

# 冷却速率对连铸保护渣结晶性能的影响

舒俊<sup>1)</sup> 金山同<sup>1)</sup> 张丽<sup>1)</sup> 曹卫文<sup>2)</sup> 宋任波<sup>2)</sup> 王向光<sup>2)</sup>

1) 北京科技大学冶金学院, 北京 100083

2) 中元环境工程有限公司, 苏州 215143

**摘 要** 采用 WCT-2 型差热分析天平和 LEITZ 光学显微镜(配有 1350℃ 高温热台), 研究了冷却速率对连铸保护渣结晶性能的影响. 研究表明: 随冷却速率提高, 保护渣的结晶温度显著降低, 结晶率降低, 晶体尺寸减小, 晶形也有很大改变.

**关键词** 冷却速率; 连铸保护渣; 结晶性能

**分类号** TF777

实际连铸操作中, 保护渣在钢水表面熔化, 液渣流入结晶器和铸坯之间, 冷却后形成渣膜. 在正常情况下, 结晶器热面的温度应保持在 300℃ 以下, 结晶器内铸坯表面的温度介于钢液的液相线温度与 1150~850℃ 之间. 由于结晶器壁与坯壳表面的温度相差如此大, 熔渣流入后各部位的冷却速率有非常大的差异. 例如, 液渣与水冷铜结晶器接触处冷却速率超过 100℃/s, 而液渣与坯壳接触处的冷却速率低于 1℃/s.

近几年, 有少数研究者发现<sup>[1-4]</sup>, 结晶相的数量和形态在极大程度上取决于冷却速率. 为此, 有必要研究冷却速率与保护渣结晶性能之间的关系, 从而更深入地了解连铸条件下结晶器与铸坯间渣膜的性状.

## 1 试验方法

试验用 A 渣和 B 渣的化学成分见表 1.

采用 WCT-2 型差热分析天平, 在冷却速率分别为 10, 30 和 50℃/min 的条件下测量 A 渣的结晶温度. 取 A 渣约 25 mg, 放入差热分析天平专用的刚玉坩埚内, 以 30℃/min 的升温速率由室温加热到 1300℃, 保温 30 min, 然后以一定的冷却速率降温至 700℃. 当保护渣冷却到某一温度出现结晶时, 就会出现放热现象, 差热分析曲线相应地出现放热峰. 保护渣的结晶发生在一个温度范围内, 结晶放热峰相应地有外推起始温度  $T_E$ 、峰顶温度  $T_M$  和终止温度  $T_F$ . 一般所

指的结晶温度是工程概念, 即指保护渣熔渣由高温冷却过程中开始析出晶体的温度, 在此对应于外推起始温度  $T_E$ ,  $T_M$ ,  $T_F$ . 则分别对应于结晶速度最大的温度及结晶的终止温度.

表 1 试验用渣的化学成分(质量分数)

Table 1 Chemical compositions of tested slags %

渣号	CaO	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O/K <sub>2</sub> O	F
A	43.9	37.8	8.0	6.0
B	39.0	30.0	6.5	9.0
渣号	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Li <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
A	0.34	0.68	—	0.13
B	7.4	—	1.1	—

采用 LEITZ 岩相矿相显微镜(配有 1350℃ 的高温热台), 在冷却速率分别为 10, 100, 200℃/min 的条件下, 直接观察 B 渣的结晶过程. 将盛渣样的坩埚在箱式电阻炉中加热到 1300℃, 保温 1 h, 然后将熔渣倾倒在不锈钢板上急冷至室温, 将玻璃上的渣磨制成  $\phi 6.5\text{mm} \times 2.0\text{mm}$  的光片. 将制好的试样放入高温热台专用的铂金坩埚内(坩埚底部垫有 ZrO<sub>2</sub> 片), 放在 LEITZ 岩相显微镜的高温热台上, 以 60℃/min 的速率升温至 1300℃, 保温 10 min, 再以一定的速率冷却至室温. 采用 Ar 气保护, 同时通有冷却水. 在 200 倍偏光显微镜下观察试样的结晶过程, 并拍摄结晶过程中发生的重要现象.

## 2 结果与讨论

### 2.1 冷却速率对保护渣结晶温度的影响

图 1 为 A 渣在不同冷却速率下的 DTA 曲

线. 冷却速率为 10, 30, 50 °C/min 的条件下, A 渣的起始结晶温度分别为 1023, 1021, 1015 °C. 图 2 是冷却速率与 A 渣结晶温度的关系曲线. 可以看出, 保护渣的结晶温度随着冷却速率的提高稍稍下降. 原因是随冷却速率的增大, 渣的热惯

性大, 结晶潜热的释放始终小于热量的逸散, 熔渣的温度迅速降低, 导致粘度上升, 分子活动能力减弱, 故需要更大的过冷度才能析出晶体, 所以渣的结晶温度下降.

由于本实验所用的 WCT-2 差热分析天平的最大冷却速率有限, 无法进行更大冷却速率的试验, 也就无法测定渣的临界冷却速率. 可以看出, 在试验范围内, 冷却速率对保护渣结晶温度的影响很微弱.

2.2 不同冷却速率下保护渣结晶过程观察

B 渣在冷却速率为 10 °C/min 的条件下, 冷却到 1030 °C, 试样中析出细小晶体, 见图 3(a). 在温度降低到 810 °C 之前, 析出晶体渐多, 但未见晶体长大, 之后, 晶体迅速长大; 580 和 470 °C 时析出晶体的形貌分别见图 3(b)、图 3(c). 可以看出在冷却速率为 10 °C/min 的实验中, B 渣样晶粒粗大, 呈柱状.

图 4 是 B 渣在冷却速率为 100 °C/min 的条件下结晶过程的观察结果. 当试样冷却至 980 °C, 有未成形的晶体析出(见图 4(a)), 到 900 °C 析出晶体的晶形变得清楚; 在 760 °C 时, 观察到晶体已经很多(见图 4(b)); 图 4(c)为实验后冷态下的结晶形貌, 晶粒较大, 形状较规则. 在该试样中, 析出大量“X”对顶形的晶体, 为典型的黄长石骸晶.

B 渣在冷却速率为 200 °C/min 的条件下, 直到温度降到 830 °C 时, 在试样中析出十分细

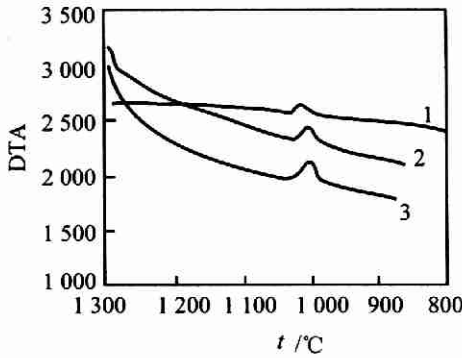


图 1 不同冷却速率下 A 渣的 DTA 曲线. 1—10 °C/min, 2—30 °C/min, 3—50 °C/min

Fig.1 DTA analyses of sample A at different cooling rates (1—10 °C/min, 2—30 °C/min, 3—50 °C/min)

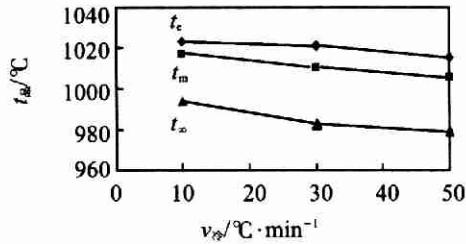


图 2 冷却速率与 A 渣结晶温度的关系

Fig.2 Influence of cooling rate on crystallization temperature of sample A



图 3 B 渣在 10 °C/min 下的结晶过程(偏光, (a)1030 °C, (b)580 °C, (c)470 °C)

Fig.3 Crystallization behavior of sample B at a cooling rate of 10 °C/min



图 4 B 渣在 100 °C/min 下的结晶过程(偏光, (a)980 °C, (b)760 °C, (c)试验结束后)

Fig.4 Crystallization behavior of sample B at a cooling rate of 100 °C/min

小的晶体;之后晶体变多,析出的晶体仍然十分细小,未见长大。

在高温热台实验中,通过对保护渣结晶过程的观察发现:随冷却速率提高,保护渣的结晶率降低,晶体形貌也有很大差异。冷却速率为 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 时,保护渣的结晶率高,晶粒粗大,晶形明显,呈柱状;冷却速率为 $100\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 时,晶粒尺寸减小,晶形也发生了变化,为“X”对顶形,是黄长石的骸晶;进一步提高冷却速率到 $200\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 时,试样中析出的晶体十分细小,结晶率也明显降低,无法观察到明显的晶形。实验结果表明:冷却速率对保护渣结晶性能的影响很大。这是因为:冷却速率较小时,晶体在趋于平衡状态下生长,生长速度比较缓慢,一般情况下都可以使晶体获得比较完整的结晶多面体。冷却速率较快时,晶体在极不平衡的状态下生长,晶体的界面上具有较大的表面能,自身亦不稳,结果沿着某些晶核或角顶方向生长而成骸晶。

### 2.3 高温热台实验中结晶温度与冷却速率的关系

B渣在冷却速率为 $10, 100, 200\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的条件下,其开始析出晶体的温度分别为 $1030, 980, 830\text{ }^\circ\text{C}$ 。冷却速率与B渣结晶温度的关系如图5

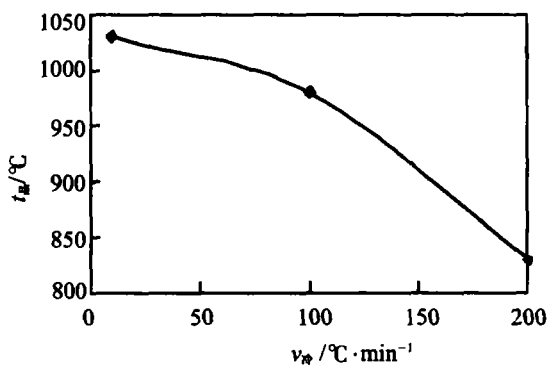


图5 B渣冷却速率与其结晶温度的关系

Fig.5 Influence of cooling rate on crystallization temperature of sample B

所示。

与DTA冷却速率实验结果相比较,可以看出:在较低的冷却速率下( $10, 30, 50\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ ),结晶温度降低幅度很小;在较高冷却速率下( $100$ 和 $200\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ ),随冷却速率增大,结晶温度显著降低;当冷却速率从 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 提高到 $200\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 时,结晶温度降低了 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 。

## 3 结论

(1)在DTA实验中,冷却速率在 $10\sim 50\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的范围内,保护渣的结晶温度稍稍下降;冷却速率在 $10\sim 100\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的范围内,随冷却速率提高,保护渣的结晶温度显著降低。

(2)保护渣的结晶矿相随冷却速率的变化有很大的差异。随冷却速率增大,保护渣的结晶率降低,晶体尺寸减小,晶形从低冷却速率下的柱状晶体变化为冷态时典型的“X”对顶形骸晶,在高冷却速率下则是十分细小的晶体。

### 参考文献

- 1 Bhamra M S, Charlesworth M G, Wong S, et al. Crystallization of Fluxes Under Varying Cooling Rates. In: ISS 1996 Electric Furnace Conference Proceedings. 1996. 557
- 2 Kashiwaya Y, Cicutti C E, Cramb A W. Development of Double Hot-Thermocouple Technique for Direct Observation of Mold Slag Crystallization. In: ISS 1997 Electric Furnace Conference Proceedings. 1997. 617
- 3 Kashiwaya Y, Cicutti C E, Cramb A W, et al. Development of Double and Single Hot Thermocouple Technique for in Situ Observation and Measurement of Mold Slag Crystallization. ISIJ International, 1998, 38 (4): 348
- 4 Orling C, Tilliander A, Kashiwaya Y K, et al. Melting and Solidification of Mold Salts. In: ISS. 1999 Steelmaking Conference Proceedings. 1999. 417

## Influence of Cooling Rate on Crystallization Properties of Mold Fluxes

SHU Jun<sup>1)</sup>, JIN Shantong<sup>1)</sup>, ZHANG Li<sup>1)</sup>, CAO Weiwen<sup>2)</sup>, SONG Renbo<sup>2)</sup>, WANG Xiangguang<sup>2)</sup>

1) Metallurgy School, UST Beijing, Beijing 100083, China 2) Zhongyuan Environment Engineering Ltd, Suzhou 215143, China

**ABSTRACT** The influence of cooling rate on the crystallization properties of mold fluxes was studied by WCT-2 Differential Thermal Analysis(DTA) balance and LEITZ optical microscope equipped with  $1350\text{ }^\circ\text{C}$  heating stage. Increasing cooling rate, the crystallization temperature, crystallization ratio, and the size of crystal is reduced, and the morphology of crystal is also changed greatly.

**KEY WORDS** cooling rate; mold fluxes; crystallization properties