



УКРАЇНА

(19) UA (11) 38010 (13) A

(51) 7 C22C38/04, C21C5/04

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ
НА ВИНАХІДвидається під
відповідальність
власника
патенту

(54) СТАЛЬ І СПОСІБ ЇЇ ВИРОБНИЦТВА

(21) 2000052782

(22) 16.05.2000

(24) 15.05.2001

(33) UA

(46) 15.05.2001, Бюл. № 4, 2001 р.

(72) Трегубенко Геннадій Миколайович, Рабінович Олександр Вольфович, Тарас'єв Михайло Іванович, Ігнатов Микола Володимирович, Коржавін Володимир Андрійович, Пірогов Віталій Олександрович, Пучиков Олександр Володимирович, Черненко Валерій Тарасович, Шапошніков Віталій Олександрович

(73) Трегубенко Геннадій Миколайович, Рабінович Олександр Вольфович, Тарас'єв Михайло Іванович, Ігнатов Микола Володимирович, Коржавін Володимир Андрійович, Пірогов Віталій Олександрович, Пучиков Олександр Володимирович, Черненко Валерій Тарасович, Шапошніков Віталій Олександрович

(57) 1. Сталь, що вміщує вуглець, марганець, кремній, хром, нікель, мідь, алюміній, титан, азот, залізо, яка **відрізняється** тим, що вона додатково вміщує кальцій при такому співвідношенні компонентів, мас. %:

Компоненти	Мас. %	Компоненти	Мас. %
Вуглець	0,15-0,40	Мідь	0,005-0,50
Марганець	0,20-1,50	Алюміній	0,005-0,10
Кремній	0,15-1,20	Титан	0,005-0,04
Хром	0,01-1,00	Азот	0,012-0,045
Нікель	0,01-0,60	Кальцій	0,001-0,10
		Залізо	Інше

при виконанні співвідношень

$$\frac{0,52\text{алюміній} + 0,29\text{титан}}{\text{азот}} \geq 1; \frac{\text{кальцій}}{\text{сірка}} \leq 2.$$

2.Спосіб виробництва сталі, що включає виплавку, легування рідкої сталі азотом і її розливання, який **відрізняється** тим, що азот вводять у кількості, що забезпечує його виділення в газові бульбашки на заданій стадії твердіння зливка, і визначається за рівняннями:

$$[N]_{\min} = 0,8[N]_{TB} + 0,2\sqrt{[N]_{TB}[N]_P} + 0,29[Ti] \dots\dots\dots(1)$$

$$[N]_{\max} = \chi[N]_{TB} + (1 - \chi)\sqrt{[N]_{TB}[N]_P} + 0,29[Ti], \dots\dots\dots(2)$$

де $[N]_{\min}$ і $[N]_{\max}$ - мінімальний і максимальний вміст азоту в рідкій сталі перед розливанням, мас. %;
 $[N]_{TB}$ і $[N]_P$ - розчинність азоту у твердому і рідкому металі при температурі кристалізації, мас. %;
 $[Ti]$ - вміст титана в сталі, мас. %;
 χ - задана частка металу, що кристалізується без азотного кипу.

Винахід відноситься до чорної металургії, зокрема до виробництва високоміцної сталі, призначеної для виготовлення листового і фасонного прокату, а також інших виробів.

Відома полуспокійна сталь із карбонітрідним зміцненням типу Г2АФпс, що містить, мас. %:

Компоненти	Мас. %
Вуглець	0,05-0,21
Марганець	1,3-1,7
Кремній	0,05-0,15
Ванадій	0,05-0,18
Азот	0,015-0,030
Залізо	Інше

(19) UA (11) 38010 (13) A

при цьому для одержання оптимальної структури зливку і максимального збільшення виходу придатного металу, кремній вводять у кількості, обумовленій рівнянням:

$$[Si] = 0,05 + 0,096[C] - 0,45[Mn] + 0,0069[H] + 2,1[N] - 10[V] - 0,008(v_p - v),$$

де v_p - швидкість розливання металу у виливницю, м/хв.; $v = 0,3-0,5$ м/хв (Шнееров Я.А., Вихлявщук В.А. Полупокройная сталь. М.: Металургия, 1973. - С.136-141, 301-310).

Така сталь має високу міцність і холодостійкість і при її виробництві величина головної обрізи складає 3-6%. Проте через високу вартість і дефіцитність ванадію виробництво сталі значно обмежено. А застосування більш дешевих і недефіцитних елементів, таких як алюміній і титан, замість ванадію для карбонітридного зміцнення напівспокійної сталі не доцільно, тому що вони будуть виступати як розкислювачі і їхнє використання підвищить головну обрізь. Слід також відзначити, що якість напівспокійної сталі звичайно нижча, ніж у спокійної сталі, що обмежує область її застосування. При цьому підвищений вміст кисню в металі, що недостатньо розкислений, негативно впливає на абсорбцію азоту, що знижує позитивний ефект від легування їм.

Найбільш близькою за своїм складом до сталі, що запропонована, є сталь з карбонітридним зміцненням наступного хімічного складу, мас. % :

Компоненти	Мас. %
Вуглець	0,26-0,50
Марганець	0,80-2,00
Кремній	0,10-1,20
Хром	0,01-1,00
Нікель	0,01-1,20
Мідь	0,01-0,40
Алюміній	0,001-0,10
Титан	0,001-0,15
Азот	0,003-0,02
Миш'як	0,001-0,08
Ванадій	0,01-0,25
Залізо	Інше

(Пат. України № 19883, МПК 6 С22С 8/00 від 13.08.1996 р. "Сталь").

Така сталь має високий комплекс міцнісних і пластичних характеристик. Проте при виробництві зливків даної сталі через необхідність видалення усадної раковини вихід придатного металу зменшується на 14-16%.

Задачею даного винаходу є зниження головної обрізи при виробництві зливків глибоко розкисленої сталі і збереження високого рівня міцнісних і пластичних властивостей металу.

Поставлена задача вирішується тим, що запропонована сталь, що вміщує вуглець, марганець, кремній, хром, нікель, мідь, алюміній, титан, азот, залізо, додатково містить кальцій при такому співвідношенні компонентів, мас. %:

Компоненти	Мас. %
Вуглець	0,15-0,40
Марганець	0,20-1,50
Кремній	0,15-1,20
Хром	0,01-1,00
Нікель	0,01-0,60
Мідь	0,005-0,50
Алюміній	0,005-0,10
Титан	0,005-0,04
Азот	0,012-0,045
Кальцій	0,001-0,10
Залізо	Інше

при виконанні співвідношень

$$\frac{0,52\text{алюміній} + 0,29\text{титан}}{\text{азот}} \geq 1; \quad \frac{\text{кальцій}}{\text{сірка}} \leq 2.$$

Засіб виробництва сталі, що включає виплавку, легування рідкої сталі азотом і її розливання, відрізняється тим, що азот вводять у кількості, що забезпечує його виділення в газові пузири на заданій стадії твердіння зливка, і визначається за рівняннями:

$$[N]_{\min} = 0,8[N]_{TB} + 0,2\sqrt{[N]_{TB}[N]_P} + 0,29[Ti] \quad (1)$$

$$[N]_{\max} = \chi[N]_{TB} + (1 - \chi)\sqrt{[N]_{TB}[N]_P} + 0,29[Ti], \quad (2)$$

де $[N]_{\min}$ і $[N]_{\max}$ - мінімальний і максимальний вміст азоту в рідкій сталі перед розливанням, мас. %; $[N]_{TB}$ і $[N]_P$ - розчинність азоту у твердому і рідкому металі при температурі кристалізації, мас. %; $[Ti]$ - вміст титана в сталі, мас. %; χ - задана частка металу, що кристалізується без азотного кипу.

Введення до складу запропонованої сталі азоту в кількості 0,012-0,045%, що залежить від ряду чинників, дозволяє знизити головну обрізь при виробництві зливків глибоко розкисленої сталі за рахунок формування оптимальної структури зливка з розсердженою усадочною раковиною.

Введення кальцію необхідно для компенсації негативного впливу високого вмісту азоту в сталі на її пластичність і ударну в'язкість. Кальцій забезпечує диспергування і глобулірування сульфідної фази і збільшує пластичність і ударну в'язкість, у тому числі і при низьких температурах. Нижня межа вмісту кальцію (0,001%) відповідає низькій концентрації сірки в сталі і забезпечує мінімум пластичності й ударної в'язкості. Верхня межа вмісту кальцію (0,10%) відповідає максимально припустимій концентрації сірки (0,05%) у металі. При цьому збільшення концентрації кальцію більш, ніж подвійний вміст сірки не призводить до додаткового поліпшення властивостей сталі і є економічно недоцільним.

Введення до складу запропонованої сталі титану та алюмінію дозволяє очистити твердий розчин від азоту і вуглецю, що забезпечує підвищення пластичності й ударної в'язкості, у тому числі і при низьких температурах. Карбонітриди титану, що

утворюються при цьому, і нітриди алюмінію підвищують міцнісні властивості сталі. Комплексне легування азотом, титаном і алюмінієм зменшує розмір зерна металу при кристалізації, гарячій прокатці і термообробці, поліпшуючи технологічні властивості сталі і компенсуючи окрихчувальний вплив кремнію. Легування титаном у кількості 0,005-0,04% і алюмінієм - 0,005-0,10% обумовлене граничним вмістом азоту 0,012-0,045%. Так, при введенні титану нижче 0,005% не відбувається зв'язування азоту в карбонітриди при кристалізації і не забезпечується здібнення литої структури металу і поліпшення його технологічних властивостей. При цьому мінімальний спільний вміст титану й алюмінію повинен забезпечити зв'язування всього азоту і може бути обчислений в атомних відсотках, виходячи зі стехіометричного співвідношення елементів у нітридах титану (TiN) і алюмінію (AlN):

$$[N] = [N]_{TiN} + [N]_{AlN} \leq [Ti]_{TiN} + [Al]_{AlN}.$$

Або, переходячи від атомних відсотків до масових, одержимо:

$$0,52[Al] + 0,29[Ti] \geq [N].$$

Введення титану вище 0,04% і алюмінію - 0,10% призводить до зменшення пластичності й ударної в'язкості. При цьому малі концентрації титану (0,005-0,04%) активніше, ніж ванадій підвищують ударну в'язкість і знижують поріг холодноломкості.

У запропонованій сталі кремній (0,15-1,20%) використовується не тільки як розкислювач, що дозволяє одержувати глибоко розкислений метал, але і як корисний легуючий елемент. Легування сталі кремнієм призводить до зміцнення твердого розчину і підвищення міцнісних характеристик сталі, що дозволяє зробити часткову заміну їм більш коштовного марганцю. Проте при введенні кремнію вище його верхньої межі (1,20%) різко зменшується пластичність. Нижня межа змісту марганцю (0,20%) обумовлена необхідним рівнем міцнісних властивостей. При його концентрації більш 1,50% знижується пластичність і погіршується зварюваність. Нижня межа вуглецю в сталі (0,15%) обрана з умови забезпечення достатнього рівня міцності металу. Максимальний зміст вуглецю (0,40%) обмежений його негативним впливом на пластичність сталі і зварюваність.

Хром підвищує стійкість сталі проти корозії і збільшує міцність сталі. При концентрації його менш 0,01% корозійна стійкість і міцність металу не підвищуються, а при концентрації більш 1,00% відбувається істотне зниження в'язкісних характеристик сталі.

Мідь підвищує корозійну стійкість сталі. Нижня межа її змісту (0,005%) обумовлена забезпеченням мінімуму корозійної стійкості, а верхня межа (0,50%) - можливим окрихчуванням металу за рахунок виділення міді у вільному стані і зниженням технологічних властивостей сталі при гарячій прокатці. Спільне легування міддю і нікелем (0,01-0,60%) підвищує міцнісні властивості металу.

Сутність запропонованого способу виробництва сталі полягає в тому, що на початковій стадії кристалізації виділення азоту в газові пузири відсутнє,

потім у процесі твердіння зміст азоту в залишковому розплаві збільшується за рахунок значної різниці його розчинності в рідкому і твердому металі і після формування щільної безпузиристої зовнішньої корки зливку необхідної товщини, у тому числі і на "дзеркалі" металу, перевищує критичне значення на фронті кристалізації і починається азотний кип. Тому подальше формування зливка відбувається з утворенням численних газових пузирів, що компенсують усадку металу.

При введенні азоту менш $[N]_{\min}$, обумовленого рівнянням (1), азотний кип починається лише на заключній стадії кристалізації зливка, і виділення азоту в газові пузири вже практично не впливає на процес утворення усадочної раковини.

При введенні азоту більш $[N]_{\max}$, що розраховується за рівнянням (2), утворення газових пузирів може починатися ще до формування достатньо товстої зовнішньої корки зливку, що призведе до їхнього розкриття при наступній гарячій деформації і збільшенню браку металу за якістю поверхні. Крім того, інтенсивний кип у головній частині зливка призводить до утворення відкритої пористості, що обумовлює окислюваність поверхні, виключає її зварюваність при гарячій деформації і призводить до збільшення головної обрізі.

Величина частки металу, що повинна кристалізуватися без азотного кипу, необхідна для розрахунку $[N]_{\max}$ за рівнянням (2), задається через необхідну товщину щільного безпузиристого шару і технологічні та теплофізичні чинники розливки і твердіння сталі:

$$\chi = \frac{k_{об} S}{V} \sqrt{\tau_{max} + \left(\frac{d + \frac{u_k c}{w}}{k_n} \right)^2} - \frac{u_0 c}{w};$$

де $k_{об}$ і k_n - коефіцієнти об'ємного і лінійного твердіння для металу, залитого при температурі кристалізації, см/хв^{0,5};

S - площа поверхні зливку, см²;

V - об'єм зливку, см³;

τ_{max} - максимальний час заповнення виливниці в ході розливання, хв.;

d - необхідна товщина щільного безпузиристого шару на "дзеркалі" металу, см;

u_k - перегрів сталі вище температури твердіння у верхній частині виливниці відразу після її наповнення, °C;

c - теплоємність рідкої сталі, Дж/(моль·°C);

w - кількість тепла твердіння (захована теплота + теплота перетворення + теплота охолодження корки), Дж/моль;

u_0 - перегрів сталі вище температури твердіння, °C.

Застосування запропонованого способу виключає розкриття газових пузирів при нагріванні в колючках і прокатуванні зливків і гарантує закриту розсерджену пористість, що забезпечує її хороше заварювання при гарячій деформації. Універсальність технології за запропонованим способом дає можливість використовувати її при різних умовах розливання металу у виливницю і твердіння зливка, що дозволяє організувати серійне виробництво на різноманітних підприємствах чорної металургії.

У результаті розширеного пошуку по патентній і науково-технічній літературі у відповідних рубриках МПК й УДК сукупність істотних ознак, цілком або частково збіжна з тією, що пропонується, і дозволяє вирішувати поставлену винахідницьку задачу, не була виявлена в жодному технічному рішенні, отже, даний винахід відповідає критерію "новизна".

З відомого рівня техніки сукупність істотних ознак зазначеного технічного рішення з очевидністю не випливає. Отже, запропонований винахід відповідає критерію "винахідницький рівень".

Запропонований винахід пройшов апробацію в дослідно-промислових умовах Алчевського металургійного комбінату (склад № 10, табл. 1 і 2). Отже, він відповідає критерію "промислова придатність".

Для оцінки властивостей запропонованої сталі і величини головної обрізі при її виробництві, у порівнянні з позамежними складами і прототипом, були виплавлені в індукційній печі експериментальні плавки, хімічний склад яких приведений у табл. 1. Розливання металу проводили зверху в розширені донизу виливниці при перегріві 100°C. Час заповнення виливниці складав 0,55 хв. Перегрів сталі вище температури твердіння у верхній частині виливниці відразу після її наповнення був 40°C. Маса зливка складала 150 кг при співвідношенні $S/V=0,23 \text{ см}^{-1}$. З метою наближення умов кристалізації зливків малої маси до промислових, коли $k_{об} = 2,5 \text{ см/хв}^{0,5}$, $k_n = 2,0 \text{ см/хв}^{0,5}$ і $c/w = 0,0014^\circ\text{C}^{-1}$, виливницю перед розливанням прогрівали газом до 500-700°C. Гарячу деформацію зливків на штаби перетином 55 x 25 мм здійснювали вільним куванням на 10-т молоті. Потім ковані штаби нагрівали до температури $A_{c3}+(70-100)^\circ\text{C}$ і прокатували на стані 300 в один прохід з обтиском 50%.

Виплавка сталі на БАТ "Алчевський металургійний комбінат" проводилась в 300 т мартенівській печі, температура металу, що випускається, складала 1620°C. Легування азотом проводили в сталерозливному ковші азотованим силікомарганцем. Розливання сталі проводилося зверху через стакан діаметром 70 мм у виливниці ємністю 9 т для розливання полуспокійного металу при співвідношенні $S/V = 0,07 \text{ см}^{-1}$. Тривалість наповнення виливниці складала на початку розливання 0,92 хв, а наприкінці - 1,92 хв. З огляду на різноманітні умови на початку і кінці розливання, $[N]_{\max}$ розраховувалося для свого найменшого значення, тобто для умов кінця розливання ($u_0 = 60^\circ\text{C}$; $u_k = 20^\circ\text{C}$).

Гаряча деформація зливків проводилася на блюмінгу, а потім на профіль СВП22 на стані 600.

При розрахунках необхідну товщину щільного безпузиристого шару на "дзеркалі" металу для експериментальних плавок задавали рівною 0,7 см, для дослідно-промислової - 1,0 см. При цьому частка металу, що кристалізується без азотного кипу, в першому випадку складала 0,34, в другому (наприкінці розливання) - 0,18.

Вміст азоту визначали на газоаналізаторі фірми "Лесо" з точністю до $10^{-4}\%$.

Конкретний склад сталі в кожній плавці і результати дослідження залежності величини головної обрізі від змісту азоту в рідкому металі для обох випадків приведені в табл. 1. Як впливає з цих даних, введення азоту в оптимальних межах (рівняння (1) і (2)), дозволяє знизити головну обрізу до 3-6%.

Результати випробувань (табл. 2) показали, що запропонована сталь має високий рівень механічних властивостей. При цьому запропонована сталь має більш високий комплекс міцнісних і пластичних характеристик, ніж прототип. Так більш висока міцність сталі плавов №№ 7-9, що мають близький хімічний склад із плавкою № 1 (прототип), крім азоту і кальцію, пов'язана з підвищеним тістом азоту в запропонованій сталі, а підвищена пластичність і ударна в'язкість - із додатковим введенням кальцію і дотриманням оптимальних співвідношень між елементами в металі.

Позитивний вплив введення кальцію на механічні властивості сталі показано на прикладі плавов №№ 7 і 11, що мають практично однаковий склад (крім кальцію) і однакову міцність, але метал з оптимальним змістом кальцію (0,001-0,10%) має більш високу пластичність і ударну в'язкість. Порівнюючи результати випробувань складів №№ 9 і 12, видно, що введення кальцію вище його верхньої межі (0,10%) уже не призводить до додаткового поліпшення властивостей металу.

На підставі плавов №№ 13 і 14 (позамежні склади), очевидно, що вони мають значно гірший комплекс міцнісних і пластичних властивостей. Так склад № 13 відрізняється від запропонованої сталі більш низьким рівнем міцності, а склад № 14 - поганою пластичністю й ударною в'язкістю.

Таким чином, запропонований склад сталі і за сіб її виробництва вирішує поставлену задачу - зниження головної обрізі при виробництві зливків глибоко розкисленої сталі (до 3-6%) і збереження високого рівня міцнісних і пластичних властивостей металу.

Таблиця 1

Номер складу сталі	Зміст елементів, мас. %										[N] _{min} мас. %	[N] _{max} мас. %	Величина головної обрізі злив- ка, %
	C	Mn	Si	Cr	Ni	Cu	Al	Ti	Ca	N			
Відома сталь (прототип)													
1.*	0,40	1,41	1,05	0,62	0,74	0,33	0,051	0,093	-	0,0150	-	-	15,1
Запропонована сталь													
2.	0,15	0,20	0,15	0,01	0,01	0,005	0,025	0,005	0,001	0,0134	0,0132	0,0175	4,6
3.	0,16	0,28	0,59	0,68	0,03	0,25	0,063	0,012	0,030	0,0188	0,0157	0,0195	3,3
4.	0,15	0,34	0,43	0,96	0,51	0,49	0,074	0,021	0,055	0,0216	0,0178	0,0218	3,5
5.	0,21	0,23	0,77	0,49	0,60	0,45	0,056	0,008	0,040	0,0207	0,0205	0,0248	4,8
6.	0,28	0,58	0,83	0,15	0,36	0,011	0,059	0,006	0,022	0,0235	0,0200	0,0243	3,7
7.	0,33	0,96	0,88	0,52	0,12	0,23	0,042	0,031	0,064	0,0274	0,0274	0,0310	5,9
8.	0,38	1,50	0,61	1,00	0,07	0,15	0,10	0,040	0,10	0,0350	0,0316	0,0350	3,6
9.	0,40	1,50	1,20	0,05	0,60	0,50	0,10	0,040	0,10	0,0328	0,0298	0,0342	3,4
10.**	0,36	1,07	0,85	0,10	0,10	0,03	0,046	0,005	0,018	0,0184	0,0182	0,0226	5,6
Поза межні склади													
11.	0,30	0,89	1,03	0,38	0,29	0,24	0,062	0,032	0,0008	0,0281	0,0263	0,0322	4,3
12.	0,39	1,42	1,15	0,12	0,44	0,32	0,089	0,038	0,135	0,0315	0,0291	0,0336	3,5
13.	0,14	0,18	0,15	0,01	0,01	0,05	0,001	0,001	0,0009	0,0115	0,0117	0,0166	14,2
14.	0,41	1,55	1,29	1,07	0,64	0,55	0,12	0,065	0,110	0,0451	0,0386	0,044	17,4

Примітка: * - сталь містить 0,16 мас. % ванадію;

** - дослідно-промислова плавка в умовах ВАТ "Алчевський металургійний комбінат".

Таблиця 2

Номер складу сталі	Міцносні характеристики		Пластичні характеристики		Ударна в'язкість КСЧ, Дж/см ² при температурі			
	σ _{0,2} , МПа	σ _в , МПа	δ ₅ , %	ψ, %	20°C	-20°C	-40°C	-70°C
Відома сталь (прототип)								
1.	510	740	18	51	72	44	18	11
Запропонована сталь								
2.	410	520	44	77	340	285	230	190
3.	420	530	43	77	325	280	220	185
4.	435	580	39	74	245	170	140	125
5.	415	570	41	75	250	180	145	115
6.	390	560	33	74	120	95	70	36
7.	520	770	24	71	90	68	49	32
8.	540	785	22	70	77	62	50	31
9.	565	810	20	69	75	56	47	28
10.	490	740	25	71	80	58	46	34
Поза межні склади								
11.	520	770	18	48	70	46	17	11
12.	565	810	20	69	75	56	47	28
13.	260	375	44	77	360	310	70	19
14.	640	860	12	35	40	27	14	4

ДП "Український інститут промислової власності" (Укрпатент)
Україна, 01133, Київ-133, бульв. Лесі Українки, 26
(044) 295-81-42, 295-61-97

Підписано до друку _____ 2001 р. Формат 60х84 1/8.
Обсяг _____ обл.-вид. арк. Тираж 50 прим. Зам. _____

УкрІНТЕІ, 03680, Київ-39 МСП, вул. Горького, 180.
(044) 268-25-22
