

ВЛИЯНИЕ ВОДОРОДА НА ЧАСТОТУ ПРОРЫВОВ МЕТАЛЛА ПРИ НЕПРЕРЫВНОЙ РАЗЛИВКЕ СТАЛИ

А.Н. Смирнов (ДонНТУ), М.В. Епишев (ПГТУ, г. Мариуполь),
В.В. Кислица, С.А. Нагорный (ОАО «МК Азовсталь», г. Мариуполь)

На основании данных ряда металлургических предприятий Украины проведен анализ возможности образования прорывов металла при различном содержании водорода в жидкой стали в процессе непрерывной разливки. Выявлено критическое содержание водорода в разливаемом металле, при котором резко возрастает вероятность прорывов металла. Рассмотрены возможные механизмы процессов подвисяния корочки слитка в кристаллизаторе МНЛЗ и прорывов металла.

Водород, присутствующий в стали, влияет на ее эксплуатационные свойства и приводит к ряду специфических металлургических дефектов металла – образованию флокенов, водородному охрупчиванию, медленному разрушению, расслоению, трещинообразованию при коррозионном растрескивании и воздействии окружающей среды [1, 2]. Также растворенный в жидком металле водород участвует в образовании пористой структуры и подкорковых пузырей во время процесса затвердевания стали, в особенности при непрерывной ее разливке. Это происходит вследствие того, что при температуре кристаллизации наблюдается скачкообразное изменение растворимости водорода от 28 до 8 см³/100 г. В связи с этим железо и его сплавы при понижении температуры, как правило, пересыщены водородом, что приводит к его выделению из раствора, последующей молизации и образованию дефектов. Известно, что высокое содержание водорода в стали не только оказывает негативное влияние на качество готового продукта, но и повышает вероятность возникновения аварийных ситуаций при непрерывной разливке стали – подвисяния корочки слитка в кристаллизаторе и прорывов металла [3, 4]. Последние приводят к простоям и износу оборудования, росту себестоимости непрерывнолитых заготовок.

Процесс подвисяния корочки слитка в кристаллизаторе может возникать по различным причинам, наиболее распространенные из которых приведены в работе [4]:

- недостаток смазки в зазоре между слитком и кристаллизатором (СК-зазоре) из-за плохого затекания в него жидкого шлака;
- углерод из ШОС формирует область с высоким содержанием углерода в затвердевающей корочке слитка, которая может явиться причиной раз-

- рыва корочки из-за своей невысокой прочности;
- подвисяние и разрыв корочки слитка является результатом совокупного действия на корочку сил трения, гравитации и качания кристаллизатора (сила инерции).

Что касается влияния водорода на подвисяние корочки слитка и частоту прорывов металла, то, несмотря на установление факта [3, 5] повышения частоты подвисяний слитка в кристаллизаторе и числа прорывов металла при высоком содержании водорода, механизм этого процесса до конца не выяснен.

Целью настоящей работы является выявление критического содержания водорода в разливаемом металле, при котором происходит резкое возрастание числа прорывов металла, а также анализ возможных механизмов образования прорывов металла и подвисяния слитка в кристаллизаторе.

На основании данных ряда металлургических предприятий Украины, был проведен анализ возможности образования прорывов металла при различном содержании водорода в жидкой стали в процессе непрерывной разливки. За показатель, характеризующий частоту прорывов металла, была взята относительная вероятность прорыва металла при данном содержании водорода в разливаемом металле. Относительную вероятность прорыва металла рассчитывали как отношение частоты прорывов металла при данном содержании водорода в стали к частоте прорыва металла при содержании водорода в диапазоне 3,1...4,0 ppm (частота прорыва металла при содержании водорода в данном диапазоне была минимальна). На рис. 1 приведены результаты этой обработки.

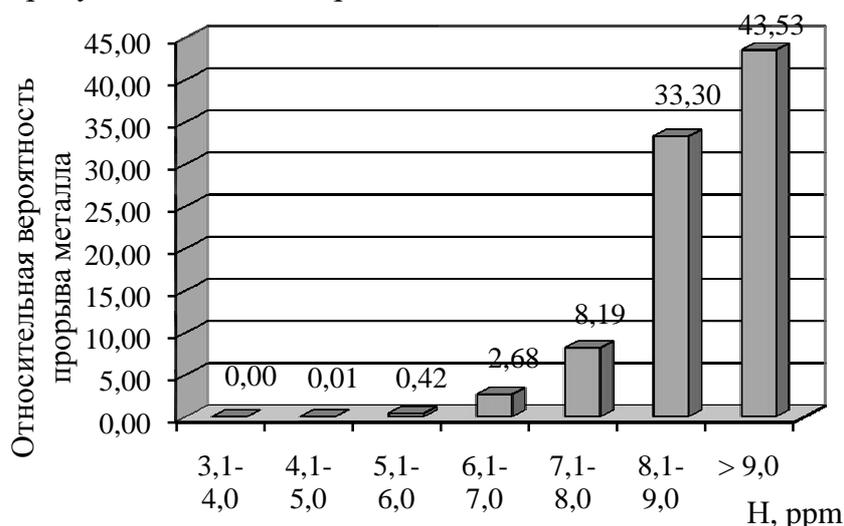
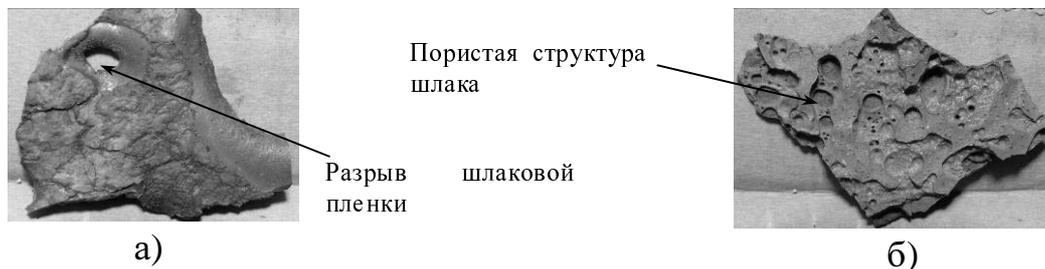


Рисунок 1 – Относительная вероятность прорыва металла при разливке стали на МНЛЗ

Из рис. 1 видно, что относительная вероятность прорывов металла

начинает возрастать при содержании водорода в диапазоне 6,1...7,0 ppm и резко возрастает при содержании 8,1...9,0 ppm. Таким образом, за критическую величину содержания водорода в разливаемом металле, при котором резко возрастает частота прорывов металла можно принять величину 7,5 ppm, что соответствует данным работы [3], полученным из расчета, основанного на результатах эксперимента по измерению количества выделившегося водорода из затвердевающего металла. В этой работе было установлено, что при содержании водорода в жидком металле 7,0...8,0 ppm, его парциальное давление в атмосфере при затвердевании металла становится равным 0,1 МПа, т.е. атмосферному давлению. Также авторами работы [3] было выдвинуто предположение, что при таком парциальном давлении водорода в СК-зазоре поток жидкого шлака в этот зазор затрудняется либо полностью блокируется, что приводит в результате к подвисанию корочки слитка из-за недостатка смазки с дальнейшей опасностью образования прорыва металла.

С целью получения надежных доказательств препятствия затекания жидкого шлака в СК-зазор при выделении водорода из затвердевающего металла, содержащего в расплаве 7,0...8,0 ppm водорода, были исследованы образцы шлаковой пленки, извлеченные из СК-зазора после прорыва металла (см. рис. 2).



а) сторона, обращенная к кристаллизатору; б) сторона, обращенная к слитку

Рисунок 2 – Образец пленки шлака из зазора между слитком и кристаллизатором после прорыва металла при содержании водорода в металле 7,1 ppm

Как видно из рис. 2 (а), шлаковая пленка имеет несплошности (разрывы). Такие разрывы могут образовываться только в районе мениска, т.к. ниже уровня мениска шлаковая пленка, контактируя со стенкой кристаллизатора, начинает затвердевать, «разделяясь» на жидкий и твердый слой. Хотя пленка шлака имеет жидкий слой (выполняющий роль смазки) со стороны слитка, твердый слой не позволяет выделяющемуся с поверхности слитка водороду разорвать шлаковую пленку. Вследствие этого, единственно возможными путями выделения водорода в атмосферу являются места разрывов (образовавшиеся в районе мениска) и жидкая составляю-

щая шлаковой пленки, которая буквально «вскипает» от выделяющегося через нее водорода, что явно видно из рис. 2 (б).

Образование пористой структуры шлаковой пленки создает высокое термическое сопротивление тепловому потоку от слитка к кристаллизатору, что замедляет процесс кристаллизации слитка. Вследствие такого замедления кристаллизации корочка слитка может иметь недостаточную (с точки зрения прочности) толщину, а если учесть, что из-за выделяющегося водорода корочка слитка имеет еще и пористую структуру, то вероятность подвисяния слитка в кристаллизаторе с дальнейшей опасностью прорыва металла резко возрастает. Следует отметить, что на этот процесс при содержании водорода 7,0...8,0 ppm накладывается еще и препятствие затекания жидкого шлака в СК-зазор, и разрыв пленки шлака в районе мениска.

Химический состав образцов шлака и исходной шлакообразующей смеси представлены в таблицах 1 и 2. Как видно из сравнения таблиц 1 и 2 в исходной ШОС было меньшее содержание Al_2O_3 , чем наблюдается в шлаке из кристаллизатора. Т. е. можно говорить о поглощении шлаковым расплавом алюминатов из жидкой стали во время разливки. Поглощение алюминатов, в свою очередь, приводит к повышению вязкости шлака, что также неблагоприятно сказывается на его смазывающих свойствах.

Таблица 1 – Химический состав проб шлака из кристаллизатора МНЛЗ после прорыва металла

№ пробы	Массовая доля элементов, %											
	SiO_2	CaO	Al_2O_3	S	F	MnO	MgO	K_2O	Na_2O	$Fe_{общ}$	TiO_2	CaO/SiO_2
исх. ШОС	33,1	34,2	8,5	0,4	9,3	2,4	1,4	2,9	7,2	0,3	0,2	1,0
1	32	33	11	0,4	9	2,3	1,4	2,8	7	0,3	0,2	1,0
2	32	32	12	0,4	9	2,2	1,4	2,9	7	0,2	0,3	1,0
3	32	33	11	0,4	8	2,4	1,4	2,7	7	0,6	<0,1	1,0
4	31	33	12	0,3	8	2,2	1,4	2,9	7	0,6	0,3	1,1

Был также исследован минералогический состав проб, который состоит из стеклофазы сложного состава (содержит примеси), скрытокристаллической фазы, встречается куспидин ($3CaO \cdot CaF_2 \cdot 2SiO_2$), щелочной алюмосиликат ($NaAlSiO_4$).

В порошках, изготовленных из 4 проб шлака методами рентгеноструктурного анализа также обнаружены куспидин ($Ca_4Si_2O_7F_2$) и щелочной алюмосиликат ($(Na, K)AlSiO_4$).

На рис. 3 представлены результаты металлографического исследования проб, отобранных от оболочки слитка в местах прорыва, которые свидетельствуют о наличии в ней (особенно в применниковой области) большого числа пузырей диаметром до 2 мм, пор размером 1,0 – 1,5 мм и каналов диаметром 0,3 – 1,0 мм и длиной до 15 мм, что подтверждает вышеиз-

ложенное относительно выделения водорода в районе мениска стали в кристаллизаторе.

Таким образом, установлено, что критическим уровнем содержания водорода в разливаемом металле, при котором резко возрастает вероятность прорыва металла, является 7,5 ppm. Подвисание слитка в кристаллизаторе с последующим образованием прорыва металла при высоком содержании водорода в металле является результатом влияния комплекса негативных факторов, основными из которых являются:

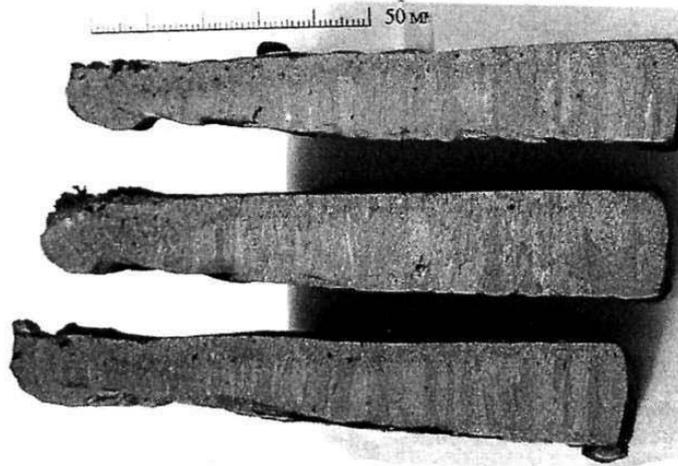


Рисунок 3 – Образцы проб слитка, отобранных в месте прорыва металла

- ~ препятствие затекания жидкого шлака в зазор между слитком и кристаллизатором (СК-зазор) вследствие достижения равенства величины парциального давления водорода в зазоре величине атмосферного давления;
- ~ пористость структуры шлака в СК-зазоре снижает теплопередачу от слитка кристаллизатору и замедляет рост корочки слитка;
- ~ низкая прочность корочки слитка вследствие ее пористой структуры и недостаточной (с точки зрения прочности) толщины.

Литература

1. Морозов А. Н. Водород и азот в стали.- М.: Металлургия, 1968.- 284 с.
2. Касаткин Г. Н. Водород в конструкционных сталях.- М.: Интермет Инжиниринг, 2003.- 336 с.
3. Generation of Hydrogen Gas from Solidified Shell Surface at Initial Stage of Solidification of Carbon Steel / H. Muzukami, M. Hara, Y. Shirai, T. Watanabe // ISIJ International.- 2004.- V. 44.- № 10.- P. 1714-1719.
4. Blazek K. E., Saucedo I. G. Characterization of the Formation, Propaga-

- tion, and Recovery of Sticker/Hanger Type Breakouts // ISIJ International.- 1990.- V. 30.- № 6.- P. 435-443.
5. Mills K.C. Mould powders for continuous casting. – Johannesburg: The South African Institute of Mining and Metallurgy. – 1997. – 156 p.

**© Смирнов А.Н., Епишев М.В.,
Кислица В.В., Нагорный С.А. 2007**