

The Low Times Structure Inspection of the Continuous Casting Slab of Low Carbon Steel

Guangpeng Tang¹, Danbin Jia¹, Xin Yang¹, Xiuli Zhou², Tianpeng Wen¹, Wenbin Dai^{1*}

¹School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang Liaoning

²Meishan Steel Plant, Nanjing Jiangsu

Email: *daiwb@smm.neu.edu.cn

Received: May 15th, 2016; accepted: Jun. 6th, 2016; published: Jun. 9th, 2016

Copyright © 2016 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

Abstract

The method of low times test is used to test the solidification structure and the distribution of macro defect of the continuous casting slab. In this paper, several common methods of low times test are analyzed and compared, and then we conclude that the cold acid corrosion is the simplest and most practical method for laboratory condition. This paper aims to explore the corrosion of cold acid for the low carbon steel; however, we got unideal results after we used some traditional corrosion for this steel. Since the information of solidification structure was fuzzy, the crystal and equal axial grain have unclear boundary. So I make some improvement for the traditional corrosion. Anhydrous alcohol, ferric sulfate and sodium dodecyl benzene sulfonate are added to the aqueous solution of nitric acid in a certain proportion. Consequently, we get clear solidification structure information.

Keywords

Low Times Test, Low Carbon Steel, Corrosion, Solidification Structure

低碳钢连铸坯的低倍组织检验

唐广鹏¹, 贾丹斌¹, 杨鑫¹, 周秀丽², 温天朋¹, 戴文斌^{1*}

¹东北大学冶金学院, 辽宁 沈阳

²梅山钢铁股份有限公司, 江苏 南京

*通讯作者。

Email: daiwb@smm.neu.edu.cn

收稿日期: 2016年5月15日; 录用日期: 2016年6月6日; 发布日期: 2016年6月9日

摘要

连铸坯的低倍检验方法是检验连铸坯的凝固组织以及宏观缺陷分布情况的一种方法。本文将几种常用的低倍检验的方法进行了分析与对比, 得出在实验室条件下冷酸腐蚀是最简单、最实际的一种方法。本文针对某钢厂的低碳钢连铸坯进行冷酸腐蚀实验探索, 将一些传统的腐蚀剂进行了对比, 发现针对本实验钢种的实验效果不是特别理想。在腐蚀后凝固组织信息显示的比较模糊, 并且柱状晶和等轴晶交界不易区分。因此针对传统的腐蚀剂进行了改良, 在硝酸去离子水溶液中加入了一定比例的酒精、硫酸铁和十二烷基苯磺酸钠, 针对本实验的低碳钢种能够得到清晰的凝固组织信息。

关键词

低倍检验, 低碳钢, 腐蚀, 凝固组织

1. 引言

钢材质量的影响因素有许多, 其中连铸坯质量影响占 80% 以上[1]。因此想要得到合格的钢材, 首先要做的也是最有效的手段就是提高连铸坯的质量。连铸坯的质量包括洁净度、凝固组织、内部缺陷、表面缺陷和形状缺陷五个方面, 因此可以从这几个方面着手, 改善连铸坯的质量。

连铸坯的洁净度需要通过高倍检验的方法来检测。连铸坯的表面缺陷和形状缺陷是可以肉眼直接观察的。而连铸坯的凝固组织和内部缺陷则需要通过低倍检验的方法检测。低倍检验方法和高倍检验方法(金相检验)是两种常用的检验手段, 各有优缺点。低倍检验方法相比于高倍检验方法具有:

- 1) 试样检验面积大, 检验效果直观。
- 2) 制样简单、检验速度快。
- 3) 能快速得到凝固组织, 能检验出裂纹、偏析、疏松、缩孔等宏观缺陷。

因为低倍检验具有如上特点, 所以我们可以根据低倍检验结果指导连铸工艺参数、设备状态和操作等方面的调整, 最后达到提高连铸坯质量的目的[2]。

2. 连铸坯低倍组织检验方法介绍

低倍组织检验包括硫印检验方法、热酸蚀低倍检验方法、冷酸蚀低倍检验方法、电解腐蚀低倍检验方法和枝晶腐蚀低倍检验方法五种。这五种方法各有优缺点。

2.1. 硫印检验

硫印检验方法是检验试样中硫元素分布的方法。硫印检验用经过 H_2SO_4 浸泡过的相纸贴在经过加工的试样表面, 钢中硫化物与相纸上的 H_2SO_4 反应生成 H_2S 气体, H_2S 再与相纸上的 AgBr 作用生成 Ag_2S 沉淀, Ag_2S 沉淀在相纸上的相应位置形成黑色或者褐色 Ag_2S 斑点。从相纸上黑色或者褐色斑点的位置分布及密集程度上能够反映出连铸坯表面硫化物的分布和密集程度。其反应方程式如下:





但是硫印检验方法只是一种定性试验方法，只能根据黑色或褐色印记面积的大小，或印记颜色的深浅对硫元素多少做一个大概估计，不能根据硫印图像进行定量计算。硫印检验方法还有一个缺点，随着炼钢工艺的进步硫含量的控制进一步加强，根据钢种的要求不同，低硫钢中的硫含量可以稳定的控制在低水平上。当试样中的硫元素质量分数 $\omega_s \leq 0.013\%$ 中心仅有浅浅的痕迹现象，当试样中硫元素的质量分数 $\omega_s \leq 0.009\%$ 时，硫印检验片为“白板” [4]，并且硫印检验只能显示 S 元素的偏析，对于 C、P 元素及合金元素的偏析根本没有显示 [5]。本实验所用连铸坯硫含量较低，所以应当不考虑用硫印检验方法。

2.2. 热酸腐蚀

热酸腐蚀低倍检验方法原理属于电化学腐蚀范畴。因为钢本身具有不均匀性或不连续性，钢样表面在与电解质溶液进行电化时反应速率不同。反应后，其表面会通过呈现出高低不平或颜色深浅不同，来显示钢的组织情况和缺陷情况 [5]。

但是在用热酸蚀低倍检验方法进行低倍组织检验时，对试验表面粗糙度要求达到 $Ra \leq 1.6 \mu\text{m}$ ，腐蚀液加热温度通常在 $60^\circ\text{C} \sim 80^\circ\text{C}$ ，腐蚀时间一般为十几分钟至几十分钟。在高温时酸挥发会比低温时严重，因此会对周围工作环境和工作人员有较大损害。此外整块连铸坯很重，放入或者拿出热酸槽中较为困难。这是热酸蚀检验的缺点。而且在实验室中，有许多其他仪器，而且有一部分是比较精密的仪器，应当尽可能的减少酸雾的挥发，减轻对设备的损害。

2.3. 冷酸腐蚀

冷酸腐蚀低倍检验方法与热酸腐蚀低倍检验方法原理相同，均为电化学腐蚀。操作十分相似。但是，冷酸腐蚀在低倍组织检验的过程中避免了高温要求，在室温下即可进行，而且腐蚀时间通常为 5~10 分钟。所以冷酸腐蚀比热酸腐蚀操作要简单，过程易控制。但是对表面的粗糙度要求比热酸腐蚀高， $Ra \leq 0.8 \mu\text{m}$ [2]。所以冷酸腐蚀对于小批量、实验室条件下是比较容易实现的。

2.4. 电解腐蚀

电解腐蚀低倍检验方法也是酸蚀检验方法的一种，其腐蚀原理仍然是电化学腐蚀。但是电解腐蚀要求有专用设备。这对于实验室小批量处理来说，不宜采购专用设备。

2.5. 枝晶腐蚀

枝晶腐蚀低倍检验方法对检验面的腐蚀也是电化学腐蚀过程。在腐蚀剂溶液中，金属表面不同区域有着不同的电极电位，与电解质溶液形成大量的微电池。电位较低的地区为阳极发生溶解，电位较高的地区为阴极发生沉淀，此时在试样的表面因为沉淀、溶解而表现出不同。金属和合金晶界的电位通常比晶粒内部要低，为微电池的阳极，所以腐蚀首先从晶界开始。枝晶腐蚀低倍检验方法的优点比较多，但其对铸坯表面精度和腐蚀液的种类要求比较高。而且枝晶腐蚀剂种类繁多，对于某钢种来说，探索出合适的腐蚀剂比较困难。而且枝晶腐蚀表面粗糙度要求 $Ra \leq 0.1 \mu\text{m}$ [2]，即每一次探索都需要将试样表面进行精剖处理。

综上所述，冷酸腐蚀具有操作简单、检验时间短、试样易保留、环境污染相对较小、表面处理简单等优点，所以本实验采用冷酸腐蚀的方法进行实验。

3. 实验部分

3.1. 实验原料

本实验中采用的连铸坯试样为从某钢厂连铸生产线上切取的试样，试样为 230 mm * 600 mm * 50 mm 的低碳钢，钢种成分如表 1 所示。

3.2. 连铸坯试样表面处理

从钢厂连铸板坯上切割下来的连铸坯试样因为火焰切割的影响，首先表面非常不平整，其次是火焰切割使的切割处试样表面温度很高，相当于对试样表面进行了一定程度的热处理。因此应该对试样的表面进行处理，以尽可能消除火焰切割对连铸坯试样表面的影响。

对连铸坯进行表面处理，首先用铣床把连铸坯表面的火焰切割的褶皱痕迹铣去，让连铸坯试样的被检测面呈现平面，使连铸坯试样表面达到一定平整度。然后用磨床将经过铣床铣过的连铸坯试样被检测表面进行粗磨处理，用磨床处理的目的是进一步降低连铸坯表面的粗糙度。最后使用砂带机分别用 120 目、320 目、600 目、800 目的砂纸打磨连铸坯试样被检测面，打磨完成之后即可达到冷酸腐蚀对连铸坯试样表面粗糙度的要求。

3.3. 冷酸腐蚀操作流程

- 1) 冷酸腐蚀检验试样对加工后的粗糙度要求为 $Ra \leq 0.8 \mu m$ ，加工深度以去除热影响区为准。
- 2) 取冷酸腐蚀剂均匀地在检验面倒上一层，期间一直用毛刷或者脱脂棉擦拭试样表面，去掉表面反应物的沉积物，让试样与冷酸腐蚀液充分接触反应，待反应几秒钟至几分钟后观察腐蚀效果是否清晰，如果腐蚀效果清晰则停止腐蚀。
- 3) 清理表面冷酸腐蚀液，再用大量清水冲洗试样表面(也可以用稀氨水(或其它弱碱溶液)做缓冲液冲洗表面，再用大量的清水冲洗表面)、吹干。
- 4) 观察连铸坯试样表面组织信息显示是否清晰，如果不清晰可以再次腐蚀，重复以上操作。
- 5) 本实验采用 Epson Perfection V330 Photo 扫描仪采用 2400 dpi 扫描表面，记录数据。

3.4. 冷酸腐蚀剂的选取

腐蚀剂是低倍检验十分重要的因素，如冷酸腐蚀剂的溶质种类、溶质含量和腐蚀时间。在对连铸坯试样表面进行低倍组织检验时，应根据钢种成分的不同采用不同的腐蚀剂。

本实验采用传统腐蚀剂为 1#、2#腐蚀剂和改良腐蚀剂为 3#腐蚀剂腐蚀同一钢种，并将腐蚀效果进行对比，分析实验结果。腐蚀剂配方如表 2 所示。

3.5. 试验结果

如图 1~3 所示。

4. 结果与讨论

在实际生产中，连铸坯的宏观组织通常由三个晶区所组成，即外表区的细小的等轴晶区、中间的柱状晶区和中心部分的等轴晶区，如图 4 所示。如果能清晰的观察铸坯的凝固组织一方面可以准确的计算等轴晶率，另一方面也可以知道连铸工艺参数的调整。

图 1 为用 1#腐蚀剂进行腐蚀的结果。在腐蚀过后三晶区呈现出来十分模糊。表面柱状晶区相互连接情况十分明显，中心等轴晶区和边缘等轴晶区与柱状晶区交界特别不明显，并且中心等轴晶区与边缘等

Table 1. Steel composition

表 1. 钢种成分

元素	C	Mn	P	S
质量分数%	0.001	0.139	0.009	0.009

Table 2. Corrosion liquid

表 2. 腐蚀液

编号	腐蚀液	腐蚀时间(min)
1#	盐酸 300 ml, 氯化高铁 500 g, 加去离子水至 1000 ml	8
2#	150 g 过硫酸铵, 100 ml 无水乙醇加去离子水至 1000 ml	8
3#	100 ml 硝酸(1.49 g/cm ³), 10 g 硫酸铁, 5 g 十二烷基苯磺酸钠, 100 ml 无水乙醇加去离子水至 1000 ml	8

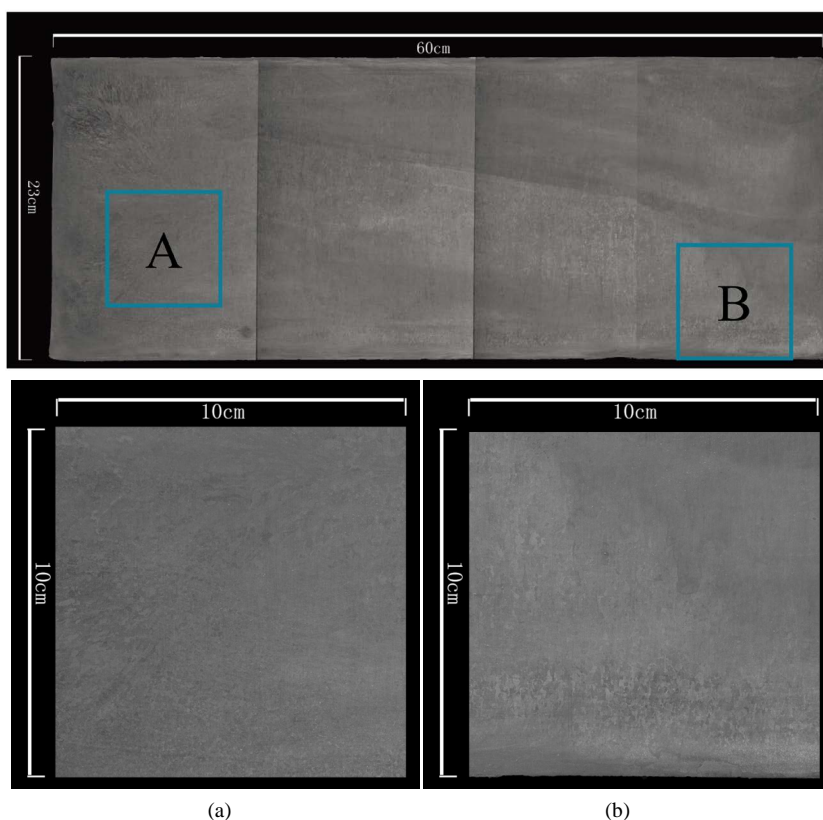


Figure 1. The result of 1# corrosive liquid in 8 minutes. (a) The bigger picture of A position of Figure 1; (b) The bigger picture of B position of Figure 1
 图 1. 采用 1# 腐蚀剂腐蚀 8 分钟后结果图。(a) 图 1 中 A 位置放大图片; (b) 图 1 中 B 位置放大图片

轴晶区组织之间也相互连接, 很难区分。图 1(a)为板坯三角区的局部图片, 从图中我们基本上看不到晶区交界的情况, 三角图形基本上没有呈现出来。图 1(b)为板坯边缘等轴晶区和柱状晶区的交界处, 此种腐蚀剂也没有将这两种组织清晰的反馈出来。检验结束后用大量的水进行冲洗, 仍然像有一层膜似的, 组织信息和缺陷信息均不明显。并且在之后很短时间内, 在试验表面就有铁锈生成, 阻碍了对试样表面的长时间仔细观察。

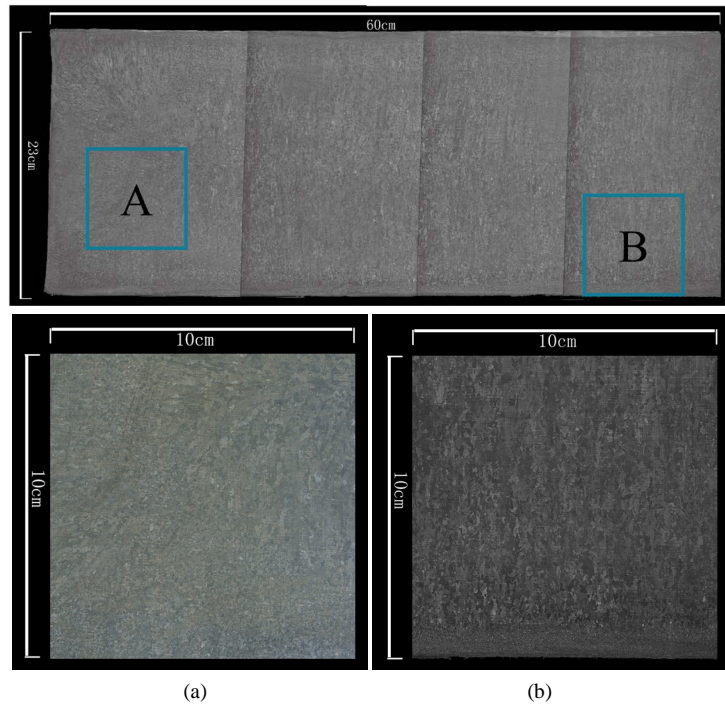


Figure 2. The result of 2# corrosive liquid in 8 minutes. (a) The bigger picture of A position of **Figure 2**; (b) The bigger picture of B position of **Figure 2**
图 2. 采用 2# 腐蚀剂腐蚀 8 分钟后结果图。(a) 图 2 中 A 位置放大图片；(b) 图 2 中 B 位置放大图片

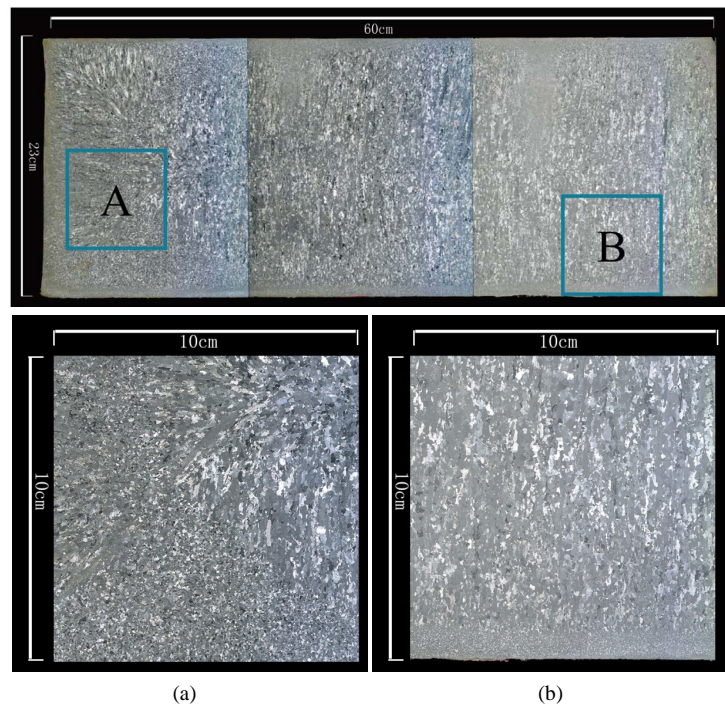


Figure 3. The result of 3# corrosive liquid in 8 minutes. (a) The bigger picture of A position of **Figure 3**; (b) The bigger picture of B position of **Figure 3**
图 3. 采用 3 腐蚀剂腐蚀 8 分钟后结果图。(a) 图 3 中 A 位置放大图片；(b) 图 3 中 B 位置放大图片

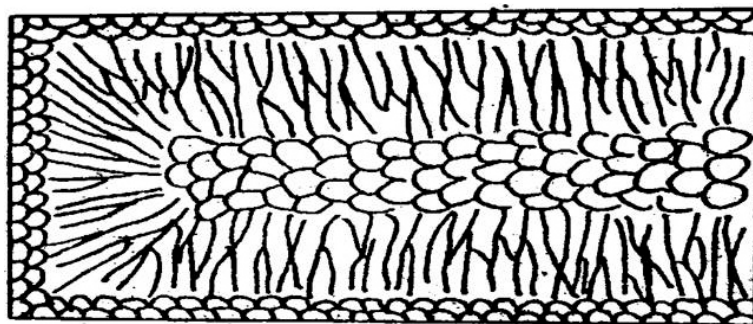


Figure 4. Typical crystal structure diagram

图 4. 典型晶区结构图

图 2 为用 2# 腐蚀剂进行腐蚀的结果。腐蚀组织结构显示的虽然不是特别清晰，但是也能看到大致情况，比采用 1# 腐蚀剂进行腐蚀的效果强。图 2(a) 为与图 1 的同样部位截取了同样大小的区域观察组织情况。与采用 1# 腐蚀剂进行腐蚀的实验结果对比，无论是晶区交界还是晶区内部柱状晶之间的区分都比 1# 腐蚀剂清晰许多。图 2(b) 为与图 1 的同样部位截取同样大小的区域观察组织情况。与图 1(b) 相比，能够明显的看清边缘细小等轴晶区与柱状晶区的区别。

在采用 1# 腐蚀剂和 2# 腐蚀剂进行腐蚀实验样品时均出现了组织边界腐蚀不清楚，组织内部腐蚀比较厉害，互相连接成一片。因此，本实验在改用合适浓度硝酸溶液做腐蚀剂的同时引入表面活性剂十二烷基苯磺酸钠，并且加入硫酸铁来加强腐蚀。在试验过程中经过试验来确定一个比较合适的比例。图 3 为用 3# 腐蚀剂进行腐蚀的结果。从图中可以看到比较清晰的组织结构信息，边缘等轴晶区与柱状晶区交界线明显，中心等轴晶区与柱状晶区交界线明显，等轴晶区之内的等轴晶之间交界也比较明显。图 3(a) 所示区域与图 1(a)、图 2(a) 所示区域部位、大小均相同，对比观察可以发现较以上两种腐蚀剂腐蚀效果均有显著提升。图 3(b) 所示区域与图 1(b)、图 2(b) 区域相同，效果较上两种腐蚀剂均有较大提升。从图中可以看出，在连铸坯左上部出现了粗大的等轴晶组织，可能是结晶器冷去强度不够，但具体的原因还有待深入探究。

5. 结论

本实验采用 100 ml 硝酸(1.49 g/cm³)，10 g 硫酸铁，5 g 十二烷基苯磺酸钠，100 ml 无水乙醇加去离子水至 1000 ml 腐蚀剂对实验钢种的腐蚀效果比较理想，相比于 FeCl₃、HCl 溶液和过硫酸铵溶液腐蚀具有更加清晰晶区图案和晶区交界，能方便的判断工艺情况，以及需要做出的调整方案。

基金项目

国家自然科学基金资助项目(51471047)；中央高校基本科研业务费(N130402021)资助项目。

参考文献 (References)

- [1] 许庆太, 张楠, 付强, 等. 连铸坯低倍检验及图谱[C]. 连铸坯质量检验技术研讨会论文集, 2007.
- [2] 许庆太, 王文仲. 连铸钢坯低倍检验和缺陷图谱[M]. 北京: 中国标准出版社, 2009.
- [3] 姜锡山. 连铸钢缺陷分析与对策[M]. 北京: 机械工业出版社, 2011.
- [4] 李靖, 喻承欢, 李凤喜, 等. 冷蚀检验在连铸坯质量控制中的应用实践[J]. 炼钢, 2003, 19(2): 13-16.
- [5] 王志道. 低倍检验在连铸生产中的应用和图谱[M]. 冶金工业, 2009.