УДК 669.74.047

С.Н. Писарский[1], инженер машины непрерывного литья заготовок (МНЛЗ), e-mail: serge.pisarsky@gmail.com
А.Н. Смирнов[2], д-р техн. наук, проф., вед. науч. сотр., e-mail: stalevoz@i.ua

[1]Standart Metallurgical Company, Лагос, Нигерия
[2]Физико-технологический институт металлов и сплавов НАН Украины, Киев, Украина

Исследование современных представлений о природе формирования отложений в огнеупорах при разливке стали. Сообщение 1

При исследовании явления формирования отложений теоретический анализ его физико-химической природы и закономерностей, наряду с поиском мер противодействия, всегда рассматривался в качестве приоритетного направления. Однако ряд принципиальных вопросов, связанных с этим явлением, продолжает до сих пор оставаться предметом научных дискуссий. Выполненное аналитическое исследование известных на сегодня представлений о механизмах (моделях) формирования отложений показало: отсутствие полной ясности в понимании роли ряда факторов; отсутствие детализации по ряду важных аспектов рассматриваемого явления; несоответствие некоторых базовых представлений по процессам, сопровождающих формирование отложений, известным положениям физики и химии.

На основании термодинамического анализа процесса адсорбции поверхностно-активного в железе кислорода показано, что получившее заметное распространение представление об интенсивном движении включений в градиентных (диффузионных) полях концентрации кислорода на межфазной границе «металл-огнеупор (массив отложений)» применительно к фактическим условиям разливки является в большинстве возможных случаев некорректным.

В ходе сравнительного морфологического анализа включений, присутствующих в стали и в отложениях, показано, что сходство терминологии в определении морфологических типов для них не означает их идентичность. Отличия в морфологии и химическом составе сравниваемых включений указывают на то, что формирование отложений не всегда связано с осаждением на поверхность огнеупоров присутствующих в стали продуктов раскисления.

На основании результатов выполненных аналитических исследований сделан предварительный вывод о необходимости разработки, в дополнение к существующим, новой модели этого явления. Отличаясь универсальным характером, она должна распространяться на огнеупоры любого состава и на все этапы формирования отложений.

Ключевые слова: *разливка стали, формирование отложений, огнеупоры, природа и закономерности явления, модельные представления, базовый механизм.*

Формирование отложений (clogging) в разливочных огнеупорах, в том числе стаканах-дозаторах, стопорах, шиберных затворах, погружных стаканах при разливке стали является серьезной технологической проблемой для сталеплавильного производства. Она приводит к снижению скорости разливки, преждевременной замене погружных стаканов или вынужденному прекращению разливки на ручье, снижению серийности разливки, производительности МНЛЗ и, в конечном счете, к росту затрат на его производство [1, 2]. Немаловажным аспектом данной проблемы является также ухудшение качества стали, обусловленное присутствием в ней модифицированных продуктов раскисления из-за обработки стали Са-содержащими материалами для улучшения ее разливаемости. Известно, например, что присутствие в стали коррозионно-активных неметаллических включений (КАНВ), к которым относятся алюминаты кальция, может приводить к заметному росту скорости локальной коррозии изделий из нее. В частности, для нефтепроводных труб она увеличивается с традиционного уровня в десятые доли миллиметра до десятков миллиметров в год, являясь основной причиной резкого снижения периода безаварийной эксплуатации трубопроводных систем [3]. Поэтому исследования, направленные на более глубокое понимание природы формирования отложений в процессе разливки, и создание на этой основе таких технологических решений в сталеплавильном производстве, которые не оказывают столь пагубное влияние на качество стали, представляют практический интерес.

На протяжении последних 30–40 лет в результате многочисленных исследований по проблеме отложений была накоплена внушительная база знаний по самым различным аспектам рассматриваемой проблемы, и сформировались определенные представления о природе и закономерностях рассматриваемого явления. Были определены факторы, в том числе производственные и технологические, которые ускоряют или тормозят этот нежелательный процесс, а также предложен комплекс мероприятий, снижающих остроту проблемы. Следует отметить, что в ходе проводимых исследований рассматриваемого явления теоретический анализ его природы и закономерностей, наряду с поиском мер противодействия, всегда рассматривался в качестве приоритетного направления. Так, например, одна из целей исследований, выполненных представительной командой

европейских исследователей, была сформулирована как «генерирование новых фундаментальных знаний по физическим и химическим явлениям процесса формирования отложений» [4]. Тем не менее, ряд принципиальных вопросов, связанных с данным явлением, продолжает до сих пор оставаться предметом научных дискуссий [5].

Проблема отложений характерна для разливки всех марок стали, раскисленной алюминием и другими сильными раскислителями. Скорость роста отложений увеличивается с ростом содержаний в стали кислоторастворимого алюминия и общего кислорода, а также при снижении содержания в ней углерода [1, 4, 5]. В последнем случае это связано с повышением равновесного содержания в ней растворенного кислорода. Присутствие в стали растворенного кислорода, в том числе внесенного в нее вследствие вторичного окисления, рассматривается, как будет показано ниже, в качестве важнейшего компонента механизма транспортировки включений к поверхности огнеупора (отложений). Формирование отложений наблюдается при использовании огнеупоров самого различного состава – оксид-углеродных (корундографит, периклазоуглерод, цирконографит), оксидных (корунд, кварц, периклаз, диоксид циркония), а также огнеупоров на основе тугоплавких безкислородных соединений (BN, AlN, SiC, ZrB_2, SiAlON Si_2ON_2, Si_3N_4, B_4C и др.) [6]. Использование последних в качестве антиклоггинговых покрытий позволяет заметно уменьшить скорость формирования отложений и, как следствие, увеличить длительность разливки через погружной стакан. Для оксид-углеродных огнеупоров скорость формирования отложений на начальном этапе несколько выше, чем для чисто оксидных, но в целом влияние состава огнеупора на процесс формирования отложений отсутствует или незначительно [4, 5, 7]. Скорость формирования отложений зависит от теплопроводности огнеупоров – с ее ростом она увеличивается. Считается, что определенную роль в процессах формирования отложений играет затвердевание стали в неметаллической матрице.

В проблеме отложений существует ряд «трудных» вопросов, на которые из-за недостаточно глубокого понимания протекающих физико-химических процессов получить однозначные ответы не представляется возможным. Одним из них является вопрос о роли турбулентности в формировании отложений. Известно, что при ламинарном режиме течения потоков металла у поверхности огнеупоров, например футеровки сталеразливочных и промежуточных ковшей, отложения на них не образуются. Обязательным условием для этого является турбулентный режим обтекания поверхности огнеупора [5]. При этом скорость роста отложений пропорциональна осредненной кинетической энергии турбулентности [4, с. 79].

Из сталеплавильной практики известно также, что скорость коагуляции включений пропорциональна интенсивности перемешивания расплава. Но, согласно выполненного оценивания, уже при скорости потоков ≥ 1,4 м/с сцепление между включениями может быть нарушено из-за воздействия на них турбулентных пульсаций скорости [8, с. 160]. В этой связи следует отметить, что скорости потоков в стаканах-дозаторах промковшей сортовых МНЛЗ достигают 4–5 м/с, но это не препятствует, а, наоборот, способствует формированию в них отложений. Кроме того, с ростом турбулентности потока уменьшается толщина ламинарного гидродинамического и диффузионного пограничных слоев, которым отводится заметная роль в процессах осаждения включений на поверхность огнеупора [7; 2, с. 39–40]. Можно также отметить, что на заметную роль фактора гидродинамики в формировании отложений указывает тот факт, что состав и морфология включений в отложениях зависят от места их расположения в погружном стакане, которое определяет параметры турбулентности потока [4, 5].

Механизм образования металлической фазы в составе отложений интегрирован в механизм формирования отложений и является на сегодня также предметом дискуссий. Объем металлической фазы в виде капель, имеющих размеры в диапазоне 10^{-2}–10^{-4} м, в общем объеме отложений может колебаться в значительных пределах и составлять 35–75 % [2, с. 46]. Наиболее распространенным является представление о тепловой природе образования металлической фазы в отложениях [1, 9], но ряд исследователей считает ее физико-химической [10]. Уточнение природы и закономерностей этого явления может стать ключевым моментом в понимании природы формирования отложений в целом.

В рамках существующих представлений по рассматриваемой проблеме отсутствует и объяснение того факта, что неметаллические включения, присутствующие в составе отложений, представлены не пропорционально их содержанию в стали. Основными компонентами отложений, как известно, являются оксиды алюминия Al_2O_3 и железа FeO [2, с. 46], в то время как самую большую группу включений в стали составляют силикаты.

Открытым остается и вопрос о причинах заметного снижения скорости формирования отложений на бескислородных огнеупорах. В рамках существующих представлений в качестве возможных причин этого рассматриваются следующие:

– образование жидкой пленки на межфазной границе, например из оксида бора – при использовании бор-содержащих материалов (BN, ZrB_2);

– снижение шероховатости поверхности огнеупора;

– уменьшение теплопроводности материала;

– ухудшение смачиваемости таких огнеупоров сталью;

– пониженная реакционная способность компонентов огнеупора;

– уменьшение воздухопроницаемости огнеупора.

Исследования фазового состава поверхностного слоя отложений, который непосредственно контактирует с огнеупором, показали, что он зависит не только от химического состава стали и содержания в ней сильных раскислителей, но и от состава огнеупора. Установленная зонная структура отложений с наличием нескольких характерных слоев отложений, имеющих определенные различия и особенности, связывается с действием на разных этапах их формирования различных механизмов. Для описания

процессов формирования отложений по этой причине в настоящее время используются различные модели [1, 4, 5, 7, 9, 11].

Считается, что на первом этапе в результате взаимодействия стали с SiO_2 и C из состава огнеупора происходит образование субоксидов алюминия Al_2O, кремния SiO, а также CO, которые диффундируют к поверхности раздела фаз «огнеупор-металл». Здесь они вступают в реакцию с растворенным в металле алюминием и образуют осаждающиеся на поверхность огнеупора алюминаты [4, 5, 7, 9]. Ниже представлены реакции 1-го этапа:

$SiO_{2(s)} + C_{(s)} = SiO_{(g)} + CO_{(g)}$ – в объеме огнеупора;

$Al_2O_{3(s)} + 2C_{(s)} = Al_2O_{(g)} + 2CO_{(g)}$ – в объеме огнеупора;

$3SiO_{(g)} + 2[Al] = Al_2O_{3(s)} + 3[Si]$ – на межфазной поверхности «огнеупор-металл»;

$3CO_{(g)} + 2[Al] = Al_2O_{3(s)} + 3[C]$ – на межфазной поверхности «огнеупор-металл»;

$3SiO_{2(s)} + 3C_{(s)} + 4[Al] = 2Al_2O_{3(s)} + 3[Si] + 3[C]$ – итоговая реакция

$Al_2O_{(g)} + 2[O] = Al_2O_{3(s)}$ – на межфазной поверхности «огнеупор-металл».

Толщина 1-го слоя из отложений высокой плотности может достигать 1–2 мм [5, 11]. Можно отметить, что положения этой «термохимической» модели 1-го этапа экспериментально подтверждены в ходе специальных исследований взаимодействия оксид-углеродных огнеупоров с железоуглеродистым расплавом [7]. В них для идентификации фазового состава включений, образовавшихся в объеме, примыкающем к межфазной границе «огнеупор-металл», параллельно использовались катодо-люминисцентный (CLM) и поляризационный (RLM) микроскопы.

Некоторые исследователи полагают, что на границе «огнеупор-металл» имеет место высокотемпературная диссоциация оксидов, обуславливающая присутствие на ней кислорода, находящегося в равновесии с огнеупором и вступающего в реакцию с растворенным в металле алюминием. Эта гипотеза экспериментального подтверждения не нашла [5, 7].

Ряд исследователей считает, что главной причиной как зарождения богатого оксидами железа мелкодисперсного слоя на поверхности огнеупора, так и последующего формирования отложений из продуктов взаимодействия растворенного кислорода с алюминием, кальцием и другими раскислителями, присутствующими в стали, является сверхравновесное содержание кислорода в стали, обусловленное ее вторичным окислением и снижением температуры при разливке. Отмечается, что механизм формирования отложений по этой модели напоминает выделение из пересыщенных растворов избыточной фазы в виде кристаллических продуктов этого взаимодействия, которые растут поперек струи. При этом на поверхности раздела фаз наблюдается формирование вязкого контактного слоя, адгезия которого к огнеупору больше, чем к стали [10].

Считается, что главную роль в формировании основного массива отложений, представленного рыхлыми структурами, содержащими металлическую фазу, играет осаждение присутствующих в стали тугоплавких окисных фаз (продуктов раскисления, модифицирования, вторичного окисления, экзогенных включений различной природы) и сульфидов CaS на поверхность огнеупора или отложений. Существует несколько моделей, описывающих механизм транспортировки включений к поверхности раздела фаз, в том числе за счет: 1) турбулентных вихрей, преимущественно минимального масштаба; 2) турбулентных пульсаций скорости, направленных перпендикулярно поверхности огнеупора; 3) реактивной силы, возникающей в градиентных полях концентрации поверхностно активного (ПА) в расплаве железа кислорода; 4) результирующей силы, действующей на включение в криволинейных потоках (при огибании потоком внешних или внутренних углов огнеупора) и др. [1, 4, 5, 7]. Турбулентные вихри или пульсации скорости переносят включения из турбулентного ядра потока в ламинарный пограничный слой, где они не подвержены динамическому воздействию со стороны потока и могут беспрепятственно прикрепляться к поверхности раздела фаз [2, 5]. Вместе с тем, сторонники этой гипотезы критически отмечают, что величина пульсаций скорости в любой точке потока одинакова по всем направлениям и, как следствие, не имеет определенного результирующего вектора. Следует также отметить, что влияние толщины вязкого ламинарного слоя на формирование отложений различными исследователями трактуется по-разному. В отношении сил, действующих на включения в криволинейных потоках, в качестве критического замечания можно отметить противоречивость выводов по динамике у разных исследователей. В частности, утверждается, что при обтекании потоками как внешних, так и внутренних углов огнеупоров, движение включений направлено к поверхности огнеупора [4].

В отношении градиента концентрации ПА в железе кислорода предполагается, что он формируется в ламинарном диффузионном пограничном слое расплава, примыкающем к поверхности огнеупора. Возникающая в этом градиентном поле концентрации ПА кислорода реактивная сила действует непосредственно на включение и направлена в сторону увеличения концентрации кислорода, то есть к поверхности раздела фаз [4, 8, с. 165]. Согласно расчетов [1, 9], даже незначительный градиент концентрации кислорода, возникающий в диффузионном слое при вторичном окислении, например, соответствующем повышению содержания азота в стали всего на 0,3 ppm, приводит к появлению силы, вызывающей движение оксидного включения размером 10 мкм со скоростью 0,9 м/с. Это положение, по мнению многих исследователей, лежит в основе главного механизма, ответственного за быстрое перемещение имеющихся в стали включений к поверхности огнеупора в областях аспирации и за пределами зон рециркуляции потоков. Считается также, что создание этого диффузионного слоя с градиентом концентрации ПА-компонента может происходить на 1-ом этапе формирования отложений в результате образования газообразных субоксидов (SiO, Al_2O) и CO. Последующее прикрепление включений к поверхности раздела фаз сопровождается снижением поверхностной энергии системы как из-за снижения

площади межфазной поверхности системы «металл-включение», так и вследствие уменьшения межфазного натяжения на границе «включение-огнеупор» ($\sigma_{ме-вкл}>\sigma_{вкл-огн}$). После прикрепления включения к поверхности огнеупора или слоя отложений происходит его спекание с ними. Ряд исследователей считает, что в реальности механизм транспортировки включений к межфазной поверхности может отличаться от описанного. Для включений, не являющихся продуктами раскисления, он предполагается более простым, для продуктов раскисления – более сложным [1].

Из существующих представлений о природе формирования отложений при разливке следует, что самым очевидным средством борьбы с ними является повышение чистоты стали от продуктов раскисления и модифицирования, а также защита ее от вторичного окисления в процессе разливки [1, 9]. Однако, как показали результаты специальных исследований, изменение доли Al_2O_3-содержащих включений в их общей массе, то есть изменение степени чистоты стали по этим включениям, практически не влияет на интенсивность формирования отложений [4, с. 18; 11]. Как указывалось выше, она заметно возрастает лишь с ростом содержаний в стали общего и растворенного кислорода, а также кислоторастворимого алюминия. Выполненные разными исследователями оценки количества переходящих в отложения кристаллических оксидов от содержащихся в разливаемой стали имеют большой разброс – от 0,57 до 16 %, что может указывать на отсутствие заметной корреляции интенсивности формирования отложений от чистоты стали по Al_2O_3-содержащим включениям, а также на заметные различия в условиях производства и используемых технологиях (технология раскисления, вид футеровки стальковшей, интенсивность и длительность продувки стали, наличие вакуумирования и т. д.) [5, 9]. Достаточно важными в этом плане представляются результаты сравнительных исследований морфологии включений, присутствующих в стали и в отложениях. Они позволили прийти к однозначному выводу о том, что отложения на поверхности разливочных огнеупоров не являются результатом осаждения на ней продуктов раскисления, присутствующих в стали перед разливкой [11].

Вторичное окисление, в том числе обусловленное газопроницаемостью огнеупоров, по оценке ряда исследователей, также не является значимым фактором в формировании отложений [1, 4, 5]. Например, было определено, что при разливке на 2 ручья МНЛЗ двух плавок массой по 250 т каждая при содержании в стали общего кислорода $[O]_{total}$ = 30 ppm и интенсивности вторичного окисления, соответствующей уровню поглощения азота в 5 ppm, масса Al_2O_3, присутствующего в составе отложений в погружных стаканах, составила 5,1 кг, а образующегося вследствие вторичного окисления – всего 1,4 кг. В этой связи отмечается, что для уменьшения вероятности осаждения включений на поверхности огнеупора гораздо важнее уменьшать не их количество (присутствующих в стали и образующихся при ее вторичном окислении), а интенсивность их взаимодействия с огнеупором [9].

Если же предположить, что при вторичном окислении стали решающее значение имеет не столько количество дополнительно образующихся оксидов, сколько возникновение упомянутого выше диффузионного слоя с градиентом концентрации ПА кислорода и движение в нем оксидных включений к межфазной поверхности [4, 9], то, очевидно, что для использования этого известного в физике эффекта в рассматриваемых условиях необходимо, как минимум, рассмотреть соответствующее обоснование. Поскольку в литературе оно, насколько нам известно, до сих пор не представлено, рассмотрим этот вопрос более углубленно.

Известно, что процесс адсорбции в растворах протекает благодаря снижению свободной поверхностной энергии дисперсной системы G^s в процессе самопроизвольного перераспределения компонентов между поверхностным слоем и объемом раствора: $\Delta G^s = s\cdot\Delta\sigma$, где s – площадь поверхности раздела фаз, $\Delta\sigma$ – снижение поверхностного натяжения. В результате при равновесии системы состав объемной фазы и поверхностного слоя различен – последний оказывается обогащенным тем компонентом, переход которого из объема раствора на межфазную поверхность энергетически выгоден. При этом молекулы растворенного вещества в поверхностном слое находятся в поле действия поверхностных сил и имеют иное энергетическое состояние, чем в объеме раствора, а его стандартные химические потенциалы в поверхностном слое μ_s^0 и в объеме μ_f^0 не равны. Для поверхностно активных веществ $\mu_s^0 < \mu_f^0$. Разность их значений представляет собой адсорбционный потенциал $W_a^0 = -\Delta G^0 = -(\mu_s^0 - \mu_v^0)$, который численно равен работе изотермического процесса переноса одного моля поверхностно активного компонента из объема раствора на границу раздела фаз в стандартных условиях [12].

Поскольку с термодинамической точки зрения адсорбция в растворе представляет процесс выравнивания химических потенциалов каждого компонента гетерогенной системы в поверхностном слое μ_s и объеме μ_v, то для условий равновесия между ними для каждого компонента имеем $\mu_s = \mu_v$. Учитывая, что $\mu_s = \mu_s^0 + RTln\,a_s$, а $\mu_v = \mu_v^0 + RTln\,a_v$, получим:

$$\frac{a_s}{a_v} = exp\left(-\frac{\mu_s^0 - \mu_v^0}{RT}\right) = K_Г,$$

где $K_Г$ – константа распределения Генри, не зависящая от концентрации; a – активность компонента в растворе.

Для разбавленных растворов можно пренебречь коэффициентом активности $\gamma = a/c$ и перейти от активностей к соответствующим концентрациям c_s и c_v. Для поверхностно активного компонента в растворе получим $c_s > c_v$. Следовательно, равновесие в системе достигается только за счет самопроизвольного перераспределения ПА компонента между объемом и поверхностным слоем до выравнивания значений μ_s и μ_v. Обратный переход вещества в условиях равновесия невозможен, так как для этого процесса $\Delta G^0 > 0$.

Следует особо подчеркнуть, что адсорбция вещества из растворов сопровождается образованием на межфазной границе исключительно мономолекулярного слоя. Для рассматриваемой задачи его толщина составляет несколько Ангстрем, что на 4 порядка меньше размера присутствующих в стали включений.

Таким образом, повышенная концентрация кислорода в адсорбционном слое расплава, граничащем с огнеупором или массивом отложений, не создает условий для его самопроизвольного перехода в объем расплава и, как следствие, возникновения в нем пограничного диффузионного слоя. Необходимым условием для этого является нарушение термодинамического равновесия и, как следствие, возникновение неравенства химических потенциалов растворенного вещества на поверхности и в объеме раствора – $\mu_S > \mu_V$. Оно возникает, например, при наличии контакта поверхности расплава с кислород-содержащей фазой (атмосферой; обогащенным окислами FeO и MnO шлаком; пропитанным окисленным шлаком огнеупором; а также с C- или SiO_2-содержащими огнеупорами, в которых в результате термохимических реакций в поверхностном слое образуются повышенные содержания CO, SiO и Al_2O) или при снижении объемной концентрации растворенного кислорода в стали [O]. Поскольку в большинстве случаев при разливке такие условия отсутствуют, то возникновение на межфазной границе «металл-огнеупор» или «металл-массив отложений» пограничного диффузионного слоя с градиентом концентрации кислорода в них невозможно. Следовательно, использование указанного выше физического эффекта в модельных представлениях о процессах формирования отложений не является корректным.

Появлению новых представлений о природе формирования отложений, по мнению авторов статьи, могут способствовать результаты углубленных исследований морфологии включений, присутствующих в стали и в отложениях, которые выполнены в Левенском университете (Бельгия) [11, 13]. Было установлено, что продукты раскисления в низко- и среднеуглеродистой раскисленной Al стали представлены следующими морфологическими типами:

1) Сферические включения практически чистого Al_2O_3 или с примесями окислов марганца или кремния диаметром до 5–6 мкм (рис. 1, *а*).

2) Идиоморфные включения с характерной огранкой (октаэдры, гексаэдры, полиэдры и др.) из Al_2O_3 (чистого или с примесями MgO) размерами 2–7 мкм (рис. 1, *б*).

3) Пластинчатые (plate-like) включения преимущественно гексагональной, реже – тригональной, прямоугольной и др. форм протяженностью 2–9 мкм и толщиной до 1 мкм (рис. 1, *в, г, д*).

4) Дендриты протяженностью 5–20 мкм преимущественно с тригональной ориентацией первичных ветвей (рис. 1, *е, ж, з*).

5) Кластеры (скопления) из Al_2O_3-содержащих включений, имеющих различную морфологию, максимальной протяженностью порядка 100 мкм, а в редких случаях – более 100 мкм (рис.1, *к*, *л*).

6) Агрегаты, состоящие преимущественно из идиоморфных включений Al_2O_3, часто содержащих примеси MgO, протяженностью до нескольких десятков мкм (рис.1 *м*, *н*).

Указанные морфологические типы твердофазных продуктов раскисления в стали представлены: 1) индивидуальными кристаллами, сформировавшимися по механизму кристаллизационного роста за счет протекания на их поверхности реакции раскисления или присоединения к ним наноразмерных устойчивых зародышей новой фазы; 2) скоплениями этих индивидов, сформировавшихся по механизму коагуляции (кластеризации, агрегации).

Следует отметить, что в отношении скоплений твердофазных продуктов раскисления, присутствующих в стали, четкая и единая классификация отсутствует. Разделение этих скоплений на кластеры и агрегаты, выполненное в работе [13], является достаточно условным. В состав кластеров могут входить включения с различной морфологией, в том числе идиоморфные, дендриты, пластинчатые и др. Часто определить морфологию включений в составе кластеров не представляется возможным. Такие кластеры чаще всего называют коралло-подобными. Некоторые исследователи не отождествляют коралло-подобные структуры с кластерами, считая, что они формируются из кластеров по механизму Оствальдовского созревания [14, 17].

Согласно результатам промышленных исследований, кластеры обнаруживаются в стали сразу после присадки алюминия на выпуске плавки. Но уже спустя 15 мин в условиях продувки металла в ковше аргоном или азотом кластеры и дендриты встречаются крайне редко, а пластинчатые включения отсутствуют вообще. Основными морфологическими типами включений, присутствующими в стали по окончании внепечной обработки, являются крупные (10–20 мкм) единичные идиоморфные включения и агрегаты из них, а также мелкие сферические включения [11, 13]. Суммарный объем последних, ввиду их достаточно малых размеров (< 1 мкм), крайне незначителен.

Включения в отложениях, образующихся при разливке низкоуглеродистой раскисленной Al стали, имеют преимущественно коралло-подобную, дендритную и пластинчатую (irregular shaped plates) морфологию (рис. 2) [11, 18]. Следует также отметить, что сходство терминологии для включений, присутствующих в стали и в составе отложений, не означает их идентичность. Так, если присутствующие в стали пластинчатые включения представляют плоские индивидуальные кристаллы в форме плоских многоугольников (рис. 1, *в, г, д*), то в отложениях пластинчатые структуры, имеющие приплюснутые первичные и вторичные ветви (рис. 2, *в*), не являются скоплением из пластинчатых индивидов, а напоминают по форме дендритные структуры. Присутствие же в структурах смешанного состава (рис. 2, *г*) одновременно дендритных и пластинчатых структур указывает на то, что они имеют общую природу образования. То есть, пластинчатая морфология является разновидностью дендритной, и ее формирование обусловлено действием определенных факторов.

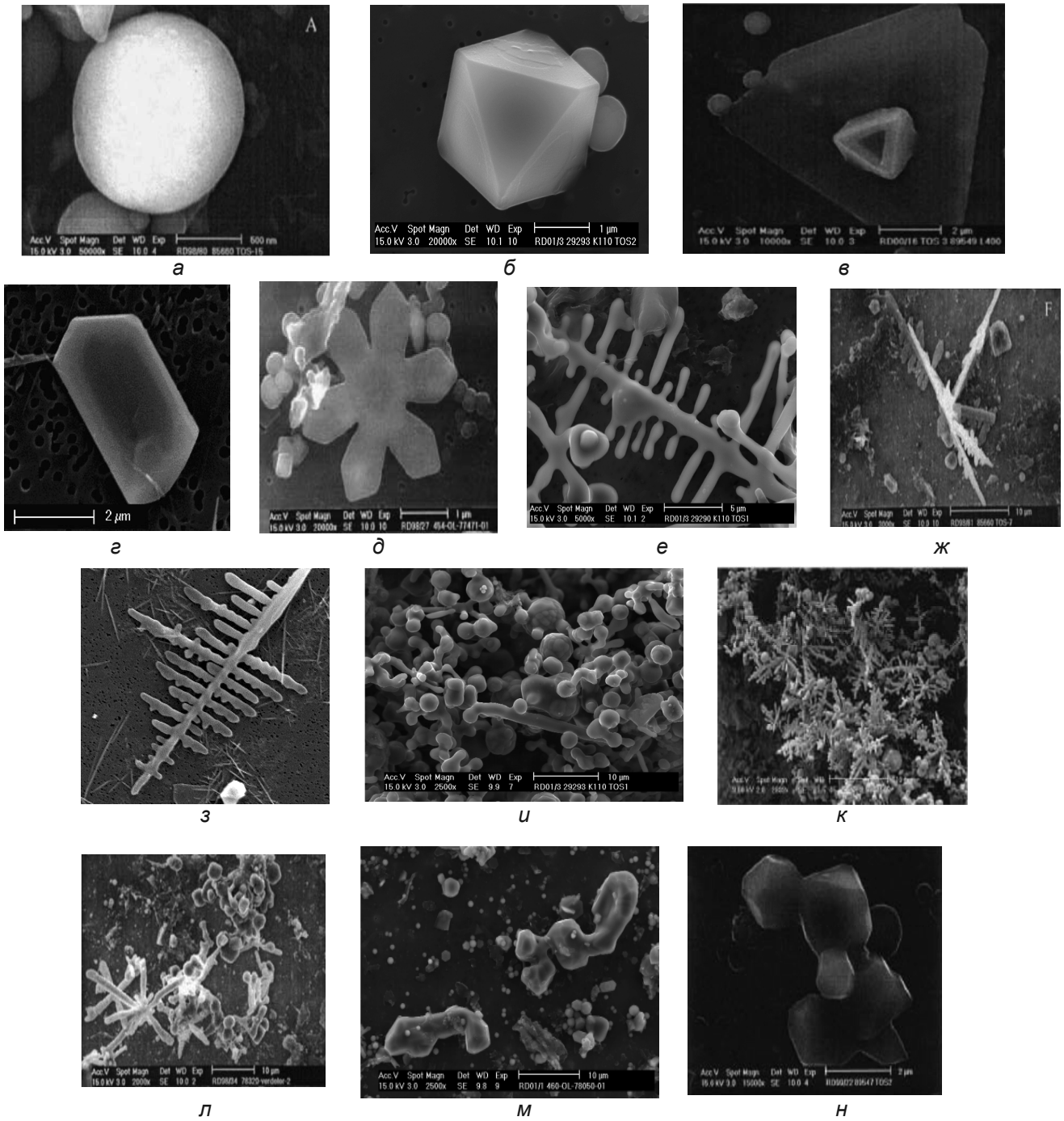
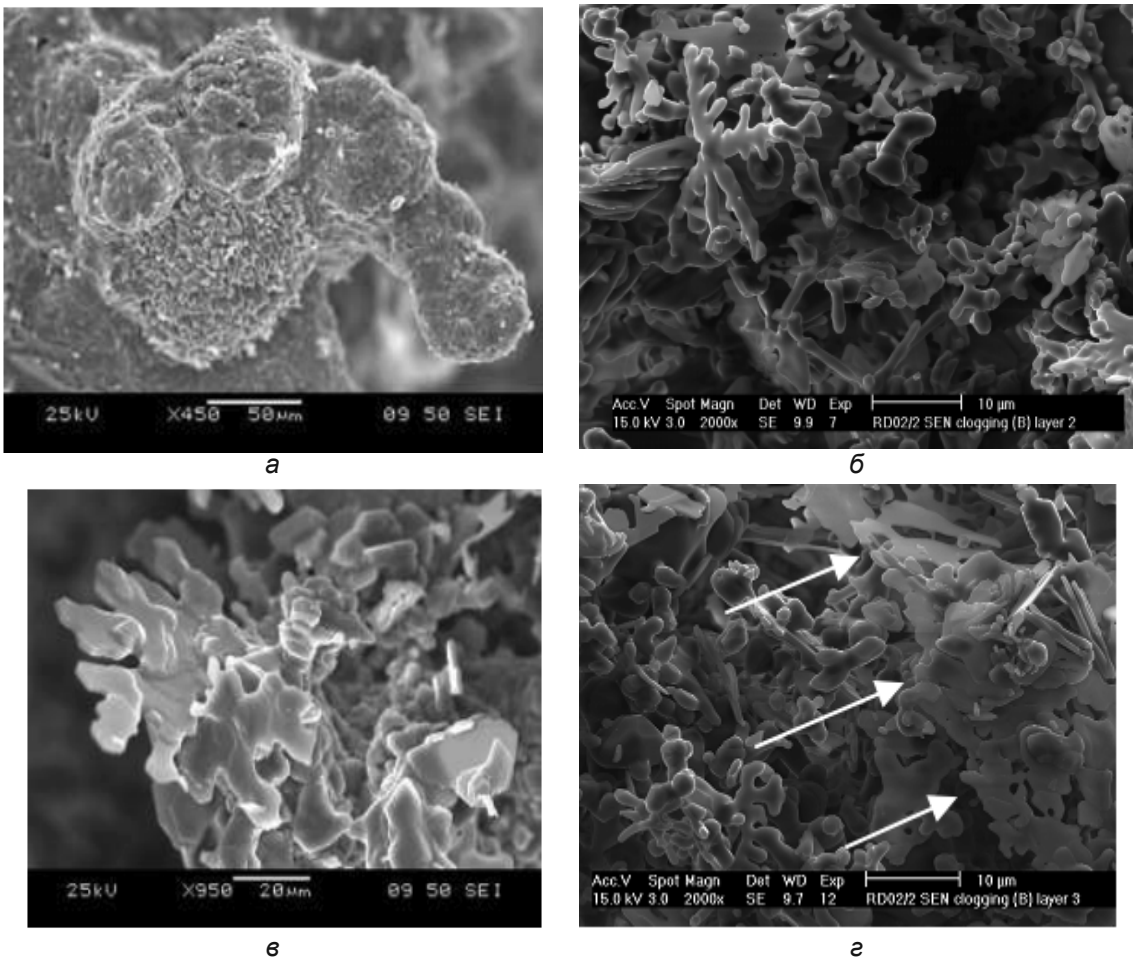


Рис. 1. Морфологические типы включений, присутствующих в стали: *а* – сферические [13]; *б* – идиоморфные [11]; *в, г, д* – пластинчатые [13, 14, 15]; *е, ж, з* – дендритные [11, 13, 16]; *и* – коралло-подобные кластеры [11]; *к* – кластеры из дендритов [14]; *л* – кластеры смешанного состава [11]; *м, н* – агрегаты из идиоморфных включений [11, 14]

Коралло-подобные кластеры в стали несколько отличаются от таковых в отложениях (рис. 1, *и* и рис. 2, *а*) как по размерам, так и по форме – если в стали средние размеры коралло-подобных кластеров не превышают 50–100 мкм [17], то в отложениях размеры коралло-подобных кластерных структур, имеющих общую направленность роста кристаллитов к потоку, значительно больше (рис. 2, *а*).

Отсутствие в пробах стали из промковша МНЛЗ пластинчатых включений с учетом того факта, что при разливке низкоуглеродистой ракисленной Al стали они, наряду с коралло-подобными кластерными структурами, составляли основу отложений, позволило исследователям сделать вывод о том, что главная роль в формировании отложений принадлежит продуктам вторичного окисления в виде кластеров, а осаждение присутствующих в стали перед разливкой продуктов раскисления и модифицирования играет второстепенную роль [11]. При этом отмечается, что такой вывод не соответствуют традиционным представлениям о природе формирования отложений, в том числе о том, что интенсивность отложений зависит от чистоты стали.

В работе [18] аналогичный вывод сделан в результате сравнения не только морфологии, но и фазового состава включений в стали (пробы из промковша МНЛЗ) и отложениях (погружной корундографитовый стакан) при разливке низкоуглеродистой низкокремнистой раскисленной алюминием и титаном стали. Если в



а *б* *в* *г*

Рис. 2. Морфологические типы включений из состава отложений в разливочных огнеупорах: *а* – коралло-подобные кластерные структуры [18]; *б* – дендритные структуры [11]; *в* – пластинчатые структуры [18]; *г* – структуры смешанного состава – дендритные + пластинчатые образования (показаны стрелками) [11]

пробах стали из промковша доминировали мелкие (< 8 мкм) сферические включения алюминатов кальция с содержанием Ti_2O_3 менее 3 %, то основу отложений составляли коралло-подобные и пластинчатые включения алюминатов кальция с содержанием в них Ti_2O_3 до 12 %. Присутствие в отложениях сверхравновесного количества Ti_2O_3 является, по оценке исследователей, доказательством происхождения отложений из продуктов вторичного окисления.

Выводы

Сохраняющаяся актуальность проблемы отложений в металлопроводящих каналах огнеупоров при разливке стали в определенной мере связана с дефицитом представлений о физико-химических процессах, обуславливающих это специфическое явление. Выполненное аналитическое исследование известных на сегодня представлений о природе и закономерностях явления формирования отложений показало:

– отсутствие полной ясности в понимании роли ряда факторов (турбулентность, бескислородные огнеупоры и др.);

– отсутствие детализации по ряду аспектов рассматриваемого явления (формирование металлической фазы, различия в химическом и морфологическом составе включений в стали и отложениях);

– несоответствие некоторых базовых представлений известным положениям физики и химии (механизмы транспортировки включений к границе раздела фаз, формирование включений дендритной морфологии и др.).

По результатам выполненных исследований можно предположить существование такой физико-химической модели явления формирования отложений, которая, отличаясь универсальным характером, распространяется на огнеупоры любого состава и на все этапы их формирования.

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. *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.
3. *Родионова И.Г., Зайцев А.И., Бакланова О.Н.* и др. Современные подходы к повышению коррозионной стойкости и эксплуатационной надежности сталей для нефтепромысловых трубопроводов. – М.: Металлургиздат, 2012. – 172 с.
4. New strategies for clogging prevention for improved productivity and steel quality. Final report. – Luxembourg: Publications Office of the EU, 2012. – 182 p.
5. *Smith J.D., Peaslee K.D., Van Aken D.C.* Steelmaking nozzles that resist clogging. Final report. – University of Missouri at Rolla, USA, July 2006. – 275 p.
6. *Аксельрод Л.М., Паршин В.М., Мазуров Е.Ф.* Механизм зарастания погружных стаканов при непрерывной разливке стали // *Сталь*. – 2007. – № 4. – С. 30–33.
7. Development of submerged entry nozzles that resist clogging. Final Report. – AISI. Pittsburgh, USA, Oct. 2002. – 229 p.
8. *Григорян В.А., Белянчиков Л.Н., Стомахин А.Я.* Теоретические основы элетросталеплавильных процессов. – М.: Металлургия, 1987. – 272 с.
9. *Thomas B.G.* et al. Tundish Nozzle Clogging – application of computational models // *18rd PTD Conf. Proc., Baltimore, USA*. – 2001. – Vol. 18. URL: http://ccc.illinois.edu/publications.html.
10. *Лукавая М.С., Михайлов Г.Г.* Анализ процесса затягивания погружных стаканов при непрерывной разливке стали // *Вестник ЮУрГУ. Серия: Металлургия.* – 2006. – № 10 (65). – С. 69–72.
11. *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.
12. *Вережников В.Н.* Избранные главы коллоидной химии. – Воронеж: ИПЦ ВГУ, 2011. – 188 с.
13. *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.
14. *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.
15. *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.
16. *Zheng L., Malfliet A., Wollants P.* et al. Effect of interfacial properties on the clustering of alumina inclusions in molten iron // *ISIJ Int.* 55, 2015. – P. 1891–1900.
17. *Zhang L., Pluschkell W., Thomas B.G.* Nucleation and growth of alumina inclusions during steel deoxidation // 8*5th Steelmaking Conference*, USA. – 2002. – Vol. 85. – P. 463–476. URL: http://ccc.illinois.edu/publications.html.
18. *Алексеенко А.А., Байбекова Е.В., Кузнецов С.Н.* и др. Исследование проблемы затягивания стаканов при разливке на сортовой МНЛЗ малоуглеродистой низкокремнистой стали, раскисленной алюминием // *Электрометаллургия*. – 2007. – № 2. – С. 4–18.

Поступила 02.04.2019

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. *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].
3. *Rodionova, I.G., Zaytsev, A.I., Baklanova, O.N.* et al. (2012). Modern approaches to improving the corrosion resistance and operational reliability of steels for oilfield pipelines. Moscow: Metallurgizdat, 172 p. [in Russian].
4. New strategies for clogging prevention for improved productivity and steel quality (2012). Final report. Luxembourg: Publications Office of the EU, 182 p. [in English].
5. *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].
6. *Aksel'rod, L.M., Parshin, V.M., Mazurov, Ye.F.* (2007). Mechanism of overgrowing submerged nozzles during continuous casting of steel. *Stal',* no. 4, pp. 30–33 [in Russian].
7. Development of submerged entry nozzles that resist clogging. (2002). Final Report. AISI. Pittsburgh, USA. 229 p. [in English].
8. *Grigoryan, V.A., Belyanchikov, L.N., Stomakhin, A.Ya.* (1987). Theoretical foundations of the electric steel melting processes. Moscow: Metallurgiia, 272 p. [in Russian].
9. *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].
10. *Lukavaya, M.S., Mikhaylov, G.G.* (2006). Analysis of the submerged nozzles clogging during continuous casting of steel. *Bulletin SUSU. Series: Metallurgy,* no. 10 (65), pp. 69–72 [in Russian].

11. *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].
12. *Verezhnikov, V.N.* (2011). Selected chapters of colloidal chemistry. Voronezh: PPC of VSU, 188 p. [in Russian].
13. *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].
14. *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].
15. *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].
16. *Zheng, L., Malfliet, A., Wollants, P.* et al. (2015). Effect of interfacial properties on the clustering of alumina inclusions in molten iron. *ISIJ Int*. 55, pp.1891–1900 [in English].
17. *Zhang, L., Pluschkell, W., Thomas, B.G.* (2002). Nucleation and growth of alumina inclusions during steel deoxidation. *85th Steelmaking Conference*, USA. Vol. 85, pp. 463–476. URL: http://ccc.illinois.edu/publications.html [in English].
18. *Alekseenko, A.A., Baybekova, Ye.V., Kuznetsov, S.N.* et al. (2007). Study of the problem of the nozzles clogging during casting of aluminum deoxidized low-carbon low-silicon steel on billet CCM. *Elektrometallurgiia*, no. 2, pp. 4–18 [in Russian].

Received 02.04.2019

Анотація

С.М. Писарський[1], інженер машини безперервного лиття заготовок (МБЛЗ), e-mail: serge.pisarsky@gmail.com; **О.М. Смірнов**[2], д-р техн. наук, проф., пров. наук. співр., e-mail: stalevoz@i.ua

[1]*Standart Metallurgical Company, Лагос, Нігерія*
[2]*Фізико-технологічний інститут металів та сплавів НАН України, Київ, Україна*

Дослідження сучасних уявлень про природу формування відкладень в вогнетривах при розливанні сталі. Повідомлення 1

При дослідженні явища формування відкладень теоретичний аналіз його фізико-хімічної природи і закономірностей, поряд з пошуком заходів протидії, завжди розглядався як пріоритетний напрям. Однак ряд принципових питань, пов'язаних з цим явищем, продовжує досі залишатися предметом наукових дискусій. Виконане аналітичне дослідження відомих на сьогодні уявлень про механізми (моделі) формування відкладень показало: відсутність повної ясності в розумінні ролі ряду факторів; відсутність деталізації по ряду важливих аспектів даного явища; невідповідність деяких базових уявлень про процеси, які супроводжують формування відкладень, відомим положенням фізики і хімії.
На підставі термодинамічного аналізу процесу адсорбції поверхнево-активного в залізі кисню показано, що уявлення, яке отримало помітне поширення, про інтенсивний рух включень в градієнтних (дифузійних) полях концентрації кисню на міжфазному кордоні «метал-вогнетрив (масив відкладень)» стосовно до фактичних умов розливання є в більшості можливих випадків некоректним.
В ході порівняльного морфологічного аналізу включень, присутніх в сталі і у відкладеннях, показано, що схожість термінології у визначенні морфологічних типів для них не означає їх ідентичність. Відмінності в морфології і хімічному складі порівнюваних включень вказують на те, що формування відкладень не завжди пов'язане з осадженням на поверхні вогнетривів присутніх в сталі продуктів розкислення.
На підставі результатів аналітичних досліджень зроблено попередній висновок про необхідність розробки, на додаток до існуючих, нової моделі цього явища. Відрізняючись універсальним характером, вона повинна поширюватися на вогнетриви будь-якого складу і на всі етапи формування відкладень.

Ключові слова

Розливання сталі, формування відкладень, вогнетриви, природа і закономірності явища, модельні уявлення, базовий механізм.

S.N. Pisarskii[1], Engineer of continuous casting machine (CCM),
e-mail: serge.pisarsky@gmail.com
A.N. Smirnov[2], Doctor of Engineering Sciences, Prof., Leading Researcher,
e-mail: stalevoz@i.ua

[1]*Standart Metallurgical Company, Lagos, Nigeria*
[2]*Physico-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 1

Summary

When studying the phenomenon of clogging, a theoretical analysis of its physicochemical nature and regularities, along with the search for countermeasures, was always considered as a priority. However, a number of fundamental issues related to this phenomenon, still continues to be the subject of scientific discussions. The performed analytical study of currently known ideas about the mechanisms (models) of the deposit formation showed: the lack of complete clarity in understanding the role of a number of factors; lack of detail on a number of important aspects of the phenomenon under consideration; discrepancy of some basic ideas on the processes accompanying the formation of deposits, to the known thesis of physics and chemistry.
Based on the thermodynamic analysis of the process of adsorption of surface-active oxygen in iron, it has been shown that the idea of intensive movement of inclusions in the gradient (diffusion) fields of oxygen concentration at the "metal-refractory (deposit)" interface in majority of the possible cases is incorrect.
In the course of a comparative morphological analysis of inclusions present in steel and deposits, it was shown that the similarity of terminology in the definition of morphological types for them does not mean their identity. Differences in the morphology and chemical composition of the compared inclusions indicate that the formation of deposits is not always associated with the precipitation onto the surface of refractories of deoxidation products present in the steel.
Basing on the results of analytical studies it was preliminary concluded, that it is necessary to develop, in addition to the existing one new model of this phenomenon. Differing in its universalism, it should extend to refractories of any composition and to all stages of the deposit formation.

Keywords

Casting of steel, formation of deposits, refractories, nature and regularities of the phenomenon, model concepts, basic mechanism.