



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **102464** (13) **C2**

(51) МПК (2013.01)

C21C 5/28 (2006.01)**C21C 7/00****C21C 1/00****C22B 9/10** (2006.01)ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ**(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД****(21)** Номер заявки: **а 2012 01993****(22)** Дата подання заявки: **21.02.2012****(24)** Дата, з якої є чинними
права на винахід: **10.07.2013****(41)** Публікація відомостей
про заяву: **10.08.2012, Бюл.№ 15****(46)** Публікація відомостей
про видачу патенту: **10.07.2013, Бюл.№ 13****(72)** Винахідник(и):**Камкіна Людмила Володимирівна (UA),
Мішалкін Анатолій Павлович (UA),
Ахмед Абделькарім Ахмед Мухаммед
(EG),****Грищенко Юрій Миколайович (UA),
Безшкуренко Олексій Георгійович (UA),
Сокур Юлія Іванівна (UA)****(73)** Власник(и):**НАЦІОНАЛЬНА МЕТАЛУРГІЙНА
АКАДЕМІЯ УКРАЇНИ,****пр. Гагаріна, 4, м. Дніпропетровськ-5, 49600
(UA)****(56)** Перелік документів, взятих до уваги
експертизою:

RU, 2231559, C1, 27.06.2004

RU, 2355776, C2, 27.12.2008

UA, 73898, C2, 15.09.2005

UA, 97062680, A, 29.12.1999

RU, 2212453, C1, 20.09.2003

JP, 56130416, A, 13.10.1981

JP, 10001710, A, 06.01.1998

(54) СПОСІБ ПОЕТАПНОГО ПРЯМОГО ЛЕГУВАННЯ ЗАЛІЗОВУГЛЕЦЕВОГО РОЗПЛАВУ КОМПЛЕКСОМ ЕЛЕМЕНТІВ**(57) Реферат:**

Винахід належить до металургії. Спосіб поетапного прямого легування залізовуглецевого розплаву комплексом елементів включає одержання розплаву у сталеплавильному агрегаті, подачу оксидного матеріалу на поверхню розплаву, відновлення легуючих елементів на поверхні розплаву і подачу шлакоутворюючих матеріалів. Пряме легування розплаву комплексом елементів проводять поетапно: на першому етапі проводять відновлення частини елементів оксидного матеріалу вуглецем і, частково, залізом і кремнієм залізовуглецевого розплаву, а на другому - додатково додають алюміній для відновлення другої частини елементів оксидного матеріалу.

UA 102464 C2

Винахід належить до металургії і може бути використаним при виробництві легованої сталі.

Відомий спосіб виробництва марганцевмісної сталі [RU № 2355776 C21C 5/00 від 2007 р.], що включає подачу в сталеплавильний агрегат металошихти, шлакоутворюючих, марганцевої руди і вуглецевмісного матеріалу, плавлення і випуск металевого розплаву у сталерозливний ківш, який відрізняється тим, що у сталерозливний ківш після випуску в нього 1/10-1/8 загальної маси металевого розплаву додатково подають марганцеву руду, відновник і шлакоутворюючу добавку, а марганцеву руду і вуглецевмісний матеріал, що подаються в сталеплавильний агрегат, вводять порціонно з витратою, що забезпечує співвідношення марганцевої руди до вуглецевмісного матеріалу рівним (8,0-9,0):(1,1-1,2). При цьому кожну порцію марганцевої руди вводять з витратою, що дорівнює не більше 30 % загальної її витрати, а кожну порцію вуглецевмісного матеріалу вводять після закінчення вводу кожної порції марганцевої руди.

Цей відомий спосіб не забезпечує досягнення необхідного технічного результату за наступними причинами.

Легування сталі з використанням оксидних марганцевмісних матеріалів і відновника у відомому способі здійснюється шляхом порціонно-послідовних подач марганцевої руди і вуглецевмісного матеріалу двічі - в сталеплавильний агрегат і ківш. Зниження швидкості відновлення марганцю, що визначається швидкістю попередніх нагріву і плавлення порцій руди, а також необхідність дотримання інтервалів часу для підтримання температури металу на 100-120 °C вище температури ліквідусу приводять до збільшення циклу плавки і зменшення продуктивності агрегату. Дворазове проведення досить тривалого в часі прямого легування сталі марганцем в печі і поза піччю також знижує пропускну спроможність відповідної технологічної ланки піч - ківш.

Використання відомого способу термодинамічно можливе, але обмежено ендотермічним характером реакцій відновлення вуглецем, проведення додаткового прямого легування сталі за рахунок відновлення з оксидних матеріалів інших легуючих елементів (Ni, Mo, Cr, V та інших).

Найближчим до запропонованого способу по технічній суті і позитивному ефекту, що досягається, що взятий за найближчий аналог є спосіб прямого легування сталі комплексом елементів [RU № 2231559 C21C від 2004 р.].

Ознаки найближчого аналога, що співпадають з існуючими ознаками винаходу, що заявляють: отримання залізовуглецевого розплаву, подача оксидного матеріалу і відновника, відновлення оксидів легуючих елементів на поверхні металевого розплаву.

По цьому способу пряме легування сталі провадять шляхом подачі оксидного матеріалу, що містить оксиди марганцю та додаткову подачу на поверхню рідкої сталі матеріалу, що містить з'єднання інших легуючих елементів, з рівномірним розподілом їх по поверхні рідкого металу. Відновлення легуючих елементів здійснюється шляхом вводу відновника у процесі подачі оксидного матеріалу, що містить оксиди марганцю і матеріалу, що містить з'єднання інших легуючих елементів, при температурі плавлення суміші всіх оксидних з'єднань легуючих елементів. Як відновник використовується алюміній або вуглецевмісний матеріал.

Відомий спосіб не забезпечує досягнення технічного результату, що вимагається, за наступними причинами.

Продувка розплаву киснем після подачі в сталеплавильний агрегат рідкого чавуну та шлакоутворюючих матеріалів приводить до зниження вмісту в розплаві вуглецю і відповідно до збільшення в ньому активного кисню. Це приводить до необхідності видалення окислювального шлаку. Подальше проведення прямого легування сталі шляхом вводу на поверхню рідкого металу оксидного матеріалу, що містить оксиди марганцю і хрому, і відновника приводить до необхідності збільшення витрат відновника, необхідного для зменшення активного кисню розплаву і забезпечення більш повного вилучення легуючих елементів із оксидного матеріалу.

Недоліком цього способу є також незначне використання відновлювального потенціалу матеріалу-відновника, що подається разом з оксидним матеріалом на поверхню рідкого металу, обумовленого наявністю окислювальної атмосфери плавильного агрегату і тим, що оксидні матеріали вводяться у необгрунтованому вигляді. При цьому час відновлення оксидів лімітується швидкістю нагріву та плавлення оксидної частини.

Додаткові і необхідні витрати теплової енергії на вказані процеси негативно впливають на загальний тепловий баланс виплавки сталі, знижуючи температуру металевих ванн, що викликає також і ускладнення технологічного характеру.

Вказані недоліки можуть бути причиною зниження продуктивності процесу і збільшення витрат теплової енергії при виробництві легованої сталі.

В основу винаходу поставлена задача повнішого і найбільш ефективного використання відновлювального потенціалу вуглецю і частково заліза залізовуглецевого розплаву і алюмінію, який міститься в оксидній частині термічної суміші, зменшення вмісту шкідливих домішок і

витрат (в тому числі і теплової енергії) на виробництво сталі і її позапічну обробку за рахунок поетапно-послідовного комплексного прямого легування металу частиною оксидів легуючих елементів, відновлених на першому етапі вуглецем і частково кремнієм і залізом розплаву, і подальшого легування елементами другої частини відновно-термічної суміші оксидів і алюмінію.

5 Технічний результат полягає в тому, що в способі прямого легування розплавленого залізовуглецевого розплаву послідовним комплексним відновленням оксидів легуючих елементів на першому етапі прямого легування частина оксидів відновлюється вуглецем і частково кремнієм і залізом розплаву, а на другому - зневуглецьований рідкий метал легується за рахунок проведення відновлення оксидів легуючих елементів другої частини оксидної шихти 10 алюмінієм екзотермічної суміші. При цьому досягається можливість збільшення кількості легуючих елементів, підвищення ступеню відновлення легуючих за рахунок використання відновлювального потенціалу домішок залізовуглецевого розплаву, зниження вмісту шкідливих домішок у металі і зниження витрат на подальше проведення технологічних операцій при виплавці сталі та її позапічної обробці, в тому числі і витрат теплової енергії.

15 При поетапному проведенні процесів прямого легування сталі є залученням реакцій енд- і екзотермічного характеру розподіл оксидної шихти на частини, що відновлюються вуглецем і частково залізом і кремнієм розплаву, а також алюмінотермічним способом, визначається по балансу приходу і витрат теплової енергії з урахуванням ΔH реакцій відновлення і ΔG реакцій окислювання необхідних легуючих елементів та їх хімічної зрідненості до кисню.

20 Враховуючи необхідність отримання в легованих сталях вмісту вуглецю 0,03÷0,08 мас. %, і термодинамічну можливість відновлення оксидів нікелю вуглецем, залізом і кремнієм металевого розплаву, на першому етапі легування на поверхню металевої ванни вводять необхідну для одержання заданого вмісту Ni, C і Si кількість оксиду нікелю.

Реакції відновлення оксиду нікелю вуглецем і частково залізом і кремнієм чавуну мають вигляд:

25 $(\text{NiO}) + [\text{C}] \rightarrow [\text{Ni}] + \text{CO}(\text{g}) \text{ -----} \Delta G = 90,288 - 0,1723389T \text{ КДж}$
 $2(\text{NiO}) + [\text{Si}] \rightarrow 2[\text{Ni}] + (\text{SiO}_2) \text{ -----} \Delta G = -324,6606 - 0,0262504T \text{ КДж}$
 $(\text{NiO}) + [\text{Fe}] \rightarrow [\text{Ni}] + (\text{FeO}) \text{ -----} \Delta G = -46,398 - 0,01333T \text{ КДж}$
 $\text{MnO}_2 + [\text{C}] \rightarrow \text{MnO} + \text{CO}(\text{g}) \Delta G = -268,330 \text{ КДж при } 1500^\circ\text{C}$
 30 $\text{MnO} + [\text{C}] \rightarrow \text{Mn} + \text{CO}(\text{g}) \Delta G = +35,179 \text{ КДж при } 1500^\circ\text{C}.$

Значення величин зміни енергії Гіббса для реакцій відновлення NiO вуглецем, кремнієм і залізом при 1500 °C дорівнює в КДж: 215, 269; 371,203 і 70,033 зі знаком (-) відповідно.

Для зниження надлишкового вмісту вуглецю і кремнію на поверхню розплаву доцільно вводити, матеріали, що містять оксиди заліза - FeO, Fe₂O₃.

35 Враховуючи приведені термодинамічні параметри приведених реакцій, а також вірогідність отримання досить міцного оксиду MnO при відновленні вихідного оксиду MnO₂ вуглецем чавуну, що підтверджується теоретично і експериментально, як оксид, що відновлюється домішками чавуну (C Si Fe), найбільш раціонально використовувати оксид нікелю. Таким чином, в результаті здійснення реакцій, що розглядаються, розплав на першому етапі легується нікелем 40 з досягненням зниження в ньому вуглецю і кремнію.

Поставлена задача розв'язується тим, що в способі поетапного прямого легування залізовуглецевого розплаву за запропонованим способом на першому етапі на поверхню ванни подаються подрібнені або гранульовані оксиди NiO, які після прогріву і розплавлення відновлюються вуглецем і частково кремнієм і залізом розплаву.

45 Після проведення прямого легування шляхом відновлення NiO проводять другий етап легування металу елементами, відновленими алюмінієм термічної суміші. Значення ентальпій реакцій відновлення алюмінієм оксидів MnO₂, MoO₂, Cr₂O₃ і V₂O₅ при 2000 °C дорівнює в КДж: 876,922; 860,620; 497,002 та 785,924 зі знаком (-) відповідно. Термічність реакцій відновлення вказаних оксидів алюмінієм складає в Дж/г: 4753; 3499; 2412 і 4815 відповідно при 2000 °C.

50 Таким чином, після незначного зниження температури рідкої ванни за рахунок ендотермічної реакції відновлення нікелю, витрати фізичної теплоти рідкого розплаву компенсуються значно більшим тепловим ефектом реакцій алюмінотермічного відновлення Mn, Mo, Cr і V із відповідних оксидів.

Зниження вмісту шкідливих домішок досягається в заявлюваному способі за рахунок 55 використання залізовуглецевого розплаву (чавуну), що є продуктом першої переробки природної сировини, в порівнянні з використанням при виплавці сталі більш брудного за вмістом шкідливих домішок оборотного лому, а також проведенням попередньої десульфурзації чавуну. На відміну від легування сталі феросплавами, зниженню їх вмісту також сприяє здійснення реакцій відновлення на розподілі розплав - шлак алюмінотермії, що спрощує перехід 60 продуктів реакцій (легуючих елементів) в шлак і без утворення в об'ємі розплаву неметалевих

включень - продуктів розкислювання сталі феросплавами. Попереднє видалення сірки спрощує подальший шлаковий режим способу виплавки легованої сталі з формуванням активного по відношенню до сірки шлаку за рахунок вводу в термічну суміш частки вапна і зміни вмісту в ньому оксидів заліза.

5 Значне виділення теплової енергії при алюмінотермічному відновленні термічної суміші оксидів легуючих елементів дозволяє додатково вводити матеріали, що запобігають утворення гетерогенного з низькою активністю і високою температурою плавлення шлаку.

Ефективним технологічним прийомом, що підвищує швидкість і ступінь відновлення оксидів, є проведення короткочасної продувки металевої ванни аргонном для прискорення підводу відновників чавуну (C, Fe, Si), що є лімітуючою стадією відновлення оксиду нікелю.

10 Доцільно як оксидну шихту, що подається при проведенні першого етапу прямого легування, суміш оксидів для рівномірного розподілу на поверхню рідкого чавуну подавати у гранульованому вигляді, а при проведенні другого етапу прямого легування термічну суміш оксидів і алюмінію подавати на поверхню металевої ванни у вигляді брикетів, що підвищує 15 ступінь відновлення оксидів і перехід легуючих елементів в метал і знижує вірогідні втрати матеріалу з високотемпературними тепловими потоками.

Отже, винахід, що заявляється, відповідає умові "новизна".

Таким чином, спосіб, що заявляється, дозволяє більш повно використати відновлювальний та енергетичний потенціали домішок залізовуглецевого розплаву і алюмінію, підвищити ступінь 20 відновлення легуючих елементів, знизити вміст шкідливих домішок у сталі та витрати на виробництво високолегованої сталі.

Пропонований варіант заявлюваного способу легування не виключає можливості реалізації в об'ємі формули винаходу проведення легування рідкого металу в інших агрегатах: кисневому конвертері, печі-ковші та інш.

25 Винахід ілюструється наступним прикладом.

Приклад

В умовах лабораторії кафедри теорії металургійних процесів і фізичної хімії проведено легування розплаву чавуну (21,231 кг) по заявлюваному способу з метою отримання складу легованого металу аналогічного сталі X18H10M2. Температура плавлення даної сталі дорівнює 30 $1375 \div 1400$ °C.

Вихідні дані: Вміст основних елементів в чавуні складає, мас. %: C - 2,87; Si-1,49; Mn-0,57; P - 0,070; S-0,015; Cr-0,25. Температура чавуну, розплавленого в індукційній печі, перед проведенням першого етапу легування нікелем - понад 1500 °C.

35 На першому етапі пряме легування розплаву чавуна відбувається за рахунок відновлення оксидів NiO (3,828 кг) вуглицем і частково залізом і кремнієм, розчиненими в чавуні. На другому - MnO₂ (0,720 кг), MoO₂ (0,808 кг), Cr₂O₃ (7,770 кг); і V₂O₅ (0,540 кг) алюмінотермічним способом. Маса алюмінію термічної суміші склала 4,254 кг.

Кількість оксидних матеріалів першого і другого етапів прямого легування металевого розплаву розрахована на одержання в готовій сталі при повному їх відновленні, мас. %: 10 Ni, 2 40 Mn, 2 Mo, 18 Cr і 1 V.

Після розплавлення оксиду нікелю протягом 1,0 хвилини проводилась продувка аргонном через донну фурму з витратою $10 \cdot 10^{-3}$ м³/хв. Після проведення операцій першого етапу легування, включаючи продувку аргонном температура дослідного розплаву знизилась до 45 1480 °C. По закінченню першого етапу легування металевого розплаву нікелем для зниження надлишкового вмісту вуглецю і кремнію на поверхню розплаву було введено 0,990 кг Fe₂O₃.

На другому етапі легування на поверхню металевого розплаву з незначною кількістю шлакової фази введена залишкова частина екзотермічної суміші оксидів (MnO₂, MoO₂, Cr₂O₃, і V₂O₅) і алюмінію.

Згідно з високою теплопродуктивністю алюмінотермічної суміші, додатково в термічну суміш 50 перед її брикетуванням вводили 4,890 кг B₂O₃, 3,240 кг CaO і 1,620 кг SiO₂. Це дозволило отримати під час другого етапу легування рідко-рухомий шлаковий розплав з температурою плавлення біля 1400 °C.

Температура дослідної сталі після проведення екзотермічних реакцій відновлення вказаних оксидів і короткочасної продувки розплаву аргонном становила понад 1540 °C.

55 Отримано сталь наступного хімічного складу, мас. %: C - 0,08; Si-0,64; Mn-1,91; S-0,009; P - 0,033; Ni-10,8; Cr-16,6; Mo-1,72; V-0,81; Al-0,014.

При цьому ступінь вилучення легуючих елементів складає, мас. %: марганцю - 95,4; хрому - 92,3; нікелю - 100; молібдену - 86,6; ванадію 81,4.

60 Таким чином, використання способу легування, що заявляють, забезпечує високу ступінь засвоєння легуючих елементів за рахунок більш повного використання відновлювальних

потенціалів домішок чавуну і алюмінію термічної суміші оксидів. Підвищено ступінь відновлення легуючих елементів, знижено вміст шкідливих домішок у сталі та витрати на виробництво високолегованої сталі.

5

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

10

Спосіб поетапного прямого легування залізовуглецевого розплаву комплексом елементів, що включає одержання розплаву у сталеплавильному агрегаті, подачу оксидного матеріалу на поверхню розплаву, відновлення легуючих елементів на поверхні розплаву і подачу шлакоутворюючих матеріалів, який **відрізняється** тим, що пряме легування розплаву комплексом елементів проводять поетапно: на першому етапі проводять відновлення частини елементів оксидного матеріалу вуглецем і, частково, залізом і кремнієм залізовуглецевого розплаву, а на другому - додатково додають алюміній для відновлення другої частини елементів оксидного матеріалу.

15

Комп'ютерна верстка Г. Паяльніков

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Урицького, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут промислової власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601