(12) **BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ**

(19) **Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)**
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11) **1-0021382**

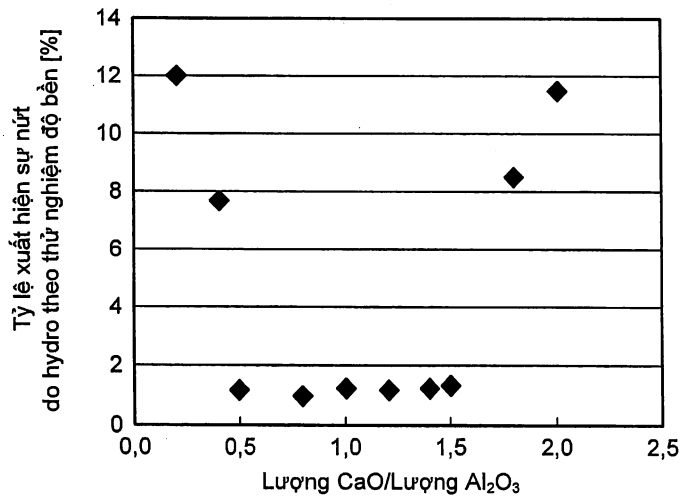
(51)[7] **C21C 7/04**, G01N 21/67

(13) **B**

(21) 1-2015-04914
(22) 04.06.2014
(86) PCT/JP2014/064812 04.06.2014
(87) WO2015/005023A1 15.01.2015
(30) 2013-144370 10.07.2013 JP
(45) 25.07.2019 376
(43) 25.04.2016 337
(73) JFE Steel Corporation (JP)
2-3, Uchisaiwai-cho 2-chome, Chiyoda-ku, Tokyo 100-0011, Japan
(72) FURUMAI, Kohei (JP), ARAMAKI, Norichika (JP), MIKI, Yuji (JP), MURAI, Takeshi (JP), INOUE, Toru (JP), USUI, Yukio (JP), ISHIDA, Tomoharu (JP)
(74) Công ty Cổ phần Sở hữu công nghiệp INVESTIP (INVESTIP)

(54) PHƯƠNG PHÁP SẢN XUẤT VẬT LIỆU THÉP

(57) Sáng chế đề cập đến phương pháp sản xuất vật liệu thép, đặc trưng ở chỗ Ca được bổ sung vào thép nóng chảy với lượng nằm trong khoảng thỏa mãn công thức định trước. Sau khi tinh luyện thứ cấp, lượng Al_2O_3 trong thép nóng chảy có thể được phân tích, và sau đó CaSi có thể được bổ sung vào thép nóng chảy trong gàu. Lượng Al_2O_3 trong thép nóng chảy có thể được phân tích nhờ sử dụng phổ phát xạ nguyên tử phóng tia lửa điện như dưới đây. Tỷ lệ của cường độ phát xạ ánh sáng từ nhôm với cường độ phát xạ ánh sáng từ sắt được xác định cho mỗi xung phóng điện. Phần nhôm oxit được tính bằng cách sử dụng công thức định trước, và tỷ lệ cường độ phát xạ ánh sáng thu được của xung phóng điện được sắp xếp theo thứ tự tăng. Tỷ lệ cường độ phát xạ ánh sáng ở vị trí nhất định ≤ 30% của tổng số xung phóng điện được sử dụng làm tỷ lệ cường độ nhôm tiêu biểu. Sau đó, tỷ lệ cường độ nhôm oxit (= phần nhôm oxit x tỷ lệ cường độ nhôm tiêu biểu) được tính bằng cách sử dụng sản phẩm của phần nhôm oxit đã được tính và tỷ lệ cường độ nhôm tiêu biểu, và lượng nhôm oxit (trong thép) có thể được tính bằng cách sử dụng công thức tương quan giữa tỷ lệ cường độ nhôm oxit và lượng nhôm oxit (trong thép) được xác định bằng cách phân tích hóa học.



Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến phương pháp sản xuất vật liệu thép có độ bền HIC (độ bền chống nứt do hydro) cao (HIC-Hydrogen Induced Cracking), phương pháp này bao gồm bước bổ sung Ca vào thép nóng chảy được chứa trong vật chứa để điều chỉnh các thành phần của thép nóng chảy.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Trong vật liệu thép, như đường ống dẫn, mà cần có sự chống nứt do hydro, việc bổ sung Ca để làm cho Ca phản ứng với S trong thép để tạo ra CaS là hữu hiệu trong việc tạo ra MnS, mà khiến cho việc gây ra sự nứt do hydro trở nên vô hại. Tuy nhiên, khi Ca được bổ sung, thì Ca đã được bổ sung phản ứng với Al_2O_3, nhờ đó sản phẩm khử oxy, và các chất lẫn CaO-Al_2O_3 được tạo ra. Nếu lượng Ca không đủ, thì một số phần của S trong thép vẫn không phản ứng để tạo thành MnS. Nếu lượng Ca quá lớn, thì oxit có hàm lượng CaO cao được tạo ra. Cả hai MnS và oxit nêu trên làm giảm sự chống nứt do hydro. Do đó, để làm cải thiện sự chống nứt do hydro, cần phải bổ sung Ca sao cho thành phần của các chất lẫn được điều chỉnh một cách thích hợp.

Nếu lượng Ca được bổ sung quá lớn, thì có thể chất lẫn CaO làm HIC (sự nứt do hydro) xuất hiện. Do đó, trong thép lặng nhôm, cần có lượng cần thiết của Ca được bổ sung theo lượng Al_2O_3 có mặt trong thép nóng chảy trước khi bổ sung Ca vào, nhờ đó điều chỉnh thành phần của các chất lẫn sao cho chất lẫn này được tạo ra không có hại. Tài liệu sáng chế 1 bộc lộ phương pháp điều chỉnh tối ưu lượng Ca được bổ sung. Theo phương pháp này, sau khi hoàn thành bước tinh luyện thứ cấp, tổng hàm lượng oxy (T.[O]) trong thép nóng chảy được phân tích, và Ca được bổ sung vào thép nóng chảy với lượng được xác định dựa trên các kết quả phân tích ngay khi bắt đầu rót thép nóng chảy vào gàu chuyên.

Tài liệu sáng chế

Tài liệu sáng chế 1: Công bố đơn yêu cầu cấp patent Nhật Bản số 2011-89180

Tuy nhiên, phương pháp được mô tả trong tài liệu sáng chế 1 có vấn đề là thành phần của các chất lẫn không thể điều chỉnh được do sự thay đổi hiệu suất của Ca.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Sáng chế đã được thực hiện để giải quyết vấn đề nêu trên, và mục đích là nhằm đạt được sự tối ưu hóa lượng Ca được bổ sung vào thép nóng chảy, nhờ đó thu được phương pháp sản xuất vật liệu thép, mà có thể sản xuất vật liệu thép có độ bền HIC cao.

Giải quyết vấn đề

Các tác giả sáng chế đã phát hiện ra rằng, thành phần của các chất lẫn có thể được điều chỉnh bằng cách bổ sung Ca theo lượng của Al_2O_3 có mặt sau khi hoàn thành bước tinh luyện thứ cấp. Các tác giả sáng chế cũng đã phát hiện ra rằng, bằng cách điều chỉnh lượng Ca được bổ sung vào sao cho lượng này thỏa mãn công thức (1) dưới đây, thì thành phần của các chất lẫn có thể được điều chỉnh sao cho mức xuất hiện sự nứt do hydro có thể được giảm, và điều này cho phép vật liệu thép có độ bền HIC cao được sản xuất.

Phương pháp sản xuất vật liệu thép theo sáng chế dựa trên sự phát hiện được mô tả nêu trên bao gồm bước bổ sung Ca vào thép nóng chảy với lượng của Ca được điều chỉnh nằm trong khoảng thỏa mãn công thức (1) dưới đây:

$$0{,}5 \leq \frac{\left\{Ca \times \frac{y}{100} - \left([S] \times \frac{w}{100}\right) \times \frac{40{,}08}{32{,}07}\right\} \frac{56{,}08}{40{,}08}}{\left([AL_2O_3] \times \frac{w}{100}\right)} \leq 1{,}5 \quad (1)$$

Trong đó, Ca là lượng Ca được bổ sung [tính theo kg],

y là hiệu suất của Ca [tính theo %],

[S] là hàm lượng S trong thép trước khi bổ sung Ca [tính theo % khối lượng],

$[Al_2O_3]$ là lượng Al_2O_3 trong thép trước khi bổ sung Ca [tính theo % khối lượng],và

W là trọng lượng của thép nóng chảy [tính theo kg].

Hơn nữa, phương pháp sản xuất vật liệu thép theo sáng chế còn bao gồm bước phân tích lượng Al_2O_3 trong thép nóng chảy, sau khi tinh luyện thứ cấp, và sau đó bổ sung CaSi vào thép nóng chảy trong gàu.

Tuy nhiên, theo sáng chế được mô tả trên đây, phương pháp sản xuất vật liệu thép có lượng Al_2O_3 trong thép nóng chảy đã được phân tích bằng phổ phát xạ nguyên tử phóng tia lửa điện, và phương pháp này còn bao gồm công đoạn tính tỷ lệ cường độ, để xác định các tỷ lệ cường độ phát xạ ánh sáng của nhôm/sắt của các

xung phóng điện, công đoạn tính phần nhôm oxit để tính phần nhôm oxit được xác định bằng cách sử dụng công thức (2) dưới đây, công đoạn sắp xếp các tỷ lệ cường độ phát xạ ánh sáng của các xung phóng điện tương ứng thu được ở bước tính tỷ lệ cường độ theo thứ tự tăng, bằng cách sử dụng tỷ lệ cường độ phát xạ ánh sáng ở vị trí nhất định bằng hoặc nhỏ hơn 30% tổng số xung phóng điện làm tỷ lệ cường độ nhôm tiêu biểu, và sau đó tính tỷ lệ cường độ nhôm oxit (= phần nhôm oxit × tỷ lệ cường độ nhôm tiêu biểu) bằng cách sử dụng sản phẩm của phần nhôm oxit được tính theo công đoạn tính phần nhôm oxit và tỷ lệ cường độ nhôm tiêu biểu, và công đoạn định lượng để tính lượng nhôm oxit (trong thép) bằng cách sử dụng công thức tương quan giữa tỷ lệ cường độ nhôm oxit và lượng nhôm oxit (trong thép) được xác định bằng cách phân tích hóa học:

$$\text{Phần nhôm oxit} = \frac{\text{số xung phóng điện có tỷ lệ cường độ Al/Fe lớn hơn trị số ngưỡng } \alpha}{\text{tổng số xung}} \quad (2)$$

Trong đó, trị số ngưỡng α được xác định bằng cách sử dụng đồ thị phân bố tần số có trục hoành thể hiện tỷ lệ cường độ phát xạ ánh sáng cho các xung phóng điện và trục tung thể hiện tần số, trị số ngưỡng α là trị số thu được bằng cách nhân biểu mẫu của các tỷ lệ cường độ phát xạ ánh sáng với hệ số $f_1(1,5 \leq f_1 \leq 2,5)$.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Fig.1 là đồ thị thể hiện sự tương quan giữa tỷ lệ (%) xuất hiện sự nứt do hydro theo thử nghiệm độ bền HIC và lượng CaO/lượng Al_2O_3 trong thép nóng chảy.

Fig.2 là đồ thị thể hiện sự cấu thành tỷ lệ cường độ Al/Fe khi các tỷ lệ cường độ Al/Fe được sắp xếp theo thứ tự.

Fig. 3 là đồ thị phân bố tần số, mà trong đó trục hoành là tỷ lệ cường độ Al/Fe đối với mỗi xung phóng điện và trục tung là tần số.

Fig.4 là đồ thị thể hiện sự tương quan giữa tỷ lệ cường độ nhôm oxit và trị số phân tích hóa học tại mỗi trị số f_1.

Fig.5 là đồ thị thể hiện sự tương quan giữa tỷ lệ cường độ nhôm oxit và các thay đổi trong phân tích được lặp lại tại mỗi trị số f_1.

Fig.6 là đồ thị thể hiện sự tương quan giữa hàm lượng của nhôm oxit được xác định bằng phương pháp định lượng nhôm oxit theo sáng chế tại trị số f_1 là 2,0 và trị số phân tích hóa học.

Fig.7 là đồ thị thể hiện các kết quả thử nghiệm trong các ví dụ, mà trong đó tỷ lệ xuất hiện sự nứt do hydro trong thử nghiệm độ bền HIC được so sánh trong số các ví dụ theo sáng chế và các ví dụ so sánh.

Mô tả chi tiết sáng chế

Một phương án của sáng chế được mô tả cụ thể dưới đây có dựa vào các hình vẽ kèm theo. Tuy nhiên, sáng chế không chỉ giới hạn ở các phương án này.

Các quy trình theo sáng chế được mô tả dưới đây. Đầu tiên, sự tương quan giữa thành phần của các chất lẫn trong tấm và tỷ lệ xuất hiện sự nứt do hydro được xem xét. Thành phần của các chất lẫn với diện tích là 100 mm^2 trong tấm đã được phân tích bằng cách sử dụng kính hiển vi điện tử quét (SEM - scanning electron microscopy) để phân tích hạt. Trong kính hiển vi điện tử quét để phân tích hạt, mà trở nên mở rộng, thông tin về thành phần của các chất lẫn, thông tin về cỡ hạt của chúng và thông tin về số lượng của chúng có thể thu được cùng một lúc, và thành phần của các chất lẫn đã được phân tích bằng kính hiển vi điện tử quét rất thích hợp làm chất chỉ thị độ bền HIC theo sáng chế.

Từ các kết quả phân tích bằng kính hiển vi điện tử quét để phân tích hạt, đã phát hiện ra rằng rất nhiều chất lẫn là các chất lẫn compozit của CaO-Al_2O_3. Ngoài ra, các kết quả đánh giá thành phần trung bình của các hạt chất lẫn và tỷ lệ xuất hiện sự nứt do hydro được thể hiện khi tỷ lệ của CaO so với Al_2O_3 trong các chất lẫn compozit là 1 ($CaO/Al_2O_3 \cong 1$), độ bền HIC là cao. Cụ thể là, khi CaO và Al_2O_3 được kết hợp với tỷ lệ thành phần là 1:1, xem xét thấy sự giảm nhiệt độ nóng chảy của các chất lẫn và tác dụng tách nổi do sự kết tụ các chất lẫn có thể được dự tính làm các tính chất của các chất lẫn compozit, nên tương quan tốt với độ bền HIC có thể thu được.

Khi dây được độn đầy bằng hợp kim CaSi hoặc hợp kim Ca dạng bột được bổ sung vào thép nóng chảy, mà đã đã khử oxy trong quá trình tinh luyện thứ cấp, Ca và Al_2O_3 trong thép nóng chảy phản ứng với nhau để tạo ra các chất lẫn CaO-Al_2O_3. Nhờ đó, thành phần của các chất lẫn có thể được điều chỉnh bằng cách phân tích lượng Al_2O_3 sau khi hoàn thành RH và sau đó bổ sung Ca theo lượng Al_2O_3.

Lượng CaO trong thép nóng chảy có thể được xác định bằng cách sử dụng lượng Ca được bổ sung với hiệu suất của Ca được đưa vào xem xét và lượng [S] trước khi bổ sung Ca, tức là, bằng cách trừ lượng Ca được phản ứng với S trong thép

nóng chảy từ lượng Ca được bổ sung. Cụ thể là, lượng CaO trong thép nóng chảy có thể được xác định từ công thức (3) dưới đây. Trong công thức (3), Ca là lượng Ca được bổ sung [tính theo kg], y là hiệu suất của Ca [tính theo %], [S] là hàm lượng S trong thép trước khi bổ sung Ca [tính theo % khối lượng], và W là trọng lượng của thép nóng chảy [tính theo kg].

$$\left\{Ca \times \frac{y}{100} - \left([S] \times \frac{w}{100}\right) \times \frac{40,08}{32,07}\right\}\left(\frac{56,08}{40,08}\right) \quad (3)$$

Hiệu suất y [%] của Ca là tỷ lệ của Ca còn lại trong gàu chuyên so với lượng Ca được bổ sung và có thể được xác định từ dữ liệu cho trước. Ví dụ, trước khi Ca được tích điện, hiệu suất Ca được tính cho mỗi số điện tích định trước, và trung bình của bộ trị số hiệu suất được tính cho các điện tích tương ứng được sử dụng làm hiệu suất của Ca. Số điện tích định trước trước khi Ca được tích điện tốt hơn là bằng 10.

Ví dụ, phương án thu được lượng Al_2O_3 trong thép nóng chảy có thể bao gồm: phương pháp mà trong đó lượng Al_2O_3 là gần đúng bằng cách sử dụng T.[O] trong thép được xác định bằng phương pháp phân tích sự cháy; và phương pháp định lượng lượng Al không ngậm nước bằng cách sử dụng tính chất phát xạ ánh sáng dị thường trong phổ phát xạ nguyên tử phóng tia lửa điện. Theo sáng chế, tốt hơn là xác định lượng Al_2O_3 làm chất chỉ thị trực tiếp tương ứng với lượng Al_2O_3 bằng cách sử dụng phương pháp định lượng lượng nhôm oxit được mô tả dưới đây.

Các tác giả sáng chế xem xét sự tương quan giữa tỷ lệ của lượng CaO so với lượng Al_2O_3 trong thép nóng chảy, mà được xác định theo các cách được mô tả nêu trên và tỷ lệ xuất hiện sự nứt do hydro theo thử nghiệm độ bền HIC. Fig.1 là đồ thị thể hiện các kết quả. Trong Fig.1, trục tung là tỷ lệ (%) xuất hiện sự nứt do hydro trong thử nghiệm độ bền HIC, và trục hoành là lượng CaO/lượng Al_2O_3 được thể hiện bằng công thức (4) dưới đây.

$$\frac{\left\{Ca \times \frac{y}{100} - \left([S] \times \frac{w}{100}\right) \times \frac{40,08}{32,07}\right\}\frac{56,08}{40,08}}{\left([AL_2O_3] \times \frac{w}{100}\right)} \quad (4)$$

Trong đó Ca là lượng Ca được bổ sung [tính theo kg],

y là hiệu suất của Ca [tính theo %],

[S] là hàm lượng S trong thép trước khi bổ sung Ca [tính theo % khối lượng],

$[Al_2O_3]$ là lượng Al_2O_3 trong thép trước khi bổ sung Ca [tính theo % khối

lượng], và

W là trọng lượng của thép nóng chảy [tính theo kg].

Như có thể thấy từ Fig.1, khi trị số của công thức (4) trên đây là bằng 0,5 hoặc lớn hơn và bằng 1,5 hoặc nhỏ hơn, thì tỷ lệ xuất hiện sự nứt do hydro trong thử nghiệm độ bền HIC là thấp. Trị số của công thức (4) trên đây nhỏ hơn 0,5 không được ưu tiên do lượng Ca không đủ và S không thể điều chỉnh bằng CaS. Trong trường hợp này, MnS được tạo ra, làm giảm độ bền HIC. Trị số của công thức (4) trên đây lớn hơn 1,5 không được ưu tiên do lượng Ca là quá lớn. Trong trường hợp này, lượng chất lẫn trở nên lớn, và sự giảm nhiệt độ nóng chảy của các chất lẫn là không đạt được, do đó độ bền HIC giảm đi. Nhờ đó, tỷ lệ được ưu tiên của lượng CaO so với lượng Al_2O_3 trong thép nóng chảy được thể hiện bằng công thức (5) dưới đây.

$$0,5 \leq \frac{\left\{Ca \times \frac{y}{100} - \left([S] \times \frac{W}{100}\right) \times \frac{40,08}{32,07}\right\} \frac{56,08}{40,08}}{\left([Al_2O_3] \times \frac{W}{100}\right)} \leq 1,5 \quad (5)$$

Trong đó Ca là lượng Ca được bổ sung [tính theo kg],

y là hiệu suất của Ca [tính theo %],

[S] là hàm lượng S trong thép trước khi bổ sung Ca [tính theo % khối lượng],

$[Al_2O_3]$ là lượng Al_2O_3 trong thép trước khi bổ sung Ca [tính theo % khối lượng], và

W là trọng lượng của thép nóng chảy [tính theo kg].

Phương pháp định lượng lượng nhôm oxit

Một phần của nhôm (dưới đây được gọi là Al) được bổ sung vào thép nóng chảy ở bước tinh luyện, phản ứng với oxy trong thép để tạo ra nhôm oxit (Al_2O_3), và nhôm oxit dần dần nổi lên bề mặt và sau đó được loại bỏ khỏi thép nóng chảy. Phần còn lại của Al, mà không được phản ứng đóng rắn trong khi vẫn còn bị hòa tan trong thép. Sau quá trình đóng rắn thép, nhôm oxit không được loại bỏ bởi sự nổi vẫn còn trong thép ở dạng nhôm oxit, và Al không được phản ứng có mặt trong thép chủ yếu là Al hòa tan. Khi mẫu thép được hòa tan bằng axit, thì Al hòa tan cùng với thép, nhưng nhôm không hòa tan. Nhờ đó, Al hòa tan và nhôm oxit được tách khỏi nhau bằng cách hòa tan trong axit. Nhôm trước đó được gọi là Al hòa tan trong axit (dưới đây được gọi là Al ngậm nước), và phần còn lại được gọi là Al không hòa tan trong

axit (dưới đây được gọi là Al không ngậm nước).

Theo quy trình sản xuất thép, phổ phát xạ nguyên tử phóng tia lửa điện đã được sử dụng rộng rãi làm phương pháp phân tích nhanh điều chỉnh thành phần của thép. Phổ phát xạ nguyên tử phóng tia lửa điện đã được sử dụng không chỉ dùng để phân tích thành phần mà còn là phương pháp định lượng lượng oxit trong thép dùng cho các trường hợp khác nhau. Tuy nhiên, khó có thể phân tích chính xác lượng nhỏ của nhôm oxit trong thép, ví dụ, 50ppm hoặc nhỏ hơn, bằng cách sử dụng phương pháp phân tích thông thường này.

Từ khía cạnh nêu trên, các tác giả sáng chế đã xem xét lại các ý nghĩa lý hóa của cường độ phát xạ ánh sáng cho mỗi xung phóng điện trong hiện tượng phát xạ ánh sáng tia lửa điện và trạng thái phân bố cường độ phát xạ ánh sáng và đã phát hiện ra phương pháp định lượng lượng nhôm oxit. Cụ thể là, các tác giả sáng chế sử dụng các mẫu thép chứa các hàm lượng Al bằng nhau và các hàm lượng Al không ngậm nước không bằng nhau (mẫu có Al ngậm nước = 66ppm và Al không ngậm nước bằng hoặc nhỏ hơn 10ppm và mẫu có Al ngậm nước = 66ppm và Al không ngậm nước = 32ppm), và tia lửa điện được sử dụng làm các mẫu phát ra ánh sáng. Sau đó các tác giả sáng chế quan sát tỷ lệ cường độ phát xạ ánh sáng từ Al so với cường độ phát xạ ánh sáng từ sắt (trị số thu được bằng cách chia cường độ phát xạ ánh sáng từ Al cho cường độ phát xạ ánh sáng từ sắt, trị số này dưới đây được gọi là tỷ lệ cường độ Al/Fe) đối với mỗi xung trong toàn bộ thời gian.

Các kết quả thể hiện nhiều điểm không đồng đều có dạng đầu nhọn trong mẫu chứa lượng lớn Al không ngậm nước. Các điểm có dạng đầu nhọn có thể được tạo ra bằng cách phóng điện chứa Al không ngậm nước có mặt không đồng đều trong thép. Tia lửa điện có khả năng tập trung vào chất lẫn (Al không ngậm nước). Cường độ Al được quan sát bao gồm cường độ ánh sáng từ Al ngậm nước trong sắt bazơ và cường độ ánh sáng từ chất lẫn (Al không ngậm nước), và tỷ lệ của chúng là khác nhau đối với mỗi xung phóng điện.

Fig.2 là đồ thị thể hiện sự cấu thành của các tỷ lệ cường độ Al/Fe khi các tỷ lệ cường độ Al/Fe được sắp xếp theo thứ tự. Trục tung là tỷ lệ cường độ Al/Fe, và trục hoành là vị trí (%) của mỗi xung phóng điện theo cách sắp xếp xung phóng điện được phân loại theo thứ tự tăng của tỷ lệ cường độ Al/Fe. Như được thể hiện trên Fig.2, Al không ngậm nước có ưu thế hơn về phía, mà trên đó tỷ lệ cường độ Al/Fe

lớn, và Al ngậm nước có ưu thế hơn về phía mà trên đó tỷ lệ cường độ Al/Fe nhỏ.

Vì Al ngậm nước có mặt không đồng đều trong sắt bazơ, nên trị số cường độ Al xuất phát từ Al ngậm nước tương ứng với cường độ Fe (tỷ lệ cường độ Al/Fe) nên là hằng số ngay cả khi lượng sắt bazơ, mà bay hơi khi phóng điện được thay đổi. Cụ thể là, tỷ lệ cường độ Al/Fe là tổng tỷ lệ cường độ Al ngậm nước không đổi và tỷ lệ cường độ Al không ngậm nước không xác định, và độ lớn của tỷ lệ cường độ Al/Fe được xác định bằng độ lớn của tỷ lệ cường độ Al không ngậm nước không xác định. Do đó, tỷ lệ cường độ Al/Fe của xung càng nhỏ, thì tỷ lệ cường độ Al/Fe so với tỷ lệ cường độ Al ngậm nước càng lớn. Lượng nhôm oxit có thể được xác định bằng cách trừ trị số cường độ được lấy tích phân kết hợp với Al ngậm nước từ toàn bộ trị số được lấy tích phân của tỷ lệ cường độ Al/Fe.

Cụ thể là, lượng nhôm oxit được xác định bằng cách sử dụng cách tiến hành sau. Đầu tiên, tỷ lệ cường độ Al/Fe của nhôm so với sắt được xác định đối với mỗi xung phóng điện (ví dụ, 2000 xung phóng điện) (bước tính tỷ lệ cường độ).

Tiếp theo, phần nhôm được xác định bằng cách sử dụng công thức (6) dưới đây được tính (công đoạn tính phần nhôm oxit).

$$\text{Phần nhôm oxit} = \frac{\text{số xung phóng điện có tỷ lệ cường độ Al/Fe lớn hơn trị số ngưỡng } \alpha}{\text{tổng số xung phóng điện}} \quad (6)$$

Trị số ngưỡng α trong công thức (6) nêu trên được thiết lập như dưới đây như được thể hiện trên Fig.3, đồ thị phân bố tần số được tạo ra, mà trong đó trục hoành là tỷ lệ cường độ Al/Fe đối với mỗi xung phóng điện và trục tung là tần số. Sau khi trị số ngưỡng α được thiết lập là trị số thu được bằng cách nhân biểu mẫu của tỷ lệ cường độ Al/Fe được xác định từ tần số sơ đồ điều khiển bằng hệ số của f_1. Tốt hơn là, trị số f_1 là $1,5 \leq f_1 \leq 2,5$, như được mô tả dưới đây.

Ở công đoạn tính phần nhôm oxit, khi phép đo được thực hiện đối với các mẫu được xử lý bằng phương pháp tương tự, xem xét rằng sự phân bố tần số của tỷ lệ cường độ phát xạ ánh sáng xuất phát từ Al hòa tan có thể có chiều rộng thay đổi giống nhau, sao cho phép đo được thực hiện dưới cùng điều kiện đo. Do đó, bằng cách sử dụng trị số thu được bằng cách nhân biểu mẫu của tỷ lệ cường độ Al/Fe với hằng số lớn hơn 1 làm trị số ngưỡng, xem xét rằng tỷ lệ của sự ảnh hưởng của Al hòa tan có thể giữ không đổi, và điều này có thể cho phép thành phần tín hiệu xuất phát

từ nhôm oxit được tách ra. Do đó, số lượng xung phóng điện, mà trong đó tỷ lệ cường độ Al/Fe lớn hơn trị số thu được bằng cách nhân biểu mẫu với hệ số f_1 được xác định, và trị số thu được bằng cách phân chia số xung phóng điện được xác định bằng tổng số xung được sử dụng làm phần nhôm oxit. Trị số f_1 nằm trong khoảng từ 1,5 đến 2,5 và tốt hơn là nằm trong khoảng từ 1,7 đến 2,0. Nếu trị số f_1 nhỏ hơn 1,5, thì lượng dữ liệu xuất phát từ nhôm hòa tan trở nên lớn, và do đó sự tương quan với lượng nhôm oxit giảm đi. Nếu trị số f_1 lớn hơn 2,5, thì số xung phóng điện được tách ra chứa các tín hiệu xuất phát từ nhôm oxit trở nên quá nhỏ, và điều này làm tăng các thay đổi phân tích.

Để kiểm tra sự ảnh hưởng của trị số f_1 khi phần nhôm oxit được tính, tỷ lệ cường độ nhôm oxit (tỷ lệ cường độ Al không ngậm nước) được tính tại các trị số f_1 khác nhau nằm trong khoảng từ 1,4 đến 2,6 tại các khoảng là 0,05. Fig.4 thể hiện hệ số tương quan giữa tỷ lệ cường độ nhôm oxit và trị số phân tích hóa học tại mỗi trị số f_1. Fig.5 thể hiện hệ số thay đổi tại mỗi trị số f_1 trong phân tích được lặp lại. Như có thể thấy từ Fig.4, khi f_1 trở thành 1,5 hoặc nhỏ hơn, hệ số tương quan giữa tỷ lệ cường độ nhôm oxit và trị số phân tích hóa học giảm bất ngờ. Xem xét thấy rằng, điều này có thể do sự ảnh hưởng của sự phát xạ ánh sáng xuất phát từ nhôm hòa tan. Ngoài ra, như có thể thấy từ Fig.5, khi trị số f_1 tăng, thì các thay đổi trong phân tích được lặp lại tăng, do số xung phóng điện được tách ra trở nên quá nhỏ. Tuy nhiên, ngay cả khi f_1 nằm trong khoảng từ 1,5 đến 2,5, độ lệch chuẩn σd, mà là độ chính xác phân tích, lần lượt nằm trong khoảng từ 2,4ppm đến 1,9ppm. Nhờ đó, sự phân tích có thể được thực hiện độ chính xác cao hơn so với các phương pháp thông thường.

Fig.6 thể hiện sự tương quan giữa hàm lượng của nhôm oxit được xác định bằng phương pháp định lượng lượng nhôm oxit theo sáng chế và trị số phân tích hóa học khi trị số f_1 là 2,0. Độ lệch chuẩn σd, mà là độ chính xác của sự phân tích, là bằng 1,8ppm.

Tiếp theo, các tỷ lệ cường độ Al/Fe của xung phóng điện thu được ở bước tính cường độ được sắp xếp theo thứ tự tăng, và tỷ lệ cường độ Al/Fe ở vị trí nhất định được sử dụng làm tỷ lệ cường độ nhôm tiêu biểu.

Tốt hơn là, tỷ lệ cường độ nhôm tiêu biểu theo cách sắp xếp của các tỷ lệ

cường độ Al/Fe của xung phóng điện tương ứng theo thứ tự tăng (xem Fig.2) là tỷ lệ cường độ tại vị trí bất kỳ bằng hoặc nhỏ hơn 30% tổng số xung phóng điện được sắp xếp theo thứ tự tăng. Bởi vì, khi tỷ lệ cường độ nhôm tại vị trí lớn hơn 30% tổng số xung phóng điện được sử dụng làm tỷ lệ cường độ nhôm tiêu biểu, sự ảnh hưởng của lượng nhôm oxit có mặt trong mẫu trở nên quá lớn. Trong trường hợp này, trị số được sử dụng không phải là trị số thể hiện sự phân chia Al hòa tan trong axit (Al ngậm nước) từ nhôm oxit có độ chính xác cao, sao cho độ chính xác phân tích giảm.

Tiếp theo, tỷ lệ cường độ nhôm oxit được tính bằng cách sử dụng sản phẩm của phần nhôm oxit thu được ở công đoạn tính phần nhôm oxit và tỷ lệ cường độ nhôm tiêu biểu.

Theo cách này, lượng nhôm oxit (trong thép), là đối tượng phân tích, được định lượng nhanh bằng cách sử dụng tỷ lệ cường độ nhôm oxit được xác định bằng phổ phát xạ nguyên tử phóng tia lửa điện và đồ thị điều chỉnh được chuẩn bị trước bằng cách sử dụng các trị số đúng được xác định bằng phương pháp phân tích hóa học.

Các vật liệu thép được bổ sung Ca tương tự như nêu trên được sử dụng dùng cho các mẫu cho đồ thị điều chỉnh. Mỗi mẫu, các hệ số cần là bộ bằng cách sử dụng các tỷ lệ cường độ Al/Fe thu được trước bằng phổ phát xạ nguyên tử phóng tia lửa điện, và sau đó đồ thị tương quan giữa tỷ lệ cường độ nhôm oxit được tính và trị số đúng được sử dụng làm đồ thị điều chỉnh.

Lượng nhôm oxit trong thép nóng chảy được thay đổi dễ dàng trong toàn bộ thời gian tiếp xúc với không khí v.v.. Do đó, tốt hơn là, phổ phát xạ nguyên tử phóng tia lửa điện được đặt tại vị trí gần nhất có thể so với vị trí sản xuất. Nếu có thể, đúng vị trí phân tích tại thiết bị sản xuất được ưu tiên nhất.

Phát hiện thấy từ việc xem xét lượng S trong thép gần như không đổi ở các bước sau khi xử lý AP. Cụ thể là, bước phân tích có thể được thực hiện giữa công đoạn hoàn thành xử lý AP và bổ sung Ca, mà không có bất kỳ khó khăn nào, và, ví dụ, phương pháp đốt cháy, mà phương pháp chính xác cao phân tích S trong thép, có thể cũng được áp dụng.

Như được mô tả nêu trên, theo phương pháp sản xuất vật liệu thép theo phương án này, với thép nóng chảy thì các thành phần có thể được điều chỉnh thành phần chất lẫn, mà cho phép giảm sự xuất hiện mức độ nứt do hydro. Do đó, sự tối ưu

hóa lượng Ca được bổ sung vào thép nóng chảy có thể đạt được, và nhờ đó vật liệu thép có độ bền HIC cao có thể được sản xuất.

Phương án nêu trên chỉ là ví dụ theo sáng chế, và sáng chế không bị giới hạn bởi các ví dụ này. Các thay đổi khác nhau theo phần mô tả, v.v., vẫn nằm trong phạm vi của sáng chế, và rõ ràng từ phần mô tả nêu trên, các phương án khác thay đổi có thể nằm trong phạm vi của sáng chế.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Các hiệu quả có lợi của sáng chế được xác định trong các ví dụ được mô tả dưới đây.

Oxy được thổi vào thép nóng chảy với lượng khoảng 250 tấn trong lò thổi, và sau đó thép nóng chảy được xả ra vào gàu và được vận chuyển đến thiết bị tách chân không RH. Trong thiết bị tách chân không RH, việc tinh luyện cần thiết như sự điều chỉnh thành phần được thực hiện, và lượng quy định của hợp kim Al được được bổ sung để thực hiện bước xử lý khử oxy. Sau khi bổ sung hợp kim Al, mẫu thép nóng chảy được thu gom, và phổ phát xạ nguyên tử phóng tia lửa điện được đưa vào thiết bị được sử dụng để phân tích lượng Al_2O_3. Sau đó, để làm một số ví dụ theo sáng chế từ 1 đến 5 được thể hiện trong bảng 1, dây CaSi có độ nhẫn Ca là 30% được bổ sung sao cho CaO/Al_2O_3 thỏa mãn lượng Ca theo công thức (5) trên đây.

Ca được định lượng bằng cách sử dụng các cách phân tích thông thường, và trị số được định lượng được tính bằng cách sử dụng phương pháp được mô tả nêu trên của bước định lượng lượng nhôm oxit được sử dụng làm lượng Al_2O_3. Các vật liệu thép được bổ sung Ca tương tự như các vật liệu thép được mô tả nêu trên được sử dụng dùng cho các mẫu dùng cho đồ thị điều chỉnh. Đối với mỗi mẫu, các hệ số cần thiết là bộ bằng cách sử dụng các tỷ lệ cường độ Al/Fe thu được trước bằng phổ phát xạ nguyên tử phóng tia lửa điện, và sau đó đồ thị tương quan giữa tỷ lệ cường độ nhôm oxit được tính và lượng nhôm oxit được xác định bằng cách phân tích hóa học được sử dụng làm đồ thị điều chỉnh.

Trong các ví dụ so sánh từ 1 đến 3 được thể hiện trong bảng 1, Ca được bổ sung vào, mà lượng CaO/Al_2O_3 có thành phần chất lẫn nằm ngoài khoảng của công thức (5) trên đây.

Bảng 1

	Lượng CaSi được bổ sung [kg]	Lượng Ca trong CaSi [kg]	Lượng Al_2O_3 trong thép nóng chảy sau khi hoàn thành RH [%]	Hiệu suất của Ca [%]	[S] sau khi hoàn thành RH [%]	Trọng lượng của thép nóng chảy [tấn]	Trị số của công thức (4)	Công thức (5)
Ví dụ 1 theo sáng chế	65	19,5	0,0010	20	0,00060	250	1,1	O
Ví dụ 2 theo sáng chế	50	15	0,0008	20	0,00050	250	1,0	O
Ví dụ 3 theo sáng chế	65	19,5	0,0015	20	0,00040	250	1,0	O
Ví dụ 4 theo sáng chế	52	15,6	0,0012	20	0,00060	250	0,6	O
Ví dụ 5 theo sáng chế	50	15	0,0010	20	0,00030	250	1,2	O
Ví dụ so sánh 1	82	24	0,0010	20	0,00030	250	2,2	×
Ví dụ so sánh 2	70	21	0,0009	20	0,00040	250	1,8	×
Ví dụ so sánh 3	5	13,5	0,0015	20	0,00050	250	0,4	×

Sau khi Ca được bổ sung dưới các điều kiện theo một trong số các ví dụ theo sáng chế từ 1 đến 5 và các ví dụ so sánh từ 1 đến 3 được thể hiện trong bảng 1, bước đúc được thực hiện. Sau đó các mẫu thử nghiệm được cắt từ một số vị trí trong tấm, và thử nghiệm độ bền HIC được thực hiện. Fig.7 thể hiện tỷ lệ xuất hiện sự nứt do hydro. Như được thể hiện trên Fig.7, tỷ lệ xuất hiện sự nứt do hydro trong thử nghiệm HIC là bằng 6,5% hoặc lớn hơn trong các ví dụ so sánh. Tuy nhiên, trong các Ví dụ theo sáng chế, tỷ lệ xuất hiện sự nứt do hydro là bằng 1,5% hoặc nhỏ hơn. Phát hiện ra từ các kết quả này, khi lượng Ca được bổ sung nằm trong khoảng được đề xuất theo sáng chế, thì tỷ lệ xuất hiện sự nứt do hydro trong thử nghiệm độ bền HIC có thể được giảm đáng kể.

Hiệu quả đạt được của sáng chế

Theo sáng chế, lượng Ca được bổ sung vào thép nóng chảy có thể được tối ưu hóa, và điều này cho phép vật liệu thép có độ bền HIC cao được sản xuất.

Khả năng ứng dụng công nghiệp

Sáng chế có thể được áp dụng để xử lý để điều chỉnh các thành phần của thép nóng chảy được chứa trong vật chứa bằng cách bổ sung Ca vào thép nóng chảy để sản xuất vật liệu thép có độ bền HIC cao.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Phương pháp sản xuất vật liệu thép, trong đó phương pháp này bao gồm:

bước phân tích lượng Al_2O_3 trong thép nóng chảy bằng phổ phát xạ nguyên tử phóng tia lửa điện sau khi tinh luyện thứ cấp, và

bước bổ sung Ca vào thép nóng chảy với lượng Ca được điều chỉnh nằm trong khoảng thỏa mãn công thức (1) dưới đây, tính theo lượng Al_2O_3 đã được phân tích ở bước phân tích,

trong đó bước phân tích bao gồm:

công đoạn tính tỷ lệ cường độ để xác định các tỷ lệ cường độ phát xạ ánh sáng của nhôm/sắt của các xung phóng điện;

công đoạn tính phần nhôm oxit để tính phần nhôm oxit được xác định bằng cách sử dụng công thức (2) dưới đây;

công đoạn sắp xếp các tỷ lệ cường độ phát xạ ánh sáng của xung phóng điện tương ứng, thu được ở bước tính tỷ lệ cường độ theo thứ tự tăng dần, bằng cách sử dụng tỷ lệ cường độ phát xạ ánh sáng ở một vị trí nhất định, mà bằng hoặc nhỏ hơn 30% tổng số xung phóng điện làm tỷ lệ cường độ nhôm tiêu biểu, và sau đó tính tỷ lệ cường độ nhôm oxit (= phần nhôm oxit × tỷ lệ cường độ nhôm tiêu biểu) bằng cách sử dụng một sản phẩm của phần nhôm oxit được tính theo công đoạn tính phần nhôm oxit và tỷ lệ cường độ nhôm tiêu biểu; và

công đoạn định lượng để tính lượng Al_2O_3 bằng cách sử dụng công thức tương quan giữa tỷ lệ cường độ nhôm oxit và lượng Al_2O_3 bằng cách phân tích hóa học:

$$0{,}5 \leq \frac{\left\{Ca \times \frac{y}{100} - \left([S] \times \frac{w}{100}\right) \times \frac{40{,}08}{32{,}07}\right\}\frac{56{,}08}{40{,}08}}{\left([AL_2O_3] \times \frac{w}{100}\right)} \leq 1{,}5 \qquad (1)$$

trong đó, Ca là lượng Ca được bổ sung [tính theo kg],

y là hiệu suất của Ca [tính theo %],

[S] là hàm lượng S trong thép trước khi bổ sung Ca [tính theo % khối lượng],

$[Al_2O_3]$ là lượng Al_2O_3 trong thép trước khi bổ sung Ca [tính theo % khối lượng], và

W là trọng lượng của thép nóng chảy [tính theo kg]

$$\text{Phần nhôm oxit} = \frac{\text{số xung phóng điện có tỷ lệ cường độ Al/Fe lớn hơn trị số ngưỡng } \alpha}{\text{tổng số xung}} \quad (2)$$

trong đó trị số ngưỡng α được xác định bằng cách sử dụng đồ thị phân bố tần số có trục hoành thể hiện tỷ lệ cường độ phát xạ ánh sáng cho các xung phóng điện và trục tung thể hiện tần số, trị số ngưỡng α là trị số thu được bằng cách nhân biểu mẫu của các tỷ lệ cường độ phát xạ ánh sáng với hệ số f_1 ($1,5 \leq f_1 \leq 2,5$).

FIG.1

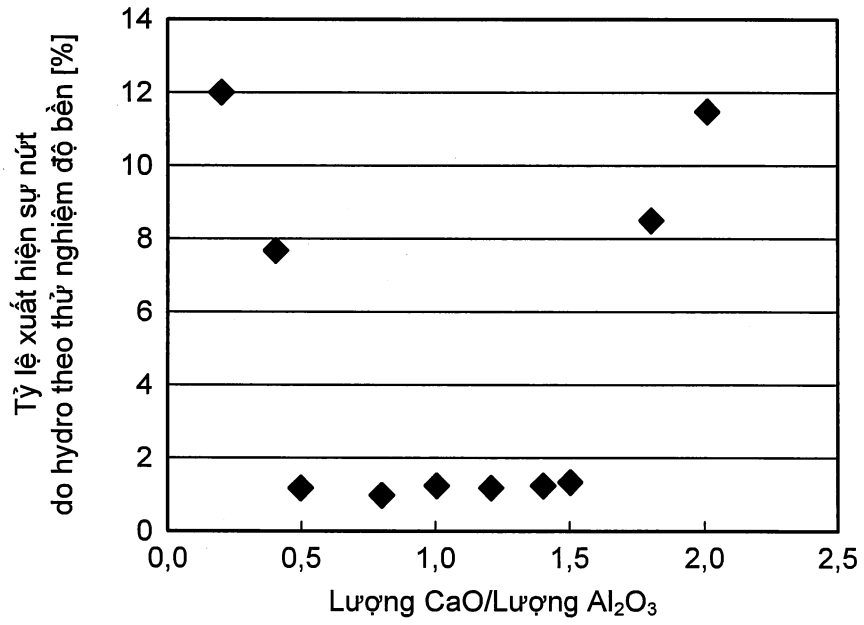
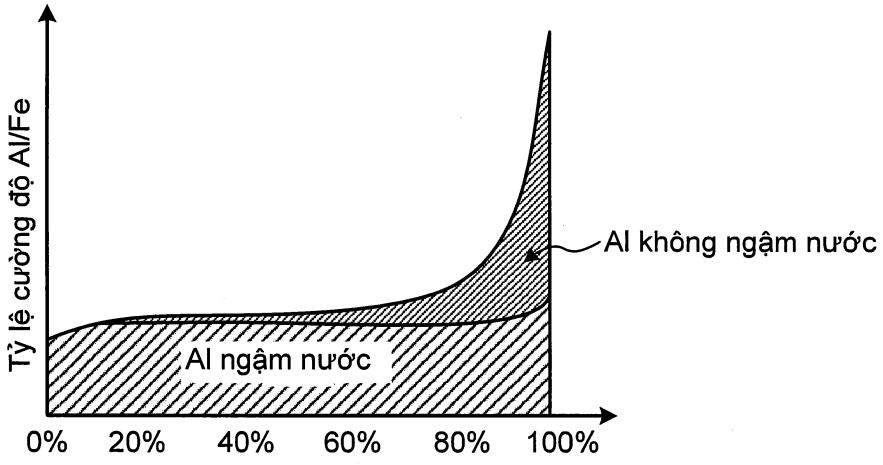


FIG.2



Vị trí xung phóng điện theo cách sắp xếp theo thứ tự tăng dần của tỷ lệ cường độ Al/Fe

FIG.3

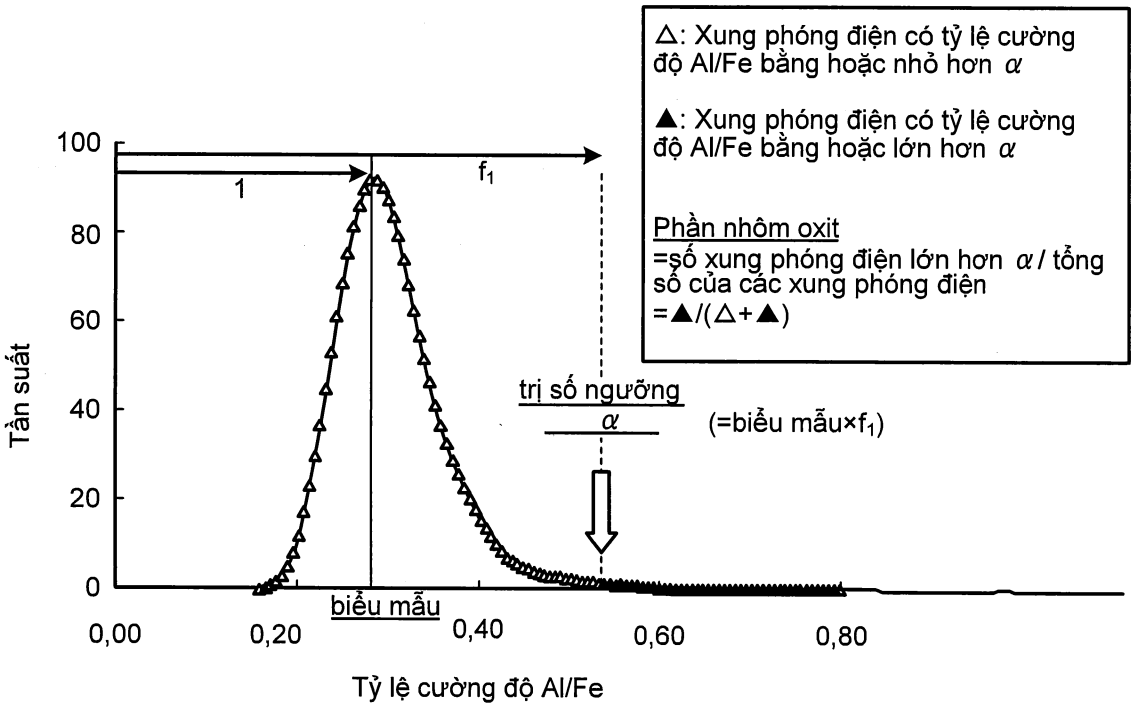

△: Xung phóng điện có tỷ lệ cường độ Al/Fe bằng hoặc nhỏ hơn α
▲: Xung phóng điện có tỷ lệ cường độ Al/Fe bằng hoặc lớn hơn α
Phần nhôm oxit
=số xung phóng điện lớn hơn α / tổng số của các xung phóng điện
=▲/(△+▲)
Tần suất
100
80
60
40
20
0
1
f1
trị số ngưỡng
α
(=biểu mẫu×f1)
biểu mẫu
0,00
0,20
0,40
0,60
0,80
Tỷ lệ cường độ Al/Fe

FIG.4

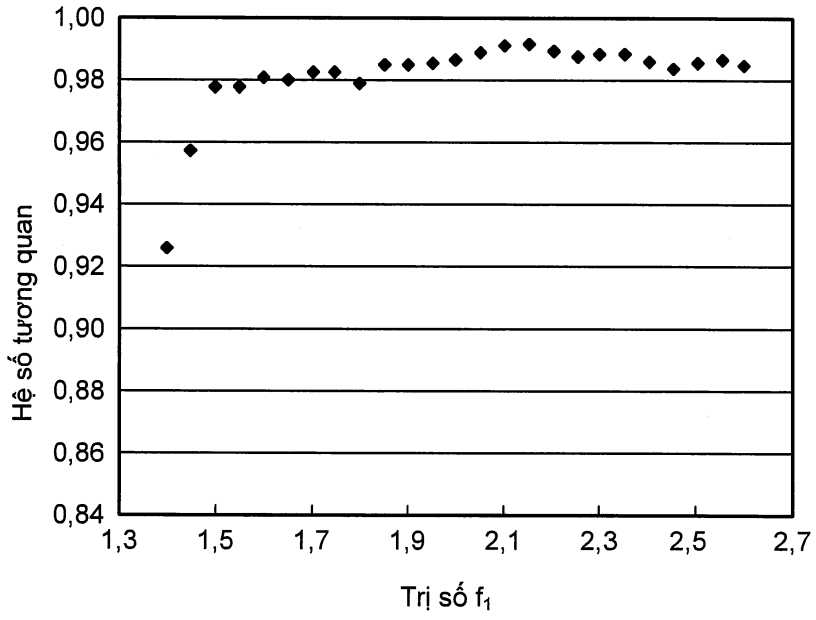

Hệ số tương quan
1,00
0,98
0,96
0,94
0,92
0,90
0,88
0,86
0,84
1,3
1,5
1,7
1,9
2,1
2,3
2,5
2,7
Trị số f1

FIG.5

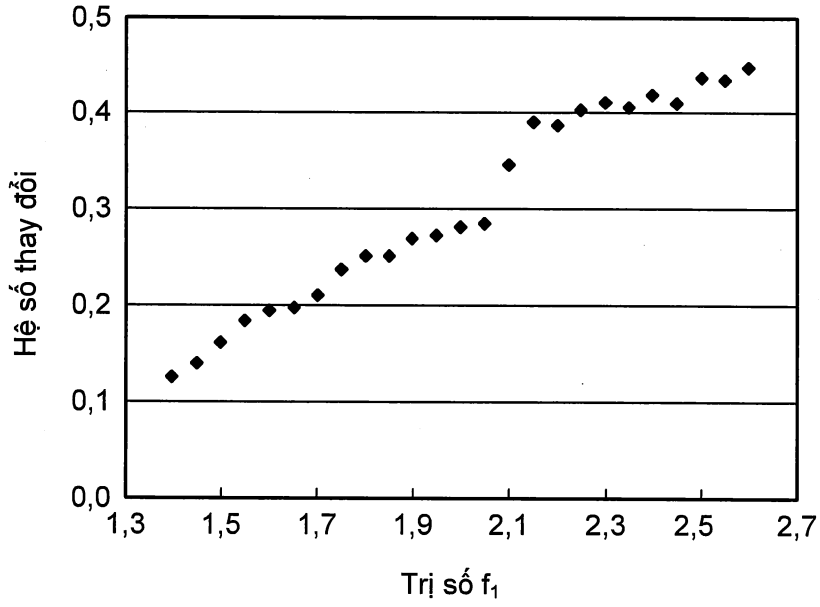

0,5
0,4
0,3
0,2
0,1
0,0
Hệ số thay đổi
1,3
1,5
1,7
1,9
2,1
2,3
2,5
2,7
Trị số f_1

FIG.6

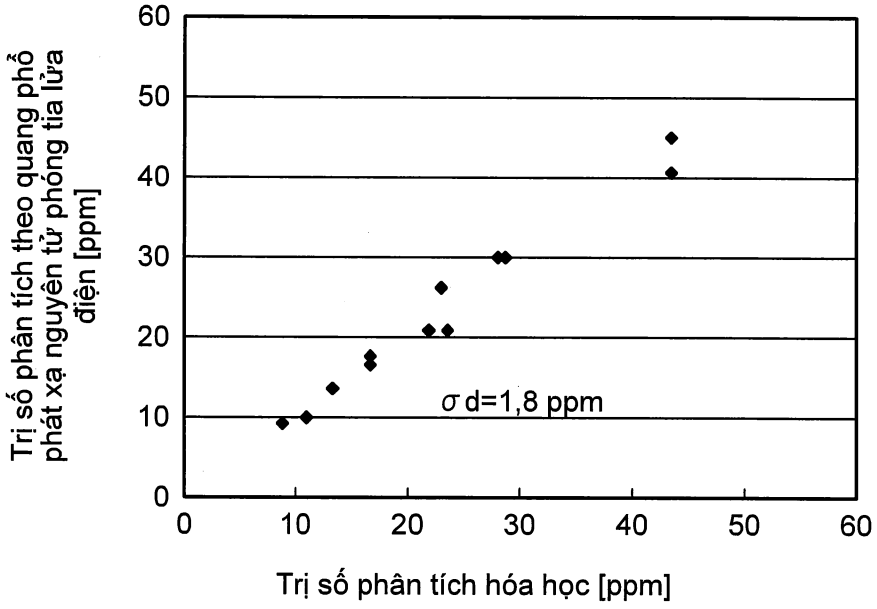
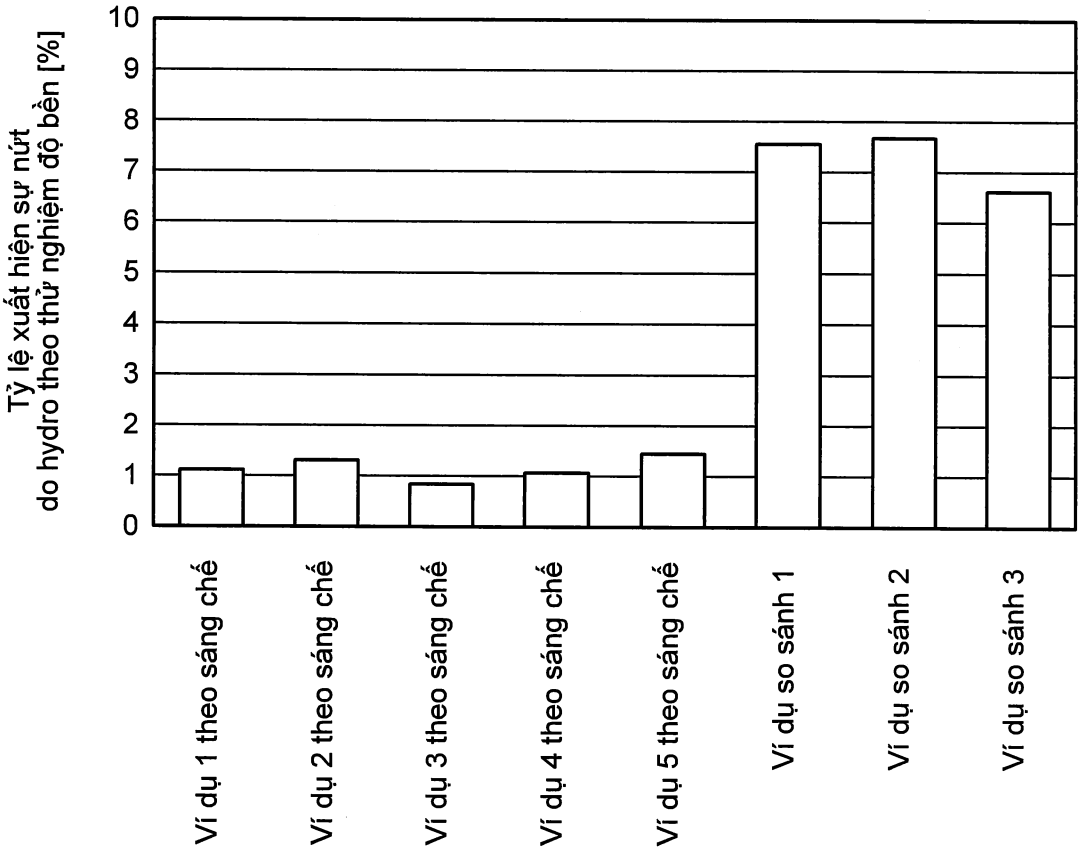

60
50
40
30
20
10
0
Trị số phân tích theo quang phổ phát xạ nguyên tử phóng tia lửa điện [ppm]
σ d=1,8 ppm
0
10
20
30
40
50
60
Trị số phân tích hóa học [ppm]

FIG.7


Tỷ lệ xuất hiện sự nứt
do hydro theo thử nghiệm độ bền [%]
10
9
8
7
6
5
4
3
2
1
0
Ví dụ 1 theo sáng chế
Ví dụ 2 theo sáng chế
Ví dụ 3 theo sáng chế
Ví dụ 4 theo sáng chế
Ví dụ 5 theo sáng chế
Ví dụ so sánh 1
Ví dụ so sánh 2
Ví dụ so sánh 3