



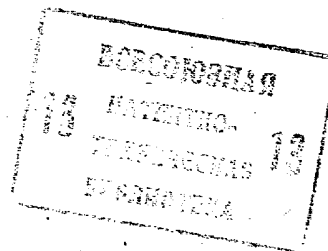
СОЮЗ СОВЕТСКИХ  
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ  
РЕСПУБЛИК

№ SU (U) 1036760 A

3(50) С 21 С 5/54

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР  
ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

# ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ И АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ



(21) 3432015/22-02

(22) 05.05.82

(46) 23.08.83. Бюл. № 31

(72) Н.А.Тулин, А.Ф.Каблуковский,  
М.Д.Шувалов, В.М.Бреус, А.А.Дедюкин,  
Р.Ф.Максutow, Е.Я.Чернышев, В.Г.Пе-  
гов, Л.И.Сенюшкин, В.Н.Любимов,  
В.П.Морозов и В.Х.Левинзон

(71) Центральный ордена Трудового  
Красного Знамени научно-исследова-  
тельский институт черной металлургии  
им. И.П.Бардина и Челябинский ордена  
Октябрьской Революции, ордена Трудо-  
вого Красного Знамени металлургичес-  
кий завод

(53) 669.18.046.5(088.8)

(56) 1. Крамаров А.Д., Соколов А.Н.  
Электрометаллургия стали и ферро-  
сплавов. М., "Металлургия", 1976,  
с. 223.

2. "Изв. высш. учеб. заведений.  
Черная металлургия", 1981, № 5,  
с. 49-53 (прототип).

(54) (57) ШЛАК ДЛЯ РАФИНИРОВАНИЯ СТА-  
ЛЕЙ И СПЛАВОВ, содержащий окись  
кальция, окись магния, двуокись  
кремния, окись алюминия, окислы  
никеля, окислы железа и фтористый  
кальций, отличающийся  
тем, что, с целью уменьшения содер-  
жания азота в рафинируемом металле,  
снижения загрязненности неметалличес-  
кими включениями, увеличения массы  
рафинируемого металла и доли легиро-  
ванных отходов в шихте, повышения  
пластичности металла при горячей  
деформации, он содержит компоненты в  
следующем соотношении, вес. %:

|                   |         |
|-------------------|---------|
| Окись кальция     | 25-35   |
| Окись магния      | 12-25   |
| Окись алюминия    | 15-30   |
| Двуокись кремния  | 8-20    |
| Окислы никеля     | 0,1-2,8 |
| Окислы железа     | 0,1-4   |
| Фтористый кальций | 5-20    |

№ SU (U) 1036760 A

Изобретение относится к черной металлургии, в частности к шлакам, применяемым при рафинировании сталей и сплавов.

При выплавке высококачественных сталей и сплавов особое внимание уделяется получению металла с низким содержанием газов, в частности азота, и неметаллических включений. Как правило, при горячей прокатке этих сталей остро стоит вопрос получения металла, обладающего высокой горячей технологической пластичностью, которая обеспечивает высокий процент выхода годного металла. Получение металла с указанными свойствами в значительной мере зависит от состава шлака, применяемого при его рафинировании.

Известен рафинировочный шлак [1], содержащий окислы кальция, алюминия, кремния, железа, магния, марганца и фтористый кальций следующего состава, вес. %:

|                   |       |
|-------------------|-------|
| Окись кальция     | 50-55 |
| Двуокись кремния  | 12-15 |
| Окись магния      | 6-10  |
| Окись алюминия    | 4-8   |
| Окислы железа     | 3-4   |
| Окислы марганца   | 2-3   |
| Фтористый кальций | 4-6   |

Недостатком известного шлака является то, что металл, выплавленный под этим шлаком, имеет повышенное содержание азота, повышенную загрязненность неметаллическими включениями и обладает низкой пластичностью при горячей деформации.

Наиболее близким к изобретению по использованным компонентам является шлак [2], содержащий в своем составе окислы кальция, магния, кремния, алюминия, никеля, железа и фтористый кальций в следующем соотношении, вес. %:

|                   |            |
|-------------------|------------|
| Окись кальция     | 44,2-68,2  |
| Окись магния      | 1,8-11,0   |
| Двуокись кремния  | 1,26-6,6   |
| Окись алюминия    | 1,58-12,5  |
| Окислы никеля     | 0,16-3,13  |
| Окислы железа     | 4,67-13,43 |
| Фтористый кальций | 6,80-14,9  |

К недостаткам известного шлака относятся высокая окислительная способность, низкая модифицирующая способность по отношению к нитридам, большая азотопроницаемость. Эти недостатки приводят к увеличению содержания кислорода, азота и серы в металле, повышению загрязненности металла неметаллическими включениями, снижению технологической пластичности металла при горячей деформации, невозможности использования в шихте при выплавке стали большого количества крупногабаритных отходов, к вып-

лавке сталей и сплавов только в печах малой емкости.

Целью изобретения является содержание азота в рафинируемом металле с низкой загрязненностью металла неметаллическими включениями, увеличение массы рафинируемого металла и доли легированных отходов в шихте, повышение пластичности при горячей деформации металла.

Цель достигается тем, что шлак, содержащий окись кальция, окись магния, двуокись кремния, окись алюминия, окислы никеля, окислы железа и фтористый кальций, содержит компоненты в следующем соотношении, вес. %:

|                   |         |
|-------------------|---------|
| Окись кальция     | 25-35   |
| Окись магния      | 12-25   |
| Окись алюминия    | 15-30   |
| Двуокись кремния  | 8-20    |
| Окислы никеля     | 0,1-2,8 |
| Окислы железа     | 0,1-4,0 |
| Фтористый кальций | 5-20    |

Окись кальция в шлаке выполняет роль основного окисла, обеспечивающего необходимую основность шлака. Содержание окиси кальция в шлаке менее 25 вес. % приводит к снижению основности шлака менее допустимой, что приводит к снижению рафинирующей способности шлака от серы и кислорода. Превышение окиси кальция в шлаке свыше 35 вес. % приводит к резкому увеличению вязкости шлака за счет повышения его температуры плавления.

Окись магния, как и окись кальция, повышает основность шлака, однако в отличие от окиси кальция она выполняет ряд специфических функций, связанных с модифицирующим взаимодействием на азот и нитридные включения, присутствующие в металле. Это, по-видимому, связано с изменением азотопроницаемости шлака и с образованием в металле нитридов магния за счет восстановления магния из шлака в металл и взаимодействия его с азотом, растворенным в стали. Также окислы магния в указанных пределах взаимодействуют с кислородом металла, т.е. магний действует как раскислитель, что обеспечивает резкое повышение десульфидирующей способности шлака.

Однако, при содержании окиси магния в шлаке менее 12 вес. % резко снижается модифицирующее воздействие на азот и нитридные включения в металле, уменьшается, а в отдельных случаях и прекращается восстановление магния из шлака в металл. При превышении содержания окиси магния в шлаке 25 вес. % происходит повышение вязкости шлака и уменьшение его рафинирующей способности.

Опытным путем было установлено, что содержание двуокиси кремния в шлаке указанного состава 8 вес. %

и более приводит к резкому уменьшению азотопроницаемости шлака и, тем самым, к снижению содержания азота в стали. Это вызвано тем, что присутствующий в шлаке данного состава кремнезем, образуя кремнекислородные анионы, уменьшает растворимость в шлаке азота, а также способствует процессу ассимиляции извести, присаживаемой в шлак, образованию гомогенного шлака, который предохраняет жидкий металл от воздействия азотсодержащей атмосферы печи. Увеличение содержания двуокиси кремния в шлаке более 20 вес. % уже незначительно снижает растворимость азота в шлаке, однако приводит к значительному увеличению вязкости шлака, снижению его основности и рафинирующей способности.

Оксид алюминия в шлаке ускоряет растворение извести и способствует улучшению физико-химических свойств шлака, понижает азотопоглотительную способность шлака и способствует получению в готовом металле низкого содержания азота. Содержание окиси алюминия в шлаке менее 16 вес. % не приводит к ускорению образования шлака и улучшению его свойств, а более 30 вес. % снижает жидкоподвижность и активность шлака.

Фтористый кальций в шлаке проявляет свое действие в нескольких направлениях: во-первых, он действует как разжижитель и, во-вторых, его основное действие в шлаке данного состава заключается в повышении сорбционной способности шлака по отношению к азоту и неметаллическим включениям. Обработывая таким шлаком металл, можно уменьшить содержание в нем азота и неметаллических включений. Нижний предел содержания фтористого кальция в шлаке 5 вес. % обусловлен тем, что с этого содержания наиболее эффективно проявляется повышение сорбционной способности шлака. Содержание фтористого кальция в шлаке более 20 вес. % незначительно повышая сорбционную способность шлака, резко увеличивает агрессивность шлака по отношению к огнеупорной футеровке печи, поэтому повышение его концентрации в шлаке более 20 вес. % нецелесообразно.

Содержание окислов железа в шлаке 0,1-4 вес. % способствует получению металла с низким содержанием неметаллических включений без снижения рафинирующей способности шлака от серы. Получение низкого содержания неметаллических включений в металле обеспечивается, по-видимому, за счет торможения кремневосстановительного процесса, протекающего обычно на границе шлак-металл, при наличии в шлаке окислов кремния. Сохранение десульферирующей способности шлака с увеличением содержания в нем окис-

лов железа до 4 вес. % объясняется обогащением шлакового расплава ионами  $O^{2-}$ ; с ростом которых повышается активность ионов серы  $S^{2-}$  в шлаке. Кроме того, присутствие окислов железа на границе межфазной поверхности шлак-металл препятствует распространению водорода в жидкий металл. Однако превышение содержания окислов железа в шлаке более 4 вес. % нецелесообразно из-за понижения рафинирующей способности шлака. Уменьшение содержания закиси железа в шлаке менее 0,1 вес. % не повышает раскислительной способности шлака и увеличивает загрязненность металла включениями.

Закись никеля в данных шлаках является катализатором модифицирующего воздействия магния из шлака. Взаимодействие окислов магния ( $MgO$ ) с металлическим расплавом приводит к переходу в него магния. Нижний предел содержания закиси никеля в шлаке, равный 0,1 вес. %, является тем минимальным ее содержанием, при котором начинается проявляться каталитическое воздействие закиси никеля. Закись никеля уменьшает энергию активации реакции перехода магния в металл. Это проявляется в ослаблении связи окиси магния с кремнеземом в шпиндели и они распадаются. Освободившаяся окись магния взаимодействует с металлическим расплавом, в результате которого магний переходит в металл. При превышении в шлаке 2,8 вес. % закиси никеля темп перехода магния в металл замедляется и поэтому дальнейшее повышение содержания закиси никеля в шлаке нецелесообразно. Положительное влияние закиси никеля в указанных пределах проявляется также, очевидно, и в улучшении смачиваемости шлаком металла, что приводит к увеличению поверхности контакта металла со шлаком и ускорению рафинировочных процессов, а также в повышении количества удаляемых из металла неметаллических включений.

В качестве остаточных примесей в предлагаемом шлаке допускается наличие окислов марганца, хрома, фосфора и других элементов, присутствующих в выплавляемом сплаве или стали в количестве, не превышающем 1% каждого.

Шлак может быть получен посредством смешения и последующим расплавлением соответствующих окислов и фторида кальция или их эквивалентных заменителей, обычно используемых в промышленности, например, извести, магнезита, доломита, песка, шамота, глинозема, боксита, закиси никеля, железной окалины, железной руды, плавикового шпата, флюоритового концентрата и т.п.

Шлак рекомендуется использовать для рафинирования стали в изложнице, в ковше, в печи. Предпочтительным вариантом, позволяющим наиболее полно использовать полезные свойства шлака, является рафинирование им металлического расплава в дуговой электропечи на заключительной стадии плавки и затем в ковше посредством выпуска из печи сначала шлака, затем металла.

П р и м е р. В дуговых электропечах емкостью 5,40 и 100 т выплавливали сплав специального назначения. Доля легированных отходов в шихте изменялась от 0 до 60% (см. таблицу). После проведения окислительного периода образовавшийся шлак скачивали и наводили рафинировочный. В качестве составляющих шлакообразующей смеси использовали известь, шамот, доломит, плавиковый шпат, закись никеля, шлак окислительного периода.

Металл в печи выдерживали под шлаком в течение 30-40 мин, доводили плавку по химическому составу и выпускали в сталеразливочный ковш вместе со шлаком. Во время выпуска плавки обеспечивали барботаж металла со шлаком.

Химический состав шлака плавки 1-5 (приведен в таблице). Сравнение вели с плавками 6 и 7, в которых химический состав шлака соответствовал известному шлаку.

Металл разливали в слитки массой 6,2 т и затем прокатывали на слябы и лист.

Полученные результаты приведены в таблице.

Как видно из таблицы, плавки 1-5 имеют более высокие качественные показатели, несмотря на то, что выплавлены в печах большей емкости и с большей долей отходов в шихте (плавки 2-5).

Рафинирование металла предлагаемым шлаком (плавка 1) значительно улучшило качественные характеристики сплава по сравнению с плавкой 6 и 7 несмотря на более высокое содержание в шихте отходов.

Увеличение массы одновременно обрабатываемого расплава до 40 и 100 т (плавки 2-5) сопровождалось некоторым снижением качественных характеристик металла по сравнению с плавкой 1, выплавленной в 5-ти тонной печи. Однако, качество сплава было значительно более высоким, чем выплавленного под известным шлаком (плавки 6 и 7).

Изобретение позволяет уменьшить содержание азота, кислорода, серы в рафинируемом металле, снизить загрязненность неметаллическими включениями и за счет этого увеличить массу обрабатываемого металла и выплавливать его в большегрузных сталеплавильных агрегатах, увеличить долю собственных легированных отходов в шихте, повысить пластичность металла при горячей деформации и тем самым увеличить выход годного проката.

Экономический эффект складывается из снижения расходов по пределу, замены свежих шихтовых материалов отходами, увеличения выхода годного металла, а при производстве 1000 т стали в год составляет 100 тыс. рублей.

| Номер<br>плав-<br>ки | Емкость<br>печи, т | Доля<br>леги-<br>рован-<br>ных<br>отхо-<br>дов, % | Химический состав шлака, вес. % |      |                                |                  |     |      |                  |                                 |
|----------------------|--------------------|---------------------------------------------------|---------------------------------|------|--------------------------------|------------------|-----|------|------------------|---------------------------------|
|                      |                    |                                                   | CaO                             | MgO  | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | SiO <sub>2</sub> | NiO | FeO  | CaF <sub>2</sub> | Сумма<br>остат.<br>окис-<br>лов |
| 1                    | 5                  | 40                                                | 30,5                            | 19,7 | 22,5                           | 11               | 0,4 | 1,1  | 13,5             | 1,3                             |
| 2                    | 40                 | 60                                                | 25                              | 20   | 15                             | 20               | 1,3 | 0,1  | 17,5             | 1,1                             |
| 3                    | 40                 | 30                                                | 35                              | 12   | 20                             | 15,5             | 2,8 | 1,5  | 12,0             | 1,2                             |
| 4                    | 100                | 50                                                | 27,5                            | 25   | 30                             | 8                | 0,1 | 4    | 5                | 0,4                             |
| 5                    | 40                 | 40                                                | 26,5                            | 15,4 | 23                             | 10               | 2   | 2,3  | 20               | 0,8                             |
| 6                    | 5                  | 0                                                 | 48,9                            | 10,9 | 10,2                           | 6,4              | 2,5 | 2,8  | 12,3             | 1,0                             |
| извест-<br>ный       |                    |                                                   |                                 |      |                                |                  |     |      |                  |                                 |
| 7 из-<br>вестный     | 5                  | 20                                                | 55                              | 5,5  | 8,8                            | 5,4              | 3,0 | 11,5 | 10,3             | 0,5                             |

Продолжение таблицы

| Номер<br>плав-<br>ки | Содержание в стали, вес. % |       |       | Содержание неметаллических<br>включений макс. балл |                 |                      |               |      | Выход год-<br>ного при<br>прокатке<br>листов<br>из слэбов, % |
|----------------------|----------------------------|-------|-------|----------------------------------------------------|-----------------|----------------------|---------------|------|--------------------------------------------------------------|
|                      | O                          | N     | S     | Силикаты                                           |                 | Оксиды               |               |      |                                                              |
|                      |                            |       |       | Хруп-<br>кие                                       | Плас-<br>тичные | Стро-<br>чеч-<br>ные | Точеч-<br>ные |      |                                                              |
| 1                    | 0,0038                     | 0,006 | 0,006 | 0                                                  | 0               | 1,0                  | 0,5           | 99,2 |                                                              |
| 2                    | 0,0048                     | 0,007 | 0,008 | 0                                                  | 0               | 1,5                  | 1,0           | 98,2 |                                                              |
| 3                    | 0,0040                     | 0,008 | 0,007 | 0                                                  | 0               | 1,0                  | 0,5           | 98,7 |                                                              |
| 4                    | 0,0055                     | 0,009 | 0,009 | 0,5                                                | 0               | 2,0                  | 1,5           | 94,3 |                                                              |
| 5                    | 0,0041                     | 0,007 | 0,008 | 0                                                  | 0               | 1,0                  | 1,0           | 98,8 |                                                              |
| 6                    | 0,0095                     | 0,017 | 0,015 | 1,0                                                | 0,5             | 2,5                  | 2,0           | 86,7 |                                                              |
| извест-<br>ный       |                            |       |       |                                                    |                 |                      |               |      |                                                              |
| 7 из-<br>вестный     | 0,0108                     | 0,019 | 0,015 | 1,5                                                | 0,5             | 2,7                  | 2,5           | 85,7 |                                                              |