

连铸结晶器内含钛无氟保护渣固态渣膜再结晶研究

苗胜田¹ 文光华² 唐萍²

(1 中冶京诚工程技术有限公司,北京 100176; 2 重庆大学材料科学与工程学院,重庆 400044)

摘要 将 Kissinger 方程引入到保护渣研究领域,研究了含钛无氟保护渣玻璃体升温结晶(升温速率 5~30 K/min)、液态降温结晶(降温速率 5~30 K/min)的激活能。实验结果表明,保护渣玻璃体的结晶激活能 E 约为 52.75 kJ/mol,保护渣液态降温结晶的激活能 E 约为 61.15 kJ/mol,实验研究的保护渣玻璃体结晶峰温度 915~940 K,急速冷却形成的玻璃态渣膜在结晶器内存在再结晶,衡量保护渣结晶性能应综合考虑液态降温结晶行为和渣膜在结晶器内再结晶的行为。

关键词 含钛无氟保护渣 激活能 玻璃体 结晶

A Study on Recrystallization of Fluoride Free Titanium Bearing Solidified Flux Film of Casting Powder in Mold

Miao Shengtian¹, Wen Guanghua² and Tang Ping²

(1 Zhongye Jingcheng Engineering and Technology Corp Ltd, Beijing 100176;

2 School of Materials Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044)

Abstract With using Kissinger equation in research field of mold powder, the activation energy for the crystallization of glassy state fluoride free titanium bearing mold powder in heating process (heating rate 5~30 K/min) and that for the crystallization of liquid state mold flux in cooling process (cooling rate 5~30 K/min) have been studied. Experimental results show that the activation energy E for the crystallization of glassy state flux in heating process is about 52.75 kJ/mol and the E for the crystallization of liquid state flux in cooling process is about 61.15 kJ/mol. The peak temperature of crystallization of test glass flux is 915~940 K, the glassy state flux film formed in quick cooling process has recrystallization behavior, therefore it should consider both liquid state flux crystallization behavior in cooling process and recrystallization behavior in flux film in mold.

Material Index Fluoride Free Titanium Bearing Mold Flux, Activation Energy, Glassy State, Crystallization

自 20 世纪 90 年代以来,研究者们发现^[1-12]: (1)在拉速一定的情况下,保护渣在液态降温过程中的结晶温度升高,结晶器与铸坯之间的平均传热速率减小,铸坯纵向裂纹指数明显降低;(2)结晶器与铸坯之间的摩擦力随液态保护渣结晶温度增加而增加,粘结性漏钢率也随之上升。

结晶器铜板与铸坯坯壳之间形成的渣膜有 3 层结构^[13],即靠近坯壳侧的液态渣膜,靠近结晶器铜板侧的玻璃态渣膜和中间的结晶态渣膜。保护渣流入结晶器后,液渣与水冷结晶器接触时冷却速率超过 100 °C/s,应该是形成玻璃体。但从铸机上取渣样研究发现^[14],靠近结晶器铜板侧的固态渣膜中,也有结晶相。结晶器内钢液凝固放出的热量大于结晶器吸收的热量,必然有一部分热量被保护渣所吸收,这部分热量能够对保护渣进行二次加热^[2]。保护渣属于硅酸盐系,其玻璃态在加热的过程中具有结晶的可能性。激冷形成的硅酸盐玻璃体渣膜在结晶器内由于受到二次加热而形成结晶体。该结晶体

的形成,能够促进结晶器侧固态渣膜的收缩,从而扩大固态渣膜的表面粗糙度,增加界面热阻,影响结晶器与凝固坯壳之间的传热和润滑。本文将 Kissinger 方程引入到保护渣研究领域,通过研究保护渣玻璃体升温结晶、液态降温结晶的激活能,比较保护渣在两种状态下结晶难易程度。

1 研究方法与实验

相对于结晶态而言,玻璃态处于介稳状态,在一定条件下可转变为结晶态。玻璃发生结晶转变时,体系总能量的变化由玻璃相与晶相两相化学自由能之差 ΔG ,析出的晶相与玻璃相形成的界面能 U_f 和应变能 U_s 三部分组成。在玻璃的结晶转变过程中, $U_f + U_s \leq \Delta G$,因此主要考虑体系化学自由能的变化。玻璃中的形核与长大,主要取决于玻璃相越过界面转变入晶相需要的活化能 E ,如图 1 所示。

这个能量可以由 Kissinger equation^[15-18] 计算得出。

$$\ln\left(\frac{\varphi}{T_p^2}\right) = -\frac{E}{RT_p} + \text{const} \quad (1)$$

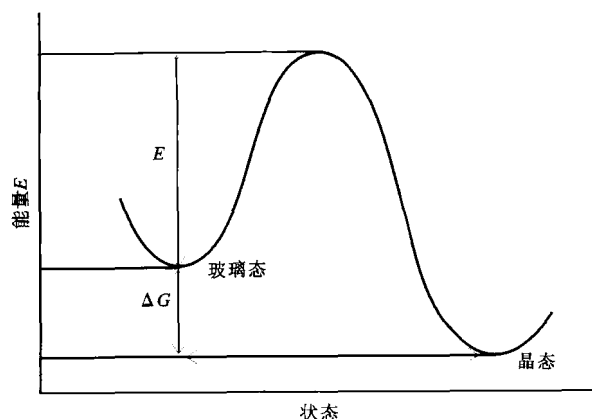


图 1 玻璃态-结晶态转变的状态-能量曲线

Fig. 1 State-energy curve of glassy state-crystallization state transformation

式中： φ -升降温速度； T_p -结晶峰温度； E -结晶激活能； R -气体常数； $const$ -常数。所以，利用式(1)，用差示扫描热量法 DSC (Differential Scanning Calorimetry) 测定的数据作 $\ln\left(\frac{\varphi}{T_p^2}\right)-T_p^{-1}$ 曲线，用最小二乘法求出保护渣玻璃体结晶的激活能。

保护渣液态降温结晶较玻璃体结晶简单，但同样需要克服一个势垒，即激活能 E ，Kissinger equation 同样适用于求解液态降温结晶的激活能 E 。

实验采用的是含钛无氟保护渣 (/%: 30.73CaO、33.58SiO₂、4.86TiO₂、6.76Na₂O、4.86B₂O₃、2Li₂O、4.65MnO、4.44MgO、5.17Al₂O₃、2.96Fe₂O₃)，应用在 170 mm × 1 200 mm 板坯铸机上、拉速 1.4 m/min，浇注 16MnR 钢时，满足结晶器坯壳润滑与传热控制制度要求，铸坯表面质量良好。

将渣放入容量为 250 g 的坩锅中，在箱式炉里加热到 1 400 °C，恒温 30 min，然后激冷，得到保护渣玻璃体。将玻璃体磨细，过 200 目筛，取约 10.5 mg，在 STA49C 型莱兹差热分析仪上进行差热分析。研究玻璃体结晶激活能实验的升温速率为 5 ~ 30 K/min，降温速率为 5 ~ 30 K/min，速率间隔为 5 K/min。

2 结果与讨论

2.1 保护渣玻璃体升温过程中结晶激活能

由 DSC (差示扫描热量法) 测定的保护渣玻璃体结晶峰温度都在 915 ~ 940 K (表 1)。初

始凝固的保护渣因为钢液开始凝固，收缩率较小等原因，而应该紧贴结晶器，靠近结晶器侧的固态渣膜的温度与结晶器铜板的温度比较接近，在 573 ~ 623 K^[3]，此时气隙较小，传热能力较强；随着凝固坯壳收缩率的增加，靠近结晶器侧的渣膜逐渐脱离结晶器而产生气隙，传热减弱，由于气隙的屏蔽作用，由凝固坯壳传来的热量一部分对保护渣进行二次加热，使气隙处固态渣膜的温度比结晶器筒壁的温度高 500 ~ 700 K^[3,19]，为 973 ~ 1 123 K。坯壳的回热，使保护渣的温度从 573 ~ 623 K 升高到 973 ~ 1 123 K，对保护渣的二次加热，能够促进保护渣玻璃体的结晶。

表 1 不同升温速率下保护渣玻璃体结晶峰温度

Table 1 Crystallization peak temperature of glassy state mold flux at various heating rate

升温速率/(K · min ⁻¹)	结晶峰温度 T_p /K
5	915.15
10	915.25
15	924.05
20	925.75
25	932.95
30	939.05

利用方程(1)对表 1 的数据进行处理，得出的 Kissinger 方程曲线如图 2(a) 所示，根据图 2(a) 可以求出保护渣玻璃体的结晶激活能 E 为 52.75 kJ/mol。这表明保护渣玻璃体析出 1 mol 晶体，克服的势垒约为 52.75 kJ。

2.2 保护渣液态降温过程中结晶激活能

保护渣液态降温结晶的 Kissinger 方程曲线 (图 2b) 可以求出保护渣液态降温结晶的激活能 E 为 61.15 kJ/mol。这表明保护渣冷却过程中，每析

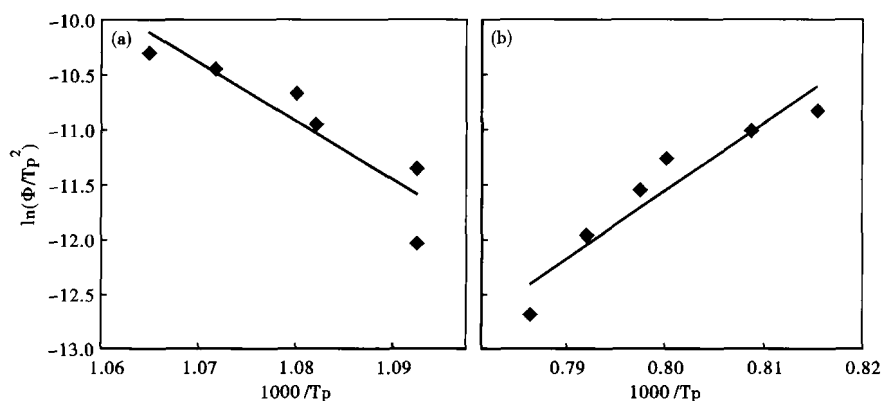


图 2 保护渣玻璃体不同升温速率(a)和液体保护渣在不同降温速率(b)下的 Kissinger 方程曲线

Fig. 2 Kissinger equation curves for glassy state mold flux at various heating rate (a) and for liquid state mold flux at various cooling rate (b)

出1 mol晶体,克服的势垒约为61.15 kJ。

2.3 保护渣玻璃体结晶与液态降温结晶激活能比较

保护渣玻璃体结晶(E 为52.75 kJ/mol)较液态结晶(E 为61.15 kJ/mol)容易,保护渣玻璃体结晶过程中所放出的热量($172.9 \mu\text{Vs}/\text{mg}$)同样比液态

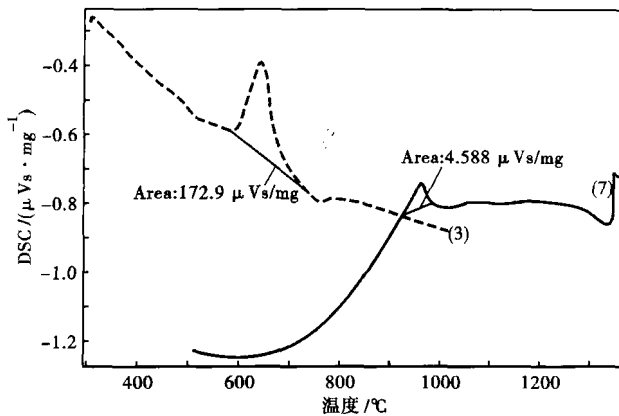


图3 含钛无氟保护渣 DSC 曲线

Fig.3 Differential scanning calorimetry curves of fluoride free titanium bearing mold flux

降温结晶大($4.6 \mu\text{Vs}/\text{mg}$),图3中曲线(3)代表保护渣玻璃体升温过程中的DSC曲线,曲线(7)代表为保护渣液态降温过程中的DSC曲线。

由此可知,靠近结晶器铜板形成的玻璃体渣膜,由于受结晶器内回热的影响,能够结晶;并且从结晶激活能来看,同一保护渣在玻璃体升温过程中结晶较液态降温过程结晶更容易。因此,现有仅采用液态保护渣结晶温度作为衡量保护渣结晶性能指标不全面,所以表现在实际应用方面经常出现传热和润滑状况的差异。

3 结论

(1) 实验研究的保护渣玻璃体结晶峰温度在915~940 K,急速冷却形成的玻璃体渣膜在结晶器内存在再结晶。

(2) 保护渣玻璃体在升温过程中再结晶需要克服的势垒约为52.75 kJ/mol,而液态保护渣降温结晶的激活能为61.15 kJ/mol。

(3) 衡量保护渣结晶性能应综合考虑液态降温结晶和渣膜在结晶器内的再结晶两方面的行为。

参考文献

- 1 Cho Jung Wook, Shibata Hiroyuki. Effect of Solidification of Mold Fluxes on the Heat Transfer in Casting Mold[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2001, 282: 110-117.
- 2 Tsutsumi Koichi, Nagasaka Tetsuya, Hino Mitsutaka. Surface Roughness of Solidified Mold Flux in Continuous Casting Process[J]. *ISIJ International*, 1999, 39(11): 1150-1159.
- 3 Cho Jung Wook, Emi Toshihiko, Shibata Hiroyuki, et al. Heat Transfer Across Mold Flux Film in Mold during Initial Solidification in Continuous Casting of Steel[J]. *ISIJ International*, 1998, 38(8): 834-842.
- 4 Cho Jung Wook, Shibata Hiroyuki, Emi Toshihiko, et al. Radiative Heat Transfer Through Mold Flux Film during Initial Solidification in Continuous Casting of Steel[J]. *ISIJ International*, 1998, 38(3): 268-275.
- 5 Orling C., Sridhar S., Cramb A W. In Situ Observation of the Role of Alumina Particles on the Crystallization Behavior of Slags[J]. *ISIJ International*, 2000, 40(9): 877-885.
- 6 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.
- 7 Kawamoto Masayuki, Tsukaguchi Yuichi, Nishida Norihiro, et al. Improvement of the Initial Stage of Solidification by Using Mild Cooling Mold Powder[J]. *ISIJ International*, 1997, 37(2): 134-139.
- 8 Shibata H. Thermal Resistance Between Solidifying Steel Shell and Continuous Casting Mold with Intervening Flux Film[J]. *ISIJ International*, 1996, 36: 179.
- 9 Kashiwaya Yoshiaki, Ishii Kuniyoshi. Factors on the Measurement of Effective Thermal Diffusivity of Molten Slag Using Double Hot Thermocouple Technique[J]. *ISIJ International*, 2002, 42(1): 71-79.
- 10 Watanabe Takashi, Fukuyama Hiroyuki, Nagata Kazuhiro. Stability of Cuspidine ($3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{CaF}_2$) and Phase Relations in the $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{CaF}_2$ System[J]. *ISIJ International*, 2002, 42(5): 489-497.
- 11 Kashiwaya Yoshiaki. An Investigation of the Crystallization of a Continuous Casting Mold Slag Using the Single Hot Thermocouple Technique[J]. *ISIJ International*, 1998, 38(9): 357-365.
- 12 Kashiwaya Yoshiaki. Development of Double and Single Hot Thermocouple Technique for in Situ Observation and Measurement of Mold Slag Crystallization[J]. *ISIJ International*, 1998, 38(4): 348-356.
- 13 Akira Yamauchi, Sorimachi Kenichi, Sakuraya Toshikazu, et al. Heat Transfer Between Mold Flux Film in Continuous Casting of Steel[J]. *ISIJ International*, 1993, 33(1): 140-147.
- 14 申俊峰, 庞智杰. 结晶器保护渣渣膜的研究[J]. *炼钢*, 1998, 14(4): 31-34.
- 15 张国栋, 邵雪, 刘海啸, 等. 中碳钢连铸保护渣显微结构的研究[J]. *耐火材料*, 2004, 38(6): 423-425.
- 16 Narottam P Bansla, Eleanor A Gamble. Crystallization Kinetics of a Solid Oxide Fuel Cell Seal Glass by Differential Thermal Analysis[J]. *Journal of Power Sources*, 2005, 5: 1-9.
- 17 Lee Yong-Keun, Choi Se-Young. Controlled Nucleation and Crystallization in $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ Glass[J]. *Journal of Materials Science*, 1997, 32: 431.
- 18 梁开明, 程慷果, 段仁官, 等. 玻璃非等温析晶动力学的研究[J]. *清华大学学报(自然科学版)*, 1998, 38(6): 96-100.
- 19 杨秋宏, 姜中宏. 玻璃析晶动力学判据研究[J]. *硅酸盐学报*, 1994, 22(5): 419-426.

苗胜田(1982-),男,硕士,工程师,2006年重庆大学毕业,冶金工程研究。

收稿日期:2012-06-05