



УКРАЇНА

(19) UA (11) 44822 (13) U
(51) МПК (2009)
C21C 7/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

видається під
відповідальність
власника
патенту

(54) ДРІТ ДЛЯ ОБРОБКИ РІДКИХ МЕТАЛІВ КАЛЬЦІЄМ

1

2

(21) u200905905

(22) 09.06.2009

(24) 12.10.2009

(46) 12.10.2009, Бюл.№ 19, 2009 р.

(72) ДЮДКІН ДМИТРО ОЛЕКСАНДРОВИЧ, КИСІ-
ЛЕНКО ВОЛОДИМИР ВАСИЛЬОВИЧ(73) ДЮДКІН ДМИТРО ОЛЕКСАНДРОВИЧ, КИСІ-
ЛЕНКО ВОЛОДИМИР ВАСИЛЬОВИЧ

(57) 1. Дріт для обробки рідких металів кальцієм, який складається зі сталевий оболонки та порошкового заповнювача, що містить в собі кальцій, кремній, алюміній, вуглець, фосфор та залізо, який **відрізняється** тим, що порошковий заповнювач додатково містить марганець, хром, сірку та домішки (азот, магній, стронцій, титан та ін.), а кремній у складі заповнювача знаходиться у вигляді сплаву з залізом, причому співвідношення між інгредієнтами заповнювача встановлюють наступним, мас. %:

кальцій	26-56
кремній	30-65
алюміній	не більше 3,0
марганець	не більше 1,0
вуглець	не більше 0,5
хром	не більше 0,5
фосфор	не більше 0,05
сірка	не більше 0,05
домішки (азот, магній, стронцій, титан та ін.)	не більше 0,6
залізо	залишок.

2. Дріт за п. 1, який **відрізняється** тим, що як сплав кремнію з залізом використовують феросиліцій, причому вміст Si в феросиліції становить 60-95 мас. %.

3. Дріт за пп. 1,2, який **відрізняється** тим, що кальцій в складі заповнювача знаходиться у вигляді металевий кальцію, в т.ч. у вигляді гранул, зі вмістом чистого Ca не менше 95,0 мас. %.

Корисна модель відноситься до галузі чорної металургії, зокрема до позапічної обробки металургійних розплавів порошкоподібними реагентами.

Відомий дріт для позапічної обробки сталі кальцієм, що складається з сталевий оболонки та порошкового заповнювача, який містить в собі кальцій та кремній у вигляді сплаву-силікокальцію марок СК15, СК20 та СК30 (вміст кальцію в сплаві становить 15-30мас.%, "Металл и литье Украины", 2000, №1-2, с.17-20). Введення кальцію в рідку сталь в сплав з кремнієм дозволяє знизити пружність дисоціації парів кальцію й пари останнього встигають прореагувати в глибині розплаву. Цим самим досягається в певній мірі глибинна пасивація кальцію й процес обробки сталі перебігає спокійно. Але цей дріт має ряд недоліків. При вказаному вмісту кальцій з кремнієм утворює хімічно неміцну сполуку CaSi_2 , до того ж при вмісту кальцію 25-30мас.% температура розплавлення такої сполуки відносно низька (близько 1000°C), що призводить до підвищеного вигару, низького ступеню засвоєння кальцію та підвищеним витратам дроту. В заповнювачі дроту також не визначено співвідношення між кальцієм та кремнієм, внаслідок чого, окремі його частки можуть бути перена-

сичені кальцієм, а інші містити його недостатньо, що призводить до підвищеного вигару Ca, неповній глобуляризації неметалевих включень та нестабільним результатам при використанні дроту. Крім того силікокальцій СК30 є доволі дорогим матеріалом (вартість чистого Ca в СК30 в даний період в 2,5 рази вища вартості металевий Ca), причому при сумарному вмісті в ньому Ca 30мас.% досить часто значна частина Ca знаходиться у вигляді оксидів, що неможливо виявити при проведенні звичайного аналізу на підприємстві. Це також призводить до нестабільних результатів та підвищених витрат при використанні дроту з силікокальцієм.

Найбільш близьким за технічною суттю та досягаємому ефекту до дроту, що заявляється, є дріт для обробки рідких металів кальцієм, що складається з сталевий оболонки та порошкового заповнювача, який містить в собі кальцій, кремній, алюміній, вуглець, фосфор, залізо, причому кальцій знаходиться в заповнювачі, як у вигляді сплаву з кремнієм, так і у чистому вигляді [Дріт для позапічної обробки металургійних розплавів. Патент України на корисну модель №17748]. При використанні такого дроту дещо підвищується ефектив-

(19) UA (11) 44822 (13) U

ність використання кальцію, але він має ряд недоліків. Вказаний вміст у складі заповнювача кальцію та кремнію не дозволяє стабільно утворювати хімічно міцну кальційкремнієву сполуку, температура розплавлення таких сполук буває відносно низька (менше 1000°C), що призводить до підвищеного вигару, низького ступеню засвоєння кальцію та підвищеним витратам дроту. Відсутність в складі заповнювача дроту марганцю та хрому дещо загальмовує процес утворення в середині дроту залізокремнійкальцієвої лігатури й не дозволяє синхронізувати процеси утворення лігатури та її вивільнення в рідкий метал. Це призводить до нестабільних результатів та підвищених витрат при використанні дроту з силікокальцієм.

В основу корисної моделі поставлена задача вдосконалити дріт для обробки рідких металів кальцієм шляхом зміни складу заповнювача дроту, використанням в ньому кремнію у вигляді сплаву с залізом та визначенням означених меж співвідношення й залежностей між складовими інгредієнтами порошкового заповнювача дроту. Рішення цієї задачі дає змогу по мірі занурювання дроту в метал швидко утворювати в середині дроту однорідний залізикальційкремнієвий сплав (з домішками алюмінію, вуглецю, марганцю, хрому, фосфору та ін.) з відносно високою температурою розплавлення (понад 1200°C), знизити температуру рідкого металу в локальній зоні взаємодії, синхронізувати процеси утворення, вивільнення в розплав і розплавлення утвореного в заповнювачі сплаву, досягати глибинної пасивації кальцію, охопити реакцією взаємодії кальцію з розплавом максимальний об'єм металу в ковші. Це дозволяє значно підвищити ефективність використання кальцію, забезпечуючи повну глобуляризацию неметалевих включень, знизити витрати дроту та загальні витрати при позапічній обробці.

Суть корисної моделі полягає в тому, що в дроті для обробки рідких металів кальцієм, який складається зі сталевий оболонки та порошкового заповнювача, що містить в собі кальцій, кремній, алюміній, вуглець, фосфор та залізо, порошковий заповнювач додатково містить марганець, хром, сірку та домішки (азот, магній, стронцій, титан та ін.), а кремній у складі заповнювача знаходиться у вигляді сплаву с залізом, причому співвідношення між інгредієнтами заповнювача встановлено наступним, мас. %:

кальцій	26-56;
кремній	30-65;
алюміній	не більше 3,0;
марганець	не більше 1,0;
вуглець	не більше 0,5;
хром	не більше 0,5;
фосфор	не більше 0,05;
сірка	не більше 0,05;
домішки (азот, магній, стронцій, титан та ін.)	не більше 0,6;
залізо	залишок.

В якості сплаву кремнію с залізом може використовуватися феросиліцій зі вмістом Si 60 - 95мас.%. Кальцій в складі заповнювача може знаходитися у вигляді металевий кальцію, в т.ч. у вигляді гранул, зі вмістом чистого Са не менше

95,0мас.%. Спільними з прототипом суттєвими ознаками є:

- сталевий оболонка;
- порошковий заповнювач, що містить кальцій, кремній, алюміній, вуглець, фосфор та залізо. Суттєвими ознаками, що відрізняються від прототипу, є:

- порошковий заповнювач додатково містить марганець, хром, сірку та домішки (азот, магній, стронцій, титан та ін.);

- кремній у складі заповнювача знаходиться у вигляді сплаву с залізом;

- співвідношення між інгредієнтами заповнювача встановлено наступним, мас. %:

кальцій	26-56;
кремній	30-65;
алюміній	не більше 3,0;
марганець	не більше 1,0;
вуглець	не більше 0,5;
хром	не більше 0,5;
фосфор	не більше 0,05;
сірка	не більше 0,05;
домішки (азот, магній, стронцій, титан та ін.)	не більше 0,6;
залізо	залишок.

Додатковими суттєвими ознаками є:

- в якості сплаву кремнію с залізом використовується феросиліцій, причому вміст Si в феросиліції становить 60-95мас.%;

- кальцій в складі заповнювача знаходиться у вигляді металевий кальцію, в т.ч. у вигляді гранул, зі вмістом чистого Са не менше 95,0мас.%. Наведені вище ознаки є необхідними й достатніми для всіх випадків, на які розповсюджується область застосування корисної моделі.

Між суттєвими ознаками і технічним результатом-підвищенням ступеня використання кальцію, повній глобуляризацией неметалевих включень, зниженням витрат дроту та загальних витрат при позапічній обробці - існує причинно-наслідковий зв'язок, який пояснюється наступним чином. Як відомо, залізо є основою для утворення залізикальційкремнієвого сплаву. Сплав з таким співвідношенням між інгредієнтами заповнювача-однорідний з рівномірним розподілом кальцію як по перетині, так і по об'єму дроту, тому в глибині розплаву не утворюються локальні зони, перенасичені кальцієм, або навпаки. Для виробництва дроту в основному використовується сплав кремнію с залізом (феросиліцій) та металевий кальцій, що разом містять всі зазначені компоненти. Межа вмісту кальцію й кремнію в складі заповнювача обумовлена утворенням міцного кальційзалізокремнієвої сполуки з відносно високою температурою розплавлення для найбільш ефективного використання кальцію. Вміст фосфору та сірки обмежується тим, що при його наявності більше 0,05% буде підвищуватися їх вміст у сталі при обробці, що у свою чергу призведе до негативних наслідків і обмеженого застосування дроту, особливо при обробці відповідальних марок стали. Межа вмісту домішок (азот, магній, стронцій, титан та ін.) 0,06% обумовлена їх вмістом в складі феросиліцію і металевий кальцію та обмеженнями при використанні дроту. Наявність алюмінію й вуглецю в заповнювачі з однієї сторони обумовлене

особливостями способу виробництва феросиліцію - алюмотермічний або вуглетермічний, а з іншої сторони присутність цих елементів у заповнювачі в зазначеній кількості підвищує ефективність використання кальцію за рахунок попереднього розкислення металу в локальній зоні взаємодії, що було підтверджено спеціально проведеними дослідженнями. Присутність в складі заповнювача дроту марганцю та хрому в зазначених межах прискорює процес утворення в середині дроту залізокремніймагнієвої лігатури. По мірі занурювання дроту в рідкий метал (сталь) кальцій металевий всередині дроту розплавляється (температура розплавлення кальцію становить 851°C, температура випаровування-1492°C), потім сплав кремнію з залізом також розплавляється (температура розплавлення феросиліцію зі вмістом Si 60-95% становить 1200-1400°C), далі кальцій розчиняється в розплавленому сплаві кремнію з залізом (кальцій необмежено розчиняється в кремнії) і в середині дроту утворюється однорідний залізоталіюкремнійсвий сплав (з домішками алюмінію, вуглецю, марганцю, хрому, фосфору та ін.) з відносно високою температурою розплавлення (понад 1200°C). По мірі утворення залізоталіюкремнійсвого сплаву й розплавлення оболонки дроту перебігає комплекс процесів взаємодії Ca, Si та його сполук в феросиліції FeSi, FeSi₂ та ін. (нагрів, фазовий перехід, дисоціація, розплавлення, розчинення і т.д.) як всередині дроту, так і в локальному місці вивільнення заповнювача в розплав, що знижує температуру в мікрооб'ємах зон взаємодії залізоталіюкремнійсвого сплаву (з домішками алюмінію, вуглецю, марганцю, хрому, фосфору та ін.) й рідкого металу. Завдяки присутності в складі заповнювача марганцю та хрому синхронізуються процеси утворення, вивільнення в розплав і розплавлення утвореного в заповнювачі сплаву. Все це призводить до зменшення виходу кальцію та підвищення його засвоєння при позапичній обробці металургійних розплавів та досягається майже повна глибинна пасивація кальцію. В локальній зоні взаємодії з розплавом кальцій розчиняється, піддаючи повній глобуляризації всі неметалеві включення. В разі недотримання означених меж співвідношення між інгредієнтами в складі заповнювача (в першу чергу між кальцієм, кремнієм та залізом) утворюваний сплав буде неоднорідним, окремі його частки можуть бути перенасичені кальцієм, а інші містити його недостатньо, що призводить до піроефекту, викидам та нестабільним результатам при використанні дроту й підвищеним витратам як дроту, так і загальним витратам при позапичній обробці. При використанні такого дроту знижуються загальні витрати на позапичну обробку рідкої сталі за рахунок зниження витрат дроту та затрат на його виготовлення (через надмірну трудність отримання якісного силікокальцію зі вмістом кальцію більше 25%мас. в промислових масштабах, він є доволі дорогим матеріалом, а його частка в складі дроту перевищує 50%). Для оптимізації витрат дроту вміст кремнію в феросиліції має становити 60-95мас.%, а металевий кальцій в складі заповню-

вача має знаходитися у вигляді гранул зі вмістом чистого Ca не менше 95,0мас.%.

Проведений аналіз показав, що зазначена сукупність суттєвих ознак забезпечує технічний результат-підвищення ступеня використання кальцію, повна глобуляризація неметалевих включень, зниження витрат дроту та загальних витрат при позапичній обробці.

Готують порошковий дріт наступним чином. Сталеву стрічку профілюють в жолобоподібну оболонку. Дозованими порціями з двох бункерів заповнюють оболонку порошками феросиліцію та металевого (гранульованого) кальцію у необхідній кількості, які рівномірно розподіляється по жолобу оболонки. Потім за допомогою роликів клітей обтискають оболонку і формують замок. Готовий дріт намотується на котушку і поставляється у відділенні обробки сталі.

На одному з металургійних комбінатів проведені випробування запропонованого дроту. Заповнення дроту Ø15мм складає 250г/м. Склад заповнювача наступний, мас. %:

кальцій	- 40,
кремній	- 40,
алюміній	- 2,0,
марганець	- 0,8,
вуглець	- 0,4,
хром	- 0,4,
фосфор	- 0,04,
сірка	- 0,04,
домішки (азот, магній, стронцій, титан та ін.)	- 0,04,
залізо	- залишок.

Дріт вводили за допомогою трайбапарату в стальківш на установці доводки металу після у середньовальної продувки під час виробництва сталі 1008. Витрати дроту склали 200м на 150-т ківш (0,57кг/т сталі). Проведено 10 обробок сталі. В середньому засвоєння кальцію по готовому металу (проба на МБЛЗ) становить 27,8%. Всі неметалеві включення глобуляризовано, метал повністю розливається на МБЛЗ та має підвищені ливарні та механічні властивості.

На цьому ж комбінаті використовується також дріт із наступним складом заповнювача, мас. %:

кальцій	- 40,
кремній	- 46,
алюміній	- 1,0,
вуглець	- 1,0,
фосфор	- 0,04,
залізо	- залишок,

причому виготовляють такий дріт із суміші силікокальцію СК30 та металевого кальцію. Засвоєння кальцію із цього дроту на проведених обробках склало 18% (готовий метал) при виробництві сталі 1008. Для досягнення такого ж рівню кальцію в готовому металі, як і при використанні корисної моделі, цього дроту необхідно ввести на 54% відн. більше (0,88кг/т сталі), при цьому загальні витрати на позапичну обробку кальцієм при використанні дроту-прототипу були більшими на 95%. При розливанні сталей, оброблених цим дротом, на МБЛЗ інколи затягувало розливальні стакани, що свідчить про неповну глобуляризацію неметалевих включень.

