

RZECZPOSPOLITA  
POLSKA



Urząd Patentowy  
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **238014**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **432444**

(22) Data zgłoszenia: **30.12.2019**

(51) Int.Cl.

**C21C 7/06 (2006.01)**

**C22C 33/06 (2006.01)**

---

(54) **Sposób odtleniania i modyfikacji staliwa niskostopowego,  
zwłaszcza na armaturę przemysłową**

---

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

**07.09.2020 BUP 19/20**

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

**28.06.2021 WUP 13/21**

(73) Uprawniony z patentu:

**FABRYKA ARMATUR JAFAR  
SPÓŁKA AKCYJNA, Jasło, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**ADAM ŻYREK, Jasło, PL  
MARCIN GRZEGORCZYK, Święcany, PL**

(74) Pełnomocnik:

**rzec. pat. Marta Bartula-Toch**

---

**PL 238014 B1**

## Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób odtleniania i modyfikacji staliwa niskostopowego, stosowanego zwłaszcza do produkcji armatury przemysłowej.

Z opisu wynalazku PL289261A1 znany jest sposób odtleniania i modyfikacji stopów żelaza, zwłaszcza niskowęglowego staliwa austenitycznego Cr-Ni, polegający na dodawaniu do płynnego metalu dodatków odtleniająco-modyfikujących. Sposób charakteryzuje się tym, że jako dodatki odtleniająco-modyfikujące stosuje się wapniokrzem w ilości 0,1–0,2% wagowych w stosunku do ciekłego metalu, aluminium w ilości 0,1–0,2% wagowych w stosunku do ciekłego metalu oraz metale ziem rzadkich, w postaci żelazoceru lub miszmetalów, w ilości 0,3–0,6% wagowych w stosunku do ciekłego metalu. Dodatki te wprowadza się w formie kawałków, każdy z osobna, mieszając całość po wprowadzeniu każdego dodatku, a po wypłynięciu produktów odtlenienia usuwa się żużel, zaś moment dodawania poszczególnych dodatków oraz moment spustu i zalewania form określa się przy pomocy analizy termicznej na podstawie krzywej stygnięcia i jej pierwszej pochodnej. Korzystnie, dodatki odtleniająco-modyfikujące wprowadza się w następującej kolejności: wapniokrzem, aluminium oraz metale ziem rzadkich.

Z opisu wynalazku PL292511A1 znany jest sposób wykańczania stali żelazokrzemem, polegający na dodawaniu do kąpielii metalowej w kadzi żelazokrzemu w celu odtlenienia i uzupełnienia składu chemicznego. Żelazokrzem dodaje się w postaci wysuszonych brykietów zawierających od 66% do 70% wagowych krzemu oraz od 5% do 10% wagowych szkła wodnego, otrzymanych z mieszaniny żelazokrzemu ziarnistego, szkła wodnego i wody. Ilość dodawanych brykietów stanowi wagowy ekwiwalent żelazokrzemu kawałkowego o zawartości krzemu od 72% do 78% wagowych.

Z opisu wynalazku CN109182649A znana jest metoda odtleniania stali niskostopowej charakteryzująca się zastosowaniem odtleniacza krzemowo-aluminiowo-żelazowego i odtleniacza krzemowo-wapniowo-barowego. Odtleniacze te są stosowane jako złożony środek odtleniający w ilościach zależnych od zawartości węgla w punkcie końcowym konwertora. Gdy zawartość węgla w punkcie końcowym konwertora jest mniejsza niż 0,05%, dodaje się środek odtleniający krzem–aluminium–żelazo zgodnie ze stosunkiem 0,3–0,35 kg/tonę stopionej stali i środek odtleniający krzem–wapń–bar zgodnie ze stosunkiem 0,48–0,52 kg/tonę stopionej stali. Gdy zawartość węgla w punkcie końcowym konwertora wynosi 0,06–0,10%, dodaje się środek odtleniający krzem–aluminium–żelazo zgodnie ze stosunkiem 0,14–0,18 kg/tonę stopionej stali i odtleniacz krzem–wapń–bar zgodnie ze stosunkiem 0,65–0,75 kg/tonę stopionej stali. Gdy zawartość węgla w punkcie końcowym konwertora jest większa niż 0,10%, dodaje się tylko środek odtleniający krzemowo-wapniowo-barowy zgodnie ze stosunkiem 0,48–0,52 kg/tonę stopionej stali.

Najczęstszą praktyką w odlewniach staliwa jest prowadzenie zabiegów odtleniania i modyfikacji stopu w sposób ustalony jednorazowo przy produkcji danego gatunku lub rodzaju staliwa. Zazwyczaj nie uwzględnia się zmian stanu fizykochemicznego ciekłego stopu, wynikających z bieżących warunków prowadzenia procesu metalurgicznego, w tym z zastosowania materiałów wsadowych o zróżnicowanej jakości i pochodzeniu. Znaczne zróżnicowanie zawartości pierwiastków śladowych w materiałach wsadowych może mieć znaczący wpływ na niektóre właściwości ciekłego stopu, i w konsekwencji również na jakość odlewów po zakrzepnięciu w formie odlewniczej. Stan fizykochemiczny ciekłego stopu jest tylko częściowo zależny od podstawowego składu chemicznego, jaki określa się przy prowadzeniu wytopu. W praktyce zależy również od proporcji zastosowanych materiałów we wsadzie a także od ich pochodzenia i jakości. W przypadku stosowania jednakowych parametrów prowadzenia zabiegów odtleniania i modyfikacji stopu odlewy wynik tych zabiegów może nie być zgodny z oczekiwaniami, co grozi pojawieniem się niedopuszczalnych wad odlewów wymagających naprawy lub nawet odrzucenia całej partii produktów ze względu na ich wady. Dotyczy to nie tylko niewłaściwej ilości poszczególnych dodatków, lecz także niewłaściwej kolejności dozowania czy też fazy prowadzonego procesu metalurgicznego.

Celem wynalazku było opracowanie takiego sposobu odtleniania i modyfikacji staliwa, który wyeliminuje w maksymalnym stopniu powstawanie w odlewach wad typu gazowego, a także wad związanych z niekorzystną morfologią wtrąceń niemetalicznych oraz zaniżonymi właściwościami plastycznymi i uduernością.

Sposób odtleniania i modyfikacji staliwa niskostopowego, zwłaszcza na armaturę przemysłową, charakteryzuje się tym, że po stopieniu zadanych składników w tyglu pieca indukcyjnego dokonuje się pomiaru aktywności tlenu znanym sposobem, następnie w przypadku ujawnienia aktywności tlenu

bO na poziomie od 20 do 100 ppm dodaje się, w ramach wstępnego odtleniania, aluminium w ilości 0,2–0,4 kg/Mg staliwa, po czym uzupełnia się skład chemiczny kąpieli, a następnie dokonuje się ponownego pomiaru aktywności tlenu bO oraz mierzy się zawartość wolnego wodoru H i azotu Nc podczas spustu do kadzi rozlewniczej, przy czym po napełnieniu jej w zakresie od  $\frac{1}{3}$  do  $\frac{1}{2}$  objętości, i w zależności od uzyskanych wyników pomiarów, dodaje się jednocześnie albo po kolei następujące składniki odtleniające i modyfikujące: aluminium w ilości 0,5–1,0 kg/Mg staliwa i/lub żelazowapniokrzem w ilości 1,0–2,5 kg/Mg staliwa i/lub żelazotytan w ilości do 0,5 kg/Mg staliwa i/lub żelazokrzemocyrcyon w ilości do 1,9 kg/Mg staliwa, zaś po dodaniu powyższych składników dodaje się w razie potrzeby miszmetal cerowy w ilości do 0,4 kg/Mg staliwa, a następnie po zabiegu odtleniania i modyfikacji dokonuje się ponownego pomiaru aktywności tlenu bO w kadzi, która to aktywność nie może przekraczać 5 ppm.

Korzystnie, aluminium dodaje się do ciekłego staliwa w zależności od wyniku pomiaru aktywności tlenu bO w następujących ilościach:  $bO < 10$  ppm – 0,5 kg/Mg staliwa,  $10 \text{ ppm} \leq bO \leq 50$  ppm – od 0,5 do 1,0 kg/Mg staliwa oraz  $bO > 50$  ppm – 1,0 kg/Mg staliwa.

Korzystnie, żelazowapniokrzem dodaje się w ilości 2–2,5 masy wprowadzanego aluminium.

Korzystnie, żelazotytan dodaje się do ciekłego staliwa w zależności od wyniku pomiaru zawartości azotu Nc w następującej ilości:  $Nc \leq 40$  ppm – nie dodaje się,  $40 \text{ ppm} < Nc \leq 80$  ppm – 0,3 kg/Mg staliwa oraz  $Nc > 80$  ppm – 0,5 kg/Mg staliwa, przy czym żelazotytan ma postać granul o wielkości 20–50 mm.

Korzystnie, żelazokrzemocyrcyon dodaje się do ciekłego staliwa w zależności od wyniku pomiaru zawartości azotu Nc w następującej ilości:  $Nc \leq 40$  ppm – nie dodaje się,  $40 \text{ ppm} < Nc \leq 80$  ppm – 1,1 kg/Mg staliwa oraz  $Nc > 80$  ppm – 1,9 kg/Mg staliwa, przy czym żelazokrzemocyrcyon ma postać granul o wielkości 20–50 mm.

Korzystnie, żelazotytan i żelazokrzemocyrcyon dodaje się jednocześnie po  $\frac{1}{2}$  wymaganej ilości.

Korzystnie, zawartość Ti w żelazotykanie wynosi 70%.

Korzystnie, zawartość Zr w żelazokrzemocyrcykanie wynosi 35%.

Korzystnie, miszmetal dodaje się do ciekłego staliwa w zależności od wyniku pomiaru zawartości wolnego wodoru H w ilości:  $H \leq 3$  ppm – nie dodaje się,  $3 \text{ ppm} < H \leq 6$  ppm – 0,2 kg/Mg staliwa,  $H > 6$  ppm – 0,4 kg/Mg staliwa, przy czym miszmetal jest rozkawałkowany i pokryty folią aluminiową.

Korzystnie, całkowita zawartość aluminium w staliwie jest nie niższa niż 0,030%. Korzystnie, całkowita zawartość aluminium w staliwie zawiera się w przedziale 0,040–0,060%.

Główną zaletą sposobu według wynalazku jest wyeliminowanie w maksymalnym stopniu wad odlewów związanych z powstaniem defektów typu gazowego, niekorzystną morfologią wtrąceń niemetalicznych oraz zaniżonymi właściwościami plastycznymi i udurowieniem. Dodatkową zaletą jest obniżenie kosztów produkcji dzięki optymalizacji kosztów materiałów przeznaczonych do neutralizacji wpływu szkodliwych domieszek, w tym gazów rozpuszczonych w ciekłym stopie (tj. tlenu, azotu i wodoru).

Podstawową cechą rozwiązania jest rutynowa ocena składu chemicznego ciekłego stopu przy pomocy spektrometru emisyjnego, na różnych etapach procesu metalurgicznego, okresowe badanie zawartości gazów – aktywnego tlenu i wolnego wodoru, przy użyciu odpowiedniej aparatury wykorzystującej czujniki zanurzeniowe, oraz całkowitej zawartości tlenu, azotu i wodoru (rezydualnego) w próbkach staliwa, przy użyciu analizatora gazów. Szybkie oznaczenie zawartości azotu w staliwie, z wystarczającą dokładnością, jest możliwe w przypadku posiadania nowoczesnego spektrometru emisyjnego.

#### Przykład I

Podczas prowadzenia wytopu niestopowej stali na odlewy, w piecu indukcyjnym średniej częstotliwości o pojemności 2000 kg, wykonano szereg pomiarów aktywności tlenu i zawartości wolnego wodoru w ciekłym stopie, oraz pobrano próbki i oznaczono całkowite zawartości tlenu i azotu przy pomocy analizatora gazów. Uzyskano następujące przeciętne wyniki: aktywność tlenu bO po roztopieniu wsadu – 50 ppm, aktywność tlenu bO po uzupełnieniu wsadu – 20 ppm, zawartość wodoru H – 6 ppm, całkowita zawartość tlenu  $O_2$  – 100 ppm, i całkowita zawartość azotu Nc – 90 ppm = 0,009%.

Do tygla z ciekłą kąpielą dodano aluminium w ilości od 0,5 do 0,6 kg w ramach odtleniania wstępnego, a następnie podczas spustu wsadu do kadzi odlewniczej dodano 1,4 kg aluminium oraz 3,5 kg wapniokrzemu, po czym dodano żelazotytan w ilości 1 kg. Zamiast żelazotytanu możliwe jest dodanie 3,8 kg żelazokrzemocyrcyonu lub mieszanki złożonej z 0,5 kg FeTi i 1,9 kg FeSiZr. Z uwagi na obecność podwyższonej ilości wodoru H zastosowano miszmetal cerowy w ilości około 0,4 kg/kadź. Następnie przeprowadzono zalewanie form w osłonie gazu reaktywnego.

### Przykład II

Podczas prowadzenia wytopu niskostopowego staliwa manganowego, w piecu indukcyjnym średniej częstotliwości o pojemności 2000 kg, wykonano szereg pomiarów aktywności tlenu i zawartości wolnego wodoru w ciekłym stopie, oraz pobrano próbki i oznaczono całkowite zawartości tlenu i azotu przy pomocy analizatora gazów.

Uzyskano następujące przeciętne wyniki: aktywność tlenu bO po roztopieniu wsadu – 40 ppm, aktywność tlenu bO po uzupełnieniu wsadu – 15 ppm, zawartość wodoru H – 3 ppm, całkowita zawartość tlenu O<sub>2</sub> – 90 ppm, i całkowita zawartość azotu Nc – 80 ppm = 0,008%.

Odtlenianie wstępne zrealizowano poprzez wprowadzenie do wsadu aluminium w ilości od 0,5 do 0,6 kg, alternatywnie stopu AlSi w ilości zwiększonej o 10%, a następnie podczas spustu wsadu do kadzi odlewniczej dodano 1,4 kg aluminium w postaci AlSi oraz wapniokrzem w ilości 3,0 kg, po czym dodano żelazotytan w ilości 0,6 kg. Zamiast żelazotytanu możliwe jest dodanie 2,2 kg żelazokrzemocyronu lub mieszanki 0,3 kg FeTi i 1,1 kg FeSiZr. Z uwagi na niewielką ilość wodoru nie było potrzeby użycia miszmetal. Następnie przeprowadzono zalewanie form w osłonie gazu reaktywnego.

### Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób odtleniania i modyfikacji staliwa niskostopowego, zwłaszcza na armaturę przemysłową, **znamienny tym**, że po stopieniu zadanych składników w tyglu pieca indukcyjnego dokonuje się pomiaru aktywności tlenu znanym sposobem, następnie w przypadku ujawnienia aktywności tlenu bO na poziomie od 20 do 100 ppm dodaje się, w ramach wstępnego odtleniania, aluminium w ilości 0,2–0,4 kg/Mg staliwa, po czym uzupełnia się skład chemiczny kąpieli, a następnie dokonuje się ponownego pomiaru aktywności tlenu bO oraz mierzy się zawartość wolnego wodoru H i azotu Nc podczas spustu do kadzi rozlewniczej, przy czym po napełnieniu jej w zakresie od  $\frac{1}{3}$  do  $\frac{1}{2}$  objętości, i w zależności od uzyskanych wyników pomiarów, dodaje się jednocześnie albo po kolei następujące składniki odtleniające i modyfikujące: aluminium w ilości 0,5–1,0 kg/Mg staliwa i/lub żelazowapniokrzem w ilości 1,0–2,5 kg/Mg staliwa i/lub żelazotytan w ilości do 0,5 kg/Mg staliwa i/lub żelazokrzemocyron w ilości do 1,9 kg/Mg staliwa, zaś po dodaniu powyższych składników dodaje się w razie potrzeby miszmetal cerowy w ilości do 0,4 kg/Mg staliwa, a następnie po zabiegu odtleniania i modyfikacji dokonuje się ponownego pomiaru aktywności tlenu bO w kadzi, która to aktywność nie może przekraczać 5 ppm.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że aluminium dodaje się do ciekłego staliwa w zależności od wyniku pomiaru aktywności tlenu bO w następujących ilościach: bO < 10 ppm – 0,5 kg/Mg staliwa, 10 ppm ≤ bO ≤ 50 ppm – od 0,5 do 1,0 kg/Mg staliwa oraz bO > 50 ppm – 1,0 kg/Mg staliwa.
3. Sposób według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym**, że żelazowapniokrzem dodaje się w ilości 2–2,5 masy wprowadzanego aluminium.
4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że żelazotytan dodaje się do ciekłego staliwa w zależności od wyniku pomiaru zawartości azotu Nc w następującej ilości: Nc ≤ 40 ppm – nie dodaje się, 40 ppm < Nc ≤ 80 ppm – 0,3 kg/Mg staliwa oraz Nc > 80 ppm – 0,5 kg/Mg staliwa, przy czym żelazotytan ma postać granul o wielkości 20–50 mm.
5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że żelazokrzemocyron dodaje się do ciekłego staliwa w zależności od wyniku pomiaru zawartości azotu Nc w następującej ilości: Nc ≤ 40 ppm – nie dodaje się, 40 ppm < Nc ≤ 80 ppm – 1,1 kg/Mg staliwa oraz Nc > 80 ppm – 1,9 kg/Mg staliwa, przy czym żelazokrzemocyron ma postać granul o wielkości 20–50 mm.
6. Sposób według zastrz. 4 albo 5, **znamienny tym**, że żelazotytan i żelazokrzemocyron dodaje się jednocześnie po  $\frac{1}{2}$  wymaganej ilości.
7. Sposób według zastrz. 1 albo 4, **znamienny tym**, że zawartość Ti w żelazotytanie wynosi 70%.
8. Sposób według zastrz. 1 albo 5, **znamienny tym**, że zawartość Zr w żelazokrzemocyronie wynosi 35%.
9. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że miszmetal dodaje się do ciekłego staliwa w zależności od wyniku pomiaru zawartości wolnego wodoru H w ilości: H ≤ 3 ppm – nie dodaje się, 3 ppm < H ≤ 6 ppm – 0,2 kg/Mg staliwa, H > 6 ppm – 0,4 kg/Mg staliwa, przy czym miszmetal jest rozkawałkowany i pokryty folią aluminiową.

10. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że całkowita zawartość aluminium w staliwie jest nie niższa niż 0,030%.
11. Sposób według zastrz. 10, **znamienny tym**, że całkowita zawartość aluminium w staliwie zawiera się w przedziale 0,040–0,060%.