



УКРАЇНА

(19) UA (11) 88200 (13) C2
(51) МПК (2009)
C21C 7/00
C21C 7/04
C21C 7/06
C21C 7/076 (2009.01)

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) СПОСІБ РОЗКИСНЕННЯ І МОДИФІКУВАННЯ ВИСОКОВУГЛЕЦЕВОЇ СТАЛІ

1

(21) а200713434
(22) 03.12.2007
(24) 25.09.2009
(46) 25.09.2009, Бюл.№ 18, 2009 р.
(72) СТОВПЧЕНКО ГАННА ПЕТРІВНА, ГРИЩЕНКО ЮРІЙ МИКОЛАЙОВИЧ, КІМСТАЧ ВОЛОДИМИР МИХАЙЛОВИЧ, ГОЛОВАЧОВ АРТЕМ МИКОЛАЙОВИЧ
(73) НАЦІОНАЛЬНА МЕТАЛУРГІЙНА АКАДЕМІЯ УКРАЇНИ
(56) SU, 1 371 980, A1, 07.02.1988
UA, 46 029, C2, 15.05.2002
RU, 2 102 499, C1, 20.01.1998
RU, 2 145 358, C1, 10.02.2000
RU, 2 270 257, C2, 20.02.2006
GB, 1 086 974, A, 11.10.1967
JP, 09-025507, A, 28.01.1997
US, 4 652 299, A, 24.03.1987
Воскобойников В.Г., Кудрин В.А., Якушев А.М. Общая металлургия. Учебн. для вузов. - 5-е изд. перераб. и доп. - М.: Металлургия, 2000.- С. 239-249, 297-301, 619-626
(57) 1. Спосіб розкиснення і модифікації високовуглецевої сталі, що включає нагрівання в печі ковші її розплав, вакуумування і остаточне розкиснення алюмінієм і модифікацію кальцієм, який

2

відрізняється тим, що витрату алюмінію визначають за формулою:

$$M_{Al}=0,8 \cdot [Al]_{зад} \cdot a_0,$$

де M_{Al} - витрата алюмінію на розкиснення сталі, кг/т,

$[Al]_{зад}$ - заданий вміст вільного алюмінію в високовуглецевій сталі, мас. %,

a_0 - попередньо виміряний вміст активного кисню у високовуглецевій сталі перед її розкисненням, ppm,

а витрату кальцію встановлюють з урахуванням вмісту сірки і алюмінію в розплаві, при цьому нижню межу витрати кальцію на модифікацію визначають за виразом: $M_{Ca}=7 \cdot [S]_{вих}$, а верхню межу визначають при вмісті сірки в розплаві до 0,015 мас.% за формулою: $M_{Ca}=22 \cdot ([S]_{вих}-0,20 \cdot [Al]_{зад})$ і при вмісті сірки більше 0,015 мас. % за формулою: $M_{Ca}=22 \cdot ([S]_{вих}-0,35 \cdot [Al]_{зад})$, де M_{Ca} - витрата кальцію на модифікацію, кг/т сталі, $[S]_{вих}$ - вміст сірки в сталі перед модифікацією, %, $[Al]_{зад}$ - вміст вільного алюмінію в розплаві, %.

2. Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що алюміній вводять у вигляді алюмінієвого дроту, а кальцій - порошкового дроту, що містить силікокальцій або ферокальцій.

Винахід відноситься до галузі чорної металургії, конкретно, до розкиснення і модифікування високовуглецевої сталі.

Відомий спосіб позапечної обробки сталі, що включає введення в розплав алюмінію і сілікокальцію, причому алюміній вводять в розплав перед введенням сілікокальцію, а витрату сілікокальцію встановлюють з урахуванням ступеню засвоєння кальцію в залежності від засвоєного алюмінію і вмісту сірки в розплаві, при цьому нижню межу вмісту кальцію в розплаві визначають за виразом: $[Ca]=0,01[Al]+0,0016\%$, а верхню межу визначають при вмісті сірки в розплаві до 0,014% за виразом:

$[Ca]=0,036[Al]+0,0026\%$, або $[Ca]=0,0037\%-0,042[S]$, при вмісті сірки в металі понад 0,014, де $[Al]$ - вміст алюмінію, що розчинений в металі, $[S]$ - вміст сірки, що розчинена в металі [Пат. Росії №2102498 RU, C21C7/00, 1998р.].

Недоліком відомого способу є те, що витрата алюмінію на розкиснення не враховує вмісту активного кисню в металі (окисленості сталі), коливання якого в залежності від вмісту в сталі вуглецю є досить значними, що веде до неконтрольованого угару алюмінію при введенні і тому за відомим способом не забезпечується стабільний заданий вміст залишкового алюмінію в

(13) C2

(11) 88200

(19) UA

готовій сталі. Крім того, модифікування неметалевої фази з формуванням рідких алюмінідів кальцію при такому способі утруднене, оскільки при реальному вмісті сірки в сталях ($>0,010\%$) термодинамічно переважною є взаємодія кальцію з сіркою з утворенням сульфідів кальцію. Тому, для утворення кальцієвих алюмінідів і досягнення поставленої мети в сталях з високим вмістом сірки витрату кальцію на обробку необхідно значно підвищувати, що знижує економічність обробки. Перевитрата кальцію веде і до технологічних вад, що пов'язані з затягуванням струменю при розливі.

Найближчим до запропонованого технічного рішення, що взято за прототип, є спосіб позапічної обробки сталі при одержанні заготовок безперервною розливкою, що включає розкислення сталі алюмінієм і введення в сталерозливний ківш кальційвмісних матеріалів, причому перед введенням в розплав алюмінію і кальційвмісних матеріалів заміряють вміст алюмінію і вуглецю в сталі, а витрату кальційвмісних матеріалів встановлюють в перерахунку на кальцій, що засвоєний металом, зі співвідношення $[Ca]=(0,14-0,18) Al$, %, при вмісті вуглецю до $0,17\%$ або зі співвідношення $[Ca]=(0,10-0,14) Al$, %, при вмісті вуглецю більш за $0,17\%$, де $[Ca]$ - вміст кальцію розчиненого в металі. Як кальційвмісний матеріал використовують сілікокальцій. Кальцієвмісні матеріали вводять до ковшу у вигляді порошкового дроту [Пат. Росії 2102499 RU, C21C7/00, 1998р.].

Такий спосіб вигідно відрізняється від аналогу врахуванням вмісту вуглецю в сталі, яке в рівноважних умовах визначає вміст активного кисню, та вимірюванням реального вмісту алюмінію перед введенням кальцієвмісних матеріалів, що робить процес розкислення і модифікування більш детермінованим, але і має істотні недоліки.

В даному випадку угар алюмінію також є неконтрольованим, оскільки окисленість розплаву перед введенням присадки алюмінію не визначається, що не дозволяє одержувати стабільний і оптимальний вміст алюмінію в готовій сталі. Перевитрата алюмінію веде до збільшення кількості неметалевих включень, і, за формулою способу, що запропонований, до збільшення витрати кальцію, що вкупі призводить до забруднення сталі неметалевими включеннями і не є економічним.

Крім того, нижня межа вмісту кальцію в розплаві відповідно до запропонованого в прототипі виразу, цілком поставлена в залежність від залишкового алюмінію і зовсім не враховує вміст сірки перед обробкою розплаву кальцієм, яка за термодинамікою взаємодії з останнім в першу чергу.

В основу запропонованого винаходу поставлена задача удосконалення способу розкислення і модифікування високовуглецевої сталі, забезпечення отримання заданого залишкового вмісту вільного алюмінію, покращення якості металу за рахунок повної модифікації кальцієм неметалевих включень і підвищення його ефективності.

Поставлена задача розв'язується тим, що в способі розкислення і модифікування високовуглецевої сталі, що включає нагрівання в печі ковші, вакуумування і остаточне розкислювання алюмінієм і модифікацію кальцієм, згідно з винаходом витрату алюмінію визначають за формулою:

$$M_{Al}=0,8 \cdot [Al]_{зад} \cdot a_0,$$

де M_{Al} - витрата алюмінію на раскисление, кг/т сталі;

$[Al]_{зад}$ - заданий вміст вільного алюмінію в готовій сталі, %;

a_0 - вміст активного кисню перед розкислюванням, ppm,

а витрату кальцію встановлюють з урахуванням вмісту сірки і алюмінію в розплаві, при цьому нижню межу витрати кальцію на модифікацію визначають по виразу: $M_{Ca}=7 \cdot [S]_{вих}$, а верхню межу визначають при вмісті сірки в розплаві до $0,015\%$ за формулою: $M_{Ca}=22 \cdot ([S]_{вих}-0,20 \cdot [Al]_{зад})$ і при вмісті сірки більше $0,015\%$ за формулою: $M_{Ca}=22 \cdot ([S]_{вих}-0,35 \cdot [Al]_{зад})$, де M_{Ca} - витрата кальцію на модифікацію, кг/т сталі; $[S]_{вих}$ - вміст сірки в сталі перед модифікацією, мас.%; $[Al]_{зад}$ - вміст вільного алюмінію в розплаві, %.

Алюміній вводять у вигляді алюмінієвого дроту, а кальцій - порошкового дроту, що містить сілікокальцій або ферокальцій.

Маса алюмінію, що вводиться в розплав, повинна співвідноситись з одержаною окисленістю сталі, оскільки при високій окисленості угар алюмінію може бути вищий за звичайний, і в результаті заданий рівень вмісту алюмінію в металі одержаний не буде, тому слід буде корегувати його додатковою присадкою дроту, що потребує додаткового агрегатного часу. При низькій окисленості можливе одержання надлишку вмісту алюмінію в металі, що є неприпустимим, оскільки порушує марочний склад сталі. За рахунок безпосереднього визначення вмісту активного кисню в розплаві перед введенням алюмінію можливе точне визначення необхідної витрати алюмінію для забезпечення його заданого залишкового вмісту в сталі.

При введенні в розплав кальційвмісних матеріалів частина кальцію взаємодіє з домішками рідкого металу (в основному з киснем і сіркою) і рафінують його, а частина здатна модифікувати неметалеві включення глинозему.

Згідно досліджень, при вводиті кальцію в розплав в кількості нижче заявляємої нижньої межі, ефекту модифікування практично не спостерігається, так як кальцію витрачається в основному на взаємодію із сіркою.

При вводиті кальцію в розплав в кількості вище заявляємої верхньої межі подальшого підвищення механічних властивостей металу не відбувається. В той же час спостерігається підвищення вмісту в металі неметалевих включень, які негативно впливають на якість металу.

Врахування при розрахунку витрати кальційвмісних матеріалів вмісту і сірки і алюмінію дозволяє точно визначити кількість присадки, яка включає непродуктивні витрати при перевищенні необхідної кількості і є достатньою для повної модифікації глинозему в рідкі алюмінати кальцію, що легко видаляються з розплаву.

Таким чином, для забезпечення високої якості готової сталі необхідне введення в розплав строго певної кількості алюмінію і сілікокальцію, що і досягається при виконанні приведених вище співвідношень.

Запропонований спосіб відрізняється від відомих більш точним встановленням (завдяки враху-

ванню вмісту в сталі кисню і сірки) необхідної кількості присадок алюмінію і силікокальцію, за рахунок чого знижується загальна кількість неметалевих включень в сталі, досягається повна модифікація глинозему в рідкі алюмінати кальцію і економія коштовних розкислюючих і модифікуючих добавок.

Приклади конкретного здійснення способу

Приклад 1. Після вакуумування мартенівської високовуглецевої колісної сталі КП2 вміст вільного кисню склав 17ppm і сірки 0,013%.

Алюмінієвий дріт за допомогою трайбапарату вводили в 100т ківш з масовою витратою 0,27кг/т сталі, що відповідно до формули

$$M_{Al}=0,8 \cdot [Al]_{зад} \cdot a_0, \text{ що}$$

забезпечує одержання в готовій сталі 0,020% вільного алюмінію. У кінцевій пробі сталь мала вміст вільного алюмінію 0,0195%.

Мінімальну кількість кальцію, що має бути введена на модифікацію визначали за формулою

$$M_{Ca}=7 \cdot [S]_{зад}, \text{ кг/т сталі};$$

$$M_{Ca}=7 \cdot 0,013=0,091 \text{ кг/т сталі}.$$

Присадка такої кількості кальцію у вигляді силікокальцію СК-30 складає 0,30кг/т сталі.

Максимально допустиму витрату кальцію на модифікацію визначали по формулі

$$M_{Ca}=22 \cdot ([S]_{вих}-0,20 \cdot [Al]_{зад}), \text{ кг/т сталі};$$

$$M_{Ca}=22 \cdot (0,013-0,20 \cdot 0,019)=0,20 \text{ кг/т сталі}.$$

Присадка такої кількості кальцію у вигляді силікокальцію СК-30 складає 0,67кг/т сталі.

У ківш було введено 0,40кг/т силікокальцію СК-30 у вигляді порошкового дроту. Якість металу за вмістом неметалічних включень була задовільною: включення глинозему не виявлені, загальний бал оксидних включень не перевищував 0,0-0,5 бали за ГОСТ 1778, середня забрудненість металу неметалевими включеннями, визначена електролі-

тичним виділенням склала 0,0089% мас. Металопродукція мала високі механічні властивості: відносне подовження - 14%; відносне звуження - 31%; ударна в'язкість - 3,5Дж/см².

Приклад 2. Після вакуумування мартенівської високовуглецевої колісної сталі КП2 вміст вільного кисню склав 19ppm і сірки 0,018% мас.

Алюмінієвий дріт за допомогою трайбапарату вводили в 100т ківш з масовою витратою 0,30кг/т сталі, що відповідно до формули $M_{Al}=0,8 \cdot [Al]_{зад}$ а₀ забезпечує отримання в готовій сталі 0,020% вільного алюмінію. У кінцевій пробі сталь мала вміст вільного алюмінію 0,020%.

Мінімально допустиму кількість кальцію, що вводиться, на модифікацію визначили по виразу

$$M_{Ca}=7 \cdot [S]_{зад}, \text{ кг/т сталі};$$

$$M_{Ca}=7 \cdot 0,018=0,126 \text{ кг/т сталі}.$$

Мінімальна кількість силікокальцію, що має бути введений склала 0,41кг/т сталі.

Максимально допустима витрату кальцію на модифікацію визначається за формулою

$$M_{Ca}=22 \cdot ([S]_{вих}-0,35 \cdot [Al]_{зад}), \text{ кг/т сталі};$$

$$M_{Ca}=22 \cdot (0,018-0,35 \cdot 0,020)=0,24 \text{ кг/т сталі}.$$

Присадка такої кількості кальцію у вигляді силікокальцію СК-30 - 0,8кг/т сталі.

У ківш було введено 0,55кг/т силікокальцію СК-30 у вигляді порошкового дроту. Якість металу за вмістом неметалічних включень була задовільною: включення глинозему не виявлені, загальний бал оксидних включень не перевищував 0,0-0,5 бали за ГОСТ 1778, середня забрудненість металу неметалевими включеннями, визначена електролітичним виділенням склала 0,0097% мас. Сталь мала високі механічні властивості: відносне подовження - 14,5; відносне звуження - 29%; ударна в'язкість - 3,7Дж/см².