

УДК 669.18:621.746.535.47

**В. Г. Ефимова, Г. В. Ефимов*, В. М. Симановский*,
Ю. Г. Квасницкая***

Национальный технический университет Украины «КПИ», Киев

*Физико-технологический институт металлов и сплавов НАН Украины, Киев

ВЛИЯНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ И ТЕПЛОВЫХ ПРОЦЕССОВ ПРИ ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РЕЖИМАХ НЕПРЕРЫВНОЙ РАЗЛИВКИ

Показаны недостатки применяемой перегородки промковша МНЛЗ и ее влияние на технологию разливки. Рассмотрены физико-химические факторы, которые влияют на образование гарнисажа на стеках каналов перегородки промежуточного ковша. Проведено физическое моделирование процессов, протекающих в раздаточной камере промежуточного ковша, с целью создания оптимальных гидродинамических структур.

Ключевые слова: промежуточный ковш, гарнисаж, неметаллические включения, гетерогенная кристаллизация.

Розглянуто недоліки перегородки, що застосовується в проміжному ковші МБЛЗ, та її вплив на технологію розливання. Розглянуто фізико-хімічні фактори, які впливають на утворення гарнісажу на стінках каналів перегородки проміжного ковша. Проведено фізичне моделювання процесів, які протікають в роздавальній камері проміжного ковша, з метою створення оптимальних гідродинамічних структур.

Ключові слова: проміжний ковш, гарнісаж, неметалеві включення, гетерогенна кристалізація.

The lacks of the applied partition of tundish ladle while continuous casting and its influence on teeming technology are rotined. Physical and chemical factors influence on formations of garnisazha on the stacks of ductings of tundish ladle partition are considered. The physical design of processes, flowing in the distributing chamber of tundish ladle is conducted with the purpose of optim hydrodynamic structures creation.

Keywords: tundish ladle, skull, nonmetallic inclusion, heterogeneous crystallization

В настоящее время из всех технологий, применяемых в промышленности при производстве стали, наиболее перспективной и совершенной является непрерывная разливка. Главным достоинством этой технологии, по сравнению с разливкой стали в изложницы, является высокий выход годного металла. Несмотря на значительные успехи, достигнутые в нашей стране и за рубежом в области использования непрерывного литья стали, перед металлургами стоят новые задачи в области совершен-

ствования технологии, улучшения качества литого и катаного металла, расширения сортамента профилей и марок стали и сплавов, разливаемых на МНЛЗ. Для решения этих сложных и трудоемких задач большое значение имеют фундаментальные теоретические и экспериментальные исследования [1, 2].

В настоящее время на МК «им. Ильича» и МК «Азовсталь» (г. Мариуполь) используются промежуточные ковши с фильтрационными многоканальными перегородками (рис. 1). Исходя из результатов моделирования и технологических условий разливки, а также результатов эксплуатации, конструкцию такой перегородки можно считать далекой от совершенства. Как видно из схемы, такая конструкция перегородки предполагает наличие верхнего цилиндрического ряда горизонтальных каналов, расположенных непосредственно под шлаковым покровом для того, чтобы обеспечить наилучший контакт неметаллической фазы, находящейся в затопленной струе, со шлаковым покровом. Однако на практике такой ряд каналов при перековшовке будет оголяться, затопливаться шлаком и зарастать (рис. 2). На практике это наблюдается при разливке марганцевой стали [3].

Проблеме зарастания каналов разливочных стаканов посвящено большое количество публикаций. Анализируя эти публикации, можно заключить, что одним из способов решения этой задачи является подходящий выбор конструкции промковша и геометрии переточных каналов перегородки, организующих оптимальное движение металла для удаления неметаллических включений [4-6].

Необходимость соблюдения этого мероприятия объясняется существованием следующих потенциальных источников отложений внутри разливочных каналов:

- ассимиляция на стенках стаканов включений корунда и тугоплавких алюминатов кальция ($\text{CaO} < 30\%$), находящихся в разливаемом металле, а также дополнительно выделяющихся в результате снижения температуры металла вблизи стенок канала перегородки промковша;

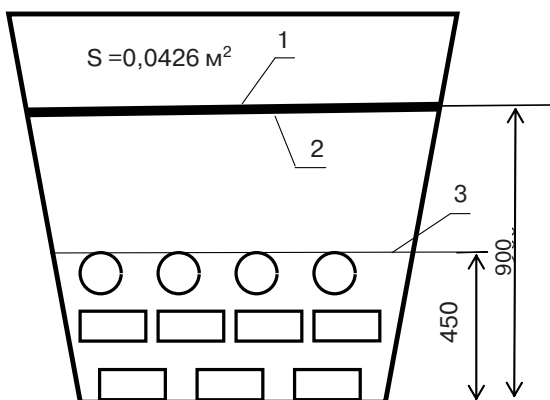
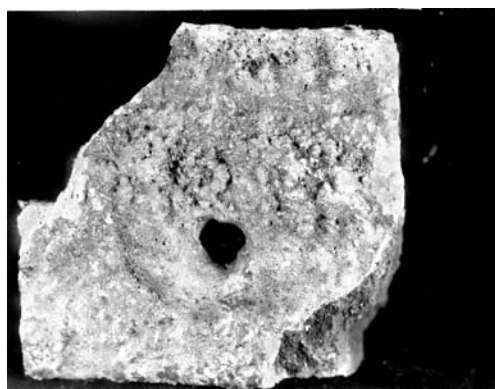


Рис. 1. Схема существующих многоканальных перегородок, применяемых на ОАО МК «Азовсталь» и ОАО МК «им. Ильича»: 1 – шлаковый покров; 2 – уровень металла в промковше; 3 – верхний уровень каналов



Сталь 13Г1СУ



Сталь X70

Рис. 2. Зарастание каналов верхнего ряда при разливке разных марок стали через многоканальные перегородки после 6-ти плавов

- окисление поверхности струи, происходящее внутри переточных каналов, и, как следствие, образование неметаллической фазы на границе металл–стенка канала.

Опыт показывает, что в большинстве случаев при переохлаждении шлаковой фазы на 1–10 °С уже происходит кристаллизация на мельчайших твердых примесях, служащих центрами или «затравками» для образования кристаллической фазы.

Механизм гетерогенного образования центров кристаллизации в каналах разливочных стаканов заключается в следующем. Для роста кристалла необходимо, чтобы его радиус достиг критической величины, однако, не обязательно, чтобы этот зародыш был полной сферой. Любая часть его поверхности достаточно большого радиуса кривизны обладает способностью к росту [7]. При этом некруглому зародышу соответствует больший критический объем, чем шаровому.

Вследствие того, что отклонение от сферического объема увеличивает удельную (приходящуюся на единицу объема) поверхность и соответственно свободную поверхностную энергию, критический зародыш быстро растет и округляется.

Устойчивость зародыша зависит от радиуса кривизны r и устойчивости межфазной границы AA_1 (рис. 3). Это условие выполняется, если горизонтальные составляющие поверхностных натяжений уравновешены, то есть когда

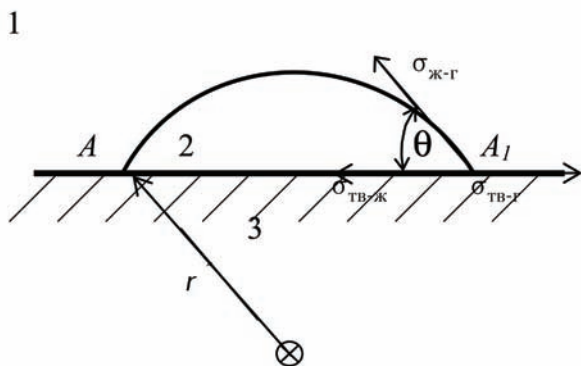


Рис. 3. Устойчивость центра кристаллизации на подложке: 1 – жидкая фаза; 2 – кристалл; 3 – подложка

$$\sigma_{\text{ТВ-ж}} - \sigma_{\text{ТВ-кр}} = \sigma_{\text{ж-кр}} \cos \theta;$$

$$\frac{\sigma_{\text{ТВ-ж}} - \sigma_{\text{ТВ-кр}}}{\sigma_{\text{ж-кр}}} = m = \cos \theta,$$

где $\sigma_{\text{ТВ-ж}}$, $\sigma_{\text{ТВ-кр}}$, $\sigma_{\text{ж-кр}}$ – поверхностные натяжения на границе раздела твердой и жидкой, твердой и кристаллической, жидкой и кристаллической фаз.

Из этих зависимостей вытекает, что сферический сегмент может образовываться на твердой подложке только при условии, когда $0 < m < 1$, то есть радиус кривизны сегмента затравки должен быть равен или больше критического радиуса.

При температуре кристаллизации T_E жидкость переходит в твердую фазу и находится с ней в равновесии. Согласно уравнению Клаузиуса–Клапейрона, она зависит от давления

$$\Delta T = T_E \frac{V_{\text{кр}} - V_{\text{ж}}}{\Delta H_{\text{кр}}} \Delta P,$$

где $V_{\text{кр}}$ и $V_{\text{ж}}$ – объем твердой и жидкой фаз; ΔP – давление, действующее на расплав; $\Delta H_{\text{кр}}$ – теплота кристаллизации.

При температуре расплава металла ниже температуры кристаллизации T_E происходит переход из жидкого в твердое состояние, сопровождающееся снижением свободной энергии и образованием устойчивых группировок атомов – зародышей кристаллов.

При переходе некоторого объема жидкой фазы в твердую протекают два процесса:

– снижение объемной свободной энергии сферического объема кристаллической фазы

$$G_{\text{кр}} = -\frac{\Delta H_{\text{кр}}}{T_E} \Delta T \frac{4}{3} \pi r^3;$$

– увеличение поверхностной свободной энергии системы при образовании границы раздела между жидкостью и кристаллом

$$G_{\text{ж}} = 4\pi r^2 \sigma_{\text{ТВ-ж}}.$$

Действительно, при возникновении участков новой фазы свободная энергия системы изменяется под влиянием двух факторов в противоположных направлениях. С появлением зародышей новой фазы образуется новая межфазная поверхность, которая увеличивает свободную энергию системы. Если новая фаза термодинамически более устойчива, нежели исходная, поскольку уровень свободной энергии должен быть меньше, то это одновременно приводит к тому, что общая свободная энергия системы уменьшается. В общем виде это можно представить следующим образом:

$$\Delta G = V(G_{\text{кр}} - G_{\text{ж}}) + F\sigma_{\text{ТВ-ж}},$$

где V, F – объем и поверхность новой фазы.

Таким образом, свободная энергия кристаллической фазы непременно будет меньше энергии исходной фазы, а уменьшение свободной энергии за счет образования новой фазы должно быть большим, нежели ее увеличение за счет образования поверхности раздела фаз, то есть термодинамические условия образования зародышей новой фазы будут следующими:

$$G_{\text{кр}} < G_{\text{ж}}.$$

Если сделать допущение, что зародыши кристаллической фазы имеют сферическую форму с радиусом r , то

$$\Delta G = \frac{4}{3} \pi r^3 (G_{\text{кр}} - G_{\text{ж}}) + 4\pi r^2 \sigma_{\text{кр-ж}}.$$

В связи с тем, что зависимость $\Delta G = f(r)$ соответственно уравнению должна проходить через максимум, величина $r_{\text{кр}}$ может быть найдена, если $\frac{d\Delta G}{dr} = 0$

$$\frac{d\Delta G}{dr} = 4\pi r_{\text{кр}}^2 (G_{\text{кр}} - G_{\text{ж}}) + 8\pi r_{\text{кр}} \sigma_{\text{кр-ж}} = 0,$$

откуда

$$r_{\text{кр}} = \frac{2\sigma_{\text{кр-ж}}}{G_{\text{ж}} - G_{\text{кр}}}.$$

В общем случае, если зародыши имеют критический размер, они могут стать центрами кристаллизации независимо от того, возникли они вследствие гетерофаз-

ных флуктуаций или иным путем (на стенках каналов перегородки промежуточного ковша). Вероятность зарождения при кристаллизации новой фазы I , то есть числа способных к дальнейшему росту зародышей критических размеров, появляющихся в единице объема, в единицу времени при температуре T , может быть представлена выражением

$$I = K_1 e^{-\frac{E_A}{RT}} e^{-\frac{A_k}{RT_E}},$$

где K_1 – кинетический коэффициент, зависящий от природы жидкости; E_A – энергия активации кристаллизации; A_k – работа, затрачиваемая на образование зародыша критического размера; R – универсальная газовая постоянная; T_E – абсолютная температура.

Первый экспоненциальный множитель учитывает тормозящие факторы, связанные с преодолением энергетических барьеров при перегруппировке ионов, соответствующих переходу из жидкого состояния в кристаллическое, и может быть охарактеризован как среднее число зародышей критического размера, существующих в единице объема; второй экспоненциальный множитель учитывает термодинамический фактор, способствующий кристаллизации, и может быть охарактеризован как число актов активации зародыша критических размеров, происходящих в единицу времени и превращающих его в зародыш, способный к дальнейшему росту. Энергия активации – это энергетический барьер или приращение термодинамического потенциала системы при возникновении зародыша новой фазы критического размера. Работа, затраченная на образование критического зародыша новой фазы, – это барьер термодинамического потенциала, который нужно преодолеть, чтобы перевести критический зародыш в состояние дальнейшего роста [8].

Энергия активации E_A зависит от природы расплава и не зависит от переохлаждения, а работа, затраченная на образование кристаллического зародыша, A_k как функция переохлаждения выражается формулой

$$A_k = \frac{RB\sigma_{кр-ж}^3}{(\Delta T)^2},$$

где B – величина, зависящая от физических констант вещества.

Таким образом, если учесть все факторы, тормозящие образование центров кристаллизации, и факторы, способствующие ему, можно получить такую формулу для определения вероятности зарождения центров кристаллизации в каналах перегородок промежуточных ковшей

$$I = K_1 e^{-\frac{E_A}{RT}} e^{-\frac{B\sigma_{ТВ-ж}^3}{T_E(\Delta T)^2}}.$$

Рост кристаллов осуществляется через образование двумерных зародышей на его границах. Зависимость скорости роста от переохлаждения может быть выражена следующей зависимостью:

$$V = K_2 e^{-\frac{E_A}{RT}} e^{-\frac{B\chi^2}{T_E\Delta T}},$$

где χ – граничная энергия на периферии двумерного зародыша.

Отсюда можно сделать заключение, что при переохлаждении (условии оголения верхнего ряда каналов при перековшовке) вследствие понижения теплового движения скорость зарождения роста кристаллов увеличивается, что соответствует

образованию твердого огнеупорного слоя, так называемого гарнисажа.

Перегородка и схема расположения каналов предусматривают рафинирование за счет создания определенной гидродинамической структуры потоков, обеспечивающих быструю коагуляцию и удаление в шлаковую зону как экзогенных, так и эндогенных сформировавшихся неметаллических включений.

Используемые на комбинатах перегородки имеют конструкцию, представленную на рис. 1. Здесь верхний ряд каналов расположен далеко от шлакового покрова на глубине 450 мм, поэтому контакт неме-

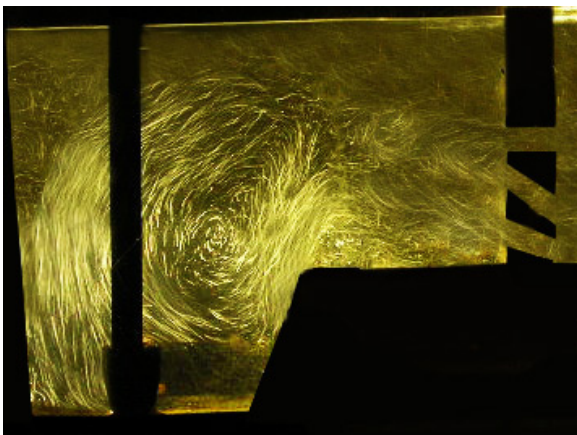
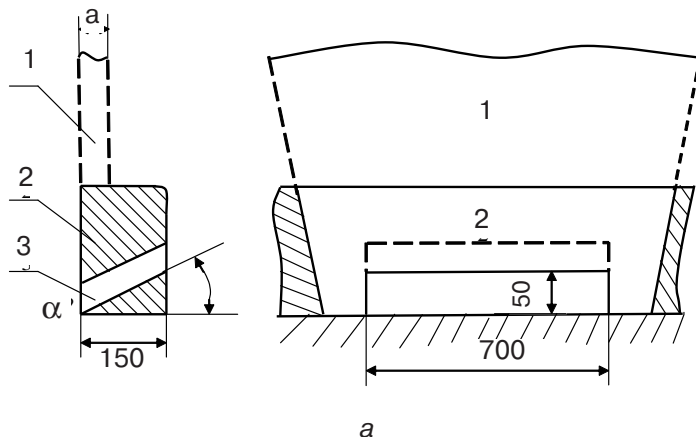
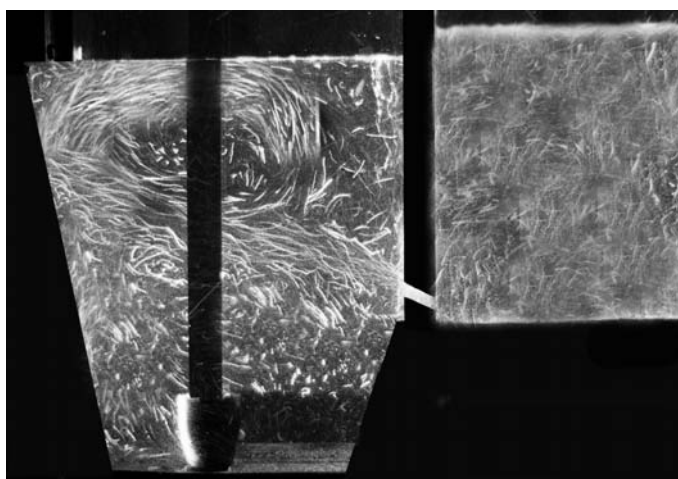


Рис. 4. Моделирование существующих многоканальных перегородок и гидродинамика раздаточной камеры при стационарном режиме разливки



а



б

Рис. 5. Перегородка для изготовления реакционной камеры: а – схема, б – на гидромодели перегородки состоят из двух частей (нижней и верхней): 1 – верхняя часть перегородки без отверстий, обычной толщины (а), 2 – нижняя часть перегородки толщиной 150 мм со щелью 50×700 мм, 3 – щель имеет угол наклона $\alpha = 20$ и 30°

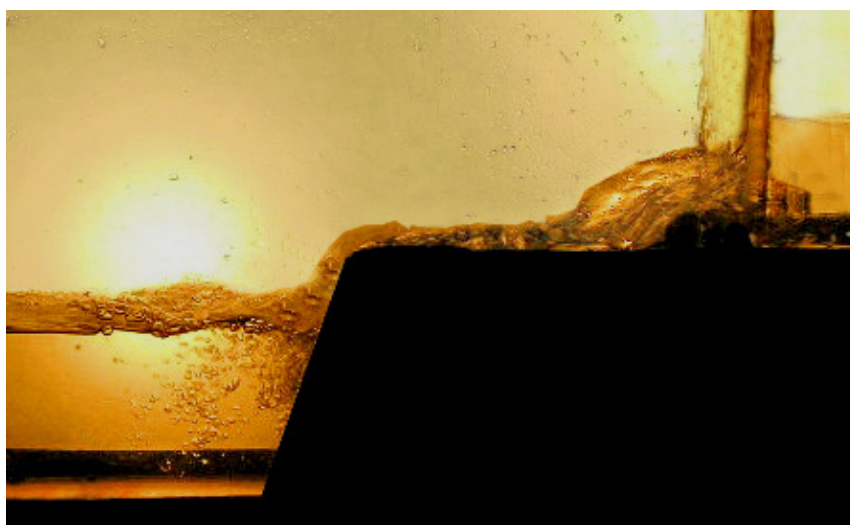
Новые методы и прогрессивные технологии литья

таллической фазы со шлаковым покровом неосуществим. Более того, как показали моделирование и практика, в этом случае горизонтальные верхние затопленные струи сбивают траектории наклонных затопленных струй, направленных к поверхности щелевыми каналами. В результате гидродинамика циркуляционных потоков переносится в нижнюю часть промежуточного ковша, в непосредственную зону воздействия выпускного стакана. Это, в свою очередь, приводит к существенному количественному захвату неметаллических включений и втягиванию их в кристаллизатор (рис. 4).

Как показали наши исследования, такие перегородки имеют еще один существенный недостаток: они создают реальные условия для риска срыва технологии в первоначальный момент разливки. В первый момент разливки, при прохождении металла через узкие малочисленные каналы нижнего ряда, расход очень мал. Контакт малых порций металла с достаточно большой поверхностью канала, а затем днища и стопора, имеющих более низкую температуру (на 400–500 °С), приводит к очень существенным удельным теплотерям. Это может в достаточной степени охладить первые порции металла и приморозить стопор, рис. 5, а.



а



б

Рис. 6. Моделирование гидродинамики разливки во время пуска промковша с многощелевой перегородкой (а) и однощелевой (б)

Еще одним существенным недостатком является наличие малого уровня металла в районе стопора в первый момент разливки, который обуславливает наличие вихреобразной воздушной воронки, приводящей к затягиванию неметаллических включений (рис. 6, а). Это, как правило, ведет к избыточному содержанию неметаллических включений в первом и последнем слябах, что обуславливает их отбраковку.

При помощи моделирования [9] разработана конструкция перегородки, которая удаляет приведенные выше недостатки, рис. 5 а, б. Перегородка оборудована сплошной щелью, сечение которой равно суммарному сечению многощелевой перегородки. Щель расположена у самого днища промежуточного ковша под определенным углом наклона, который обеспечивает требуемое отражение от торцевой стенки промежуточного ковша и создаст эффективную вихреобразную гидродинамическую структуру, распространяющуюся в верхней части раздаточной камеры. Эта структура непосредственно охватывает шлаковый покров и находится на существенном удалении от зоны захвата выпускного стакана. Эта гидродинамическая структура обеспечивает эффективную коагуляцию и удаление как эндогенных, так и экзогенных неметаллических включений.

Поскольку щель находится у днища промежуточного ковша и имеет большое сечение, то она сразу пропускает большие объемы металла, обеспечивая высокий уровень металла в раздаточной камере, что исключает теплотери и образование вихреобразных воронок в первый момент разливки, а также зарастание канала, рис. 6, б. Такие перегородки успешно внедрены и используются на ОАО МК «Азов-сталь».



Список литературы

1. *Koyubi I. Imaizumi Kaichiro // Ferrum. – 2000. – Vol. 5. – P. 578-584.*
2. *Tanaka H. et al. Establishment of a New Steelmaking Process: Zero Slag Process // NKK Giho. – 2000. – № 169. – P. 6-10.*
3. Исследование проблемы затягивания стаканов при разливке сортовой МНЛЗ малоуглеродистой низкокремнистой стали, раскисленной алюминием / А. А. Алексеенко, Е. В. Байбекова, С. Н. Кузнецов и др. // *Электротехнология. – 2007. – № 3. – С. 18-22.*
4. *Кривых Л. Ю., Бабенко А. А., Ремиго С. А. Технология конвертерной плавки с формированием износоустойчивого гарнисажа на базе известково-магнезиальных железистых шлаков // Чер. металлургия. – 2008. – № 6. – С. 54-56.*
5. Структура карбонитридного гарнисажа, образующегося в горне и лещади / В. А. Гостенин, С. К. Сибатулин, А. Л. Мавров и др. // *Сталь. – 2007. – № 2. – С. 29-30.*
6. Формирование магнезиальных высокорекреакционных шлаков и износоустойчивого гарнисажа при переработке чугунов в кислородных конвертерах / А. А. Бабенко, С. М. Челпан, Ю. А. Бодяев и др. // *Труды девятого конгресса сталеплавильщиков. – М., 2007. – С. 102.*
7. *Чалмерс Б. Теория затвердевания. – М.: Металлургия, 1968. – 288 с.*
8. *Хан Б. Х., Быков И. И., Кораблин В. П., Ладохин С. В. Затвердевание и кристаллизация каменного литья. – Киев: Наук. думка, 1969. – 162 с.*
9. *Ефимова В. Г. Физическое моделирование на прозрачных средах процессов, протекающих в раздаточной камере промежуточного ковша МНЛЗ // Металл и литье Украины. – 2003. – № 1-2. – С. 23-26.*

Поступила 27.01.2010