

## **ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ШОС ДЛЯ КРИСТАЛЛИЗАТОРОВ СЛЯБОВОЙ МНЛЗ**

**Смирнов А.Н.** (ГВУЗ «Донецкий национальный технический университет», г. Донецк), **Шлемко С.В.** (ООО "НПКП Солотвин"),  
**Епишев М.В., Макуров С.Л.** (ПГТУ),  
**Науменко А.В.** (ОАО "Алчевский МК")

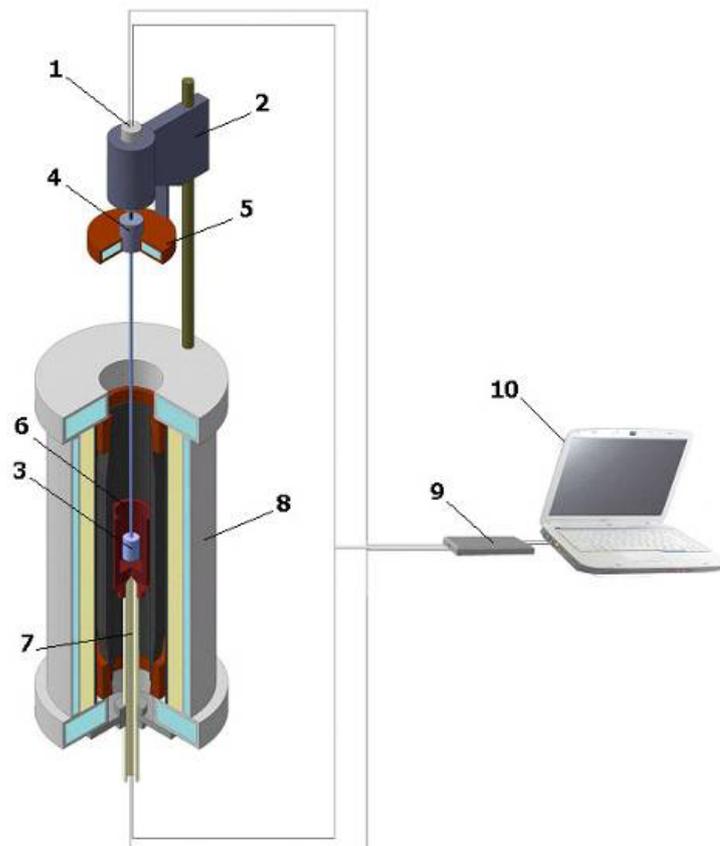
*В данной работе особое внимание уделялось разработке новых и усовершенствование существующих методик исследования физических свойств ШОС. Полученные методики использовались при разработке новых ШОС на ООО "НПКП Солотвин" (Украина). Опытно-промышленные испытания указанных смесей подтвердили их пригодность для разлива слябовых заготовок со скоростью 1,0...2,0 м/мин.*

Как известно, шлакообразующие смеси для кристаллизатора МНЛЗ играют важную роль в формировании бездефектной поверхностной зоны непрерывнолитой заготовки и обеспечении стабильности процесса непрерывной разливки стали [1-3]. Затекая в зазор между слитком и кристаллизатором жидкая ШОС выполняет роль смазки и регулятора теплоотвода в этом зазоре. На этом участке существенную роль играют вязкость, температура затвердевания шлака (так называемая "температура излома") и содержание кристаллической фазы в затвердевшем шлаке. Следует отметить, что протекание процесса затвердевания корочки непрерывнолитой заготовки сильно зависит от марки разливаемой стали [4], а потому для разных марок стали необходимо использовать ШОС, обладающие различными свойствами. Отсюда ясно, что без учета этих параметров разработать высокотехнологичную ШОС не представляется возможным.

Поэтому в данной работе особое внимание уделялось разработке новых и усовершенствование существующих методик исследования технологических свойств ШОС. Также было проведено исследование свойств нескольких ШОС, предлагаемых к использованию на ОАО "Алчевский МК" различными фирмами-производителями, и их сравнение между собой.

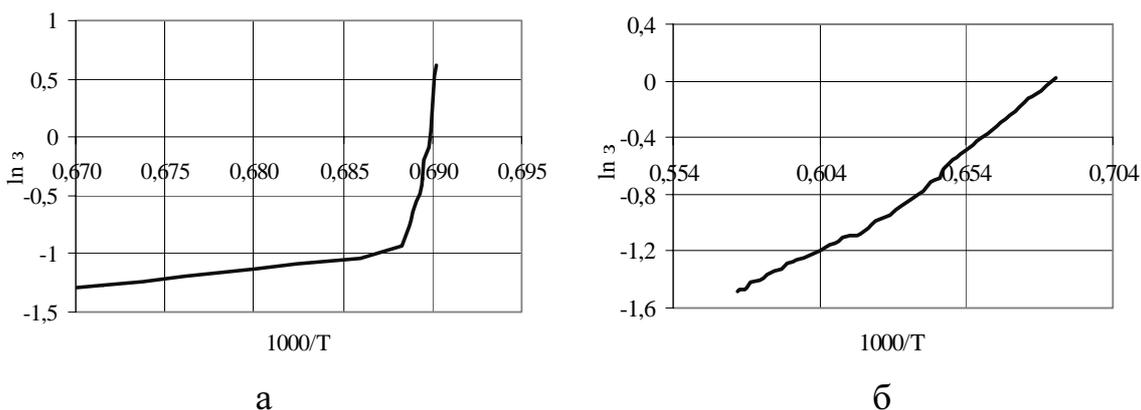
Для исследования вязкости расплавленных шлаков был сконструирован и изготовлен электроротационный вискозиметр на основе микроконтроллера ATMEGA8, что позволило через USB-порт передавать регистрируемые сигналы непосредственно в компьютер и обрабатывать их с помощью программного обеспечения. Разработанная установка обладает хорошей воспроизводимостью результатов измерений, достаточной точностью (3...5 %), широким диапазоном измерения вязкости жидких шлаков

(0,05...10 Па·с) и возможностью автоматической записи результатов измерений. Схема экспериментальной установки изображена на рисунке 1.



**Рисунок 1** – Схема электроротационного вискозиметра и блок-схема регистрационного блока: 1 – электродвигатель; 2 – штатив; 3 – молибденовый вал со шпинделем; 4 – блок подшипников; 5 – медный водоохлаждаемый холодильник; 6 – молибденовый тигель с расплавом шлака; 7 – термопара; 8 – печь Таммана; 9 – регистрационный блок с аналогово-цифровым преобразователем; 10 – ноутбук

Результаты экспериментов по измерению вязкости ШОС являются источником для получения информации о температуре начала выделения кристаллической фазы в пленке шлака [5]. Температуру затвердевания определяли по точке излома на кривой "логарифм вязкости – обратная температура" (см. рисунок 2). Опыт показывает, что не все шлакообразующие смеси имеют излом на указанной кривой (рисунок 2, б). Причина этого состоит в том, что в этих смесях при затвердевании не выделяется кристаллическая фаза, то есть такие смеси образуют при затвердевании стекловидную фазу. Этот факт использовали при проектировании составов ШОС для различных условий разлива с целью регулирования величины теплового потока от слитка к кристаллизатору.



**Рисунок 2** – Зависимость "логарифм вязкости – обратная температура" для шлаков: а – с точкой излома (кристаллический шлак); б – без точки излома (стекловидный шлак)

В результате многочисленных экспериментов было установлено, что температура затвердевания зависит не только от химического состава шлакообразующей смеси, но и от скорости охлаждения шлака, а значит, определяется еще и кинетическими факторами.

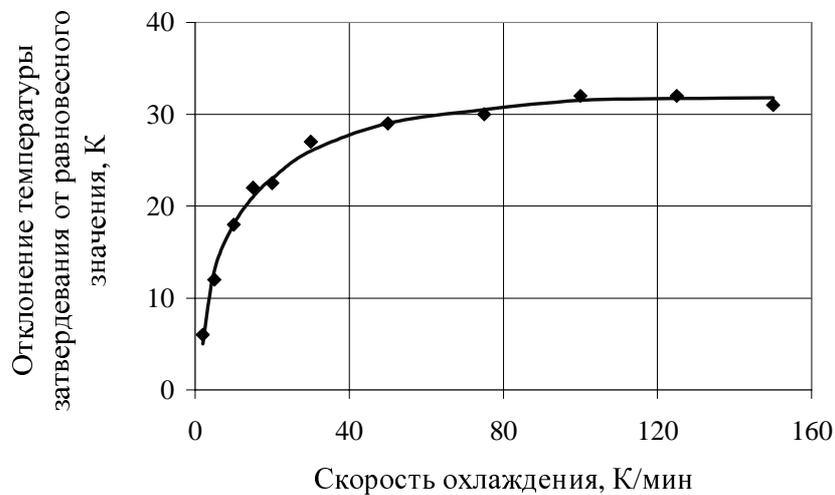
Для определения влияния скорости охлаждения расплава ШОС на значение температуры затвердевания авторами был проведен ряд экспериментов. В этих экспериментах измерение вязкости жидкой ШОС производили двумя способами. При первом способе вязкость ШОС измеряли непрерывно до полного ее затвердевания при различных скоростях охлаждения (динамический метод). При втором – с выдержкой при каждой температуре в течение 15 мин (равновесный метод). Значения температуры затвердевания  $T_{затв}^{дин}$ , полученные при первом методе, сравнивались со значениями  $T_{затв}^{равн}$ , полученными при равновесных условиях. Было обнаружено, что вне зависимости от химического состава ШОС, отклонение температуры затвердевания от равновесного значения имеет примерно одинаковую зависимость от скорости охлаждения расплава ШОС.

На рисунке 3 представлена зависимость отклонения температуры затвердевания от равновесного значения от скорости охлаждения расплава ШОС. Как видно из графика рост отклонения температуры затвердевания резко замедляется при охлаждении расплава со скоростью  $> 100$  К/мин. Такой характер изменения обычно имеет гиперболическая зависимость, на которую произвели аппроксимацию экспериментальных данных. Полученное уравнение зависимости отклонения температуры затвердевания от равновесного значения от скорости охлаждения расплава ШОС имеет вид (1):

$$\Delta T_{затв} = -\frac{46}{V_{охл}^{0,371}} + 39 \quad (1)$$

где  $\Delta T_{затв}$  - разность между значениями температуры затвердевания, полученными в динамическом и в равновесном методе, К;  $V_{охл}$  - скорость охлаждения расплава ШОС, К/мин.

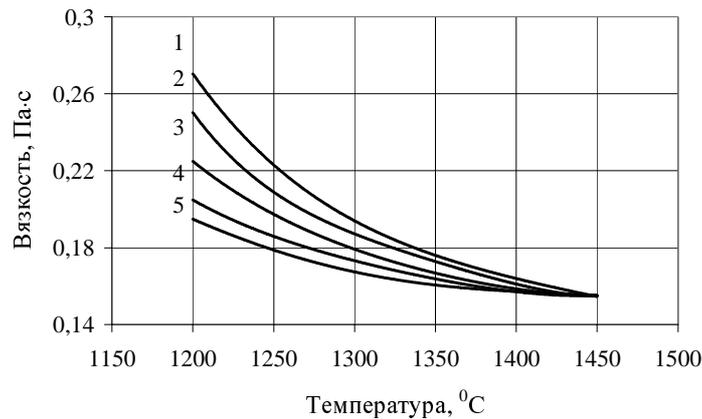
Из выражения (1) видно, что при бесконечно большой скорости охлаждения расплава ШОС отклонение температуры затвердевания от равновесного значения становится равным  $\Delta T_{затв} \approx 40$  К.



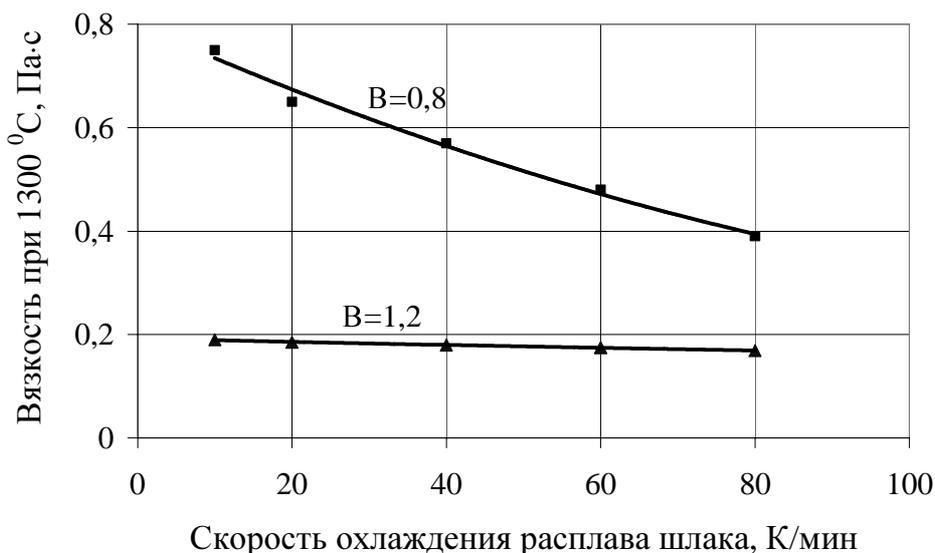
**Рисунок 3** – Зависимость отклонения температуры затвердевания от равновесного значения от скорости охлаждения расплава ШОС

Было также установлено, что скорость охлаждения расплава шлака оказывает влияние на его вязкость (см. рисунок 4): при увеличении скорости охлаждения вязкость шлака при одной и той же температуре уменьшается. С точки зрения полимерной теории строения шлаковых расплавов, это объясняется снижением степени полимеризации расплава ШОС с увеличением скорости охлаждения. Об этом также свидетельствует тот факт, что влияние скорости охлаждения более выражено у ШОС, имеющих меньшую основность (см. рисунок 5), т.е. большую склонность к полимеризации.

Таким образом, установлено, что вязкость и температура затвердевания зависят от скорости охлаждения расплава шлака. Поэтому очень важно при проведении экспериментов по определению вязкости и температуры затвердевания различных ШОС охлаждать расплав шлака с одинаковой скоростью. В проводимых автором экспериментах скорость охлаждения была равна 20 К/мин.



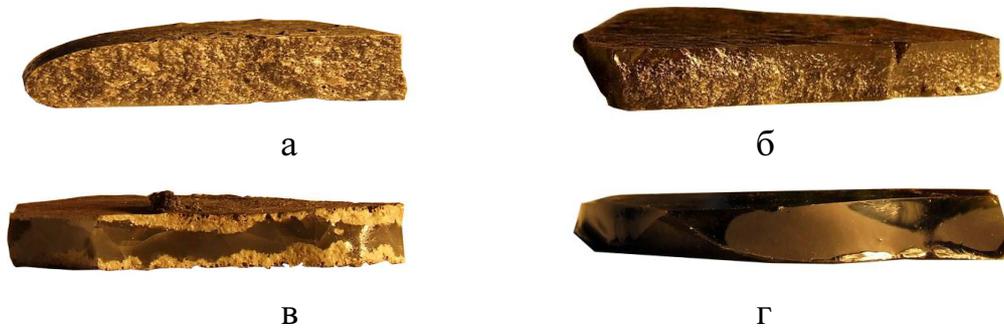
**Рисунок 4** – Залежність в'язкості ШОС від швидкості охолодження расплава. Номери кривих відповідають швидкостям охолодження: 1 – 10 К/мин; 2 – 20 К/мин; 3 – 40 К/мин; 4 – 60 К/мин; 5 – 80 К/мин



**Рисунок 5** – Степень зменшення в'язкості ШОС з різною основністю від швидкості охолодження расплава

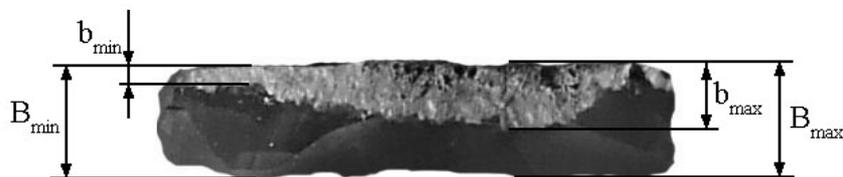
Як відзначалося вище, в зазорі між слитком і кристалізатором шлак, крім мажучих функцій, виконує роль регулятора теплоотвода від затвердіваючого слитка до кристалізатору. Тому при розробці нових ШОС для конкретних умов розливу необхідно мати інформацію про здатність виділяти кристалічну фазу при затвердінні і охолодженні. Методика визначення ступеня кристалічності затверділого шлаку складалася в наступному. Після вимірювання в'язкості рідкого ШОС її нагрівали до температури 1400 °C, утримували впродовж 15 хв, а потім виливали в масивну мідну ячею для різкого охолодження і накривали

нагетою до 1000 °С пластинкою из нержавеющей стали. Такие условия за- твердевания и охлаждения шлака аналогичны условиям охлаждения шлака в зазоре между слитком и кристаллизатором. Фотографии некоторых полу- ченных образцов приведены на рисунке 6.



**Рисунок 6** – Шлаковые пленки с различной степенью кристалличности, полученные при резком охлаждении жидких ШОС: а – кристаллизация 100 %; б – кристаллизация 87 %; в – кристаллизация 54 %; г – кристаллизация 0 %

На образцах шлака измеряли максимальную и минимальную толщину кристаллического слоя, как показано на рисунке 7.



**Рисунок 7** – Схема обмера образца шлака для определения степени кристалличности

Также в местах, соответствующих максимальной и минимальной толщине кристаллического слоя измеряли толщину образца шлака. Сте- пень кристалличности образцов определяли по отношению (2):

$$C_{кр} = \frac{(b_{max} + b_{min})}{(B_{max} + B_{min})} \cdot 100 \% , \quad (2)$$

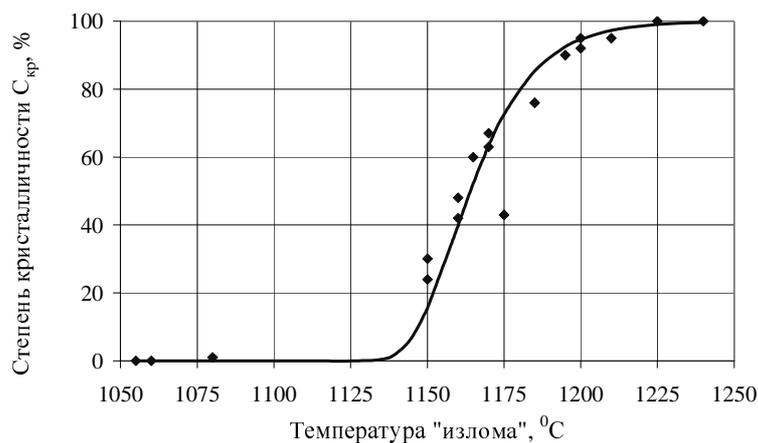
где  $C_{кр}$  – степень кристалличности шлака, %;  
 $b_{max}$  и  $b_{min}$  – толщина кристаллического слоя соответственно максимальная и минимальная для данного образца, мм;  
 $B_{max}$  и  $B_{min}$  – толщина данного образца в местах, соответствующих максимальной и минимальной толщине кристаллического слоя, мм.

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

По результатам определения температуры "излома" и содержания кристаллической фазы в затвердевших шлаках построили графическую зависимость, представленную на рисунке 8. Из графика следует, что степень кристалличности шлаковой пленки зависит от температуры "излома" для данной ШОС. Функциональная зависимость при этом имеет вид:

$$C_{кр} = 100 \cdot \exp[-\exp(81,7 - 0,0704 \cdot T_{затв})], \quad (3)$$

где  $C_{кр}$  – степень кристалличности затвердевшего шлака, %;  
 $T_{затв}$  – температура затвердевания ("излома") ШОС, °С.



**Рисунок 8** – Взаимосвязь температуры "излома" и степени кристалличности шлака

По результатам определения температуры "излома" и содержания кристаллической фазы в затвердевших шлаках построили графическую зависимость, представленную на рис. 9. Из графика следует, что степень кристалличности шлаковой пленки зависит от температуры "излома" для данной ШОС. Функциональная зависимость при этом имеет вид:

$$C_{кр} = 100 \cdot \exp[-\exp(81,7 - 0,0704 \cdot T_{затв})], \quad (3)$$

где  $C_{кр}$  – степень кристалличности затвердевшего шлака, %;  
 $T_{затв}$  – температура затвердевания ("излома") ШОС, °С.

Интервал плавления шлакообразующих смесей определяли стандартным методом на высокотемпературном микроскопе МНО-2 (фирма Карл Цейс).

С использованием разработанных и улучшенных методик было проведено исследование технологических свойств нескольких ШОС, предлагаемых к использованию на ОАО "Алчевский МК" различными фирмами-производителями, и их сравнение между собой. Химический состав исследованных ШОС приведен в таблице 1.

Также были исследованы новые ШОС ООО "НПКП Солотвин" (Украина) для разлива слябовых заготовок со скоростью 1,0...2,0 м/мин – 4КМ-12 (Н) и 4КМ-12 (С). Из таблицы 2 видно, что разработанные новые ШОС "НПКП Солотвин" не уступают по своим основным технологическим свойствам зарубежным аналогам. Опытно-промышленные испытания указанных смесей подтвердили их пригодность для разлива слябовых заготовок со скоростью 1,0...2,0 м/мин.

Таблица 1 – Химический состав исследованных ШОС

Марка ШОС	Химический состав, % мас.									
	$C_{св}$	$SiO_2$	$CaO$	$Al_2O_3$	$Fe_2O_3$	$MgO$	$Na_2O+K_2O$	$F$	$MnO$	$CaO/SiO_2$
PS5 АТ	6,0	32,2	40,2	3,2	≤ 1,5	2,5	5,5	7,5	0,1	1,25
GS-MC2.7	5,1	30,9	37,4	3,5	0,7	1,6	8,8	7,9	--	1,21
ST-C/625	4,0	32,4	38,8	6,4	1,0	1,0	6,6	8,8	0,3	1,20
ST-C89/DP	4,4	35,8	30,4	4,4	1,5	2,8	9,2	6,9	0,3	0,85
S 713/L	8,4	31,0	25,8	8,6	2,2	1,2	10,1	8,2	0	0,83

Таблица 2 – Исследованные технологические свойства ШОС для разлива перитектических и низкоуглеродистых марок сталей

Марка ШОС	Физическое свойство ШОС					
	Интервал плавления, °С			Вязкость при 1300 °С, Па·с	Температура "излома", °С	Содержание кристаллич. фазы, %
	Размяг.	Плавл.	Растек.			
0,07 < C < 0,14 %						
PS5 АТ	1120	1170	1210	0,18	1220	100
GS-MC2.7	1035	1080	1130	0,19	1210	100
ST-C/625	1175	1195	1210	0,25	1240	100
4КМ-12 (С)	1090	1130	1170	0,18	1200	100
C < 0,08 %						
ST-C89/DP	1060	1090	1160	0,29	1165	55
S 713/L	1040	1070	1090	0,25	1170	67
4КМ-12 (Н)	1080	1120	1150	0,22	1160	42

## Выводы

1. Для исследования вязкости расплавленных шлаков реализован электроротационный вискозиметр на основе микроконтроллера ATMEGA8, что позволило через USB-порт передавать регистрируемые сигналы непосредственно в компьютер и обрабатывать их с помощью программного обеспечения. Разработанная установка обладает хорошей воспроизводимостью результатов измерений, достаточной точностью (3...5 %), широким диапазоном измерения вязкости жидких шлаков (0,05...10 Па·с) и возможностью автоматической записи результатов измерений.

2. При отработке методики экспериментального определения вязкости и температуры "излома" (начала затвердевания) шлака установлена зависимость регистрируемых значений указанных свойств от скорости охлаждения шлака. Установлено, что при очень большой скорости охлаждения расплава ( $> 200$  К/мин) ШОС отклонение температуры затвердевания от равновесного значения становится равным  $\Delta T_{затв} \approx 40$  К. Также выявлено, что скорость охлаждения расплава шлака оказывает влияние на его вязкость: при увеличении скорости охлаждения вязкость шлака при одной и той же температуре уменьшается. С точки зрения полимерной теории строения шлаковых расплавов, это объясняется снижением степени полимеризации расплава ШОС с увеличением скорости охлаждения. К тому же влияние скорости охлаждения более выражено у ШОС, имеющих меньшую основность, т.е. большую склонность к полимеризации.

3. Для определения количества выделившейся кристаллической фазы в шлаке (степень кристалличности шлака) при затвердевании и последующем его охлаждении предложен оригинальный метод, использование которого позволяет разрабатывать ШОС для различных условий разлива с учетом требований по теплопередаче в зазоре между слитком и кристаллизатором.

4. Установлено, что степень кристалличности шлака функционально связана с температурой "излома" ШОС:

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

5. Температура "излома" ШОС может служить показателем степени кристалличности шлака. Так при температуре "излома" выше  $1200$  °С количество кристаллической фазы в шлаке будет выше 80 % и такие ШОС можно использовать при разливе перитектических марок стали. При температуре "излома" ниже  $1110$  °С количество кристаллической фазы в шлаке будет ниже 10 %, что позволяет рекомендовать такие ШОС для разлива сортовой заготовки с высокой скоростью.

6. С использованием разработанных и улучшенных методик было проведено исследование технологических свойств нескольких ШОС, предлагаемых к использованию на ОАО "Алчевский МК" различными фирма-

ми-производителями, в том числе и новых ШОС ООО "НПКП Солотвин" (Украина). По результатам исследования видно, что разработанные новые ШОС "НПКП Солотвин" не уступают по своим основным технологическим свойствам зарубежным аналогам. Опытно-промышленные испытания указанных смесей подтвердили их пригодность для разлива слябовых заготовок со скоростью 1,0...2,0 м/мин.

#### Литература

1. Mills K.C. *Mould powders for continuous casting* / K.C. Mills. – Johannesburg: The South African Institute of Mining and Metallurgy. – 1997. – 156 p.
2. Heat Transfer between Mold and Strand through Mold Flux Film in Continuous Casting of Steel / A. Yamauchi, K. Sorimachi, T. Sacuraya, T. Fujii // *ISIJ International*.- 1993.- Vol. 33.-№ 1.- P. 140-147.
3. Blazek K. E. *Characterization of the Formation, Propagation, and Recovery of Sticker/Hanger Type Breakouts* / K. E. Blazek, I. G. Saucedo // *ISIJ International*.- 1990.- Vol. 30.- № 6.- P. 435-443.
4. Wolf M.M. *Crack susceptibility of new grades of steel* / M.M. Wolf // *Proc. Ist European Conf. on Continuous Casting*.- Florence.-1991.- P. 2489–2498.
5. *Break temperatures of mould fluxes and their relevance to continuous casting* / S. Sridhar, K.C. Mills, O.D.C. Afrange and al. // *Ironmaking and steelmaking*. – 2000. – Vol.27. – № 3. – P.238-242.

© Смирнов А.Н., Шлемко С.В., Епишев М.В.,  
Макуров С.Л., Науменко А.В. 2008