

利用 TEC 方法定量分析连铸保护渣结晶比

余 亮, 文光华, 唐 萍, 杨昌霖
(重庆大学 材料科学与工程学院, 重庆 400044)

摘 要: 采用 HF-200 渣膜热流模拟仪获取了两种不同 Li_2O 含量的高铝钢连铸保护渣的固态渣膜和水淬渣, 通过研磨、过筛和压样得到满足热膨胀仪实验尺寸的样品. 利用热膨胀曲线 (thermal expansion curve, TEC) 法测定保护渣结晶比及其重现性, 并通过 DSC 方法进行验证. 结果表明: TEC 方法能够测定保护渣的结晶比, 其结果的重现性较好, 相差最大 2.7%, 并且 TEC 测定结果与 DSC 测定结果相吻合; TEC 开始收缩温度点和 DSC 玻璃化转变温度点一致, 比 DSC 出现峰值的温度点要低; 相比 DSC 法, TEC 方法不会因为基线而产生积分误差, 是一种研究保护渣结晶性能较好的方法.

关 键 词: 连铸; 结晶器保护渣; 结晶比; TEC; DSC

中图分类号: TF 03*1 文献标志码: A 文章编号: 1005-3026(2017)01-0071-05

Crystallization Fraction of Continuous Casting Mold Fluxes Using TEC Method

YU Liang, WEN Guang-hua, TANG Ping, YANG Chang-lin

(College of Materials Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China. Corresponding author: YU Liang, E-mail: yuliang@cqu.edu.cn)

Abstract: The solid slag film and quenched slag of a high-Al steels mold flux with different Li_2O contents were obtained by a HF-200 heat flux simulator. Through grinding, sieving and compacting, the size of the obtained specimen can meet the requirement of TEC (thermal expansion curve) measurement. The crystallization fraction and the reproducibility of data were investigated by the TEC method and proved by the DSC (differential scanning calorimeter) method. The results show that the TEC method can be employed to study the crystallization fraction of mold fluxes. The method is accurate, reliable and reproducible, with maximum difference of 2.7%. The results obtained by TEC agree well with DSC measurements. The temperature of starting to shrink on TEC curve is in accordance with the glass transition temperature on DSC curve, and is lower than the peak temperature of DSC curve. Compared with DSC method, the TEC method does not lead to uncertainty in the determination of the area due to the baseline shift in DSC, and is thus a better method to study the crystallization of mold fluxes.

Key words: continuous casting; mold fluxes; crystallization fraction; TEC (thermal expansion curve); DSC (differential scanning calorimeter)

在连铸过程中, 保护渣的主要功能是防止钢水二次氧化、绝热保温、吸收钢液中上浮的夹杂物、润滑铸坯、控制铸坯传热^[1]. 其中, 控制结晶器和凝固坯壳之间水平传热对连铸过程的铸坯质量有着至关重要的影响, 而控制水平传热中关键之一是控制好固态渣膜的结晶比^[2-3]. 基于晶体

与非晶体在物理性质上的差异评价保护渣的结晶特性, 前人已作了大量的研究. 目前, 常用定量测试结晶比有 XRD, DTA, DSC, SEM, CLSM, SHTT, DHTT 等方法. 其中 SEM, CLSM, SHTT 和 DHTT 方法是通过利用渣膜中非晶体和晶体的形貌不同来对图形进行定量分析, 从而得到结

晶比^[4-5]. XRD 是根据晶体会产生衍射峰的特点,用内标法或者 K 值法得到渣膜结晶比^[6-7], XRD 方法适合晶体类型比较单一的非晶态合金,对于含有多种晶体的固态渣膜,用 X 射线衍射法得到准确的结晶比是比较困难的. DTA, DSC 则是根据加热过程中非晶体会发生再结晶而放热的现象,通过比较渣膜和水淬渣产生的放热峰面积得到结晶比^[8-9]. Tsutsumi 等^[10]通过 CLSM 研究发现,不同结晶比的渣具有不同的表面粗糙度,结晶能力强的保护渣其渣膜表面粗糙度大,造成渣膜与铜模的气隙也大. Shibata 等^[11]利用表面轮廓仪研究保护渣渣膜粗糙度发现,保护渣渣膜表面粗糙度在 70 ~ 170 μm,中碳钢保护渣渣膜的表面粗糙度较低碳钢保护渣的表面粗糙度大,在 150 μm 左右. 结晶渣膜由于结晶发生收缩,在渣膜与结晶器铜模之间产生气隙,降低热流,既然保护渣渣膜结晶和其收缩相关,那么,可以通过测试保护渣的热收缩量大小来确定不同渣膜的结晶比. 基于上述文献的启发,本文设计了不同 Li₂O 含量的高铝钢连铸保护渣,利用热膨胀曲线 (thermal expansion curve, TEC) 法测试保护渣的结晶比,并采用 DSC 法对相同样品进行验证.

1 实验方法

1.1 渣样组成

由于高铝钢连铸用保护渣结晶能力强,所以加入 Li₂O 来适当调整其结晶比^[5]. 本文选用 2 种不同 Li₂O 含量的高铝钢保护渣样进行测试,化学成分见表 1,渣样均用分析纯化学试剂配制而成.

表 1 实验用渣样的化学成分 (质量分数)

Table 1 Chemical composition of mold fluxes used for high-Al steels (mass fraction) %

渣样号	SiO ₂	CaO	F	Al ₂ O ₃	MgO	Li ₂ O	合计
NOL1	15.38	46.13	9.50	26.00	1.00	2.00	100
NOL2	15.00	45.00	9.50	26.00	1.00	3.50	100

1.2 渣膜和水淬渣的获取

本次研究所需的渣膜和水淬渣通过 HF-200 型渣膜热流模拟仪来获得,此方法的可行性和操作步骤见文献[12],将获得的渣膜和水淬渣分别研磨混匀后,并过 0.074 mm 筛制成粉末.

1.3 TEC 法测量固态渣膜结晶比实验方法

TEC 测试仪器为德国耐驰 DIL402C 热膨胀仪,选用石英支架和蓝宝石标样,测试温度从室温升至 800 ℃,升温速度 10 ℃/min,通入流量为

80 mL/min 的氩气. 耐驰 DIL402C 为顶杆法测试 TEC,要求实验样品两端面平行,由于水淬渣和渣膜这样的硅酸盐材料脆性很大,较难通过金属加工的方法得到满足热膨胀仪要求尺寸的样品,因此,借鉴粉末冶金制备的方法,首先,把 (60 ± 5) mg 样品装入 Cr12 钢压样模具中,然后,在 CMT5105 万能材料试验机下给予模具从 0 到 1 000 kg 连续增大的压力,并在 1 000 kg 压力下稳定 5 min,最后脱模,得到直径为 5 mm 的圆柱体样品. 两种渣系的水淬渣样和渣膜样分别都压制 2 个,以便进行相同条件下的重复实验,表 2 为各样品压制后的厚度. 参照 DSC 计算结晶比的方法,TEC 法测试保护渣结晶比的计算公式为^[8-9]

$$k = 1 - \frac{\Delta L_m}{\Delta L_s}.$$

(1)

式中: ΔL_m 为渣膜样品的收缩百分比; ΔL_s 为水淬渣样品的收缩百分比.

表 2 压制后样品厚度

Table 2 Thickness of specimen after compacting mm

样品	NOL1 水淬渣	NOL2 水淬渣	NOL1 渣膜	NOL2 渣膜
第一个样品	1.52	1.53	1.52	1.50
第二个样品	1.54	1.52	1.54	1.53

1.4 DSC 法测量固态渣膜结晶比实验方法

采用德国 NETSCH 449 F3 同步热分析仪. 首先,用电子分析天平称取样品 (15 ± 1) mg 放置于铂铑坩埚中,参比坩埚为空的铂铑坩埚;其次,将样品从室温升至 800 ℃,升温速度 10 ℃/min,在升温过程中全程通入氩气作为保护气氛,流量为 80 mL/min;然后,利用热分析软件 NETZSCH Proteus Thermal Analysis 计算峰面积,可得到再结晶过程的热焓值.

2 实验结果与分析

2.1 确定样品玻璃化转变温度起始点和结束点

确定玻璃化转变温度的方法有膨胀计法、DSC 法和折光率等多种方法,本文运用 Proteus Thermal Analysis 软件分析 NOL1 水淬渣和 NOL2 水淬渣的 DSC 曲线,如图 1 所示,可以得到样品 NOL1 水淬渣和 NOL2 水淬渣的玻璃化转变温度起始点和结束点分别为 560.1, 751.2 ℃ 和 460.1, 728.7 ℃. 由于同一种渣系的水淬渣和渣膜成分相同,因此,玻璃化转变起始点和结束点也基本相同.

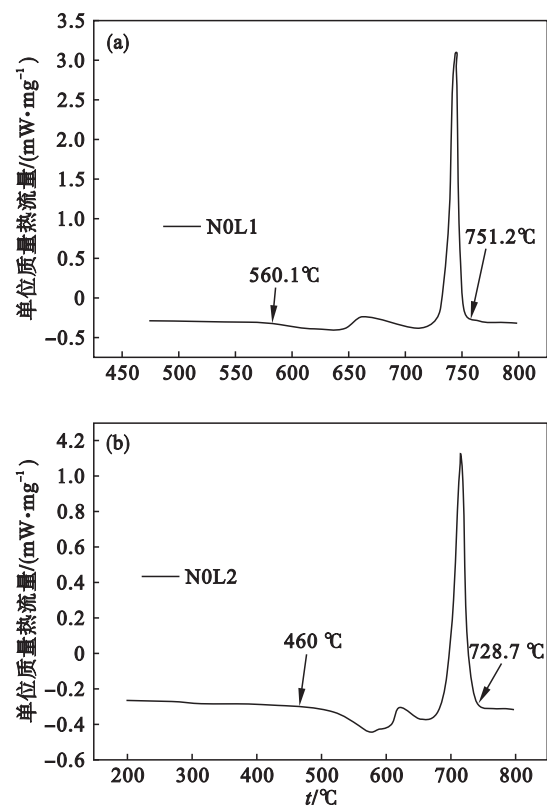


图 1 水淬渣 DSC 曲线
Fig. 1 DSC curves of quenched slag
(a)—N0L1; (b)—N0L2.

2.2 TEC 法测试结果

图 2 是实验样品收缩率随温度变化的关系。根据上述得到的样品玻璃化转变温度起始点和结束点,由图 2a 可以得到 TEC 实验 N0L1 水淬渣样和渣膜样收缩率分别为 6.29% 和 1.08%; 同样,由图 2b 可以得到 N0L2 水淬渣样和渣膜样收缩率分别为 4.99% 和 1.12%。图 3 是 N0L1 和 N0L2 两个渣的重复实验结果,水淬渣样和渣膜样收缩率分别为 6.27%, 1.05% 和 4.98%, 1.11%。通过对同一种渣系相同实验条件下重复 TEC 实验,实验结果相近,相对误差最大 2.7%, 说明 TEC 实验重现性较好。

两种渣系的水淬渣收缩都较渣膜收缩更大,说明渣膜中的非晶体含量较水淬渣少,水淬渣可以看成完全非晶体^[9]。非晶体是一种亚稳相,在加热过程中会向晶体转变,TEC 曲线表现为收缩。由于渣膜中也含有部分非晶体,在加热过程中发生再结晶反应,TEC 曲线同样表现为收缩;而渣膜中的晶体部分不发生收缩。渣膜在加热过程中单位长度的收缩量与水淬渣在加热过程中单位长度的收缩量越接近,表明渣膜的非晶体比例越高。将渣膜与水淬渣加热过程中的收缩量进行对比,按照 TEC 法的保护渣结晶比计算公式(1),得

到的渣膜结晶比结果见表 3。

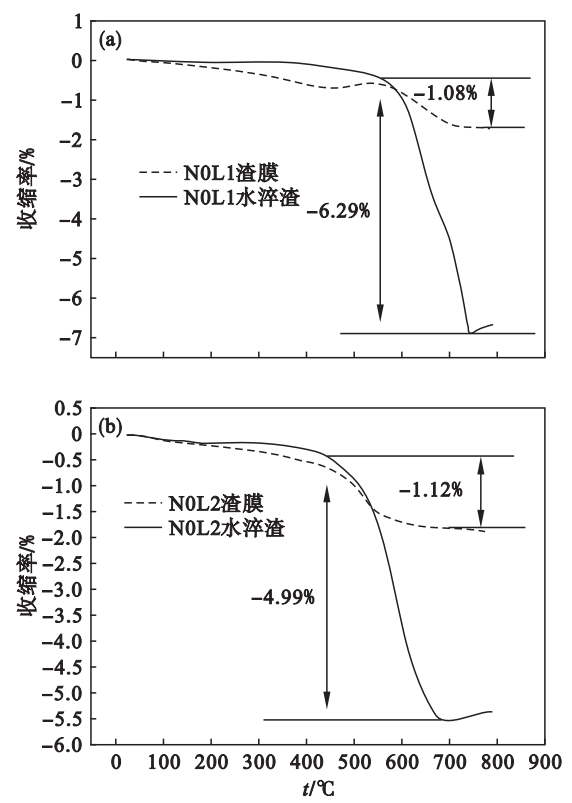


图 2 TEC 曲线
Fig. 2 Results of TEC measurement
(a)—N0L1; (b)—N0L2.

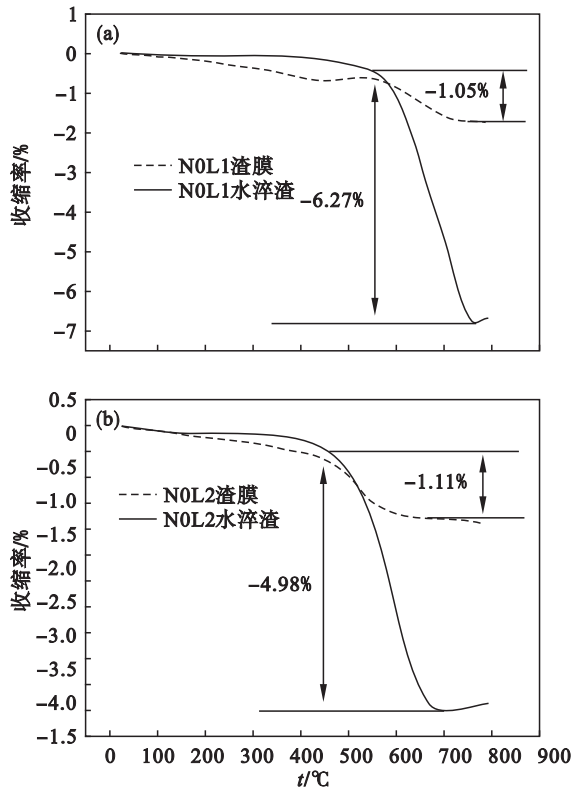


图 3 重复样 TEC 曲线
Fig. 3 Results of TEC measurement for repeat sample
(a)—N0L1(重复样); (b)—N0L2(重复样).

表 3 TEC 法结晶比计算结果

渣样	$\Delta L_m/\%$	$\Delta L_s/\%$	k
渣膜 N0L1	1.08	6.29	0.828
渣膜 N0L1(重复样)	1.05	6.27	0.833
渣膜 N0L2	1.12	4.99	0.776
渣膜 N0L2(重复样)	1.11	4.98	0.777

2.3 DSC 法验证

为了验证 TEC 结晶比计算的可靠性,用 DSC 方法测试同样的样品,并计算了渣膜的结晶比. DSC 曲线如图 4 所示,曲线是热流随温度变化的关系,通过软件计算积分面积,得到单位质量的放热焓值(阴影面积). 图 4a 中 N0L1 水淬渣、渣膜的第一峰和第二峰的焓值分别为 31 和 195 J/g, 2.855 和 35.85 J/g;图 4b 中 N0L2 水淬渣、渣膜的第一峰和第二峰的焓值分别为 9.738 和 178.3 J/g,0.428 和 42.55 J/g. 两种渣系的水淬渣峰面积都较渣膜峰面积更大,DSC 法结晶比的表达式^[8-9]为

$$k_{\text{DSC}} = 1 - \frac{\Delta H_m}{\Delta H_s}.$$

(2)

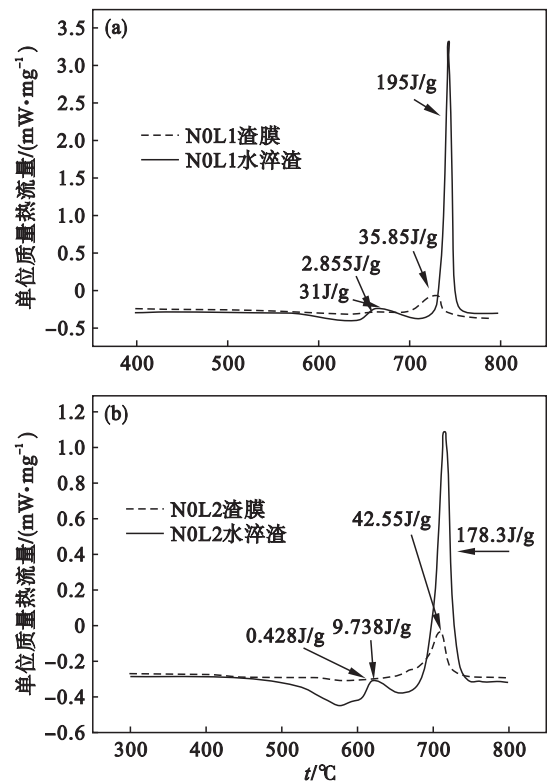


图 4 DSC 曲线(水淬渣和渣膜)

Fig. 4 Results of DSC measurement (quenched slag and slag film)

(a)—N0L1; (b)—N0L2.

式中: ΔH_m 为渣膜单位质量放出的热量; ΔH_s 为水淬渣单位质量放出的热量. 对于此渣系 ΔH_m , ΔH_s 为第一峰和第二峰焓值之和,通过结晶比计算式(2)得到的结果见表 4.

表 4 DSC 法结晶比计算结果

渣样	$\Delta H_m/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$\Delta H_s/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	k_{DSC}
N0L1	38.705	226.000	0.829
N0L2	42.978	188.038	0.771

TEC 测试得到 N0L1 渣和 N0L2 渣的开始收缩温度点分别为 560.1 和 460.1 $^{\circ}\text{C}$,其结果与 DSC 测试得到的玻璃化转变温度点一致,但比 DSC 测试得到的 N0L1 渣和 N0L2 渣的峰值温度(664 和 620 $^{\circ}\text{C}$)都要低. 两种渣系热收缩起始温度都在玻璃化转变起始温度点,而不是在 DSC 曲线上峰值温度点,因此,TEC 开始转变温度较 DSC 出现放热峰的温度更低,说明再结晶开始转变时,渣膜就已经开始收缩.

从表 3 和表 4 可知,由 TEC 方法和 DSC 方法得到的渣膜结晶比结果相近,两者误差在 2% 以内. 压成粉末的保护渣虽然在加热全过程会存在烧结现象,带来额外的收缩,对 TEC 法测试得到的结果带来一定的偏差,但由于加热温度较低,烧结带来的误差影响较小,可忽略不计. 然而, DSC 曲线计算得到峰面积会因峰的起始点和结束点不在同一条水平线造成积分面积的偏差,特别是在基线不平的情况下误差更大^[8],而 TEC 方法不会受到基线不平的影响. 因此,TEC 法测试保护渣的结晶比可能会更好一些.

3 结 论

- 1) 两次 TEC 实验得到 N0L1 渣膜和 N0L2 渣膜的结晶比分别为 0.828, 0.833 和 0.776, 0.777,其测试结果重现性较好,最大相差 2.7%. DSC 方法得到 N0L1 渣膜和 N0L2 渣膜的结晶比分别为 0.829 和 0.771,两种方法得到的结果吻合.
- 2) TEC 测试得到 N0L1 渣和 N0L2 渣的开始收缩温度点分别为 560.1 和 460.1 $^{\circ}\text{C}$,其结果与 DSC 测试得到的玻璃化转变温度点一致,但比 DSC 测试 N0L1 渣和 N0L2 渣的峰值温度要低.
- 3) 相比 DSC 法,TEC 方法不会因为基线而产生积分误差,是一种研究保护渣结晶性能较好的方法.

参考文献：

[1] Watanabe T, Hashimoto H, Hayashi M. Effect of alkali oxides on crystallization in CaO-SiO₂-CaF₂ glasses [J]. *ISIJ International*, 2008, 48 (7) : 925 - 933.

[2] Thackray Z L R, Mills K C. A test to determine crystallinity of mould fluxes [C] // The 7th International Conference on Molten Slags, Fluxes and Salts. Cape Town: The South African Institute of Mining and Metallurgy, 2004: 813 - 819.

[3] Cho J W, Shibata H, Emi T, et al. Thermal resistance at the interface between mold flux film and mold for continuous casting of steels [J]. *ISIJ International*, 1998, 38 (5) : 440 - 446.

[4] Cho J W, Shibata H. Effect of solidification of mold fluxes on the heat transfer in casting mold [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2001, 28 (2) : 110 - 117.

[5] Lu B X, Chen K, Wang W L, et al. Effects of Li₂O and Na₂O on the crystallization behavior of lime-alumina-based mold flux for casting high-Al steels [J]. *Metallurgical and Materials Transaction B*, 2014, 45 (8) : 1496 - 1509.

[6] Yang H W, Wen J, Quan M X, et al. Evaluation of the volume fraction of nanocrystals devitrified in Al-based amorphous alloys [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2009, 35 (5) : 235 - 238.

(上接第 70 页)

3) 本文提出的“碱浸脱铝湿法处理—煅烧制备氧化铬”新工艺具有流程简单、铬回收率高、副产物能有效回收等优点,得到的氧化铬产品符合工业使用标准,且对于氢氧化铬渣资源综合利用开辟了一条新的途径。

参考文献：

[1] 丁翼,纪柱. 铬化合物生产与应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.

(Ding Yi, Ji Zhu. Production and application of chromium compound [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003.)

[2] 成思危,丁翼,杨春荣,等. 铬盐生产工艺 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1991.

(Cheng Si-wei, Ding Yi, Yang Chun-rong, et al. Chromate production process [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1991.)

[3] 纪柱. 铬渣的危害及无害化处理综述 [J]. 无机盐工业, 2003, 35 (3) : 1 - 4.

(Ji Zhu. The harm and harmless treatment of chromium residue [J]. *Inorganic Salt Industry*, 2003, 35 (3) : 1 - 4.)

[4] Margaret G, John G F, Peter A, et al. Calcium polysulfide remediation of hexavalent chromium contamination from chromite ore processing residue [J]. *Science of the Total Environment*, 2006, 364 (1/2/3) : 32 - 44.

[5] Qi T, Zhang Y, Guo Y H, et al. Preparation of high purity

[7] Hoa L T M. Structural properties and evaluation of crystal fraction by cryogenic heat capacity measurements of Fe-based nanocrystalline alloy [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2006, 42 (3) : 50 - 53.

[8] Mills K C, Courtney L, Fox A B, et al. The use of thermal analysis in the determination of the crystalline fraction of slag film [J]. *Thermochimica Acta*, 2002, 39 (1) : 175 - 184.

[9] 文光华,王哲,张铨,等. 基于 DSC 的连铸保护渣固体渣膜结晶比定量分析 [J]. 重庆大学学报, 2015, 38 (2) : 72 - 79.

(Wen Guang-hua, Wang Zhe, Zhang Quan, et al. Quantitative study on solid slag film crystallinity of mould fluxes by using DSC method [J]. *Journal of Chongqing University*, 2015, 38 (2) : 72 - 79.)

[10] Tsutsumi K, Nagasaka T, Himo M. Surface roughness of solidified mold flux in continuous casting process [J]. *ISIJ International*, 1999, 39 (11) : 1150 - 1159.

[11] Shibata H, Kondo K, Suzuki M, et al. Thermal resistance between solidifying steel shell and continuous casting mold with intervening flux film [J]. *ISIJ International*, 1996, 55 (36) : 179 - 182.

[12] Wen G H, Sridhar S, Tang P, et al. Development of fluoride-free mold powders for peritectic steel slab casting [J]. *ISIJ International*, 2007, 47 (8) : 1117 - 1125.

magnesium oxide and magnetic ferrite from chromium containing residue. I: mathematical model and experiments under atmospheric carbonate leaching [C] // Proceedings of the Third Okinaga Symposium on Materials Science and Engineering Serving Society. Chiba, 1998: 73 - 76.

[6] Chen Z T, Du Y, Li Z F, et al. Synthesis of black pigments containing chromium from leather sludge [J]. *Ceramics International*, 2015, 41 (8) : 9455 - 9460.

[7] Li X B, Qi T G, Jiang X M, et al. New technology for comprehensive utilization of aluminum-chromium residue from chromium salts production [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2008, 18 (2) : 463 - 468.

[8] 景学森,蔡木林,杨亚提. 铬渣处理处置技术研究进展 [J]. 环境技术, 2006 (3) : 33 - 37.

(Jing Xue-sen, Cai Mu-lin, Yang Ya-ti. Research progress on treatment and disposal technology of chromium residue [J]. *Environmental Technology*, 2006 (3) : 33 - 37.)

[9] Zhang Y, Zheng S L. Green manufacturing process of chromium compounds [J]. *Environmental Process*, 2005, 24 (1) : 44 - 50.

[10] Thongkanluang T, Limsuwan P, Rakkwamsuk P. Preparation and using of high near-infrared reflective green pigments on ceramic glaze [J]. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 2010, 118 (1377) : 349 - 352.

[11] Thongkanluang T, Limsuwan P, Rakkwamsuk P. Preparation of IR reflective green pigment [J]. *Advanced Materials Research*, 2008 (55/56/57) : 805 - 808.