

Agata SOREK, Patrycja OSTROWSKA-POPIELSKA

Instytut Metalurgii Żelaza

ROLA ZASYPEK KRYSTALIZATOROWYCH W PROCESIE CIĄGŁEGO ODLEWANIA STALI

W artykule scharakteryzowano proces ciągłego odlewania stali ze szczególnym uwzględnieniem roli zasypek krystalizatorowych. Scharakteryzowano również ciekłą żuźlotwórczą fazę zasypek krystalizatorowych oraz zjawisko smarowania powierzchni wlewka w krystalizatorze.

Słowa kluczowe: ciągłe odlewanie stali, zasypka krystalizatorowa, smarowanie powierzchni wlewka

THE ROLE CRYSTALLIZATION OF MOULD POWDERS USED IN THE CONTINUOUS CASING OF STEEL

In the presents works characterize the role crystallization of mould powder used in the continuous casting of steel. Describe also liquid phase slag's of mould powder and lubrication's phenomena of slab surface mold in crystallizer.

Key words: continuous casting of steel, mould powder, lubrication of slab surface mold

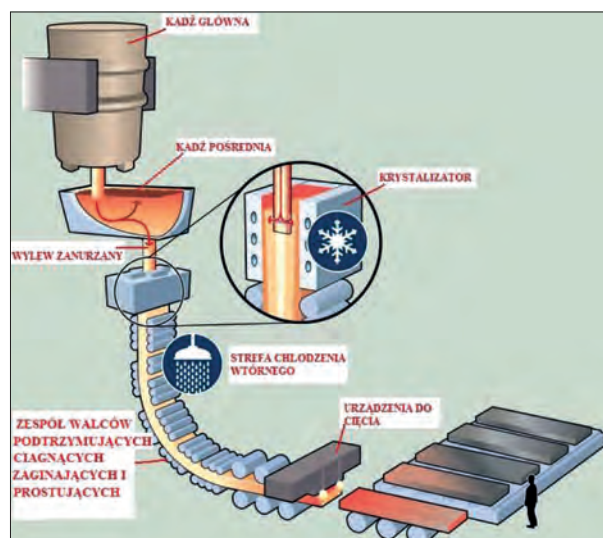
1. WPROWADZENIE

Istotnym czynnikiem wpływającym na jakość wlewka ciągłego a zwłaszcza na jakość jego powierzchni są zjawiska fizyczne, chemiczne, mechaniczne i elektrochemiczne zachodzące w krystalizatorze urządzenia COS. Wprowadzenie do praktyki przemysłowej smarowania powierzchni wlewka ciągłego w krystalizatorze zasypką krystalizatorową zapoczątkowało intensywny i wielokierunkowy rozwój jej badań. Badania te dotyczą wyjaśnienia wpływu i udziału zjawisk powierzchniowych oraz reakcji chemicznych na granicy podziału ciekła stal – zasypka krystalizatorowa w kształtowaniu jakości powierzchni stalowych wlewków ciągłych. Wielofunkcyjność zasypki krystalizatorowej stała się przyczyną określania jej nazwą zasypki izolacyjno-smarująco-rafinacyjnej. Odpowiedni dobór składu chemicznego i granulometrycznego zasypki wpływa na spełnianie przez nią funkcje.

2. CHARAKTERYSTYKA PROCESU COS

Ciągłe odlewanie stali (w skrócie COS) jest nowoczesną metodą odlewania stali i jednocześnie progresywną technologią we współczesnej metalurgii stali. Wdrożenie do praktyki przemysłowej metody ciągłego odlewania zapoczątkowało rozwój nowych technologii wytwarzania stali i technik produkcji wyrobów stalowych o wyższych właściwościach użytkowych [1]. Obecnie w stosunku do wszystkich procesów produkcyjnych, w tym również procesów odlewania stali, stawia się wysokie wymagania odnośnie wyrobu końcowego i wydajności. Otrzymany produkt procesu – stalowy wlewek ciągły – ma zachowywać możliwie stałe własności i najlepsze parametry jakościowe. Ze względu na swoje zalety (mechanizacja i automatyzacja, wzrost jakości

struktury i powierzchni otrzymywanych wlewków oraz dużą wydajność [2–4]) proces COS stał się podstawową metodą odlewania stali, wytapianej w konwertorach tlenowych i elektrycznych piecach łukowych. Zastosowanie ciągłego odlewania stali pozwoliło na podniesienie jakości wlewków jako materiału wsadowego dla procesu przeróbki plastycznej przez zwiększenie jednorodności makro i mikrostruktury na przekroju poprzecznym oraz na długości odlewanych wlewków. Zasadę technologii ciągłego odlewania stali, na przykładzie promieniowego urządzenia COS (rys. 1) można przedstawić w następujący sposób: stal z kadzi stalowniczej (głównej) jest odlewana do kadzi pośredniej, która za pomocą otworów wypływowych usytuowanych w jej dnie rozdziela stal na poszczególne żyły krystalizatora.



Rys. 1. Promieniowe urządzenie COS [5]

Fig. 1. The radial device continuous casting steel [5]

W krystalizatorze, intensywnie chłodzonym wodą, rozpoczyna się proces krzepnięcia stali. Stal ciekła krzepnie tuż poniżej zwierciadła stali na ściankach krystalizatora. Powstający tzw. front krzepnięcia przesuwa się w kierunku osi (środką) wlewka i jednocześnie razem z wlewkiem w kierunku jego wyciągania z krystalizatora. Jest to moment początku tworzenia się stalowego wlewka ciągłego, który po opuszczeniu krystalizatora powinien mieć zakrzepłą zewnętrzną warstwę, o grubości gwarantującej kontynuowanie procesu odlewania. Tarcie występujące pomiędzy ścianką krystalizatora a krzepnącą stalą można zmniejszyć przez prawidłowy dobór czynnika smarującego. Kluczową rolę odgrywają tu zasypki krystalizatorowe, z których po roztopieniu faza ciekła pełni funkcję czynnika smarującego pomiędzy powierzchnią krystalizatora i krzepnącym naskórkiem wlewka.

W czasie odlewania krystalizator wykonuje w kierunku pionowym, ruch posuwisto-zwrotny, w celu łatwiejszego oddzielania się wlewka od jego ścianek. Po wyjściu z krystalizatora wlewki o zakrzepłej warstwie zewnętrznej na tyle grubej, aby utrzymać będący jeszcze w stanie ciekłym rdzeń, dostaje się do strefy wtórnego chłodzenia w celu doprowadzenia do całkowitego skrzepnięcia. Ostatnim zabiegiem technologicznym na linii ciągłego odlewania stali jest cięcie wlewka na odcinki o wymaganej długości [6]. Istnieje wiele czynników wpływających na jakość otrzymanych wlewków stalowych. Jednym z nich posiadający ważny i bezpośredni wpływ na jakość powierzchni uzyskiwanych stalowych wlewków ciągłych jest zasypka stosowana w krystalizatorze urządzenia COS – wprowadzana na lustro stali w krystalizatorze. Dobry stan techniczny urządzenia COS, w tym jego najważniejszej części – krystalizatora, przy dotrzymaniu parametrów technologicznych procesu oraz zastosowanie w krystalizatorze urządzenia COS wysokiej jakości i o odpowiednich właściwościach zasypki smarująco – izolacyjnej powinno zagwarantować uzyskanie wlewka wysokiej jakości, bez wad zewnętrznych a co jest z tym związane – dużego uzysku stali w postaci wlewków z wytopu.

3. ZASYPKI KRYSZALIZATOROWE

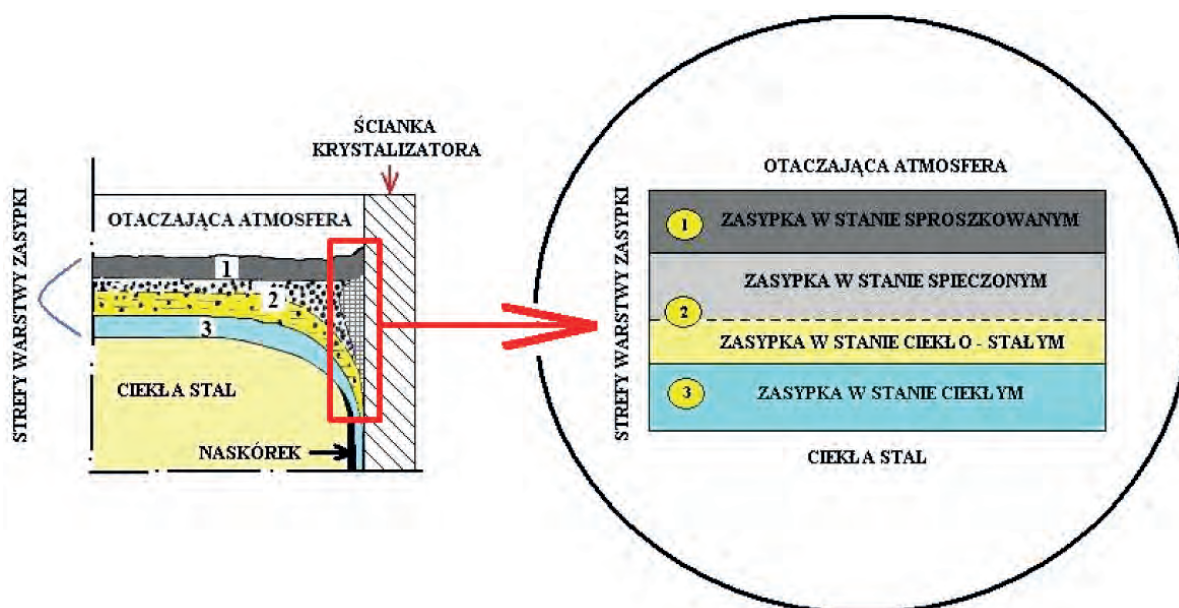
Zasypka krystalizatorowa, podawana na powierzchnię ciekłej stali w krystalizatorze urządzenie COS spełnia następujące funkcje:

- termicznie izoluje lustro stali i zabezpiecza powierzchnie ciekłej stali przed kontaktem z atmosferą i wtórnym jej utlenieniem,
- tworzy warstwę ciekłego żużla, który wpływając w szczelinę pomiędzy naskórkiem wlewka a ścianką krystalizatora pełni rolę czynnika smarującego uniemożliwiając kontakt stali z krystalizatorem,
- asymiluje zanieczyszczenia znajdujące się na powierzchni ciekłej stali.

Zasypka krystalizatorowa będzie spełniać wymienione funkcje tylko wtedy, jeżeli na powierzchni ciekłej stali w krystalizatorze, na skutek panujących warunków termicznych w strefie przymieniskowej utworzy trójstrefową warstwę, której model ilustruje rys. 2.

Stosowane w praktyce stalowniczej zasypki krystalizatorowe (izolacyjno-smarująco-rafinacyjne) są mieszaninami tlenków, węglanów, fluorków i węgla w postaci sproszkowanej oraz granulowanej. Receptura większości produkowanych i stosowanych zasypek krystalizatorowych oparta jest o układ potrójny tlenków $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ z dodatkiem składników upłynniających i węgla. Ilość powstałej fazy ciekłej podczas roztopiania zasypki zależy od udziału tlenków żużlotwórczych i składników upłynniających. Obecność w składzie zasypki alkali (Na_2O , K_2O) i fluorytu (CaF_2) obniża jej temperaturę topnienia. Na zachowanie się zasypki w procesie COS istotny wpływ ma również zawartość Al_2O_3 . Przy początkowej zawartości Al_2O_3 w zasypce wynoszącej na przykład około 5%, wchłonięcie w postaci wtrąceń niemetalicznych Al_2O_3 ze stali do zawartości końcowej 15% w ciekłym żużlu powoduje obniżenie temperatury topnienia zasypki przy jednoczesnym wzroście lepkości powstałego z niej żużla [9–12]. Zasypki krystalizatorowe możemy podzielić na 2 grupy:

- zasypki kwaśne – posiadają nadmiar tlenków kwaśnych SiO_2 , P_2O_5 , Fe_2O_3 w stosunku do tlenków zas-



Rys. 2. Model budowy trójstrefowej warstwy zasypki na powierzchni ciekłej stali w krystalizatorze COS

Fig. 2. Model of three-layer powder mould on the surface of liquid steel in the continuous casting of steel

dowych CaO, MgO, MnO i FeO, dla których stosunek $\text{CaO}/\text{SiO}_2 < 1$

- *zasyпки zasadowe* – zawierają nadmiar tlenków zasadowych w stosunku do tlenków kwaśnych, dla których stosunek $\text{CaO}/\text{SiO}_2 > 1$.

Właściwości zasypek zależą przede wszystkim od ich składu chemicznego, mineralogicznego, granulometrycznego oraz technologii ich wytwarzania. Stan wymieszania składników zasyпки, temperatura, czas i sposób jej suszenia lub prażenia, zawartość w niej wolnego węgla ma duży wpływ na jej właściwości. Wpływają one znacząco na temperaturę i szybkość topnienia zasyпки.

Skuteczność działania zasypek zależy od wielu nakładających się i nawzajem od siebie współzależnych własności. Proces topnienia zasyпки jest skomplikowanym procesem heterogenicznym, w trakcie którego najpierw topią się składniki o najniższej temperaturze topnienia, a następnie w powstałej cieczy rozpuszczają się składniki trudniej topliwe. Szybkość topnienia powinna być na tyle mała, aby warstwa sproszkowana zasyпки istniała w krystalizatorze urządzenia COS aż do końca procesu odlewania.

4. CIEKŁA ŻUŻŁOTWÓRCZA FAZA ZASYPKI KRYSZALIZATOROWEJ

Ciekła faza zasyпки krystalizatorowej, będąca formą ciekłego żużla, powstaje z żużłotwórczych i niskotopli-

wych składników wchodzących z jej skład. Ze względu na jej bezpośredni kontakt z powierzchnią ciekłej stali w krystalizatorze wpływa na zmianę własności powierzchniowych stali oraz pełni ważne funkcje czynnika „smarującego” i asymilującego zanieczyszczenia z powierzchni ciekłej stali. Istota smarującego działania ciekłej żużłotwórczej fazy zasyпки krystalizatorowej polega na jej spływaniu ponad meniskiem ciekłej stali pomiędzy krzepnący naskórek wlewka i ściankę krystalizatora. Spływając, przy współdziałaniu ruchu oscylacyjnego krystalizatora, oddziela powierzchnię wlewka od ścianki krystalizatora zmniejszając jednocześnie tarcie pomiędzy tymi powierzchniami. Schemat ilustrujący zachowanie się ciekłej fazy zasyпки w strefie przymeniskowej krystalizatora COS, według Bhatta i Millsa, przedstawia rys. 3.

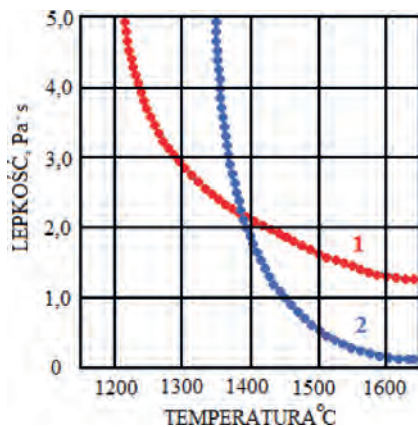
Widoczna nad meniskiem ciekłej stali faza ciekła zasyпки (9), na niewielkiej długości krystalizatora, kontaktuje się z jego ścianką a następnie krzepnie i w postaci stałej tzw. garnisażu (2) – będącego zakrzepłą warstwą zasyпки – przemieszcza się, razem z wlewkiem, w dół krystalizatora. Po opuszczeniu krystalizatora odpada od powierzchni wlewka. Właściwości smarujące ciekłej fazy zasyпки zależą, między innymi od jej lepkości dynamicznej.

Lepkość ciekłego żużla metalurgicznego jest ściśle związana z jego jonową strukturą i określana jest oddziaływaniami międzycząsteczkowymi (międzyjonowymi) – tarcie wewnętrzne. Siła tarcia wewnętrznego wzrasta ze wzrostem wymiarów cząsteczek (jonów)



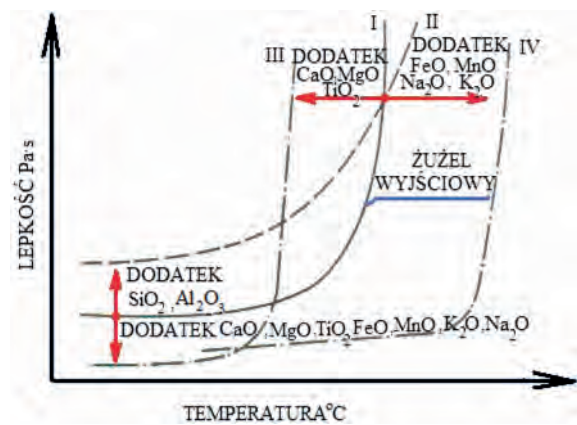
Rys. 3. Schemat strefy przymeniskowej krystalizatora i zachowanie się zasyпки krystalizatorowej wg Bhatta i Millsa [1]

Fig. 3. Diagram of near-meniscus zone crystallizer and behavior mold according to Bhat and Mills



Rys. 4. Zmiana lepkości żużli metalurgicznych w zależności od temperatury [15]: 1 – żużel kwaśny, 2 – żużel zasadowy

Fig. 4. Changing the metallurgical slag viscosity depending on temperature [15]: 1 – acid slag, 2 – basic slag



Rys. 5. Schematyczne przedstawienie wpływu tlenków na lepkość żużli [15]

Fig. 5. Diagram influence of oxides on the viscosity of slag [15]

cieczy i energii międzycząsteczkowych oddziaływać [13, 14]. Wg Frankla tarcie wewnętrzne jest związane głównie z przemieszczaniem się najmniej ruchliwych cząsteczek. Lepkość żużla zmienia się z temperaturą – rys. 4.

Przedstawiony charakter zmian lepkości dla żużla zasadowych oraz kwaśnych związany jest z procesem ich krystalizacji. Istotnym parametrem wpływającym na lepkość żużla jest jego skład chemiczny – rys. 5.

Żużel I to żużel wyjściowy, przy dodatku SiO_2 oraz Al_2O_3 zwiększa się jego lepkość (żużel II) a przy zwiększeniu dodatku CaO , MgO , FeO , MnO lepkość układu żużlowego staje się mniejsza (żużle III i IV). Duże zmiany lepkości żużla mogą wystąpić nawet przy małych zmianach zawartości poszczególnych składników.

Największe znaczenie z punktu metalurgicznego mają wartości lepkości w granicach temperatury $1250\div 1500^\circ\text{C}$ ($1523\div 1773\text{ K}$) tj. temperaturze odpowiadającej ciekłej stali w krystalizatorze COS oraz na granicy zetknięcia się naskórka wlewka ze ściankami krystalizatora. Z przeprowadzonych badań [16] wynika, że najskuteczniej spełnia swoje zadanie żużel zasypki krystalizatorowej o lepkości $0,3\div 2,5\text{ Pa}\cdot\text{s}$ (3–25 P). Im mniejsza lepkość żużla (w określonym zakresie) tym lepsze warunki smarowania. Przy większej lepkości ciekła żużlotwórcza faza zasypki krystalizatorowej trudniej będzie wpływać w szczelinę pomiędzy krzepnącym wlewkiem i ścianką krystalizatora. Utworzona w tych warunkach warstwa zakrzepłego żużla będzie cieńsza i niespójna. Jednak, gdy lepkość jest zbyt mała, wtedy przyspieszony przepływ żużla może spowodować nieregularne tworzenie warstewki żużla. Optymalna lepkość żużla zasypki smarująco-izolacyjnej powinna być ściśle związana z gatunkiem odlewanej stali, szybkością odlewania i oscylacją krystalizatora.

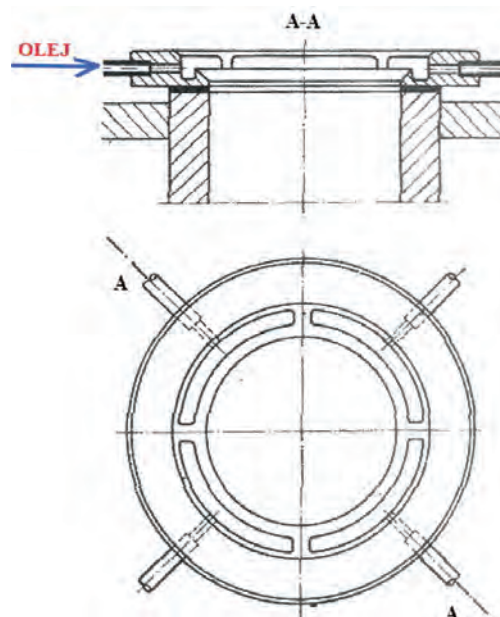
5. ZJAWISKO SMAROWANIA POWIERZCHNI WLEWKA W KRYSZALIZATORZE

Podczas procesu ciągłego odlewania stali powierzchnie miedzianych ścianek krystalizatora są smarowane, aby zmniejszyć tarcie między nimi i zapobiec przywieraniu tworzącego się naskórka do ścianek roboczych krystalizatora. Do smarowania stosuje się:

- oleje pochodzenia naturalnego (olej rzepakowy), mineralnego lub syntetycznego [7] – przy odlewaniu wlewków ciągłych o małych wymiarach przekroju poprzecznego wylewami dozatorowymi,
- zasypkę krystalizatorową podawaną bezpośrednio na lustro stali w krystalizatorze – przy odlewaniu wlewków wylewami zanurzeniowymi. W tym przypadku czynnikiem smarującym jest ciekła faza topiącej się zasypki krystalizatorowej.

Olej jest doprowadzany do krystalizatorów za pomocą pomp elektrycznych i rozdzielaczy. Dawniej do tego celu stosowano układ specjalnych rurek lub pierścieni (rys. 6), naprowadzających olej na powierzchnie robocze ścianek krystalizatora. Zasypka stosowana przy odlewaniu wylewem zanurzeniowym topi się na powierzchni ciekłego lustra stali tworząc ciekły żużel o odpowiednich właściwościach smarnych.

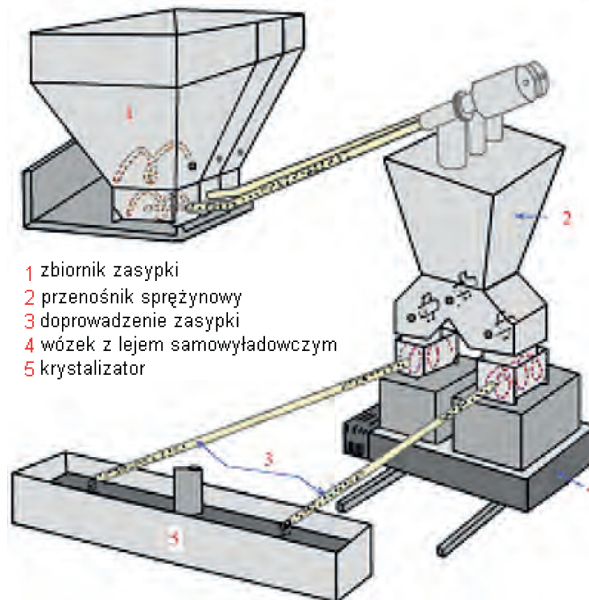
Podawanie zasypek może odbywać się ręcznie, automatycznie (podawanie pneumatyczne – zasypki gra-



Rys. 6. Schemat doprowadzania oleju do krystalizatora [7]
Fig. 6. Schematic of the oil supply to crystallizer [7]

nulowane) lub przez wtryskiwanie (zasypki pyliste) – rys. 7.

Bez względu na sposób podawania zasypki w celu uzyskania jak najlepszych efektów dodawanie zasypki musi być ściśle związane z wysoką stabilnością sterowania poziomem stali w krystalizatorze i jego oscylacją.



Rys. 7. Przenośnik zasypki typu sprężynowego [8]
Fig. 7. Transporter of mould powder type of springs [8]

6. WNIOSKI

Proces ciągłego odlewania jako nowoczesna i progresywna technologia stalownicza nie jest zwolniony od prowadzenia systematycznych badań nad jej doskonaleniem w aspekcie poprawy jakości powierzchni stalowych wlewków ciągłych (jeszcze znacząca ilość odlewanych wlewków ciągłych jest wybrakowywana z powodu wadliwej powierzchni). Istotne znaczenie odgrywa tu

zасыпка кристаллизаторова (ілоść tworzącej się фазы цiekłej засыпки), gdyż to она decyduje o warunkach smarowania ścianek кристаллизатора і wpływa na jakość otrzymywanych wlewków ciągłych.

Do głównych zadań засыпки кристаллизаторowej w кристаллизаторze COS należy termiczna izolacja lustra stali, ochrona przed wtórnym utlenieniem, smarowanie po-

wierzchni кристаллизатора oraz асиміляція занецизсзсzeń z powierzchni lustra stali. Aby засыпка mogła spełniać jak najlepiej swoje funkcje musi mieć odpowiednie własności fizyczne, które są funkcją jej składu chemicznego і granulometryczny dobrane do gatunku odlewanej stali, параметрів процесу odlewania і осылці кристаллизатора.

LITERATURA

1. Kudliński Z.: Technologie odlewania stali, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 2006
2. Kudliński Z., Pieprzycza J.: Badania modelowe przyprywu ciekłej stali w urządzeniu COS, Hutnik 1998, nr 10, s. 384-387
3. Mazanek T., Mamro K.: Odlewanie ciągłe stali, Wydawnictwo Śląsk, Katowice 1965
4. Lis T.: Współczesne metody otrzymywania stali, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 2000
5. www.ssab.com 05.02.2010r.
6. Mazanek T., Metalurgia stali, PWSZ, Bielsko-Biała, 1973
7. Bell E.W., Cowan J.C., Gast L.E.: Potential Lubricants for continuous casting of steel: Polyol esters of partially hydrogenated soybean acids. Reprinted from the Journal of the American Oil Chemist's Society, vol. 49, No. 10, s. 552-554, 1972
8. Instrukcja technologiczna 6-żyłowej maszyny COS typu Convex Firmy Concast Standard, Huta Katowice, 1997
9. Starczewski J., Białowas W.: Badania nad opracowaniem засыпки smarujaco-izolujacej do кристаллизатора COS na bazie surowców odpadowych, Hutnik-Wiadomości Hutnicze, 1999, s. 4-5
10. Grieveson P., Bagha S., Machingawuta N., Liddell K., Mills K.C.: Physical properties of casting powders: Part 2 Mineralogical constitution of slags formed by powders. Ironmaking and Steelmaking, No. 4, vol. 15, 1988, pp. 181-186
11. Bulski M., Chodoba Sz., Rybka T., Waluga L.: Charakterystyka działania і własności засыpek smarujaco-izolacyjnych do konwencjonalnego odlewania stali, Sprawozdania z pracy Rady Naukowo-Konsultacyjnej Kombinatu Metalurgicznego Huty Katowice, czerwiec 1985 r., s. 5-13
12. McCauley W.L., Apelian D.: The role of slags in steelmaking continuous casting mold fluxes, Part III, Iron and Steelmaker, October 1983, pp. 39-41
13. Ji F.-Z., Sichen D. and Seetharaman S.: Viscosities of Multicomponent Silicate Melts at High Temperatures, International Journal of Thermophysics, Vol. 20, No. 1, 1999, pp. 309-323
14. Kondratiev A., Evgueni J.: A quasi-chemical viscosity model for fully liquid slags in the Al_2O_3 -CaO-FeO-SiO₂ System, Metallurgical and Materials Transactions B, vol. 36 b, pp. 623-638, October 2005
15. Holewiński S.: Żuzle wielkopieczowe. Wyd. Śląsk, Katowice, 1965
16. Pawłowski S., Serkowski S., Woynarski M.: Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej, seria Hutnictwo, 1991, nr 1063, s. 139-149