



УКРАЇНА

(19) UA (11) 76140 (13) C2

(51) МПК

C21C 7/06 (2006.01)

C21C 7/064 (2006.01)

C21C 7/076 (2006.01)

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) СПОСІБ ОЧИЩЕННЯ СТАЛІ В КОВШІ

1

(21) 2003108902
(22) 02.04.2002
(24) 17.07.2006
(86) PCT/AU02/00425, 02.04.2002
(31) 60/280.916
(32) 02.04.2001
(33) US
(46) 17.07.2006, Бюл. № 7, 2006 р.
(72) Гросс Клей А., US, Махпатра Рама Баллав, US, Блейд Уолтер, US, Вігмен Стівен Ленед, US
(73) НЬЮКОР КОРПОРЕЙШН, US
(56) US 3885957 A, 27.05.1975
JP 08109411 A, 30.04.1996
JP 08246030 A, 24.09.1996
JP 07316637 A, 05.12.1995
JP 10212514 A, 11.08.1998
JP 09217110 A, 19.08.1997
(57) 1. Спосіб очищення сталі у ковші, що включає нагрівання шихтового і шлакоутворюючого матеріалу у ковші для формування розплаву сталі, покритого шлаком, що містить оксиди кальцію, кремнію, марганцю, та перемішування розплаву сталі шляхом введення в нього інертного газу, щоб викликати розкислення сталі кремнієм/марганцем та її знесірчення для одержання розплавленої сталі, що розкислена кремнієм/марганцем і має склад сірки менше 0,01 мас. %, який відрізняється тим, що наприкінці процесу знесірчення збільшують товщину шару шлаку для запобігання поверненню сірки у сталь, при цьому у сталь вводять кисень для підвищення в ній вмісту вільного кисню і одержання сталі з вмістом сірки менше 0,01 мас. %, яка легко набуває ливарної якості у розливній машині прокатного стану із здвоєними валками.
2. Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що товщину шару шлаку збільшують шляхом додання до нього вална.
3. Спосіб за пп. 1 або 2, який відрізняється тим, що шляхом введення кисню збільшують вміст вільного кисню у сталі до величини близько 50 час-

2

тин на мільйон при температурі сталі приблизно 1600 °C.
4. Спосіб за будь-яким з пп. 1-3, який відрізняється тим, що розплав сталі містить вуглець у кількості від 0,001 до 0,1 мас. %, марганець у кількості від 0,1 до 2,0 мас. % і кремній у кількості від 0,1 до 10 мас. %.
5. Спосіб за будь-яким з пп. 1-4, який відрізняється тим, що інертний газ вводять у донну частину розплаву сталі у ковші при витраті від 0,0099 м³/хв. до 0,04 до 5 м³/хв. на тонну сталі у ковші для інтенсивного перемішування, що забезпечує ефективний контакт розплаву сталі з шлаком.
6. Спосіб за будь-яким з пп. 1-5, який відрізняється тим, що сталь містить алюміній у кількості близько 0,01 мас. % або менше.
7. Спосіб за п. 5, який відрізняється тим, що вміст алюмінію у сталі складає 0,008 мас. % або менше.
8. Спосіб за будь-яким з пп. 1-7, який відрізняється тим, що вміст сірки у знесірченій сталі складає менше 0,009 мас. %.
9. Спосіб за будь-яким з пп. 1-8, який відрізняється тим, що під час знесірчення вміст вільного кисню у розплаві сталі складає не більше 20 частин на мільйон.
10. Спосіб за п. 8, який відрізняється тим, що під час знесірчення вміст вільного кисню складає близько 12 частин на мільйон або менше.
11. Спосіб за будь-яким з пп. 1-10, який відрізняється тим, що як інертний газ застосовують аргон.
12. Спосіб за будь-яким з пп. 1-11, який відрізняється тим, що як інертний газ застосовують азот.
13. Спосіб за будь-яким з пп. 1-12, який відрізняється тим, що щонайменше частину інертного газу вводять у розплав сталі через форсунку, розташовану у донній частині ковша.
14. Спосіб за будь-яким з пп. 1-13, який відрізняється тим, що щонайменше частину інертного газу вводять у розплав сталі через щонайменше одну інжекційну трубку, яку опускають у донну зону металу у ковші.

(19) UA (11) 76140 (13) C2

Даний винахід стосується очистки сталі в ковші, зокрема, але не виключно, очистки сталі в ковші, з якої у процесі виливання на установці для безперервного лиття штабової сталі повинен бути виготовлений штабовий прокат малих товщин.

Відомий спосіб одержання штабового металевого прокату методом безперервного лиття на здвоєній валковій розливній машині. При такому способі розплавлений метал вводиться між парою горизонтальних відливальних валків, що обертаються у протилежних напрямках, які охолоджуються таким чином, що металеві кірки затвердівають на рухомих валкових поверхнях і з'єднуються у зоні зазору між валками з утворенням отверділого штабового продукту, який сходить вниз із зазору між валками. Розплавлений метал може вводитися в зазор між валками через проміжний розливний пристрій та форсунку, що подає метал, розташвану у нижній зоні проміжного розливного пристрою таким чином, щоб одержати потік металу, який виходить з проміжного розливного пристрою, і спрямувати його в зазор між валками, формуючи таким чином відливальну ванну розплавленого металу, що утримується на відливальних поверхнях валків безпосередньо над зазором. Така відливальна ванна може обмежуватися боковими пластинами або порогами, сполученими з можливістю ковзання з кінцями валків.

Здвоєне валкове розливання досить успішно застосовувалося щодо кольорових металів, які швидко твердіють після охолодження, як, наприклад, алюміній. Однак у випадку з чорними металами застосування даного способу пов'язане з цілим рядом проблем. Однією з таких проблем є схильність чорних металів до утворення твердих вкраплень, які закупорюють дуже малі проходи для потоку металу, причому наявність таких проходів необхідна для нормального функціонування здвоєної валкової розливної машини.

Використання силікомарганцю при розкисненні сталі в ковші зустрічалося при виготовленні зливків на самому початку застосування бесемерівського способу виробництва сталі, тому добре відомі стани рівноваги між розплавленими силікатами марганцю реактивного продукту і залишковим продуктом, розчиненим у сталі кремнієм та киснем. Однак у процесі вдосконалення технології виробництва сталевих штабового прокату шляхом лиття плоскої заготовки з подальшим холодним прокатуванням кремніє-марганцеве розкиснення було усунуте, а фахівці визнали обов'язковим застосування сталей, розкиснених алюмінієм. При виготовленні сталевих штабового прокату шляхом лиття плоскої заготовки з подальшим гарячим прокатуванням, за яким часто йде холодне прокатування, розкиснені кремніє-марганцем сталі відрізняються неприйнятно високою наявністю прожилок та інших дефектів, що виникають в результаті концентрації вкраплень у центральному шарі штабового прокату.

При безперервному литві сталевих штабового прокату у здвоєній валковій розливній машині виникає необхідність у формуванні кінцевого керованого потоку сталі, що рухається з постійною

швидкістю уздовж всієї довжини відливальних валків, для досягнення достатньо швидкого і рівномірного охолодження сталі на відливальних поверхнях валків. При цьому потрібен такий ступінь стиснення потоку розплавленої сталі, щоб він зміг пройти крізь дуже малі канали у тугоплавкому матеріалі в системі подачі металу в умовах, коли існує тенденція до відокремлення твердих вкраплень та закупорки згаданих вище малих проходів для витікання потоку.

Після виконання розширеної програми виготовлення штабового прокату з різних марок сталі на валковій розливній машині для безперервного лиття було зроблено висновок, що звичайні розкиснені алюмінієм вуглецеві сталі або частково розкиснена сталь із залишковим вмістом алюмінію 0,01% або більше не можуть бути задовільно відлиті через укрупнення твердих вкраплень та закупорку малих проходів для витікання потоку в системі подачі металу, що призводить до утворення дефектів і порушення однорідності структури одержаного штабового прокату. Дана проблема може бути вирішена шляхом обробки сталі кальцієм з метою зменшення утворення твердих вкраплень. Проте даний спосіб є дорогим і потребує високого точного контролю, при цьому слід взяти до уваги складність проведення процесу та конструкції обладнання. З іншого боку, було виявлено, що існує можливість лиття штабового прокату без прожилок та інших дефектів, нормально пов'язавши цю можливість із сталями, розкисненими кремнієм/марганцем, оскільки швидке затвердіння, яке досягається у здвоєній валковій розливній машині, виключає утворення крупних вкраплень, а процес здвоєного валкового лиття призводить скоріше до утворення вкраплень, рівномірно розподілених у штабі, ніж сконцентрованих в її центральному шарі. Крім того, існує можливість регулювання вмісту кремнію і марганцю таким чином, що забезпечується одержання продуктів рідкого розкиснення при температурі плавлення, за якої зводяться до мінімуму проблеми укрупнення частинок та закупорки проходів для витікання потоку.

У традиційних процесах розкиснення кремнієм/марганцем не можливо було понизити рівні вільного кисню у розплаві сталі до такого ступеня, який забезпечувався при розкисненні алюмінієм, а це, у свою чергу, гальмувало процес знесірчення. З метою забезпечення нормального процесу безперервного лиття штабової сталі є бажаною присутність сірки у кількості приблизно 0,009% і нижче. У звичайних процесах розкиснення кремнієм/марганцем в ковші реакція знесірчення проходить дуже повільно, що, практично, приводить до неможливості довести процес знесірчення до вказаних вище низьких значень, особливо у тих випадках, коли сталь виробляють в електродуговій печі (EAF) з використанням металобрухту стандартної якості. Як правило, такий брухт може містити сірку у кількості від 0,025% до 0,045% за вагою. Даний винахід пропонує більш ефективне рішення технічної задачі розкиснення та знесірчення сталей, розкиснених кремнієм/марганцем, а також очистки сталі з високим вмістом сірки в режимі розкиснення кремнієм/марганцем з метою

одержання сталі з низьким вмістом сірки, придатної для безперервного лиття штабового прокату малих товщин.

Відповідно до прикладу здійснення даного винаходу, показаного в ілюстративному матеріалі, запропоновано спосіб очищення сталі у ковші, що включає нагрівання шихтового та шлакоутворюючого матеріалу у ковші для формування розплаву сталі, покритого шлаком, що містить окиси кальцію, кремнію, марганцю, і перемішування розплаву сталі шляхом введення у розплав інертного газу для розкислення та знесірчення сталі для одержання розплавленої сталі, що розкислена кремнієм/марганцем і має склад сірки менше 0,01 за вагою, у якій наприкінці процесу знесірчення збільшують товщину шару шлаку для запобігання поверненню сірки у сталь, при цьому у сталь вводять кисень для підвищення в ній вмісту вільного кисню для одержання сталі з вмістом сірки менше 0,01% за вагою, яка легко набуває ливарних якостей у розливній машині прокатного стану із здвоєними валками.

Товщину шару шлаку можна збільшувати (шар шлаку можна ущільнювати) шляхом додання до нього вапна. Введення кисню може сприяти збільшенню вмісту вільного кисню, приблизно, до 50 частин на мільйон при температурі сталі, приблизно, 1600°C.

У процесі знесірчення вміст вільного кисню у розплаві сталі може складати не більше 20 частин на мільйон, переважно, порядку 12 частин на мільйон або менше.

Як інертний газ можна використовувати аргон або азот.

Інертний газ можна вводити у донну частину розплаву сталі у ковші при витраті від 0,35scf/min (стандартних кубічних футів за хвилину) до 1,5scf/min (стандартних кубічних футів за хвилину) на тонну сталі у ковші для інтенсивного перемішування, сприяючого ефективному контакту розплаву сталі з шлаком.

Інертний газ можна вводити у розплав сталі через форсунку, розташовану у донній частині ковша, або через, щонайменше, одну інжекційну трубку.

Розплав сталі може містити вуглець у кількості від 0,001% до 0,1% за вагою, марганець у кількості від 0,1% до 2,0% за вагою і кремній у кількості від 0,1% до 10% за вагою.

Розплав сталі може містити алюміній у кількості порядку 0,01% або менше за вагою. Наприклад, вміст алюмінію може бути понижений до 0,008% або менше за вагою.

Розплав сталі, одержаний у результаті використання способу за даним винаходом, може застосовуватися на установці для безперервного лиття штабової сталі малих товщин, наприклад, штабової сталі товщиною менше 5мм.

Нагрівання ковша можна проводити у ковшовій металургійній печі (LMF). Такі печі можуть виконувати цілий ряд функцій, включаючи:

1. Нагрівання рідкої сталі у ковші до заданої температури на виході, яка забезпечує подальше ведення процесу, наприклад, здійснення операції безперервного лиття.

2. Регулювання складу сталі відповідно до за-

даних параметрів подальшого технологічного процесу.

3. Забезпечення зниження вмісту сірки у сталі з метою досягнення заданої кінцевої величини сірки.

4. Забезпечення термальної і хімічної однорідності у рідкій ванні розплаву сталі.

5. Спікання і флотацію вкраплень окисів та їх подальше уловлювання і утримування в очищувальному шлаці.

У звичайних ківшевих металургійних печах (LMF) нагрівання можна проводити за допомогою електродугових нагрівників. Рідка сталь повинна бути покрита шаром очищувального шлаку, при цьому для досягнення однорідності температури потрібна м'яка примусова циркуляція середовища. Це досягається за допомогою електромагнітного перемішування або м'якого спінення аргоном. Маса і товщина шару шлаку повинні бути достатніми для того, щоб забезпечити створення електричних дуг, причому склад і фізичні характеристики шлаку (наприклад, плинність) повинні бути такими, щоб він був спроможний уловлювати та утримувати сірку, а також тверді і рідкі вкраплення, одержувані в результаті реакцій розкиснення і/або в результаті реакції з киснем повітря.

Розплав сталі може перемішуватися за допомогою введення інертного газу, наприклад, аргону або азоту, для полегшення процесу змішування шлаку з металом в ковші та знесірчення сталі. Звичайно інертний газ можна вводити через проникну жаростійку продувальну пробку, розташовану у дні ковша, або через трубку. Було зроблено висновки, що якщо досягається надзвичайно сильна перемішувальна дія, наприклад, завдяки введенню аргону через трубку, яка глибоко занурена у розплав сталі, при режимі, що характеризується високим вмістом CaO, виникає загроза одержання значних незбалансованих кінцевих станів, наприклад, дуже низьких рівнів вмісту у сталі вільного кисню при розкисненні кремнієм. Зокрема, виникає імовірність досягнення реальних рівнів вільного кисню приблизно 10 частин на мільйон у порівнянні із заданими 50 частинами на мільйон. Такий низький вміст вільного кисню забезпечує більш ефективне проходження процесу знесірчення і відкриває можливість досягнення дуже низьких рівнів сірки у сталі, розкисненій кремнієм/марганцем.

Зокрема, було визначено, що при введенні аргону через трубку при витратах від 0,35 до 1,5scf/min (стандартних кубічних футів за хвилину) на тонну розплаву сталі з рідким шлаком, що характеризується високим вмістом CaO, можна отримати вміст вільного кисню в режимі кремнію/марганцю при 1600°C менше 12 частин на мільйон і навіть 8 частин на мільйон, а також швидко провести знесірчення з досягненням рівнів сірки нижче 0,009%. Доведено, що дуже інтенсивне перемішування розплавленого металу викликає змішування рідкого шлаку та сталі і, крім того, сприяє видаленню SiO₂, який є продуктом реакції кремнію з вільним киснем у сталі, тим самим створюючи умови для проходження реакції розкиснення кремнієм, що забезпечує появу низьких рівнів вільного кисню, які звичайно характерні для розкиснення

алюмінієм.

Для більш повного розуміння способу за даним винаходом наведено приклад здійснення винаходу, описаний з посиланнями на креслення, що додається, яке являє собою частковий переріз бічного вигляду ківшевої металургійної печі.

У наведеному конкретному прикладі здійснення винаходу шихтовий і шлакоутворювальний матеріал для виготовлення сталі нагрівають і очищають в ковші 17, використовуючи LMF 10 для формування рідкої ванни розплаву сталі, покритого шлаком. Шлак може містити, серед інших елементів, кремній, марганець і окиси кальцію. Як видно на фігурі, ківш 17 спирається на візок 14 для переміщення ковша, виконаний таким чином, щоб забезпечити транспортування ковша з LMF 10 по підлозі 12 виробничого приміщення у напрямку до здвоєної валкової розливної машини (не показана). Шихту для плавки сталі або одноразове завантаження нагрівають в ковші 17, використовуючи один або декілька електродів 38. Електроди 38 підтримуються провідним кронштейном 36 і електродною стійкою 39. Провідний кронштейн 36 підтримується електродною стійкою 39, яка з можливістю переміщення встановлена в опорній конструкції 37. Струмопровідний кронштейн 36 підтримує і підводить струм до електрода 38 від трансформатора (не показаний). Електродна стійка 39 виконана таким чином, щоб забезпечити переміщення електрода 38 і провідного кронштейна 36 угору, вниз і навколо поздовжньої осі стійки 39. У процесі роботи при опусканні стійки 39 електрод 38 опускається через отвір (не показаний) у шоломній або вихлопній частині 34 печі і через отвір (не показаний) у кришці 32 печі і далі в ківш 17 та в зону під шлаком, з метою нагрівання металу в ковші 17. Гідравлічний циліндр 33 переміщує кришку 32 і шоломну частину 34 угору і вниз від підведеного положення у робочу нижню позицію, у якій кришка 32 розташовується на ковші 17. Теплозахисний екран 41 захищає підтримувальний пристрій для електродів і регульовальні компоненти від впливу тепла, створюваного піччю. Незважаючи на те, що на малюнку показаний тільки один електрод 38, слід мати на увазі, що для здійснення нагрівальних операцій можуть бути застосовані додаткові електроди 38. Різні складові частини печі, наприклад, кришка 32, підйомний циліндр 33, а також провідний кронштейн охолоджуються водою. При цьому слід мати на увазі, що можуть застосовуватися й інші придатні холодоа-

генти та охолоджувальні пристрої. Перемішувальна трубка 48 рухомо встановлена на опорній стійці 46 для встановлення згаданої трубки за допомогою опорного кронштейна 47. Опорний кронштейн 47 ковзає угору-вниз вздовж стійки 46 і обертається навколо поздовжньої осі даної стійки 46, забезпечуючи таким чином коливальні рухи трубки 48 над ковшем 17, потім опускає трубку 48 вниз через отвори (не показані) у шоломній частині 34 та кришці 32 для введення у ванну ковша. Трубка 48 і опорний кронштейн 47 показані на малюнку пунктирними лініями у піднятій позиції. Інертний газ, наприклад, аргон або азот, пропускають (примусують барботувати) через перемішувальну трубку 48 для перемішування або забезпечення циркуляції ванни з метою досягнення однорідності температури та складу і здійснення процесів розкиснення таї знесірчення сталі. Як альтернатива такі ж результати можуть бути досягнуті за рахунок барботажу інертного газу через вогнетривку пробку (не показана), наприклад, через ізотропну пористу або капілярну пробку, встановлену у дні ковша 17. Процес змішування може бути також здійснений методом електромагнітного перемішування або яким-небудь іншим способом, що забезпечується введенням інертного газу.

Хімічний склад сталі такий, що забезпечує технологічний режим шлаку, багатого на CaO. Введення інертного газу або азоту для здійснення процесу перемішування супроводжується низьким рівнем вільного кисню з розкисненням кремнієм і наступним знесірченням до дуже низького рівня сірки. Потім шар шлаку збільшують шляхом додавання вапна з метою запобігання поверненню сірки знов у сталь, а кисень вводять у сталь, використовуючи, наприклад, трубку, для доведення вмісту вільного кисню до величини приблизно 50 частин на мільйон, забезпечуючи одержання сталі, яка придатна для обробки на здвоєній валковій розливній машині. Після цього сталь подають на здвоєну валкову розливну машину і методом лиття одержують сталевий штабовий прокат малої товщини. Ті сполуки, які повинні бути видалені у процесі очистки, вступають в реакцію з вільним киснем, утворюючи окиси, наприклад, SiO_2 , MnO , FeO , які мають бути повернені назад у шлак.

Результати досліджень способу, наведеного як приклад здійснення винаходу, який застосовували з використанням ковша місткістю 120 тонн на LMF з введенням газу аргону через занурену у розплав трубку, подані у Таблиці, що додається.

Порядок проведення операцій плавки.
Наведені ключові дії.

	C	Mn	Si	S	O	T
1. Хімічний склад плавки в EAF	0,047	0,04	0,0	0,031	1041	1674 (3045)
Добавки до плавки: 500 фунтів Fe-Si, 1600 фунтів hi Cal time 500 фунтів spar Добавки до LMF: 1200 фунтів med вуглецю Fe-Mn, 201 фунт spar						
Після перемішування аргоном (знесірчення)						
2. L1 (при LMF)	0,046	0,46	0,095	0,032	102	1619 (2947)
3. L2 (після 1-го перемішування протягом 4хв.)	0,057	0,49	0,06	0,015	26,7	1624 (2955)
200 фунтів Fe-Si + 250 фунтів. Добавки вапна						
4. L3 (після 2-го перемішування протягом 4хв.)	0,054	0,5	0,18	0,008	8	1604 (2920)
Затвердіння шлаку: 1000 фунтів вапна для твердіння шлаку						
5. L4 (після затвердіння шлаку)	0,057	0,49	0,09	0,01	16,6	1626 (2958)
Введення кисню: через 1-у трубку протягом 1хв.30с, через 2-у трубку протягом 2хв. 48с						
6. L5	0,058	0,48	0,086	0,01	63,9	1608 (2926)
7. L6 (через 16хв. після L5)	0,06	0,48	0,08	0,01	59,5	1599 (2911)
8. L7 (через 20хв.)	0,06	0,48	0,78	0,01	50,3	1592 (2998)
9. L8 (через 24хв.)	0,058	0,48	0,75	0,01	55	1614 (2938)

Дослідження вкраплень
Перед введенням кисню (після перемішування аргоном)

Зразок №	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MnO	FeO
L2	17,73	8,91	22,27	48,77	1,21	1,12
L3	8,9	8,91	22,27	48,77	1,21	1,12
L4	6,03	17,43	43,28	30,85	1,72	0,7
Після введення кисню						
L5	2,71	1,32	16,79	58,81	20,12	0,25
L6	2,68	3,37	22,19	54,0	17,70	0,06
L7	1,7	3,8	31,3	40,6	21,1	1,5

На підставі результатів, поданих у Таблиці, можна зробити висновок про те, що перед додаванням 1000 фунтів вапна для збільшення товщини шлаку у процесі шлаковідокремлення рівень сірки спочатку знижували до 0,008%. Однак під час стовщення шару шлаку спостерігалось незначне повернення сірки у кількості до 0,01%.

Як вже згадувалося вище, при литті нелегованої вуглецевої сталі на здвоєній валковій розливній машині безпосередньо для виготовлення штабового прокату малих товщин існує можливість застосування сталі, розкисненої кремнієм/марганцем з вмістом сірки менше 0,01% за вагою. За результатами випробувань такий показник може бути досягнутий завдяки використанню способу за даним винаходом. Процес лиття може бу-

ти здійснений на здвоєній валковій розливній машині для виробництва штабового прокату товщиною менше 5мм, наприклад, товщиною приблизно 1мм і нижче, тип якої детально описаний у патентах США № 5,184,668 і 5,277,243.

Винахід був детально описаний з використанням доданих до опису креслень, однак даний опис і супроводжуюче його креслення слід розглядати тільки як ілюстративний матеріал, що не обмежує межі захисту, обумовлені даним винаходом. Слід взяти до уваги, що в описі подані тільки переважні приклади здійснення винаходу, а всі зміни та модифікації в рамках переліку суттєвих ознак винаходу слід вважати включеними в обсяг його захисту.

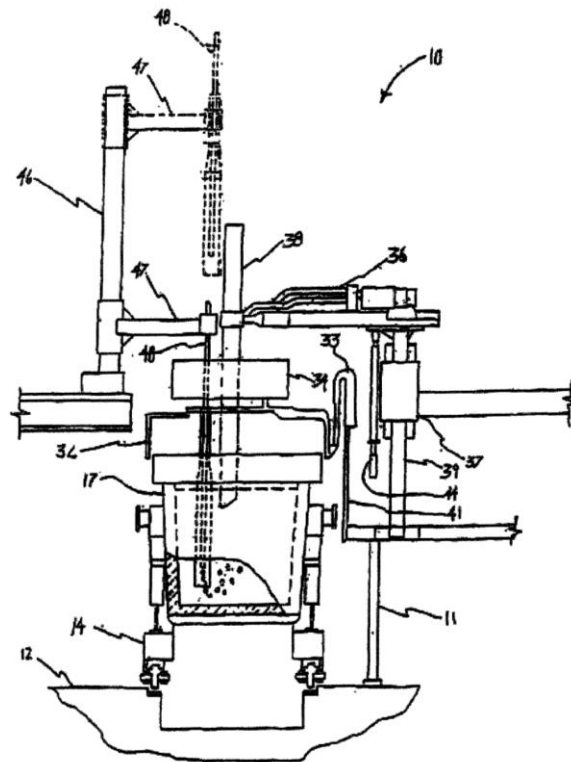


Fig. 1