

Раздел 6. Теория и технология разливки стали.
Тема 6.2. Разливка стали на МНЛЗ

Лекции № 165

Тема: Защита металла в процессе непрерывной разливки

План лекции:

1. Защита металла в процессе непрерывной разливки

Некоторые особенности МНЛЗ создают более благоприятные условия для развития нежелательных процессов вторичного окисления стали, чем обычный способ разливки в изложницы.

Одной из таких особенностей непрерывного литья заготовок является относительно малая массовая скорость разливки, составляющая 0,8—1,0 против 1,5—6,0 т/мин при разливке в изложницы.

Степень вторичного окисления металла в процессе разливки зависит от площади и продолжительности его контакта с кислородом воздуха. Площадь контакта жидкого металла с кислородом окружающей атмосферы при непрерывном литье складывается из следующих элементов: поверхности струи, вытекающей из сталеразливочного ковша; зеркала металла в промежуточном ковше; поверхности струи, вытекающей из промежуточного ковша в кристаллизатор, зеркала металла в кристаллизаторе.

Вторичное окисление элементов происходит как вследствие увеличения их химического сродства к кислороду при понижении температуры металла, так и в результате его контакта с кислородом атмосферы. При соприкосновении жидкого металла с атмосферой происходит инжектирование воздуха и поверхностное окисление струи расплава, поскольку струя из стакана вытекает очень неровная с сильно развитой поверхностью.

Суммарное содержание кислорода в стали в процессе выпуска и разливки может увеличиваться в два-три раза, повышается также и концентрация азота.

Многие исследователи считают, что основной причиной поглощения кислорода металлом является очень большое различие парциальных давлений кислорода в атмосфере (0,2 ат) и внутри струи раскисленного металла ($0,1 \cdot 10^{-9}$ ат). При анализе взаимодействия струи металла с воздухом нужно учитывать влияние снижения температуры металла на процесс образования оксидных неметаллических включений.

Присутствие в стали двух и более раскислителей влияет на активность их оксидов, а следовательно, и на образование оксидных включений в процессе снижения температуры жидкого металла. Это обстоятельство тем более важно, что условия всплывания оксидных фаз различные и при снижении температуры ухудшаются вследствие увеличения вязкости металла. С растворенным в металле кислородом в этом случае взаимодействуют все элементы-раскислители. Количество кислорода, взаимодействующего с определенным элементом, пропорционально степени химического сродства их друг к другу. Критерием такого сродства может служить изменение свободной энергии системы при

взаимодействии элементов $\Delta F^0 = RT \ln K$ или константа соответствующей реакции:

$$K = e^{-\frac{\Delta F}{RT}},$$

Струя жидкого металла при истечении из сталеразливочного и промежуточного ковшей увлекает за собой газообразную среду. Этот процесс можно описать эмпирической зависимостью:

$$g = \frac{Q_{\text{ГАЗ}}}{Q_{\text{ЖИД}}} = \alpha \frac{l^2}{d^2},$$

где $Q_{\text{ГАЗ}}$ – объем поглощенного газа;

$Q_{\text{ЖИД}}$ – объем прошедшей через сечение струи жидкости;

l – длина участка струи в газообразной среде;

d – диаметр струи;

α – коэффициент, зависящий от физических свойств газообразной среды и конфигурации струи.

Для уменьшения степени увлечения газов струей следует уменьшать ее длину l , а диаметр струи следует иметь большим, так как увеличение диаметра приводит к уменьшению поверхности соприкосновения струи с воздухом.

Ранее считали, что основное поглощение воздуха жидкой сталью происходит либо через пограничный газовый слой, либо путем инжектирования воздуха в ванну жидкого металла струей, то есть за счет воздуха, попадающего в ванну в месте падения струи посредством «захлопывания» газового пограничного слоя.

Однако, как показали современные исследования, с самого момента выхода стали из сталеразливочного ковша и до поступления ее в кристаллизатор МНЛЗ, она последовательно взаимодействует с воздухом, шлаком в промежуточном ковше, огнеупорами промежуточного ковша, частицами шлака и образовавшимися при окислении воздухом, подсасываемым в соединение стакана с ковшом, оксидными пленками.

Как показали исследования, активность кислорода в стали во время вторичного окисления увеличивается.

Работами, проведенными учеными Московского института стали и сплавов, установлено, что при разливке на МНЛЗ без защиты струи величина активности кислорода в промежуточном ковше примерно в 2 раза, а в кристаллизаторе в 3 раза больше, чем в сталеразливочном ковше. Это свидетельствует о том, что не весь поступающий в металл в результате вторичного окисления кислород успевает провзаимодействовать с имеющимся в нем раскислителем.

По данным завода «Krupp Stahle AG», во время разливки с защитой струи металла общее содержание кислорода в стали уменьшалось от 0,004 % в сталеразливочном ковше до 0,0030-0,0020 % в промковше и кристаллизаторе. После удаления защиты общее содержание кислорода повышалось на 0,0020-0,0055 %, достигая уровня 0,0080 %, тогда как содержание растворенного в стали кислорода, определенное методом ЭДС, увеличивалось лишь на 0,0015 %.

По данным, полученным на НЛМК, при непрерывной разливке без защиты по сравнению с разливкой с защитой содержание алюминия в стали снижается на 0,002-

0,003 % на участке сталеразливочный – промежуточный ковш и на 0,007-0,006 % на участке промковш – кристаллизатор.

В результате взаимодействия струи металла с воздухом в сталь поступает и азот. Согласно исследованиям, проведенным на НЛМК, при разливке без защиты струи содержание азота в стали увеличивается на участке сталеразливочный – промежуточный ковш на 0,0025 % и на участке промежуточный ковш – кристаллизатор – на 0,0012 %. При защите струи металла аргоном содержание азота в стали снижается до 0,0008 %.

Кинетику процесса растворения газа в металле можно представить в виде четырех последовательных стадий: подвода молекул газа к поверхности металла; диссоциации молекул газа на поверхности металла; адсорбции газа поверхностью металла; диффузии и растворения газа в металле. Лимитирующим звеном процесса является последняя его стадия.

Количество поглощенного металлом газа зависит от концентрационного градиента, температуры металла, удельной поверхности его контакта с атмосферой, свойств растворяющегося газа и поверхностной пленки металла, коэффициента диффузии, вязкости и поверхностного натяжения металла, скорости и характера его движения.

Уравнение для определения количества кислорода, поглощенного из окружающей атмосферы поверхностью потока металла, имеет следующий вид:

$$G_o = \frac{0,043\nu}{Re^{0,2}}(C^C - C^f)F.$$

В понятие защиты металла при непрерывной разливке входит:

1. Тепловая изоляция струи и зеркала металла в промежуточном ковше и кристаллизаторе.
2. Изоляция жидкого металла от взаимодействия с воздухом.
3. Устранение непосредственного контакта между движущейся оболочкой слитка и стенками кристаллизатора и создание между ними слоя смазки.
4. Обеспечение условий для стабильной разливки.
5. Ассимиляция НВ.
6. Улучшение условий труда и снижение загрязненности воздушного и водного бассейнов.

Конечными задачами защиты металла при непрерывной разливке является обеспечение стабильности технологического процесса и создание условий с учетом других технологических параметров для отливки бездефектных заготовок с минимальной загрязненностью металла включениями.

Вторичное окисление значительно ухудшает качество металла. При разливке на МНЛЗ металл от вторичного окисления защищают смазками, синтетическими шлаками и газом, а также использованием защитных труб и погружных стаканов.

Используемые для защиты от вторичного окисления смазки должны быть однородные, стабильные и хорошо смачивать стенку кристаллизатора. В качестве таких смазок применяют твердые и жидкие растительные масла: льняное масло, стеарин и др.

Газообразные продукты испарения и сгорания смазки препятствуют подходу к стенкам кристаллизатора пленки окислов.

Ряд элементов, находящихся в металле (Al, Cr, Ti и др.), имеют большое химическое сродство к кислороду, сильно окисляются, даже если сталь отливать в

защитной атмосфере (1-3 % O_2). В результате этого, на поверхности образуется шлаковый слой, чему также способствуют всплывающие на поверхность неметаллические включения.

Использование специального шлака в качестве защитной среды предохраняет металл от окисления, охлаждения и, кроме того, он ассимилирует неметаллические включения, что способствует получению металла, более чистого по включениям.

Шлак должен иметь температуру плавления 1100-1350 °С, хорошо смачивать неметаллические включения, хорошо адсорбировать их, иметь стабильную вязкость (в пределах обычных колебаний температуры).

Шлак для ответственных марок стали часто формируют из таких материалов как силикокальций, натриевая селитра, криолит, окалина, силикатная глыба, борный ангидрид, сода. Расход смеси - около 1 кг/т стали.

При отливке сталей обыкновенного качества, низкоуглеродистой (для автолиста), а также с повышенным углеродом (инструментальной, рельсовой и др.) широкое распространение получили смеси из графита и шлаковых компонентов. В этих смесях графит выполняет роль смазки и теплоизолятора, а шлак ассимилирует неметаллические включения. Расход шлака составляет 0,2-0,4 кг/т стали.

Применение графита и смесей на его основе недопустимо при разливке нержавеющих, жаропрочных, низколегированных, трансформаторных сталей из-за возможного их науглероживания.

В настоящее время наблюдается переход к использованию гранулированных шлакообразующих смесей. Такая технология дает возможность стабильно получать заготовки с высоким качеством поверхности, значительно улучшить условия труда (уменьшить количество пыли в 2-4 раза), механизировать подачу смесей в кристаллизатор.

Очевидно, что при защите струи с помощью погружного стакана количество включений на единицу поверхности снижается в 2-8 раз, что убедительно показывает предпочтительность применения погружных стаканов по сравнению с другими способами защиты струи.

Необходимо отметить, что при разливке стали на МНЛЗ через промежуточные ковши с использованием стопоров и стопоров-моноблоков при увеличении продолжительности разливки не обеспечивается постоянная скорость разливки и возможность автоматизации процесса на серийных разливах стали.

Наиболее эффективным способом защиты металла от вторичного окисления является разливка стали затопленными струями с покрытием зеркала металла в кристаллизаторе теплоизоляционной шлаковой смесью.

При подаче инертного газа в сталеразливочный стакан, кроме защиты от вторичного окисления создаются условия для удаления неметаллических включений из расплава на поверхность в кристаллизатор. Кроме того, наличие пузырьков газа в струе металла, проходящей в канале стакана, способствует предотвращению замораживания металла на выходе из отверстий, лучшей организации потоков в жидкой сердцевине слитка и др.

К шлаку на зеркале металла в кристаллизаторе предъявляются требования не только в отношении теплоизоляционных и защитных свойств, но и в отношении способности ассимилировать неметаллические включения из расплава и как к смазке между поверхностью заготовки и стенками кристаллизатора.

На слябовых МНЛЗ проведено опробование гранулированных шлаковых смесей, что дало: меньше пыли, более равномерное распределение на зеркале металла в кристаллизаторе, снижение удельного массового расхода смеси, качество поверхности слябов было хорошее. Для защиты поверхности металла от вторичного окисления применяют также теплоизоляционные плиты, имеющие конфигурацию размеров поперечного сечения кристаллизатора и отверстия для ввода сталеразливочных стаканов.

Следует иметь в виду, что при разработке рекомендаций по применению шлаковой смеси того или иного состава учитываются не только химический состав разливаемой стали, но и габариты заготовки, и способ подвода металла в кристаллизатор (направление циркуляционных потоков жидкого металла в поверхностной зоне). С целью обеспечения равномерной подачи шлаковой смеси по площади зеркала металла в кристаллизаторе предложено устройство, включающее бункер для смеси. Для защиты металла в промежуточных ковшах применяют смеси тех же составов, что и для защиты в кристаллизаторах.

Для защиты струи металла, вытекающей из сталеразливочного ковша, наибольшее распространение получили огнеупорные трубы и камерный способ.

Благодаря внедрению автоматических манипуляторов и усовершенствованию узла присоединения огнеупорной трубы к стакану сталеразливочного ковша, оба эти способа вполне надежны при разливке на МНЛЗ. В случае использования огнеупорной трубы высокая эффективность защиты металла достигается при подаче в нее инертного газа под давлением.

Во Франции на слябовой МНЛЗ испытывали варианты защиты металла огнеупорной трубой из глиноземграфита. Верхний конец трубы охватывал сталеразливочный стакан, а нижний был погружен под уровень металла в промежуточный ковш. Общее содержание кислорода в стали и промежуточном ковше при разливке открытой струей составило 0,006 %, при разливке через трубу без подачи аргона – 0,002-0,003 %, при использовании трубы с подачей аргона – менее 0,002 %. В последнем случае снизилось в несколько раз содержание неметаллических включений и угар марганца, а число случаев зарастания стаканов промковша уменьшилось почти втрое.

В Японии при такой технологии трубы сначала изготавливали литыми из плавленого кварца, в дальнейшем распространение получили изделия из корунда, графита и плавленого кварца, полученные методом изостатического прессования.

На металлургическом комбинате «Азовсталь» были проведены исследования двух методов защиты струи металла от вторичного окисления на пути сталеразливочный - промежуточный ковш: с помощью создания вокруг струи газовой завесы из нейтрального газа и путем экранирования струи огнеупорной трубой с вдуванием в полость трубы аргона (комбинированный метод). Обнаружено, что уже на расстояние 150-200 мм от кольцевой щели вдувания нейтрального газа в составе аргона находится повышенное количество кислорода при любых давлениях и расходах нейтрального газа и конструкции газораспределительного устройства. Это исключает возможность использования экранирования струи только лишь за счет обдува нейтральными газами. При использовании только защитной трубы также не удалось избежать несанкционированного подсоса воздуха в её полость. Лучшие результаты показал комбинированный способ. Расход аргона в этом случае должен составлять

0,2-0,3 м³/мин. При меньшем расходе имел место подсос воздуха, а при большем, в результате интенсивного барботажа газа в районе подачи в промковш струи металла, оголялся участок металла, что снижало эффективность защиты. Установлено, что использование комбинированного способа защиты позволило снизить количество мелких и средних включений в 1,5-4 раза, а крупных – в 2-5 раз по сравнению с незащищенной струей.

Похожие исследования были проведены при установке в районе стыка шиберного затвора сталеразливочного ковша и защитной погружной трубы специального газораспределительного кольца, которое позволило сократить угар алюминия и прирост азота по ходу разливки в 1,5-2 раза при снижении расхода аргона на 40 % по сравнению с ранее имевшейся конструкцией.

В электросталеплавильном цехе ОХМК для обеспечения надежной защиты непрерывнолитого металла от вторичного окисления на участке сталеразливочный - промежуточный ковш было разработано и внедрено специальное устройство со щелевым обдувом наружного периметра входной части защитной трубы. Благодаря этому практически был исключен подсос окружающего воздуха.

На Мариупольском металлургическом комбинате разработана и внедрена защита струи металла на участках стальной ковш – промковш – кристаллизатор с помощью огнеупорных изделий и защитного газа. На первом участке использовалась огнеупорная труба, которая крепится к шиберному узлу стальной ковш. На втором участке применяют погружной сталеразливочный стакан. Через трубчатые коллекторы в места стыков подается защитный газ (азот или аргон) с расходом 300-400 л/мин в первом случае и 170-250 л/мин – во втором. Лучшие показатели получены при использовании в качестве защитного газа аргона. Дополнительное вдувание через стопор-моноблок аргона с расходом 20-70 л/мин позволило за счет увеличения стойкости разливочного и погружного стаканов довести стойкость основных промковшей до 17-20 плавов. Такая технология обеспечила снижение количества оксидов алюминия и других неметаллических включений в металле в 1,5-2 раза. Угар алюминия и титана при этом снизился на 60-80 %.

Таким образом, для ликвидации вторичного окисления металла на пути сталеразливочный - промежуточный ковш необходимо устанавливать специальную огнеупорную защитную трубу с подачей нейтральных газов в ее полость.

На пути от промежуточного ковша до кристаллизатора струю металла защищают с помощью погружного стакана.

Применение погружного стакана, кроме того, предупреждает затягивание свободно падающей струей защитной смеси с зеркала металла в кристаллизаторе внутрь слитка и разбрызгивание стали.

Основными требованиями, предъявляемыми к погружным стаканам, являются: высокая термостойкость, достаточная прочность при высоких температурах и химическая стойкость по отношению к металлу и защитному шлаку. Наиболее полно всем этим требованиям отвечают стаканы из плавленого или аморфного кремнезема. Однако при содержании в разливаемой стали более 1,2 % марганца оплавленный кремнезем интенсивно разъедается и не может быть использован в качестве материала для изготовления погружных стаканов. В этом случае используют стаканы из высокоглиноземистого графитизированного сырья. Из-за недостаточной термостойкости эти стаканы необходимо перед разливкой подогреть.

В последние годы получил распространение новый технологический прием – вдувание инертного газа в струю поступающего в кристаллизатор металла. Газ подводится непосредственно в погружной стакан или через полый стопор-моноблок в промежуточный ковш. Как в том, так и в другом случае обеспечивается эффективная защита металла от окисления и, кроме того, пузырьки газа, всплывая в кристаллизаторе, уменьшают глубину проникновения струи в слиток. Вдувание аргона через полый стопор в промежуточном ковше предотвращает затягивание стакана при разливке стали с высоким содержанием алюминия, снижает содержание глиноземистых включений в стали. Брак по поверхностным дефектам листов из непрерывнолитых слябов снизился на 70-80 %. Такая технология используется на Донецком металлургическом заводе при разливке подшипниковой стали.

При таком способе использования нейтрального газа следует строго ограничиваться диапазоном его оптимальных расходов. При высоких расходах (порядка 20 л/мин) стойкость погружного стакана, как уже указывалось, возрастает, но при этом за счет бурления мениска металла в кристаллизаторе поверхность стали оголяется и происходит ее вторичное окисление. На практике расход нейтрального газа зависит от сечения заготовки и колеблется в диапазоне 2-6 л/мин.

Растущие требования к качеству заготовок приводят к разработке и усовершенствованию систем подвода металла в кристаллизатор. Используют, например, устройство, в котором струя металла из промежуточного ковша изолируется от окружающей среды поверхностью смесителя. Сбоку через отверстие в стенке смесителя вводят фурму, через которую в процессе разливки струя обдувается газопорошковым потоком. Этот способ позволяет полностью исключить подсос воздуха и значительно повысить качество стали.

Разливка стали под уровень является необходимым условием получения качественных заготовок ещё и потому, что, наряду с защитой металла от окисления, погружной стакан позволяет управлять гидродинамикой потоков в кристаллизаторе.

На заводе в Денене (Франция) при непрерывной разливке блюмов применяют погружные стаканы со специальной «чашей». При работе такого погружного стакана потоки металла проходят через стакан, затем, в результате удара о расположенную ниже торца стакана «чашу», перенаправляются к верхним слоям металла в кристаллизаторе. Благодаря уменьшению степени турбулизации струи и повышению температуры стали (уменьшается вязкость) обеспечивается улучшение условий всплывания неметаллических включений и получение качественной заготовки. Собственно, и подача в погружной стакан нейтральных газов также за счет уменьшения глубины проникновения в заготовку потоков металла приводит к повышению чистоты стали от неметаллических включений.

При отливке заготовок малого сечения в случае применения шлака и ввода металла под уровень иногда происходит срачивание стакана с затвердевающей коркой заготовки, а при больших скоростях вытягивания захватывается защитная смесь. Учитывая это, при отливке заготовок малых сечений (от 50x50 до 150x150 мм) струю металла защищают газом.

С этой целью используют: природный газ, пропанобутановую смесь, азот, аргон.

В Московском институте стали и сплавов разработано устройство газодинамической защиты струи металла на МНЛЗ. Основная цель – образование на струе металла естественного пограничного слоя. При разливке поглощение воздуха

жидкой сталью обычно идет через открытую поверхность струи за счет инжектирования его струй в объем ванны, а также через открытую поверхность металла в промежуточном ковше.

Суть метода состоит в использовании эжектирующего свойства струи для формирования на ней пограничного газового слоя из инертной атмосферы. Для этого необходимо создать определенные условия, при которых в попутное движение вовлекается не воздух, а инертный газ (например, аргон). Аргон должен подаваться к месту истечения струи распределенным по периметру корня струи с небольшим избыточным давлением, лишь компенсирующим разрежение, возникающее от движения потока более плотной среды в менее плотной. Количество газа, идущего на создание пограничного слоя, определяется энергией струи, то есть зависит от уровня металла в разливочном ковше, диаметра выпускного отверстия, длины струи, а также от физических свойств используемого инертного газа.

Расход газа может быть рассчитан по следующему соотношению:

$$Q = 5,7dH^{0,25}L^{0,5}v^{0,5},$$

где Q - расход газа, м³/с;

5,7 - коэффициент, м^{0,25}/с^{0,5};

H - высота столба металла над местом истечения, м;

L - длина струи, м;

d - диаметр струи, м;

v - кинематическая вязкость защитного газа при 1100К, м²/с.

Данное уравнение получено на основании выражения для толщины турбулентного пограничного слоя, как функции от длины струи. За основу взята известная в теории пограничного слоя модель обтекания безграничным плоским потоком газа с дозвуковой скоростью плоской полубесконечной пластины.

Использование газодинамической защиты на участке между ковшами снизило прирост азота по сравнению с незащищенной струей: на стали 08Ю – в 2 раза: с 0,0025-0,0017 % до 0,0012-0,0005 %; на трубной стали Г2ФБ – с 0,0020-0,0005 % до 0,0012-0,0004 %.

В некоторых случаях применение азота для газовой защиты недостаточно, поэтому прибегают к комбинации с участием жидкой защиты. Например, при разливке электротехнических и низкоуглеродистых сталей получило применение такое сочетание: парафин и пропанобутановая смесь.

В этих технологиях используют корундографитовые стаканы, обеспечивающие разливку стали под уровень. Стойкость таких стаканов составляет 3- 4 плавки.

Вопросы для самоконтроля:

1. От чего зависит степень вторичного окисления металла в процессе разливки?

2. Как присутствие в стали двух и более раскислителей влияет на активность их оксидов?

3. Как вы думаете, струя жидкого металла при истечении из сталеразливочного и промежуточного ковшей увлекает за собой газообразную среду? Этот процесс можно описать эмпирической зависимостью, напишите.

4. Как в сталь поступает азот?

5. Что входит в понятие защита металла при непрерывной разливке?

6. Назовите наиболее эффективный способ защиты металла от вторичного окисления?

7. Расскажите о вдувании инертного газа в струю поступающего в кристаллизатор металла?

Использованная литература:

С.В. Куберский «Непрерывная разливка стали»