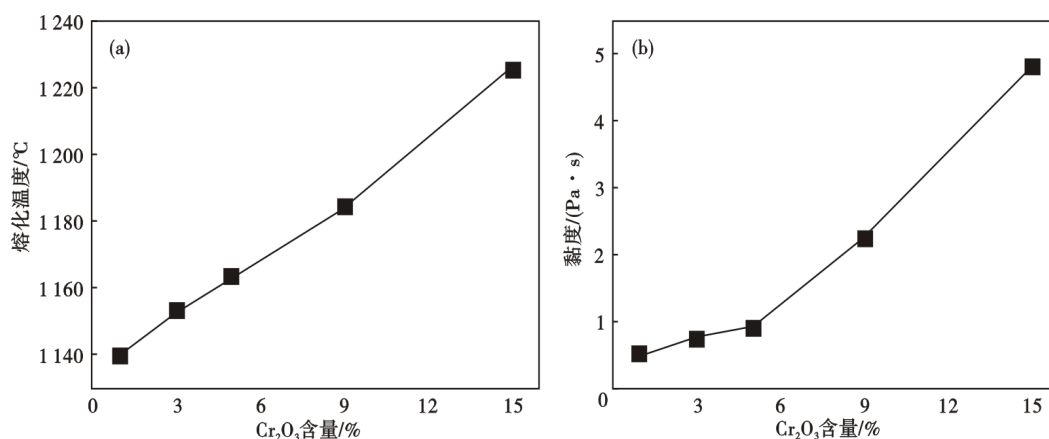


图2 Cr_2O_3 对保护渣性能的影响:(a)熔化温度,(b)保护渣黏度

Fig. 2 Effects of Cr_2O_3 on the properties of mold flux : (a) melting temperature , (b) viscosity of mold flux

于形成连续均匀并具有良好的润滑作用的渣膜。

3.4 夹杂物吸收能力

高熔点的 Cr_2O_3 及其复合夹杂物如果不被熔融保护渣同化吸收,一方面它将严重恶化熔融保护渣的物化性质,使熔渣高温物性严重偏离初始性能,导致保护渣稳定性差,不能保证连铸顺行和铸坯质量稳定。另一方面,这些氧化物夹杂存留在钢渣界面,在结晶器弯月面被初生坯壳捕集后形成表面或皮下夹杂,恶化铸坯质量。因此,要求连铸保护渣具有较强的吸收和同化夹杂物的能力,而且在保护渣吸收夹杂物后,其性能仍然稳定。

综上所述,保护渣采用预熔型基料、适宜的助熔剂、综合配碳、增加炭黑添加量,防止保护渣分熔,确保无渣圈、不结壳,选择合适的碱度、黏度等有利于 Cr13 型不锈钢的连铸生产顺行和好的铸坯质量。

4 保护渣性能研究

结合实验室研究和工业试验,设计开发了一种可用于马氏体不锈钢系列的保护渣。在常规检测保护渣熔点、黏度的基础上对保护渣的结晶温度、结晶率、凝固温度、渣膜结构及结晶层矿相组成等进行了研究。根据国家标准 YB/T 186-2014《连铸保护渣熔化温度试验方法》检测保护渣的熔化温度(半球点温度),根据国家标准 YB/T 185-2017《连铸保护渣黏度试验方法》检测保护渣的黏度。采用高温共聚焦显微镜原位观察保护渣的熔化和结晶过程并截图分析,根据冷却过程中的截图判断晶体析出温度作为保护渣的初始结晶温度,并采用图像处理软件统计和计算结晶相的比例。

4.1 理化指标

原保护渣与新开发保护渣化学组成和物理性能分别见表 2、表 3。采用预熔型保护渣和综合配碳,特别是增加炭黑的配加量;调整 MnO 、 Na_2O 、 Li_2O 等组分含量,使保护渣熔渣有较强的吸收 Cr_2O_3 夹杂物的能力,凝固渣膜具有适当的玻璃层,保持渣膜的润滑能力,达到对 Cr13 型不锈钢用保护渣协调传热和润滑的效果。

表 2 原保护渣与新开发保护渣的化学组成

Table 2 Chemical compositions of the original and the newly developed mold flux

保护渣类型	主要成分/%						碱度 (R)
	SiO_2	CaO	Al_2O_3	Na_2O	F^-	总 C	
新开发保护渣	28~31	28~31	6~9	7~10	3~6	15~18	0.95~1.05
原保护渣	36~38	42~44	4~6	3~5	5~7	2~4	1.10~1.20

表 3 原保护渣与新开发保护渣的物理性能

Table 3 Physical properties of the original and the newly developed mold flux

保护渣类型	熔化温度 / $^{\circ}\text{C}$	1 300 $^{\circ}\text{C}$ 黏度 ($\text{Pa}\cdot\text{s}$)
新开发保护渣	1 130~1 150	0.40~0.55
原保护渣	1 170~1 190	0.25~0.40

4.2 结晶性能

图 3 为新开发保护渣从 1 300 $^{\circ}\text{C}$ 开始冷却的析晶过程,观测析晶过程如图 3(a)所示。对冷凝试样测试,得到样品的结晶率为 48.8%,如图 3(b)所示。对于在凝固过程收缩应力敏感的不锈钢,渣膜要既有一定比例的结晶相又有部分玻璃相,以保证良好的渣膜润滑和有效的抑制传热^[12]。

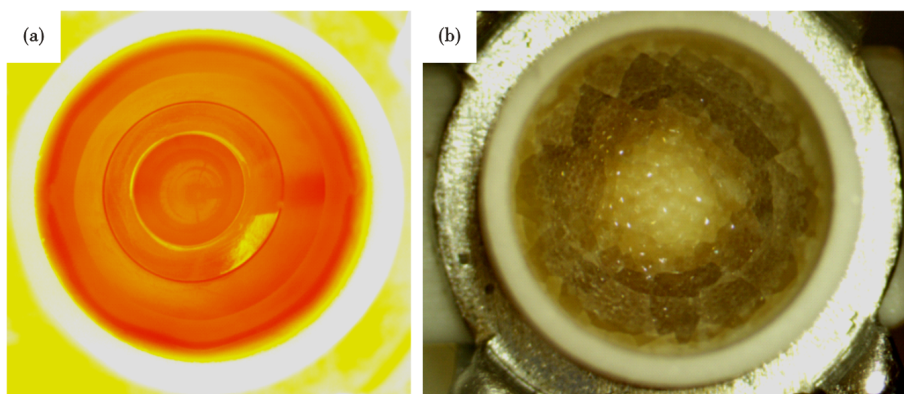


图 3 新开发渣的析晶过程:(a) 保护渣析晶形貌,(b) 冷凝保护渣析晶形貌

Fig. 3 The crystallization process of newly developed mold flux : (a) crystal evolution morphology of mold flux , (b) crystal evolution morphology of condensate mold flux

4.3 凝固温度

采用旋转黏度计测试了新开发保护渣的黏度-温度曲线,并以其转折温度确定为熔融保护渣的凝固温度,如图4所示。结果表明,保护渣的转折温度约为1 170 ℃。对抑制方坯Cr13型马氏体不锈钢铸坯凹陷、裂纹和保证润滑条件来说均比较适合。

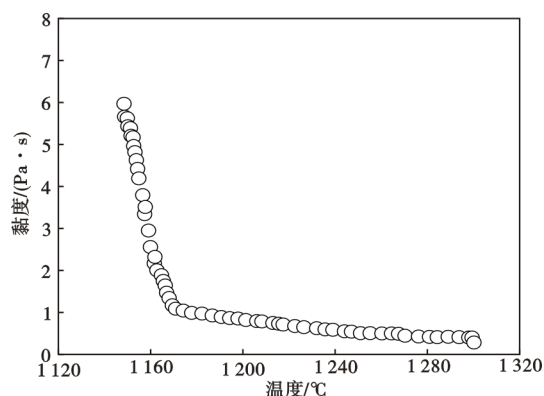


图4 新开发保护渣的黏度与温度关系曲线

Fig. 4 Relationship between viscosity and temperature of the newly developed mold flux

4.4 结晶形貌与矿相组成

采用赛默飞FEI Prisma E扫描电镜与帕纳科Emptyream大型X射线衍射分析仪对保护渣的结晶

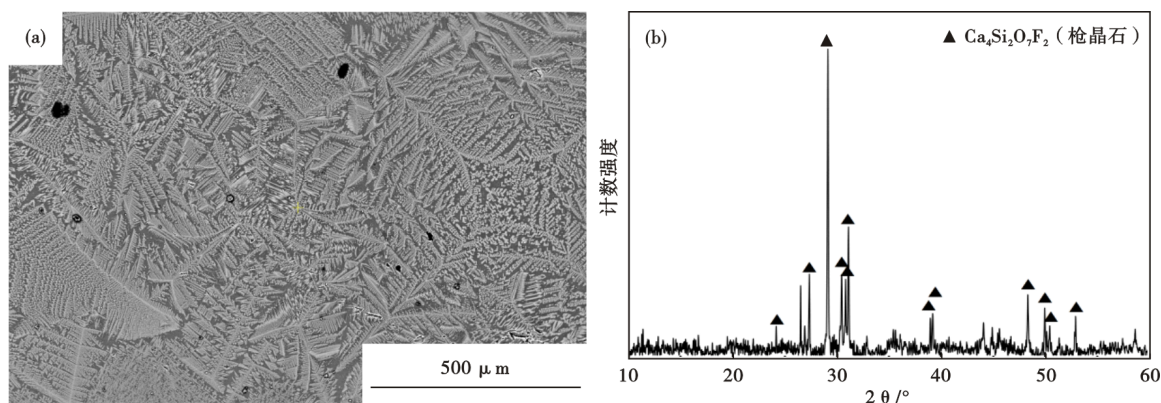


图5 新开发保护渣分析:(a)结晶形貌,(b)矿相组成

Fig 5 Analysis of newly developed mold flux : (a) crystal morphology , (b) mineral phase composition

形貌与物相组成进行分析,结果如图5。结晶相主要为形貌似树枝状的枪晶石,含有少量的硅灰石。枪晶石是目前比较公认的控制传热效果较好的保护渣结晶相^[17]。

5 新开发保护渣工业试验效果

基于上述设计思路开发的见表2、表3组成和性能的保护渣投入生产试验,取得了良好的效果。保护渣在4机4流方坯连铸机上进行单流或多流整浇次试用,断面尺寸为200 mm × 200 mm至280 mm × 320 mm, 2Cr13、3Cr13、4Cr13三种马氏体不锈钢生产时,过热度分别为30、34、35 ℃。采用自动加渣方式加入保护渣,试验结果见表4。试验结果表明,浇注时保护渣无渣圈、无结壳,铸坯表面无凹陷、无裂纹,成品材黑皮通过率由70%提升到90%。

6 结论

通过对特钢厂4机4流连铸机生产的2Cr13、3Cr13、4Cr13方坯保护渣的结渣圈、结壳,铸坯的表面凹陷、纵裂缺陷进行分析和研究。通过以下措施解决了Cr13型马氏体不锈钢铸坯的表面凹陷和纵裂等质量问题,成品材黑皮表面通过率由70%提高到90%。

(1) 采用预熔型保护渣,其中SiO₂和CaO均为

表4 工业试验条件与应用效果

Table 4 Industrial test conditions and application results

钢种	液相线 /°C	中间包温度 /°C	浇铸速度 / (m·min ⁻¹)	熔融状态	熔渣厚度 /mm	渣耗 / (kg·t ⁻¹)	铸坯质量 (黑皮通过率/%)
2Cr13	1 490	1 520	1.2	三个钢种均无渣圈无结壳	11~13	0.42	优化后三个钢种总通过率由70%提高至90%
3Cr13	1 485	1 519	1.1		9~12	0.43	
4Cr13	1 475	1 510	1.1		9~12	0.39	

28%~31%、Al₂O₃ 为 6%~9%、Na₂O 为 7%~10%、F 为 3%~6%，采用综合配碳，尤其是增加炭黑的加入量，总 C 含量为 15%~18%。

(2) 在试验条件下，保护渣适宜的组成与性能为：碱度为 1.0 左右，熔化温度为 1 130~1 150 ℃，1 300 ℃ 下的黏度为 0.40~0.55 Pa·s；保护渣黏温转

折温度为 1 140~1 180 ℃，结晶率约为 48.8%。

(3) 保持连铸工艺稳定，控制中间包内 2Cr13 钢液过热度≤30 ℃，3Cr13 和 4Cr13 钢液过热度≤35 ℃；连铸过程中采用自动加渣方式，控制适宜的渣层厚度并保持液面稳定。

参考文献

[1] 姚 军, 贾育华, 邸永田, 等. 2Cr13A 马氏体不锈钢纵裂漏钢机理及控制[J]. 河北冶金, 2013, (6): 27-30.

[2] 万 新. 2Cr13 马氏体不锈钢连铸坯表面质量的控制研究[J]. 铸造技术, 2010, 31(12): 1638-1641.

[3] 彭 军. 2Cr13 不锈钢铸坯表面质量的控制研究[J]. 特钢技术, 2010, 16(4): 41-44.

[4] 张卫红. 2Cr13 马氏体不锈钢铸坯表面纵裂控制[J]. 连铸, 2007, 26(6): 39-40.

[5] 王文学, 王 雨, 迟景灏. 不锈钢连铸坯表面缺陷与保护渣性能的选择[J]. 连铸, 2006, 25(6): 28-31.

[6] Chen Y, Zhou X. Technological intervention for continuously cast billet of martensitic stainless ultra high strength steel[J]. Metallurgical Research & Technology, 2016, 113(6): 608.

[7] Wang Z, Sohn I. Review on the high-temperature thermophysical properties of continuous casting mold fluxes for highly alloyed steels [J]. ISIJ International, 2020, 60(12): 2705-2716.

[8] 王文学, 刘彩玲, 王 雨, 等. 2Cr13 不锈钢高温特性及对连铸保护渣的要求[J]. 钢铁钒钛, 2008, 29(1): 61-65.

[9] 王文学, 王 雨, 迟景灏, 等. 小方坯不锈钢用保护渣的研制 [J]. 炼钢, 2006, 22(6): 45-47+56.

[10] 张志强, 范英同, 梅 峰. 连铸坯表面纵裂产生原因及控制对策[J]. 钢铁研究, 2012, 40(6): 27-30.

[11] 曹 磊. 包晶钢连铸坯表面纵裂与保护渣性能选择[J]. 钢铁钒钛, 2015, 50(2): 38-42.

[12] 王 雨, 谢 兵, 王 谦, 等. 不锈钢连铸保护渣概述[A]. 2008 年不锈钢连铸技术交流会 [C], 吉林通化, 2008, 150-161.

[13] 何宇明, 何生平. 结晶器保护渣的润滑与传热控制功能剖析 [J]. 连铸, 2021, 40(2): 2-6.

[14] 邸天成, 王杏娟, 刘增勋, 等. 430 不锈钢用连铸保护渣渣圈形成长机理分析和控制措施[J]. 特殊钢, 2022, 43(5): 63-67.

[15] 陈柯勋, 张雪英. 2Cr13 不锈钢铸坯表面质量优化研究[J]. 铸造技术, 2018, 39(6): 1291-1293+1297.

[16] 黄 华. Cr13 型不锈钢小方坯连铸结晶器保护渣试验研究 [J]. 特钢技术, 2008, 14(4): 22-24.

[17] 韩秀丽, 张 均, 刘 磊, 等. 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[J]. 特殊钢, 2016, 37(1): 64-67.

欢迎全国冶金、机械、耐材及相关
行业在《特殊钢》期刊上刊登工艺设备
和技术、产品研发宣传广告
联系人: 陈颖
电话: 13812128736