ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ 1991

Seria: HUTNICTWO z.36 Nr kol. 1063

Stanisław PAWŁOWSKI
Stanisław SERKOWSKI
Mariusz WOYNARSKI

ZASYPKI SAMOSMARUJĄCE W PROCESIE CIĄGŁEGO ODLEWANIA STALI

Streszczenie. Przedstawiono rolę i optymalne własności zasypek samosmarujących, przeznaczonych do zastosowania w procesie ciągłego odlewania stali. Przeprowadzono ocenę przydatności zasypek, stosowanych w polskim hutnictwie na przykładzie trzynastu zasypek samosmarujących. Otrzymano wysoce niezadowalające wyniki. Celem poprawy tej sytuacji przeanalizowano możliwości wykorzystania krajowych surowców odpadowych do produkcji zasypek samosmarujących. Zaproponowano kryteria doboru surowców i metod badania użytkowych własności zasypek.

1. Wprowadzenie

Problem zasypek stosowanych w procesie ciągłego odlewania stali jak dotąd nie znalazł w polskim hutnictwie optymalnego rozwiązania. Zasyki samosmarujące stwarzają szereg problemów fizykochemicznych, których rozwiązanie umożliwi ich pełne i skuteczne oddziaływanie. Dobra jakościowo zasypka samosmarująca powinna spełniać następujące funkcje [1]:

- zapobiegać utlenianiu lustra stali,
- ograniczać straty ciepła z lustra stali i w efekcie zapobiegać powierzchniowej krystalizacji kąpieli,
- przejmować i absorbować wtrącenia niemetaliczne,
- zapewniać smarowanie krystalizatora w celu ułatwienia przesuwu odlewu,
- ułatwiać jednolity przepływ ciepła od krystalizującego odlewu do chłodzonego krystalizatora.

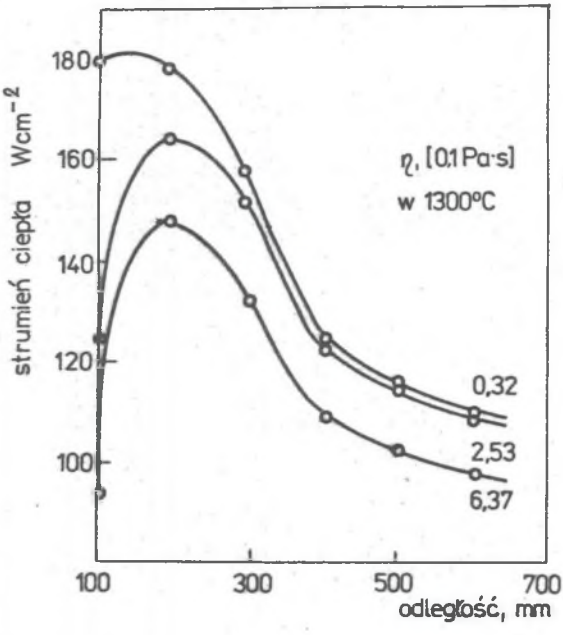
W trakcie procesu następuje uwarstwienie zasypki na powierzchni ciekłego metalu. Bezpośrednio na lustrze metalu powstaje warstwa stopionej zasypki, zapewniającej zmniejszenie tarcia pomiędzy krystalizatorem a odlewem. Nad nią znajduje się warstwa spieczonego materiału zasypki, w której zaczyna zachodzić topienie. Warstwa górna , to warstwa niestopionej i niespieczonej zasypki, zapewniająca izolację cieplną.

W praktyce, w zależności od sposobu wytwarzania, można wyróżnić trzy typy sproszkowanych zasypek:

- mieszaniny na bazie popiołów lotnych,
- syntetyczne mieszaniny tlenków, krzemianów, glinianów i fluorków,
- materiały uprzednio przetopione.

Głównymi składnikami zasypek są: SiO_2, Al_2O_3, CaO, Na_2O i CaF_2. W większości wypadków zasypki zawierają węgiel w postaci grafitu, węgla kamiennego lub koksiku, najkorzystniej w ilości 4-6%, który zapobiega zbyt

szybkiemu topnieniu, zapewniając właściwe działanie zasypki [2] . Aby zasypka mogła prawidłowo spełniać swoje funkcje, musi cechować się odpowiednimi własnościami fizykochemicznymi.



Rys.1 Strumień ciepła między odlewaną stalą a krystalizatorem w funkcji odległości od poziomu stali dla różnych lepkości żużli samosmarujących

2. Optymalne własności zasypek samosmarujących

Temperatura topnienia zasypki powinna być ok.50°C niższa niż temperatura powierzchni wlewka wychodzącego z krystalizatora [1]. Wyżej topliwe zasypki dają bardzo cienką warstwę stopu smarującego i mogą prowadzić do przedostawania się do metalu, jedynie nadtopionych cząstek, dając wybrakowany materiał.

Temperatura powierzchni wlewka stalowego, wychodzącego z krystalizatora wynosi średnio 1150-1200°C, więc temperatura topnienia zasypki powinna mieścić się w tym zakresie.

Własności smarne zasypki, możliwie dobra wymiana ciepła między wlewkiem a krystalizatorem, a także mniejsze zużycie wymagają odpowiednio niskich lepkości zysypki.

Lepkość stopionej zysypki decyduje o grubości warstwy smarującej, oddzielającej krzepnący odlew od krystalizatora i w ten sposób wpływa na

wymianę ciepła pomiędzy nimi w zakresie lepkości 0,3-2,5 puaza uzyskuje się praktycznie takie same przepływy ciepła. Przy wzroście lepkości do 6,4 puaza obserwuje się już pogorszenie wymiany ciepła [1] . Wpływ lepkości na przepływ ciepła pomiędzy stalą a krystalizatorem przedstawiono na rys. 1.

Lepkość wpływa także na siłę tarcia pomiędzy odlewem a krystalizatorem i z tego powodu powinna być możliwie niska. Lepkość zasypek jest zależna od ich składu chemicznego. Opracowane w ostatnich latach analityczne metody wyznaczania lepkości na podstawie zależności empirycznych pozwalają na łatwą ocenę lepkości różnych materiałów i wpływu poszczególnych składników [3] .

Należy przyjąć, że optymalna lepkość zasypek samosmarujących powinna być w temperaturze 1300°C w zakresie 0,2-4 puazy. Założenie to znajduje pełne potwierdzenie we własnościach zasypek stosowanych w USA [1,3].

Mimo dużej różnorodności składów zasypek, lepkość tego rzędu uzyskuje się przez dużą zawartość intensywnie działających topników, jak CaF_2 i alkalia (20-30%) oraz tlenki metali dwuwartościowych (ok. 20%) [1,3] .

Kolejną, bardzo ważną własnością zasypek jest zdolność przejmowania wtrąceń niemetalicznych. Gęstość większości wtrąceń tlenkowych jest równa 1/2 - 1/3 gęstości ciekłej stali. Powoduje to, że takie wtrącenia, o wielkości ponad 10 μm, z łatwością wypływają i są rozpuszczane w warstwie stopionej zasypki. Jednak gęstość tlenków metali ziem rzadkich, tlenosiarczków itp. jest zbliżona do gęstości ciekłej stali, co znacznie ogranicza możliwość ich wypływania.

Obecność stopionego żużla na powierzchni ciekłej stali potęguje jednak wypływanie wtrąceń w efekcie międzyfazowego napięcia powierzchniowego. Zmianę energii układu G, przy wypływaniu wtrącenia ze stopionej stali na granicę metal-żużel, można zapisać:

$$\Delta G = \sigma_{wz} - \sigma_{mw} - \sigma_{mz}$$

a uwzględniając kąt zwilżania metal-wtrącenie Θ_{mw}:

$$\Delta G = \sigma_{mz} (\cos \Theta_{mw} - 1)$$

gdzie: σ - energia powierzchniowa

indeksy - m, w , z - oznaczają odpowiednio - metal, wtrącenie, żużel.

Warunkiem niezbędnym spontanicznego wypływania jest, aby $\Delta G < 0$, stąd dla wypływania wtrącenia do granicy metal-żużel otrzymuje się zależność:

$$\sigma_{mz} > \sigma_{wm} - \sigma_{mw}$$

Warunek ten jest spełniony dla kąta metal-wtrącenie $0 < \Theta_{mw} < 180°$, jednak ze wzrostem kąta silnie wzrasta łatwość wypływania.

Zmianę energii, towarzysząca pochłonięciu wtrącenia przez warstwę żużla, wynosi:

$$\Delta G = \sigma_{wz} - \sigma_{mw} + \sigma_{mz}$$

Wynika stąd warunek spontanicznego pochłaniania przez żużel:

$$\sigma_{mz} < \sigma_{mw} - \sigma_{wz}$$

Analiza energii powierzchniowych w układzie ciekła stal - gaz/żużel - wtrącenia tlenku glinu pozwala na zilustrowanie powyższych zależności. Dane, według Kozakevitcha 4 , zamieszczono w tab. 1 (znaczenia indeksów, jak uprzednio, g - gaz).

Tabela 1

Energia powierzchniowa wtrąceń Al_2O_3 w ciekłej stali w kontakcie z gazem lub żużlem [4]

Stal niskostop.	Żużel */	Θ_{mw}	Θ_{wz}	Energia J/m^2						
				σ_{mg}	σ_{wg}	σ_{mw}	ΔG_{mg}	σ_{mz}	σ_{wz}	ΔG_{mz}
odtlenio-na	1	140	20	1,64	0,9	2,15	-2,89	1,15	0,43	-2,87
odtlenio-na	2	140	0	1,64	0,9	2,15	-2,89	1,21	0	-3,36
utlenio-na	1	80	20	1,1	0,9	0,71	-0,91	0,96	0,43	-1,23

*/żużel nr 1 zawiera równe ilości CaO, Al_2O_3, SiO_2
żużel nr 2, ten sam z dodatkiem 20% CaF_2

Dla odtlenionej stali zmiana energii ΔG_{mg} = -2,89 J/m^2, natomiast w obecności żużla nr 2 wynosi ΔG_{mz} = -3,36 J/m^2.
Oznacza to, że obecność warstwy żużla znacznie ułatwia usuwanie wtrąceń z ciekłej stali. Dla stali utlenionej, zawierającej ok. 0,07% tlenu, ΔG_{mg} = -0,91 J/m^2 jest znacznie większa niż dla stali odtlenionej. Oznacza to, że utlenianie stali w czasie odlewania znacznie pogarsza możliwości wypływania zanieczyszczeń. Obecność żużla na stali utlenionej zwiększa szanse wypłynięcia zanieczyszczeń, gdyż ΔG_{mz} = - 1.23 J/m^2 ΔG_{mg}, to jednak może nie nastąpić całkowite wypłynięcie wtrąceń, ponieważ nie jest spełniony warunek $\sigma_{mz} < \sigma_{mw} - \sigma_{wz}$.
W analogiczny sposób można przeanalizować obecność innych powierzchniowo-czynnych substancji, rozpuszczonych w ciekłej stali, np. siarki.
Reasumując, można stwierdzić, że skutecznemu usuwaniu zanieczyszczeń sprzyja:
- możliwie duży kąt zwilżania metal-wtrącenia,
- odtlenienie stali,
- możliwie mały kąt zwilżania wtrącenie-żużel.

Stosowanie zasypek o niskiej zawartości Al_2O_3 i SiO_2 pozwala na obniżenie kąta zwilżania wtrącenie-żużel. Bardzo dobre efekty uzyskuje się przez stosowanie dodatku CaF_2, silnie obniżającego napięcie powierzchniowe

żużla. Podobnie, jednak znacznie silniej oddziałuje dodatek CaC_2. Obniżenie zawartości tlenków żelaza w żużlu, do maksimum 4% skutecznie zapobiega utlenianiu metalu [1,3].

Własnością decydującą o utworzeniu odpowiednich warstw stopionej zasypki na lustrze metalu oraz o wielkości zużycia zasypki jest jej szybkość topnienia.

Lidefelt i Hasselstrom [5] wyznaczyli krytyczną szybkość topnienia Q_c dla optymalnych warunków smarowania:

$$Q_c = U^{3/2}(\eta/2\rho_{Fe}g)^{1/2}$$

gdzie: U - prędkość wyciągania żyły stali,

η - lepkość żużli,

$\rho_{Fe}g$ - gradient ciśnienia metalu.

Wynika stąd, że prędkość topnienia zasypki ma wpływ na wydajność procesu i zależy od lepkości. Zbyt duża prędkość topnienia zakłóca właściwe oddziaływanie zasypki i zwiększa jej zużycie, zbyt mała natomiast pogarsza własności marne. W praktyce, do regulacji szybkości topnienia zasypek samosmarujących stosuje się dodatek 4-6 % węgla w postaci grafitu lub sadzy, a w przypadku odlewania stali stopowych kilkuprocentowy dodatek BN [1].

Reasumując powyższy przegląd, dobrej jakości zasypka samosmarująca powinna charakteryzować się następującymi własnościami:

- temperatura topnienia nie powinna przekraczać 1200°C, a najkorzystniej powinna wynosić 1000 - 1100°C,
- możliwie niską zawartością $SiO_2+Al_2O_3$ (najwyżej 55-60 %),
- skład chemiczny powinien zapewniać lepkość w temperaturze 1300°C nie przekraczającą 10 puazów (1 Pa s),
- zawartość tlenków żelaza nie wyższa niż 4 %,
- ewentualnie wprowadzony dodatek CaF_2, w ilości 15-20 % i CaC_2, w ilości ok. 1 %.

3. Ocena zasypek samosmarujących, stosowanych w polskim hutnictwie

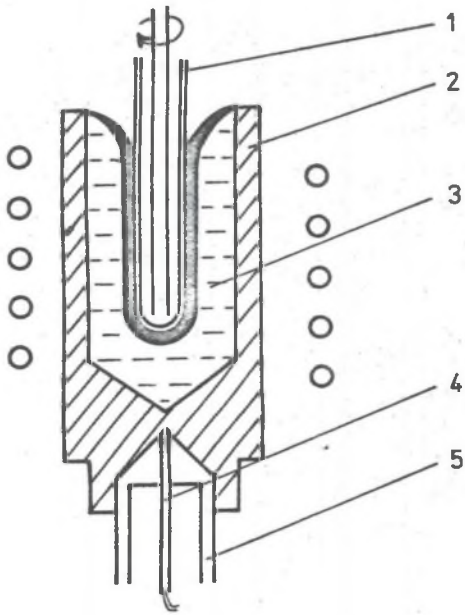
Bardzo efektywnym sposobem badania zasypek jest użycie unikalnego urządzenia do pomiaru siły tarcia i przewodzenia ciepła w warunkach symulujących pracę zasypki. Urządzenie to przedstawiono schematycznie na rys. 2.

Próbka zasypki umieszczona jest w stalowym tyglu, ogrzewanym indukcyjnie Po stopieniu zasypki, zanurzone jest w niej obracające się, miedziane, chłodzone wodą wrzeciono. Siła tarcia, charakteryzująca własności smarne zasypki, określana jest przez pomiar momentu skręcającego stalowy tygiel, wywołanego obracającym się, ze stałą prędkością, wrzecionem. Przepływ ciepła określa się z różnicy temperatur wody chłodzącej wrzeciono.

Badania prowadzi się w temperaturach 1000-1400°C, a wyniki ekstrapoluje do temperatury pracy zasypki.

Pomiar lepkości zasypek w temperaturze pracy jest niezwykle utrudniony, dlatego najdogodniejsze są metody analityczne, pozwalające wyliczyć lepkość na podstawie składu chemicznego zasypki.

Szybkość topnienia zasypek można dogodnie ocenić, stosując proste urządzenie, przedstawione schematycznie na rys.3.



Rys.2 Schemat urządzenia do badania własności smarujących zasypek (1 - chłodzone wodą wrzeciono miedziane, 2 - stalowy tygiel, 3 - stopniowa zasypka, 4 - termoelement, 5 - uchwyt do pomiaru momentu skręcającego)

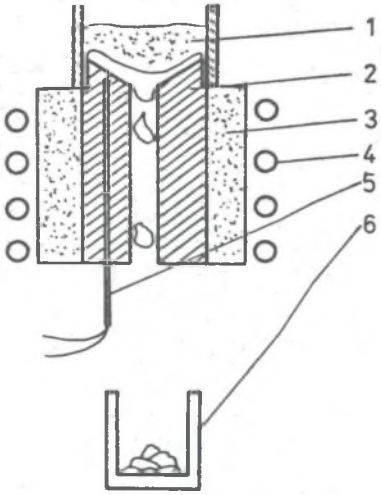
Ocenę analizowanych zasypek samosmarujących, stosowanych w krajowym hutnictwie zestawiono w tab.2. Ponieważ funkcje samosmarujące zasypek w odlewaniu do wlewnic są praktycznie takie same, jak w ciągłym odlewaniu stali, w analizie własności krajowych zasypek uwzględniono również i te, stosowane w syfonowym odlewaniu stali.

Mimo bogactwa gatunków, stosowane obecnie zasypki nie spełniają podstawowych warunków jakościowych. Jedynie, opracowana przez IMŻ w Gliwicach zasypka "Syntex 23" odpowiada wszelkim wymogom, co w pełni znajduje potwierdzenie w praktyce. Na rys.4 przedstawiono wyniki badania zasypki "Syntex 23". Ze wzrostem temperatury rośnie strumień ciepła, przepływającego pomiędzy płynną zasypką a symulującym krystalizator, wrzecionem, poprzez warstwę zakrzepłej zasypki. Niska lepkość powoduje bardzo małe opory ruchu obrotowego wrzeciona.

Pozostałe zasypki to głównie przypadkowe zestawy różnych materiałów odpadowych. Nieskorygowany skład chemiczny i zbyt duża zawartość węgla powoduje, że mają zbyt wysoką temperaturę topnienia i lepkość oraz złą szybkość topnienia. Szczegółowa analiza zasypek została przedstawiona w ekspertyzie 106/88 SITPH [3].

4. Krajowe surowce do produkcji zasypek samosmarujących

Ze względów ekonomicznych celowe jest stosowanie tanich materiałów odpadowych do produkcji zasypek. Analiza krajowych surowców - popiołów lotnych, pyłów zwrotnych przy wypalaniu glin, mułów przywęglowych, żużli paleniskowych i wielkopiecowych oraz skał naturalnych - pozwala na stwierdzenie, że do produkcji samosmarujących zasypek mogą być zastosowane tylko popioły lotne z elektrowni "Konin" i "Adamów" oraz żużle wielkopiecowe, najkorzystniej z Huty im. Lenina. Pozostałe popioły lotne, żużle pomiedziowe, paleniskowe i skały naturalne (tufy, trachit, fonolit, skaleń i bazalt), ze względu na nieodpowiedni skład chemiczny, nie nadają się do produkcji zasypek. Zbyt duże straty prażenia dyskwalifikują także pyły z elektrofiltrów i muły przywęglowe. Mikrosfery z popiołów lotnych ze względu na wysoką temperaturę topnienia i lepkość nie nadają się do produkcji zasypek samosmarujących, jednak ich dobre własności termoizolacyjne mogą być wykorzystane w zasypkach izolacyjnych. Szczegółowa analiza surowców do produkcji zasypek została przedstawiona w ekspertyzie 106/88 SITPH [3].



Rys.3 Schemat urządzenia do badania szybkości topnienia zasypek (1 - zasypka, 2-wkładka grafitowa, 3 - osłona ceramiczna, 4-cewka indukcyjna, 5-termoelement, 6-pojemnik na stopioną zasypkę)

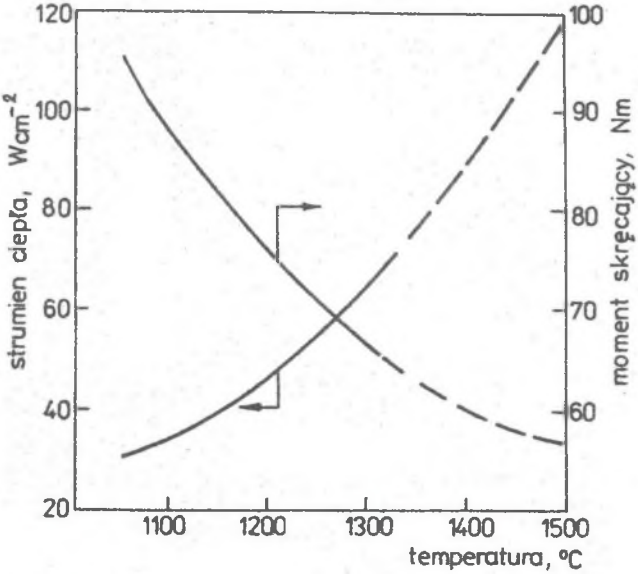
Generalny brak surowców bogatych w tlenki metali alkalicznych, które można by stosować do korekcji składu, wyklucza wykorzystanie wielu materiałów do produkcji zasypek samosmarujących.
Zastosowanie popiołów lotnych z elektrowni "Konin" i "Adamów" oraz żużli wielkopiecowych wymaga niewielkiej korekcji składu, którego można dokonać półproduktami, takimi jak bezwodna soda lub surowcami bogatymi w CaO.

W przypadku popiołów z elektrowni "Konin" 10% dodatek Na_2O w postaci sody obniży temperaturę topnienia z 1300°C do ok. 1100-1200°C. Wpływ dodatku topników na lepkość tych popiołów przedstawiono na rys.5. Wprowadzenie CaF_2 zamiast sody pozwoliłoby na uzyskanie jeszcze lepszych efektów.
Analogicznie należy przeprowadzić korekcję składu chemicznego popiołów z elektrowni "Adamów".

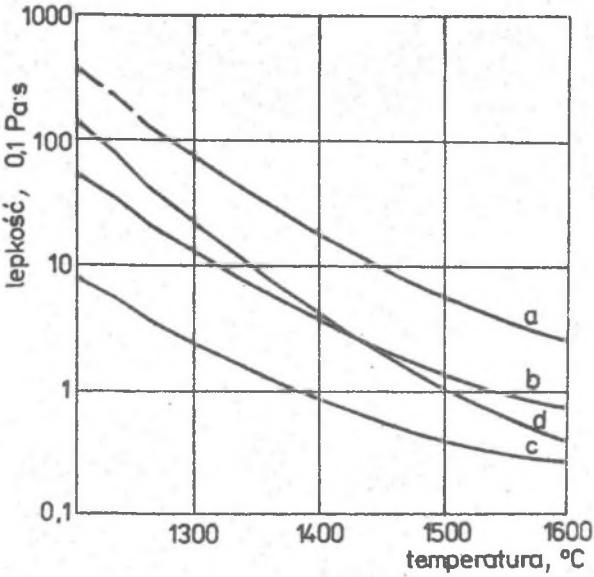
Tabela 2

Ocena zasypek samosmarujących stosowanych w krajowym hutnictwie

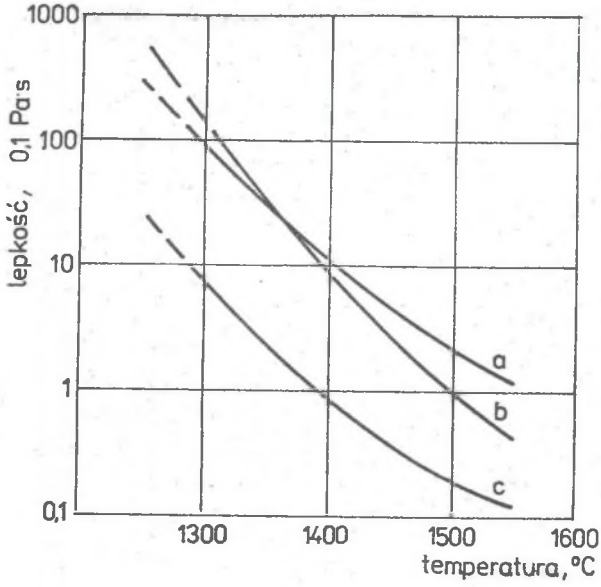
lp.	Zasypka Huta	Strata praż.% 1100°C	Temp. topn.°C pocz.	Temp. topn.°C koniec	Temp. Θ=20°	Uwagi
1	HL-2 Katowice im. Lenina	2,7	-	-	-	nie topi się do temperatury 1400°C
2	wlewnicowa Jedność	26,4	1200	1300	1400	złe własności smarne i szybkość topnienia
3	Syntex 23 Jedność	11,3	990	1100	1300	bardzo dobre własności
4	pył dymnicowy Łabędy	38,3	-	-	-	za duże straty porażenia
5	PM-3 Zawiercie	20,3	1300	1350	1400	złe własności smarne i szybkość topnienia
6	PMS-15 Zawiercie	20,5	1180	1220	1360	silne wydzielanie gazów do 1400°C
7	AGH 1 Maja	43,0	-	-	-	za duże straty prażenia
8	ZKWK 1 Maja	74,1	-	-	-	za duże straty prażenia
9	PM-C-12 Nowotko	25,8	1230	1300	1400	złe własności smarne i szybkość topnienia
10	Syntakota Nowotko	9,7	1160	1290	1320	dobra zwilżalność stali
11	MW-1	13,6	1230	1380	1400	zła zwilżalność stali i szybkość topnienia
12	IM Pol. Śl.	11,4	1200	1380	1420	zła zwilżalność stali i szybkość topnienia
13	odlewnicza ZEW Racibórz	84,2	-	-	-	za duże straty prażenia



Rys.4 Wykres zmian momentu skręcającego i strumienia ciepła w funkcji temperatury dla zasypki "Syntex 23"



Rys.5 Lepkość popiołów z elektrowni "Konin" dla różnych dodatków topników
a) bez dodatków
b) + 5% Na_2O
c) + 10% Na_2O
d) + 10% CaO



Rys.6 Lepkość żużli wielkopiecowych w funkcji temperatury
a) żużel z Huty Florian
b) żużel z Huty Bobrek
c) żużel z Huty im. Lenina

Zastosowanie popiołów lotnych do produkcji zasypek samosmarujących ma też tę zaletę, że ich drobne uziarnienie zapewnia dobre własności termoizolacyjne.

Granulowane żużle wielkopiecowe również mogą być stosowane do produkcji zasypek, jednak ze względu na zawartość siarki wskazany jest dodatek CaF_2, celem poprawy zdolności przejmowania wtrąceń niemetalicznych. Jak wynika z wykresów lepkości, przedstawionych na rys.6, najbardziej interesujące są żużle z Huty im. Lenina.

5. Podsumowanie

Z powyższego przeglądu wynika, że problem samosmarujących zasypek jest, w krajowym hutnictwie, nadal otwarty.
Większość stosowanych zasypek nie spełnia podstawowych warunków jakościowych. Jedynie, opracowana przez IMŻ w Gliwicach, zasypka "Syntex 23", produkowana przez PDMO-Tychy, zakład w Zabrzu, odpowiada światowym wymogom.

Krajowa baza surowcowa do produkcji samosmarujących zasypek jest bardzo uboga i ich produkcję można podjąć jedynie na bazie popiołów z elektrowni "Konin" i "Adamów" oraz żużli wielkopiecowych z Huty im. Lenina, po niewielkiej modyfikacji ich składu chemicznego.

LITERATURA

[1] Turkdogan E.T.: Physicochemical properties of molten slags and glasses: 1983, Londyn, The Metal Soc.

[2] Sato R.: Proc. Nat. Open Hearth and Basic Oxygen Confer, 1979.

[3] Pawłowski S. i inni: Zasypki do odlewania stali, ekspert.|106/88 Zesp. Rzeczozn. SITPH, 1988.

[4] Kozakevitch P. Olette M.: Production and application of clean steel: 1972, Londyn, The Iron and Steel Inst.

[5] Lidefelt H. Hasselstrom P.: Proc. 4th Internat. Iron and Steel Congr. 1982.

SELF-LUBICRATING CASTING POWDERS IN THE PROCERS OF STEEL CONTINNONS CASTING

Summary

Importance and optimal properties of self-lubierating casting-powder for the process of continuons steel casting have been presented in this paper. Casting-powder applied in the Polish steel industry has been evaluated (13 types of casting-powders have been tested). In order to improve the existing situation, waste materials utilization has been analysed as for as self-lubicrating casting-powder production is concerned.
Criteria for selecting waste materials and experimental methods for casting testing the casting-powder properties have been suggested.

САМОСМАЗНЫЕ ЗАСЫПКИ В ПРОЦЕСЕ НЕПРЕРЫВНОГО ЛИТИЯ СТАЛИ

Резюме

В паботе обсуждено роль и оптималные свойства самосмазных засыпок, предназначеных для процесса непрерывного лития стали. Провиедено оценку традиционных самосмазных засыпок, в числе тринадцать, используйемых в польцкой металлургии. Получено очень недовольныйе результаты. С цели улучшения этого положения проанализовано бозможности использования утильцырьёб для производства самосмазных засыпок. Предложено кпитерии оценки выбора сырьёв и методов исследования употреблителных свойств засыпок.