

Simulacija djelovanja lijevno praša pomoću krivulja taljenja

Evaluation of Casting Powders by Means of Melting Curves

A. Ivančan, Poduzeće IRI Holding Željezara Sisak

J. Krajcar, Metalurški fakultet Sisak

Opisane su krivulje taljenja lijevno prašova za klasično i kontinuirano lijevanje u dostavljenom stanju i sa dodatkom do 20% korunda, šamota i njihove smjese. Razmatrane su mogućnosti simuliranja djelovanja praša pri lijevanju na temelju ponašanja pri taljenju. Prašovi za kontinuirano lijevanje se na taj način mogu pouzdano ocijeniti dok oni za klasično lijevanje, zbog reakcije čelika sa šamotom, samo približno.

Ključne besede: čelik, kontinuirano lijevanje, klasično lijevanje, lijevani praš, krivulje taljenja

The melting curves of casting powders for continuous and ingot casting in the as delivered state and with addition of alumina, fire clay and their mixture up to 20% are described. The possibility of the simulation of the powder action during casting on the base of the melting behavior is treated. The powders for continuous casting in this manner can be fully evaluated, but the ones for ingot casting, because of the reactions of molten steel with the refractories, only partially.

Key words: steel, continous casting, ingot casting, casting powder, melting curves

1 Uvod

Lijevni praš tijekom lijevanja mijenja svoj sastav jer preuzima čestice suspendirane u čeliku različitog podrijetla. Pri klasičnom lijevanju zastupljene su čestice erodiranog vatrostalnog materijala i produkti dezoksidacije koji se prema primjenjenoj praksi dezoksidacije (Mn, Si, Al) sastoje pretežito od čestica korunda (Al_2O_3 uz različite udjele mulita ($3Al_2O_3 \times 2SiO_2$) i spesartina ($Al_2O_3 \times 3SiO_2 \times 3MnO$). Pri kontinuiranom lijevanju uz istu praksu dezoksidacije treba očekivati također produkte dezoksidacije (reoksidacije) iz Al_2O_3 uz udjele troske (iz lonca, razdeljnika i praša). Pri visokim dodacima aluminijske može se pretpostaviti da kao produkt dezoksidacije nastaje pretežno Al_2O_3 . Promjenom sastava mijenjaju se svojstva praša od kojih najvažniju ulogu glede njegova djelovanja između u kokile i odljevka imaju interval taljenja i viskoznost. Budući da su ispitivanja u pogonu teško izvediva pokušalo se je dobiti neke korisne podatke simuliranjem procesa u laboratoriju, tako da su originalnom prašu davane različite količine šamota i korunda i uspoređivane krivulje taljenja. Dodatak šamota je trebao predstavljati erodirani šamotni odljevni materijal pri klasičnom lijevanju, a dodatak korunda produkte dezoksidacije aluminijske pri oba načina lijevanja. U ovom radu prikazani su dobiveni rezultati i diskutirana je njihova upotrebljivost u ocjeni djelovanja praša u pogonu.

2 Pokusi i rezultati

U planiranju pokusa najprije je trebalo odrediti udjele podataka, koji bi odgovarali količinama suspendiranih čestica u čeliku koje praš preuzima iz čelika tijekom lijevanja, a zatim usporediti krivulje taljenja i interpretirati razlike oblika krivulja bez podataka i sa dodacima.

2.1 Određivanje udjela podataka

Dodatak korunda je određivan iz ustanovljenih razlika u sadržaju aluminijske u uzorku uzetom pri lijevanju (kanalska proba) i u gotovim proizvodima (cijevima). Ustanovljeno je, naime, da je sadržaj aluminijske u cijevima manji nego u uzorku uzetom u početku lijevanja¹. Srednji sadržaj aluminijske u čeličnim cijevima iz niskougljičnih čelika je oko 0.035% a u početku lijevanja oko 0.040%. Tijekom lijevanja i skrućivanja u trosku iz praša prešlo je dakle 0.005% Al što preračunato na Al_2O_3 iznosi oko 0.01%. Potrošnja praša pri klasičnom lijevanju je oko 2 kg/t ili 0.2% ali tijekom lijevanja rastali se samo oko 30% i to predstavlja trosku koja na sebe preuzima nečistoće iz čelika. Udjel Al_2O_3 u troski je prema tome:

$$0.01/0.2 \cdot 0.3 = 0.16 \text{ odnosno } 16\%$$

Pri kontinuiranom lijevanju se troši također oko 0.06% praša (sve se rastali) pa se dobije isti udjel Al_2O_3 u prašu. Prema podacima iz literature za vrijeme lijevanja sadržaj Al_2O_3 poraste za 3 do 15%². To su orijentacijske vrijednosti koje se mogu znakovito mijenjati pa se u pokusima dodavalo 5, 10, 15, i 20% Al_2O_3 u prašove za kontinuirano i klasično lijevanje. Još složenije je procijeniti udjel šamota koji prelazi u rastaljeni praš pri klasičnom lijevanju, jer šamot reagira posebno sa manganom iz tekućeg čelika. Uspoređivanjem sastava naljepa praša na ingotima i originalnog praša ustanovljeno je, da je u naljepu sadržaj Al_2O_3 za 10 do 40% veći nego u prašu u dostavljenom stanju³. U svim pokusima dodavano je do 20% šamota ili mješavine šamota i korunda.

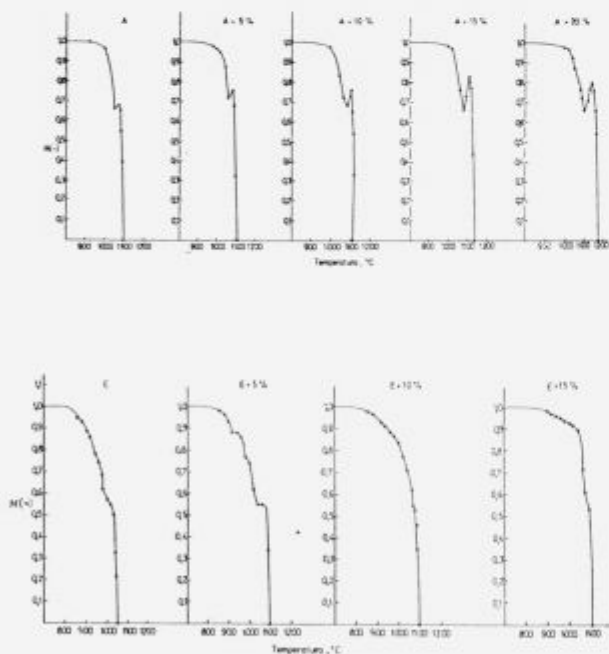
2.2 Rezultati

Za ispitivanje ponašanja ljevnih prahova pri taljenju korišten je mikroskop za taljenje Leitz i krivulje taljenja po metodi razvijenoj od T. Sakuyare i suradnika. Po toj metodi prati se smanjenje visine briketa u obliku valjčića, promjera i visine 6 mm prešanog iz ljevnog praha pri zagrijavanju do tališta. Ispitivana su dva praha za kontinuirano lijevanje (AiE) i tri praha za klasično lijevanje (a, b, c) i to bez dodataka i sa različitim udjelom korunda i šamota. Sastav ispitivanih ljevnih prahova prikazan je u **tablici 1**⁵.

Tabela 1. Kemijski sastav ispitivanih prahova (A, E za kontinuirano lijevanje; a, d, e za klasično lijevanje)

Kemijski sastav	Prah				
	A	E	a	d	e
	(%)				
C	6.65	16.00	24.75	21.24	20.49
SiO ₂	27.28	30.68	28.60	33.00	36.02
Al ₂ O ₃	9.65	7.35	20.90	23.60	17.48
CaO	26.35	19.23	4.76	2.19	5.39
MgO	0.76	3.97	1.40	2.37	1.16
Fe ₂ O ₃	3.18	2.38	4.79	6.38	8.78
K ₂ O	0.81	0.32	2.78	1.78	1.23
Na ₂ O	10.08	9.15	5.65	5.35	3.26
F	6.30	5.80	-	-	-
CaO/SiO ₂	0.96	0.63	0.16	0.06	0.15

Veličina zrna >90% ispod 0,125 mm



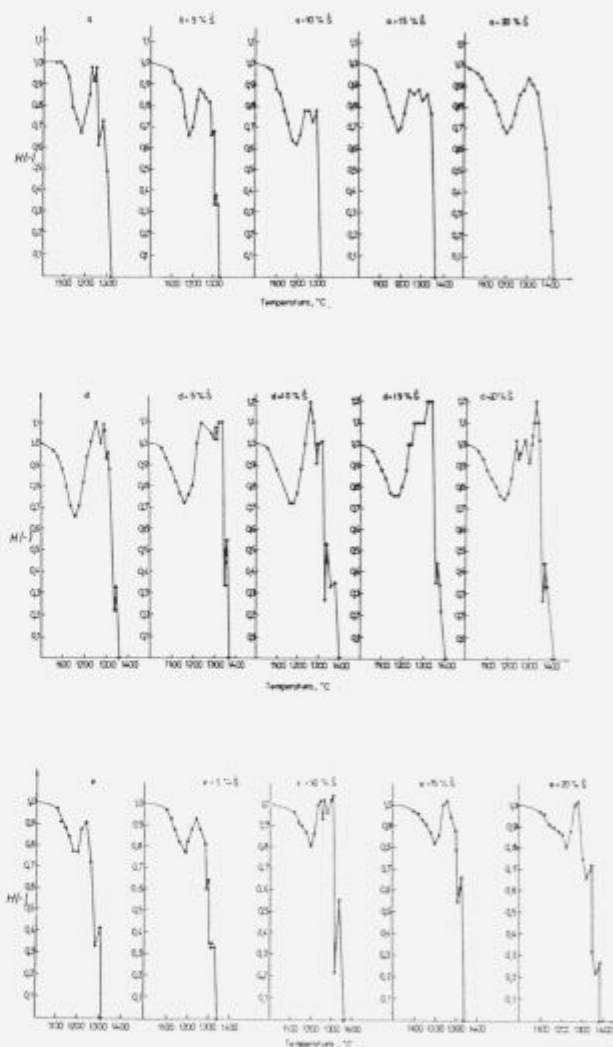
Slika 1. Krivulje taljenja ljevnih prahova A i E za kontinuirano lijevanje u dostavljenom stanju i sa dodatkom korunda.

Figure 1. Melting curves of the casting powder A and E for CC in the as delivered state and with addition of alumina.

Na **slici 1** prikazane su krivulje taljenja praha za kontinuirano lijevanje sa različitim dodatkom korunda. Iz slike se vidi da i sa većim dodatkom za oba praha raste talište

(temperatura na kojoj se uzorak rastali i razlije pa mu se visina približi nuli) i da je za prah A jače izražen vršak (pik) na krivulji prije rastaljenja. Sa 15% dodatka talište praha A povećava se za oko 30 K, a praha E oko 50 K također.

Utjecaj dodataka jače je izražen kod prahova za klasično lijevanje, kako se vidi na **slikama 2** (dodatak šamota) i **3** (dodatak smjese korunda i šamota). Dodatkom 15% šamota talište se povećava za 50 do 70 K, a znakovito se mijenja broj, oblik i visina vrškova u intervalu taljenja. Sa dodatkom smjese šamota i korunda promjene su manje izražene.

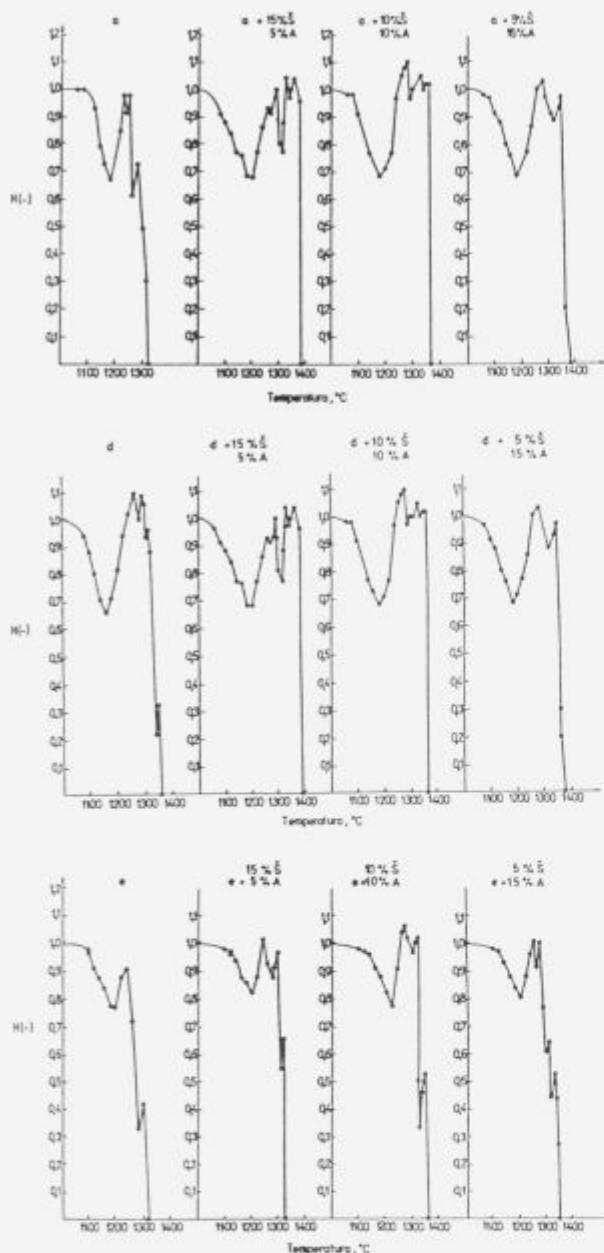


Slika 2. Krivulje taljenja ljevnih prahova a, d, e za kontinuirano lijevanje u dostavljenom stanju i sa dodatkom šamota.

Figure 2. Melting curves of the casting powders a, d, e for ingot casting in the as delivered state and with addition of fire clay.

Utjecaj dodataka na točke sinteriranja, mekšanja, taljenja i tečenja, određene na uobičajeni način na spomenutom mikroskopu, za tri spomenuta praha za klasično lijevanje prikazan je na **slici 4**, iz koje se još jasnije vidi da šamot i korund izazivaju manje promjene nego sam šamot.

Na EMA, napravljene su snimke rastaljenog briketa praha a, **slika 5**, bez dodataka (a) i sa dodatkom 20% šamota (b). Uspoređivanjem ovih dviju slika vidi se da rastaljeni



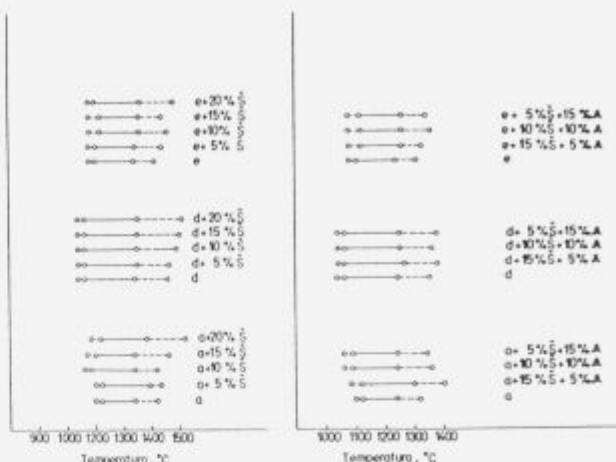
Slika 3. Krivulje taljenja lijevno prašova a, d, e za klasično lijevanje u dostavljenom stanju i sa dodatkom smjese šamota i korunda.

Figure 3. Melting curves of the casting powders a, d, e for ingot casting in the delivered state and with addition of a mixture of fire clay and alumina.

prah nije potpuno homogen, ali se ipak, prema očekivanju, vidi da je povišena koncentracija elemenata koji ulaze u sastav dodatka (Al, Si, O).

3 Analiza rezultata

U diskusiji postignutih rezultata obuhvatit će se dva osnovna problema: utjecaj promjene kemijskog sastava praša na svojstva taljenja i tečenja i mogućnost prenošenja postignutih rezultata na prilike u pogonu. *Najprije će se sažeti ono što je neprijeporno u svezi sa prvim pitanjem. Dodaci izazi-



Slika 4. Točke sinteriranja, mekšanja, taljenja i tečenja za tri praša za klasično lijevanje uz dodatak šamota (a) i smjese šamota i korunda (b).

Figure 4. The sintering, softening, melting and flow points for three powders for ingot casting with addition of fire clay (a) and a mixture of fire clay and alumina (b).

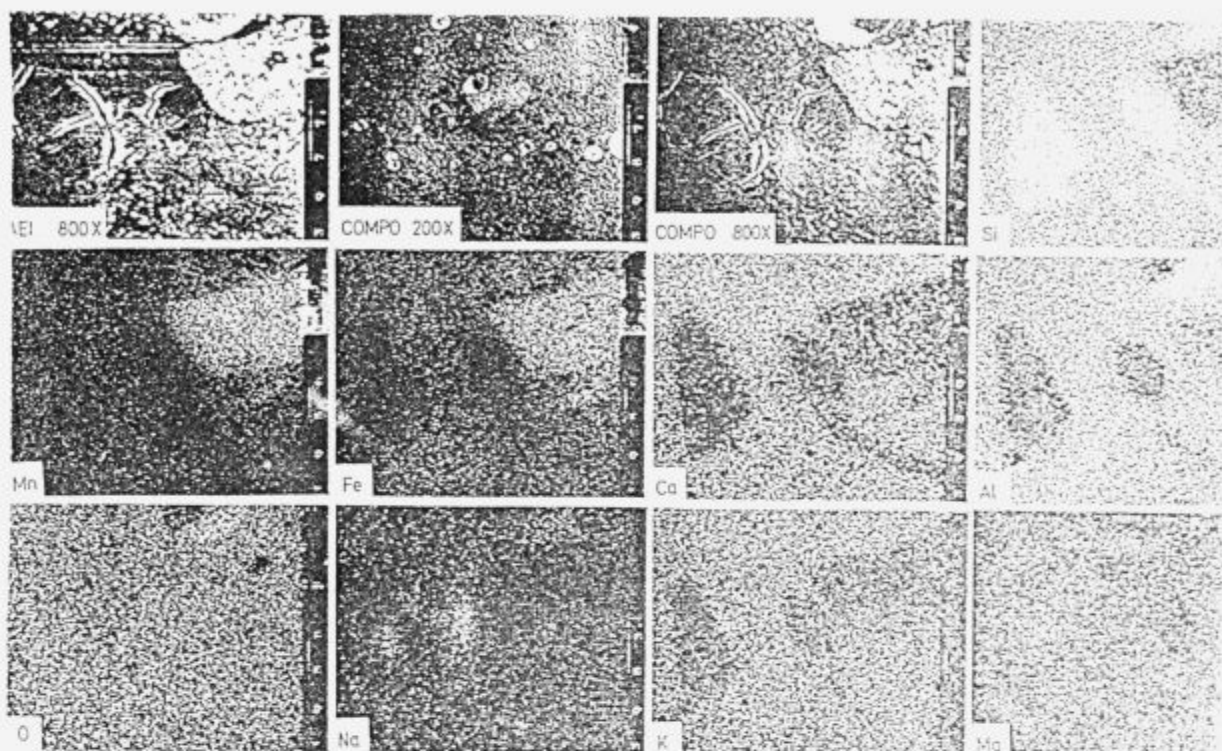
vaju manje promjene u ponašanju praškova za kontinuirano lijevanje nego onih za klasično lijevanje. Pojava vrškova (pikova) koji pokazuju ponovni porast visine uzorka na krivuljama taljenja označava nastajanje nove faze koje je praćeno sa povećanjem volumena⁶. To se može donekle tumačiti na osnovu ternarnih dijagrama $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ u kojem se praškovi za kontinuirano lijevanje nalaze blizu stranice $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ (niski sadržaj Al_2O_3) gdje nastaju faze sa niskim talištem, a praškovi za klasično lijevanje uz stranicu $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, gdje se nalaze široka područja korunda i mulita sa visokim talištem. Na ternarnom dijagramu $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ se također vidi kako sa povišenjem Al_2O_3 uz stranicu $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ talište se povećava. Manje promjene u ponašanju lijevno prašova za klasično lijevanje dobivene pri dodatku smjese šamota i korunda od onih pri dodatku samog šamota mogu se pojasniti također ternarnim dijagramom $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ iz kojeg se vidi da uz uobičajeni sadržaj Na_2O od 5 do 10% dodaci Al_2O_3 i SiO_2 djeluju suprotno.

Pouzdanija tumačenja promjene ponašanja prašova za kontinuirano lijevanje omogućuju novi pseudo ternarni dijagrami konstruirani posebno za te prašove: SiO_2 (Al_2O_3 , SiO_2 i slični), CaO' (CaO , MgO , MnO i slični) i $\text{NaF}^{7,8}$. U takvim su dijagramima unijete crte istog tališta i iste viskoznosti za veliki broj komercijalnih lijevno prašova koji se sada primjenjuju u Zapadnoj Europi.

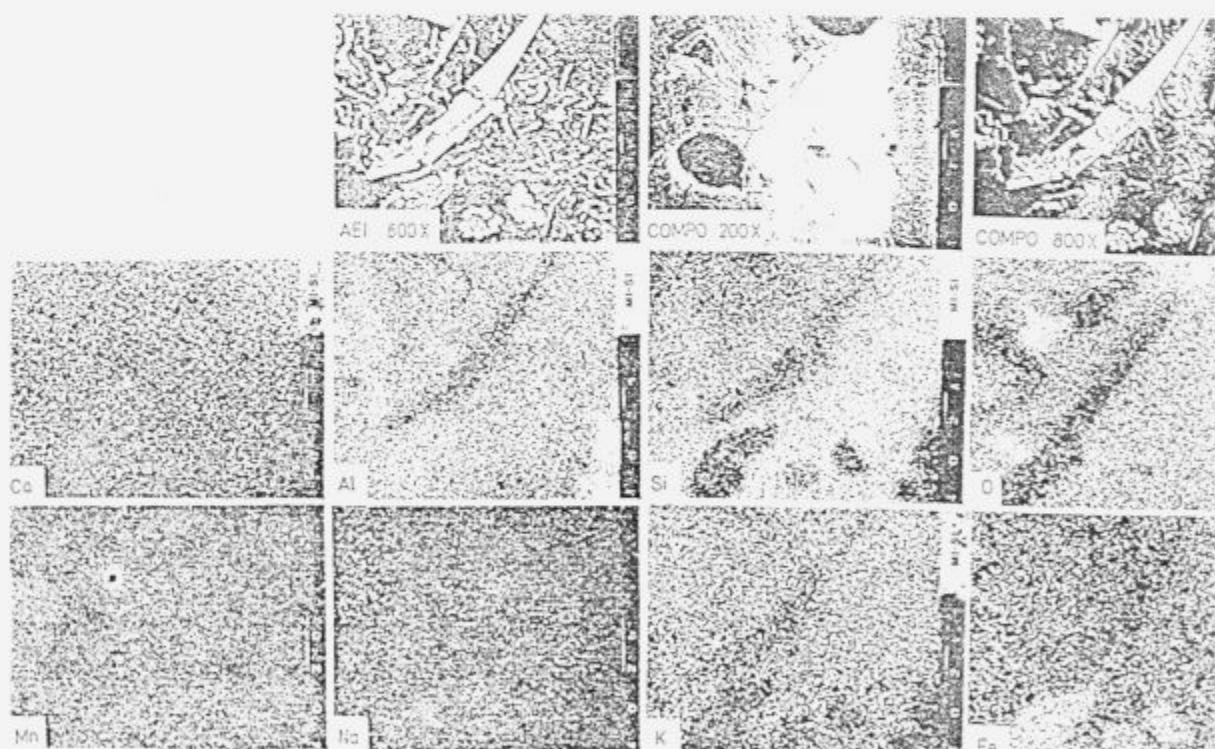
Makroskopska nehomogenost staljenog uzorka sa slike 5 proizlazi iz neravnomjernog taljenja i nepotpune asimilacije dodatka. To potvrđuju i podaci iz literature^{9,10} prema kojima do potpune asimilacije korunda ne dolazi bez obzira na interval taljenja. Ovdje treba istaći pojavu da karakteristične rendgenske snimke pokazuju više koncentracije kalija nego natrija suprotno očekivanju, što se nije uspjelo pojasniti.

Visok udjel kristalinskih faza očituje se, kako je poznato, naglim porastom viskoznosti na krivulji temperatura-viskoznost i u širim intervalima taljenja, te pojavom vrškova odnosno njihovog povećanja na krivuljama taljenja.

Sada će se pokušati odgovoriti na drugo pitanje tj. da li se praćenjem krivulja taljenja može predvidjeti ponašanje praša u pogonu. Da se može dati valjani odgovor na ovo



a)



b)

Slika 5. Površina uzorka rastaljenog praha a u slikama apsorbiranih (AEI) i odbijenih elektrona (COMPO) i karakteristični rendgenski snimci nekih elemenata iz sastava praha, slikana na EMA-JEOL-50A bez dodatka (a) i sa dodatkom 20% šamota (b).

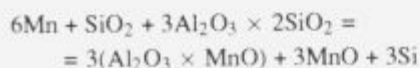
Figure 5. The surface of the molten sample of powder a in AEI and COMPO with characteristic X-ray images of some element composing the powder (scanning EMA-JEOL-50A) without addition (a) and with addition of 20% fire clay (b).

pitanje treba se najprije podsjetiti da se od ljevnih prahova pored ostalog zahtjeva podmazivanje i preuzimanje uključaka. Interpretacijom krivulja taljenja može se dobiti uvid u sposobnost praha za obavljanje tih funkcija koje su i međusobno povezane. Naime, sposobnost podmazivanja određena je viskoznošću, a viskoznost na određenoj temperaturi zavisi od kemijskog sastava i od strukture točke iz praha tj. da li je ona homogena ili ima neasimiliranih ili kristaliziranih čestica. Uviđena je zavisnost između bazičnosti i temperature taljenja i kristalizacije². Analogija tijekom krivulja viskoznosti i taljenja je primjećena, ali još nije objašnjena. U potpuno rastaljenom prahu viskoznost je, posebno za prahove za kontinuirano lijevanje praktički konstantna i ne mijenja se značajno sa temperaturom sve do početka skrućivanja (krivulje viskoznosti se obično određuju pri hlađenju praha) kad viskoznost počne rasti. Nagli porast, prema podacima iz literature, označava krućivanje uz nastajanje kristalnih faza, a blagi porast skrućivanje staklaste faze¹¹. Ispitivanja u pogonu su pokazala da obično bolje podmazuju staklaste troske i takve se traže za sprečavanje naljepa¹². Prahovi sa blagim porastom viskoznosti daju krivulju taljenja sa ravnomjernim tijekom, a prahovi sa strmim porastom krivulje daju krivulje taljenja sa vrškovima ili stepenicama. Tu porast Al_2O_3 može biti čak koristan. Međutim za lijevanje peritetskih čelika pokazali su se boljim prahovi visoke bazičnosti sa visokim indeksom kristalizacije jer je kod njih važnija toplinska izolacija nego sklonost k naljepljivanju². Tu, za sada još pretpostavku, uskoro će se pokušati dokazati. Polazeći od toga, može se predvidjeti da prah čija krivulja taljenja sa dodacima trpi značajnije promjene u neravnomjernosti tijekom, u porastu i pojavi novih vrškova, slabije će podmazivati i primati uključke nego prah sa ravnomjernom krivuljom taljenja koja se sa dodacima malo mijenja.

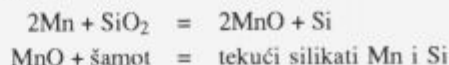
Tu mogu načelno nastupiti tri slučaja. Prvo, krivulja taljenja se uopće ne mijenja (što je vrlo rijetko), time se ne mijenja ni viskoznost ni sposobnost podmazivanja. Drugo, ako krivulja taljenja praha sa dodacima zadržava uglavnom onaj oblik koji ima za prah bez dodatka (bez vrškova i zastoja), a da se poveća samo točka tečenja, tada treba očekivati da će se viskoznost praha nekoliko povećati, ali samo na relativnoj niskoj temperaturi (praksa pokazuje da iznad $1150^\circ C$ svi komercijalni praškovi za kontinuirano lijevanje imaju praktički iste vrijednosti viskoznosti). Treće, ako se na krivulji taljenja sa dodacima mijenja ne samo točka tečenja već se pojave i nepravilnosti u njenom tijeku može se očekivati ograničenje sposobnosti podmazivanja, što mora rezultirati u većem broju površinskih grešaka. Čelici sa velikom kontrakcijom volumena predstavljaju izuzetak.

Iz svega izloženog proizlazi da se promatranjem krivulja taljenja može sa visokim stupnjem sigurnosti prognozirati koji će prah biti pogodniji za lijevanje. Zato bi trebalo uzimati u obzir ne samo promjene koje simuliraju produkte dezoksidacije i troske već i sredstva koja se primjenjuju u sekundarnoj rafinaciji (CaSi i dr.).

Složenija je svakako ocjena praha za klasično lijevanje, gdje značajni udjel egzogenih uključaka predstavljaju čestice šamota i troske. Dodatkom šamota u originalni prah, naime, ne može se simulirati razaranje šamota pri lijevanju jer ovdje sudjeluju i komponente i čelika. Poznato je naime da mangan reagira sa odljevnim šamotnim vatrostalnim materijalom prema³:



ali je moguće:



Prema tome ocjena ponašanja praha za klasično lijevanje dodavanjem šamota odnosno šamota i korunda je nesigurnija, ali ipak može dati uvid u promjenu ponašanja praha sa promjenom sastava. Neasimilirani uključci pojavljuju se na površini ingota kao dobro poznati "šamot" i "troska"¹⁵.

Lijevo prahovi za klasično lijevanje predstavljaju sve manji interes, pa umjesto njihovog ispitivanja bi trebalo više pažnje posvetiti granulatima¹³ i prahovima koji sprečavaju reoksidaciju¹⁴.

4 Zaključak

Pri lijevanju čelika dolazi do promjene sastava troske lijevnog praha, zbog preuzimanja produkata dezoksidacije i drugih suspendiranih čestica. Promjene u sastavu uzrokuju i promjene u fizikalnim svojstvima (tečenje, viskoznost), time i u djelovanju lijevnog praha. Uspoređivanje ponašanja pri taljenju praha bez dodataka i sa odgovarajućim dodacima pomoću krivulja taljenja može se predvidjeti njegovo djelovanje.

Prah čija se krivulja taljenja sa dodacima ne mijenja, ili se vrlo malo mijenja, zadržat će svoju funkciju tijekom lijevanja, dok prah sa velikim promjenama krivulje taljenja će se kvariti.

Ovdje su izučavane krivulje taljenja sa dodacima korunda i šamota, trebalo bi proširiti ispitivanje drugim dodacima koji mogu simulirati suspendirane čestice u čeliku i nakon sekundarne rafinacije.

Potrebno je također ustanoviti povezanost krivulja taljenja, skrućivanja (kristalizacije) i viskoznosti da bi se pouzdanije mogle prognozirati promjene djelovanja praha pri lijevanju.

5 Literatura

- 1 Podaci laboratorija za plinove istraživačkog razvojnog instituta Sisak (Odredili i sredili: N. Hrvatov i Š. Gregurić)
- 2 J. Sardemann, H. Schrewe: Einfluss des Giesspulvers auf die Rissbildung beim Stranggießen von Brammen; Stahl und Eisen 111 (1991) 11, 39–46
- 3 J. Krajcar, Ž. Kendi, A. Ivančan, D. Vuković, V. Ferketić: Uzroci površinskih grešaka i mogućnost poboljšanja površine ingota za bešavne cijevi; Metalurgija 31 (1992) 1, 35–41
- 4 T. Sakuyara, T. Emi, K. Emoto, T. Koshikawa: Influence of melting characteristic of mold powders on the surface quality of slabs continuous cast at high withdrawal rates; Mnesmann CC Conference, Düsseldorf 1980, Proceedings Workshop session 297–310
- 5 A. Ivančan: Ponašanje ljevnih prahova pri zagrijavanju i taljenju; magistarski rad, Metalurški fakultet u Sisku, Sveučilište u Zagrebu, 1990
- 6 S. Krauss: Wirkmechanismen und Bewertungsmöglichkeiten von Giesspulvern für das Stranggießen von Stahl, Dissertation B, Bergakademie Freiberg 1989
- 7 K. Mills: The physical properties of casting powders — Part 1 a Scheme to represent chemical compositions of powders; Ironmaking and Steelmaking 15 (1988) 4, 175–180
- 8 P. Grieveson, S. Bagha, N. Machingawuta, K. Lidell, K.C. Mills: Physical properties of casting powders — Part 2 The mineralogical constitution of slags formed by powders; Ironmaking and Steelmaking 15 (1988) 4, 181–186

- ⁹ T.D. Thoung, K.W. Lange: Aufschmelzende Wirkung handelsüblicher Giesspulver; Stahl und Eisen 106 (1986) 10, 589-590
- ¹⁰ P. Riboud, M. Larreq (IRSID): Lubrification et transferts de chaleur dans la lingotiere de coulée continue; Revue de Metallurgie-CIT, Janvier 1981, 29-44
- ¹¹ T. Yamamoto, M. Tokuda, H. Tomono, S. Tsujita, A. Koyama: A new oscillating-plate type viscosimeter for casting powder evaluation; The Sumitomo Search No. 37, nov. 1988, 105-112
- ¹² J. Mancini, J.N. Pontoire, P. Rambour, R.I. Roux: Suppression des percées par collage á la coulée continue d'Unimetal Rehon; Revue de metallurgie 83 (1986) 8-9, 623-627
- ¹³ H.I. Eitel: Entwicklung und Produktion von Giesspulvergranulat mittels Sprühtrocknungsverfahren; Stahl und Eisen 111 (1991) 6, 55-60
- ¹⁴ P. Hammerschmid, D. Janke: Untersuchungen zur Entwicklung reoxidationsfreier Giesspulver; Stahl und Eisen 111 (1991) 9, 97-100
- ¹⁵ J. Krajcar, R. Dmitrović, A. Iharoš, Vj. Novosel-Radović, A. Ivančan, V. Đuričić: Površinski uključci na ingotima i na cijevima; Metalurgija, 30 (1991) 1/2, 39-46