

基于 FTIR 和 XRD 的降低连铸保护渣红外辐射传热研究

刁江, 谢兵*

重庆大学材料科学与工程学院, 重庆 400044

摘要 根据常用工业保护渣的成分范围配制出含有 TiO_2 的连铸结晶器保护渣, 通过实验检测并分析了渣样 FTIR 光谱及 X 射线衍射图谱, 探讨了熔渣辐射传热特性随 TiO_2 变化的规律。FTIR 分析结果表明, 在 $1\sim 6\ \mu\text{m}$ 波段范围内, TiO_2 具有明显降低渣膜红外透过率的作用。X 射线衍射结果表明渣中枪晶石的含量减少, 析出 CaTiO_3 等晶体, 枪晶石的大量减少有利于铸坯的润滑。通过辐射传热模型计算得到铸坯与结晶器之间的辐射热流密度。 TiO_2 的加入使渣样热流密度大为降低, 并随其含量增加而降低, 最高达 30%。由于试样表面及晶界强烈的折射和散射, 结晶态试样对辐射传热的降低作用比玻璃态试样更明显。

关键词 保护渣; 过渡族氧化物; FTIR; XRD; 结晶态

中图分类号: O657.3; TF777 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2009)02-0336-04

引言

随着连铸技术的高速发展, 我国钢铁工业综合水平不断提高, 目前连铸比已达 98%。连铸保护渣作为一种功能性冶金材料, 在连铸结晶器内发挥着绝热保温、防止钢液二次氧化、吸收夹杂物、改善铸坯润滑、控制传热的作用, 是促进连铸技术发展、保证连铸工艺顺利进行及铸坯质量的关键性材料^[1-5]。连铸过程中, 熔融保护渣渗入到铸坯坯壳与结晶器铜壁之间, 形成一层由固渣层和液渣层组成的渣膜, 有时固渣层会部分析晶。固态渣层的性质控制着从铸坯到结晶器的传热, 液态渣层的性质和厚度则影响铸坯的润滑^[6,7]。随着拉速的不断提高、品种的不断扩大、连铸坯质量要求的不断上升, 连铸保护渣的物化性质与连铸工艺顺利进行及铸坯质量的关系日益突出, 成为连铸技术发展的限制因素之一。

在裂纹敏感性钢种连铸生产中, 渣膜润滑与传热的矛盾尤其严重, 为了防止过高的析晶温度和结晶率导致铸坯粘结漏钢, 生产中被迫采用降低拉速的技术路线, 使铸机生产率和产能下降。据报道, 红外辐射传热占渣膜总热流的比例高达 20%~50%^[8-10]。并且在保护渣控制传热、红外玻璃及低辐射玻璃的研究过程中发现^[11-13], 过渡族金属氧化物在渣中的存在, 可以提高渣膜对红外光的吸收系数, 减少 $2\ \mu\text{m}$ 以上红外线热辐射能力。这就有可能在不提高结晶率及结晶温度的条件下, 通过合理配置渣膜的化学成分及物理化学性

能, 降低渣膜红外辐射传热能力, 达到协调结晶器内润滑与传热矛盾的目的。

本文在中碳钢连铸结晶器保护渣中加入过渡族金属氧化物 TiO_2 , 通过对渣样进行 FTIR 分析与 X 射线衍射分析, 探讨 TiO_2 对降低结晶器内红外辐射传热的影响。

1 材料与方法

1.1 试样制备

参照中碳钢板坯连铸用保护渣成分范围, 用分析纯化学药品配置综合碱度为 1.1 的渣样, 其成分见表 1。将配制好的渣样装入坩埚放入硅钼炉中升温熔化, 当温度到达 $1\ 300\ ^\circ\text{C}$ 时, 恒温 15 min, 然后取出坩埚, 将熔渣倒入铁罐中空冷, 得到主要为玻璃态的块状保护渣。取部分块状渣, 置于马弗炉中加热, 当温度升至 $800\ ^\circ\text{C}$ 时, 保温 1 h, 然后关闭电源, 随炉缓慢冷却, 即得到结晶态的保护渣。在磨片机上用型号

Table 1 Composition of mold flux samples/wt%

No.	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	CaF ₂	TiO ₂
J	32.1	38.6	6.0	9.0	14.4	0
T1	31.0	37.6	6.0	9.0	14.4	2.0
T2	30.0	36.6	6.0	9.0	14.4	4.0
T3	28.9	35.7	6.0	9.0	14.4	6.0
T4	27.9	34.7	6.0	9.0	14.4	8.0

收稿日期: 2007-10-22, 修订日期: 2008-01-26

基金项目: 国家自然科学基金项目(50474024)和重庆市自然科学基金项目(2006BB4200)资助

作者简介: 刁江, 1982年生, 重庆大学材料科学与工程学院博士研究生 e-mail: diaojiang@163.com

* 通讯联系人 e-mail: bingxie@cqu.edu.cn

为 W180 的金刚砂将块状渣样磨成薄片,再用型号为 W10 的金刚砂对薄片进行双面抛光后用于 FTIR 分析。参照国内外相关研究,厚度取为 0.3 mm。使用千分尺检验得知,厚度误差约为 ± 0.02 mm。取部分结晶态试样,制成 200 目以下粉末,用于 X 射线衍射分析。

1.2 仪器设备

实验采用 Elemet-Perkin 公司生产的 Specmm Gx 红外分光光度计。红外分光光度计是通过测定分子的红外光谱研究分子结构的手段,本实验主要是使用它来测定通过保护渣渣样的红外透光度。经重复性实验表明,该仪器测试精度满足要求,且实验重现性较好。主要测试参数为,光谱范围为 $10\ 000\sim 400\text{ cm}^{-1}$,分辨率优于 0.3 cm^{-1} ,信噪比 $9\ 000:1$ (5 s 测量),透光率精度:优于 $0.05\%T$,波数精度:优于 0.01 cm^{-1} 。

X 射线衍射测试(X-ray Diffraction, 简称 XRD)是根据晶体对 X 射线的衍射特征-衍射线的方向及强度来鉴定结晶物质的物相的方法,XRD 测试在 D/max-r C 转靶 X 射线衍射仪上进行。仪器条件为,Cu-K α 辐射,管压:40 kV,管流:100 mA,石墨单色器,PHA,广角测角仪附件,DS: 1° ,RS: 0.3 mm ,SS: 1° ,RSM: 0.6 mm 。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析(FTIR)

由文献可知,在连铸生产中,铸坯坯壳与结晶器铜壁之间进行辐射热交换的主要波长范围在 $1\sim 6\ \mu\text{m}$,这一波段占全波段辐射能比例为 91.48% ^[14]。因此,本文只分析 $1\sim 6\ \mu\text{m}$ 波段范围内的辐射光谱。实验测得的不同组分的各渣样在 $1\sim 6\ \mu\text{m}$ 波段范围内的波数-透光度曲线如图 1 和图 2 所示。

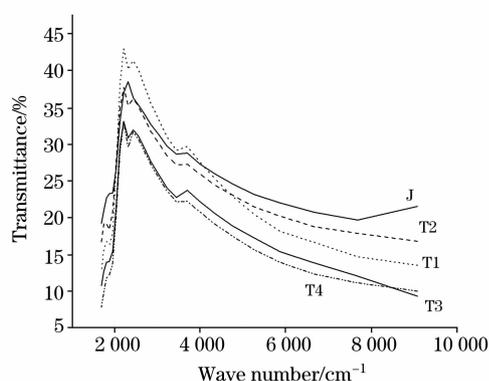


Fig. 1 FTIR spectrum of glassy samples

过渡族元素的特点是 d 轨道电子未充满,其特征电子构型为 $(n-1)d^{1-9}ns^{1-2}$ 。由于 d 轨道没有充满,电子在获得光能后可以从低能级的 d 轨道跃迁到高能级的 dy 轨道,这种跃迁称为 $d-d$ 跃迁。实际跃迁所吸收的能量即为分裂能,当分裂能处于红外光范围时,配位离子就吸收一定波长的光子产生 $d-d$ 跃迁,这样红外光的透过率就会下降。由于分裂能的不同,配合物选择吸收光的波长则不同。 TiO_2 作为一

种典型的过渡族氧化物,如图 1 玻璃态试样的红外光谱所示,加入后试样的红外透过率相对减小,也即红外辐射传热减弱。且随着 TiO_2 含量的增多,除少数试样在个别波段内,透过率是逐渐下降的。

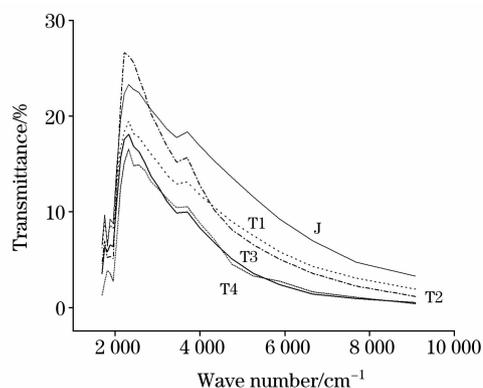


Fig. 2 FTIR spectrum of crystalline samples

此外, TiO_2 在渣中会提供 O^{2-} , O^{2-} 使复杂硅氧离子解体,不仅降低传导传热,同时改变渣膜分子结构的对称性,造成分子偶极矩变化,分子振动加强,使红外吸收加强。这也是红外透过率降低的原因之一。

结晶态试样的红外光谱如图 2 所示,其对红外透过率的降低趋势基本同玻璃态渣样一致。相同成分的试样,结晶态试样的红外透过率远远低于玻璃态试样。结晶对透过率的降低作用大于 TiO_2 的作用。结晶态试样透过率远远小于玻璃态的原因是试样表面及晶界的折射和散射很强,消光系数远大于玻璃态试样,从而造成透过率的急剧下降。

玻璃态和结晶态试样的红外光谱中, $3\ 700$ 和 $2\ 220\text{ cm}^{-1}$ 处各有一个明显的转折点。其分别是由渣中含有水分引起的 Si—OH 键伸缩振动以及渣中 Si—O 键伸缩振动造成的^[15-17]。 $1\ 820\text{ cm}^{-1}$ 附近也有一处转折,目前尚无该处突变机理的研究结果,有待于进一步的深入研究。

2.2 X 射线衍射分析(XRD)

取典型结晶态试样 XRD 分析,如图 3 所示,未添加 TiO_2 时渣中析出的晶体主要是枪晶石,加入 TiO_2 后,枪晶

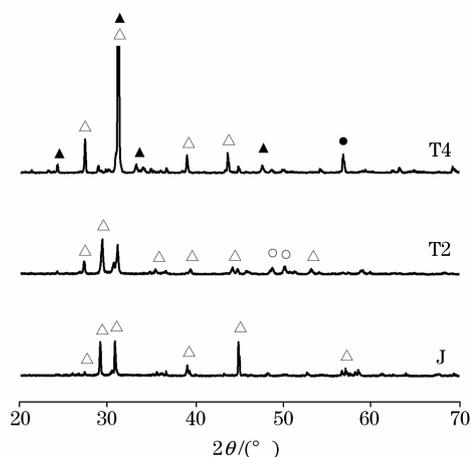


Fig. 3 X-ray pattern of crystalline samples

Δ ; $\text{Ca}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{F}_2$; \bullet ; Ca_2SiO_4 ; \circ ; $\text{CaAl}_2\text{SiO}_7$; \blacktriangle ; CaTiO_3

石的析出量减少,但同时析出钙长石和钙钛矿等物质。析出晶体的多样性将改变试样内部结构,使其传热特性发生变化。各种晶体的交叉排列、镶嵌生长使得试样内部折射与散射大大加强,这也是过渡族氧化物增加渣膜消光系数,降低辐射传热的原因之一。

2.3 辐射热流

在连铸生产中,由于相对铸坯宽面面积来说铸坯与结晶器之间的距离非常小,故把铸坯与结晶器壁之间的辐射传热可视为两无限平行平板之间的辐射传热模型。文献[14]根据普朗克定律推导出了铸坯与结晶器之间辐射传热的简单计算模型,本文采用此模型进行 1~6 μm 波段范围内的辐射热流计算,见下式。

$$q_{12} = \int_1^6 \frac{1}{\frac{1}{\alpha_1} + \frac{1}{\alpha_2} + \frac{1}{\tau_\lambda} - 2} \left(\frac{c_1}{\lambda^5 (e^{c_2/\lambda T_1} - 1)} - \frac{c_1}{\lambda^5 (e^{c_2/\lambda T_2} - 1)} \right) d\lambda \quad (1)$$

$$c_1 = hc_0^2 = 3.74 \times 10^{-16} \text{ W} \cdot \text{m}^2 \quad (2)$$

$$c_2 = hc_0/k = 1.4388 \times 10^4 \mu\text{m} \cdot \text{K} \quad (3)$$

式中, h 为普朗克常数, k 为波尔兹曼常数, c_0 为光速, T_1 , T_2 分别为坯壳和铜壁温度(K), α_1 , α_2 分别为坯壳和铜壁吸收率(据相关文献[16],其值分别为 0.8 和 0.4), λ 为波长(m), τ_λ 为特定波长下的红外透过率。

辐射热流的计算结果如图 4 所示,随着渣中 TiO_2 含量的增加,通过渣膜的辐射热流是呈下降趋势的, TiO_2 增加到 8% 时,辐射热流从 $5.5 \times 10^4 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$ 减少到 $3.9 \times 10^4 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$,减少量达 30%。由此文献[18]指出, TiO_2 的加入使渣的凝固相结构发生变化,形成以非桥氧和钛离子为终端的键,其热阻较大,从而能降低渣膜的传热。而对辐射传热,可解释为 Ti 对保护渣渣膜的“着色”作用, TiO_2 的加入使得渣膜分子结构改变,由于分子振动产生的红外吸收增强,从而使辐射传热下降。

结晶对降低辐射传热的影响相比 TiO_2 更大,由于结晶态渣样表面和晶界的折射和散射远大于玻璃态渣样,因此消光系数大为增加,从而使辐射热流密度大为降低。

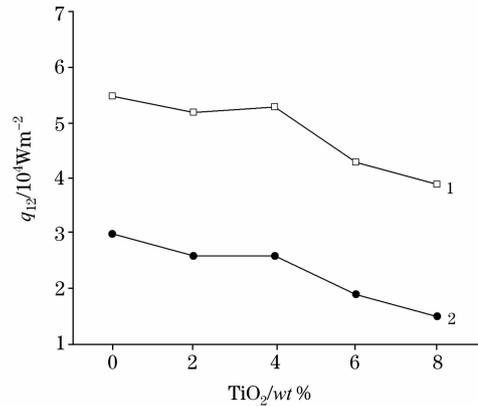


Fig. 4 Radiation heat flux q_{12} through fluxes film

1: glassy samples; 2: crystalline samples

3 结论

通过在连铸结晶器保护渣中添加过渡族金属氧化物 TiO_2 , 对渣样进行 FTIR 和 XRD 测试分析, 得出 TiO_2 可以明显降低 1~6 μm 波段范围内的红外透过率及辐射热流密度, 并且在实验范围内随含量的增加, 降低趋势越明显。结晶态试样的辐射热流密度远低于玻璃态试样。

加入 TiO_2 后, 试样析出枪晶石晶体明显减少, 析出 CaTiO_3 等物质替代枪晶石控制传热。枪晶石晶体的减少有利于铸坯的润滑, 围绕过渡族氧化物控制析晶与结晶器热流之间关系的研究, 可以在一定程度上缓解铸坯润滑与传热之间的矛盾, 为裂纹敏感性钢种提高连铸坯质量解决技术瓶颈。

参 考 文 献

- [1] CHI Jing-hao, GAN Yong-nian(迟景灏, 甘永年). CC Mold Fluxes(连铸保护渣). Shenyang: Northeastern University Press(沈阳: 东北大学出版社), 1992. 5.
- [2] ZHU Guo-ling, ZHANG He-lin, XI Chang-suo, et al(朱果灵, 张贺林, 席常锁, 等). Iron and Steel(钢铁), 1993, 28(8): 27.
- [3] LIU Cheng-jun, ZHU Ying-xiong, JIANG Mao-fa, et al(刘承军, 朱英雄, 姜茂发, 等). Steelmaking(炼钢), 2001, 17(3): 42.
- [4] ZENG Jian-hua, CHEN Tian-ming, ZHAO Qi-cheng, et al(曾建华, 陈天明, 赵启成, 等). Iron Steel Vanadium Titanium(钢铁钒钛), 2000, 21(4): 9.
- [5] Wang W L, Cramb A W. ISIJ International, 2005, 45(12): 1864.
- [6] LU Sheng-yi(卢盛意). Quality of Casting Blank(连铸坯质量). Beijing: Metallurgical Industry Press(北京: 冶金工业出版社), 2000. 12.
- [7] CAI Kai-ke, CHENG Shi-fu(蔡开科, 程士富). Continuous Casting Theory and Technology(连续铸钢原理与工艺). Beijing: Metallurgical Industry Press(北京: 冶金工业出版社), 1994. 12.
- [8] Kawamoto M, Tsukaguchi Y, Nishida N, et al. ISIJ International, 1997, 37(2): 134.
- [9] Ohmiya S, Tacke K H, Schwerdtfeger K. Ironmaking and Steelmaking, 1983, 10(1): 24.
- [10] Yamauchi A, Sorimachi K, Sakuraya T, et al. ISIJ International, 1993, 33(1): 140.
- [11] Mills K C. The Making, Shaping and Treating of Steel, 11th Edition, Casting Volume, Chapter 8, Mold Powders for Continuous Casting, The AISE Steel Foundation, Pittsburgh, PA, 2003. 40.
- [12] XUE Li-hui, JIN Yun, XU Chao(薛里辉, 金云, 许超). Chinese Journal of Light Scattering(光散射学报), 1999, 11(3): 269.

- [13] XU Jian, HU Guo-jun(徐 键, 胡国君). Journal of the Chinese Ceramic Society(硅酸盐学报), 1997, 25(3): 301.
- [14] DIAO Jiang, XIE Bing, WANG Nanhui, et al. ISIJ International, 2007, 47(9): 1294.
- [15] Susa M, Nagata K, Mills K C. Ironmaking and Steelmaking, 1993, 20(5): 372.
- [16] CHO J, Shibata H, Emi T, et al. ISIJ International, 1998, 38(3): 268.
- [17] ZHENG Yu-ying, WANG Can-yao, FU Ming-lian(郑玉婴, 王灿耀, 傅明连). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2005, 25(11): 1813.
- [18] HAN Wen-dian, QIU Sheng-tao, GAN Yong, et al(韩文殿, 仇圣桃, 干 勇, 等). Journal of Iron and Steel Research(钢铁研究学报), 2006, 18(1): 9.

Research on Reducing Mold Flux's Radiative Heat Transfer Based on FTIR and XRD

DIAO Jiang, XIE Bing*

College of Material Sciences and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China

Abstract The mold fluxes samples containing transition metal oxides TiO_2 were designed based on the composition of commercial mold fluxes in continuous casting of steel, and the relation between radiative heat transfer and the content of TiO_2 was obtained through FTIR spectrum analysis and XRD analysis. The result of FTIR analysis indicates that TiO_2 has a great negative effect on infrared transmittance of flux samples in the wavelength range of 1-6 μm . The result of XRD analysis indicates that crystallization of cuspidine was restrained with addition of TiO_2 , and CaTiO_3 and other phases were found in the samples. The decrease in cuspidine phase is beneficial to strand lubrication in the mold. Radiation heat flux from the strand to the mold was calculated using a radiative heat transfer model concluded in previous study. Addition of TiO_2 was found to result in a remarkable decrease in radiation heat flux for both glassy and crystalline samples, and the heat flux tended to decrease with increasing TiO_2 , with the maximal decrease reaching 30%. As a result of great refraction and scatter at surface and grain boundaries of samples, the negative effect of crystalline samples was much larger than that of the glassy ones.

Keywords Mold flux; Transition group oxides; FTIR; XRD; Crystalline

(Received Oct. 22, 2007; accepted Jan. 26, 2008)

* Corresponding author