



## 高拉速薄板坯保护渣剪切变稀行为和表面性质

马少晨<sup>1,2</sup>, 袁志鹏<sup>1,2</sup>, 张彩军<sup>1,2</sup>

(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工程技术研究中心, 唐山 063000)

**摘要:**以某钢厂高拉速薄板坯连铸工艺为研究对象, 工艺参数拉速为 5.5 m/min、浇注温度 1 544 °C、结晶器水压 15.6 Pa、冷却水温度 39.1 °C 以及结晶器倒锥度 7.5 mm 等。现场连铸生产过程中发现, 拉速提高后卷渣风险加剧和铸坯黏结报警频发, 传统保护渣和仅具有剪切变稀性质的非牛顿流体保护渣均不能有效解决这些问题。以现场用中碳钢保护渣为原始保护渣, 加入氧化镁和碳化硅等添加剂, 制备出一种既具有较强剪切变稀特性又具有较高表面张力的新型保护渣。采用旋转圆筒法等方法对保护渣的剪切变稀性质、表面性质和微观结构进行检测和研究。结果表明, 随着碳化硅含量的增加, 保护渣的剪切变稀性质、接触角、表面张力和界面张力均呈现先增大后减小的趋势, 碳氧键和碳硅键的含量升高, 分子聚合度增大。当碳化硅含量为 0.98% 时, 剪切变稀性质最强, 接触角、表面张力和界面张力最大。这可以满足在不同剪切速率下对保护渣黏度的要求, 从而有效降低卷渣风险, 同时抑制黏结漏钢事故的发生。

**关键词:**保护渣; 剪切变稀; 座滴法; 表面张力; 微观结构

**DOI:**10.20057/j.1003-8620.2024-00082 **中图分类号:**TF777.1

## Shear Thinning Behavior and Surface Properties of Mold Flux for Thin Thickness Slabs at High-casting Speed

Ma Shaochen<sup>1,2</sup>, Yuan Zhipeng<sup>1,2</sup>, Zhang Caijun<sup>1,2</sup>

(1 School of Metallurgy and Energy, North China University of Science and Technology, Tangshan 063210, China; 2 Hebei High Quality Steel Continuous Casting Engineering Technology Research Center, Tangshan 063000, China)

**Abstract:** In this paper, a steel plant with high pulling speed thin thickness slab continuous casting process as the object is studied, the specific process parameters of the pulling speed of 5.5 m/min, pouring temperature of 1 544 °C, crystallizer water pressure of 15.6 Pa, the cooling water temperature of 39.1 °C, and the inverted taper of the crystallizer 7.5 mm and so on. In the process of on-site continuous casting, it was found that the risk of slag rolling increased and the casting bond alarm occurred frequently, the conventional slags and non-Newtonian fluid mold flux with only shear-thinning properties could not effectively in solving these problems. With the mold flux of medium carbon steel on-site as the original mold flux, combined with additives such as MgO and SiC, a new type of protective slag with strong shear-thinning properties and high surface tension is prepared. The shear thinning properties, surface properties and microstructure of mold flux were detected and studied by rotating cylinder method and other methods. The results show that with the increase of SiC content, the shear thinning property, contact angle, surface tension and interface tension of the mold flux all show the trend of increasing first and then decreasing, the content of C-O bond and C-Si bond increases, and the degree of molecular polymerization increases. When the SiC content is 0.98%, the shear thinning property is the strongest, and the contact angle, surface tension and interfacial tension are the largest. This enables the mold flux to meet the viscosity requirements at different shear rates, thus effectively suppressing the crystallizer slag rolling behavior and reducing the risk of bond leakage.

**Key Words:** Mold Flux; Shear Thinning; Sessile Drop Method; Surface Tension; Microstructure

在钢铁工业“碳中和、碳达峰”战略目标背景下, 世界各国的钢铁企业逐渐采用高效连铸技术<sup>[1]</sup>, 生产效率不断提高, 这种技术的核心是提高工作拉速, 采用无头轧制, 从而有效降低能源消耗和热损失。然而, 随着拉速的提高, 结晶器钢液面的波动剧烈, 卷渣风险提高<sup>[2]</sup>, 而对于薄板坯而言, 由于其

自身比表面积大、热源面积小等特点, 更是加剧了卷渣风险<sup>[3]</sup>。同时, 在结晶器弯月面及以下区域, 传统中碳钢保护渣的黏度相对较高, 保护渣流动性以及润滑能力较差, 容易产生黏结漏钢<sup>[4]</sup>。

在薄板坯漏斗型结晶器内, 不同位置的剪切速率也不同, 比如钢液表面区域, 剪切速率较小, 一般

**基金项目:**国家自然科学基金面上项目(52174313); 河北省高等学校科学技术研究项目(BJK2024057); 唐山市市级科技计划项目(22130229H)

**作者简介:** 马少晨(1997—), 男, 硕士; **E-mail:** 15833476150@163.com; **收稿日期:** 2024-04-08

为  $10\sim 90\text{ s}^{-1}$ , 在弯月面及以下区域, 剪切速率较大, 可达  $120\sim 1\,600\text{ s}^{-1}$ 。此时, 如果保护渣具有较强的剪切变稀性质, 便可以满足结晶器不同位置对于保护渣黏度的要求。在保证保护渣具有剪切变稀行为的基础上, 进一步增大表面张力, 这与传统牛顿流体保护渣相比, 不仅可以大幅降低卷渣风险<sup>[5-7]</sup>, 而且对于只产生剪切变稀行为而未涉及表面张力研究的非牛顿流体中碳钢保护渣而言也具有很大的进步。

国内外学者<sup>[2,8-12]</sup>对于保护渣的剪切变稀性质或者表面张力有一定的研究, 且证明了较低含量的 SiC 可以进入保护渣体系中, 增强保护渣剪切变稀性质, 但还没有学者系统的将剪切变稀和表面张力结合起来, 且在微结构变化、作用机理等方面研究并不是十分全面。

基于此, 以某钢厂现场使用的高速薄板坯中碳钢保护渣为基础, 通过调节添加剂, 改善保护渣流动性, 并适当提高表面张力, 设计基础保护渣, 之后向其中加入少量的 SiC, 以增强其剪切变稀性质, 最终得到一种既具有剪切变稀特性, 又具有较高表面张力的非牛顿流体保护渣。与此同时, 从保护渣的剪切变稀性质、表面性质和内部微结构变化等方面进行了系统的研究与分析, 对于高效连铸专用结晶器保护渣的开发, 进而降低卷渣和黏结漏钢风险具有重要意义。

## 1 非牛顿流体保护渣的制备

### 1.1 基础保护渣的制备

碱度较高的保护渣的表面张力相对较高<sup>[13-14]</sup>, 因此, 保护渣原始渣(以后文章中以此名称表示)的最终选择为某钢厂使用的高速薄板坯中碳钢连铸保护渣。该保护渣为传统保护渣, 剪切变稀性质较弱, 碱度为 1.75, 黏度为  $0.308\text{ Pa}\cdot\text{s}$ , 通过实验室检测发现大多数现场用薄板坯中碳钢保护渣黏度在  $0.2\sim 0.3\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 。其具体化学成分见表 1。

表 1 现场用薄板坯保护渣主要化学成分(质量分数)

									%
SiO <sub>2</sub>	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Li <sub>2</sub> O	F <sup>-</sup>	
19.69	5.80	6.90	0.15	34.44	4.06	1.54	0.67	9.82	

基础渣加入 MnO 和 Li<sub>2</sub>O 等添加剂可以改善保护渣的流动性能, 提高保护渣润滑能力; 其次, 加入 MgO 可适当增加保护渣的表面张力<sup>[13-15]</sup>。具体设计见表 2。

表 2 高拉速薄板坯保护渣主要化学成分范围(质量分数)  
Table 2 Main ingredients range of high drawing speed thin slab mold flux

									%
SiO <sub>2</sub>	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Li <sub>2</sub> O	F <sup>-</sup>	
19~20	7~8	6~7	4~6	33~37	7~8	1~2	0.9~1.1	9~11	

按照设计要求, 在现有保护渣中依次加入不同量的 MnO、MgO、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 和 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (其中, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 和 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 是 Na<sub>2</sub>O 和 Li<sub>2</sub>O 的来源。)分析纯化学试剂, 制备出的保护渣主要化学成分见表 3。

保护渣具体制备步骤如下: (1) 将各成分分析纯按照表 2 范围内混合均匀, 然后放到加热炉中, 在  $1\,400\text{ }^{\circ}\text{C}$  下熔化 30 min。(2) 将其取出, 倒入水域中进行水淬, 2 min 后将其捞出, 放入烘干箱中烘干。(3) 将水淬渣分批次放入破碎机中, 破碎到 200 目以下, 得到粉末渣。

表 3 高拉速薄板坯基础保护渣主要化学成分(质量分数)

									%
SiO <sub>2</sub>	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Li <sub>2</sub> O	F <sup>-</sup>	
19.71	7.72	6.91	4.70	34.47	7.34	1.55	1.04	9.83	

### 1.2 非牛顿流体保护渣的制备

将基础保护渣定义为 C-1, 分别配入 0.5%、1%、1.5%、2.5% 含量的 SiC 粉末(99.9% 纯度、100 目), 制备 CaO-SiO<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub>-SiC 系(以后简称 SiC 系)保护渣。根据 SiC 含量的递增, 依次将其定义为 C-2、C-3、C-4、C-5 试样, 具体制备方法与基础保护渣相同。经过计算和检测, 制备出的 SiC 系保护渣具体含量见表 4。

表 4 制备出的非牛顿保护渣主要化学成分(质量分数)

										%
试样编号	SiO <sub>2</sub>	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	CaO	Na <sub>2</sub> O	Li <sub>2</sub> O	F <sup>-</sup>	SiC	
C-1	19.71	7.72	6.91	4.70	34.47	7.34	1.04	9.83	-	
C-2	19.21	7.38	6.71	4.58	34.03	7.03	0.93	9.38	0.46	
C-3	18.87	6.99	6.61	4.45	33.73	6.77	0.84	9.13	0.98	
C-4	18.51	6.62	6.49	4.33	33.36	6.53	0.72	8.84	1.42	
C-5	17.99	6.56	6.14	4.19	32.79	6.16	0.61	8.59	2.32	

使用 X 射线衍射仪(XRD, Rigaku TTRIII)对 SiC 系保护渣进行了 X 射线衍射分析, 试验结果如图 1 所示, 样品中未出现特征信号, 表明测试样品为非晶态。

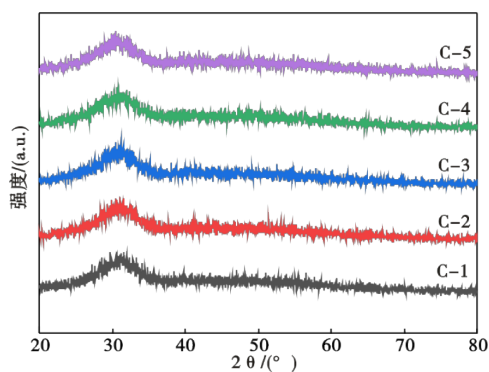


图 1 SiC系保护渣 XRD 衍射图

Fig. 1 XRD diffraction pattern of SiC based mold flux

## 2 非牛顿流体保护渣剪切变稀和表面性质的检测

### 2.1 保护渣剪切变稀性质的检测

采用 RTW-13 型熔体物性测试仪, 温度设定为 1 300 °C, 分别在 50、100、150、200、250 r/min 五个不同转速下测定黏度, 使用相应的计算方法将转速换算为剪切速率, 分别为 18、35、53、70、88 s<sup>-1</sup>。每个保护渣试样在不同剪切速率下测试三次黏度, 最终取平均值, 数据误差波动在 ±0.01 Pa·s 以内, 试验结果如图 2 所示。

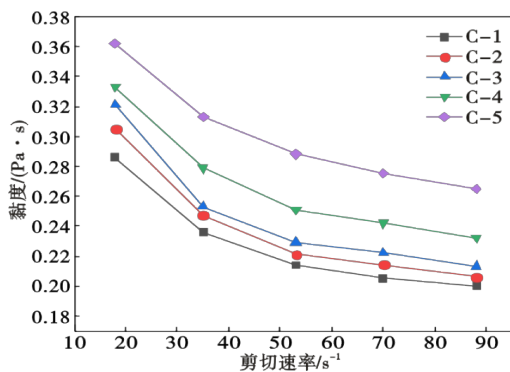


图 2 SiC系保护渣黏度随剪切速率变化图

Fig. 2 Plot of SiC-based mold flux viscosity versus shear rate

在 1300 °C 时, CaO-SiO<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub>-SiC 系非牛顿流体保护渣在不同的剪切速率下对应的黏度值见表 5。

运用式 (1)<sup>[16]</sup> 可计算剪切变稀率, 计算结果可直观表示在 1 300 °C 下 SiC 系保护渣剪切变稀性质的强弱。

$$N = \frac{\eta_{\max} - \eta_{\min}}{\Delta r'} \quad (1)$$

式中,  $N$  为剪切变稀率, %;  $\eta_{\max}$  为低剪切速率下的黏度值, Pa·s;  $\eta_{\min}$  为高剪切速率下的黏度值, Pa·s;  $\Delta r'$  为剪切速率的变化值。

表 5 不同剪切速率下的保护渣黏度

Table 5 Mold flux viscosity at different shear rates

剪切速率/s <sup>-1</sup>	黏度/(Pa·s)				
	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5
18	0.286	0.305	0.321	0.333	0.362
35	0.236	0.247	0.253	0.279	0.313
53	0.214	0.221	0.229	0.251	0.288
70	0.205	0.213	0.222	0.242	0.275
88	0.200	0.206	0.213	0.232	0.265

将表 5 中数据代入式 (1), 即可计算具体结果, 见表 6。

表 6 SiC 系非牛顿流体保护渣剪切变稀率

Table 6 Shear thinning rate of SiC based Non-Newtonian fluid mold flux

	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5
%	0.123	0.141	0.154	0.144	0.139

由表 6 可知, 随着 SiC 含量从 0 增加到 2.32%, 保护渣黏度逐渐升高, 而剪切变稀性质先增强后减弱, 当保护渣中的 SiC 含量为 0.98% 时, 其剪切变稀性质最强。当剪切速率为 18 s<sup>-1</sup> 时, 黏度为 0.321 Pa·s, 而剪切速率为 88 s<sup>-1</sup> 时, 黏度为 0.213 Pa·s。当 SiC 含量高于 0.98% 时, 保护渣黏度过高, 会降低保护渣润滑能力, 流动性能较差, 因此, SiC 含量不宜过高。

经过拉曼光谱检测可知, 随着 SiC 含量的增加, 保护渣体系中一个 C 原子与三个 Si 原子连接的结合模式逐渐增多, 在 SiC 含量为 0.98% 时占比达到最高。因此, SiC 系保护渣的剪切变稀性质主要与此结构有关, 与 SiC 含量较低时相比, 分子团簇有所增大, 当施加高剪切力时, 分子团簇朝向一个方向拉伸, 出现剪切变稀行为。而当保护渣中 SiC 含量继续增加时, 保护渣体系中一个 C 原子与三个 Si 原子连接的结合模式变化不大, 而一个 C 原子与四个 Si 原子连接的结合模式的占比明显升高, 此时, 保护渣的刚度变大, 剪切变稀性质也开始减弱。通过对保护渣微观结构的研究表明, 当 SiC 进入体系中时, 一同引入的 Si 原子会与原保护渣体系中的非桥氧结合, 此时的氧原子便从非桥氧变成了桥氧, 保护渣分子聚合度变大, 熔渣结构变得复杂化, 宏观表现为保护渣黏度增大。

### 2.2 保护渣接触角的测定

使用座滴法测量原始渣和 SiC 系保护渣试样的接触角, 先将保护渣试样放在纯铁基片上, 之后将基片和保护渣试样放入加热炉中, 将炉内抽真空,

充入高纯氩气,升温制度为 5 °C/min,调整好图像采集设备,将炉体升温至保护渣试样熔化,在此过程中采用 SCA20 接触角测试软件自动完成抓拍液滴图像、确定基线、确定液滴外形轮廓以及采用椭圆法对液滴外形曲线的拟合的操作,最终自动完成接触角的测试。

本次试验分别在 1 200、1 250、1 300 °C 下测定接触角,试验结果以此来表示接触角的数值及变化趋势较为准确。每个保护渣试样重复测试三次接触角,最终选择中间值,试验数据波动误差约在 ±4° 以内(相同条件下同一保护渣接触角试验检测结果中的最大值和最小值与中间值之差),测试结果如图 3 所示。CaO-SiO<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub>-SiC 系保护渣和原始渣在 1 200、1 250、1 300 °C 下的接触角试验数据见表 7。

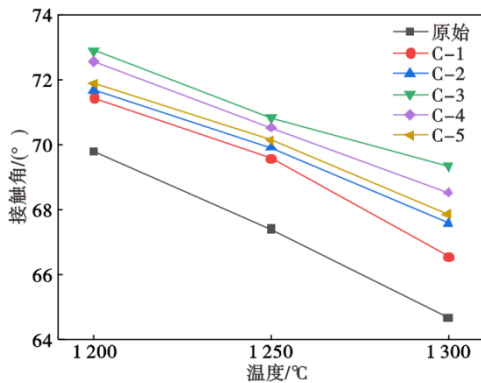


图 3 SiC 系保护渣在不同温度下接触角的变化

Fig. 3 Variation of contact angle of SiC-based mold flux at different temperatures

表 7 SiC 系保护渣和原始渣在不同温度下的接触角

Table 7 Contact angle between SiC based mold flux and original slag at different temperatures (°)

试样编号	1 200 °C	1 250 °C	1 300 °C
原始渣	69.80	67.42	64.66
C-1	71.47	69.59	66.57
C-2	71.70	69.92	67.58
C-3	72.92	70.86	69.36
C-4	72.60	70.55	68.55
C-5	71.90	70.15	67.87

从图 3 和表 7 中可以看出,就同一保护渣而言,随着温度的提高,保护渣的接触角逐渐减小,但在同一温度下,随着 SiC 含量的提高,保护渣的接触角先增大后减小,但相较于原始渣,均有所提升。在 1 300 °C 下,当 SiC 的含量从 0 上升到 0.98% 时,接触角由 66.57° 上升到 69.36°,而在 SiC 含量从 0.98% 上升到 2.32% 时,接触角不再上升,甚至有所下降。通过对保护渣微观结构的研究发现,保护渣表面性质(包括接触角)主要与熔渣中的自由 O<sup>2-</sup> 含量有关,当 SiC 含量为 0.98% 时,熔渣中的自由 O<sup>2-</sup> 含量最高,因此,接触角最大,这与试验结果一致,证明了试验结果的准确性。C-3 保护渣试样在试验过程中图像采集设备采集的 1 200、1 250、1 300 °C 时的接触角如图 4 所示。

### 2.3 保护渣表面张力研究

与接触角的测量方法一样,仍采用座滴法。在表面张力测量过程中,制备成试验要求形状的保护渣在高温的环境下熔化,且受到重力和表面张力的双重影响,最终会形成旋转轴对称椭球,其大概形貌如图 5 所示。

椭球表面任一点的压力差与表面张力之间的关系如式(2)所示。

$$\Delta P = \sigma \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (2)$$

根据 Bashforth-Adams 方程,将式(2)转化为式(3)。

$$\frac{1}{R_1/b} + \frac{\sin \varphi}{r/b} = 2 + \frac{\Delta \rho g b^2}{\sigma} \cdot \frac{z}{b} \quad (3)$$

由式(3)定义形状因子  $\beta = \frac{\Delta \rho g b^2}{\sigma}$ ,则表面张力  $\sigma$  可表示为式(4)。

$$\sigma = \frac{\Delta \rho g b^2}{\beta} \quad (4)$$

式中,  $\Delta P$  为椭球表面任一点与顶点压力差, Pa;  $\sigma$  为表面张力, mN/m;  $R_1$  为曲面 S 点垂直纸面的曲率半径, m;  $R_2$  为曲面 S 另一半径, m;  $r$  为 S 点绕轴对称旋转的半径, m;  $\varphi$  为过 S 点的切线与水平面的夹角,

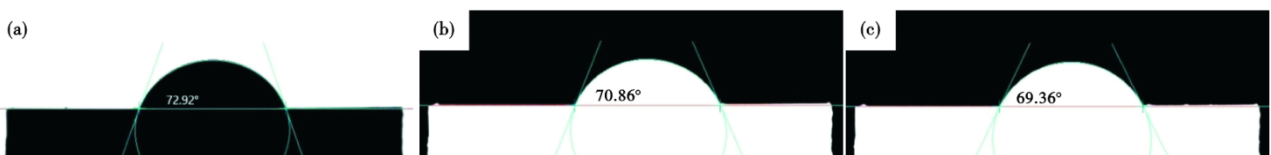


图 4 C-3 保护渣试样 1 200 ~1 300 °C 的接触角变化:(a) 1 200 °C, (b) 1 250 °C, (c) 1 300 °C

Fig. 4 Contact angle variation of C-3 mold flux slag sample from 1 200 °C to 1 300 °C : (a) 1 200 °C, (b) 1 250 °C, (c) 1 300 °C

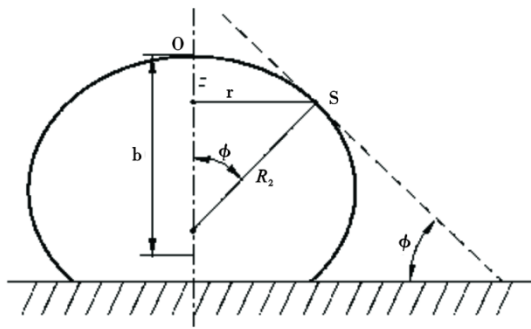


图 5 熔体形貌解析图

Fig. 5 Melt morphology analysis diagram

(°);  $b$  为顶点  $O$  处的曲率半径,  $m$ ;  $\Delta\rho$  为液相与气相的密度差,  $g/cm^3$ ;  $g$  为重力加速度,  $m/s^2$ ;  $z$  为  $S$  点距离  $O$  点的垂直距离,  $m$ 。

以式(2)~式(4)为测量原理进行测量,本系统最高可升温至  $1\ 450\ ^\circ C$ ,且可按照试验方案自行设定测试温度,待炉内达到真空以后,充入高纯氩气,在此氛围下以  $5\ ^\circ C/min$  的设定进行升温,采用计算机系统获得试样体积  $V$ ,根据称量的保护渣试样质量  $m$ ,最终得出保护渣密度  $\rho$ ,输入系统后完成表面张力的自动计算,最终获得保护渣表面张力具体数值。试验装置如图 6 所示。

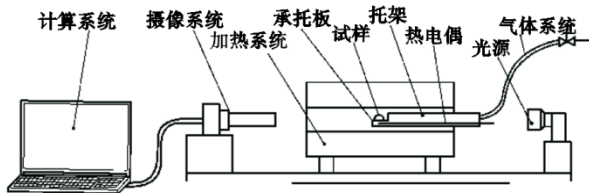


图 6 试验装置示意图

Fig. 6 Schematic diagram of the test setup

以  $1\ 200$ 、 $1\ 250$ 、 $1\ 300\ ^\circ C$  三个温度下的表面张力来表征表面张力的变化和大小,每个保护渣试样测量三次,最终取中间值,试验数据误差波动低于  $\pm 20\ mN/m$ ,表面张力测量过程中,图像采集如图 7 所示。

在  $1\ 200\sim 1\ 300\ ^\circ C$  时,  $CaO-SiO_2-CaF_2-SiC$  系保护渣表面张力和原始渣表面张力随温度的变化如图 8 所示。

$CaO-SiO_2-CaF_2-SiC$  系保护渣表面张力和原始渣表面张力在  $1\ 200$ 、 $1\ 250$ 、 $1\ 300\ ^\circ C$  下的表面张力具体数值见表 8。

由图 8 和表 8 可知,就同一保护渣而言,表面张力随温度的升高而降低。在同一温度 ( $1\ 300\ ^\circ C$ ) 下,

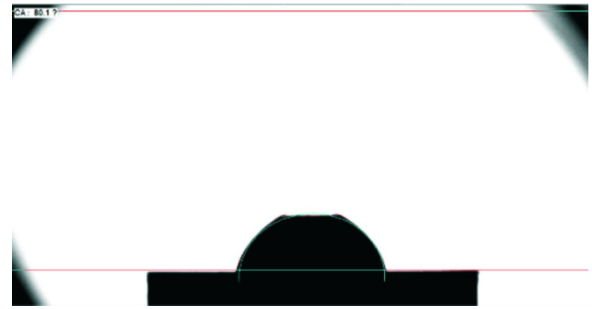


图 7 C-3 保护渣试样表面张力测量过程采集图像

Fig. 7 Image acquisition during the surface tension measurement process of C-3 mold flux sample

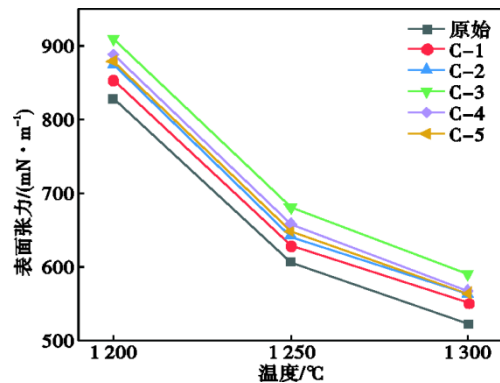


图 8 原始渣和 SiC 系保护渣表面张力随温度变化图

Fig. 8 Temperature dependent surface tension of original slag and SiC based mold flux

表 8 原始渣和 SiC 系保护渣在不同温度下的表面张力  
Table 8 Surface tension of original mold flux and SiC based mold flux at different temperatures

试样编号	表面张力/( $mN \cdot m^{-1}$ )		
	1 200 $^\circ C$	1 250 $^\circ C$	1 300 $^\circ C$
原始渣	827.61	605.73	522.26
C-1	853.51	628.59	551.00
C-2	874.82	640.77	562.26
C-3	909.08	680.09	589.53
C-4	888.17	658.06	567.72
C-5	879.39	647.19	564.02

随着 SiC 含量的升高, SiC 系保护渣的表面张力呈先增大后减小趋势,这与保护渣接触角的检测结果一致,证明了试验的准确性。当保护渣中 SiC 含量为 0.98% 时,表面张力最大,为  $589.53\ mN/m$ ,不仅远大于原始渣的  $522.26\ mN/m$ ,且相较于原始渣提高了 13%,可显著提高保护渣的润滑性能。

当 SiC 进入保护渣体系中时, C 原子会取代硅氧四面体中的 O 原子与 Si 原子结合,此时的 O 原子便成了自由  $O^{2-}$ ,而随着 SiC 含量的逐渐增多,当熔渣中的自由  $O^{2-}$  含量逐渐增大,其被排斥到熔渣表面,使

保护渣的表面张力明显增大。而随着 SiC 含量过大(大于 0.98% 时),一方面,保护渣的刚度增加,润滑性能下降;另一方面,随 SiC 一同进入体系的 Si 原子含量增大,其与体系中的非桥氧或者自由 O<sup>2-</sup> 的结合行为增多,体系中的自由 O<sup>2-</sup> 含量不升反降,因此保护渣表面张力不再上升,甚至有所下降。

### 2.4 保护渣界面张力研究

保护渣界面张力主要表征液体的润湿能力,可用于判断钢渣两相是否容易分离,对于控制保护渣抗卷渣能力具有重要影响。计算界面张力时,钢液的表面张力可以用纯铁的表面张力计算<sup>[17]</sup>,利用式(5)可计算不同温度下纯铁的表面张力。

$$\sigma_{Fe} = 1880 - 0.41(T - 1811) \quad (5)$$

式中,  $T$  为温度, K;  $\sigma_{Fe}$  为固态 Fe 的表面张力, mN/m。

采用式(2)计算了纯铁在 1 300、1 400、1 500 °C 的表面张力,具体计算数据见表 9。

表 9 不同温度下纯铁的表面张力

Table 9 Surface tension of pure iron at different temperatures

mN/m		
1 573 K(1 300 °C)	1 673 K(1 400 °C)	1 773 K(1 500 °C)
1 977.6	1 936.6	1 869.6

使用座滴法分别测量出同一保护渣试样的接触角和表面张力之后,可用前辈总结出的式(6)计算同一保护渣试样的界面张力,进而表征保护渣界面张力的变化趋势。

$$\sigma_{s-1} = \sqrt{\sigma_s^2 + \sigma_1^2 - 2\sigma_s\sigma_1\cos\theta} \quad (6)$$

式中,  $\sigma_s$  为钢液的表面张力, N/m;  $\sigma_1$  为熔渣的表面张力, N/m;  $\theta$  为同一保护渣的接触角, (°)。

本试验在 1 300 °C 下计算,通过计算出的 1 300 °C 下的界面张力变化趋势及大小来表征其对于保护渣界面性能的影响。具体试验结果如图 9 所示。

1 300 °C 下原始渣和 CaO-SiO<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub>-SiC 系保护渣钢-渣界面张力的具体数值见表 10。

从图 9 和表 10 中可以看出, SiC 系保护渣的界面张力要高于原始保护渣。当 SiC 含量从 0 上升到 2.32% 时,保护渣试样的界面张力先增大后减小,当 SiC 含量为 0.98% 时,保护渣界面张力最大,为 1 857 mN/m,这说明随着 SiC 含量的逐渐增加,钢-渣润湿性能先减弱后增强,但钢-渣分离能力先增强后减弱,抑制卷渣行为要求钢-渣具有较强的分离能力,当 SiC 含量为 0.98% 时,钢渣两相更容易分离,有利于抑制卷渣行为的发生。

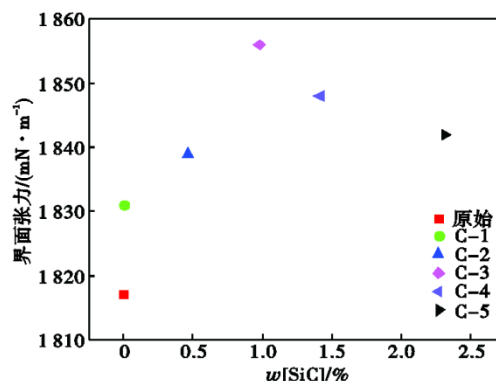


图 9 1 300 °C 下原始渣和 SiC 系保护渣界面张力图

Fig. 9 Interface tension diagram between original slag and SiC mold flux at 1 300 °C

表 10 1 300 °C 下原始渣和 SiC 系保护渣钢渣界面张力

Table 10 Interface tension between original slag and SiC mold flux steel slag at 1 300 °C

试样编号	钢渣界面张力/(mN·m <sup>-1</sup> )
原始渣	1 816
C-1	1 831
C-2	1 839
C-3	1 857
C-4	1 848
C-5	1 842

### 3 非牛顿流体保护渣微观结构的研究

#### 3.1 拉曼光谱检测

采用 LabRAM-HR-Evolution 拉曼光谱仪对原始渣和 SiC 系保护渣进行拉曼光谱检测,分析 SiC 对保护渣微观结构的影响。采用的保护渣试样为水淬渣,采用至少 3 个点,典型的 C-5 保护渣试样拉曼光谱水淬渣采点过程和水淬渣试样实物图片如图 10 所示。

经研究发现<sup>[18]</sup>, SiC 加入到保护渣中后,与保护渣内部结构发生嵌合, C 取代 SiO<sub>4</sub> 中的 O 原子,会产生四种结构,具体如图 11 所示。

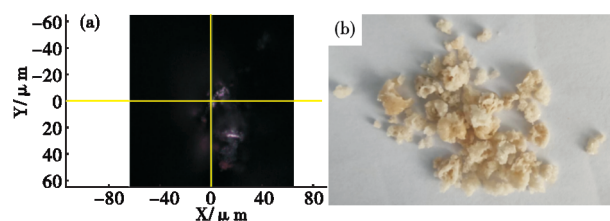


图 10 C-5 保护渣试样拉曼光谱水淬渣采点过程和水淬渣试样实物图片: (a) 光谱采点图, (b) 水淬渣实物图。

Fig. 10 C-5 mold flux sample Raman spectroscopy water quenching slag picking process and water quenching slag sample physical picture : (a) spectral sampling plot, (b) physical picture of water quenching slag

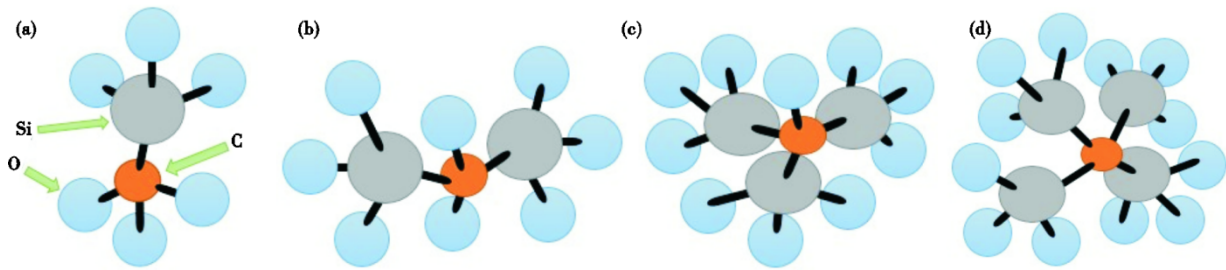


图 11 Si 原子和 C 原子的不同结合模式: (a) 一个 Si 原子连接一个 C 原子, S1; (b) 两个 Si 原子连接一个 C 原子, S2; (c) 三个 Si 原子连接一个 C 原子, S3; (d) 四个 Si 原子连接一个 C 原子, S4

Fig. 11 Different binding modes of Si and C atoms : (a) an Si atom connected to a C atom, S1; (b) two Si atoms connected to a C atom, S2; (c) three Si atoms connected to one C atom, S3; (d) four Si atoms connected to one C atom, S4

而通过前期研究学者<sup>[18-23]</sup>对保护渣中特殊结构单元的分析,发现在不同的拉曼光谱频率下,保护渣含有丰富的结构单元,具体见表 11。

表 11 C-3 保护渣试样拉曼光谱图

Table 11 Raman spectroscopy of C-3 mold flux sample

拉曼位移/cm <sup>-1</sup>	拉曼峰谱对应的微结构	参考文献
500 ~ 580	S1 结构中 C-Si 键的特征峰	[18-23]
580 ~ 620	S2 结构中 C-Si 键的特征峰	[18-23]
630 ~ 680	S3 结构中 C-Si 键的特征峰	[18-23]
680 ~ 750	S4 结构中 C-Si 键的特征峰	[18-23]
900 ~ 920	SiO <sub>4</sub> <sup>4-</sup> 拉伸单体结构单元(Q <sup>0</sup> )	[18-23]
960 ~ 980	Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>6-</sup> 拉伸层状结构单元(Q <sup>1</sup> )	[18-23]
1 000 ~ 1 050	SiO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> 拉伸片状结构单元(Q <sup>2</sup> )	[18-23]
1 050 ~ 1 150	Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> <sup>2-</sup> 拉伸片状结构单元(Q <sup>3</sup> )	[18-23]
1 500 ~ 1 300	C-O 键的特征峰	[18-23]
1 600 ~ 1 500	Si-O 键的弯曲振动	[18-23]

原始渣和 CaO-SiO<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub>-SiC 系非牛顿流体保护渣的拉曼光谱图和典型的 C-3 试样拉曼光谱解谱图,如图 12 所示。

由表 11 和图 12 可知,在 1 600~1 500 cm<sup>-1</sup> 处为 Si-O 键特征峰, SiC 系保护渣相较于原始渣变化并不明显,在 1 500~1 300 cm<sup>-1</sup> 处为 C-O 键特征峰,随着 SiC 含量的逐渐增大呈增强趋势,在 700~450 cm<sup>-1</sup> 处对应的是 C-Si 键的特征峰,随着 SiC 含量的逐渐增大, C-Si 特征峰呈增强趋势且向右偏移。

对 SiC 系保护渣 C-Si 键的拉曼谱峰进行解谱,并列出了 S1~S4 的谱峰相对面积比,见表 12。在 C-1 保护渣试样中, S1 结合模式最多,达到 36.71%, S2 略高于 S3, S4 结合模式最少,仅为 7.6%,当 SiC 含量增加到 0.98% 时,更多引入的 C 原子取代 O 原子与 Si 原子相连,这会导致熔渣中的自由 O<sup>2-</sup> 上升,其被排斥到熔渣表面,使得保护渣表面张力逐渐增加。同时, S1 结合模式从 36.71% 下降到 32.44%, S2 模式从 29.63% 上升为 31.25%, S3 结合模式的比例从 26.50% 上升到 28.76%, S4 模式由 7.16% 增加到 7.55%, 变化不大,这说明,此时的变化主要为 S1 模式逐渐转化为 S2 和 S3 模式。当 SiC 含量由 0.98% 上升到 2.32% 时, S1 模式由 32.44% 下降到

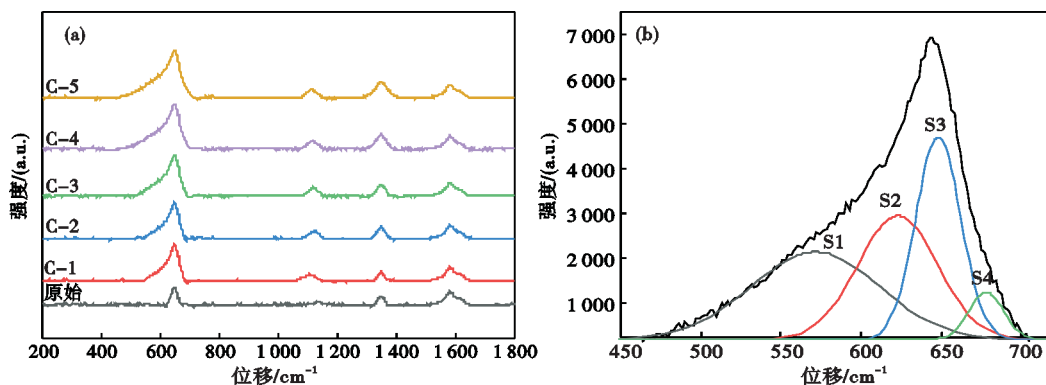


图 12 原始渣和 SiC 系保护渣试样拉曼光谱及 C-3 保护渣峰谱图: (a) 原始渣和 SiC 系保护渣拉曼光谱, (b) C-3 保护渣拉曼光谱解谱图

Fig. 12 Raman spectra and C-3 mold flux peak spectra of original slag and SiC mold flux samples : (a) Raman spectra of primary slag and SiC protection slag, (b) Raman spectrogram of C-3 protective slag

29.27%, S2 模式由 31.25% 上升到 32.81%, S3 模式由 28.76% 增加为 28.79%, 变化不大, S4 结合模式由 7.55% 增加到 9.13%, 变化幅度较大, 这说明剪切变稀性质的强弱与 C-Si 键的 S3 结合模式有较大关系。而在 1 150~1 050  $\text{cm}^{-1}$  处出现的是  $Q^3$  中 Si-O 键的拉伸振动, 随着 SiC 的逐渐增加, 特征峰强度增强, 聚合度增加。

表 12 拉曼谱峰的相对含量  
Table 12 The relative content of Raman peaks

试样编号	面积比/%				合计占比/%
	S1	S2	S3	S4	
C-1	36.71	29.63	26.50	7.16	100
C-2	34.37	30.42	27.88	7.33	100
C-3	32.44	31.25	28.76	7.55	100
C-4	30.82	32.22	28.78	8.18	100
C-5	29.27	32.81	28.79	9.13	100

### 3.2 红外光谱检测

对原始渣和 SiC 系保护渣进行傅里叶红外光谱检测, 在红外光谱的检测结果中, 峰谱的深度表征着特征峰的强度, 即深度越高, 则特征峰强度越强。根据查阅文献可知红外光谱不同波段对应的谱峰数据见表 13。

用 FTIR 光谱仪对原始渣和 SiC 系非牛顿流体保护渣进行扫描测定, 具体结果如图 13 所示。

从图 13 中可以看出, 当 SiC 系保护渣中的 SiC 含量从 0 提高到 2.32% 时, 在 600~400  $\text{cm}^{-1}$  内, 硅氧四面体中 Si-O 键的伸缩振动逐渐增强, 这说明 SiC 的引入的一部分 Si 原子会与保护渣中的非桥氧结合, 形成了 Si-O 键, 此时的 O 原子便成了桥氧, 在

表 13 红外谱峰对应的光谱数据

Table 13 Spectral data corresponding to infrared spectral peaks

位移/ $\text{cm}^{-1}$	FTIR 谱峰归属	参考文献
400 ~ 600	硅氧四面体结构中的 Si-O 的伸缩振动	[24-27]
600 ~ 800	硅酸盐结构中 C-O 的伸缩振动	[24-27]
770 ~ 850	$Q^0$ 结构中 Si-O 键的伸缩振动	[24-27]
850 ~ 900	$Q^1$ 结构中 Si-O 键的伸缩振动	[24-27]
950 ~ 1 000	$Q^2$ 结构中 Si-O 键的伸缩振动	[24-27]
1 000 ~ 1 050	$Q^3$ 结构中 Si-O 键的伸缩振动	[24-27]

800~600  $\text{cm}^{-1}$  内, C-O 键的伸缩振动逐渐增强, 这说明 SiC 的加入, 一部分引入的 C 原子与体系中的 O 原子结合, 形成了越来越多的 C-O 键, 在 1 100~750  $\text{cm}^{-1}$  范围内, 随着 SiC 含量的提高, 谱峰信号逐渐增强的同时, 也逐渐向高频区域移动, 这也说明保护渣中简单的  $Q^0$  和  $Q^1$  结构逐渐向更为复杂的  $Q^2$  和  $Q^3$  结构移动, 且  $Q^3$  的增量更高, 分子聚合度逐渐增大, 这与拉曼光谱的分析结果一致。

### 4 结论

(1) 当保护渣中 SiC 含量从 0 上升到 0.98% 时, 剪切变稀率由 0.123% 提高到 0.154%, 当 SiC 由 0.98% 上升到 2.32% 时, 剪切变稀率由 0.154% 减小到 0.139%。因此, 当保护渣中 SiC 含量从 0 上升到 2.32% 时, 保护渣的剪切变稀性质先增强后减弱, 当 SiC 含量为 0.98% 时, 剪切变稀性质最强, 可以有效满足薄板坯结晶器内不同位置对保护渣黏度的要求。

(2) 当保护渣中 SiC 含量从 0 上升到 2.32% 时, 保护渣的接触角、表面张力和界面张力均先增大后减小, 在 SiC 含量为 0.98% 时最大; 且相较于原始保护渣, SiC 系新型非牛顿流体保护渣表面张力显著

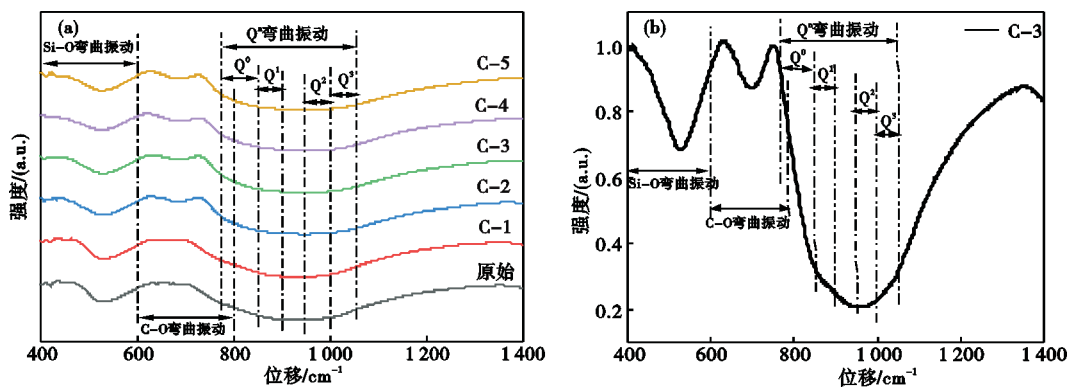


图 13 SiC 系保护渣试样红外光谱及典型的 C-3 保护渣红外光谱检测结果: (a) SiC 系保护渣试样红外光谱检测结果, (b) C-3 试样红外光谱检测结果;

Fig. 13 Infrared spectra of SiC based mold flux samples and typical C-3 mold flux infrared spectrum detection results : (a) Infrared spectrum test results of SiC protective slag sample , (b) infrared spectrum test results of C-3 sample

增大, 润滑性能更强, 有利于抑制卷渣和降低黏结漏钢风险。

(3) SiC 系保护渣的剪切变稀性质主要与 C-Si 键的结合模式有关, 当保护渣体系中一个 C 原子与三个 Si 原子的结合模式占比最大时, 保护渣剪切变稀性质最好, 此时, 保护渣中自由  $O^{2-}$  含量最高, 保护渣的接触角、表面张力和界面张力最大。当 SiC

含量过大, 保护渣中一个 C 原子与四个 Si 原子的结合模式占比开始明显增大, 此时保护渣变得刚性, 硅氧四面体中的氧原子大多转变为桥氧, 熔渣体系变得复杂化, 熔渣中的自由  $O^{2-}$  含量逐渐减小, 剪切变稀性质减弱, 保护渣接触角、表面张力和界面张力减小, 但此时分子聚合度逐渐增大, 宏观表现为黏度增大。

### 参考文献

- [1] 张剑君, 毛新平, 王春峰, 等. 薄板坯连铸连轧炼钢高效生产技术进步与展望[J]. 钢铁, 2019, 54(5): 1-8.
- [2] 朱立光, 袁志鹏, 肖鹏程, 等. 高拉速薄板坯连铸中碳钢保护渣开发与应用[J]. 连铸, 2020, 45(1): 51-55.
- [3] Li L P, Wang X H, Deng X X, et al. Application of high speed continuous casting on low carbon conventional slab in SGJT [J]. Steel Research International, 2014, 85(11): 1490-1500.
- [4] Li L P, Wang X H, Deng X X, et al. Process and quality control during high speed casting of low carbon conventional slab[J]. Journal of Iron and Steel Research International, 2015, 22(1): 1-9.
- [5] Wolf M. Strand Surface Quality and the Peritectic Reaction A Look into the Basic [C]. Steelmaking Conference Proceedings. IS S, Warrendale, PA, 1998:53-62.
- [6] 忽金钊. 保护渣添加剂组成对 M2 高速钢模铸表面质量的影响[J]. 特殊钢, 2023, 44(3): 59-63.
- [7] 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.
- [8] Xu Y, Yuan Z P, Zhu L G, et al. Shear-thinning behavior of the CaO - SiO<sub>2</sub> - CaF<sub>2</sub> - Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> system mold flux and its practical application[J]. International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials, 2017, 24(10): 1096-1103.
- [9] Zhu L G, Yuan Z P, Xu Y, et al. Role of B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on structure and shear-thinning property in CaO - SiO<sub>2</sub> - Na<sub>2</sub>O-based mold fluxes [J]. High Temperature Materials and Processes, 2019, 38(2019): 750-759.
- [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] 朱广宇. 高锰高铝钢保护渣非牛顿流体性质研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2018.
- [12] Yuan Z P, Zhu L G, Xu Y. Effect of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on shear-thinning property of mould flux for high-speed thin slab continuous casting and its study on the mechanism [J]. Ironmaking & Steelmaking, 2022, 49(1): 49-59.
- [13] 赵春宝, 陈永艳, 徐金岩, 等. 利用高黏度保护渣解决低碳钢铸坯表面夹渣缺陷[J]. 宽厚板, 2018, 24(2): 11-14.
- [14] 程红艳, 王 雨, 李丹科, 等. 连铸保护渣组分对熔渣表面张力的影响[J]. 连铸, 2008, 33(4): 42-44.
- [15] 曾建华, 马晓涛, 吴国荣, 等. 低碳铝镇静钢冷轧起皮缺陷成因与保护渣优化[J]. 炼钢, 2017, 33(3): 68-73.
- [16] 袁志鹏. 非牛顿流体连铸结晶器保护渣的研究[D]. 唐山: 华北理工大学, 2017.
- [17] 谈慕华, 黄蕴元. 表面物理化学[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 1985: 98-99.
- [18] Jeong Y C, Shin S H, Baek J Y, et al. Influence of silicon carbide on shear-thinning behavior of CaO-SiO<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub>-based mold fluxes [J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2021, 52(4): 2048-2055.
- [19] Shin S H, Cho J W, Kim S H. Controlling the shear thinning property of calcium silicate melts by addition of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2015, 423-424: 45-49.
- [20] Swenson J, Börjesson L, McGreevy R L, et al. Structure and conductivity of fast ion-conducting borate glasses [J]. Physica B: Condensed Matter, 1997, 234-236: 386-387.
- [21] Sun Y Q, Chen M, Zhao B. Modification of the microstructures of CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO slags using various minor elements [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2019, 515: 50-57.
- [22] Park J H. Effect of silicate structure on thermodynamic properties of calcium silicate melts: Quantitative analysis of Raman spectra [J]. Metals and Materials International, 2013, 19(3): 577-584.
- [23] Gao J X, Wen G H, Huang T, et al. Effects of the composition on the structure and viscosity of the CaO - SiO<sub>2</sub>-based mold flux [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2016, 435: 33-39.
- [24] Zheng K, Zhang Z T, Liu L L, et al. Investigation of the viscosity and structural properties of CaO-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> slags [J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2014, 45(4): 1389-1397.
- [25] Wei P F, Zhou H Q, Zhu H K, et al. Microstructure and microwave dielectric properties of CaO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> glass ceramics with various B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contents [J]. Journal of Central South University, 2011, 18(5): 1359-1364.
- [26] Ardelean I, Cora S, Rusu D. EPR and FT-IR spectroscopic studies of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - CuO glasses [J]. Physica B: Condensed Matter, 2008, 403(19-20): 3682-3685.
- [27] Doweidar H, El-Damrawi G, Abdelghany M. Structure and properties of CaF<sub>2</sub> - B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glasses [J]. Journal of Materials Science, 2012, 47(9): 4028-4035.