

基于热丝法对 $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 保护渣 结晶性能与凝固分数的研究

周振宇, 唐萍, 文光华, 刘强
(重庆大学材料科学与工程学院, 重庆 400045)

摘 要: 针对高铝包晶钢连铸设计了 $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 系保护渣. 采用单丝法研究 $w(\text{CaO})/w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 对保护渣结晶性能的影响; 采用双丝法模拟了保护渣渣膜形成及凝固过程, 研究了 $w(\text{CaO})/w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 对保护渣固相体积分数 φ 的影响. 结果表明: 实验保护渣系结晶能力随 $w(\text{CaO})/w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 增大而增强, 按结晶能力分为两个区间, $w(\text{CaO})/w(\text{Al}_2\text{O}_3) > 1.30$ 时保护渣结晶能力强于 $w(\text{CaO})/w(\text{Al}_2\text{O}_3) \leq 1.30$ 的保护渣; 在等温结晶过程中, $w(\text{CaO})/w(\text{Al}_2\text{O}_3) = 1.00$ 的实验保护渣中析出枪晶石, $w(\text{CaO})/w(\text{Al}_2\text{O}_3) = 2.50$ 时渣中析出硅酸二钙; $w(\text{CaO})/w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 增大使保护渣渣膜双丝间固相体积分数增大, 结晶层增厚, 不利于保证结晶器内润滑. 与浇注常规包晶钢的 $\text{CaO} - \text{SiO}_2$ 系保护渣性能对比表明, $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 系保护渣在 $w(\text{CaO})/w(\text{Al}_2\text{O}_3) \leq 1.30$ 时的结晶能力和固相体积分数都与对照渣相近, 设计的 $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 系保护渣适用于高铝包晶钢连铸.

关键词: $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 保护渣; 钙铝质量分数比; 结晶性能; 渣膜模拟; 固相体积分数

中图分类号: TG 335.58 文献标志码: A 文章编号: 1005-3026(2015)07-0970-06

Study on Crystallization and Solidification Behaviors of $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ Mold Slags with Hot Thermocouple Technique

ZHOU Zhen-yu, TANG Ping, WEN Guang-hua, LIU Qiang

(College of Material Science and Engineering, University of Chongqing, Chongqing 400045, China.
Corresponding author: ZHOU Zhen-yu, E-mail: zhou-zy@cqu.edu.cn)

Abstract: A mold slag based on $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ system was designed for casting high-aluminum peritectic steels. Single hot thermocouple technique (SHTT) was applied to study the impact of $w(\text{CaO})/w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ on crystallization behaviors. Double hot thermocouple technique (DHTT) was used to simulate the formation of slag film and define the impact of $w(\text{CaO})/w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ on solidification fraction. The results show that the slags can be divided into two groups according to crystallization characters: the group with $w(\text{CaO})/w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ higher than 1.30 (Group II) has a higher tendency of crystallization than that with $w(\text{CaO})/w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ lower 1.30 (Group I). Cuspidine (Group I) and dicalcium silicate (Group II) were precipitated respectively in these two groups during isothermal process. As the $w(\text{CaO})/w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ increased, the crystallization tendency increased sharply which causes the solidification fraction in slag film increased. The slags were also compared with industrial slag used for casting common peritectic steels, showing that the slags with $w(\text{CaO})/w(\text{Al}_2\text{O}_3) \leq 1.30$ have similar properties with industrial slag. The designed $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ slag can be used in casting high-aluminum peritectic steels.

Key words: $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ mold slag; $w(\text{CaO})/w(\text{Al}_2\text{O}_3)$; crystallization behaviors; slag film simulation; solidification fraction

为了满足各行业对钢材质量和性能的要求, 将 Al 作为合金元素加入钢中, 通过不同轧制工艺得到性能优良的高铝钢种, 比如高铝 TRIP 钢, 因其具有良好的的综合力学性能, 在汽车和自动化等行业中应用十分广泛. 但是, 铝是一种性质活泼的元素, 高铝钢种中铝的加入量 $w(\text{Al})$ 通常在 0.5% ~ 2%, 是普通铝镇静钢的 10 ~ 20 倍^[1]. 使用常用硅酸盐保护渣浇注时钢液中的 Al 与渣中氧化性组元(主要是 SiO₂ 等) 发生氧化还原反应使保护渣变性, 不能发挥其应有的冶金功能, 铸坯的表面质量难以保证. 针对该问题人们作了大量研究, 研究最多的是低 SiO₂ ($w(\text{SiO}_2) < 6\%$) 的铝酸钙系非反应性保护渣^[2-3]. 此保护渣浇注时液渣中 SiO₂ 活度低, 抑制了钢 - 渣界面反应, 铸坯表面质量良好; 但保护渣结晶能力过强, 在浇注过程中渣圈过度发展, 润滑不好, 不能实现多炉次连浇. 因此, 低 SiO₂ 的铝酸钙系非反应性保护渣也未能满足连铸生产要求, 必须在高铝钢连铸保护渣中添加足够量的酸性组元以平衡保护渣对钢渣界面反应和结晶性能的要求. 由此本文提出使用 CaO - SiO₂ - Al₂O₃ 系保护渣来控制钢 - 渣界面反应量, 并使反应前、后熔渣的理化性能满足连铸工艺的要求. 但这种 CaO - SiO₂ - Al₂O₃ 系保护渣在连铸过程中的使用还是一个全新的渣系, 针对该渣系的研究和文献报道均比较少见. 由此提出利用热丝法研究钙铝质量分数比对该保护渣结晶性能和凝固行为的影响, 并与工业浇注高铝包晶钢的保护渣比较, 研究该渣系是否适用于高铝钢连铸.

1 实 验

1.1 实验渣系的设计

针对高铝钢连铸时铝酸钙系非反应性保护渣结晶性能太强, 硅酸盐系保护渣反应程度大的问题, 设计一种 CaO - SiO₂ - Al₂O₃ 系保护渣. 分析 CaO - SiO₂ - Al₂O₃ 三元相图(图 1) 可知, 常用的硅酸盐保护渣在 A 区域, 铝酸钙系非反应性保护渣在 C 区域, 介于两者之间存在一个低熔点的 B 区域. 以此低熔点区为基础, 设计一种 SiO₂ 质量分数为 20% 的保护渣用于高铝钢连铸. 为了使保护渣有合适的理化性能, 还需要添加合适的熔剂. MgO, CaF₂ 和 Na₂O 能在保护渣含有较高 Al₂O₃ 时显著降低保护渣的黏度, Na₂O, Li₂O 和 B₂O₃ 都能降低保护渣的熔点^[4]. 实验保护渣具体成分见表 1.

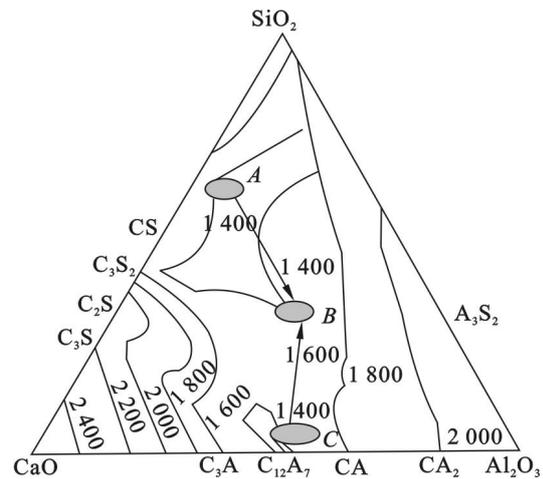


图 1 CaO - SiO₂ - Al₂O₃ 三元相图
Fig. 1 Phase diagram of CaO-SiO₂-Al₂O₃ system

表 1 实验 CaO - SiO₂ - Al₂O₃ 保护渣成分
Table 1 Composition of slags designed for experiments

No.	质量分数/%								$w(\text{CaO})/w(\text{Al}_2\text{O}_3)$	NBO/T
	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaF ₂	Na ₂ O	MgO	Li ₂ O	B ₂ O ₃		
1	22.08	17.88	31.44	13.32	8.98	2.70	1.79	1.81	0.70	0.96
2	24.37	19.74	24.33	14.70	9.91	2.98	1.98	2.00	1.00	1.39
3	27.07	20.14	20.59	14.99	10.11	3.04	2.02	2.04	1.30	1.71
4	29.64	20.01	18.35	14.90	10.05	3.02	2.00	2.03	1.60	1.96
5	31.42	20.10	16.33	14.97	10.09	3.04	2.01	2.04	1.90	2.19
6	33.25	19.87	15.10	14.80	9.98	3.00	1.99	2.02	2.20	2.38
7	34.14	20.08	13.67	14.95	10.08	3.03	2.01	2.04	2.50	2.55
8	35.22	20.07	12.61	14.94	10.08	3.03	2.01	2.04	2.80	2.71

注: NBO/T 值指保护渣中非桥氧和桥氧的比值.

1.2 实验方法

1) 实验渣样的制备. 将配制混匀好的保护渣加入石墨坩埚, 放入 Si - Mo 高温炉内 1350 °C 恒

温 20 min, 均匀成分, 去除气泡. 取液渣进行水淬; 烘干破碎后研磨成粉末渣样 (粒度小于 0.075 mm).

2) 实验采用 DHTT - II 型熔化结晶温度测试仪测试保护渣结晶性能和凝固行为. 具体测试方法见文献[5 - 7]. 实验具体温度制度如图 2 所示.

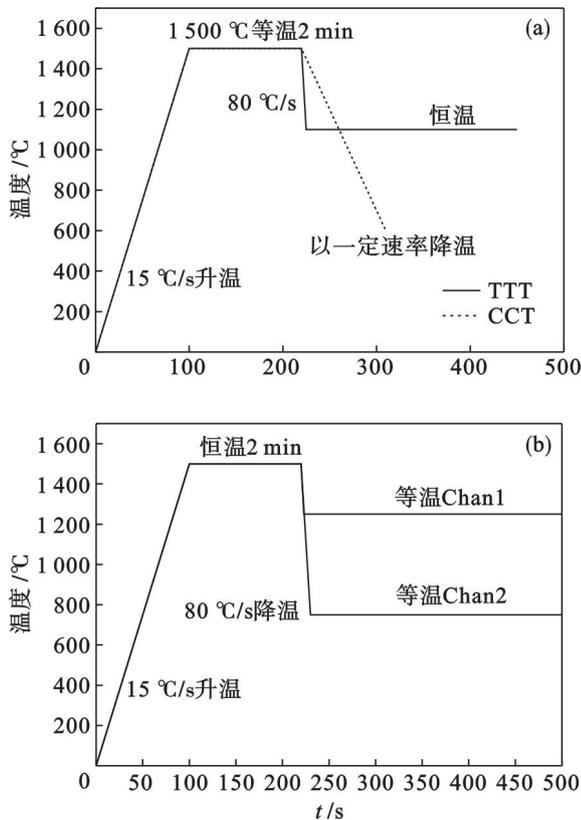


图 2 DHTT - II 型熔化结晶温度测试仪实验温度制度示意图
Fig. 2 Temperature profiles for SHTT and DHTT
(a) 一单丝法实验; (b) 一双丝法实验.

2 结果和讨论

2.1 结晶孕育时间(等温转变 TTT 曲线)

TTT 曲线能反映保护渣在结晶器中析出晶体所需的时间,是保护渣结晶性能重要的组成部分. 实验保护渣的等温结晶过程如图 3 所示,图 4 为实验保护渣和对照渣的 TTT 曲线. 当 $w(\text{CaO})/w(\text{Al}_2\text{O}_3) = 0.70 \sim 1.30$ 时保护渣的 TTT 曲线成“C”型,等温结晶的温度范围在 $900 \sim 1300\text{ }^\circ\text{C}$, $w(\text{CaO})/w(\text{Al}_2\text{O}_3) = 1.30$ 时保护渣的孕育时间比 $w(\text{CaO})/w(\text{Al}_2\text{O}_3) = 0.70$ 和 1.00 时略微缩短. 当 $w(\text{CaO})/w(\text{Al}_2\text{O}_3) \geq 1.60$ 时,实验保护渣结晶性能较 $w(\text{CaO})/w(\text{Al}_2\text{O}_3) \leq 1.30$ 时急剧增加. $w(\text{CaO})/w(\text{Al}_2\text{O}_3) = 1.60$ 和 1.90 时,保护渣在 $1500\text{ }^\circ\text{C}$ 等温过程中析出了晶体, $w(\text{CaO})/w(\text{Al}_2\text{O}_3) = 2.20 \sim 2.80$ 时保护渣在熔化过程中析出了晶体. 实验渣系中,随着 $w(\text{CaO})/w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 的增大,保护渣中 NBO/T 值增大,熔渣中游离的 O^{2-} 浓度增加,游离的 O^{2-} 能导致 Si—O,

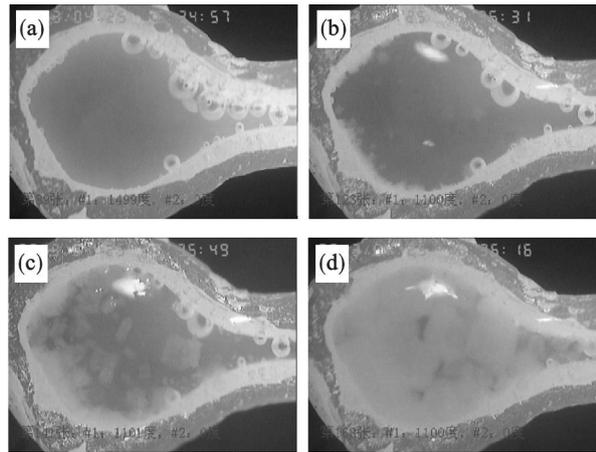


图 3 实验保护渣等温结晶过程
Fig. 3 Crystallization process of a mold slag

- (a) — $1500\text{ }^\circ\text{C}$ 恒温均匀成分;
- (b) — $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 恒温晶体开始析出;
- (c) — $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 恒温晶体长大;
- (d) — $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 恒温结晶结束.

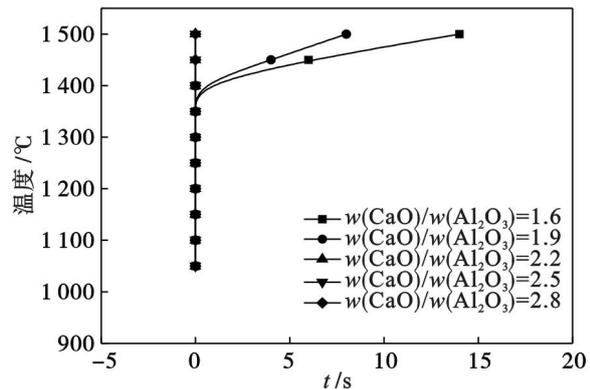
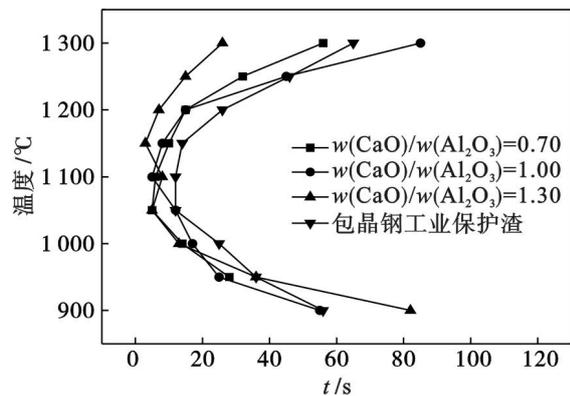


图 4 $w(\text{CaO})/w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 对保护渣孕育时间的影响(TTT 曲线)
Fig. 4 Effect of $w(\text{CaO})/w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ on incubation time of mold slags (TTT diagram)

Al—O 键的断裂,熔体中硅酸盐分子和铝酸盐分子等网络形成体聚合程度降低,分子迁移容易,表现为保护渣结晶性能增强. 据文献[8]报道,以 NBO/T 值等于 2 为转折点,当 NBO/T 值大于 2 后,保护渣结晶性能会急剧增加. 因此,实验保护渣按结晶性能以 $w(\text{CaO})/w(\text{Al}_2\text{O}_3) = 1.30$ 为界

分为两个部分. X 射线衍射图谱显示 $w(\text{CaO})/w(\text{Al}_2\text{O}_3) = 1.00$ 的保护渣在 1 100 °C 时析出的晶体为枪晶石 ($3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{CaF}_2$, 熔点 1 420 °C), $w(\text{CaO})/w(\text{Al}_2\text{O}_3) = 2.50$ 的保护渣在熔化过程中析出硅酸二钙 ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, 熔点 2 130 °C). XRD 衍射图谱如图 5 所示. 随着保护渣 $w(\text{CaO})/w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 增加, 熔渣中 CaO 活度升高, 为过冷度和 $w(\text{CaO})/w(\text{SiO}_2)$ 更大的硅酸二钙晶体的优先析出创造了条件.

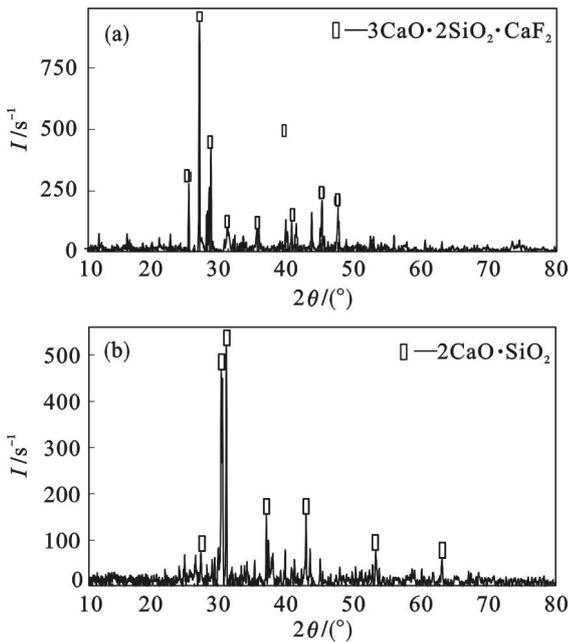
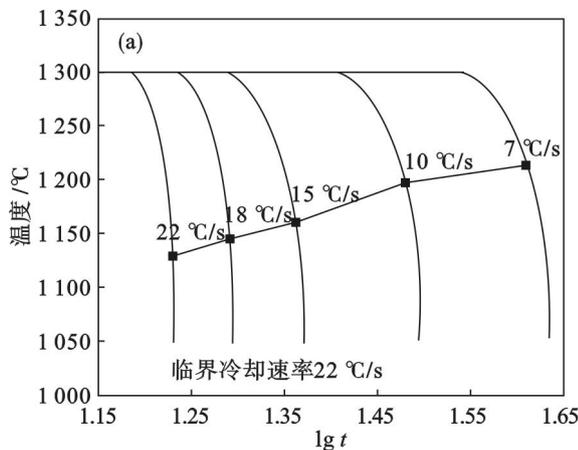


图 5 保护渣等温结晶相 X 射线衍射图谱
Fig. 5 XRD pattern of crystallization phases precipitated during TTT experiment
(a) — $w(\text{CaO})/w(\text{Al}_2\text{O}_3) = 1.0$;
(b) — $w(\text{CaO})/w(\text{Al}_2\text{O}_3) = 2.5$.

2.2 临界冷却速度

连续冷却转变 CCT 曲线能获得保护渣在结



晶器中析出晶体所需的临界冷却速度, 反映保护渣在结晶器冷却条件下析出晶体的可能性. 工业生产中结晶器与连铸坯壳之间弯月面处的冷却速度为 1 ~ 100 °C/s, 铸坯表面冷却速度通常在 20 °C/s 左右. 本实验渣系中, $w(\text{CaO})/w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 为 0.70, 1.00 和 1.30 时, 保护渣的临界冷却速度分别为 22, 22 和 20 °C/s, 具有在实际连铸过程中析出晶体的条件; 当 $w(\text{CaO})/w(\text{Al}_2\text{O}_3) = 1.60$ 和 1.90 时保护渣在 1 500 °C 等温过程析出晶体; $w(\text{CaO})/w(\text{Al}_2\text{O}_3) = 2.20 \sim 2.80$ 时, 保护渣在升温至 1 500 °C 均匀成分过程中析出晶体. 对照包晶钢保护渣的临界冷却速度为 20 °C/s, 说明实验渣系中 $w(\text{CaO})/w(\text{Al}_2\text{O}_3) \leq 1.30$ 时, 实验渣与对照渣有相近的结晶趋势; 当 $w(\text{CaO})/w(\text{Al}_2\text{O}_3) > 1.30$ 时, 保护渣结晶能力强于对照渣, 不适用于高铝包晶钢连铸生产要求.

2.3 保护渣结晶活化能分析

结晶活化能是反映保护渣结晶性能的重要参数, 它是保护渣析出晶体时必须克服的阻力 (能量壁垒). 结晶活化能越大, 越难以析出晶体. 采用 Kissinger 方程来计算和分析实验渣系的结晶活化能.

$$\ln(\theta_p^2/a) = \ln(E/R) - \ln\nu + E/R\theta_p.$$

式中: E 为结晶活化能, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; a 为降温速率, $\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$; θ_p 为开始结晶温度, °C; R 为气体常数; ν 为频率因子.

利用单丝法测得 $w(\text{CaO})/w(\text{Al}_2\text{O}_3) = 1.00$ 时保护渣在不同冷却速度下的结晶温度; 针对 $w(\text{CaO})/w(\text{Al}_2\text{O}_3) = 2.50$ 的保护渣熔化过程析出晶体的特点, 增大升温速度到 1 500 °C 然后冷却, 观察不同冷却速度下的结晶温度, 得到 CCT 曲线如图 6 所示. 由此得到保护渣的 Kissinger 方程关系图如图 7 所示.

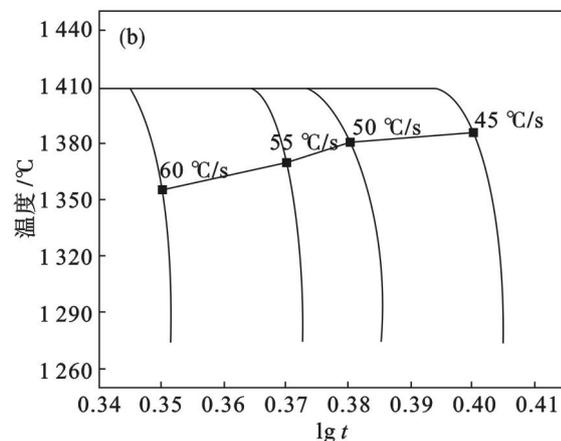


图 6 保护渣 CCT 曲线
Fig. 6 CCT diagrams of mold slags

(a) — $w(\text{CaO})/w(\text{Al}_2\text{O}_3) = 1.0$; (b) — $w(\text{CaO})/w(\text{Al}_2\text{O}_3) = 2.5$.

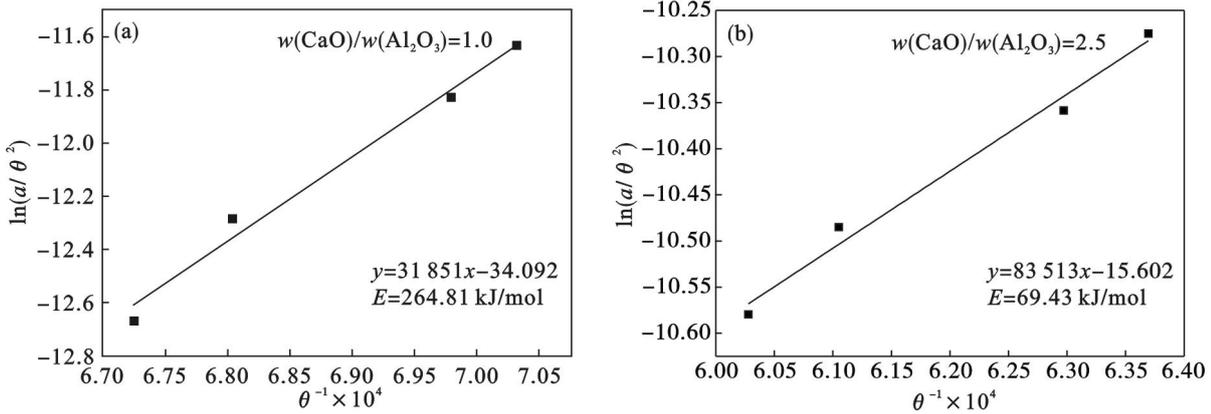


图 7 不同降温速率下保护渣 Kissinger 方程关系图
 Fig. 7 Plots of Kissinger equation for mold slag at various cooling rates
 (a)— $w(\text{CaO})/w(\text{Al}_2\text{O}_3) = 1.0$; (b)— $w(\text{CaO})/w(\text{Al}_2\text{O}_3) = 2.5$.

随着结晶活化能减小,熔渣在冷却过程中析出晶体所需要克服的能量壁垒减小,结晶趋于容易. 由图 7 可知, $w(\text{CaO})/w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 从 1.00 增加到 2.50 时,结晶活化能减小了 $195.38 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 约 73.8%. 结晶活化能的降低使熔渣在降温过程中析晶阻力减小,结晶性能增强.

2.4 熔渣凝固特性分析

在连铸过程中,液渣流入结晶器铜壁和铸坯之间的间隙后形成分层结构,一般包括靠近水冷铜壁侧的玻璃态层、中间的晶体层和靠近铸坯侧的液态渣层^[9],玻璃态层和晶体层统称为固态渣膜层. 在连铸过程中,固态渣膜层向下的运动速度约占液态渣膜层的 1/10,液态渣膜造成了保护渣消耗总量的 90%,保护渣提供润滑的程度可以通过液渣层厚度得到反映,而保护渣的结晶性能决定了渣膜分层中晶体层的发展程度,也就是决定了靠近铸坯侧液渣层的厚度,保护渣结晶性能是影响结晶器内润滑效果的重要因素之一. 通过双丝法模拟保护渣在结晶器中渣膜形成的温度条件,两个热电偶之间形成稳定的温度梯度后,熔渣也将形成类似分层结构,定义固相(玻璃层和结晶层)体积分数为 φ ,液相体积分数为 $1 - \varphi$. 图 8 是实验渣双丝法实验过程图.

在实验过程中,熔渣在急速冷却达到预设温度梯度过程中,低温端 Chan2 附近先形成玻璃层,热端 Chan1 附近为液渣. 恒温过程中,渣膜液渣层中有细小晶体析出并向热端 Chan1 移动;同时原玻璃层由于回热结晶的原因,表面反光程度减弱,成为玻璃和晶体的混合状态;最后渣膜形成稳定的分层结构,靠近热端 Chan1 仍保留着一定厚度的液渣层. 以双热电偶形成特定温度梯度为零时刻开始统计固相体积分数,并绘制成曲线.

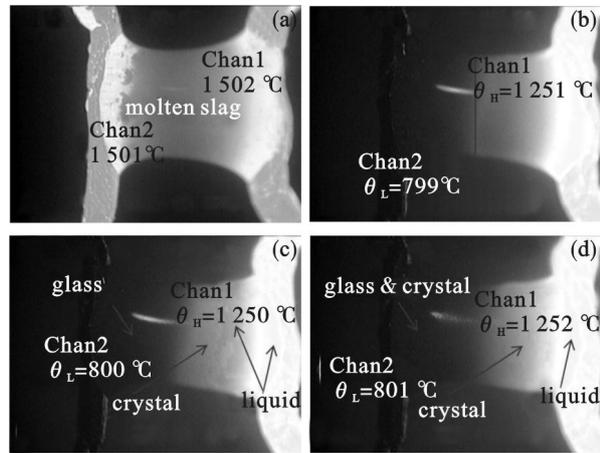


图 8 双丝法实验测试示意图
 Fig. 8 Schematics of DHTT measurement process
 (a)—拉伸形成液态渣膜; (b)—形成一定的温度梯度;
 (c)—液态渣中晶体析出; (d)—渣膜结构趋于稳定.

实验保护渣在双丝法实验过程中的凝固特征曲线如图 9 所示,呈现出单调增加最后保持平稳的特点,热电偶之间形成稳定的温度梯度一段时

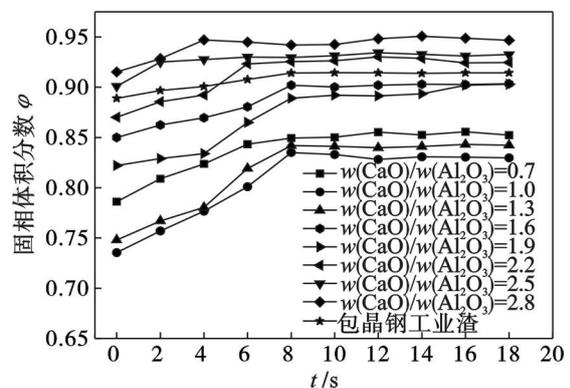


图 9 不同 $w(\text{CaO})/w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 比保护渣固相体积分数随时间变化
 Fig. 9 Variation of solidification fraction with time for different $w(\text{CaO})/w(\text{Al}_2\text{O}_3)$

间后,保护渣渣膜分布达到稳定状态. 保护渣固相体积分数 φ 随着 $w(\text{CaO})/w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 增加而增大. 当 $w(\text{CaO})/w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 在 0.70 ~ 1.30 时,固相体积分数处于 0.80 ~ 0.85 之间;当 $w(\text{CaO})/w(\text{Al}_2\text{O}_3) \geq 1.60$ 时, φ 增加明显;当 $w(\text{CaO})/w(\text{Al}_2\text{O}_3) = 2.80$ 时, φ 达到最大值 0.95. 在保护渣熔点相近的情况下,结晶能力的强弱是决定固相体积分数的主要因素. 保护渣结晶能力强,析晶温度高,则渣膜中保护渣结晶率大,使渣膜固相体积分数大,液渣层所占比例减小. 在实际连铸过程中,结晶器内铸坯坯壳与结晶器壁之间的液态渣膜占整个渣膜厚度的 0.1 ~ 0.2^[10]. 双丝法实验结果表明,当 $w(\text{CaO})/w(\text{Al}_2\text{O}_3) \leq 1.30$ 时,实验保护渣能提供足够厚度的液态渣膜,保证结晶器内的润滑. 这种变化趋势与 TTT 和 CCT

实验观察到的结果一致.

2.5 实验渣与包晶钢的工业保护渣对比

为了验证实验保护渣能否适用于包晶钢连铸生产要求,与浇注包晶钢板坯的工业保护渣作对比,测试了对照保护渣的孕育时间和固相体积分数,计算结晶活化能,如表 2 所示.

由表 2 可知,该保护渣的最短孕育时间为 10 s;在降温过程中,晶体析出所必需克服的活化能为 248.74 kJ·mol⁻¹;保护渣双丝法渣膜固相体积分数 φ 约为 0.885;与 $w(\text{CaO})/w(\text{Al}_2\text{O}_3) = 0.7 \sim 1.3$ 的实验渣接近. 由以上比较可知,当 $w(\text{CaO})/w(\text{Al}_2\text{O}_3) \leq 1.3$ 时,实验渣结晶性能和凝固特性能满足包晶钢连铸要求,能应用于高铝包晶钢连铸.

表 2 CaO - SiO₂ - Al₂O₃ 保护渣与工业包晶钢保护渣结晶和凝固性能比较

Table 2 Comparison of crystallization and solidification properties between experimental and industrial slags

渣型	最短孕育时间/s	临界冷却速度/(°C·s ⁻¹)	结晶活化能/(kJ·mol ⁻¹)	固相体积分数
$w(\text{CaO})/w(\text{Al}_2\text{O}_3) = 1.0$	7	22	264.81	0.824
工业包晶钢保护渣	10	20	248.74	0.885

3 结 论

1) 在 $w(\text{CaO})/w(\text{Al}_2\text{O}_3) = 0.7 \sim 2.8$ 的范围内,实验保护渣的结晶性能随着 $w(\text{CaO})/w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 增大而增大;且以 $w(\text{CaO})/w(\text{Al}_2\text{O}_3) = 1.30$ 为界分为两部分, $w(\text{CaO})/w(\text{Al}_2\text{O}_3) > 1.30$ 时保护渣的结晶性能明显强于 $w(\text{CaO})/w(\text{Al}_2\text{O}_3) \leq 1.30$ 的保护渣,结晶活化能明显降低;XRD 结果显示 $w(\text{CaO})/w(\text{Al}_2\text{O}_3) = 1.00$ 时等温结晶过程析出了枪晶石 ($3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{CaF}_2$), $w(\text{CaO})/w(\text{Al}_2\text{O}_3) = 2.50$ 时析出了硅酸二钙 ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$).

2) 双丝法结果表明,保护渣结晶能力越强,渣膜固相体积分数越大. 随着 $w(\text{CaO})/w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 增加,实验保护渣的渣膜固相体积分数增加,当 $w(\text{CaO})/w(\text{Al}_2\text{O}_3) \leq 1.30$ 时,渣膜固相体积分数能满足连铸生产过程要求,当 $w(\text{CaO})/w(\text{Al}_2\text{O}_3) > 1.30$ 时,由于保护渣结晶能力太强使渣膜固相体积分数超出连铸生产要求的上限,不能提供良好的润滑.

参考文献:

[1] Gao J C. Preventive measures for nozzle clogging in continuous casting of high aluminum steels of Jinan Iron and Steel[J]. *Refractories*, 2007, 41(5): 386 - 388.

[2] 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 Transaction B*, 2008, 39(1): 66 - 74.

[3] Kim M S, Kang Y B, Lee S W. A reaction mechanism between high Mn-high Al steel and molten mold fluxes [C]//The 5th International Congress on the Science and Technology of Steelmaking. Dresden, 2012: 1 - 3.

[4] 王欢,唐萍,文光华,等. 氧化锂对高铝钢保护渣结晶行为及渣膜传热的影响[J]. *北京科技大学学报*, 2011, 33(5): 544 - 549.
(Wan Huan, Tang Ping, Wen Guang-hua, et al. The influence of Li₂O to high aluminum steels on crystallization and heat transfer[J]. *Journal of University of Science and Technology Beijing*, 2011, 33(5): 544 - 549.)

[5] Kashiwaya Y, Nanauchi T, Pham K S. Crystallization behaviors concerned with TTT and CCT diagrams of blast furnace slag using hot thermocouple technique [J]. *ISIJ International*, 2007, 47(1): 44 - 52.

[6] Kashiwaya Y, Cicutti C E, Cramb A W. An investigation of the crystallization of a continuous casting mold slag using the single hot thermocouple technique [J]. *ISIJ International*, 1998, 38(4): 357 - 365.

[7] Ramirez-Lopez P E, Lee P D, Mills K C. A new approach for modelling slag infiltration and solidification in a continuous casting mould [J]. *ISIJ International*, 2010, 50(12): 1797 - 1804.

[8] Ramirez-Lopez P E, Lee P D, Mills K C. Explicit modeling of slag infiltration and shell formation during mould oscillation in continuous casting [J]. *ISIJ International*, 2010, 50(3): 425 - 434.

[9] Li Z, Thackray R, Mills K C. A test to determine crystallinity of mould fluxes [C]// VII International Conference on Molten Slags, Fluxes and Salts. Cape Town: The South African Institute of Mining and Metallurgy, 2004: 813 - 819.

[10] Mills K C, Fox A B, Li Z, et al. Performance and properties of mould fluxes [J]. *Ironmaking and Steelmaking*, 2005, 32(1): 26 - 33.