

УДК 669.184.244.66:621.746.047

А. Н. Смирнов, В. Г. Ефимова*, А. В. Кравченко,
Ю. Ю. Кулиш**

Физико-технологический институт металлов и сплавов НАН Украины, Киев

*Национальный технический университет Украины «КПИ», Киев

**ООО «Калдерис-Украина»

ПРОДУВКА СТАЛИ ИНЕРТНЫМ ГАЗОМ В ШЕСТИРУЧЬЕВОМ ПРОМЕЖУТОЧНОМ КОВШЕ

Проведены теоретические расчёты ассимиляции неметаллических включений шлаком, которые показали, что в данном процессе шлак увеличивает свою вязкость и снижает способность к ассимиляции. Увеличению адсорбционной способности шлака способствует продувка инертным газом, что подтвердили данные промышленных испытаний на 6-ти ручьевом промежуточном ковше блюмовой МНЛЗ.

Ключевые слова: промежуточный ковш, неметаллические включения, продувка, адсорбция, шлак.

Проведено теоретичні розрахунки асиміляції неметалевих включень шлаком, які показали, що в даному процесі шлак збільшує свою в'язкість та знижує спроможність до асиміляції. Збільшенню адсорбційної спроможності шлаку сприяє продування інертним газом, що підтвердили дані промислових випробувань на 6-ти рівчавковому проміжному ковші блюмової МБРЗ.

Ключові слова: проміжний ківш, неметалеві включення, продування, адсорбція, шлак.

In this work have been calculations assimilation slag inclusions, which shown that in the process the slag increase its viscosity and decrease the ability to assimilate. The inert gas purging contribute the increase in the adsorption capacity of slag, that was confirmed by the data of industrial tests on 6-streams tundish bloom caster.

Keywords: tundish, nonmetallic inclusions, purging, adsorption, slag.

В настоящее время чистота стали при её производстве играет важную роль, которая определяется размером и количеством неметаллических включений в готовом продукте. Существенное влияние на качество непрерывнолитой заготовки оказывает перемешивание стали в промежуточном ковше. При этом потоки металла должны охватывать практически весь объём жидкой ванны промежуточного ковша, обеспечивая гомогенизацию по химическому составу и температуре, а также устранять застойные зоны. Это в свою очередь способствует ассимиляции неметаллических включений из металла в шлак.

Получение и обработка расплавов

Известно, что в процессе ассимиляции неметаллических включений, представленными в основном оксидом алюминия и его соединениями, агрегатное состояние шлака претерпевает ряд изменений [1]. Жидкий шлак, являющийся расплавом солей, под влиянием увеличивающегося содержания оксидов увеличивает свою вязкость, затем принимает полужидкую форму и наконец становится твёрдым. Исследования авторов работ [2, 3] показали, что растворимость оксидов в таком шлаке уменьшается. Поэтому шлак, независимо от его агрегатного состояния, является двухфазным материалом твёрдых включений и жидкости.

Настоящая работа рассматривает механизм отвердевания рафинировочного шлака в процессе ассимиляции включений в промежуточном ковше, что имеет важное практическое значение при получении качественной продукции с использованием продувки инертным газом в многоручьевом промежуточном ковше, а именно, определение оптимальных параметров продувки инертным газом. Это, в свою очередь, способствует генерированию областей с низкой вязкостью шлака, способного к ассимиляции неметаллических включений.

Известные соотношения, которые описывают процесс очистки шлака от неметаллических включений, включают в себя подход включения в плёнке металла к границе раздела металл-шлак, переходу этой межфазной границы, ассимиляции неметаллических включений шлаком и сток рафинированных капель металла в расплав стали [4, 5]. Однако эти соотношения применимы только к жидкому шлаку, который не меняет свою вязкость в процессе рафинирования (рис. 1, а).

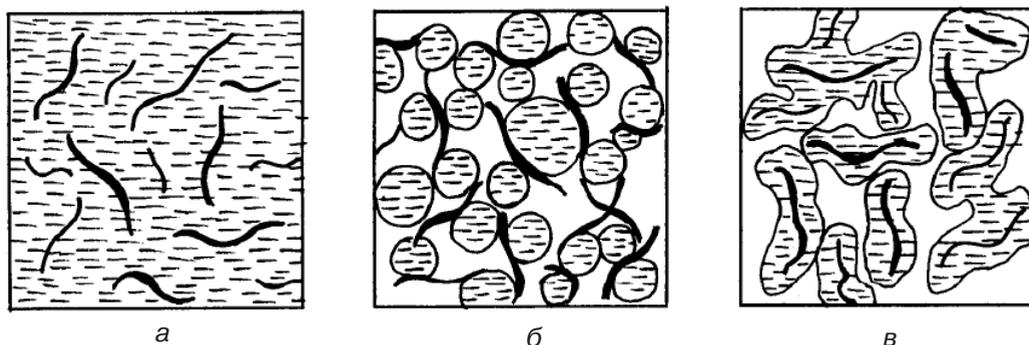


Рис. 1. Структура шлака в процессе рафинирования: а – жидкая фаза (малое содержание Al_2O_3); б – жидкая пара, лишённая непрерывности $\theta_{в-ш} > \pi/2$; в – жидкая пара, лишённая непрерывности $\theta_{в-ш} < \pi/2$

Результаты исследований, приведённые выше, позволяют выдвинуть гипотезу, что изменения в агрегатном состоянии шлака происходят за счёт непрерывного изменения фазового состава. Условие непрерывности можно выразить тремя соотношениями [6]. Изменение энергетической структуры фазы:

$$S_B \cdot \sigma_{в-ст} = S_{ст} \cdot \sigma_{ст-г} + S_B \cdot \sigma_{в-г}, \quad (1)$$

где S_B и $\sigma_{в-ст}$ – площадь расплава стали и включения, m^2 ; $\sigma_{в-ст}$, $\sigma_{ст}$, σ_B – поверхностное натяжение на границе раздела фаз включение-расплав стали, расплав стали-газ, включение-газ, соответственно, Дж- m^2 .

Принимая во внимание уравнение Дюпре [7] можно записать:

$$\cos\theta_{в-г} = -S_{ст}/S_B, \quad (2)$$

где $\theta_{в-г}$ – краевой угол смачивания включения шлаком.

Используя это соотношение можно вычислить количество неметаллических

Получение и обработка расплавов

включений, адсорбированных шлаком, при котором он меняет свою вязкость. Это уравнение применимо только для краевых углов смачивания $\theta_{в-ш} > \pi / 2$, рис. 1, б.

Независимо от значения $\theta_{в-ш}$ можно записать

$$V_{ш} = V_{к} = V_{р} + V_{ж}, \quad (3)$$

где $V_{р}$ и $V_{к}$ – реальный и кажущийся объёмы включений, м³; $V_{ж}$ и $V_{ш}$ – объём жидкой стали и шлака, соответственно, м³.

Критическую объёмную долю включений можно рассчитать, как:

$$V_{кр} = \frac{V_{р}}{V_{ш}} \cdot 100\% = \frac{V_{р}}{V_{к}}, \quad (4)$$

и

$$V_{р} = \frac{m_{вкл}}{\rho_{р}} \cdot 100\% = \frac{m_{вкл}}{\rho_{к}}, \quad (5)$$

где $\rho_{р}$ и $\rho_{к}$ – реальная и относительная плотность включений, кг·м⁻³; $m_{вкл}$ – масса включений, кг.

После преобразования получим

$$V_{кр} = \rho_{к} / \rho_{р}. \quad (6)$$

При $\theta_{в-ш} < \pi/2$ в жидком шлаке происходит генерация пустых пространств, способных к ассимиляции неметаллических включений. При этом необходимо чтобы соблюдалось равенство:

$$A_{А} = A_{к}, \quad (7)$$

где $A_{А}$ и $A_{к}$ – работа адгезии и когезии, соответственно, Дж·м⁻². Следовательно

$$S_{в} \cdot \sigma_{ст-г} (1 + \cos \theta_{в-ш}) = S_{ст} \cdot 2 \sigma_{ст}, \quad (8)$$

а после преобразования получаем:

$$2S_{ст} / S_{в} = 1 + \cos \theta_{в-ш} \quad (9)$$

Это условие выполнимо только при $\theta_{в-ш} = 0$. Однако в виду того, что $\theta_{в-ш} < \pi/2$, а также площадь ассимилированных включений больше площади рафинировочного шлака, это условие применимо для большинства применяемых шлаков.

Известно, что $\theta_{Al_2O_3} = 60^\circ$ в расплавах жидких солей, которые представляют собой шлак. Поэтому уравнение (6) применимо к системе включение-шлак. Однако определение $\rho_{к}$ для включений, находящихся в расплаве шлака является невозможным. В этой связи для подтверждения теоретических выводов нами были проведены теоретические расчёты на модельных жидкостях. В качестве расплава металла использовалась вода, шлака-керосин, а в качестве частиц Al_2O_3 – измельчённая фольга толщиной 10 мкм. В табл. 1 приведены физические свойства реальной системы и модельных жидкостей.

Данные выполненных расчётов свидетельствуют о том, что непрерывность жидкой фазы определяется уравнением (6). **Относительная плотность алюминиевой фольги** составляет 0,27 г·см⁻³, при которой $V_{кр} \sim 10\%$. При увеличении этого значения суспензия должна быть жидкой, а выше – менять свое агрегатное состояние. При образовании суспензии частиц алюминиевой фольги в воде и керосине были получены значения $V_{кр}$ в воде 8,4 и 8,5 %, соответственно.

Таблица 1. Свойства реальной системы и модели

Свойства	Реальная система, МН·м ⁻¹	Модель, МН·м ⁻¹
$\sigma_{\text{СТ-Г}}$	840-900 [8]	74 [8]
$\sigma_{\text{В-Г}}$	900 [8]	1140±200 [8]
$\sigma_{\text{В-ЕТ}}$	1637 [9]	1111-1117 [9]
$\theta_{\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ш}}$	60° [9]	~15° [10]

В целом можно сделать заключение, что для генерации новых пространств в шлаке, способных к ассимиляции, необходимо действие кинетических факторов, таких как продувка стали инертным газом, которая способствовала бы снижению вязкости шлака, а следовательно и его адсорбирующих свойств.

Рассматривая полученные результаты и теоретические оценки в плане оптимизации режимов

продувки стали в промежуточном ковше, можно предположить, что эффективное удаление неметаллических включений может быть достигнуто при продувке жидкой ванны инертным газом в пузырьковом режиме. При этом увеличение расхода газа может быть ограничено соображениями бурления и открытия поверхности металла в промежуточном ковше в области выхода пузырей [11]. Для подтверждения проведённых нами аналитических оценок проведены промышленные испытания продувки металла инертным газом в условиях конвертерного цеха ПАО «ДМК им. Дзержинского» на 6-ти ручьевой блюмовой МНЛЗ через кольцевую фурму, с целью определения оптимального положения продувочных устройств, способствующего созданию наилучшего рафинирующего эффекта. Ёмкость промежуточного ковша – 45 т, а расстояние между ручьями – 1700 мм.

В конструктивном плане продувочная фурма, выполненная в виде кольца с установкой в ней специальных керамических полых трубок с малым диаметром отверстий обеспечивает рациональное движение восходящих потоков металла. Применение

продувочных элементов с малым диаметром отверстий позволяет диспергировать пузырьки газа и обеспечить продувку в пузырьковом режиме.

Для повышения эффективности процесса рафинирования металла в промежуточном ковше обеспечивалась продувка в пузырьковом режиме. В качестве продувочных элементов в работе использованы керамические трубки (рис. 2), в которых выполнены тонкие сквозные каналы определённого диаметра.

В соответствии с выполненными исследованиями [12] диаметр продувочных отверстий был принят на уровне 0,14-0,16 мм. При этом конструкция продувочного блока предполагает, что продувочные трубки устанавливаются на определённом расстоянии друг от друга в бетонном кольце, которое сопрягается со стаканом дозатором (рис. 3). Продувочный блок занимает ту же позицию, что и гнездовой блок в традиционной конструкции. А подвод аргона осуществляется из той же продувочной системы, что предусмотрена на промежуточном ковше для вдувания аргона в стопор. Установка продувочной фурмы в днище промежуточного ковша не вызвала дополнительных монтажных трудностей и была соизмерима по сложности со штатными операциями его футеровки.

Рис. 2. Фотография торца продувочной керамической трубки (диаметр трубки 10 мм)



Целью промышленных испытаний являлось определение оптимального расхода газа, который бы способствовал увеличению рафинировочной способности шлака. Продувочные блоки устанавливались на 3-ем и 4-ом ручье, расход газа составлял 5-15 л·мин⁻¹.

После разливки серии плавов из стали 20 была проведена оценка макроструктуры непрерывнолитых заготовок сечением 335×400 мм по ГОСТ 10243 в поперечном сечении по СОУ МПП 77.040-191:2007 в соответствии с требованиями ТУ У 14-2-1222-98 по всем ручьям. Данные исследований приведены в табл. 2.

Из приведённых в табл. 2 данных видно, что макроструктура образцов непрерывнолитых заготовок, разлитых с расходом газа 5-6, 7-8 и 14-16 л·мин⁻¹, неудовлетворительная из-за наличия: в осевой зоне бьюма недопустимого эффекта макроструктуры типа усадки, центральной пористости 4,0 балла, ликвационных полосок осевых 3,0 балла. При этом следует отметить, что отмечается ряд точечных растворов по КТЗ, единичным размером до 1 мм. В приповерхностной зоне макроструктуры по одной узкой и одной широкой граням образцов непрерывнолитых заготовок наблюдаются единичные растрывы по пузырькам. На поверхности граней всех образцов отмечаются сетчатые трещины, в исследуемом сечении глубиной до 2,5 мм. Наилучшие результаты по макроструктуре бьюмов достигнуты при разливке с расходом газа на уровне 10-12 л·мин⁻¹. Следует отметить, что макроструктура металла по всем ручьям при разных расходах газа практически не отличается.

Оценка загрязнённости металла неметаллическими включениями эндогенного происхождения осуществлялась для образцов, отобранных из бьюмов в продольном сечении на 1/2 радиуса профиля по всем ручьям. Оценка производилась по ГОСТ 1778 «Сталь. Металлографические методы определения неметаллических включений» (метод «Ш»). Результаты оценки приведены в табл. 3.

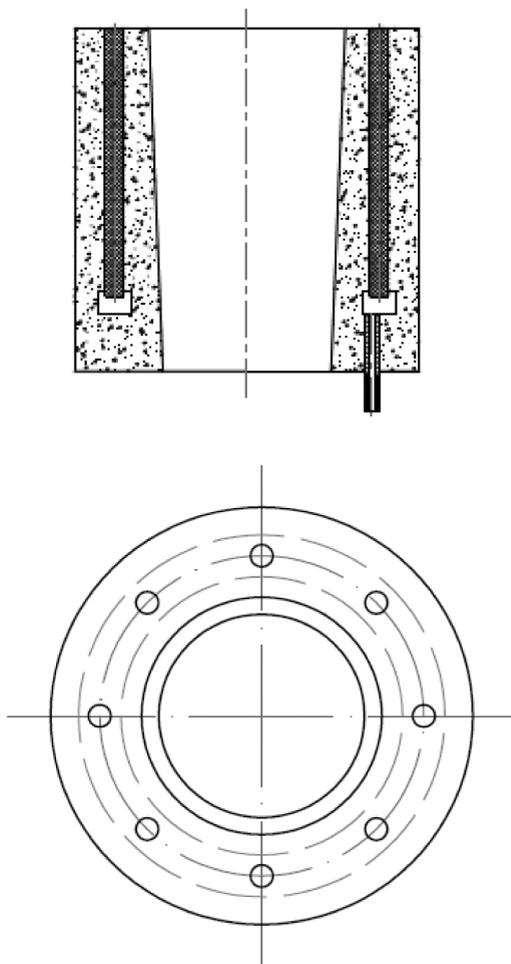


Рис. 3. Конструкция продувочного блока

Таблица 2. Результаты оценки макроструктуры

Расход газа, л·мин ⁻¹	Оценка нормируемых дефектов макроструктуры, балл						Оценка макроструктуры
	ЦП	ОЛ	ЛПобщ	ЛПосев	КТЗ	Сп	
5-6	усадка	2,0	2,5	3,0	0,5	1,0	неудовлетворительно.
7-8	> 4,0	2,0	2,5	2,5	1,0	0,5	неудовлетворительно
10-12	1,0	1,0	0	0	0,5	0,5	удовлетворительно
14-16	3,0	2,5	2,5	3,0	1,5	1,0	неудовлетворительно
ТУ У 14-2-1222-98	≤ 3,0	≤ 3,0	≤ 2,0		≤ 2,0	≤ 3,0	–

Таблица 3. Результаты оценки загрязнённости неметаллическими включениями (ГОСТ 1778)

Расход газа, л·мин ⁻¹	Оценка загрязнённости неметаллическими включениями, балл							
	оксиды точечные	средняя	оксиды строчечные	средняя	сульфиды	средняя	силикаты (СП, СХ)	средняя
5-6	1,5; 1,5; 1,5	1,5	1,0; 1,0; 1,0	1,0	0,5; 0,5; 0,5	0,5	2,0; 2,0; 2,0	2,0
7-8	1,0; 1,5; 1,0	1,1	1,0; 1,0; 1,0	1,0	0,5; 0,5; 0,5	0,5	1,5; 1,0; 1,0	0,8
10-12	1,0; 1,0; 1,0	1,0	1,0; 1,0; 0,5	0,8	0,5; 0,5; 0,5	0,5	0; 0,5; 0	0,5
14-16	1,5; 1,5; 1,5	1,5	0,5; 1,0; 1,0	0,8	0,5; 0,5; 0,5	0,5	2,5; 2,0; 2,5	2,3
ГСТУ 3-009	мах балл 4,0; средний балл – 2,5 для 1 группы							

В целом из приведённых в табл. 3 результатов можно отметить, что в среднем степень загрязнённости металла при разливке с расходом 5-6, 7-8 и 14-16 несколько выше, чем при расходе 10-12 л·мин⁻¹. Кроме того, наблюдается равномерное распределение неметаллических включений по всем ручьям.

Установлено, что в образцах металла, обработанных инертным газом, встречаются преимущественно тонкие сульфидные включения до 0,5 балла, точечные оксидные включения до 0,5 балла и силикатные включения как глобулярной, так и строчечной формы до 4 балла (рис. 4, а, б). В образцах из металла, разлитого с расходом 10-12 л·мин⁻¹, количество оксидов и сульфидов несколько меньше, чем в сравнительном. На всех нетравленных микрошлифах встречаются неметаллические включения в виде скоплений (конгломератов) мелких включений округлой и неправильной геометрической формы (рис. 4, в). Максимальные размеры крупных включений для сравнительного металла достигают 90-100 мкм, а для металла с расходом 10-12 л·мин⁻¹ – 50-60 мкм.

Как показали количественные оценки в образцах из слябов, отлитых с расходом 10-12 л·мин⁻¹, количество крупных неметаллических включений (размер более 50 мкм) уменьшается в среднем на 40-80 %. При этом меньшие значения уменьшения количества включений характерны для слябов, отлитых после замены сталеразливочного ковша. Для включений меньшего размера (20-45 мкм) уменьшение их количества в опытных слябах составляет 14-26 %. При этом отмечено, что с увеличением скорости разливки разница между количеством неметаллических включений в образцах из опытного и сравнительного слябов возрастает.

Анализируя причины образования крупных неметаллических включений в отобранных пробах из опытного и сравнительного металла и изменение их количества при продувке аргоном, следует, прежде всего, принять во внимание тот факт, что они имеют преимущественно округлую форму и представляют собой оксисульфидные конгломераты, включающие такие элементы как кремний, алюминий, кальций, сера, кислород и пр. Соответственно при попадании этих включений в восходящий поток газометаллической смеси они вовлекаются в движение и захватываются металлом, прилегающим к пузырькам газа. Таким образом, значительная часть неметаллических включений транспортируется в область покровного шлака. При этом восходящие пузырьки газа препятствуют проникновению включений в столб металла, которые вытекают через стакан-дозатор в кристаллизатор МНЛЗ.

Минимальное количество одиночных крупных неметаллических включений достигается при продувке стали аргоном через кольцевую фурму с расходом

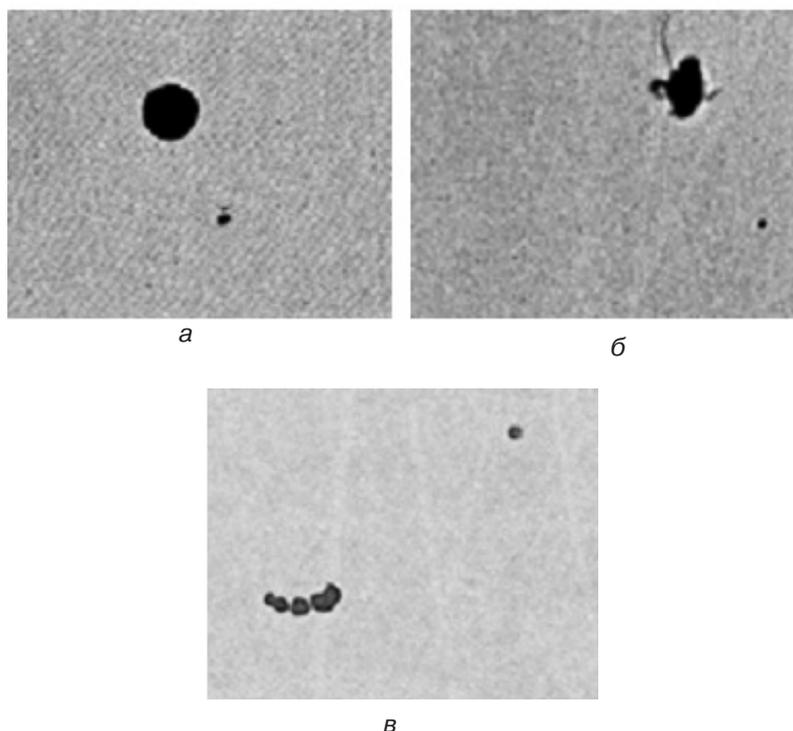


Рис. 4. Характерные типы неметаллических включений, обнаруженные в образцах металла

10-12 л·мин⁻¹. Этот факт следует рассматривать как свидетельство того, что процесс вдувания аргона способствует образованию новых областей в шлаке, способных к ассимиляции.

Выводы

- В результате проведённых теоретических расчётов установлено, что в процессе ассимиляции неметаллических включений шлак увеличивает свою вязкость и снижает способность к рафинированию. Поэтому с целью повышения адсорбирующей способности шлака необходимо действие кинетических факторов, таких как продувка инертным газом.

- Промышленные эксперименты, проведённые в данной работе показали, что наилучшие результаты по рафинированию металла от неметаллических включений достигаются при расходе газа 10-12 л·мин⁻¹. Так при данном расходе количество включений размером более 50 мкм уменьшается на 40-80 %, а 20-45 мкм – на 14-26 %.



Список литературы

1. J. Jackowski The role of capillary phenomena during consolidation of non-metallic inclusions extracting slag/ J. Jackowski, M. Szweycer, D. Witczak// Proc. Int. Conf. High temperature capillarity. 1997. – 29 June-2 July 1997. – Cracow. – P. 374-380.
2. Cioroi M. Recycling Possibilities of Metallurgical Slag/ M. Cioroi, L.Nistor// Metallurgy and Materials Science. – 2007. – № 1. – P. 78-82.
3. Zeynep Yildirim I. Chemical, Mineralogical, and Morphological Properties of Steel Slag/ I. Zeynep Yildirim Yildirim, M. Prezzi // Advances in Civil Engineering. – 2011. – № 5. – P. 48-61.

4. *Momoko A., Manabu I.* Filament and droplets formed behind a solid sphere rising across a liquid-liquid interface // *Materials Transactions.* – 2004. – № 3. – P. 870-876.
5. *Kobayas S.* Iron Droplet Formation Iron/Slag interface due to bubbles passing through molten // *ISIJ International.* – 1993. – N 5. – P. 577-582.
6. *Björkvall J.* Thermodynamic description of Al_2O_3 -CaO-MnO and Al_2O_3 -FeO-MnO melts – a model approach/ *J. Björkvall, D. Sichen, S. Seetharaman* // *Calphad.* – 2000. – № 3. – P. 353-376.
7. *Oertel L. C.* Application of thermodynamic modeling to slagmetal equilibria in steelmaking / *L. C. Oertel, A.C. Silva* // *Calphad.* –1999. – № 3-4. – P. 379- 391.
8. *Monaghan B. J.* Thermophysical properties of slags for process control / *B. J. Monaghan, R. F. Brooks* // *Ironmaking & Steelmaking.* – 2002. – № 4. – P. 115-120.
9. *Suito H.* Thermodynamics on manganese equilibria between liquid iron and $FetO$ - MnO - MO_x ($MO_x=PO_{2.5}$, SiO_2 , $AlO_{1.5}$, MgO , CaO) slags / *H. Suito, R. Inoue* // *ISIJ International.* –1984. – № 4. – P. 301-307.
10. *Valdez M.* The ability of slags to absorb solid oxide inclusions / *M. Valdez, G.S. Shannon, S. Seetharaman* // *ISIJ International.* – 2006. – № 3.– P. 450-457.
11. *Смирнов А. Н.* Рафинирование стали в промкоше слябовой МНЛЗ при продувке аргоном через кольцевую пористую фурму / *А. Н.Смирнов, В. Г. Ефимова, А. В.Кравченко, К. Е. Писмарев* // *Сталь.* – 2013. – № 12. – С. 14-21.
12. *Смирнов А. Н.* Исследование условий всплытия неметаллических включений при продувке аргоном жидкой ванны промежуточного ковша МНЛЗ. Сообщение 2. / *А.Н.Смирнов, В. Г. Ефимова, А. В. Кравченко* // *Известия высших учебных заведений. Чёрная металлургия.* – 2014. – № 1. – С. 19-25.

Поступила 26.10.2015

Вниманию авторов!

Статьи, поступающие в редакцию, должны иметь аннотации и ключевые слова на русском, украинском и английском языках. Объём статьи – не более **10 стр.**, рисунков – не более **5**.

Статьи подаются как на бумажном, так и электронном носителе. Для текстовых материалов желательно использовать формат **doc**. Для графических материалов – формат **jpeg**. Графические материалы необходимо сохранять в отдельных файлах. Фотографии, рисунки, графики и чертежи должны быть черно-белыми, четкими и контрастными.

Статьи в редакции проходят научное рецензирование.