



URZĄD  
PATENTOWY  
PRL

Patent dodatkowy  
do patentu nr ———

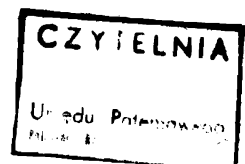
Int. Cl.<sup>3</sup> C21C 7/04

Zgłoszono: 04.10.79 (P. 218 728)

Pierwszeństwo: 04.10.78 Węgry

Zgłoszenie ogłoszono: 16.06.80

Opis patentowy opublikowano: 15.12.1983



Twórcy wynalazku ———

Uprawniony z patentu: Vasipari Kutató Intézet,  
Budapeszt (Węgry)

## Sposób rafinacji stali

Przedmiotem wynalazku jest sposób rafinacji stali polegający na usuwaniu wtrąceń za pomocą stopu zawierającego wapń i magnez, przy jednoczesnym stosowaniu obróbki próżniowej.

Wiadomo, że niekorzystny wpływ na własności stali mają zanieczyszczenia wtrąceniami, których występowanie związane jest z obecnością tlenków, siarczków, krzemków, azotków, arsenków, mieszanin tych składników lub ich związków kompleksowych. Wtrącenia te dzielimy na egzogeniczne i endogeniczne. Wzrost wielkości endogenicznych wtrąceń zachodzi w wyniku wyprowadzania do kąpeli niewielkiej ilości stopu usuwającego wtrącenia albo przez zmianę rozpuszczalności roztworu.

W odpowiedniej temperaturze wtrącenia pierwotne mogą być stosunkowo łatwo usunięte z kąpeli metalowej poprzez wprowadzenie stopu usuwającego te wtrącenia. Zastosowanie odpowiedniego stopu do usuwania wtrąceń i właściwego sposobu postępowania gwarantuje całkowite usunięcie wtrąceń z kąpeli.

Stopy przeznaczone do tego celu powodują powstawanie nierozpuszczalnych wtrąceń o odpowiednio mniejszej wadze i niższym punkcie topnienia niż wtrącenia pierwotne zawarte w kąpeli, które następnie wypływają na powierzchnię kąpeli. W trakcie odlewania metal chłodzi się i powstają wtórne wtrącenia w związku ze zmianą stałej równowagi roztworu. Całkowite usunięcie tych powstałych wtórnych wtrąceń jest bardzo skomplikowane i praktycznie niemożliwe.

Pomiędzy liniami likwidusu i solidusu w dwufazowym zakresie ciecz + ciało stałe nie ma możliwości usunięcia wtórnych wtrąceń, wydzielających się na granicy ziarna. Nie ma również możliwości usunięcia wtrąceń, które ulegną segregacji energetycznej podczas przemiany poliformicznej stosownie do zmniejszonej rozpuszczalności. Te wtrącenia pozostają w skrzepniętym metalu. Zasadniczą część wtrąceń w stali stanowią wtrącenia tlenkowe, które należą do najbardziej szkodliwych. Istotne jest zatem ich usuwanie albo redukcja w procesie wytapiania.

Ilość wtrąceń w gotowej stali zależy od poziomu aktywności tlenu w procesie wytapiania, a zwłaszcza odtlenianiu kąpeli. Odtlenienie jest skomplikowanym i kompleksowym procesem metalurgicznym na który wpływa wiele czynników, jak zdolność odtleniająca, skład, punktu topnienia, zakres i szybkość rozpuszczania stopu odletnianego, następnie temperatura i stopień utleniania kąpeli, ilość wprowadzanych dodatków i ich własności fizyczne i chemiczne. Sposób powstawania i usuwania produktów odtleniania, odgrywa również ważną rolę. Pośród tych czynników zdolność odtleniająca odtleniacza jest szczególnie ważna z punktu widzenia skutecz-

ności przebiegu całego procesu. Chociaż odtlenianie jest raczej skomplikowanym procesem metalurgicznym, to praktycznie przeprowadza się go przez narzucanie odtleniacza na powierzchnię kąpieli. Ostatnio, w celu przyspieszenia procesu odtleniania stosuje się lance dmuchowe za pomocą których wprowadza się do kąpieli strumień gazu obojętnego, który powoduje intensywne mieszanie kąpieli.

W szczególnych przypadkach odtlenianie przeprowadza się w próżni, aby uniknąć strat z tytułu łączenia się materiału odtlenianego z tlenem z powietrza.

Z opisu patentowego węgierskiego nr 172 104 znany jest sposób usuwania głównie trąceń endogenicznych wydzielających się pod wpływem stopu usuwającego wtrącenia. W opisie tym podano również skład chemiczny stopów przeznaczonych do usuwania wtrąceń z kąpieli metalowej. Najbardziej korzystny stop usuwający wtrącenia z kąpieli metalowej zawiera 40–50% krzemu, 15–30% glinu, 10–25% wapnia, 1,5–15% magnezu, jak również 2–20% tytanu, cyrkonu, niobu, hafru, ceru, baru i resztę stanowi żelazo.

Opisany tam sposób rafinacji jest stosowany przy usuwaniu wtrąceń pierwotnych, ale nie gwarantuje odpowiedniego stopnia redukcji ilości wtrąceń wtórnych.

Celem wynalazku jest opracowanie sposobu rafinacji stali polegającego na usuwaniu wtrąceń zarówno pierwotnych jak i wtórnych.

Sposób rafinacji stali polegający na usuwaniu wtrąceń za pomocą stopu zawierającego wapń i magnez przy jednoczesnym stosowaniu obróbki próżniowej według wynalazku, charakteryzuje się tym, że w pierwszym etapie rafinacji wprowadza się do kąpieli stop zawierający wapń i magnez, utrzymując nad powierzchnią kąpieli ciśnienie powyżej 101,325 kPa, po czym obniża się ciśnienie i odprowadza pary związków magnezu i wapnia z nad powierzchni kąpieli.

W pierwszym etapie rafinacji utrzymuje się korzystnie ciśnienie od 196,1 kPa do 588,4 kPa. Stop rafinujący wprowadza się do kąpieli za pomocą lancy dmuchowej w strumieniu gazu obojętnego, przy czym jako gaz obojętny stosuje się argon.

W drugim etapie rafinacji obniża się ciśnienie korzystnie do 0,133–1,33 kPa.

Sposób według wynalazku został przedstawiony w przykładzie wykonania zilustrowanym na rysunku, na którym fig. 1 przedstawia wykres obrazujący odtlenianie wapniem i magnezem, fig. 2 wynik obróbki próżniowej następującej po odtlenianiu, a fig. 3 przedstawia urządzenie do stosowania sposobu według wynalazku.

W celu zrozumienia wynalazku przedstawiono na fig. 1 wynik zmian ciśnienia w odtlenianiu prowadzonym wapniem i magnezem. Na wykresie zgodnie z fig. 1 ilość termodynamicznych normalnych zmian swobodnej energii jest ustalana w stosunku do temperatury.

Termodynamiczna, normalna zmiana energii swobodnej może być obliczona z równania:

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H - T\Delta S = -RT \ln K_D$$

Z figury 1 jasno wynika, że zdolność odletania wapnia i magnezu rośnie w miarę wzrostu ciśnienia. Obniżenie ciśnienia albo wytworzenie próżni, natomiast powoduje w rezultacie zmniejszenie zdolności odtleniającej tych pierwiastków. Punkt 1 pokazuje zdolność odtleniającą wapnia. Punkt 2 dotyczy magnezu, gdy odtlenianie ma miejsce w temperaturze 1600°C i przy ciśnieniu  $p = 98,06$  kPa. Gdy odtlenianie przeprowadza się pod ciśnieniem wyższym niż 98,06 kPa, zdolność odtleniająca wapnia wzrasta przy ciśnieniu 156,9 kPa do wartości odpowiadającej punktowi 1', a magnezu przy ciśnieniu 382,5 kPa osiąga wartość odpowiadającą punktowi 2'. Powyższe ilustrują oznaczone na osi rzędnych ujemne wartości  $\Delta G^{\circ}$ .

Z figury 1 widać, że dalsze podnoszenie ciśnienia powyżej 156,9 kPa przy zastosowaniu jako odtleniacza wapnia i powyżej 382,5 kPa przy wprowadzeniu magnezu w temperaturze 1600°C nie daje żadnego efektu. Gdy temperatura odtleniania wzrasta, ciśnienie także będzie odpowiednio wzrastać. Oczywiście jest, że podnoszenie ciśnienia w temperaturze 1600°C będzie bardziej skuteczne gdy będzie się wprowadzać magnez (trzy razy większe ciśnienie powoduje trzykrotnie wyższą zmianę wartości  $\Delta G^{\circ}$ ) niż w przypadku wapnia. Gdy odtlenianie przeprowadza się w próżni, na przykład pod ciśnieniem około 980 Pa, zdolność odtleniająca wapnia zmniejsza się do wartości odpowiadającej punktowi 1'', a magnezu odpowiadającej punktowi 2''. Próżnia wpływa na wartość  $\Delta G^{\circ}$  w ten sposób zarówno w stosunku do wapnia jak i do magnezu.

Zasada sposobu według wynalazku polega na tym, że odtlenianie kąpieli przeprowadza się pod ciśnieniem, stopem zawierającym wapń i/albo magnez, a po całkowitym zakończeniu procesu

odtleniania wapń i/albo magnez zostają całkowicie odparowane z kąpeli w trakcie obróbki próżniowej. Własności odtleniające wapnia i magnezu są lepsze gdy ciśnienie wzrasta, a gorsze w próżni. Wypływa to z faktu, że kąpiel może rozpuszczać bardziej wapń i magnez w temperaturze odtleniania pod ciśnieniem, przy czym mogą być one łatwo odparowywane w próżni, gdy ich punkt wrzenia zmienia się odpowiednio do zmiany ciśnienia. Przez zwiększanie ciśnienia, ich punkt wrzenia będzie malał natomiast gdy ciśnienie ulega redukcji wzrasta ich zdolność parowania jak to pokazano na fig. 2 przez przemieszczanie punktów 1 i 2 (w tym samym czasie to są także punkty wrzenia odpowiadające danej wartości ciśnienia).

Ponieważ spośród znanych i stosowanych pierwiastków odtleniających tylko wapń ( $1487^{\circ}\text{C}$ ) i magnez ( $1102^{\circ}\text{C}$ ) mają niższe punkty wrzenia niż temperatura odtleniania stali ( $1600^{\circ}\text{C}$ ), stop zawierający wapń i/albo magnez jest konieczny dla realizacji powyższego sposobu.

Zawartość wtrąceń w stali poddanej obróbce powyższym sposobem jest niższa niż w przypadku stali obrabianej przy zastosowaniu dotychczas znanych sposobów usuwania wtrąceń. Żaden z poprzednich sposobów nie zawiera etapu stosującego ciśnienie, a wówczas zawartość tlenu w kąpeli jest wyższa, co ilustruje pkt. 1 na rysunku fig. 1, a zatem punkt 2 zgodnie z fig. 1 może być tylko osiągnięty. Niższe zawartości są wskazane przez punkt 1', a punkt 2' może być osiągnięty tylko przy zastosowaniu sposobu według wynalazku.

To jest jedną z zalet sposobu według wynalazku. Inne zalety zostaną omówione na podstawie rysunku fig. 2. Punkt 1'', odpowiednio 2'' przedstawia poziom zawartości tlenu odpowiadający pozostałej w kąpeli ilości wapnia i/lub magnezu, poziom ten jest odpowiednio wyższy niż poziom tlenu określony przez punkt 1', odpowiednio 2', osiągnięty w przypadku odtleniania. Niemniej jednak wartości liczbowe stałej równowagi zmieniają się podczas chłodzenia, wtórne wtrącenia nie są wydzielane w zależności od zawartości tlenu i odpowiednio zawartości jednego z pierwiastków odtleniających będących w kąpeli, a osiągnięty najniższy poziom zarejestrowany w przypadku odtleniania kształtował się odpowiednio do zmian liczbowych stałej równowagi. Ten punkt, może łatwo być umieszczony na fig. 2.

Jeśli krzywe pokazujące wartości odtleniające pierwiastków w zależności od temperatury są przecinane przez prostą linię przedstawiającą najniższy poziom tlenu, punkty przecięcia wyznaczają temperaturę w której występuje powyższe zjawisko. Tymi punktami przecięcia są  $3^x$  i  $4^x$ . Punkt  $3^x$  odpowiada stopowi odtleniania za pomocą stopu zawierającego krzem, glin i magnez, a punkt  $4^x$  przedstawia stop zawierający krzem, glin, wapń i metale ziem rzadkich ( $R_{II}$ ) (jak na przykład  $\text{Ce} = 48\text{--}56\%$ ,  $\text{Nd} = 15\text{--}20\%$ ,  $\text{Pr} = 4\text{--}7\%$ ,  $\text{La} = 20\text{--}25\%$ , inne metale ziem rzadkich i zanieczyszczenia  $< 1\%$ ). To umożliwia przechłodzenie stali i wydzielanie wtórnych wtrąceń. Skład chemiczny tych wtrąceń znacznie różni się do składu wtrąceń pierwotnych. Zawierają one bardzo małe ilości wapnia i/albo magnezu, albo nie zawierają ich całkowicie.

Wtrącenia te występują w większej liczbie i posiadają małe wymiary i odgrywają rolę ośrodków krystalizacji, co prowadzi do uzyskania drobnej struktury stali. W przypadku, gdy nie stosuje się obróbki próżniowej po odtlenianiu, co oznacza, że odparowanie wapnia i/albo magnezu nie ma miejsca, to płynne wtrącenia bogate w wapń i/albo tlenek magnezu mają prawie taki sam skład jak wtrącenia pierwotne, i w czasie obniżania temperatury metalu nastąpi ich segregacja odpowiednio w stosunku do zmiany stałej równowagi. Wtrącenia wydzielające się na granicy ziaren będą wpływać niekorzystnie na własności mechaniczne stali. Wynalazek ilustrują bardziej szczegółowo następujące przykłady.

**Przykład I.** Stal jest poddawana odtlenianiu w  $1600^{\circ}\text{C}$  i przy ciśnieniu 382,5 kPa stopem zawierającym 50% Si, 30% Al, 5% Mg i reszta Fe. Poziom zawartości tlenu w stali opadł z poziomu odpowiadającego punktowi 2 z fig. 2 do niższego poziomu odpowiadającego punktowi 2'. Przez wytworzenie próżni przy ciśnieniu 98 Pa magnez został odparowany ze stali, w wyniku czego stal jest gotowa do przechłodzenia, ponieważ zawartość tlenu pozostaje niezmienną w stali, ale poziom zawartości tlenu będący w równowadze z magnezem który pozostał w kąpeli po jego odparowaniu, wzrasta do wartości odpowiadającej punktowi 2', dlatego wtrącenia będą wydzielane ze stali tylko gdy temperatura stali zmniejszy się do takiej wartości przy której krzywa  $2/3 \text{ Al}_2\text{O}_3$  osiąga zawartość tlenu odpowiadającą punktowi 2' w punkcie  $3^x$ . W tym przypadku nastąpi wydzielanie bardzo drobnych i licznych wtrąceń  $\text{Al}_2\text{O}_3$  które tworzą ośrodki krystalizacji i powstaje korzystna drobnoziarnista struktura. Jednocześnie z odtlenianiem przy pomocy magnezu następuje

proces odsiarczania, ponieważ zawartość siarki w stali jest dalej zmniejszana w afekcie regulacji ciśnienia, jak to opisano w przypadku zawartości tlenu. Sposób obróbki jest zatem korzystny z uwagi na dalszą redukcję w kąpeli zawartości tlenu i siarki.

Kiedy w wyniku stosowania próżni magnez wyparowuje ze stali, pary magnezu zabierają wodór ze stali, a również i inne wtrącenia mogą być usuwane z kąpeli ze zwiększoną wydajnością.

Gdy po odparowaniu magnezu kąpiel nie zawiera silnie odsiarczającego pierwiastka, stal jest gotowa do przechłodzenia również pod względem niewielkiej ilości wtrąceń siarczkowych.

Przykład II. Stal jest poddawana odtlenianiu w  $1600^{\circ}\text{C}$  i przy ciśnieniu 156,9 kPa stopem zawierającym 40% Si, 20% Al, 15% Ca, 2,5% Mg, 5% R<sub>ff</sub> i reszta Fe. Poziom zawartości tlenu w stali jest dalej zmniejszany od wartości odpowiadającej punktowi 1 jak przedstawiono na fig. 1 do wartości odpowiadającej punktowi 1'. Przez wytworzenie próżni przy ciśnieniu 98 Pa wapń i magnez wyparowuje ze stali, i w ten sposób stal jest gotowa do przechłodzenia. Wtrącenia będą wydzielać się z kąpeli tylko gdy temperatura zmniejszy się do takiej wartości, że krzywa  $2/3 \text{ R}_{\text{ff}}\text{O}_3$  w punkcie 4<sup>x</sup> osiąga poziom zawartości tlenu odpowiadający punktowi 1'. Rozpoczyna się wydzielanie dużej liczby bardzo małych wtrąceń R<sub>ff</sub>O<sub>3</sub>, które tworzą zarodki krystalizacji powodujące w konsekwencji korzystną strukturę drobnokrystaliczną. Wtrącenia R<sub>ff</sub>O<sub>3</sub> są kuliste, o innym kształcie niż wtrącenia Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Jednocześnie z odtlenianiem kąpeli o zawartości metali ziem rzadkich, wapń i magnez prowadzą również odsiarczanie. Ponieważ powinowactwo metali ziem rzadkich do siarki jest duże, w tym przypadku kąpiel nie może być przechładzana, ponieważ z zapoczątkowaniem chłodzenia siarczki metali ziem rzadkich natychmiast zaczynają się wydzielać, stosownie do zmiany liczbowej stałej równowagi. W związku z tym faktem stosowanie sposobu według wynalazku jest korzystne, w celu spowodowania niskiej zawartości siarczków i wtrąceń kulistych. Urządzenie do stosowania sposobu według wynalazku ilustruje fig. 3.

— W pierwszym etapie, zbiornik 2 zawierający utlenioną kąpiel jest umieszczony w otwartej komorze 1 za pomocą dźwigu.

— W drugim etapie, komora obróbcza 1 jest zamykana pokrywą 3 wraz z zespołem wtryskowym 4.

— W trzecim etapie, rozpoczyna się przedmuchiwanie kąpeli gazem z zespołu ciśnieniowego 5 poprzez zespół wtryskowy. W tym czasie lanca 6 zespołu wtryskowego jest wprowadzana dostatecznie głęboko do kąpeli metalowej, a komora jest uszczelniona przez dławicę 7 umieszczoną na lancy dmuchowej.

— W czwartym etapie układ dozowania 4 zespołu wtryskowego rozpoczyna pracę i rozpoczyna się wdmuchiwanie wapnia i/lub magnezu do kąpeli. Ciśnienie w komorze wzrasta do wartości wymaganej przez zawór regulacyjny 8. W tym momencie, zespół wtryskowy 4 zostaje zatrzymany.

— W piątym etapie, rozpoczyna pracę zespół wytwarzający próżnię 9 i ciśnienie w komorze 1 obniża się stopniowo, a wapń i/albo magnez zostają odparowane.

— W szóstym etapie zostaje zatrzymana pompa próżniowa. Lanca 6 zespołu wtryskowego jest podnoszona z kąpeli, a przepływ gazu zostaje także wstrzymany.

— W siódmym etapie pokrywa 3 zostaje usunięta z komory 1.

— W ósmym etapie napelniony zbiornik 2 z metalem obrabianym jest usuwany z otwartej komory 1 za pomocą dźwigu i przenoszony na stanowisko odlewania. Regulacja procesu jest realizowana przez obsługę urządzenia za pomocą układu regulacyjnego 10.

### Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób rafinacji stali polegający na usuwaniu wtrąceń za pomocą stopu zawierającego wapń i magnez przy jednoczesnym stosowaniu obróbki próżniowej, **znamienny tym**, że w pierwszym etapie rafinacji wprowadza się do kąpeli stop zawierający wapń i magnez, utrzymując nad powierzchnią kąpeli ciśnienie powyżej 101, 325 kPa, po czym obniża się ciśnienie i odprowadza pary związków magnezu i wapnia z nad powierzchni kąpeli.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w pierwszym etapie rafinacji utrzymuje się korzystnie ciśnienie od 196,1 kPa do 588,4 kPa.

3. Sposób według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym**, że stop rafinujący wprowadza się do kąpeli za pomocą lancy dmuchowej w strumieniu gazu obojętnego.

4. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że jako gaz obojętny stosuje się argon.

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w drugim etapie rafinacji obniża się ciśnienie korzystnie do 0,133–1,33 kPa.

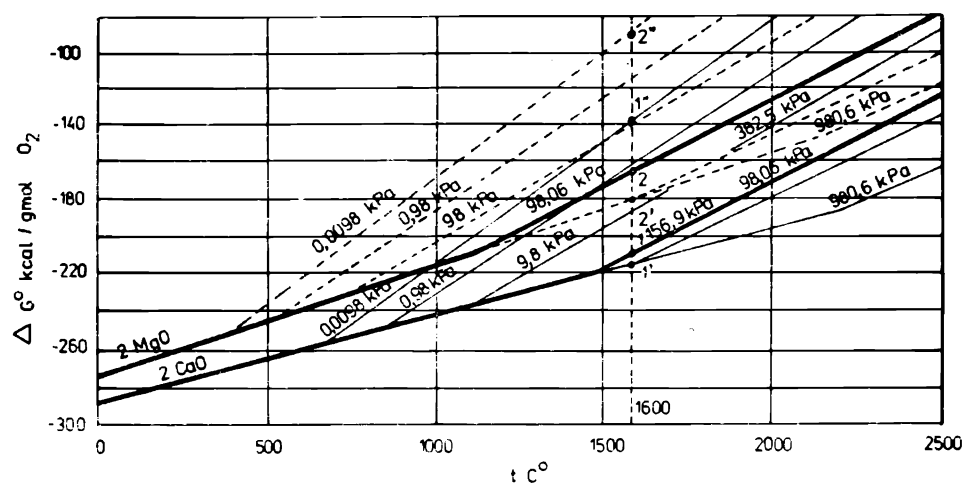


Fig. 1

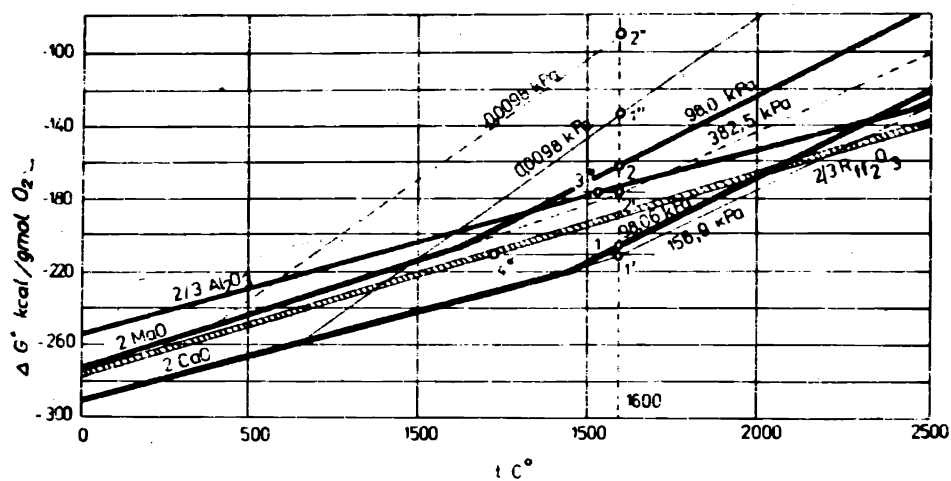


Fig. 2

