

УДК 669.18.046.546.2

Макуров С.Л.¹, Епишев М.В.²

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫДЕЛЕНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ФАЗЫ В ШЛАКОВЫХ ПЛЕНКАХ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ИЗ ПРОМЫШЛЕННЫХ ШЛАКООБРАЗУЮЩИХ СМЕСЕЙ В ЗАЗОРЕ МЕЖДУ СЛИТКОМ И КРИСТАЛЛИЗАТОРОМ МНЛЗ

Предложен оригинальный способ оценки склонности промышленных ШОС к образованию кристаллической фазы в зазоре между слитком и кристаллизатором, позволяющий выбрать тип смесей для конкретных условий разливки

Как известно, при плавлении ШОС на поверхности жидкой стали в кристаллизаторе МНЛЗ образуется ванна жидкого шлака глубиной 5...20 мм, который может поступать в зазор между слитком и кристаллизатором. В этом зазоре шлак формирует пленку (гарнисаж), состоящую из двух слоев: жидкого и твердого, выполняющих роль соответственно смазки и регулятора теплоотвода от затвердевающей заготовки к кристаллизатору [1]. Чем больше в твердом слое пленки шлака будет содержаться кристаллической фазы, тем меньше будет тепловой поток от слитка к кристаллизатору. Причинами такого явления по данным работы [2] могут быть:

- 1) увеличение числа пор в кристаллическом слое ШОС;
- 2) сокращение излучательной составляющей теплопроводности в кристаллической фазе;
- 3) увеличение межфазного термического сопротивления на границе шлак - кристаллизатор.

Увеличение числа пор в кристаллическом слое ШОС приводит к росту коэффициента термического сопротивления пленки шлака вследствие того, что теплопроводность газовой фазы (поры) ниже теплопроводности сплошной среды (твердая фаза). Сокращение излучательной составляющей теплопроводности в кристаллической фазе происходит из-за того, что тепловое излучение в кристаллических телах поглощается и рассеивается сильнее, чем в стекольных [3]. На величину теплового потока между слитком и кристаллизатором также оказывает влияние термическое сопротивление на границе шлак – кристаллизатор $R_{ш-к}$. Оно определяется шероховатостью поверхности затвердевшей пленки шлака и зависит от содержания кристаллической фазы в пленке шлакообразующей смеси. Так, в работе [2] установлено, что:

- 1) в ШОС с более высокой температурой "излома" легче происходит выделение кристаллической фазы при затвердевании, что сильно снижает теплопередачу от слитка к кристаллизатору;
- 2) чем больше содержание щелочных оксидов Na_2O и Li_2O в монокальциево-силикатных шлаках ($CaO/SiO_2 = 1$), тем больше шероховатость поверхности шлаковой пленки;
- 3) чем больше скорость охлаждения, тем меньше шероховатость поверхности пленки шлака;
- 4) для каждого шлака существует критическая скорость охлаждения, выше значения которой при затвердевании этот шлак будет образовывать полностью стекольную фазу, т.е. кристаллическая фаза не будет успевать выделяться.

Из проведенного анализа теплопередачи через зазор между слитком и кристаллизатором (СК-зазор) следует, что регулирование теплового потока в этом зазоре можно осуществлять изменением содержания кристаллической фазы в пленке шлака. Чем больше степень кристалличности шлаковой пленки и больше ее толщина, тем больше ее собственное термическое сопротивление, а также термическое сопротивление на границе шлак-кристаллизатор. Несмотря на проведенные разными авторами эксперименты по измерению теплофизических свойств пленок шлака, вопрос о количественных соотношениях между степенью кристалличности в этих пленках и их теплофизическими свойствами остается нерешенным. Более того, не до конца выяснен вопрос о методах оценки количества кристаллической фазы в затвердевшем шлаке.

¹ПГТУ, д-р техн. наук, проф.

²ПГТУ, аспирант

Авторы работ [4 – 6] изучали экспериментально склонность к выделению кристаллической фазы различных ШОС. В этих работах также предлагаются следующие соотношения (1 – 4), описывающие влияние химического состава ШОС на выделение кристаллической фазы в процессе их затвердевания:

а) степень деполимеризации (DI):

$$DI = \frac{X_{SiO_2} + X_{Na_2O} + X_{CaO} + X_{Al_2O_3}}{X_{SiO_2} + X_{Al_2O_3} + X_{B_2O_3}}, \quad (1)$$

где X_{CaO} , X_{MgO} ... – мольные доли компонентов шлакового расплава;

б) индекс основности (BI):

$$BI = \frac{1,53 (\%CaO) + 1,51 (\%MgO) + 1,53 (\%CaF_2) + 1,94 (\%Na_2O) + 3,55 (\%Li_2O)}{1,48 (\%SiO_2) + 0,10 (\%Al_2O_3)}, \quad (2)$$

где $(\%CaO)$, $(\%MgO)$... – содержание в шлаке оксидов CaO, MgO..., % (масс.);

в) индекс кристаллизации:

$$I_{кр} = \frac{X_{CaO} + X_{MgO} + X_{MnO} + X_{Na_2O} + X_{K_2O} + X_F}{X_{SiO_2} + X_{Al_2O_3} + X_{P_2O_5}}, \quad (3)$$

где X_{CaO} , X_{MgO} ... – мольные доли компонентов шлакового расплава;

г) отношение числа атомов фтора, входящего в состав фторидов, и кислорода, входящего в состав основных оксидов, к числу комплексобразующих атомов:

$$NBO / T = \frac{2(X_{CaO} + X_{CaF_2} - X_{Al_2O_3}) + X_{Na_2O} + 6X_{Fe_2O_3} + 2(X_{MgO} + X_{MnO})}{X_{SiO_2} + 2X_{Al_2O_3} + X_{TiO_2} + 2X_{B_2O_3} + (X_{MgO} + X_{MnO})}, \quad (4)$$

где X_{CaO} , X_{MgO} ... – мольные доли компонентов шлакового расплава. При этом, если содержание MgO > 7,0 % и MnO > 4,0 %, то эти оксиды необходимо учитывать в знаменателе выражения (4); при количествах MgO и MnO меньше указанных величин их необходимо учитывать в числителе формулы (4).

Однако, приведенные выше соотношения никак не связаны с такими важными факторами как скорость охлаждения шлака и наличие в нем гетерогенных примесей, являющихся центрами образования зародышей кристаллической фазы. Это вносит определенную погрешность в результаты определения степени кристалличности материала.

Поэтому целью нашего исследования была разработка экспериментального метода определения степени кристалличности ШОС, а также поиск взаимосвязи между количеством выделившейся кристаллической фазы в затвердевшем шлаке и величиной температуры «излома», полученной при экспериментальном определении вязкости ШОС по методике работы [7].

Для исследования были взяты несколько шлакообразующих смесей, используемых для разливки слябовых, блюмовых и сортовых заготовок. Химический состав этих смесей приведен в таблице. ШОС №№ 1, 2, 4, 6 предназначены для разливки марок стали с содержанием углерода $0,02 < C < 0,07$ % и $C > 0,21$ %. ШОС № 3 и № 7 – для разливки перитектических марок сталей с содержанием углерода $0,07 < C < 0,14$ %; ШОС №№ 13 – 15 предназначены для разливки конструкционных низколегированных марок сталей на блюмовые заготовки, а ШОС № 16 и № 17 – для разливки сталей 32Г2С и 20 тр соответственно на круглые заготовки диаметром 150 – 350 мм.

Методика определения степени кристалличности затвердевшего шлака состояла в следующем. После измерения вязкости жидкой ШОС ее нагревали до температуры 1400 °С, выдерживали в течение 15 мин, а затем выливали в массивную медную ячейку для резкого охлаждения и накрывали нагретой до 1000 °С пластинкой из нержавеющей стали. Такие условия затвердевания и охлаждения шлака аналогичны условиям охлаждения шлака в зазоре между слитком и кристаллизатором. Фотографии некоторых полученных образцов приведены на рис. 1.

Таблица – Химический состав исследованных шлакообразующих смесей

№ п/п	Тип заготовки	Химический состав, % мас.									
		$C_{св}$	SiO_2	CaO	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	Na_2O+K_2O	F	MnO	CaO/SiO_2
1	Сляб	4,4	35,8	30,4	4,4	1,5	2,8	9,2	6,9	0,3	0,85
2		4,0	32,4	38,8	6,4	1,0	1,0	6,6	8,8	0,3	1,20
3		8,7	32,0	34,0	7,0	4,0	2,6	5,4	5,0	0,3	1,06
4		5,0	33,0	38,5	4,5	1,5	1,7	3,4	5,7	3,1	1,17
5		9,0	29,0	34,0	6,0	1,3	4,0	6,7	6,0	2,8	1,17
6		8,4	31,0	25,8	8,6	2,2	1,2	10,1	8,2	0	0,83
7		6,8	33,0	39,6	4,0	0,7	1,5	2,9	5,5	4,3	1,2
8		8,9	31,4	34,4	8,9	0,66	2,0	6,0	8,11	0,72	1,12
9		7,5	31,3	31,1	5,5	–	–	–	5,4	11,5	1,00
10		9,7	28,1	30,6	5,5	–	–	–	5,3	11,5	1,08
11		9,8	26,2	29,74	8,1	2,65	1,0	5,85	7,32	0,25	1,14
12		7,5	29,8	32,7	10,4	3,51	1,5	3,5	6,46	0,3	1,10
13	Блюм	22,0	28,0	23,0	8,2	2,5	0,7	4,7	3,5	5,0	0,82
14		17,5	32,5	30,5	5,0	0,5	0,5	5,0	6,0	–	0,94
15		17,7	28,0	31,2	4,0	1,5	0,7	2,8	4,3	4,5	1,1
16	Круг	15,0	31,8	21,8	10,6	2,5	2,8	5,0	3,5	0,3	0,7
17		21,1	26,7	22,3	7,60	2,32	1,7	5,23	4,0	0,12	0,84
18		22,9	27,8	23,0	8,06	3,56	0,7	4,12	5,04	0,22	0,83



Рис. 1 – Шлаковые пленки с различной степенью кристалличности, полученные при резком охлаждении жидких ШОС: а) кристаллизация 100 %; б) кристаллизация 87 %; в) кристаллизация 54 %; г) кристаллизация 0 %



Рис. 2 – Схема обмера образца шлака для определения степени кристалличности

На образцах шлака измеряли максимальную и минимальную толщину кристаллического слоя, как показано на рис. 2. Также в местах, соответствующих максимальной и минимальной толщине кристаллического слоя измеряли толщину образца шлака. Степень кристалличности образцов определяли по отношению (5):

$$C_{кр} = \frac{(b_{max} + b_{min})}{(B_{max} + B_{min})} \cdot 100\% , \quad (5)$$

где $C_{кр}$ – степень кристалличности шлака, %;

b_{max} , b_{min} – толщина кристаллического слоя соответственно максимальная и минимальная для данного образца, мм;

B_{max} , B_{min} – толщина данного образца в местах, соответствующих максимальной и минимальной толщине кристаллического слоя, мм.

Такой способ определения количества выделившейся кристаллической фазы в затвердевшей ШОС прост в реализации и не требует большого количества дополнительного времени на проведение эксперимента. Он может быть совмещен с экспериментом по измерению вязкости жидких ШОС.

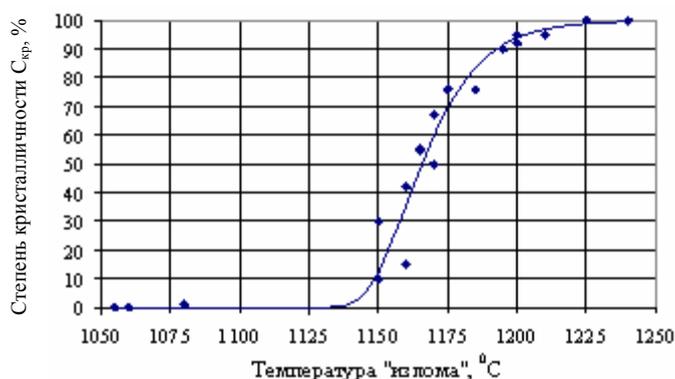


Рис. 3 – Взаимосвязь температуры "излома" и степени кристалличности шлака

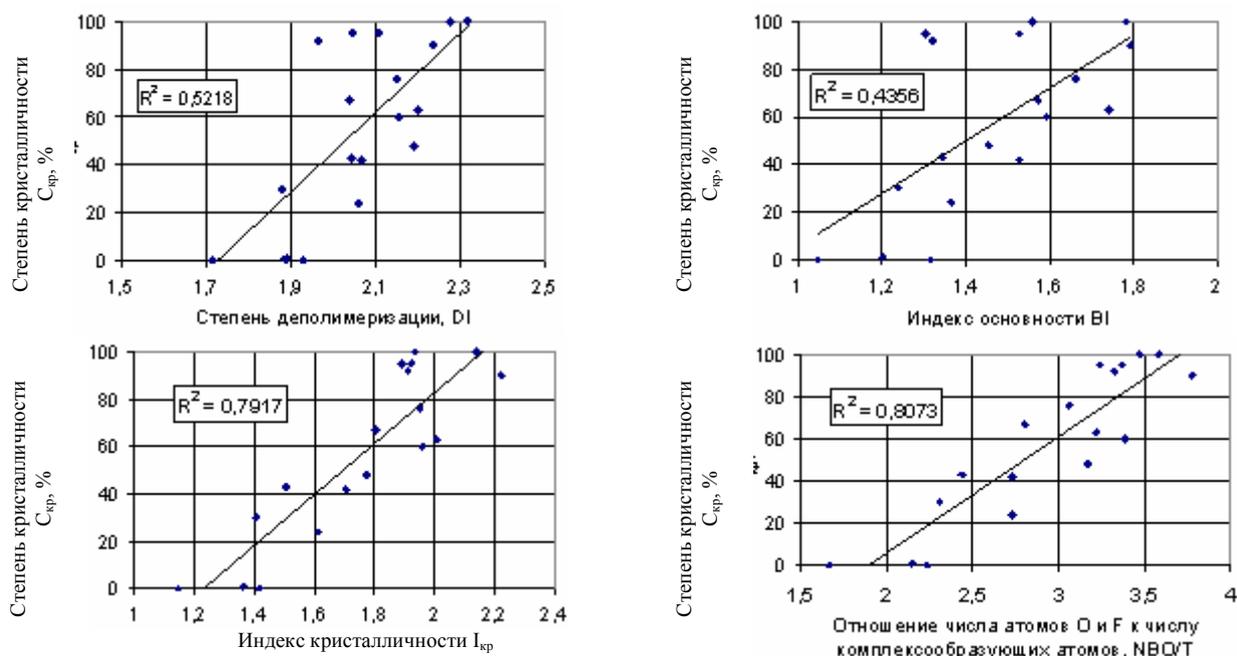


Рис. 4 – Оценка влияния химического состава на степень кристалличности шлака с помощью параметров, предложенных в работах [4 – 6]

По результатам определения температуры "излома" и содержания кристаллической фазы в затвердевших шлаках построили графическую зависимость, представленную на рис. 3. Из графика следует, что степень кристалличности шлаковой пленки зависит от температуры "излома" для данной ШОС. Функциональная зависимость при этом имеет вид:

$$C_{кр} = 100 \cdot \exp[-\exp(81,7 - 0,0704 \cdot T_{затв})], \quad (6)$$

где $C_{кр}$ – степень кристалличности затвердевшего шлака, %;

$T_{затв}$ – температура затвердевания ("излома") ШОС, °С.

Для оценки того, насколько хорошо параметры DI, BI, $I_{кр}$ и NBO/T, представленные ранее соотношениями (1 – 4), описывают влияние химического состава ШОС на степень кристалличности получаемых из них шлаков, определили величины этих параметров для

исследованных ШОС. Далее построили зависимость степеней кристалличности шлаков от величин указанных параметров (рис. 4). Как следует из приведенных графиков наивысшие значения величин достоверности аппроксимации (R^2) имеют линейные функциональные зависимости $C_{кр} = f(I_{кр})$ и $C_{кр} = f(NBO/T)$. Поэтому этими параметрами можно пользоваться для ориентировочного определения степени кристалличности шлаков до проведения экспериментов по вышеописанной методике либо при отсутствии экспериментальных политерм вязкости ШОС.

Выводы

1. Предложен оригинальный способ оценки количества выделившейся кристаллической фазы в шлаке при затвердевании и последующем его охлаждении, что позволяет разрабатывать ШОС для различных условий разливки с учетом требований по теплопередаче в зазоре между слитком и кристаллизатором.
2. Температура "излома" ШОС может служить показателем степени кристалличности шлака. Так при температуре "излома" выше 1200 °С количество кристаллической фазы в шлаке будет выше 80 % и такие ШОС можно использовать при разливке перитектических марок стали. При температуре "излома" ниже 1110 °С количество кристаллической фазы в шлаке будет ниже 10 %, что позволяет рекомендовать такие ШОС для разливки сортовой заготовки с высокой скоростью.
3. В результате оценки зависимости экспериментальных значений степеней кристалличности от параметров DI , VI , $I_{кр}$ и NBO/T установлено, что наивысшие значения величин достоверности аппроксимации (R^2) имеют линейные функциональные зависимости $C_{кр} = f(I_{кр})$ и $C_{кр} = f(NBO/T)$. Поэтому этими параметрами можно пользоваться для ориентировочного определения степени кристалличности шлаков до проведения экспериментов по разработанной методике либо при отсутствии экспериментальных политерм вязкости ШОС.

Перечень ссылок

1. *Ohmiya S.* Heat Transfer through layers of casting fluxes / *S. Ohmiya, K.H. Tacke and K. Schwerdtfeger* // *Ironmaking and Steelmaking*. – 1983. – Vol. 10. – № 1. – P. 24 – 30.
2. *Tsutsumi K.* Surface Roughness of Solidified Mold Flux in Continuous Casting Process / *K. Tsutsumi, T. Nagasaka, M. Hino* // *ISIJ International*. – 1999. – Vol. 39. – № 11. – P. 1150 – 1159.
3. Radiative Heat Transfer through Mold Flux Film during Initial Solidification in Continuous Casting of Steel / *J. Cho, H. Shibata, T. Emi, M. Suzuki* // *ISIJ International*. – 1998. – Vol. 38. – № 3. – P. 268 – 275.
4. *Branion R.V.* Mold Fluxes for Continuous Casting / *R.V. Branion* // *Iron and Steelmaking*. – 1986. – № 9. – P. 41 – 50.
5. *Li Z.* A test to determine crystallinity of mould fluxes / *Z. Li, R. Thackray, K.C. Mills* // VII International Conference on Molten Slags, Fluxes and Salts, The South African Institute of Mining and Metallurgy. – 2004. – P. 813 – 820.
6. *Mills K.C.* Mould powders for continuous casting / *K.C. Mills*. – Johannesburg: The South African Institute of Mining and Metallurgy. – 1997. – 156 p.
7. Свойства шлакообразующих смесей для непрерывной разливки стали с повышенной скоростью / *А.Н. Смирнов, С.Л. Макуров, М.В. Епишев, А.Ю. Цупрун* // *Металл и литье Украины*. – 2006. – № 1. – С. 55 – 58.

Рецензент: А.В. Остроушко,
канд. техн. наук, проф., ПГТУ

Статья поступила 07.03.2008