文章编号:1004-0609(2011)04-0913-06

高铝 TRIP 钢连铸过程中保护渣中 Al₂O₃ 含量的变化 对渣膜传热的影响

杨波,唐萍,文光华,于雄

(重庆大学 材料科学与工程学院,重庆 400044)

摘 要:高AI含量 TRIP 钢在连铸过程中钢液中的[AI]易与保护渣中的 SiO₂发生反应,使保护渣中 Al₂O₃含量从 3%快速增加至 30%左右,导致保护渣的传热性能发生改变,影响连铸坯的质量和连铸工艺操作。利用结晶器保 护渣渣膜热流模拟仪研究 Al₂O₃含量对 AI-TRIP 钢保护渣传热的影响,并利用扫描电镜、X 射线衍射仪分析渣膜 的结晶相。结果表明:当 Al₂O₃含量从 3%增加到 20%时,保护渣的热流密度显著降低;当保护渣的 Al₂O₃含量从 20%增加到 30%时,保护渣的热流密度先增加后减少;随 w(Al₂O₃)/w(SiO₂)比值的增大热流密度逐渐降低,并且 在本实验条件下保护渣中会析出 CaF₂ 晶体。

关键词:Al-TRIP 钢;结晶器保护渣;Al₂O₃;热流密度中图分类号:TF777.7 文献标志码:A

Effect of Al₂O₃ content on heat transfer through mold slag film during continuous casting high Al content Al-TRIP steel

YANG Bo, TANG Ping, WEN Guang-hua, YU Xiong

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

Abstract: The high Al content Al-TRIP steel is likely to react with SiO₂ in the mold slag during the continuous casting process, which leads to a rapid increase of Al₂O₃ content in the slag from 3% to 30%. Sequentially, the characteristic of heat transfer through slag film is changed, which affects the quality of strand and process operation of continuous casting. The mold slag film simulator was used to investigate the effect of Al₂O₃ content on heat transfer of Al-TRIP steel of mold fluxes, and SEM and XRD were used to analyze the crystalline phase of the slag films. The results show that the heat flux density of the slag film increases significantly with the increase of Al₂O₃ content from 3% to 20%, and the heat flux density initially increases then decreases again with the increase of Al₂O₃ content from 20% to 30%. As the $w(Al_2O_3)/w(SiO_2)$ ratio increases, the heat flux decreases, and under this experiment condition, the CaF₂ crystal phase precipitates.

Key words: Al-TRIP steel; mold fluxes; Al₂O₃; heat flux density

相变诱发塑性钢(Transformation induced plasticity steel,简称 TRIP 钢)成分以 C-Mn-Si 为主,同时具有 高强度和高延展性,是一种用于汽车"节能减重"的 新型材料,在汽车工业领域具有广阔的应用前景^[1-2]。 TRIP 钢中添加 Al 部分取代 Si 单质(形成 Al-TRIP 钢) 不仅可以增强 TRIP 效应细化晶粒,还能提高钢的表 面镀锌性能^[3-4]。但是, Al-TRIP 钢中的 Al 含量较高, 钢液中的[Al]易与保护渣中的 SiO₂发生反应^[5-6]:

$$4[A1]+3(SiO_2)=2(Al_2O_3)+3[Si]$$
(1)

保护渣中的 Al₂O₃ 含量的增加与钢中的[Al]含量 有关,板坯 08Al 钢在浇注终了时保护渣中的 Al₂O₃

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)

收稿日期:2010-03-24;修订日期:2010-10-22

通信作者: 唐萍, 副教授; 电话/传真: 023-65105202; E-mail: tping@cqu.edu.cn

仅增加了 2.69%^[7],而典型的 Al-TRIP 钢在浇注终了 时保护渣中 Al₂O₃ 含量却增加了 24.94%(质量分数)^[8], 导致保护渣化学成分发生显著改变。保护渣中的 Al₂O₃ 含量的急剧变化将会导致保护渣的传热性能的改变。 而保护渣渣膜的传热能力过高或过低都将导致铸坯产 生缺陷。同时,典型的 Al-TRIP 钢含 C 量为 0.15%, 在凝固过程中会发生 $L+\delta \rightarrow \gamma$ 包晶反应过程,具有较强 的裂纹敏感性^[9],该钢种对保护渣控制传热的能力具 有较高的要求。因此,模拟研究 Al-TRIP 钢连铸过程 保护渣中 Al₂O₃ 含量变化对保护渣传热的影响具有十 分重要的意义。

然而,保护渣在结晶器内的传热是一个极为复杂的 过程,CHO和EMI^[10]、YAMAUCHI和SORIMACHI^[11] 以及SARASWAT等^[12]均认为保护渣的热阻主要包括 界面热阻(气隙热阻)、固态渣膜热阻、液渣膜热阻。 CHO和SHIBATA^[13]进一步研究认为结晶器内保护渣 的界面热阻与结晶层厚度成正比,界面热阻是影响保 护渣传热的重要因素。MILLS和FOX^[14]认为影响通 过保护渣渣膜传热主要因素为保护渣渣膜厚度与结晶 率。

目前,对于 Al-TRIP 钢浇注过程中 Al₂O₃ 含量变 化对保护渣传热影响研究较少,因此,本文作者利用 巴钧涛等^[15]开发的结晶器保护渣渣膜热流模拟仪

(以下称热流仪)研究 Al_2O_3 含量对保护渣传热的影响,以及 $w(Al_2O_3)/w(SiO_2)$ 比值对保护渣传热的影响。

1 实验

1.1 保护渣成分

为了得到与 Al-TRIP 钢实际浇铸情况较为接近的 保护渣渣膜传热的数据,参考文献资料^[8]所列保护渣 成分,设计了 A~E 共 7 组保护渣,碱度 $R=w(CaO)/w(SiO_2)$,其中 CaO 包括了 CaF₂中的 Ca 元素,且碱 度变化范围 0.55~1.15 之间,Al₂O₃含量在 3%~30%之 间,模拟实际浇注过程中保护渣组成的变化,具体成 分如表 1 所列。

1.2 热流密度测量试验设备及方法

实验设备的模拟装置示意图如图 1 所示。实验中 采用水冷铜传感器模拟结晶器(简称为铜结晶器),当 铜结晶器浸入 1 400 的液渣,液渣受到铜结晶器的 冷却在其周围形成渣膜;通过计算机自动采集进出水 温差,根据温差计算出通过保护渣的热流密度。整个 传热过程热阻包括液渣膜的热阻、固渣膜的热阻、界 面热阻(也称气隙热阻)、铜结晶器的热阻、冷却水的 热阻,与实际过程中的结晶器的内传热较为相近。多 次重复实验表明测量误差在±3%以内,而且测试完毕 后,可以取出与实际过程较为相近的固态渣膜。图 2 所示为热流测试完毕后取出的渣膜。实验测试及热流 计算方法详见文献[15]。



图1 热流模拟装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of heat flux simulator



图 2 渣膜外观

Fig.2 Appearance of slag film

1.3 固态渣膜厚度、结晶率测量

利用游标卡尺测量固态渣膜的厚度,每个渣样取 不同宽面和窄面两块渣膜,每块渣膜测量3个点,取 平均值。采用同样的方法,测量渣膜的结晶层厚度, 结晶层厚度与渣膜厚度之比得到渣膜的结晶率。

1.4 固态渣膜微观组织结构观察

利用扫描电镜观察渣膜传热方向上的微观组织结构,观察位置为渣膜断面的中部位置,主要观察渣膜的晶体形貌、尺寸和分布,并利用 X 衍射仪确定典型 渣膜的晶体的组成。

表1 实验用保护渣的化学成分

Table 1	Chemical	composition	of mold	flux	in ex	neriments
Table 1	Chemiear	composition	or more	пил	III UZ	perments

Sample group	Sample No.	Mass fraction/%							Basicity	
		SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	CaF ₂	Na ₂ O	MnO	Li ₂ O	(R)
А	1	45.94	10.53	3	1.5	20.53	10	6.5	2	0.55
	2	44.6	9.87	5	1.5	20.53	10	6.5	2	0.55
A	3	41.42	8.05	10	1.5	20.53	10	6.5	2	0.55
	4	38.2	6.27	15	1.5	20.53	10	6.5	2	0.55
	5	34.97	4.50	20	1.5	20.53	10	6.5	2	0.55
	6	31.75	2.72	25	1.5	20.53	10	6.5	2	0.55
	7	28.52	0.95	30	1.5	20.53	10	6.5	2	0.55
В	8	41.89	14.58	3	1.5	20.53	10	6.5	2	0.7
	9	40.71	13.76	5	1.5	20.53	10	6.5	2	0.7
	10	37.77	11.70	10	1.5	20.53	10	6.5	2	0.7
	11	34.83	9.64	15	1.5	20.53	10	6.5	2	0.7
	12	31.88	7.59	20	1.5	20.53	10	6.5	2	0.7
	13	28.94	5.53	25	1.5	20.53	10	6.5	2	0.7
	14	26	3.47	30	1.5	20.53	10	6.5	2	0.7
С	15	38.49	17.98	3	1.5	20.53	10	6.5	2	0.85
	16	37.41	17.06	5	1.5	20.53	10	6.5	2	0.85
	17	34.7	14.77	10	1.5	20.53	10	6.5	2	0.85
	18	32	12.47	15	1.5	20.53	10	6.5	2	0.85
	19	29.3	10.17	20	1.5	20.53	10	6.5	2	0.85
	20	26.6	7.87	25	1.5	20.53	10	6.5	2	0.85
	21	23.89	5.58	30	1.5	20.53	10	6.5	2	0.85
D	22	35.6	20.86	3	1.5	20.53	10	6.5	2	1
	23	34.6	19.87	5	1.5	20.53	10	6.5	2	1
	24	32.1	17.37	10	1.5	20.53	10	6.5	2	1
	25	29.6	14.87	15	1.5	20.53	10	6.5	2	1
	26	27.1	12.37	20	1.5	20.53	10	6.5	2	1
	27	24.6	9.87	25	1.5	20.53	10	6.5	2	1
	28	22.1	7.37	30	1.5	20.53	10	6.5	2	1
Е	29	33.12	23.35	3	1.5	20.53	10	6.5	2	1.15
	30	32.19	22.28	5	1.5	20.53	10	6.5	2	1.15
	31	29.86	19.61	10	1.5	20.53	10	6.5	2	1.15
	32	27.54	16.93	15	1.5	20.53	10	6.5	2	1.15
	33	25.21	14.26	20	1.5	20.53	10	6.5	2	1.15
	34	22.88	11.59	25	1.5	20.53	10	6.5	2	1.15
	35	20.56	8.91	30	1.5	20.53	10	6.5	2	1.15

2 结果与讨论

2.1 Al₂O₃含量对 Al-TRIP 钢保护渣传热的影响

图 3 所示为实验渣系热流密度随 Al₂O₃ 含量的变 化。图 4 和 5 所示分别为固态渣膜厚度与结晶率随 Al₂O₃ 含量的变化。由图 3 可以看出,当 Al₂O₃ 的含量 从 3%增加到 20%时,保护渣的热流密度显著降低。 这可能是由于以下原因所导致的:1)随着 Al₂O₃ 的含 量为 3%增加到 20%,渣膜厚度显著增加,导致渣膜 的热阻增加,热流降低(见图 4);2)随 Al₂O₃ 的含量为 3%增加到 20%,渣膜的结晶率增加,热阻增大,热流 密度降低(见图 5);3)固体的导热系数(*λ*)可以根据拜 德公式来计算:

$$\lambda = \frac{C_v v_p l_p}{3} \tag{2}$$

式中: C_v 为体积热容; v_p 为声子的速度; l_p 为声子的 平均自由程。

SUSA 和 WATANABE^[16]认为在硅酸盐体系中 [AlO₄]⁵⁻的共价键能力弱于[SiO₄]⁴⁻的能力,而共价能 力越弱, ν_{p} 、 l_{p} 越小,导热系数越小,因此当 Al₂O₃ 的含量从 3%增加到 20%时,保护渣的导热系数减小, 热流密度降低。因此,在这 3 个方面的因素影响下, 热流密度随 Al₂O₃ 含量的增加显著降低。

从图 3 可以还发现,当 Al₂O₃的含量从 20%增加 到 30%时,热流密度变化较小,且随 Al₂O₃含量的增 加,呈现先增加后降低的趋势。这可能是由于:1)从 图 4 可以看出,渣膜厚度增加,导致渣膜热阻增加,热 流密度减少;2)从图 5 可以看出,保护渣的结晶率随 Al₂O₃的含量增加先减少后增加,导致渣膜的热阻减少





Fig.3 Variation of heat flux with Al_2O_3 content at different *R* values



图 4 不同碱度时渣膜厚度随 w(Al₂O₃)含量的变化

Fig.4 Variation of slag film thickness with Al_2O_3 content at different *R* values



图 5 不同碱度时结晶率随 w(Al₂O₃)含量的变化

Fig.5 Variation of crystallization ratio with Al_2O_3 content at different *R* values

后增加,热流密度先增加后减少,而热流密度随 Al₂O₃的含量增加先增加后降低。因此,可以认为,在高 Al₂O₃含量下,结晶率对保护渣传热的影响可能高于渣膜厚度的影响。

w(Al₂O₃)/w(SiO₂)比值对 Al-TRIP 钢保护渣传热 的影响

实验渣系中编号依次为 1、2、10、11、19、27、 35 等 7 个渣的 w(CaO)基本不变,而 w(Al₂O₃)/w(SiO₂) 依次增大,与 Al-TRIP 钢浇注过程中保护渣的成分变 化成对应关系,于是用此组渣模拟 Al-TRIP 钢浇注过 程中保护渣的组分的变化情况,并以此研究 Al-TRIP 钢保护渣传热性能的变化特征。

图 6 所示为 Al-TRIP 钢保护渣热流密度随 $w(Al_2O_3)/w(SiO_2)$ 比值的变化曲线。图 7 和 8 所示分别 为固态渣膜厚度和结晶率随 $w(Al_2O_3)/w(SiO_2)$ 比值的 变化曲线。由图 6 可看出,在本实验条件下,随 $w(Al_2O_3)/w(SiO_2)$ 比值的增大,保护渣的热流密度逐渐



图 6 热流密度随 w(Al₂O₃)/w(SiO₂)比值的变化 **Fig.6** Variation of heat flux with w(Al₂O₃)/w(SiO₂) ratio











Fig.8 Variation of crystallization ratio with $w(Al_2O_3)/w(SiO_2)$ ratio

降低。从图 7 和 8 可以看出, 渣膜厚度与结晶率随 w(Al₂O₃)/w(SiO₂)比值增加而增大,导致了保护渣的热 阻增加以及热流密度降低。

为了进一步研究 $w(Al_2O_3)/w(SiO_2)$ 比值增加对保 护渣微观组织结构的影响,分别对编号为1、2、10、 11、19、27、35 等7个渣的渣膜结构进行研究。图9 所示为不同 $w(Al_2O_3)/w(SiO_2)$ 时渣膜微观结构。从图9 可以看出,随着 $w(Al_2O_3)/w(SiO_2)$ 比值的增加,不仅结 晶体数量增加,而且尺寸也发生了改变。较低 $w(Al_2O_3)/w(SiO_2)$ 时,析出晶体的尺寸较大,多为十字状,晶体 数量比较稀少;较高 $w(Al_2O_3)/w(SiO_2)$ 时,析出的晶体 细小,多为圆点状,数量较多。为了分析晶体的组成, 将渣样做 XRD 分析,XRD 分析结果如图 10 所示。由



图 9 渣膜微观组织结构

Fig.9 Microstructures of slag film of mold fluxes: (a) Sample 1; (b) Sample 2; (c) Sample 10; (d) Sample 11; (e) Sample 19; (f) Sample 27; (g) Sample 35



图 10 渣样的 XRD 谱 Fig.10 XRD pattern of slag

图 10 可看出,在 Al-TRIP 钢保护渣中,随着 $w(Al_2O_3)/w(SiO_2)$ 的增加,会有 CaF₂ 晶体的析出,这与 WANG 等^[8]的研究结果相一致,且在不同的 $w(Al_2O_3)/w(SiO_2)$ 时,析出的晶体尺寸有明显变化。

3 结论

1) 当 Al₂O₃ 含量从 3%增加到 20%时,保护渣的 热流密度降低。

2) 当保护渣的 Al₂O₃ 含量从 20%增加到 30%时, 保护渣的热流密度变化较小,保护渣的热流密度随 Al₂O₃ 含量的增加先增加后降低。

3) 随 w(Al₂O₃)/w(SiO₂)的增大,热流密度逐渐降低,析出的晶体尺寸变小,数目增多,析出晶体为CaF₂。

REFERENCES

- DE COOMAN B C. Structure-properties relationship in TRIP steels containing carbide-free bainite[J]. Current Opinion in Solid State and Materials Science, 2004, 8(3/4): 285–303.
- [2] ZHANG Y H, MA Y L, KANG Y L. Mechanical properties and microstructure of TRIP steels produced using TSCR process[J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2006, 13(5): 416–419.
- [3] MEYER M D, VANDERSCHUEREN D, DE COOMAN B C. The influence of the substitution of Si by Al on the properties of cold rolled C-Mn-Si TRIP steels[J]. ISIJ International, 1999, 39(8): 813–822.

- [4] SUH D W, PARK S J, OH C S. 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.
- [5] JEFFREY J B, MAUREEN A M, THINIUM T N. Liquid/solid interactions during continuous casting of high-Al advanced high-strength steels[C]// Aistech 2005 proceeding. Charlotte North Carolina, USA: Association for Iron and Steel Technology, 2005: 99–106.
- [6] STUART S, KEEGAN J, NICOLE M. Production of high-Aluminum steel slabs[J]. Iron & Steel Technology, 2008, 5(7): 38–49.
- [7] 尹玉服,娄青春,温铁光.结晶器中渣钢界面反应机理的研究[J]. 鞍钢技术, 2002(1): 25-27.
 YIN Yu-fu, LOU Qing-chun, WEN Tie-guang. Study on reaction mechanism of slag-steel interface in mould[J]. Angang Technology, 2002(1): 25-27.
- [8] WANG W L, BLAZEK K, CRAMB A. 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(1): 66–74.
- [9] SRIDHAR S, MILLS K C, AFRANGE O D C, LÖRZ H P, CARLI R. Break temperatures of mould fluxes and their relevance to continuous casting[J]. Ironmaking and Steelmaking, 2000, 27(3): 238–242.
- [10] CHO J, EMI T. Heat transfer across mold film in mold during initial solidification in continuous casting of steel[J]. ISIJ International, 1999, 39(8): 843–842.
- [11] YAMAUCHI A, SORIMACHI K. Effect of solidus temperature and crystalline phase of mould flux on heat transfer in continuous casting mould[J]. Ironmaking and Steelmaking, 2002, 29(3): 203.
- [12] SARASWAT R, MAIJER D M, LEE P D, MILLS K C. The effect of mould flux properties on thermo-mechanical behaviour during billet continuous casting[J]. ISIJ International, 2007, 47(1): 95–104.
- [13] CHO J, SHIBATA H. Thermal resistance at the interface between mold flux film and mold for continuous casting of steels[J]. ISIJ International, 1998, 38(5): 440–446.
- [14] 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.
- [15] 巴钧涛, 文光华, 唐 萍, 赵艳红, 迟景灏, 职建军, 徐国栋.
 宽厚板包晶钢的保护渣[J]. 北京科技大学学报, 2009, 31(6):
 696-700.
 BA Jun-tao, WEN Guang-hua, TANG Ping, ZHAO Yan-hong,

CHI Jing-hao, ZHI Jian-jun, XU Guo-dong. Mold fluxes of peritectic steel for wide and thick slabs[J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2009, 31(6): 696–700.

[16] SUSA M, WATANABE M. Thermal conductivity of CaO-SiO₂-Al₂O₃ glassy slags: Its dependence on molar ratios of Al₂O₃/CaO and SiO₂/Al₂O₃[J]. Ironmaking and Steelmaking, 2007, 34(2): 124–129.