

低碳钢板坯连铸保护渣降 Li_2O 的研究

王强强, 吴萧萧, 张旭彬, 何生平

重庆大学材料科学与工程学院冶金系, 重庆 400044

Study of Li_2O Reduction in Mold Slag in Continuous Casting of Low-carbon steel

Wang Qiangqiang, Wu Xiaoxiao, Zhang Xubin, He Shengping

College of Materials Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China

1. 前言

连铸保护渣具有防止钢液二次氧化、绝热保温减少钢液热损失、吸收和溶解非金属夹杂物、润滑凝固坯壳以及改善和控制铸坯与结晶器之间传热的作用, 对连铸顺行及铸坯表面质量有重要作用^[1]。为了达到高效连铸的目的, 低碳钢和超低碳钢板坯高拉速连铸工艺得到了越来越多的关注^[2-5]。这就要求保护渣具有很好的润滑和控制传热的功能, 从而满足连铸顺行以及铸坯表面质量的要求^[6]。

保护渣中重要的助溶剂包括 N_2O 、 Li_2O 、 B_2O_3 以氟化物, 然而受到下游需求强劲的影响, 工业级碳酸锂 (Li_2CO_3 纯度为 99 wt%) 价格持续走高, 2022 年底达到每吨 58 万, 近期价格有所回落, 但仍为每吨 30-40 万元。某钢厂的高品质镀锡板板坯连铸生产时所用的连铸保护渣中 Li_2O 含量达到 3.8 wt%, 保护渣采购价格较高。在钢铁行业节能减排的大背景下, 任何形式的节能降本都能提升企业的竞争力。本研究开展实验室研究和工业试验, 在保证连铸顺行以及铸坯表面质量的前提下, 逐步降低渣中 Li_2O 的含量。为协调保护渣的熔化和流动性能、保证吸收钢水中 Al_2O_3 夹杂物后熔渣还能维持连铸要求的范围内, 同时调整渣中 Na_2O 、F 以及 Al_2O_3 的含量, 最终达到替代高成本保护渣的目标。

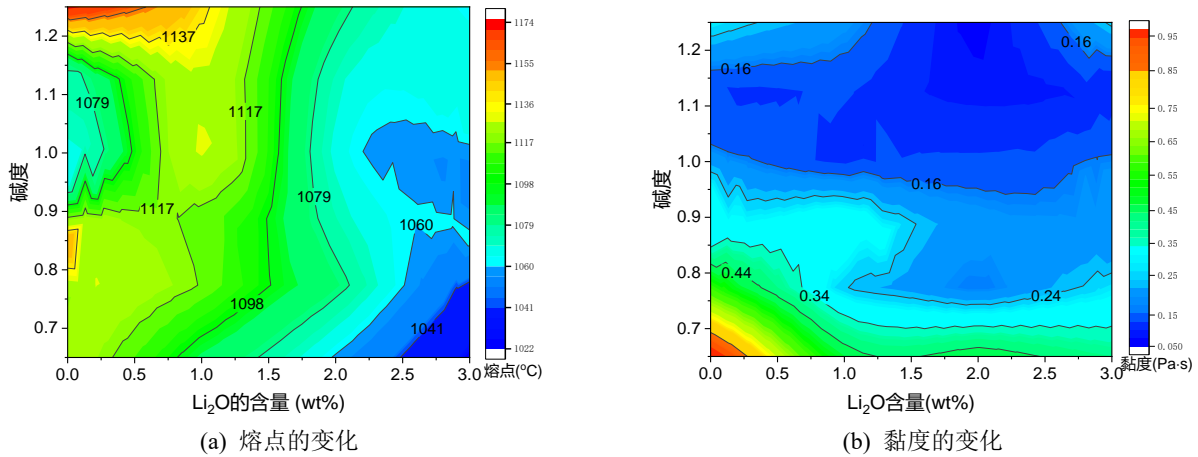
2. Li_2O 对保护渣熔化和流动性能影响的实验室研究

关于在不同碱度下 Na_2O 、F 和 Al_2O_3 对保护渣熔化和流动性能的影响已有众多报道, 本课题组也有相关工作的发表。因此本节主要讨论 Li_2O 对保护渣熔化和流动性能的影响。实验室采用旋转黏度计进行黏度测试, 该方法与连铸保护渣黏度试验方法标准 (TB/T185-2001) 一致, 采用旋转柱体法测试保护渣的黏度在降温过程中的变化。采用 CQKJ-II 型矿渣熔化温度测试仪进行熔点的测试, 根据冶金行业保护渣熔点测试标准 (YB/T186-2001) 将半球点状态下测试的温度表示为保护渣的熔化温度。为研究 Li_2O 对保护渣熔化和流动性能的影响, 本工作设计了不同碱度和不同 Li_2O 含量下的渣系。碱度从 0.6 到 1.25, 步长为 0.1; Li_2O 含量从 0 到 3 wt%, 步长为 1 wt%, 成分设计如表 1 所示。图 1 为保护渣熔点和黏度的分布情况。可以看到, 在 0.65-1.25 碱度范围内, 随着 Li_2O 含量的增加, 保护渣的熔点和黏度基本上均呈现降低趋势, 黏度降低的幅度更明显。因此, Li_2O 作为强助熔剂, 在改善保护渣的熔化和流动性能方面能力突出。

表 1 实验渣系的组成 (wt%)

Table 1 Compositions of the test mold flux (wt%)

| | R | Al_2O_3 | Na_2O | F | Li_2O | MnO | MgO | Fe_2O_3 |
|----|-----------|-------------------------|-----------------------|---|-----------------------|-----|-----|-------------------------|
| 范围 | 0.65~1.25 | 6 | 6 | 9 | 0~3 | 2 | 2.5 | 1.5 |
| 步长 | 0.1 | | | | 1 | | | |

图 1 不同碱度和 Li_2O 含量下保护渣熔点和黏度分布Fig. 1 Distribution of melting point and viscosity of mold flux with different basicity and Li_2O content

3. 保护渣替代的工业试验

某钢厂原保护渣 M 的成分和基础性能如表 2 所示。可以看出，原渣 M 的 Li_2O 含量达到 3.79 wt%，根据上述实验室研究，单纯降低渣中 Li_2O 必定会引起熔渣黏度和熔点发生较大的改变，因此需要通过调节渣中其他成分的含量（例如 Na_2O ）来协调控制熔渣性能。由于低碳钢钢水中存在一定含量的 Al_2O_3 夹杂物， Al_2O_3 上浮至渣中可能会恶化保护渣性能，因此有必要关注保护渣吸收 Al_2O_3 后的黏度和熔点的变化。

表 2 原渣 M 基本物理性能与化学成分

| 渣号 | R | Al_2O_3 (wt%) | Na_2O (wt%) | F ⁻ (wt%) | Li_2O (wt%) | 熔点 (°C) | 黏度 (Pa·s) |
|----|------|----------------------------------|--------------------------------|-------------------------|--------------------------------|------------|--------------|
| M | 0.94 | 12.05 | 1.57 | 6.89 | 3.79 | 1025 | 0.35 |

本研究分阶段开展工业试验，一共进行了四轮，每次试验都对渣的成分进行了调整，逐步达到降低渣中 Li_2O 含量的目的。试验渣分别命名为 N1、N2、N3、N4。试验过程考察的指标包括吨钢渣耗量，结晶器热电偶温度变化以及摩擦力曲线。在实际生产过程中，加入的保护渣会从结晶器壁与坯壳之间的缝隙排出以保证渣膜的稳定性和均匀性，渣耗量可以反映出渣的流动性能。结晶器热电偶温度变化主要是通过装置在结晶器铜板内的热电偶实时测量获得，它反映了结晶器内铸坯的温度变化情况，从而进一步反映铸坯与结晶器壁之间所形成渣膜的分布情况。热电偶温度曲线平稳则表示在拉坯过程坯壳表面受到的润滑效果较好，液渣分布较均匀，反之则不然。结晶器摩擦力曲线采用测力计法获得，通过动态测量结晶器工作时产生的工作负载以及最初的空振负载之差来确定，最后所安装的全部测力计测出的力的总和即为结晶器摩擦力。

渣 M 和试验渣 N1~N4 的黏度温度曲线如图 2 所示。在四次工业试验中，第一次优化试验降低了 Li_2O 含量，同时提高 Na_2O 的含量，结果表明试验渣的热电偶温度曲线紊乱，分析原因是试验渣吸收 Al_2O_3 夹杂物后引起的黏度等物理性能的改变。于是从第二轮到第三轮的优化试验中，降低了试验渣的 Al_2O_3 含量，以此提高试验渣吸收 Al_2O_3 夹杂的能力，表明试验渣对应流次结晶器热电偶温度曲线以及摩擦力曲线均平稳，达到生产要求。从第三轮优化试验开始，主要是以降低 Li_2O 含量为主，以此降低生产成本。最终，与原渣 M 相比，试验渣 N4 中的 Li_2O 含量由最初的 3.79 wt% 降低到 0.79 wt%，大幅度降低了保护渣采购带来的成分；为协调熔渣的熔化和流动性能，试验渣 N4 中的 Na_2O 含量由 1.57 wt% 提高到 6.54 wt%，可满

足镀锡板对保护渣类缺陷（白斑缺陷）的要求； Al_2O_3 含量由 12.05 wt% 降低至 3.62 wt%，试验渣 N4 吸收 Al_2O_3 夹杂后性能依然能够保持稳定。

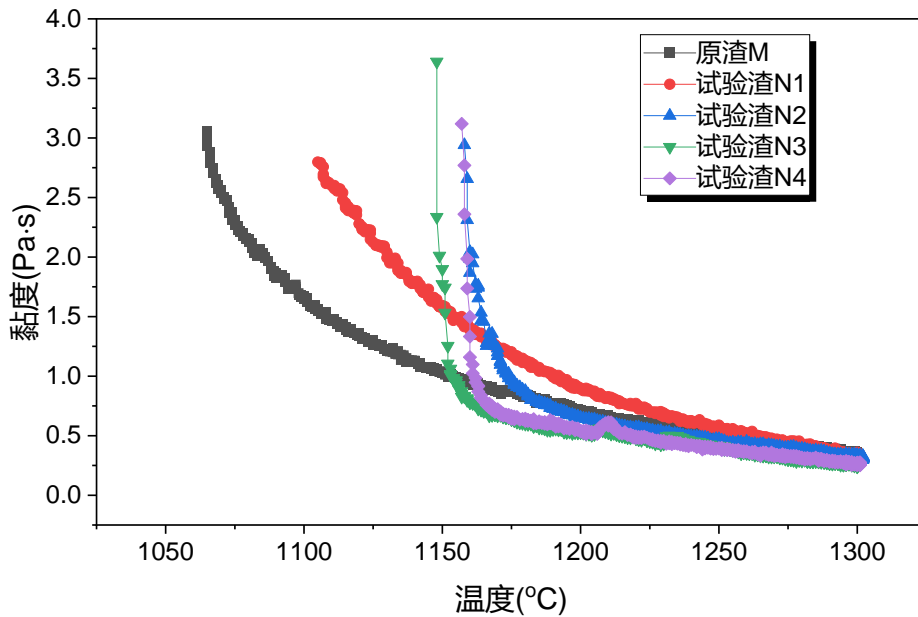


图 2 原渣 M 和试验渣 N1~N4 黏度-温度曲线

Fig. 2 Viscosity-temperature curves of mold fluxes M, N1, N2, N3 and N4

4. 结论

(1) 低碳钢和超低碳钢保护渣既要有良好的润滑坯壳的能力，还要维持吸收上浮的 Al_2O_3 夹杂物后性能的稳定；保护渣的使用效果可以从浇铸过程铜板热电偶监测的温度以及结晶器摩擦力曲线来判定。

(2) 保护渣的各组分对于调节熔化流动等性能具有相辅相成的作用， Li_2O 是一种强助熔剂，能有效降低保护渣的熔点和黏度， Na_2O 在这一点上具有类似的效果；降低 Al_2O_3 含量能够提高保护渣吸收夹杂物的能力。

(3) 原保护渣中的 Li_2O 含量由 3.79 wt% 降低至 0.79 wt%； Na_2O 含量由 1.57 wt% 提高到 6.54 wt%； Al_2O_3 含量由 12.05 wt% 降低至 3.62 wt%，试验渣浇铸效果稳定，试验流铸坯和轧材无钢质类缺陷，满足连铸顺行和产品质量的要求。

参考文献

- [1] 王谦, 何生平, 李玉刚, 朱礼龙, 吴婷, 陈卓. 中国连铸保护渣技术现状及发展需求[D]. 2014, 2014-09-15: 1-8.
- [2] 朱苗勇. 高拉速连铸过程传输行为特征及关键技术探析[J]. 钢铁, 2021, 56(7): 1-12.
- [3] 袁志鹏, 朱立光, 肖鹏程, 王杏娟, 殷楷, 张杰. 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.
- [4] 郭银涛, 温巨文, 赵晓虎, 秦聪, 李会亚. 低碳钢高拉速板坯保护渣的工业试验与应用[J]. 连铸, 2021, 40(2): 61-65.
- [5] Seong-Mook Cho, Brian G Thomas, Seon-Hyo Kim. Effect of nozzle port angle on transient flow and surface slag behavior during continuous steel-slab casting[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2019, (50): 52-76.
- [6] 毛誉敏, 卢春晓, 张旭彬, 王强强, 王谦. 保护渣黏度对连铸润滑影响的模拟仿真[J]. 连铸, 2021, 40(2): 43-47.