

DOI: 10.13228/j.boyuan.issn0449-749x.20180138

电磁场作用下连铸保护渣在结晶器内行为分析

杨 帆^{1,2}, 韩毅华^{1,2}, 许进忠^{1,2}, 朱立光^{1,2}

(1. 华北理工大学冶金与能源学院, 河北 唐山 063210; 2. 河北省高品质钢连铸工程技术研究中心, 河北 唐山 063000)

摘 要: 结合电磁场作用下连铸保护渣的发展状况, 综述了电磁场作用下保护渣的熔化行为(包括熔化温度、熔化速度、熔化均匀性)、流变行为(包括黏度、黏温曲线、转折温度)、结晶行为(包括结晶矿相、结晶尺寸及结晶率)等变化规律, 并基于此分析了电磁场下保护渣熔渣结构与各行变化变化的关系, 最后提出了存在问题及今后有待进一步完善的研究内容和方向, 为系统研究电磁场作用下保护渣的冶金特性和进一步的理论研究提供借鉴。

关键词: 电磁连铸; 保护渣; 电磁场; 冶金性能

文献标志码: A **文章编号:** 0449-749X(2018)11-0047-09

Analysis of behavior of continuous casting residue in crystallizer under electromagnetic field

YANG Fan^{1,2}, HAN Yi-hua^{1,2}, XU Jin-zhong^{1,2}, ZHU Li-guang^{1,2}

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

Abstract: Development status of continuous casting mold flux under the action of electromagnetic field. The variation of melting behavior(including melting temperature, melting rate, and melting uniformity), rheological behavior(including viscosity, viscosity temperature curve, transition temperature)and crystallization behavior (including crystalline ore phase, crystal size and crystallization rate)of protective slag under electromagnetic field is reviewed. Based on this analysis, the relationship between the slag structure and the behavior changes under the electromagnetic field is analyzed. Finally, the existing research questions and directions for further improvement are proposed. It provides a reference for the systematic study of the metallurgical properties of the protective slag under the action of electromagnetic fields and further theoretical research.

Key words: electromagnetic continuous casting; mold powder; electromagnetic field; metallurgical property

无论是施加电磁后的保护渣还是传统条件下的保护渣, 都需要在结晶器内实现各种冶金功能, 以维持铸坯在结晶器内的顺行, 因此, 系统了解保护渣在结晶器内的各种行为是非常有必要的^[1]。传统连铸保护渣在结晶器内的变化研究相对于电磁场作用下连铸保护渣在结晶器内的变化研究比较深入, 因此, 对于电磁场作用下保护渣的性能分析有助于掌握其变化对铸坯质量的影响, 有利于电磁场作用下连铸保护渣的研发。本文从保护渣在结晶器内的行为出发, 分析保护渣在电磁场作用下成分变化、结构变化、冶金物性变化对其的影响, 期望能对电磁保护渣这种功能材料有一个新的认识, 并对其进一步的理

论研究起到借鉴作用^[2], 并对以往研究学者对电磁连铸保护渣的研究进行分析总结, 以期对电磁场作用下保护渣的变化有一个系统的认识。

1 电磁场下保护渣的熔化行为

保护渣由固态细小颗粒渣或粉末渣熔化成为流动的液态渣的过程是保护渣的熔化行为, 其中, 熔化温度、熔化速度、熔化均匀性都是评价保护渣熔化行为的重要参数, 对其良好的掌控能够获得熔化性能优良的保护渣^[3-4]。

1.1 电磁场对熔化温度的影响

连铸保护渣是由多种物质相互混合而形成, 其

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51604119, 51774141)

作者简介: 杨 帆(1992—), 男, 硕士生; **E-mail:** 670057913@qq.com; **收稿日期:** 2018-04-02

通讯作者: 韩毅华(1982—), 男, 博士, 副教授; **E-mail:** hanyihua12345@163.com

半球点温度并不确定,通常用半球点温度来定义保护渣熔化温度^[3]。它熔化的实质是不同组分在合适的温度下发生化学反应生成一部分熔点较低的矿相物质,这些物质在温度较高时为液态,其中 CaO 、 SiO_2 、 Al_2O_3 等物质为高熔点物质,通过向高熔点物质中加入 Na_2O 、 Li_2O 、 CaF_2 等助熔剂,使其在合适的温度下通过化学反应形成化学键相对低的低熔点物质,从而成为液渣^[3-4]。结晶器内钢液湍流形成扰动向钢液面传递热量为连铸保护渣提供热量,而使其熔化,因此,要求钢液的液相线温度必须大于保护渣的熔化温度,才能保证钢液面上形成一定厚度的液渣层满足连铸需求,同时为了保证保护渣具有良好的润滑性能,熔化温度一般低于结晶器出口时的铸坯表面温度^[3,5]。

电磁场的施加会对熔化温度产生一些影响。危志文在探究电场作用下连铸保护渣的熔化温度时发现,施加直流电场后保护渣的熔点在降低。图 1 所示为碱度为 1.11 时直流电场条件下保护渣熔点变化^[6]。

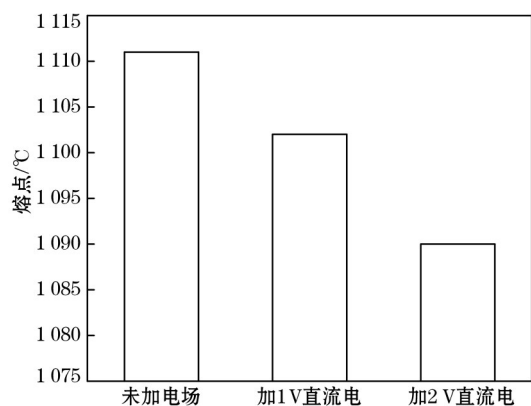


图 1 不同直流电场条件下熔点变化

Fig. 1 Melting point change under different DC field conditions

当在熔融保护渣中施加直流电场时,会发生以下变化^[6]:

(1) 直流电场作用下,各离子移动的位阻减小,结晶时离子更容易重组,从而降低熔点。

(2) 直流电场作用下,能够使更多的离子化合物分解,大多数的离子能够使网络体解体,降低渣熔点。

(3) 直流电场作用下,产生一个局部温升,使网络体中质子的运动加剧,当达到一定能量时,从网络体中跳出,从而使网络体解体。

(4) 直流电场作用下, $\text{Si}_x\text{O}_y^{s-}$ 网络体被极化,加剧了硅酸盐离子的运动,从而使网络体的解体变

得更简单。

从图 1 中也可以看出,直流电场条件下保护渣的熔点比未施加电场条件下的熔点低;在相同条件下,直流电压越高,保护渣的熔点降低得越多^[6]。

班春燕等^[7]探究发现,在直流电磁场条件下的 705 铝合金,其液相线温度和固相线温度均下降,且固相线温度下降的幅度大;在交流磁场作用下的 705 铝合金,其液相线温度和固相线温度均提高,且固相线温度提高的幅度大^[7]。其原因为,磁场作为熔体外部环境,交流磁场和直流磁场均会对熔体做功,不同的是交流磁场做正功,直流磁场做负功,磁场减小了液相原子团簇向固相跃动所需的势垒,从而增大或降低临界形核功,导致 705 合金熔点的增大或减小。

1.2 电磁场对保护渣熔化速度及熔化均匀性的影响

保护渣熔化速度决定着固态渣向液态渣转变的快慢,是评估保护渣供应液态渣的主要参数之一^[3-4,8]。熔渣熔化速度快慢都会对铸坯表面造成影响,熔化过快会使得渣膜厚度不均匀,不利于传热,易产生裂纹;熔化速度过慢,液渣层变薄甚至消失,易引起黏结漏钢造成拉漏事故^[4,9-12]。熔化速度的测试是通过将一定量的成品渣样在规定的温度条件下(1 300 或 1 400 °C)完全熔化或液化所需要的时间来表征的^[4]。

保护渣在熔化过程中,较低熔点的液相并没有与其他残留高熔点物质发生反应形成均匀液相,而是单独流走,从而造成分熔现象,其可能是由于保护渣的选料或配置工艺不恰当造成的^[3-4]。而应对这种现象,可以在配置保护渣时先将一部分易形成高熔点的物质预熔形成熔点较低的物质作为预熔料加入,这样可以避免高熔点物质难以熔化造成分熔现象,从而获得熔化性良好且均匀的保护渣^[4,13-14]。

磁场作用下熔渣熔化速度和熔化均匀性的影响研究,目前相关文献比较少,而熔化速度和熔化均匀性又是评价保护渣是否良好的一个重要参数,因此研究电磁场对其的影响也是十分有必要的。

2 电磁场下保护渣的流变行为

保护渣流变行为的好坏影响着铸坯在结晶器内的顺行,而黏度、黏温曲线、转折温度等是评估保护渣流变行为的重要参数,流变性能决定保护渣是否具有有良好的润滑性能。因此,分析电磁场作用下黏度、黏温曲线、转折温度的变化具有重要意义。

2.1 电磁场对黏度的影响

连铸保护渣作为连铸过程中重要的功能材料,对改善连铸坯表面质量发挥着关键作用,保护渣的黏度表示一定温度和一定剪切力下液渣流入结晶器与铸坯空隙速度的快慢,是保护渣的关键参数之一^[15]。中野武人等研究发现,熔渣黏度对渣膜厚度和均匀性有不同程度的影响,低黏度保护渣渣膜薄厚不均,铸坯有较大概率产生裂纹;高黏度熔渣会使液渣流入难度增大,导致渣膜变薄,影响润滑与传热,因此黏度关系到保护渣的润滑作用和控热性能^[4,16-17]。

在电磁场作用下,高温下的熔渣处于离子态,因而会有一定的导电性,使得熔渣一定会受到电磁力的作用,从而使得熔渣的冶金物性产生变化,因此,探究熔渣的黏度特性在电磁场作用下的规律,对研究电磁作用下连铸保护渣冶金行为及对钢液凝固机理的干扰非常重要^[15,18-19]。

王杏娟等人通过试验发现,没有高频磁场时,熔渣黏度随碱度的增大而减小;有高频磁场时,熔渣黏度增大,且上升幅度随碱度增加而增大(表1)^[15]。引起保护渣黏度增大一个可能的因素是:高频磁场的作用破坏了熔渣有序的离子结构,无序状态的离子团增多,增大离子速率,静止的熔渣逐渐成为向内的漩涡流动形态,增大熔渣黏度^[15]。

表1 有无磁场时保护渣的黏度

Table 1 Viscosity of mold powder with or without magnetic field

试验条件	黏度(1300℃)/(Pa·s)		
	1号渣 ($R=0.661$)	2号渣 ($R=0.842$)	3号渣 ($R=0.911$)
无磁场	0.817	0.802	0.761
有磁场	0.952	1.149	1.160

直流电场条件下,黏度随着直流电压的增大而减小,撤去电场后,黏度可以恢复到不施加电场时的黏度值,如图2所示。施加直流电场时,有利于促进简单离子的电离,使离子间距增大,活性增强,对破坏硅酸盐网络结构起促进作用,因而使得熔渣黏度降低^[3]。

交流电场条件下,黏度随着交流电压的增大而增大,撤去电场后,黏度不能恢复到不施加电场时的黏度值(图3)^[3]。交变电场的方向时刻变化使得熔渣有序结构破坏,无序离子团增多,黏度增大,撤去交变电场,大多数离子本身处于无序状态,无法

恢复到有序结构,故黏度不会恢复到初始状态^[3,20]。

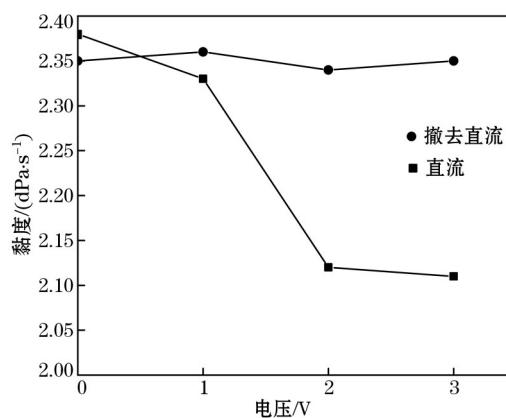


图2 直流电场作用下渣黏度变化

Fig. 2 Flux viscosity curve with and without DC voltage

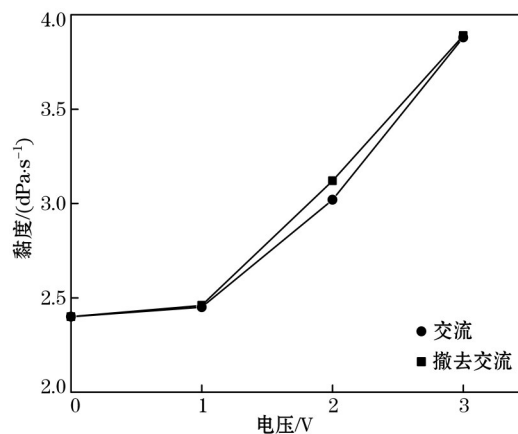


图3 交流电场作用下渣黏度变化

Fig. 3 Flux viscosity curve with and without AC voltage

李吉夫等研究发现,直流电场下,保护渣黏度降低,撤去外加电场后,黏度恢复到无电场时的黏度值;交流电场下,保护渣黏度升高,撤去外加电场后,黏度保持不变^[21-22]。那贤昭发现,结晶器施加高频电磁场后,电磁力使得渣缝宽度增大,铸坯温度和铜壁温度随之升高,渣膜黏度降低,润滑性能增加^[23]。

2.2 电磁场对黏温曲线的影响

黏温曲线是在一定条件下黏度随温度变化的曲线。有学者发现,不同成分的保护渣黏度随着温度的降低而增加的趋势并不相同,熔渣黏度随温度的变化曲线可分为2种类型(图4)^[3,24-25]:一种随着温度的下降熔渣的黏度逐步增大,没有显示出黏度转变点,此种熔渣为玻璃性强的熔渣(图4中A类渣样)^[3-4];另一种是熔渣在温度下降到一定状况下时,熔渣黏度突然增大(图4中B类渣样),这种黏度发生转变所对应的温度称为转折温度,用 T_{br} 表示。

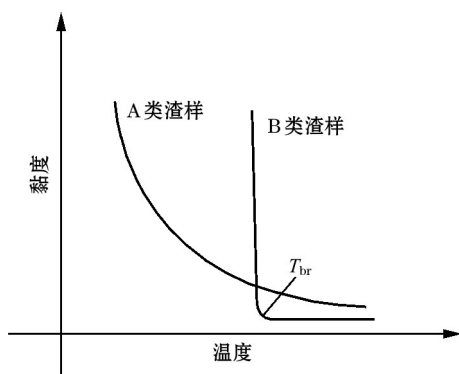


图 4 熔渣黏度随温度的变化

Fig. 4 Variation of viscosity of mold powder with temperature

此外,当熔渣温度高于 T_{br} 时,连铸保护渣的黏度随温度的变化较小,流动性较好,而当熔渣温度低于 T_{br} 时,熔渣黏度将迅速增大,流动性变差^[3-4]。关于 T_{br} 产生的原因结论众多,但众多学者接受的原因是熔渣中晶体的析出导致熔渣由均匀无序的液相转变为非均相,熔渣黏度发生转变^[3-4, 26-28]。

电磁场的作用对保护渣黏温曲线有着较大影响。王杏娟等通过研究得出,高频磁场的作用使得保护渣的黏温曲线在不加磁场黏温曲线之上,这说明高频磁场的作用增大了保护渣黏度,而且发现高频磁场下熔渣的熔化性温度增大幅度随着碱度的增大而减小^[15]。

常规条件下保护渣的黏流活化能可根据式(1)得出^[29]。

$$\ln \eta = \ln A + (E\eta/R) \frac{1}{T} \quad (1)$$

式中: η 为黏度; A 为常数; E 为活化能; R 为气体常数; T 为温度。

电磁场条件下,发生阿累尼乌斯反应时,反应因子和活化能均会发生变化,此时有^[29]

$$\eta = A \times \exp\left(\frac{\Delta E\eta + E\eta}{RT}\right) = \exp\left(\frac{\Delta E\eta}{RT}\right) \cdot \eta_0 \exp\left(\frac{E\eta}{RT}\right) \quad (2)$$

式中: $\Delta E\eta$ 为电场作用下黏流活化能增量; $\exp\left(\frac{\Delta E\eta}{RT}\right)$ 为电磁作用因子; η_0 为初始黏度。

2.3 电磁场对转折温度的影响

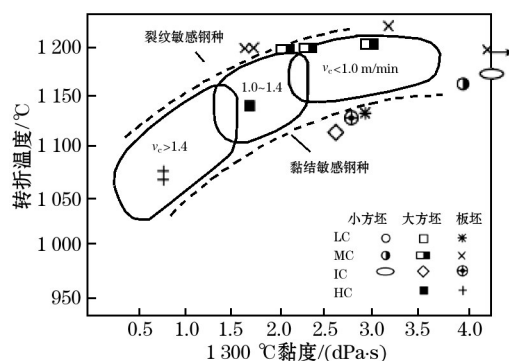
转折温度的大小也会影响到保护渣润滑性能的好坏,转折温度越高,保护渣黏度突变越早,使得结晶器与铸坯间的摩擦力增大,润滑性变差;转折温度越低,保护渣黏度突变的时间越晚,润滑性越好,甚至可能使铸坯与结晶器之间全程液态润滑。

由于电磁场的施加,黏温曲线也发生了变化,

有磁场时的黏温曲线基本都在无磁场时黏温曲线的上方,转折温度也有上升的趋势^[15]。张燕平也发现,在电磁场条件下,黏度、黏流活化能和转折温度均会增大,从而增大铸坯表面缺陷概率^[29]。

在传统连铸保护渣中,一般高黏度玻璃体液渣膜不显示 T_{br} ,只有温度降低到 T_G (高玻璃性保护渣结晶点, $^{\circ}\text{C}$) 时才从玻璃体转变为晶体, T_G 通常为 600°C 左右,如图 4 中的 A 类渣样所示^[30]。转折温度越低的熔渣就意味着有较厚的液渣层,相对来说润滑能力就较强,在图 4 的 B 类渣样中,当熔渣的温度高于 T_{br} 时,熔渣具有低黏度和良好的流变性,并且可以提供良好的润滑效果,但在 T_{br} 部分以下,黏度太大,其润滑性能差^[3-4, 8]。

如前所述,润滑性能的重要参数包括黏度、黏度温度曲线和转变温度,不同的钢种在不同的连铸条件下对黏度和转折温度有不同的要求^[3-4]。Mills K C 等人指出不同钢种所需黏度在连铸条件下与 T_{br} 的经验关系,如图 5 所示^[3, 24]。图中 v_c 为拉坯速度。

图 5 不同连铸过程熔渣黏度与 T_{br} 的关系Fig. 5 Relationship between slag viscosity and T_{br} in different continuous casting processes

2.4 电磁场下碱度及不同成分对流变行为的影响

在电磁场条件下,不同碱度及保护渣化学成分的变化也会对流变行为产生一定的影响。王杏娟等人通过试验研究发现,高频磁场下,碱度升高,黏度、黏流活化能和转折温度均增大,且 Na_2O 、 MgO 、 CaF_2 、 BaO 质量分数升高,保护渣黏度、黏流活化能增大,转折温度升高^[29, 31]。无论是 Na_2O 、 MgO 、 CaF_2 、 BaO 还是碱度,都是通过改变熔渣熔融状态下的结构、破坏熔渣硅酸盐网络结构、改变黏度和黏流活化能来改变流变性能^[31]。

3 电磁场下保护渣的结晶行为

当液渣流入铸坯与结晶器之间的渣道时,由于

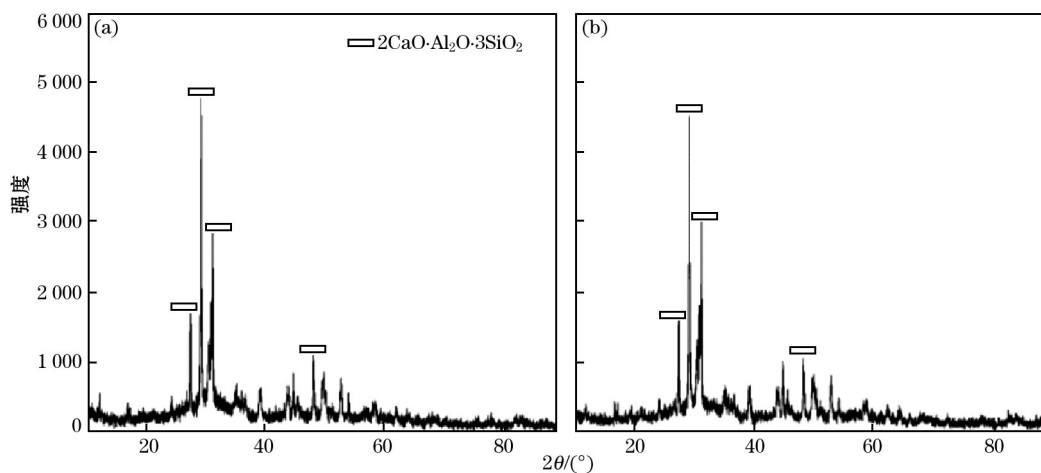
结晶器壁的强冷效果使得液渣会在某个合适的温度位置发生结晶,最终渣膜有3层结构,即玻璃层、结晶层、液渣层(有的渣膜也可能只有结晶层和液渣层两层结构)^[3-4, 32-33]。渣膜的结晶增加了热阻,并且结晶层的比例可以调节渣膜的传热^[4]。因此,需要设计不同性能的保护渣来满足不同钢种对连铸的需求^[3-4, 34]。评价保护渣结晶的一些参数有结晶率、晶粒尺寸、结晶矿相等,因此,掌握这些参数的变化有助于了解保护渣在结晶器内的结晶行为。

对电磁场作用下保护渣的结晶行为,已有一些学者得出结论。王雨等研究认为,直流电场和交流

电场均促进结晶并增大结晶率^[35]。磁场作用下,界面前沿的黏滞流动性较高,温度变化幅度较低;撤销磁场后,流动性增强,温度场不稳引起生长条纹^[36-38]。磁场作用熔渣后,势必会引起熔渣宏观性质的改变,进而影响熔渣结晶^[39]。

3.1 电磁场对结晶矿相的影响

通过X射线衍射试验发现(图6),保护渣矿相种类在高频磁场作用下保持不变,主要为黄长石($2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$),但图谱上析出物相的衍射强度有所下降,这表明磁场的作用改变了保护渣的矿相析出量和晶体长大情况^[40-41]。



(a) 无磁场条件; (b) 20 kHz 高频交变电磁场条件。

图6 渣膜X射线衍射图

Fig. 6 X-ray diffraction diagram of slag film

在静磁场下,胡浪发现,随着静磁感应强度的增加,衍射波峰有所减小,但析出的矿相未发生改变。这说明在不同的感应强度下,XRD衍射峰高低发生了变化,没有新的波峰出现,磁感应强度改变了物相的析出量并未改变析出矿相种类^[22]。同样,张从泾也有同样的结论,静磁场的作用只是改变了晶体形成和长大的热力学与动力学参数,并没有改变晶相变化路线,矿相没有变化,只是增大了晶体的析出量^[38]。因此,不管是交变磁场还是静磁场,均对保护渣的矿相没有造成影响,只是增大了矿相析出量。

3.2 电磁场对结晶率的影响

由表2可知^[41],高频磁场作用后,熔渣结晶率增大,孔隙率减少,结合图7和图8可得出以下结果。

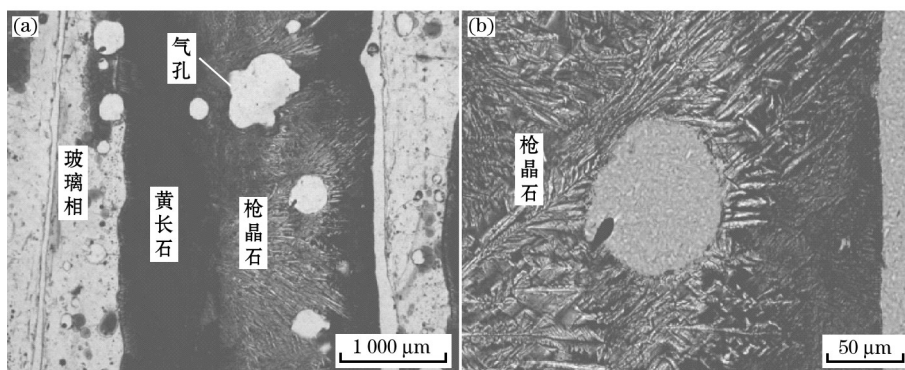
由图7可以看出,没有磁场时,玻璃层与结晶层分别位于铜壁一侧和铸坯一侧,黄长石和枪晶石共同组成了结晶层,枪晶石尺寸为 $0.161 \sim 0.581 \text{ mm}$,结晶率可达70%~77%,孔隙大小不一,孔隙率达到5%~10%^[41]。由图8可以看出,高频磁场作用后,渣膜形成3层结构,位于铜壁侧的玻璃层中出现一小部分的黄长石,结晶率可达83%~88%,并且结晶相中枪晶石的尺寸细小,为 $0.151 \sim 0.291 \text{ mm}$,枪晶石的发展受到抑制,孔隙相对较小,孔隙率为2%~4%^[41]。

静磁场下,熔渣临界形核功变小,同时熔体的结构起伏和能量起伏增大,促进晶核形成而使晶核数增多,形核率增大^[38]。无论是高频交变磁场还是静磁场,都会促进熔渣的结晶率。

表2 有无磁场下保护渣渣膜矿物组成及结晶率

Table 2 Composition and crystallinity of protective slag slag film with and without magnetic field

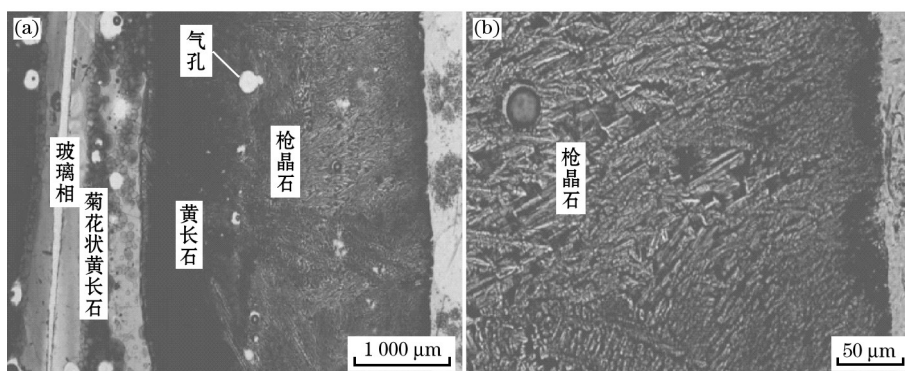
条件	渣膜厚度/mm	矿物组成/%			孔隙率/%	结晶率/%
		黄长石	枪晶石	玻璃体		
无磁场	3.33~3.64	30~33	40~45	15~20	5~10	70~77
有磁场	3.77~3.91	33~38	53~60	7~9	2~4	83~88



(a) 保护渣渣膜矿相结构; (b) 渣膜枪晶石矿相结构。

图 7 无磁场下渣膜矿相结构

Fig. 7 Phase structure of slag film in magnetic field



(a) 保护渣渣膜矿相结构; (b) 渣膜枪晶石矿相结构。

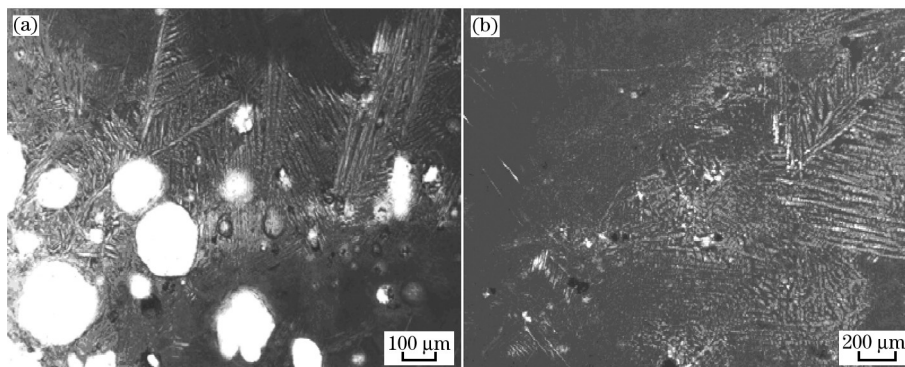
图 8 有磁场下渣膜矿相结构

Fig. 8 Slag membrane structure under magnetic field

3.3 电磁场对晶粒大小的影响

无磁场情况下, 结晶粒度大小不一, 熔体一旁的黄长石粒度较粗, 多呈编织状, 粒度大小为 $0.121 \sim 0.591 \text{ mm}$, 如图 9(a) 所示, 而玻璃一侧黄长石粒度较细小, 多为细小晶粒^[40]。高频磁场下, 位于熔体一旁的黄长石粒度大小不一, 多为编织状, 如图 9(b) 所示, 位于铜壁一侧黄长石粒度较细小, 散

布在熔体一侧的结晶层中, 主要为针状^[40]。可以看出, 磁场作用下渣膜晶粒形态并没有变化, 基本上都是假硅灰石和黄长石, 小尺寸黄长石粒径从 0.121 减小到 0.005 mm , 高频电磁场在很大程度上降低了渣膜内的晶粒尺寸^[40]。胡浪也发现, 随着静磁感应强度的增加, 保护渣的晶体尺寸会随之增加: 保护渣渣膜的单条晶体更加粗大、枝晶宽度变大, 枝



(a) 无磁场时结晶粒度; (b) 有磁场时结晶粒度。

图 9 渣膜中的黄长石

Fig. 9 Gehlenite of flux film

晶间距变小^[22]。

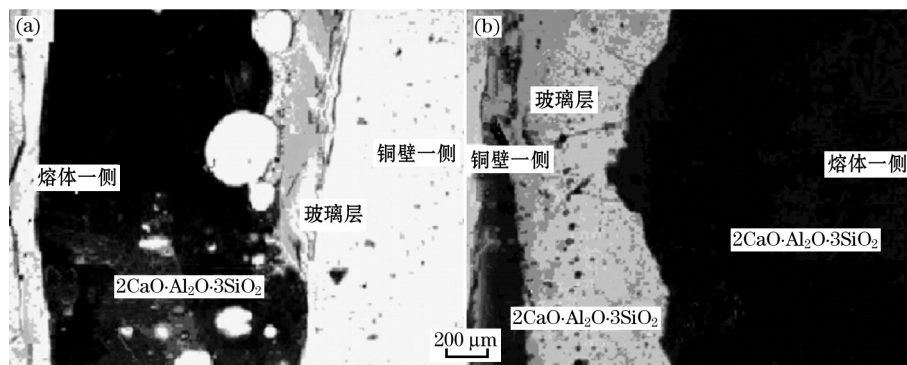
以上研究表明,在交变磁场下,熔渣结晶粒度随磁场强度的增加而减小;在静磁场下,熔渣结晶粒度随着磁场强度的增大而增大。其可能的原因为,施加交变磁场,保护渣动力学条件发生变化,无序的离子在交变磁场作用下碰撞频率加快,使得活化粒子较多,临界吉布斯自由能减小,使形核速率上升;此外,熔体中小结构离子通过磁场中电磁力的作用相互聚集形成大的离子团,熔体流动性降低,与外部环境的换热变得困难,小范围内过冷度增大,传热受到抑制,抑制了晶体发展并促进结晶^[41]。高频磁场破坏了熔渣晶体的成长条件并阻碍了晶粒生长^[41-44]。

而对于静磁场的施加,从热力学方面分析其原因为,晶体形成物的浓度梯度是晶核长大的重要限制性因素,溶质粒子在磁场力的作用下会改变保护渣组分的浓度梯度,从而加快溶质扩散系数 ES ,使得新相核具备长大所需的溶质,进而促进晶粒的长大,也会增加结晶的致密度,减小枝晶的间距,因此,

磁场作用降低了结晶物质溶质的扩散系数 ED ^[22]。所以在同样的条件下,磁感应强度的增加会使 $ES+ED$ 值变大,从而使晶体长大速率 v 增大,晶体的尺寸更容易长大^[22]。

3.4 电磁场对渣膜结构的影响

图 10 所示为无磁场和 20 kHz 高频电磁场的作用下偏光显微镜下渣膜的矿相形态^[40]。图 10(a)所示为无磁场下渣膜的矿相形态,渣膜分为 2 层结构,即位于铜壁一侧的玻璃层和位于熔体一侧的结晶层,其中结晶层由黄长石和假硅灰石组成;图 10(b)所示为 20 kHz 高频电磁场下渣膜的矿相形态,此时渣膜分为 3 层结构,即结晶层-玻璃层-结晶层,位于铜壁一侧的结晶层和位于熔体一侧的结晶层均由黄长石组成,不同的是熔体一侧为交织状黄长石^[40-41]。施加高频电磁场后,渣膜由 2 层结构变为 3 层结构,渣膜厚度增加 80%,孔隙率降低 77%,高频磁场对渣膜的形态有着明显影响^[40]。结合 3.2 节和 3.3 节可以发现,高频电磁场的施加增加了结晶率、减小了晶粒尺寸及改变了渣膜结构。



(a) 无磁场渣膜结构; (b) 有磁场渣膜结构。

图 10 保护渣渣膜矿相结构

Fig. 10 Ore phase structure of protective slag slag film

4 电磁场作用下熔渣结构与各行行为变化的关系

连铸保护渣的各种行为变化构成了保护渣在结晶器内的过程,要获得性能良好的保护渣,需各种行为均有良好的表现^[3]。而电磁场对于保护渣的各种行为具有较大的影响,因此,在研究保护渣行为变化时需要考虑电磁场的影响。保护渣在结晶器内的行为变化是结构随温度变化的过程:(1)熔化行为是各种氧化物在合适温度下发生化学反应形成液渣的过程^[3];(2)流变行为是熔渣中离子或离

子团的迁移及熔渣结构调整的过程^[4];(3)结晶行为则是无序熔渣结构形成有序结构晶体的过程^[3-4]。无论熔渣的何种行为变化,电磁场的作用均会对其产生影响,电磁场会打乱熔渣在常规条件下的规律性,因此,研究磁场作用下熔渣行为与结构之间的关系是必要的,这也是人们开始关注电磁场作用下保护渣性能、结构、冶金行为之间关系的原因。

5 存在的问题及研究趋势

经过几十年的发展,传统的连铸结晶器保护渣取得了许多重要成果^[3]。相对于传统连铸保护渣,

电磁保护渣的发展由于时间较短,因此存在一些不足之处:一方面是电磁场作用下熔渣结构方面的研究较少,缺乏从结构层面分析外场作用下熔渣成分、结构、冶金行为及性能支架的关系^[3-4];另一方面,连铸保护渣在结晶器内的行为变化本身就比较复杂,再加上外场的作用,很难在实验室条件下模拟出现场条件下保护渣在结晶器内的各种行为变化,无法通过表征手段来评估保护渣在结晶器内的性能特点。结合以上两点可以发现以下问题^[3-4]:

(1) 电磁场作用下保护渣熔化问题。现有研究主要集中在电磁场作用下保护渣的结晶行为及流变行为等方面,而对于保护渣的溶化行为在电磁场下的变化研究较少。其中,电磁场对熔化速度及熔化均匀性的影响很少有学者能够给出具体结果。因而,对这方面的研究将是以后的侧重点。

(2) 无论电磁场下还是常规条件下,熔渣的流变行为与其结构相关。然而,大多数现有研究主要考虑了组成变化对流变性能的影响,缺乏对保护渣流变行为的系统研究^[10]。此外,渣系的变化也会导致熔渣结构的变化^[45],结构改变对熔渣流变特性的影响尚未系统研究^[3]。

(3) CCT 曲线及 TTT 曲线可以探究保护渣的结晶特性^[3,46]。但是,实际条件下结晶器内保护渣由液相凝固结晶成固相是在非等温条件下完成,同时,由于电磁场的作用,CCT 和 TTT 曲线无法表征这一凝固结晶过程^[3-4]。因此,建立合适的试验方法和选择正确的评估参数还有待进一步研究。

综上分析,电磁场作用下保护渣的成分、性能、冶金行为及结构之间的关系还缺乏系统性研究,这将是今后研究的重点。

6 结论

(1) 研究电磁场作用下保护渣的熔化行为时,发现施加直流电场,保护渣的熔点降低;施加交流电场,熔渣熔点升高^[20]。

(2) 直流电场条件下,黏度随直流电压的增大而降低,直流电场越大,熔渣黏度下降得越快,撤去直流电场后,黏度可以恢复到无电场条件下的黏度值;交流电场条件下,黏度随交流电压的增大而升高,交流电场越大,熔渣的黏度升高越快,当撤去电压时,黏度不能恢复到原来值^[20]。

(3) 高频磁场下保护渣的黏温曲线在无磁场黏温曲线之上,即高频磁场的作用增大了保护渣黏度,从而黏流活化能和转折温度均增大^[15]。

(4) 不管是交变磁场还是静磁场,均对保护渣的矿相没有造成影响,只是增大了矿相析出量。

(5) 无论是高频交变磁场还是静磁场,都会促进保护渣在结晶过程中的结晶率。

(6) 在交变磁场下,保护渣结晶粒度随磁场强度的增加而减小;在静磁场条件下,保护渣结晶粒度随着磁场强度的增大而增大。

参考文献:

- [1] 杨波,唐萍,文光华,等. 结晶器保护渣渣膜结构的模拟研究[J]. 过程工程学报, 2011, 11(2): 349. (YANG Bo, TANG Ping, WEN Guang-hua, et al. Study on microstructure of slag film for mold fluxes[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2011, 11(2): 349.)
- [2] 韩至成. 电磁冶金技术及装备[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2008. (HAN Zhi-cheng. Electromagnetic Metallurgy Technology and Equipment[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2008.)
- [3] 唐萍,高金星,文光华. 连铸结晶器保护渣研究进展及趋势[J]. 炼钢, 2017, 33(3): 1. (TANG Ping, GAO Jin-xing, WEN Guang-hua. Progress and trends of research on mold fluxes used in continuous casting[J]. Steelmaking, 2017, 33(3): 1.)
- [4] 高金星. 含 Al_2O_3 和 CaF_2 连铸结晶器保护渣成分、结构和性能的基础研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2016. (GAO Jin-xing. Fundamental Research on Composition, Structure and Properties of Mold Fluxes Containing Al_2O_3 and CaF_2 [D]. Chongqing: Chongqing University, 2016.)
- [5] 迟景灏,甘永年. 连铸保护渣[M]. 沈阳: 东北大学出版社, 1992. (CHI Jing-hao, GAN Yong-nian. Continuous Casting Mold Powder[M]. Shenyang: Northeastern University Press, 1992.)
- [6] 危志文. 电场作用下熔渣保护渣性能的基础研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2010. (WEI Zhi-wen. Study on Basis Performance of Molten Slag in the Electric Field[D]. Chongqing: Chongqing University, 2010.)
- [7] 班春燕,崔建忠,巴启先,等. 电磁场对 7075 铝合金液固相线温度的影响[J]. 特种铸造及有色合金, 2004(1): 26. (BAN Chun-yan, CUI Jian-zhong, BA Qi-xian, et al. Effect of electromagnetic field on the liquid-solid temperature of 7075 aluminum alloy[J]. Special Casting and Nonferrous Alloys, 2004(1): 26.)
- [8] Ken Mills. How Mold Fluxes Work[M/EB]. Treatise on Process Metallurgy, 2014-06-15.
- [9] Kishi T, Nagano Y, Nakano T. Effect of carbon on flux melting in continuous casting: Study on the mold powder technology in continuous casting XV (Ironmaking/Steelmaking, The 109th ISIJ Meeting)[J]. Tetsu to Hagane, 1985, 71(4): 250.
- [10] Chang H Y, Lee T F, Ejima T. Effect of alkali-metal oxide and fluoride on mold flux viscosity[J]. ISIJ International, 1987, 27(10): 797.
- [11] 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. (YAN Hui-cheng,

- YANG Chun-mei, XI Chang-suo, et al. Mechanism of controlling melting rate by carbon in mold powder for continuous casting[J]. Journal of Iron and Steel Research, 2011, 23(4): 28.)
- [12] Sommerville I D, Mc Lean A. Effect of carbon properties on melting behavior of mold fluxes for continuous casting of steels[J]. Journal of Iron and Steel Research, International, 2006(2): 22.
- [13] 迟景灏,甘永年,谢兵. 预熔型玻璃化连铸保护渣及其生产工艺: 中国, CN1049117[P]. 1991-02-13. (CHI Jing-hao, GAN Yong-nian, XIE Bing. Pre-melted Glass Continuous Casting Mold Residue and Its Production Process: Chinese Patent, CN1049117[P]. 1991-02-13.)
- [14] 孙长悌,林功文,赵爱和. 连铸保护渣在熔化过程中的分熔现象[J]. 钢铁, 1981, 16(6): 12. (SUN Chang-ti, LIN Gong-wen, ZHAO Ai-he. The Fractional melting phenomenon of mould powders for continuous casting during the heating process[J]. Iron and Steel, 1981, 16(6): 12.)
- [15] 王杏娟,朱立光,刘然,等. 高频电磁场作用下保护渣的黏度特性[J]. 钢铁钒钛, 2013, 34(2): 79. (WANG Xing-juan, ZHU Li-guang, LIU Ran, et al. Viscosity properties of mold flux under high frequency electromagnetic field[J]. Steel Vanadium Titanium, 2013, 34(2): 79.)
- [16] 中野 武人,小山 邦夫,藤 雅雄. 連鑄パウダーの組成と溶熔温度および黏度との関係: 連続鑄造におけるパウダー技術に関する研究[J]. 鐵と鋼, 1985, 71: 221.
- [17] 長野 裕,小山 邦夫,中野 武人. 連鑄パウダーのプール厚、消費量に及ぼす鑄造条件の影響: 連続鑄造におけるパウダー技術に関する研究[J]. 鐵と鋼, 1984, 70: 145.
- [18] 邓安元,王恩刚,赫冀成. 感生电流对软接触结晶器内磁感应强度的影响[J]. 东北大学学报, 2005(12): 1149. (DENG An-yuan, WANG En-gang, HE Ji-cheng. Influence of induced current on magnetic flux in soft-contact mold[J]. Journal of Northeastern University, 2005(12): 1149.)
- [19] 邓安元,贾光霖,赫冀成. 电磁场对软接触结晶器内钢液流动的影响[J]. 钢铁研究学报, 2002(1): 6. (DENG An-yuan, JIA Guang-lin, HE Ji-cheng. Effect of electromagnetic field on molten flow in soft-contact mold[J]. Journal of Iron and Steel Research, 2002(1): 6.)
- [20] 王雨. 电场作用下熔熔保护渣黏度[C]//连铸保护渣与质量控制技术论文集. 北京: 中国金属学会连续铸钢分会, 重庆大学材料科学与工程学院, 2009: 5. (WANG Yu. Research of molten slag's viscosity under electric field[C]//Proceedings of Continuous Casting Molding and Quality Control Technology. Beijing: The Chinese Society for Metals, Continuous Cast Steel Branch, School of Materials Science and Engineering, Chongqing University, 2009: 5.)
- [21] 李吉夫. 通电对连铸保护渣粘度的影响[J]. 连铸, 2003(4): 45. (LI Ji-fu. Effect of electricity on the viscosity of continuous casting slag[J]. Continuous Casting, 2003(4): 45.)
- [22] 胡浪. 磁场对结晶器保护渣结晶特性及传热性能的影响研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2016. (HU Lang. Effect of Crystallization Behavior and Heat Transfer of Mold Flux on Magnetic Field [D]. Chongqing: Chongqing University, 2016.)
- [23] 那贤昭,王锡钢,张兴中,等. 高频磁场作用下软接触电磁连铸初生坯壳的变形行为[J]. 钢铁研究学报, 2004(6): 21. (NA Xian-zhao, WANG Xi-gang, ZHANG Xing-zhong, et al. Deformation of initial solidified shell in soft contact continuous casting mold under high frequency electromagnetic field[J]. Journal of Iron and Steel Research, 2004(6): 21.)
- [24] 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.
- [25] Mills K C, Fox A B, Li Z, et al. Performance and properties of mould fluxes[J]. Ironmaking and Steelmaking, 2005, 32(1): 26.
- [26] Alexander Y Ilyushechkin, San S Hla, Daniel G Roberts, et al. The effect of solids and phase compositions on viscosity behaviour and T_{cv} of slags from Australian bituminous coals[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2010, 357(3): 893.
- [27] Vargas S, Frandsen F J, Dam-Johansen K. Rheological properties of high-temperature melts of coal ashes and other silicates [J]. Prog Energ Combust, 2001, 27(3): 237.
- [28] Kim Y, Oh M S. Effect of cooling rate and alumina dissolution on the determination of temperature of critical viscosity of molten slag[J]. Fuel Processing Technology, 2010, 91(8): 853.
- [29] 张燕平. 电磁场作用下的保护渣流变行为研究[D]. 唐山: 华北理工大学, 2015. (ZHANG Yan-ping. Research on Rheological Behavior of Mould Fluxes under Electromagnetic Field[D]. Tangshan: North China University of Science and Technology, 2015.)
- [30] 卢盛意. 结晶器保护渣的润滑作用和水平传热[J]. 连铸, 2007(2): 36. (LU Sheng-yi. Functions of mold power in lubrication and horizontal heat transfer[J]. Continuous Casting, 2007(2): 36.)
- [31] 王杏娟. 磁场作用下保护渣成分变化对流变性能的影响[C]//第三届全国电磁冶金与强磁场材料科学会议学术论文集. 北京: 中国金属学会电磁冶金与强磁场材料科学分会, 2016: 7. (WANG Xing-juan. Influence of flux composition changes on rheological properties under magnetic field[C]//The 3rd National Symposium on Electromagnetic Metallurgy and Magnetic Field Materials Science Conference. Beijing: China Metal Society Electromagnetic Metallurgy and Magnetic Field Material Science Branch, 2016: 7.)
- [32] GAO J X, WEN G H, SUN Q H, et al. The influence of Na_2O on the solidification and crystallization behavior of $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ -based mold flux[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2015, 46(4): 1850.
- [33] Li Z, Mills K, Bezerra M C C. Characteristics of mould flux films for casting MC and LC steels[C]//XXXV Seminar on Merger, Refining and Solidification of Metals. Salvador, BA-Brazil: [s.n.], 2004.
- [34] HE S, HUANG Q, ZHANG G, et al. Solidification properties of $\text{CaO-SiO}_2\text{-TiO}_2$ based mold fluxes[J]. Journal of Iron and Steel Research, International, 2011, 18(7): 15.