

DOI: 10.13228/j.boyuan.issn0449-749x.20180122

连铸保护渣中氟化物作用及影响分析

赵俊学, 赵忠宇, 尚南, 卢亮, 王泽, 李小明

(西安建筑科技大学冶金工程学院, 陕西 西安 710055)

摘 要: 为了探究氟化物的挥发机理以及对保护渣性能的影响,总结了国内外保护渣组成及性能测定、保护渣的应用、保护渣中氟化物作用、氟化物对炉渣性能的影响机制、氟化物挥发引起的环保问题等方面的相关研究结果,分析了存在的问题及下一步研究的方向。基于对保护渣中氟化物的作用及其高温挥发特性的认识,指出了氟化物挥发对炉渣性能测定影响的重要性及现行炉渣性能检测存在的问题,提出了改进测定方法,进而获得更好的保护渣性能参数的需求及设想,指出了搞清氟化物的挥发机理及规律对炉渣性能测定与控制及对冶金环保具有支撑作用。

关键词: 连铸保护渣; 氟化物; 冶金性能; 挥发

文献标志码: A **文章编号:** 0449-749X(2018)10-0008-08

Analysis on influence of fluoride in mold powder of continuous casting

ZHAO Jun-xue, ZHAO Zhong-yu, SHANG Nan, LU Liang, WANG Ze, LI Xiao-ming

(School of Metallurgical Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, Shaanxi, China)

Abstract: In order to explore the volatilization mechanism of fluoride and its influence on the performance of protective slag, the related research results of various aspects at home and abroad including the composition and properties of the mold powder, the application of the mold powder, the mechanism of the effect of fluoride on the mold powder and environmental problems caused by fluoride volatilization were summarized. Further, the current problems and the direction of the next research were analyzed in the current paper. Based on the understanding of the effect of fluoride in mold powder and its high-temperature volatilization characteristics, the importance of fluoride volatilization on the determination of slag properties and problems in the current slag performance testing were pointed, and improved measurement methods were proposed to obtain better mold powder performance parameters. It was pointed out that the mechanism and regulation of the volatilization of fluoride can be used to determine and control the slag performance and play a role of supporting the metallurgical environment.

Key words: mold powder; fluoride; metallurgical character; volatilization

连铸保护渣是现代连铸技术的重要组成部分^[1-3]。为获得满足冶金工艺要求的钢种,经常要改变保护渣的成分配比及物相。通常要在保护渣中加入一定量的氟化物,以调节保护渣的高温物化性能。按照不同钢厂的生产指标以及对不同钢种的性能要求,保护渣的成分及生产工艺也有所差异,氟化物的形态和加入量也有所不同。国内外学者已经对保护渣中的氟化物的作用机理及其影响做了大量工作,但由于炉渣本身的复杂性及氟化物的挥发特性,导致部分不可控制的因素存在,会影响到炉渣

性能及其功能的发挥。

本文对国内外保护渣中氟化物的影响及其作用机制的相关研究进行了总结和分析,以期系统性地研究氟化物的作用机理以及控制保护渣的冶金性能具有理论和应用价值。同时,对搞清氟化物的挥发机理以及冶金企业的环保具有参考价值。

1 连铸保护渣功能及基本组成

保护渣对连铸工艺及铸坯质量具有重要的影

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51674185, 51574189, 51674186)

作者简介: 赵俊学(1962—),男,博士,教授; **E-mail:** Zhaojunxue1962@126.com; **收稿日期:** 2018-03-26

响^[4-6]。在钢水高温作用下,加入结晶器的保护渣逐渐升温并发生多种结构及状态转变,如图 1 所示。

保护渣从加入结晶器液面到离开结晶器这一过程中所发挥的作用可归结为:绝热保温、防止钢水二次氧化、吸收夹杂、润滑铸坯并调节铸坯向结晶器传热等 5 大功能。为调节保护渣高温物化性能(熔点、黏度),促进渣膜中各矿相的析出,渣中通常都加入一定量的氟化物^[7]。

随着钢产量的提高,保护渣的用量也不断增加,其基本化学组成如图 2 中圆圈所示。

根据不同钢种的生产要求,炉渣碱度控制为 0.8~1.3,其中,氟原料一般选用萤石、氟化钠或冰晶石。

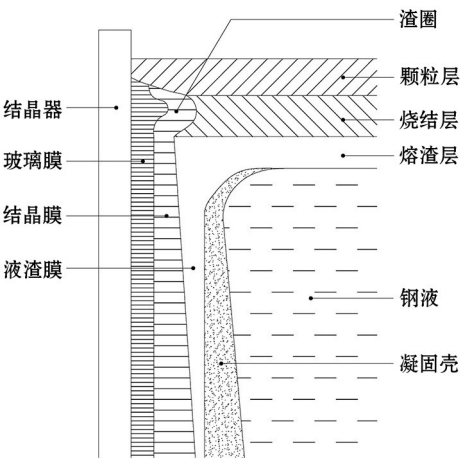


图 1 连铸结晶器内保护渣分布
Fig. 1 Distributings of fluxes in mold

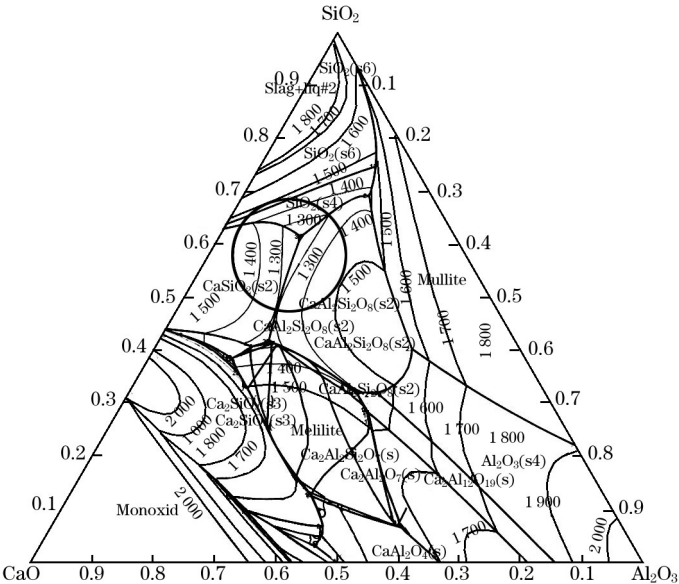


图 2 SiO₂-Al₂O₃-CaO 系相图
Fig. 2 SiO₂-Al₂O₃-CaO ternary phase diagram

2 氟化物对保护渣性能影响

等,常用测定方法见表 1^[1]。

为了满足冶炼的特殊要求,氟化物作为常用添

保护渣高温性能包括熔点、黏度、导热、结晶

添加剂在保护渣中广泛应用^[1]。

表 1 冶金炉渣性能的主要测定方法

Table 1 Main methods of metallurgical slag performance determination

物理量	定义说明	物理意义	测定方法
熔点 $t/^\circ\text{C}$	固体完全转化为液体的温度	熔体熔化温度	半球点测定法
黏度 $\eta/(\text{Pa}\cdot\text{s})$	使流体产生单位速度梯度所需要的内摩擦力	熔体的流动性	旋转柱体法
电导率 $G/(\text{S}\cdot\text{m}^{-1})$	电流与电压之比	导电能力	电桥法

2.1 氟化物对保护渣结构的影响

保护渣熔体为硅酸盐结构,一旦 Si—O 四面体

网络结构会受到破坏形成 Si—F 键,保护渣结构就会改变^[8]。同时,从化学键的角度,向保护渣中引入

F^- , 由于其静电势 ($z/r=0.74$) 远低于 O^{2-} 的静电势 ($z/r=1.52$), 导致离子间作用力减弱, 同时, F^- 的半径远小于 O^{2-} , 间距被缩小, 离子键向共价键转移的数量增大。由此可知, 氟的引入会改变保护渣熔体结构^[9]。

2.2 氟化物对保护渣黏度的影响

Sakamaki T 指出, 在 Na_2O - NaF - SiO_2 渣系中, 氟可以取代熔渣 $Si-O$ 键中的氧, 形成 $Si-F$ 键, 由此使复杂硅氧阴离子团解体而降低熔渣黏度。但

Yasushi Sasaki 采用拉曼光谱和分子动力学模拟得出相反结果^[8]。Watanabe T 和 Kanehashi K^[9] 利用核磁共振谱原理, 分别研究了 CaO - CaF_2 - SiO_2 - Al_2O_3 和 CaO - SiO_2 - CaF_2 的结构, 前者认为氟会优先与钙成键, 而后者认为 $Si-F$ 与 $Al-F$ 形成的可能性比 $Ca-F$ 大得多。

保护渣组分与黏度的常见回归关系式见表 2^[10]。从表 2 中各回归关系式系数 B 的表达式中也可以看出, 增加 CaF_2 可大幅度降低保护渣黏度。

表 2 预测保护渣黏度的经验关系式
Table 2 Empirical formula to calculate viscosity of fluxes

模型来源	关系式	系数 A	系数 B
IRSID	$\eta = AT \exp(B/T)$	$A = \exp(-18.81 + 1.73x(CaO) + 5.82x(CaF_2) + 7.02x(Na_2O) - 35.75x(Al_2O_3))$	$B = 31\,140 - 23\,896x(CaO) - 46\,356x(CaF_2) - 39\,159x(Na_2O) + 68\,833x(Al_2O_3)$
Nippon Steel	$\ln \eta = \ln A + B/T$	$\ln A = -0.242x(Al_2O_3) - 0.061x(CaO) - 0.021x(MgO) + 0.063x(CaF_2) - 0.19x(Na_2O) - 4.816$	$B = -92.54x(SiO_2) + 283.186x(Al_2O_3) - 165.635x(CaO) - 413.646x(CaF_2) - 455.103x(Li_2O) + 29\,012.564$
RIST	$\ln \eta = \ln A + B/T$	$\lg A = -2.307 - 0.046x(SiO_2) - 0.07x(CaO) - 0.041x(MgO) - 0.185x(Al_2O_3) + 0.035x(CaF_2) - 0.095x(B_2O_3)$	$B = 6\,807.2 + 70.68x(SiO_2) + 32.58x(CaO) + 312.65x(Al_2O_3) - 176.1x(CaF_2) - 34.77x(Na_2O) - 167.4x(Li_2O) + 59.7x(B_2O_3)$

注: η 为黏度, $Pa \cdot s$; T 为温度, K ; $x(i)$ 为摩尔分数。

可以看出, 不同研究者对氟化物在炉渣中的作用机理看法不同, 得出的经验公式不同, 通过不同关系式得到的相关黏度也会有较大差异。

2.3 氟化物对保护渣熔化温度的影响

保护渣的熔化温度与基本原料的配料组成、助熔剂种类、用量以及粉末原料的分散度有关, 常用助熔剂对熔化温度降低能力的次序为: $NaF > Na_3AlF_4 > Na_2CO_3 > NaCl > CaF_2$ 。可见氟化物对保护渣熔化温度具有重要影响^[1]。

熔剂矿物萤石和纯碱质量分数对保护渣熔点的影响如图 3 所示^[11]。随着萤石 (CaF_2)、纯碱 (Na_2CO_3) 质量分数的增加, 保护渣熔点均表现出下降的趋势, 再次验证化学键理论。另一方面, 由于萤石和纯碱能与高熔点氧化物 CaO 、 MgO 、 Al_2O_3 形成低熔点共晶体, 从而也能降低保护渣的熔点。

由于保护渣熔点受到组成、物相、黏度、升温速率以及检测方法等诸多因素的影响, 因此, 对保护渣熔点影响机理的研究仍集中于定性分析以及熔融温度关于氟质量分数的函数图, 为进一步确定保护渣熔点这一重要性能参数, 还需投入大量研究工作。

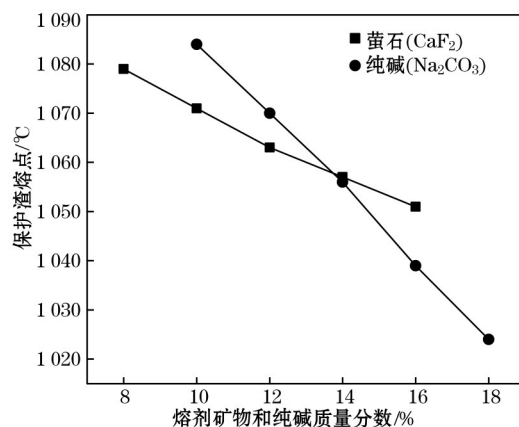


图 3 熔剂矿物萤石和纯碱质量分数对保护渣熔点的影响
Fig. 3 Effect of mass percent of flux mineral materials fluorite and soda-ash on melting point of mold powder

2.4 氟化物对保护渣结晶性能的影响

保护渣的结晶性能是改善铸坯质量的重要因素, 探究不同氟原料对保护渣结晶性能的影响, 测得 TTT 曲线如图 4 所示^[12]。

可以看出, 在晶体析出温度范围 ($900 \sim 1\,350\,^{\circ}C$) 内, 当碱度相同时, CaF_2 组渣系较 NaF 组渣系的孕育时间少, 这是因为 CaF_2 组渣系的黏度较低, 改变了保护渣的结晶动力学条件, 使得晶体较 NaF 组渣更易析出。刘承军等^[13]在探究 Na_2O 、 CaF_2 的质量

分数对保护渣结晶温度影响的过程中得出相同结论,其中, $w(\text{F}^-)$ 在 4.0%~12.0% 的范围内增加可提高保护渣结晶温度。

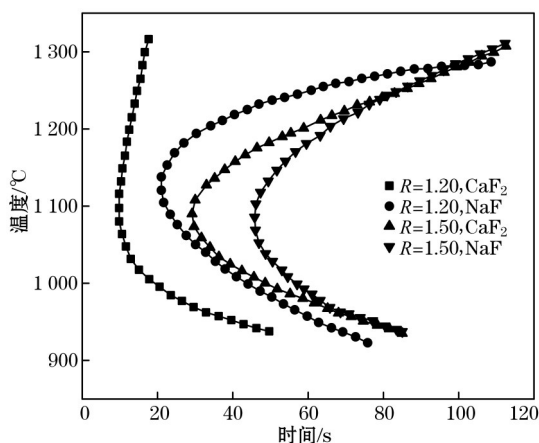


图 4 氟原料类型对保护渣孕育时间的影响

Fig. 4 Effect of fluorine material kinds on incubation time of mold fluxes

同时,熔渣在冷却过程中析出晶体更倾向于另外两个因素,即碱度和黏度。碱度越高或黏度越

低,则析出晶体的倾向就越大。相关研究表明,保护渣在凝固过程中确有晶体析出,主要有氟化钙(CaF_2)、枪晶石($\text{Ca}_4\text{F}_2\text{SiO}_7$)、氟化钠(NaF)、硬硅钙石 $[\text{Ca}_6\text{Si}_6\text{O}_{17}(\text{OH})]$ 和霞石($\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$)等^[14]。

影响保护渣结晶性能的因素有很多,目前尤其需要结合保护渣在结晶器内的冷却条件,模拟其凝固结晶过程。

2.5 氟化物对保护渣传热性能的影响

保护渣的润滑和控制传热功能需要依靠结晶器壁与坯壳之间的渣膜性能得以实现。随 $w(\text{F}^-)$ 增大,热流密度和传热系数下降幅度很大,界面热阻和渣膜热阻也都显著增大,从而使总热阻增大,见表 3 和图 5、图 6^[9]。

进一步对比在不同碱度下 NaF 和 CaF_2 对传热性能的影响,结果表明,渣膜厚度随碱度的增加均逐渐降低,在低碱度下,两者对保护渣渣膜厚度的影响程度相当,在碱度大于 0.9 的中高碱度下, NaF 可以更好地降低渣膜厚度,而 CaF_2 可以更好地降低热流密度^[9,14]。

表 3 改变渣中 $w(\text{F}^-)$ 时测得的试验结果

Table 3 Experimental results for different $w(\text{F}^-)$ values in slag

$w(\text{F}^-)/\%$	$t_A/^\circ\text{C}$	$t_B/^\circ\text{C}$	$t_C/^\circ\text{C}$	$t_D/^\circ\text{C}$	热流密度/ ($\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$)	$t_M/^\circ\text{C}$	$t_N/^\circ\text{C}$	导热系数/ ($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	界面热阻/ ($\text{m}^2\cdot\text{K}\cdot\text{W}^{-1}$)	渣膜热阻/ ($\text{m}^2\cdot\text{K}\cdot\text{W}^{-1}$)
6	67.2	77.0	754.6	1 307.3	385 140	79.0	1 242.5	0.769	0.001 8	0.001 3
8	47.6	52.8	769.3	1 301.6	204 360	53.8	1 267.2	0.417	0.003 5	0.002 4
10	38.3	41.1	770.9	1 304.2	110 040	41.7	1 285.7	0.208	0.006 6	0.004 7
12	34.5	36.6	779.8	13 05.4	82 530	37.0	1 291.5	0.161	0.009 0	0.006 2

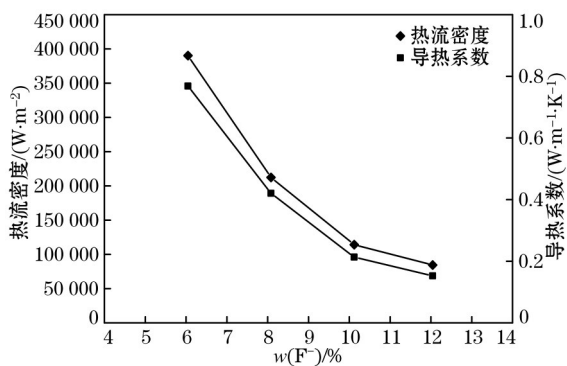


图 5 $w(\text{F}^-)$ 对热流密度和导热系数的影响

Fig. 5 Effect of $w(\text{F}^-)$ on heat flux and heat transfer coefficient

对保护渣传热机制的基础研究已有大量成果,其中,氟化物增加不但可以降低保护渣黏度,同时还提供析出晶体(枪晶石等)所需的离子源,改善结

晶条件,明显促进晶体析出,从而大幅改善传热效果。目前尤其需要结合保护渣在结晶器内的冷却条件模拟其传热及凝固结晶过程。

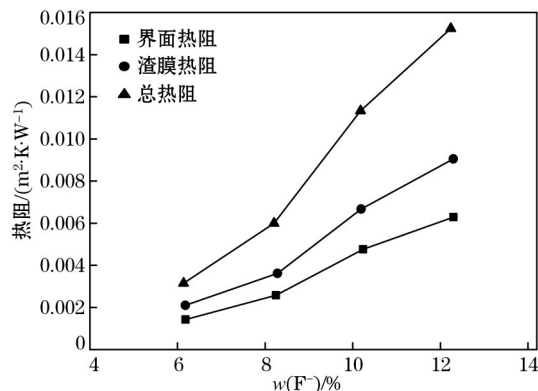


图 6 $w(\text{F}^-)$ 对界面热阻、渣膜热阻及总热阻的影响

Fig. 6 Effect of $w(\text{F}^-)$ on interface thermal resistance, thermal resistance of slag film and total thermal resistance

3 不同钢种连铸过程对保护渣性能及组成的要求

3.1 低碳钢对保护渣性能及组成的要求

根据国内外保护渣研究和应用经验^[15], 低碳钢

保护渣中 $w(F^-)$ 为 5%~10%, 而高温过程挥发量可达 10%。工业化生产中低碳钢板坯保护渣相应连铸工艺参数见表 4。

由此可见, 该炉渣体系氟质量分数较高, 具有较低的凝固温度, 且渣膜物相以玻璃体为主。

表 4 低碳钢板坯连铸用保护渣性能

渣号	$w(F^-)/\%$	熔点 $t_m/^\circ\text{C}$	$\eta_{1300^\circ\text{C}}/(\text{dPa}\cdot\text{s}^{-1})$	转折温度 $t_{br}/^\circ\text{C}$	转折黏度 $\eta_{br}/(\text{dPa}\cdot\text{s}^{-1})$	挥发分/ $\%$
A1	10.25	1 006	1.44	1 146	6.40	8.99
A2	8.57	1 065	1.04	1 104	6.84	4.71
A3	6.37	1 028	1.28	1 086	5.14	5.40
A4	4.88	1 087	2.68	1 155	4.70	7.92

3.2 中碳钢对保护渣性能及组成的要求

中碳钢在凝固过程中易发生物相转变, 形成裂纹, 造成铸坯表面质量恶化。通常通过提高保护渣碱度和添加 CaF_2 来控制枪晶石 ($3\text{CaO}_2\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{CaF}_2$)

的析出, 进而有效减少铸坯缺陷^[16]。

两种典型的中碳钢保护渣的组成及物化性能参数见表 5。其中, 两种保护渣的碱度和 CaF_2 质量分数均相对较高^[8, 17-19]。

表 5 两种典型中碳钢保护渣的化学组成、碱度及黏度

编号	化学组成(质量分数)/ $\%$							碱度	黏度/ ($\text{Pa}\cdot\text{s}$)
	CaO	SiO_2	Al_2O_3	MgO	Na_2O	Li_2O	F		
1	38.75	30.55	4.20	0.95	9.25	2	11.4	1.27	0.3
2	35.20	34.00	5.84	3.43	7.90	0	8	1.04	1.5

通过显微观察, 进一步得出其结晶相以枪晶石和硅灰石为主, 同时伴随少量金属铁, 并且随温度的升高以及 F^- 和 Na_2O 质量分数的变化, 各晶体发育程度也有所不同^[20]。

3.3 高碳钢对保护渣性能及组成的要求

由于高碳钢高温塑性差, 抗拉强度低, 坯壳易与结晶器壁黏结导致漏钢, 铸坯易出现中心疏松和偏析, 在浇铸一些高合金钢和高碳钢时, 通常利用 F^- 与 Na_2O 的协调作用, 特别是采用氟化钠 (NaF) 和冰晶石 (Na_3AlF_6), 降低保护渣的转折温度-黏度, 如图 7 所示^[21]。

此外, 在探究高碳钢保护渣成分对保护渣熔化温度、黏度、结晶温度等物化性能的影响过程中, CaF_2 可以降低熔点的作用再次被证实, 并按降低黏度作用大小排序为: $\text{CaF}_2 > \text{CaO}/\text{SiO}_2 > \text{Na}_2\text{O} > \text{MgO}$ ^[22]。

综上所述, 针对不同工厂的生产指标以及不同钢种的性能要求, 要有系统性地对保护渣成分及生产工艺进行设计, 包括对氟化物等调整剂的选择与使用。

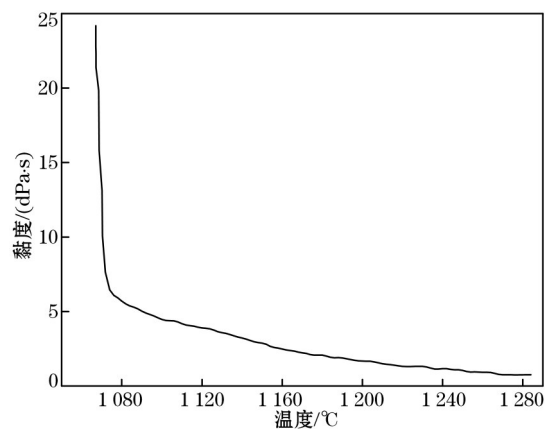


图 7 高碳钢保护渣黏度-温度关系曲线

Fig. 7 Viscosity-Temperature curve of mold fluxes for high carbon steel

4 保护渣中氟化物的挥发及其影响

4.1 氟化物的挥发机理

保护渣中由于添加有氟化物, 在熔化过程中会产生大量有害环境的氟化物气体, 如 NaF 、 KF 、 AlF_3 、 SiF_4 等, 几种基本反应方程式和平衡常数见表 6^[23-24]。

表 6 保护渣中挥发性组元反应及平衡常数
Table 6 Reactions and equilibrium constants of volatile fluoride in mold powder

序号	反应式	平衡常数 K_p		
		1 000 K	1 500 K	1 800 K
1	$\text{Na}_2\text{O}(\text{s}) + \text{CaF}_2(\text{s}) = 2\text{NaF}(\text{g}) + \text{CaO}(\text{s})$	3.69×10^{-6}	8.69	376.9
2	$\text{K}_2\text{O}(\text{s}) + \text{CaF}_2(\text{s}) = 2\text{KF}(\text{g}) + \text{CaO}(\text{s})$	2.11	2.22×10^4	1.30×10^5
3	$\text{SiO}_2(\text{s}) + 2\text{CaF}_2(\text{s}) = \text{SiF}_4(\text{g}) + 2\text{CaO}(\text{s})$	4.37×10^{-15}	2.24×10^{-9}	3.82×10^{-7}
4	$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}) + 3\text{CaF}_2(\text{s}) = 2\text{AlF}_3(\text{g}) + 3\text{CaO}(\text{s})$	1.94×10^{-34}	1.97×10^{-17}	2.45×10^{-12}
5	$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}) + \text{CaF}_2(\text{s}) = 2\text{AlOF}(\text{g}) + \text{CaO}(\text{s})$	2.33×10^{-39}	2.41×10^{-20}	3.01×10^{-14}
6	$\text{B}_2\text{O}_3(\text{s}) + 3\text{CaF}_2(\text{s}) = 2\text{BF}_3(\text{g}) + 3\text{CaO}(\text{s})$	2.80×10^{-24}	2.82×10^{-12}	7.43×10^{-9}
7	$\text{MgO}(\text{s}) + \text{CaF}_2(\text{s}) = \text{MgF}_2(\text{g}) + \text{CaO}(\text{s})$	4.07×10^{-15}	1.69×10^{-7}	3.72×10^{-5}
8	$\text{CaF}_2(\text{s}) = \text{CaF}_2(\text{g})$	2.25×10^{-13}	3.25×10^{-6}	4.88×10^{-4}

相关研究表明^[23, 25], 氟化物在高温液渣中的挥发速率与温度和成分有关, CaO 质量分数越低, Na₂O 质量分数越高, 氟的挥发越厉害。当温度上升至 900 ℃ 时, 首先是 KF 挥发, 然后是 NaF 挥发; 当温度超过 1 273 K 时, AlF₃ 开始挥发, 整个过程挥发最强烈的是 SiF₄。而经过对不同保护渣的一系列研究表明, 随着炉渣碱度的升高, 氟化物的烧损量会减少。从反应热力学和动力学分析, 在碱度为 0.5~1.1 的区间内, 氟化物的实际挥发程度由强到弱依次为 CaF₂>MgF₂>AlF₃>SiF₄>AlOF。

4.2 氟化物的排放及其危害

高温下含氟保护渣会生成 SiF₄、NaF 等气体, 这些气体产物遇到潮湿的空气还会形成 HF 气体, 直接危害人体健康并造成环境污染。从结晶器下口出来的保护渣渣膜, 在二冷水的作用下也会生成富含 HF 的酸性溶液, 一方面加剧了连铸设备的腐蚀, 另一方面使得二冷水循环使用的化学处理费用增高。

在对宝钢连铸平台附近空气中的氟化物测定过程中, 发现了气态氟化物 HF、SiF₄ 以及颗粒态氟化物 NaF、MgF₂、AlF₃、CaF₂ 等, 如图 8 所示^[26]。

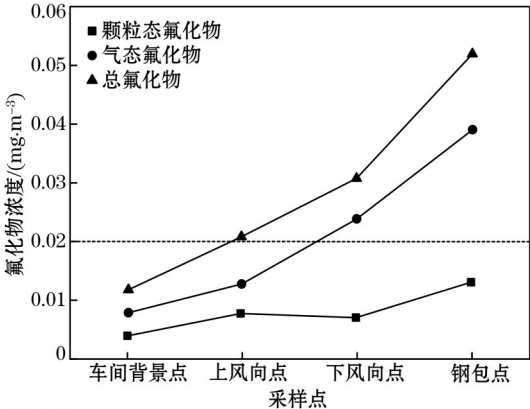


图 8 连铸平台附近空气中氟化物浓度分布
Fig. 8 Fluoride concentration distribution in air at continuous casting platform

因此, 为了改善工作环境, 满足冶金行业氟化物排放的国家及地方标准, 应当尽量减少生产过程中氟化物的挥发及水解造成的设备腐蚀及污染等问题, 在对氟化物的挥发机理进行系统性研究的基础上, 进行环境影响评估及防治。

4.3 氟化物挥发对保护渣性能的影响

化学纯配置保护渣 (12%CaF₂-30%CaO-35%SiO₂-10%Al₂O₃-8%MgO-5%Na₂O) 在加热过程的热重测定结果如图 9 所示。

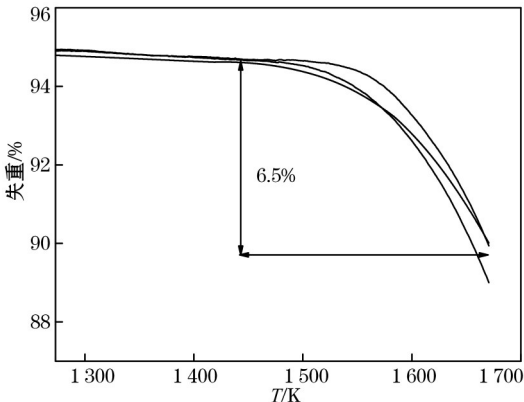


图 9 含氟保护渣 TG 曲线
Fig. 9 TG curve of mold powder with fluoride

温度为 1 400 ℃ 时, 保护渣失重可达 6.5%。由于失重部分主要为氟化物, 可以设想保护渣中氟的散失量占其总量的比例是很大的。鉴于氟化物对保护渣冶金性能的影响很大, 这样的氟化物挥发损失造成的保护渣性能变化将不可忽视。前人已经测定了大量的保护渣的熔点、黏度、电导率、表面张力等, 这些性能的测定过程中, 都要经历较长时间的加热及保温, 必然会有氟化物的挥发, 需要注意的是, 如果氟化物的变化率如此之大, 那么按照传统方法测定的保护渣相关物化性能已无法与原来设定的炉渣成分相匹配。因此, 对于保护渣中氟化物挥发机

理及其对炉渣性能的影响亟需开展系统的研究。已有部分研究工作,但尚待进一步拓展^[23,27-28]。

4.4 低氟、无氟化渣的开发

自 20 世纪 90 年代初,为抑制氟的污染行为,国内外很多冶金工作者研究如何降低保护渣中的氟质量分数,并尝试用其他氧化物代替氟化物来调节保护渣高温物化性能,调控渣膜中物相的析出,协调实现保护渣促进润滑和控制传热等要求。从国内开发低氟和无氟保护渣的实践来看,依然存在下列问题^[11,17,21,29]:

(1) 当保护渣中 F^- 质量分数低于一定值(如 2%~4%)后,保护渣黏度增大,不利于结晶器中下部的润滑。

(2) B_2O_3 为酸性氧化物,用 B_2O_3 代替 F^- 使得保护渣的碱度和结晶性能发生较大的变化,导致保护渣传热性能改变。

(3) 在浇铸高碳钢时,当保护渣实现无氟化后,虽仍然可获得低碱度(0.65~0.75)、低熔点(950~1 050 ℃)和在 1 300 ℃ 下低黏度(0.10~0.20 Pa·s)的保护渣,但当熔渣温度降低后,保护渣黏度升高,导致结晶器中下部与坯壳接触的液渣黏度升高,保护渣消耗量下降。

(4) 中碳钢用保护渣无氟化后,无法获得析晶所需的枪晶石和钠氟石矿相。尽管研究者探索出部分新的结晶矿相,如钙铝黄长石($CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$)、钙钛矿($CaO \cdot TiO_2$)、屑石($CaO \cdot SiO_2 \cdot TiO_2$)和硅钙石等,但由于这类矿相析出温度高,尚无法确定这些替代矿相。

基于以上问题,无氟、低氟连铸保护渣仍然没得到大规模的工业化应用。

5 结语与展望

氟化物对保护渣的性能具有重要影响。国内外学者对于氟化物在保护渣中的行为和影响已做出大量工作,但由于炉渣结构的复杂性及研究手段等的局限性,在炉渣结构及对性能的影响机制等方面的研究尚存在一些争议,特别是对于炉渣中氟化物的行为需要更深入的研究。

(1) 氟化物虽然在炉渣中的添加量较少,但其影响较大。氟化物的挥发量虽然较少,但其挥发比率较大,因此对保护渣的性能影响不可忽视。

(2) 在保护渣性能检测过程中,氟化物的挥发会改变炉渣成分,进而对最终的测定结果产生影响,包括熔点、黏度、表面张力等需要在高温条件下

检测的所有性能指标。

(3) 针对不同渣系的保护渣,在高氟、低氟、无氟等条件下,需要系统性地研究氟化物的挥发机理及其影响,进而修订性能检测结果,实现对保护渣物化性能更准确的测定与有效控制。

参考文献:

- [1] 侯文泰,梁彩凤. 经济耐候钢[J]. 钢铁研究学报, 1994, 6(2): 40. (HOU Wen-tai, LIANG Cai-feng. Economic weathering steel[J]. Iron and Steel Research, 1994, 6(2): 40.)
- [2] 杨晓江. 唐钢薄板坯连铸高碳钢 65Mn 的质量控制[J]. 中国冶金, 2016, 26(12): 36. (YANG Xiao-jiang. Quality control of 65Mn thin slab casting high-carbon steel in Tangsteel[J]. China Metallurgy, 2016, 26(12): 36.)
- [3] 朱礼龙,何生平,毛敬华,等. 特厚板连铸保护渣系列规划[J]. 钢铁, 2016, 51(3): 44. (ZHU Li-long, HE Sheng-ping, MAO Jing-hua, et al. Systematization of mold fluxes for ultra-thick slab continuous casting[J]. Iron and Steel, 2016, 51(3): 44.)
- [4] 李建民,姜茂发. 连铸保护渣对 20Mn23AlV 铸坯表面微裂纹的影响[J]. 钢铁, 2017, 52(9): 48. (LI Jian-min, JIANG Mao-fa. Effect of mold fluxes on slab surface crack for 20Mn23AlV[J]. Iron and Steel, 2017, 52(9): 48.)
- [5] 李建民,姜茂发,孙丽枫. 20Mn23AlV 钢用低反应性连铸保护渣的开发[J]. 中国冶金, 2017, 27(12): 28. (LI Jian-min, JIANG Mao-fa, SUN Li-feng. Development of low responsiveness mold fluxes for 20Mn23AlV[J]. China Metallurgy, 2017, 27(12): 28.)
- [6] 刘志远,霍俊梅,王重君,等. 唐钢中厚板厂连铸保护渣结晶器渣膜矿相分析[J]. 中国冶金, 2017, 27(12): 22. (LIU Zhi-yuan, HUO Jun-mei, WANG Chong-jun, et al. Crystallization mineral of mold fluxes used in Tangsteel Medium Plate Plant[J]. China Metallurgy, 2017, 27(12): 22.)
- [7] 王谦,何生平,解丹. 低碳钢板坯连铸用无氟保护渣生成区域的研究[J]. 北京科技大学学报, 2008, 30(5): 487. (WANG Qian, HE Sheng-ping, XIE Dan. Formation zone of fluorine-free mold fluxes for slab continuous casting of low carbon steel[J]. University of Science and Technology Beijing, 2008, 30(5): 487.)
- [8] Sasaki Y, Urata H, Ishii K. Structural analysis of molten Na_2O - NaF - SiO_2 system by raman spectroscopy and molecular dynamics simulation[J]. Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan, 2003, 43(12): 1897.
- [9] Kanehashi K, Saito K. A stray-field imaging, CRAMPS and MQMAS study of the drying process of precasting materials used in a steel-making converter[J]. ISIJ International, 2002, 22(2): 257.
- [10] Verein Deutscher Eisenhüttenleute. Slag Atlas[M]. [S.l.]: Verlag Stahleisen, 1995.
- [11] 卢盛意. 连铸坯质量[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2000. (LU Sheng-yi. Quality of Continuous Casting Slabs[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2000.)

- [12] 孙玢,唐萍,文光华. 氟原料类型对保护渣物理性能的影响[C]//第十五届冶金反应工程学会论文集. 沈阳:东北大学, 2011: 300. (SUN Bin, TANG Ping, WEN Guang-hua. Effect of fluorine material kind on physicochemical properties of mold fluxes[C]//The 15th Metallurgical Reaction Engineering Conference Proceedings. Shenyang: Northeastern University, 2011: 300.)
- [13] 刘承军,姜茂发. $\text{CaO-SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 渣系的粘度和结晶温度[J]. 东北大学学报: 自然科学版, 2002, 23(7): 656. (LIU Cheng-jun, JIANG Mao-fa. Viscosity and crystallization temperature of $\text{CaO-SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ system[J]. Journal of Northeastern University: Natural Science, 2002, 23(7): 656.)
- [14] Mills K C. Physical properties of casting powders[J]. Ironmaking and Steeling, 1988, 15(4): 175.
- [15] 迟景灏,甘永年. 连铸保护渣[M]. 沈阳:东北大学出版社, 1993. (CHI Jing-hao, GAN Yong-nian. Continuous Casting Mold Powder[M]. Shenyang: Northeastern University Press, 1993.)
- [16] 曾建华,陈小平,赵启成. 国内外超低碳钢连铸结晶器保护渣的设计与应用[J]. 钢铁钒钛, 2000, 21(1): 40. (ZENG Jian-hua, CHEN Xiao-ping, ZHAO Qi-cheng. Development and application of mould powder for continuous casting of ultra-low carbon steel at home and abroad[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2000, 21(1): 40.)
- [17] 魏庆成,丁运乔,彭可雕. 含 BaO 连铸保护渣熔点及粘度的研究[J]. 重庆大学学报, 1995, 22(4): 110. (WEI Qing-cheng, DING Yun-qiao, PENG Ke-diao. Researches on melting-points and viscosity of mould fluxes[J]. Journal of Chongqing University, 1995, 22(4): 110.)
- [18] Wen G, Sridhar S. Development of fluoride-free mold powders for peritectic steel slab casting[J]. ISIJ International, 2007, 47(8): 1117.
- [19] Emi T, Fredriksson H. High-speed continuous casting of peritectic carbon steels[J]. Materials Science and Engineering A, 2005, 41(3): 2.
- [20] 韩秀丽,李沛. 碱度值 R 、 F^- 含量和 Na_2O 含量对中碳钢保护渣渣膜结晶体的影响规律[J]. 河北联合大学学报: 自然科学版, 2014, 36(1): 18. (HAN Xiu-li, LI Pei. Effect of alkalinity, F^- content and Na_2O content in steel slag film crystals[J]. Hebei United University: Natural Science, 2014, 36(1): 18.)
- [21] 何生平,徐楚韶,王谦. 无氟连铸保护渣有关技术问题的探讨[J]. 钢铁研究学报, 2007, 19(7): 1. (HE Sheng-ping, XU Chu-shao, WANG Qian. Discussion of relevant technical problems in fluorine-free mould fluxes[J]. Iron and Steel Research, 2007, 19(7): 1.)
- [22] Shabbazine F, Sichen D, Mills K C, et al. Seetharaman. Studies of viscosities of some $\text{CaO-SiO}_2\text{-CaF}_2$ slags[J]. Ironmaking and Steelmaking, 1999, 26(3): 193.
- [23] 梁洪铭,赵俊学,张振强. 电渣重熔过程炉渣中氟化物挥发的研究[J]. 特殊钢, 2012, 33(5): 1. (LIANG Hong-ming, ZHAO Jun-xue, ZHANG Zhen-qiang. A study on evaporation of fluorides in slag during electroslag remelting process[J]. Special Steel, 2012, 33(5): 1.)
- [24] Kazuhiro N, Hiroyuki F. Physicochemical properties of $\text{CaO-SiO}_2\text{-CaF}_2\text{-NaF}$ slag system as a mold flux of continuous casting[J]. Steel Research International, 2003, 74(1): 31.
- [25] Alexander, Zaitser I. Investigation of the mould powder volatiles during continuous casting[J]. Steel Research, 1994, 65(9): 368.
- [26] 王谦,陈文满,何生平. 连铸保护渣中氟的作用及降低氟含量的相关技术问题[C]//连铸保护渣技术讲座及研讨会. 重庆:重庆大学, 2006: 110. (WANG Qian, CHEN Wen-man, HE Sheng-ping. Effect of fluorine in continuous casting mold fluxes and relating technology in de-fluorine[C]//Continuous Casting Mold Protection Technology Conference. Chongqing: Chongqing University, 2006: 110.)
- [27] GE Bei-lei, DANG Yan-mei, ZHAO Jun-xue. Measurement error analysis on properties of steelmaking slag with fluoride[C]//Proceedings of the 6th International Congress on the Science and Technology of Steelmaking (II). Beijing: The Chinese Society for Metals, 2015: 4.
- [28] 陈艳梅,赵俊学,樊君. 电渣重熔过程中渣成分变化的研究[J]. 特殊钢, 2010, 31(6): 7. (CHEN Yan-mei, ZHAO Jun-xue, FAN Jun. A Study on variations of slag ingredient during electroslag remelting process[J]. Special Steel, 2010, 31(6): 7.)
- [29] 茅洪祥,胡汉涛,马国军. 连铸保护渣对环境的氟污染及其对策[J]. 炼钢, 1999, 15(3): 41. (MAO Hong-xiang, HU Hanta, MA Guo-jun. Contamination of fluorine in CC mould powder to environment and countermeasures[J]. Steel Making, 1999, 15(3): 41.)