

文章编号:1000-582X(2011)1-066-06

## B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 对高铝钢连铸保护渣理化性能的影响

于 雄,文光华,唐 萍,王 欢

(重庆大学 材料科学与工程学院,重庆 400044)

**摘 要:**高铝钢连铸过程中,为了避免或减轻钢液中 Al 与保护渣中 SiO<sub>2</sub> 发生反应,设计了低 SiO<sub>2</sub>、高 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量的高铝钢连铸保护渣,通过添加适量的酸性氧化物 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 协调熔渣酸碱性,利用实验分析了 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量对高铝钢保护渣熔融特性、黏度特性及渣膜传热特性的影响。结果表明, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量在 4%~10% 时,随着 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量增加,保护渣熔化温度、黏度、黏流活化能均降低,渣膜热流密度增加;保护渣的等温转变曲线(TTT 曲线)向孕育时间增加的方向移动,晶体生长速率降低;实验条件下,增加 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量可抑制保护渣中 CaF<sub>2</sub> 的析出。

**关键词:**高铝钢;保护渣;黏度;热流

**中图分类号:**TF 777.1

**文献标志码:**A

## Effect of B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on the physico-chemical properties of mold slag used for high-Al steel

YU Xiong, WEN Guang-hua, TANG Ping, WANG Huan

(College of Materials Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, P. R. China)

**Abstract:** A new mold slag with low content SiO<sub>2</sub> and high content Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is designed in order to avoid or alleviate the reaction between Al and SiO<sub>2</sub> during the continuous casting of high-Al steel, the acidity of this slag is adjusted by adding B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and the effect of B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content on the fusion property, viscosity property and heat transfer characteristics through the mold slag film of the mold slag is analyzed. The results show that the fusion temperature, viscosity, viscous flow activation energy decrease and heat flux through the slag film increases with the increase of B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content in the range of 4% ~ 10%; temperature time transformation (TTT) diagrams move to longer incubation time with the increase of B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, while the crystallization speed of mold fluxes decreases; under this experiment condition, the precipitation of CaF<sub>2</sub> crystals can be restrained by the increase of B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content in the mold slag.

**Key words:** high-Al steel; mold slag; viscosity; heat flux

为了满足汽车、电气工业等生产需求,将 Al 等作为合金元素加入钢中,通过连铸、轧制工艺等形成性能优良的高铝含量钢种( $w(\text{Al}) > 0.5\%$ ),实现钢种的不同用途<sup>[1-3]</sup>。连铸保护渣的性能对高铝钢的连铸工艺顺行及铸坯质量改善密切相关。Jeffrey

等人<sup>[4-5]</sup>研究表明高铝含量的钢液与常规保护渣接触时,[Al]容易与保护渣中(SiO<sub>2</sub>)发生反应,导致熔渣中  $w(\text{Al}_2\text{O}_3)/w(\text{SiO}_2)$  增加,熔渣不能均匀流入铸坯与结晶器之间,引起铸坯与结晶器之间的黏结;Wang<sup>[6]</sup>指出高铝钢浇铸过程中,保护渣固渣膜辐射传热特性发生显著变化;Zhang<sup>[7]</sup>模拟高铝钢浇铸过

收稿日期:2010-07-25

基金项目:国家自然科学基金资助项目(50874125);重庆市自然科学基金资助项目(CSTC,2008BB4036)

作者简介:于雄(1979-),男,重庆大学博士研究生,主要从事钢铁连铸研究。

文光华(联系人),男,重庆大学教授,博士生导师,(Tel)023-65105202;(E-mail)wengh@cqu.edu.cn。

程中熔渣组成的变化趋势, 研究结果认为熔渣黏度随  $w(Al_2O_3)/w(SiO_2)$  增加而急剧上升。由此可知, 常规的高  $SiO_2$  含量保护渣在浇注高铝钢过程中不利于稳定发挥保护渣的冶金特性, 影响连铸工艺顺利进行, 从而恶化铸坯表面质量。

笔者设计低  $SiO_2$ 、高  $Al_2O_3$  含量保护渣, 试图通过降低熔渣中  $SiO_2$  活度, 同时提高  $Al_2O_3$  活度, 避免  $[Al]$  与  $(SiO_2)$  的反应, 但  $SiO_2$  是保护渣中最主要的酸性物质, 其对保护渣的理化性质有重要的影响, 尤其是熔融特性、黏度特性、传热特性等, 由于该渣系中  $SiO_2$  含量较低, 为了满足连铸工艺要求, 故特添加酸性氧化物  $B_2O_3$  以协调熔渣酸碱性。在实际连铸过程中,  $B_2O_3$  广泛地应用于含活泼金属元素(如 Al、Ti、稀土等)钢种连铸保护渣中, 迟景灏<sup>[8]</sup> 设计了  $B_2O_3$  含量 12% 的高铝 E2 钢保护渣; Li<sup>[9]</sup> 采用  $B_2O_3$  含量在 2%~8% 的保护渣连铸稀土钢, 显著提高保护渣综合性能; 刘著<sup>[10]</sup> 研究了  $B_2O_3$  含量在 0~7% 的稀土钢保护渣; 文献<sup>[11]</sup> 提出了  $B_2O_3$  含量在 5%~15% 之间的含钛不锈钢保护渣, 在保护渣中添加适量的  $B_2O_3$  有利于改善含活泼金属元素钢种连铸保护渣的性能; 而对于低  $SiO_2$  含量的  $CaO-Al_2O_3$  渣系,  $B_2O_3$  对其理化性能的影响还少有报道。

因此, 笔者采用  $CaO-Al_2O_3-SiO_2-MgO-Na_2O-Li_2O$  渣系, 并配入不同含量的  $B_2O_3$ , 制成高铝钢连铸保护渣, 研究不同  $B_2O_3$  含量对高铝钢保护渣理化性能的影响规律, 为高铝钢保护渣的设计奠定理论基础。

## 1 实验方案

高铝钢保护渣组成是在  $CaO-Al_2O_3-SiO_2$  三元渣系中高  $CaO$ 、高  $Al_2O_3$ 、低  $SiO_2$  含量所形成的低熔点区域基础上(如图 1 所示), 通过添加的  $Na_2O$ 、 $MgO$ 、 $Li_2O$ 、 $CaF_2$ 、 $B_2O_3$  等助熔剂配制而成, 设计保护渣化学成分见表 1。根据专利<sup>[12]</sup>,  $SiO_2$  含量低于 7% 时, 熔渣中  $SiO_2$  与钢液中 Al 不反应或反应轻微, 故本渣系设计  $SiO_2$  含量为 6%。

表 1 实验用高铝钢保护渣的主要化学成分

| 成分     | CaO | $Al_2O_3$ | $SiO_2$ | F           |
|--------|-----|-----------|---------|-------------|
| 质量分数/% | 29  | 30        | 6       | 6.8         |
| 成分     | MgO | $Na_2O$   | $Li_2O$ | $B_2O_3$    |
| 质量分数/% | 6   | 10        | 4       | 4, 6, 8, 10 |

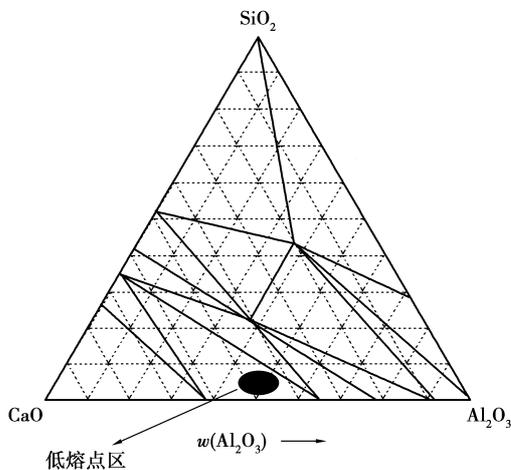


图 1  $CaO-SiO_2-Al_2O_3$  相图

护渣软化温度、半球点温度及流动温度等; 利用高温黏度计分析保护渣黏度特性, 包括保护渣黏度及黏流活化能等; 利用渣膜热流模拟仪分析保护渣渣膜传热特性, 包括保护渣渣膜厚度、特征时间、渣膜热流以及渣膜结晶特性等, 该实验原理见文献<sup>[13]</sup>; 利用 SEM 分析渣膜结构; 利用 X 衍射分析渣膜结晶相; 利用热丝法构建该渣系 TTT 曲线。

## 2 结果与讨论

### 2.1 $B_2O_3$ 含量对保护渣熔融特性的影响

结晶器保护渣的熔点应低于坯壳表面温度, 结晶器出口处铸坯表面温度一般大于  $1200\text{ }^\circ\text{C}$ , 因此, 保护渣半球点温度通常为  $1000\sim 1200\text{ }^\circ\text{C}$ 。 $B_2O_3$  含量对高铝钢连铸保护渣熔融特性的影响如图 2 所示。

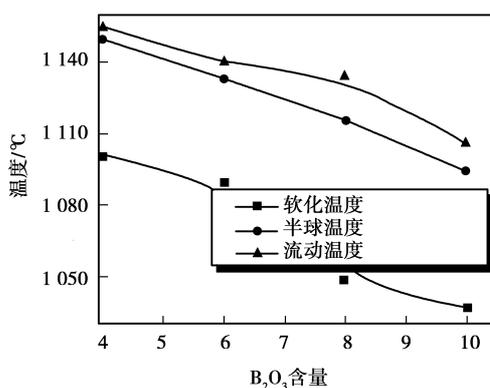


图 2  $B_2O_3$  含量对高铝钢保护渣熔融特性的影响

如图 2 所示, 高铝钢连铸保护渣渣系半球点温度低于  $1160\text{ }^\circ\text{C}$ , 符合连铸保护渣要求的熔点控制

利用渣柱变形法分析保护渣熔融特性, 包括保

范围。由于  $B_2O_3$  熔点低 ( $450\text{ }^\circ\text{C}$ ), 在保护渣中易形成低熔点的物质, 降低保护渣熔化温度的效果显著<sup>[14]</sup>, 随着  $B_2O_3$  含量的增加, 保护渣熔点逐渐降低,  $B_2O_3$  含量在  $4\% \sim 10\%$  时, 平均每增加  $1\%$  的  $B_2O_3$ , 保护渣半球点温度降低约  $8\text{ }^\circ\text{C}$ 。

## 2.2 $B_2O_3$ 含量对保护渣黏度特性的影响

保护渣液渣黏度过大或过小都会造成结晶器内渣膜的厚薄不均匀, 导致润滑传热不良, 并由此导致铸坯产生裂纹。 $B_2O_3$  属于网络形成体, 可增加黏度; 同时,  $B_2O_3$  能显著降低保护渣熔化温度而提高熔渣过热度, 从而降低黏度, 因此,  $B_2O_3$  对保护渣黏度的影响较复杂<sup>[15]</sup>。 $B_2O_3$  含量对高 Al 钢保护渣黏度特性的影响如表 2 所示, 常用保护渣黏温曲线中转折点温度  $T_{br}$  表征保护渣凝固温度, 其黏温曲线如图 3 所示。

表 2  $B_2O_3$  含量对高铝钢保护渣黏度特性的影响

| $w(B_2O_3)$ | 黏度 ( $1\text{ }300\text{ }^\circ\text{C}$ )<br>/Pas | 转折点<br>温度/ $^\circ\text{C}$ | 活化能<br>/( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) |
|-------------|---|-----------------------------|---|
| 4           | 0.172   | 1 220                       | 418   |
| 6           | 0.147   | 1 210                       | 369   |
| 8           | 0.139   | 1 200                       | 299   |
| 10          | 0.132   | 1 170                       | 279   |

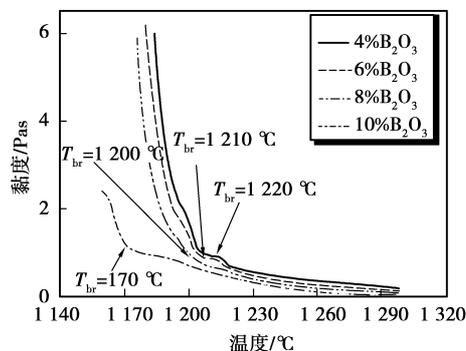


图 3  $B_2O_3$  含量对高铝钢保护渣黏温曲线的影响

从表 2 可以看出,  $B_2O_3$  含量在  $4\% \sim 10\%$  时, 随着渣中  $B_2O_3$  含量的增加, 保护渣黏度、转折点温度、黏流活化能有下降趋势, 但当  $B_2O_3$  含量超过  $8\%$  后, 这种变化过程趋缓。

由保护渣熔点及黏度实验结果可知, 对于该渣系而言,  $B_2O_3$  主要是降低了保护渣熔化温度, 使熔体有较高的过热度, 进而降低了熔渣黏度。熔体在

较高的过热度下, 分子活动加剧, 给出了较多的可供原子或分子利用的空穴, 使之结构松散, 且流动性增强, 从而使保护渣黏度降低<sup>[16]</sup>。保护渣黏流活化能的大小反映温度变化过程中熔渣 Si-O(Al-O) 复杂离子团的流动性, 而流动性和离子团的温度敏感性密切相关, 随着  $B_2O_3$  含量增加, 保护渣黏流活化能降低, 说明其中复杂离子团的热稳定性有增加的趋势。

## 2.3 $B_2O_3$ 对保护渣传热性能的影响

利用渣膜热流模拟仪研究  $B_2O_3$  对高铝钢连铸保护渣渣膜热流的影响, 其渣膜热流特征时间与渣膜热流密度 ( $q$ ) 如图 4 所示。渣膜热流特征时间是指铜结晶器从浸入渣中到形成稳定气隙所需要的时间; 最大渣膜热流密度是指铜结晶器浸入液渣后热流密度达到的最大值, 主要反映液渣传热能力; 平均热流密度是最大热流密度到特征时间段热流的平均值, 主要反映固态渣膜的控制传热能力。

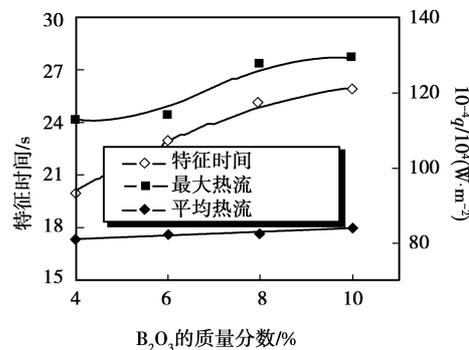


图 4  $B_2O_3$  含量对渣膜特征时间、渣膜热流的影响

从图 4 可以看出, 随着  $B_2O_3$  含量增加, 特征时间增加, 最大热流密度与平均热流密度均呈增加趋势。渣膜与结晶器之间界面气隙的形成与保护渣的结晶性能相关<sup>[17]</sup>, 保护渣结晶倾向越弱, 故渣膜与结晶器之间形成稳定气隙需要的时间越长, 渣膜热流特征时间越长; 对于熔渣, 液渣导热能力与熔渣中 NBO/T 相关, NBO/T 越小, 其导热能力越弱<sup>[18]</sup>; 固态渣膜平均热流密度与保护渣渣膜结晶率和厚度密切相关<sup>[19]</sup>, 平均热流密度随渣膜厚度、结晶率增加而减小。以上分析表明, 保护渣的传热特性与保护渣渣膜结晶率及渣膜厚度密切相关。

$B_2O_3$  含量对高铝钢连铸保护渣渣膜厚度与结晶率的影响如图 5 所示; 保护渣渣膜结构影响如图 6 所示, 图 6 中所示渣膜左侧为靠近结晶器侧, 右侧为靠近液渣侧。利用 X 衍射分析  $4\% B_2O_3$  与  $10\% B_2O_3$  含量的渣膜结晶相组成, 如图 7 所示。

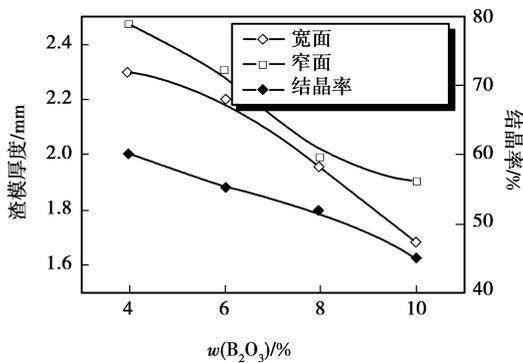
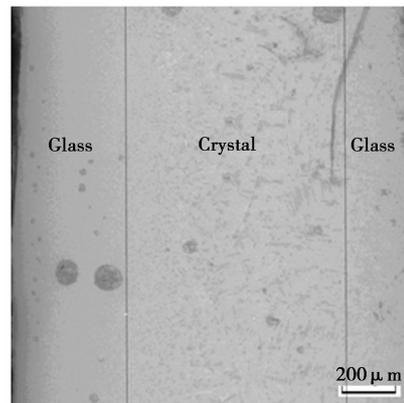
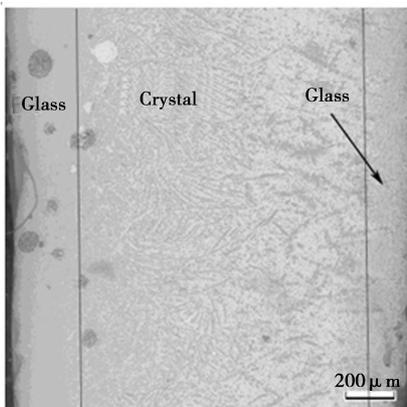


图 5  $B_2O_3$  含量对渣膜厚度、结晶率的影响

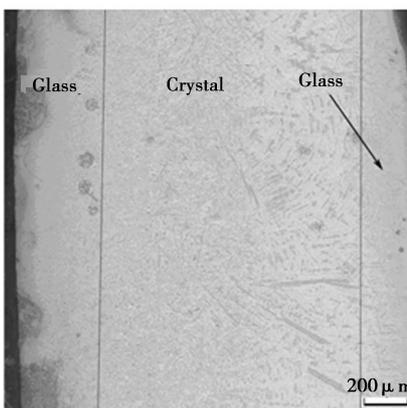


(d) 10% $B_2O_3$

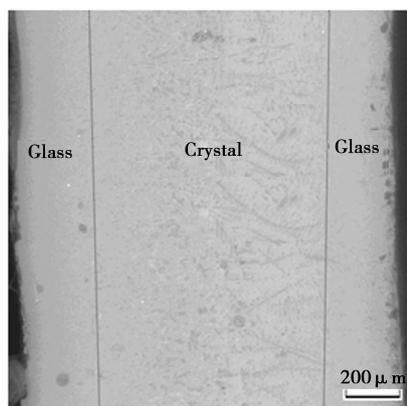
图 6  $B_2O_3$  系列高铝钢保护渣渣膜断面结构



(a) 4% $B_2O_3$



(b) 6% $B_2O_3$



(c) 8% $B_2O_3$

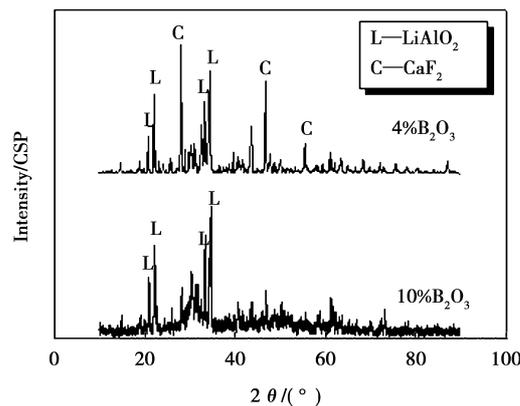


图 7 含 4% 及 10%  $B_2O_3$  高铝钢保护渣 X 衍射图

从图 5 可以看出,通过渣膜热流模拟仪得到的高铝钢保护渣渣膜厚度在 1.6~2.5 mm 之间,与实际常规保护渣渣膜厚度较吻合<sup>[20]</sup>。随着  $B_2O_3$  含量增加,结晶器宽面与窄面保护渣渣膜厚度均呈降低趋势,渣膜结晶率也呈降低趋势。渣膜厚度与其凝固温度相关,凝固温度越低,其渣膜厚度越薄。渣膜结晶率与熔渣组成密切相关,由于  $B_2O_3$  能够大幅度降低保护渣的熔点,相当于在同样的浇铸温度下保护渣的过热度提高,熔渣内离子的能量提高,晶格的重组困难,从而使得结晶相的析出受到抑制,宏观上表现为保护渣的结晶率降低。

从图 6 可以看出,不同  $B_2O_3$  含量保护渣渣膜结构相似,渣膜分 3 层结构,靠近结晶器侧为玻璃层,主要是因为液渣与结晶器直接接触后,液渣急剧冷却凝固而形成玻璃体;中间为晶体,因为渣膜凝固前沿冷却速率降低,有利于晶体的析出、长大,但随着  $B_2O_3$  含量增加,渣膜中结晶层厚度有降低的趋势;最外层的玻璃层可能是取渣膜过程中,附着在固

渣膜上的液渣膜在空气中急剧冷却所形成。

X 衍射结果表明,低  $B_2O_3$  含量保护渣主要析出晶体为  $CaF_2$  晶体和  $LiAlO_2$  晶体,高  $B_2O_3$  含量保护渣主要析出  $LiAlO_2$  晶体,说明  $B_2O_3$  含量增加有利于抑制  $CaF_2$  晶体的析出行为。 $CaF_2$  晶体与  $LiAlO_2$  晶体的熔点分别为  $1414\text{ }^\circ\text{C}$  和  $1700\text{ }^\circ\text{C}$ ;而常规保护渣主要析出物为枪晶石<sup>[21]</sup>,其熔点为  $1400\text{ }^\circ\text{C}$ 。高熔点晶体如果在弯月面处大量析出,且熔渣对这种晶体熔解能力不够,将导致渣圈发达且难以清除,影响液渣的正常流入结晶器与铸坯之间<sup>[22-23]</sup>,降低了保护渣的消耗量,从而影响连铸工艺顺利进行,如何抑制高熔点的  $LiAlO_2$  晶体析出,保护渣中  $Li_2O$  的合理加入量还有待进一步研究。

#### 2.4 含 $B_2O_3$ 非反应性保护渣 TTT 曲线

渣圈中高熔点晶体的析出需要一个过程,采用热丝法构建保护渣的等温转变 TTT 曲线,研究不同  $B_2O_3$  含量保护渣晶体形成及长大的过程。4% 与 10% 含量  $B_2O_3$  保护渣的 TTT 曲线如图 8-9 所示。

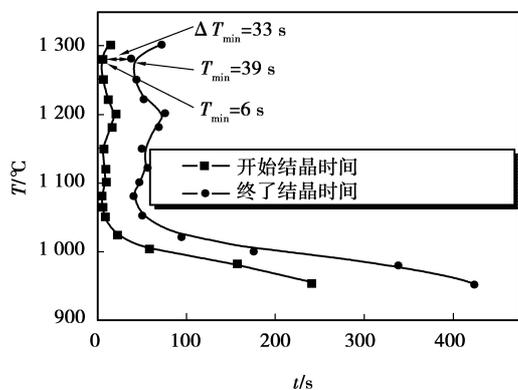


图 8 4% $B_2O_3$  非反应性保护渣 TTT 曲线

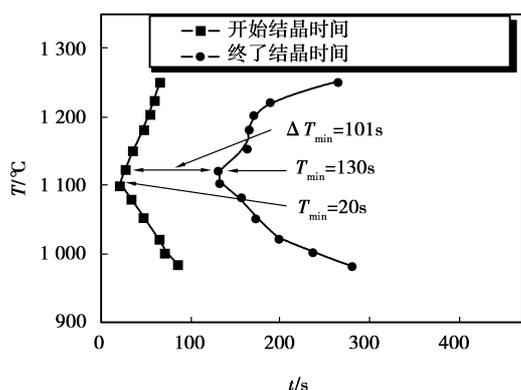


图 9 10% $B_2O_3$  非反应性保护渣 TTT 曲线

比较图 8 与图 9,  $B_2O_3$  含量增加,保护渣结晶孕育与完全结晶所需要的时间明显增加,且完成整个

结晶过程所需要的时间从 33 s 增加到 101 s,晶体生长速率降低。由于浇铸过程中保护渣液渣处于流动状态,随着孕育时间与完全结晶所需要时间的延长,保护渣吸附在结晶器壁上不易析晶或析晶能力减弱,即增加熔渣中  $B_2O_3$  含量有利于减弱渣圈的形成,稳定保护渣熔渣消耗量,保障连铸工艺顺利进行。

### 3 结 论

对于高铝钢连铸保护渣而言,为了避免钢渣界面反应,设计了低  $SiO_2$ 、高  $Al_2O_3$  保护渣,分析了  $B_2O_3$  含量对该保护渣渣系理化性能的影响,主要结论如下:

1) 所研究的渣系半球点温度  $1100\sim 1160\text{ }^\circ\text{C}$  之间,  $B_2O_3$  含量在 4%~10% 时,平均每增加 1% 的  $B_2O_3$ ,保护渣半球点温度降低  $8\text{ }^\circ\text{C}$ 。

2)  $B_2O_3$  对高铝钢黏度有重要的影响,随着  $B_2O_3$  含量的增加,高铝钢保护渣黏度,转折点温度、黏流活化能均降低。

3) 随着  $B_2O_3$  含量的增加,高铝钢保护渣渣膜传热特征时间增加,渣膜热流密度增加,渣膜厚度、结晶率均降低;高铝钢保护渣结晶孕育与完全结晶所需要的时间明显增加,且完成整个结晶过程所需要的时间明显延长。

4) 在实验条件下,  $B_2O_3$  含量增加有利于抑制  $CaF_2$  晶体的析出行为。

5) 增加  $B_2O_3$  含量,晶体孕育时间延长,晶体生长速率减慢,有利于减弱渣圈的形成。

#### 参考文献:

- [1] XU Y, YU Z, LIN Q. Use of high strength steel sheet for lightweight and crashworthy car body[J]. Materials and Design, 2003, 24(3): 177-182.
- [2] JACQUES P J, GIRAULT E, MERTENS A. The developments of cold-rolled TRIP-assisted multiphase steels. Al-alloyed TRIP-assisted multiphase steels[J]. ISIJ International, 2001, 41(9): 1068-1074.
- [3] SUH D, PARK S, OH C. Influence of partial replacement of Si by Al on the change of phase fraction during heat treatment of TRIP steels [J]. Scripta Materialia, 2007, 57(12): 1097-1100.
- [4] JEFFREY J B, MAUREEN A M, THINIUM T N. Natarajan liquid/solid interactions during continuous casting of high-Al high-strength steels [J]. Aistech, 2005 (11): 99-106.
- [5] STUART S, KEEGAN J, NICOLE M. Production of high-aluminum steel slabs [J]. Iron & Steel technology, 2008, 5(7): 38-49.

- [6] WANG W, KENNETH B, ALAN C. A Study of the crystallization behavior of a new mold flux used in the casting of transformation-induced-plasticity steels[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2008, 39(2): 66-74.
- [7] ZHANG Z, WEN G, TANG P. The influence of  $Al_2O_3/SiO_2$  ratio on the viscosity of mold fluxes[J]. ISIJ International, 2008, 48(6): 739-746.
- [8] 王谦,迟景灏,姚铭杰. E2 钢连铸结晶器保护渣理化性能的研究[J]. 四川冶金, 1991(3): 40-46.  
WANG QIAN, CHI JING-HAO, YAO MING-JIE. Property of mold slag used for E2 steel[J]. Sichuan Metallurgy, 1991(3): 40-46.
- [9] LI G, WANG H, DAI Q. Physical properties and regulating mechanism of fluoride-free and harmless  $B_2O_3$ -containing mould flux[J]. Journal of Iron and Steel Research, International, 2007, 14(1): 25-28.
- [10] 刘著,唐萍,文光华.  $B_2O_3$  在稀土钢连铸保护渣中作用机制的研究[J]. 稀有金属, 2006, 30(4): 457-461.  
LIU ZHU, TANG PING, WEN GUANG-HUA. Research on mechanism of  $B_2O_3$  in mold powder during continuous casting of rare earth steel [J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2006, 30(4): 457-461.
- [11] 西峡龙成冶金材料有限公司. 含钛板坯不锈钢专用连铸结晶器保护渣及其生产工艺: 中国, 200710193114 [P]. 2008-07-16.
- [12] 川崎製鉄株式会社. 連続鑄造における湯面被覆用パウダ: 日本, 57-184563 [P]. 1982-11-13.
- [13] QI X, WEN G, 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.
- [14] CHOI S, LEE D, SHIN D. 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: 157-160.
- [15] FOX A B, MILLS K C, LEVER D. Development of fluoride-free fluxes for billet casting [J]. ISIJ International, 2005, 45(7): 1051-1058.
- [16] 李殿明,邵明天,杨宪礼. 连铸结晶器保护渣应用技术 [M]. 北京:冶金工业出版社, 2008.
- [17] JUNG W C, TOSHIHIKO E, HIROYUKI S. Heat transfer across mold flux film in mold during initial solidification in continuous casting of steel [J]. ISIJ International, 1998, 38(8): 834-842.
- [18] YAMAUCHI A. Heat transfer between mold and strand through mold flux film in continuous casting [J]. ISIJ International, 1993, 33(1): 140-147.
- [19] TANG P, XU C, WEN G. Heat flux through slag film and its crystallization behavior [J]. Journal of iron and steel research, International, 2008, 15(4): 7-11, 20.
- [20] MILLS K C, FOX A B. The Role of mould fluxes in continuous casting-so simple yet so complex [J]. ISIJ International, 2003, 43(10): 1479-1486.
- [21] 舒俊,金山同,张丽. 连铸保护渣结晶矿相的研究[J]. 钢铁, 2001, 36(9): 21-24.  
SHU JUN, JIN SHAN-TONG, ZHANG LI. Discussion on mineralogical phase of mold fluxes for continuous casting [J]. Iron and Steel, 2001, 36(9): 21-24.
- [22] 李仙华,李春龙,王云盛. 稀土对方坯连铸保护渣理化性能影响的研究[J]. 炼钢, 2003, 19(4): 38-44.  
LI XIAN-HUA, LI CHUN-LONG, WANG YUN-SHENG. Study of effect of rare earth on chemical and physical properties of continuous casting mould flux [J]. Steel Making, 2003, 19(4): 38-44.
- [23] OMOTO T, SUZUKI T, OGATA H. Development of "SIPS series" mold powder for high Al electromagnetic steel [J]. Shinagawa Technology Report, 2007 (50): 57-62.

(编辑 王维朗)