

С.Н. Писарский¹, инженер машины непрерывного литья заготовок (МНЛЗ), e-mail: serge.pisarsky@gmail.com

А.Н. Смирнов², д-р техн. наук, проф., вед. науч. сотр., e-mail: stalevoz@i.ua

¹Standart Metallurgical Company, Лагос, Нигерия

²Физико-технологический институт металлов и сплавов НАН Украины, Киев, Украина

Исследование современных представлений о природе формирования отложений в огнеупорах при разливке стали. Сообщение 2

В Сообщении 2 (Сообщение 1, «Металл и литье Украины» № 1–2, 2019) продолжены аналитические исследования по важным и мало изученным аспектам формирования отложений в огнеупорах разливочных систем. Поскольку отложения состоят, в основном, из коралло-подобных кластеров, дендритных и близких к ним пластинчатых структур, а также, учитывая многообразие и в ряде случаев противоречивость представлений по механизмам их формирования, в статье проанализированы факторы и закономерности формирования этих морфологических типов. Показано, что при формировании кристаллических структур пластинчатого типа важную роль играет явление ингибирования отдельных граней кристаллов поверхностно-активными в железе примесями. Принимая во внимание результаты промышленных исследований и численного моделирования процессов нуклеации и роста включений Al_2O_3 при раскислении стали, в Сообщении 2 обоснован вывод о том, что дендритные и пластинчатые структуры в отложениях не могут быть результатом осаждения ни продуктов раскисления, ни вторичного окисления стали. Они могут формироваться непосредственно на межфазной поверхности «огнеупор (отложения) – расплав» в огнеупорах разливочных систем по механизму кристаллизационного роста.

В отношении коралло-подобных кластеров с учетом имеющихся критических замечаний к известному «кавитационному» механизму кластеризации кристаллических Al_2O_3 -содержащих включений в стали, предложены качественно новые подходы для разработки новой модели кластеризации. В ее рамках получают удовлетворительные объяснения ряд характерных особенностей формирования и пространственной структуры таких кластеров (контакт включений анизометрической формы преимущественно по вершинам, ребрам, боковым кромкам многогранников и пластинчатых включений; низкая склонность к коагуляции сферических включений; высокая прочность кластеров, препятствующая их разрушению в турбулентных потоках и др.). Показано, что процесс кластеризации является составной частью формирования отложений.

Результаты выполненных исследований позволили уточнить контуры предлагаемой к разработке новой физико-химической модели явления формирования отложений в огнеупорах при разливке стали.

Ключевые слова: разливка стали, формирование отложений, включения, дендриты, пластинчатые включения, ингибирование, кластеризация, адсорбционно-сольватный фактор, анизометрия, кристаллизационный рост, переконденсация.

В Сообщении 1 была обоснована необходимость разработки новой физико-химической модели формирования отложений в огнеупорах при разливке стали. Для определения ее контуров необходимо уточнить представления по ряду вопросов, связанных с формированием включений различных морфологических типов. Это обусловлено тем обстоятельством, что, как отмечалось в Сообщении 1, коралло-подобные кластеры, наряду с дендритными и пластинчатыми структурами, составляют основу отложений, но при этом они отличаются от одноименных морфологических типов включений, присутствующих в стали. Кроме того, нередко существующие представления по механизмам формирования различных морфологических типов включений в стали и в отложениях являются, на наш взгляд, некорректными. Например, некоторые исследователи полагают, что: 1) морфология включений в составе отложений зависит от чистоты стали по включениям и условий разливки; 2) изменение морфологии включений в составе отложений происходит в процессе

их спекания с поверхностью огнеупора (массива отложений) [1, 2]. Другие полагают, что формирование дендритных включений происходит по механизму коагуляции (агрегации) индивидуальных включений [3]. В отношении кластеров, в том числе коралло-подобных, предполагается, что они могут формироваться в результате трансформации по механизму Оствальдовского созревания как скоплений (агрегатов) из отдельных включений, так и дендритов [4, 5, 6]. Отмечается также, что механизм кластеризации включений Al_2O_3 в стали изучен недостаточно [5]. Таким образом, уточнение основных физико-химических закономерностей формирования различных морфологических типов кристаллических включений в стали и отложениях представляется, на наш взгляд, необходимым этапом на пути к разработке новой модели формирования отложений.

Морфология кристаллов, согласно современным физическим представлениям [7], зависит от: 1) их кристаллографической структуры, определяемой химическим составом; 2) условий роста (эволюции)

и 3) наличия примесей в маточном растворе. Кристаллы при росте приобретают ту или иную форму в результате взаимодействия между процессами тепло- и массопереноса, а также кинетическими явлениями на поверхности раздела фаз. Условия роста определяются величиной химического пересыщения и соотношением реагентов, интенсивностью и направленностью массообменных процессов в зоне реакции. При определенных условиях (значительные градиенты пересыщения и температуры, наличие вектора диффузии, присутствие примесей, анизотропная форма кристалла, вязкость маточной фазы и др.) равновесная форма кристалла теряет смысл, и возникают его неравновесные формы, в частности дендритные. Значительное пересыщение в этих условиях обеспечивается у вершин и ребер кристалла и меньше – по центру граней. Зарождение на вершинах и ребрах новых слоев роста опережает их разрастание по граням, отчего возникают незаросшие промежутки в теле кристалла. При их опережающем росте происходит также оттеснение примесей от вершин и ребер на грани кристалла, что также тормозит рост последних.

Применительно к морфологии включений в стали многие из указанных показателей зависят от технологических и других факторов ее производства, например, от вида и количества используемых раскислителей, последовательности их ввода, активности кислорода в стали на выпуске, интенсивности продувки металла и длительности выдержки плавки в ковше и др. [3, 6, 8].

Экспериментально подтверждено, что продукты раскисления стали алюминием могут иметь дендритную морфологию при одновременном соблюдении 3-х условий [9, с. 60]:

- высокой степени химического пересыщения металла реагентами;
- наличия определенного соотношения их концентраций;
- существования вектора диффузии реагентов.

Для сравнения отметим, что формирование идиоморфных включений требует пониженного содержания растворенного кислорода в стали при высокой степени химического пересыщения компонентов реакции и равномерном по всем направлениям подводе их к растущему кристаллу.

Для дендритных форм роста характерно происходящее по определенным законам расщепление ребер или вершин скелетного кристалла, что может быть обусловлено наличием различного рода примесей и дефектов на поверхности граней [7]. Исходная кристаллографическая закономерность роста кристалла при дендритном росте утрачивается. Следствием этого является формирование кристаллографически разупорядоченных субиндивидов, образующих индивидуальный кристалл. Они ветвятся и разрастаются в направлении наиболее интенсивного массопереноса к их поверхности питающего материала. Дендриты, представляя энергетически неустойчивые системы с высокой поверхностной энергией, стабильны только в момент их формирования. При

наличии соответствующих равновесных условий они способны дорасти или перекристаллизовываться до полногранных кристаллов.

Пластинчатые, так же как и дендритные включения, являются продуктами кристаллизационного роста. Можно предположить, что пластинчатые включения имеют сходную с дендритами природу образования, то есть являются разновидностью дендритной морфологии, а наблюдаемое между ними морфологическое отличие обусловлено различием в условиях формирования. В частности, доказано, что это связано с сильным ингибированием роста граней в одном из кристаллографических направлений поверхностно активными (ПА) примесями в железе (кислород, сера, азот и др.) [10, 11]. Интенсивность ингибирования той или иной грани кристаллического включения определяется величиной ее поверхностной энергии, зависящей от особенностей атомной структуры поверхности граней. Максимальная адсорбция ПА-примеси и, соответственно, минимальная скорость роста будет наблюдаться на гранях с минимальным поверхностным натяжением. Установлено также, что перемешивание расплава усиливает действие ПА-примесей и способствует образованию пластинчатых включений [11].

Кластеры из кристаллических включений в стали при определенных условиях, например, при нарушении режима продувки металла в ковше, могут приобретать макроскопические масштабы (до 3 мм), что заметно ухудшает ее качество и может, вероятно, являться причиной формирования отложений [4; 12; 13, с. 160]. Крупные кластеры могут попадать в непрерывнолитую сталь в результате их периодического отрыва от поверхности разливочных огнеупоров, поскольку этот морфологический тип в составе отложений занимает значительную долю. Последнее обстоятельство хорошо согласуется с известной склонностью Al_2O_3 -содержащих включений интенсивно образовывать кластеры на межфазных границах [14, с. 14; 5]. Формирование кластеров, таким образом, является, предположительно, одним из этапов формирования отложений. Тогда исследования механизма кластеризации можно считать составной частью разработки новой физико-химической модели формирования отложений. В этой связи следует отметить, что многие исследователи отмечают, что понимание механизма кластеризации кристаллических включений Al_2O_3 в стали является критически важным, а исследования в этом направлении – приоритетными [5, 11, 15, 16]. В отсутствие же удовлетворительных модельных представлений по процессам кластеризации при рассмотрении вопросов, связанных с кластерами в стали, некоторые исследователи вынужденно используют положения фрактальной теории.

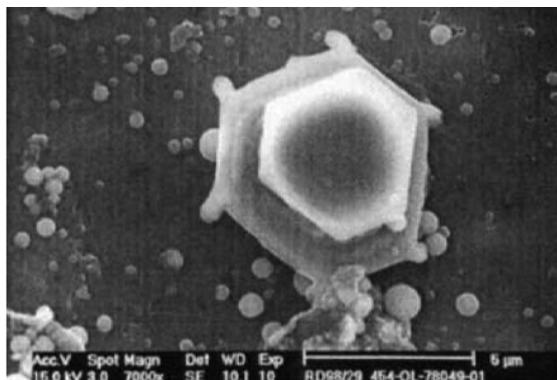
Известно, что коралло-подобные кластеры, являясь продуктом коагуляции кристаллических индивидов, также как дендритные и пластинчатые включения, формируются в условиях развитой турбулентности и значительных химических пересыщений [10], то есть в неравновесных условиях. Учитывая, что размер большинства индивидуальных включений, из

которых образованы кластеры в стали, находится в диапазоне 1–4 мкм [6], а также рост скорости образования кластеров с ростом степени турбулентности потоков, можно считать, что коагуляция при кластеризации является преимущественно ортокинетической [9, с. 77]. Можно предположить, что коралло-подобные кластеры в стали формируются в зонах с изотропной турбулентностью при отсутствии определенного направления турбулентной диффузии. Напротив, в отложениях коралло-подобные кластеры могут формироваться в условиях, когда направление набегающих потоков к поверхности разливочных огнеупоров в локальных зонах изменяется незначительно. Эти отличия в условиях формирования коралло-подобных кластеров обуславливают указанные в Сообщении 1 некоторые различия в строении коралло-подобных кластеров в стали и в отложениях.

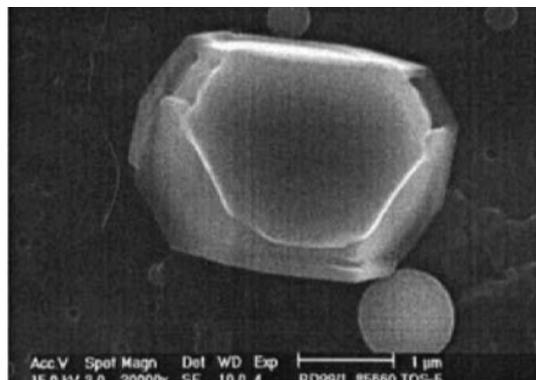
При этом следует учитывать, что локальные турбулентные характеристики потока в различных областях огнеупоров из-за существования зон отрывных, обратных течений и других особенностей могут заметно отличаться, что не может не влиять как на морфологические особенности включений уже в составе отложений, так и на скорость их формирования. Известно, например, что для зон отрывных течений, где гидродинамические параметры потоков очень нестабильны, характерно наиболее интенсивное формирование отложений [12, 14].

Для объяснения различной склонности к кластеризации разных морфологических типов кристалли-

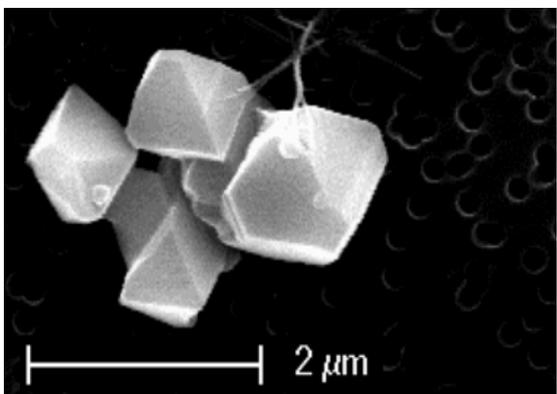
ческих Al_2O_3 -содержащих включений в стали исследователями из Левенского университета (Бельгия) было предложено использовать «кавитационный» механизм [15, 16]. Суть «кавитационного» механизма состоит в том, что в несмачивающихся дисперсных системах жидкость может самопроизвольно выталкиваться из зазора между двумя разъединяемыми частицами, образуя кавитационную полость с разрежением. Предложенный механизм, на наш взгляд, является достаточно дискуссионным. Важно, в частности, отметить, что возникновение кавитационной полости, препятствующей нарушению коагуляционного контакта между плохо смачиваемыми сталью включениями, возможно только на этапе их разъединения. То есть этап их сближения и формирования коагуляционного контакта включений остается вне поля зрения. Кроме того, при расчетной оценке кавитационного эффекта используются схемы контакта включений разной морфологии по вариантам «сфера-сфера», «плоскость-сфера», «плоскость-плоскость», где под плоскостью подразумевается грань идиоморфного или пластинчатого включения. В реальности же контакт, например сферических с идиоморфными или пластинчатыми включениями происходит, как правило, по вершинам и ребрам многогранников и боковым кромкам пластинчатых включений (рис. 1). Этот факт авторами «кавитационного» механизма кластеризации включений в стали, к сожалению, не принят во внимание.



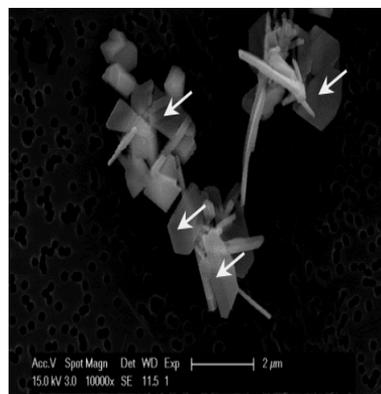
а



б



в



г

Рис. 1. Особенности контактирования Al_2O_3 -содержащих включений в стали [3, 11, 15]: а, б – сфера-полиэдр; в – полиэдр-полиэдр; г – пластинчатое включение-полиэдр и пластинчатое-пластинчатое включения (пластинчатые включения показаны стрелками)

Кроме того, в расчетных оценках прочности контакта авторы не учитывают фактор динамического воздействия со стороны потоков. Поскольку формирование кластеров, как отмечалось выше, происходит в условиях интенсивной конвекции и развитой турбулентности как при раскислении стали на выпуске, так и при формировании отложений в разливочных огнеупорах, то необходимость учета фактора гидродинамики при выполнении расчетов по «кавитационному» механизму кластеризации представляется достаточно обоснованным замечанием.

В модельных представлениях по кластеризации кристаллических включений в стали, сопровождающейся образованием характерных пространственных структур, на наш взгляд, следует исходить из следующих базовых принципов:

1. На поверхности кристаллических включений в стали, являющихся в ней диспергированной фазой, имеются адсорбционные слои и смачивающие (сольватные) пленки [13, с. 167–169; 17; 9; 18, с. 184], что придает стали свойства структурированной жидкости, не подчиняющейся законам Эйнштейна и Ньютона для течения жидкостей. Адсорбционно-сольватный фактор крайне характерен для дисперсных систем [19, 20, 21]. Средняя расчетная толщина таких пленок для включений Al_2O_3 в стали при $T = 1550$ °С составляет, например, 46 мкм [22]. Эти пленки имеют высокую устойчивость и являются своего рода барьером, который препятствует непосредственному контакту и быстрой коагуляции включений [18, с. 183; 21].

2. Al_2O_3 -содержащие включения в стали имеют преимущественно анизометрическую форму вследствие бочковидного объемного, иногда уплощенного габитуса кристаллов корунда (гексаэдрические бипирамиды, в том числе усеченные, призмы и пластины псевдогексагонального облика [7]), что способствует их кластеризации и формированию характерной для коралло-подобных структур в стали пространственной конфигурации.

3. Грани кристаллов энергетически неравноценны, что обусловлено различиями в атомной структуре и количестве ненасыщенных электронных связей поверхности граней, определяющих величины их поверхностных энергий. Из-за анизотропии каждая грань, согласно закону Г. Вульфа, имеет характерную для нее поверхностную энергию [21]. Равновесная форма кристаллов является результатом стремления к минимуму их поверхностной энергии.

4. С течением времени происходит трансформация первичных кластеров по механизму Оствальдовского созревания из структур коагуляционного типа в структуры конденсационно-кристаллизационного типа, сопровождающаяся их упрочнением.

Наличие на преимущественно лиофилизированной поверхности анизометрических кристаллов относительно лиофобных участков выступает в качестве существенного условия образования разветвленных пространственных структур из них, поскольку точечные контакты и формирование первичных кластерных цепочек возникают именно по этим лиофобным участкам. Центры точечных контактов возникают на

участках с высокой кривизной поверхности, а именно по ребрам, углам, а также торцевым участкам кристаллов, где имеются максимумы поверхностной энергии, а действие адсорбционно-сольватного фактора ослаблено [21]. В то же время у сферических Al_2O_3 -содержащих включений, которые демонстрируют в стали высокую устойчивость к кластеризации, сольватная оболочка однородна по всей поверхности включения, что создает сплошной и равномерный экранирующий эффект и не способствует образованию стабильных контактов между включениями.

На первом этапе формирования кластеров (агрегатов) из кристаллических включений в стали они представляют структуры коагуляционного типа, где первичный контакт между включениями, обусловленный вандерваальсовыми силами, характеризуется относительно невысокой прочностью. На втором этапе, предположительно, происходит их трансформация из структур коагуляционного типа в более прочные структуры конденсационно-кристаллизационного типа. Упрочнение достигается в результате зарастания узких перешейков в местах первичных коагуляционных контактов включений вследствие переконденсации, обусловленной действием эффекта Гиббса–Томсона (Кельвина), с образованием более прочных химических связей. При этом происходит утрата исходной геометрии входящих в них включений разной морфологии. В частности, растворяются вершины и ребра кристаллов, утолщаются области их контактов, и формируется характерный для коралло-подобных кластеров облик (рис. 2). Упрочнение кластеров нивелирует фактор гидродинамики, что способствует заметному увеличению их размеров по сравнению с первичными агрегатами. Насколько нам известно, такой механизм кластеризации кристаллических Al_2O_3 -содержащих включений в стали предложен впервые.

Таким образом, в соответствии с преобладающими морфологическими типами включений и структур, присутствующих в отложениях, формирование последних происходит по механизмам: 1) кластеризации (коагуляция в сочетании с последующей переконденсацией) индивидуальных включений с различной морфологией, образовавшихся непосредственно в процессе разлива; 2) кристаллизационного роста

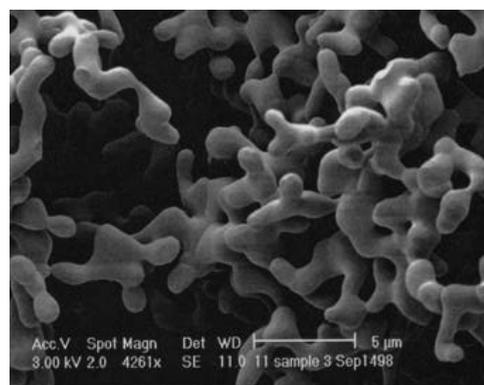


Рис. 2. Типичная структура коралло-подобного кластера Al_2O_3 -содержащих включений в стали [5]

(конденсации). Первый механизм распространяется на кластерные структуры, второй – на дендритные и пластинчатые структуры. Некоторые исследователи считают, что преимущественным механизмом формирования отложений является механизм кристаллизационного (диффузионного) роста включений [10]. В процессе эволюции отложений, вероятно, может происходить срастание (заращение) присутствующих в отложениях структур разных морфологических типов.

Согласно хорошо согласующихся с данными экспериментальными исследованиями результатов численного моделирования процессов нуклеации и роста включений Al_2O_3 при раскислении стали, базирующегося на термодинамическом анализе и классической теории гомогенного зарождения и роста новой фазы, длительность формирования включений с размерами несколько десятков мкм, характерных для дендритов, составляет до 100 с [6]. Этот период времени заметно превосходит длительность нахождения металла в разливочных огнеупорах. Следовательно, дендритные и пластинчатые включения, характерные для отложений и формирующиеся по механизму кристаллизационного роста, не могут быть ни продуктами раскисления, ни вторичного окисления стали, например на участке «промковш-кристаллизатор». Они, очевидно, могут формироваться непосредственно на межфазной поверхности «огнеупор (отложения) – расплав» в разливочных огнеупорах, где должны быть значительное химическое пересыщение реагентов и вектор их диффузии.

Время формирования небольших (до 2–5 мкм) включений, в том числе идиоморфных, согласно упомянутым выше результатам моделирования, не превышает 6 с [6]. Учитывая, что: 1) диапазон (2–5) мкм полностью соответствует размерам входящих в кластеры индивидуальных кристаллов; 2) длительность коагуляции и срастания включений размером 10 мкм между собой не превышает 0,03 с [1], можно заключить, что к морфологическим типам включений, которые способны формироваться непосредственно в разливочных огнеупорах, например, в рециркуляционных зонах погружных стаканов, можно отнести: 1) мелкие одиночные включения; 2) кластеры, состоящие из таких включений. Учитывая фактические тем-

пературы разливки и размер включений (до 2–5 мкм), входящих в состав кластеров, время формирования и коагуляции (спекания) включений будет меньше указанных выше временных интервалов – соответственно, 6 и 0,03 с.

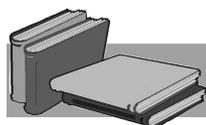
Это предположение хорошо согласуется с результатами промышленных исследований, которые, как отмечалось ранее, показали: 1) заметную склонность Al_2O_3 включений к кластеризации на межфазных границах; 2) присутствие коралло-подобных кластеров в стали практически сразу после присадки алюминия на выпуске плавки [3, 10].

Выводы

В работе, на основании уточненных представлений о закономерностях формирования различных морфологических типов включений, присутствующих в стали и отложениях, а также результатов промышленных исследований и численного моделирования процессов нуклеации и роста включений Al_2O_3 при раскислении стали, обосновано предположение о том, что формирование отложений может происходить по двум механизмам: 1) кластеризации индивидуальных включений, образовавшихся в непосредственно в процессе разливки; 2) кристаллизационного роста преимущественно дендритных и пластинчатых структур непосредственно на межфазной поверхности «огнеупор (отложения) – расплав».

Учитывая, что процесс кластеризации кристаллических включений Al_2O_3 в стали можно считать составной частью формирования отложений, авторами впервые предложены базовые принципы механизма кластеризации кристаллических Al_2O_3 -содержащих включений в стали. Их использование дает возможность объяснить особенности формирования и строения таких кластеров.

С учетом полученных выводов уточнены контуры предлагаемой к разработке (Сообщение 1), в дополнение к существующим, новой физико-химической модели явления формирования отложений в огнеупорах при разливке стали. Основные результаты и принципиальные отличия по новой модели будут представлены в следующих номерах журнала.

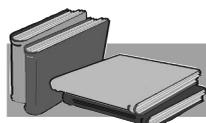


ЛИТЕРАТУРА

1. Rackers, K.G., Thomas, B.G. Clogging in continuous casting nozzles. *78th Steelmaking Conference Proceedings*, USA. 1995. Vol. 78. P. 723-734. URL: <http://ccc.illinois.edu/publications.html>.
2. Smith, J.D., Peaslee, K.D., Van Aken, D.C. Steelmaking nozzles that resist clogging. Final report. University of Missouri at Rolla. USA. Jule 2006. 275 p.
3. Dekkers, R., Blanpain, B., Wollants, P. et al. Non-metallic inclusions in aluminium killed steels. *Ironmaking and Steelmaking*. 2002. Vol. 29. No. 6, P. 437.
4. Thomas, B.G. et al. Tundish Nozzle Clogging – application of computational models. *18rd PTD Conf. Proc.*, USA. 2001. Vol. 18. URL: <http://ccc.illinois.edu/publications.html>.
5. Zhang, L., Thomas, B.G. Inclusions in continuous casting of steel. *XXIV National Steelmaking Symposium*, Mexico. 2003. P. 138–183. URL: <http://ccc.illinois.edu/publications.html>.

6. Zhang, L., Pluschkell, W., Thomas, B.G. Nucleation and growth of alumina inclusions during steel deoxidation. *85th Steelmaking Conference*, USA. 2002. Vol. 85, ISS. P. 463–476. URL: <http://ccc.illinois.edu/publications.html>.
7. Черкасова Т.Ю. Основы кристаллографии и минералогии: учебное пособие. Томский политехнический университет. Томск: ТПУ. 2014. 207 с.
8. Van Ende, M.-A., Guo, M., Proost, J. et al. Formation and morphology of Al_2O_3 inclusions at the onset of liquid Fe deoxidation by Al addition. *ISIJ Int*, 2011. Vol. 51. No. 1. P. 27–34.
9. Поволоцкий Д.Я. Раскисление стали. М.: Metallurgiya. 1972. 208 с.
10. Dekkers, R., Blanpain, B., Wollants, P. et al. A morphological comparison between inclusions in aluminium killed steels and deposits in submerged entry nozzle. *Steel Research*. 2003. Vol. 74. No. 6. P. 351–355.
11. Zheng, L., Malfliet, A., Wollants, P. et al. Effect of interfacial properties on the clustering of alumina inclusions in molten iron. *ISIJ Int*. 2015. Vol. 55. P. 1891–1900.
12. Development of submerged entry nozzles that resist clogging. Final Report. AISI. Pittsburgh. USA. Oct. 2002. 229 p.
13. Григорян В.А., Белянчиков Л.Н., Стомахин А.Я. Теоретические основы электросталеплавильных процессов. М.: Metallurgiya. 1987. 272 с.
14. New strategies for clogging prevention for improved productivity and steel quality. Final report. Luxembourg: Publications Office of the EU. 2012. 182 p.
15. Zheng, L., Malfliet, A., Wollants, P. et al. Effect of alumina morphology on the clustering of alumina inclusions in molten Iron. *ISIJ Int*. 2016. Vol. 56. Iss. 6. P. 926–935.
16. Zheng, L. Effect of interfacial properties on the characteristics of non-metallic inclusions in steel. Ph.D. Thesis, Leuven Catholic University, Belgium. 2016. 232 p.
17. Дубоделов В.И., Смирнов А.Н., Ефимова В.Г. и др. Гидродинамические и физико-химические процессы в промежуточных ковшах для непрерывного литья стали. Киев: Наукова думка. 2018. 264 с.
18. Явойский А.В., Харлашин П.С., Чаудри Т.М. Научные основы современных сталеплавильных процессов. Мариуполь: ПГТУ. 2003. 276 с.
19. Баум Б.А., Хасин Г.А., Тягунов Г.В. и др. Жидкая сталь. М.: Metallurgiya. 1984. 208 с.
20. Писарский С.Н., Смирнов А.Н., Рябый Д.В. и др. Оценка технологических возможностей стабилизации скорости разливки открытой струей на современной сортовой МНЛЗ. *Металл и литье Украины*. 2018. № 3–4. С. 28–33.
21. Вережников В.Н. Избранные главы коллоидной химии. Воронеж: ИПЦ ВГУ. 2011. 188 с.
22. Новохатский И.А., Шульте А.Ю., Ярошенко И.В. Формы существования и всплываемость оксидных дисперсий в жидких металлах. *Изв. вузов. Черная металлургия*. 2001. № 9. С. 3–7.

Поступила 04.04.2019



REFERENCES

1. Rackers, K.G., Thomas, B.G. (1995). Clogging in continuous casting nozzles. *78th Steelmaking Conference Proceedings*, USA, vol. 78, pp. 723–734 URL: <http://ccc.illinois.edu/publications.html> [in English].
2. Smith, J.D., Peaslee, K.D., Van Aken, D.C. (2006). Steelmaking nozzles that resist clogging. Final report. University of Missouri at Rolla, USA. 275 p. [in English].
3. Dekkers, R., Blanpain, B., Wollants, P. et al. (2002). Non-metallic inclusions in aluminium killed steels. *Ironmaking and Steelmaking*, vol. 29, no. 6, p. 437 [in English].
4. Thomas, B.G. et al. (2001). Tundish nozzle clogging – application of computational models. *18rd PTD Conf. Proc.*, Baltimore, USA, vol. 18, URL: <http://ccc.illinois.edu/publications.html> [in English].
5. Zhang, L., Thomas, B.G. (2003). Inclusions in continuous casting of steel. *XXIV National Steelmaking Symposium*, Mexico, pp. 138–183 URL: <http://ccc.illinois.edu/publications.html> [in English].
6. Zhang, L., Pluschkell, W., Thomas, B.G. (2002). Nucleation and growth of alumina inclusions during steel deoxidation. *85th Steelmaking Conference*, USA, vol. 85, ISS, pp. 463–476, URL: <http://ccc.illinois.edu/publications.html> [in English].
7. Cherkasova, T.Yu. (2014). Basics of crystallography and mineralogy: a tutorial. Tomsk Polytechnic University. Tomsk: TPU Publishing House, 207 p. [in Russian].
8. Van Ende, M.-A., Guo, M., Proost, J. et al. (2011). Formation and morphology of Al_2O_3 inclusions at the onset of liquid Fe deoxidation by Al addition. *ISIJ Int*, vol. 51, no. 1, pp. 27–34 [in English].
9. Povolotskiy, D.Ya. (1972). Deoxidation of steel. Moscow: Metallurgiya, 208 p. [in Russian].
10. Dekkers, R., Blanpain, B., Wollants, P. et al. (2003). A morphological comparison between inclusions in aluminium killed steels and deposits in submerged entry nozzle. *Steel Research*, vol. 74, no. 6, pp. 351–355 [in English].
11. Zheng, L., Malfliet, A., Wollants, P. et al. (2015). Effect of interfacial properties on the clustering of alumina inclusions in molten iron. *ISIJ Int.*, vol. 55, pp. 1891–1900 [in English].
12. Development of submerged entry nozzles that resist clogging. (2002). Final Report. AISI. Pittsburgh, USA, 229 p. [in English].
13. Grigoryan, V.A., Belyanchikov, L.N., Stomakhin, A.Ya. (1987). Theoretical foundations of the electric steel melting processes. Moscow: Metallurgiya, 272 p. [in Russian].
14. New strategies for clogging prevention for improved productivity and steel quality (2012). Final report. Luxembourg: Publications Office of the EU, 182 p. [in English].
15. Zheng, L., Malfliet, A., Wollants, P. et al. (2016). Effect of alumina morphology on the clustering of alumina inclusions in molten iron. *ISIJ Int*, vol. 56, iss. 6, pp. 926–935 [in English].
16. Zheng, L. (2016). Effect of interfacial properties on the characteristics of non-metallic inclusions in steel. Ph.D. Thesis, Leuven Catholic University, Belgium, 232 p. [in English].

17. Dubodelov, V.I., Smirnov, A.N., Yefimova V.G. et al. (2018). Hydrodynamic and physico-chemical processes in tundishes for continuous casting of steel. Kyiv: Naukova dumka, 264 p. [in Russian].
18. Yavoyskiy, A.V., Kharlashin, P.S., Chaudri, T.M. (2003). Scientific bases of modern steelmaking processes. Mariupol': publishing house PSTU, 276 p. [in Russian].
19. Baum, B.A., Khasin, G.A., Tiagunov, G.V. et al. (1984). Liquid steel. Moscow: Metallurgiya, 208 p. [in Russian].
20. Pisarskii, S.N., Smirnov, A.N., Ryabyy, D.V. et al. (2018). Estimation of technological possibilities of the speed stabilization of casting by open jet on modern billet CCM. Report 1. *Metall i lit'e Ukrainy*, no. 3–4, pp. 22–27 [in Russian].
21. Verezhnikov, V.N. (2011). Selected chapters of colloidal chemistry. Voronezh: publishing house of VSU. 188 p. [in Russian].
22. Novokhatskiy, I.A., Shul'te, A.Yu., Yaroshenko, I.V. (2001). Forms of existence and floating of oxide dispersions in liquid metals. *Izv. vuzov. Chernaya metallurgiya*, no. 9, pp. 3–7 [in Russian].

Received 04.04.2019

Анотація

С.М. Писарський¹, інженер машини безперервного лиття заготовок (МБЛЗ), e-mail: serge.pisarsky@gmail.com; **О.М. Смірнов²**, д-р техн. наук, проф., пров. наук. співр., e-mail: stalevoz@i.ua

¹Standart Metallurgical Company, Лагос, Нігерія

²Фізико-технологічний інститут металів та сплавів НАН України, Київ, Україна

Дослідження сучасних уявлень про природу формування відкладень в вогнетривах при розливанні сталі. Повідомлення 2

У Повідомленні 2 (Повідомлення 1, «Металл и литье Украины» № 1–2, 2019) продовжено аналітичні дослідження з важливих і мало вивчених аспектів формування відкладень в вогнетривах систем розливання. Оскільки відкладення складаються, в основному, з корало-подібних кластерів, дендритних та близьких до них пластинчастих структур, а також, з огляду на різноманіття і в ряді випадків суперечливість уявлень щодо механізмів їх формування, в статті проаналізовано чинники і закономірності формування цих морфологічних типів. Показано, що при формуванні кристалічних структур пластинчастого типу важливу роль відіграє явище інгібування окремих граней кристалів поверхнево-активними в залізі домішками. Беручи до уваги результати промислових досліджень і чисельного моделювання процесів нуклеації і зростання включень Al_2O_3 при розкисленні сталі, у Повідомленні 2 обґрунтовано висновок про те, що дендритні і пластинчасті структури в відкладеннях не можуть бути результатом осадження ні продуктів розкислення, ні вторинного окислення сталі. Вони можуть формуватися безпосередньо на міжфазній поверхні «вогнетрив (відкладення) – розплав» в вогнетривах систем розливання за механізмом кристалізаційного зростання.

Відносно корало-подібних кластерів з урахуванням наявних критичних зауважень до відомого «кавітаційного» механізму кластеризації кристалічних Al_2O_3 -містних включень в сталі, запропоновано якісно нові підходи для розробки нової моделі кластеризації. В її рамках отримує задовільні пояснення ряд характерних особливостей формування та просторової структури таких кластерів (контакт включень анізотричної форми переважно по вершинах, ребрах, бічних краях багатогранників і пластинчастих включень; низька схильність до коагуляції сферичних включень; висока міцність кластерів, що перешкоджає їх руйнуванню в турбулентних потоках та ін.). Показано, що процес кластеризації є складовою частиною формування відкладень.

Результати виконаних досліджень дозволили уточнити контури пропонованої до розробки нової фізико-хімічної моделі явища формування відкладень в вогнетривах при розливанні сталі.

Ключові слова

Розливання сталі, формування відкладень, включення, дендрити, пластинчасті включення, інгібування, кластеризація, адсорбційно-сольватний фактор, анізотричність, кристалізаційне зростання, перекоонденсація.

Summary

S.N. Pisarskii¹, Engineer of continuous casting machine (CCM), e-mail: serge.pisarsky@gmail.com; **A.N. Smirnov²**, Doctor of Engineering Sciences, Prof., Leading Researcher, e-mail: stalevoz@i.ua

¹Standart Metallurgical Company, Lagos, Nigeria

²Physico-technological Institute of Metals and Alloys of the NAS of Ukraine, Kyiv, Ukraine

The study of modern concepts about the nature of deposits in refractories during casting of steel. Report 2

Report 2 (Report 1, "Metall i lit'e Ukrainy", № 1–2, 2019) continued analytical studies on important and poorly studied aspects of the deposit formation in refractories for casting systems. Since the deposits consist mainly of coral-like clusters, dendritic and lamellar structures close to them, and taking into account the diversity and in some cases the inconsistency of ideas on the mechanisms of their formation, the article analyzed the factors and regularities of these morphological types formation. It has been shown that the phenomenon of inhibition of individual crystal faces by surface-active impurities in iron plays an important role in the formation of the plate type crystalline structures. Taking into account the results of industrial studies and numerical modeling of the nucleation and growth of Al_2O_3 inclusions during the steel deoxidation, in Report 2 the conclusion is substantiated that dendritic and lamellar structures in deposits cannot be the result of deposition neither of the deoxidation product nor products of secondary oxidation of steel. They can be formed directly on the interfacial surface "refractory (deposits) – melt" in refractories for casting systems by the mechanism of crystallization growth.

With regard to coral-like clusters, taking into account the available criticisms of the well-known "cavitation" clustering mechanism of crystalline Al_2O_3 -containing inclusions in steel, qualitatively new approaches are proposed for developing a new clustering model. Within its framework, a number of characteristic features of the formation and spatial structure of such clusters are given satisfactory explanations (contact of inclusions of anisometric shape mainly along vertices, edges, lateral edges of polyhedrons and lamellar inclusions; low tendency to coagulation of spherical inclusions; high strength of clusters preventing their destruction in turbulent flows etc.). It is shown that the clustering process is an integral part of the formation of deposits.

The results of the studies have permit to clarify the contours of the proposed for the development of a new physicochemical model of the phenomenon of the deposit formation in refractories during steel casting.

Keywords

Steel casting, formation of deposits, inclusions, dendrites, lamellar inclusions, inhibition, clustering, adsorption-solvation factor, anisometry, crystallization growth, recondensation.