



УКРАЇНА

(19) UA (11) 92955 (13) C2
(51) МПК-2011.01

C22C 35/00

C21C 7/00

C22B 9/02

C21C 7/04

C21C 7/06

C21C 7/064

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

(54) РОЗКИСЛЮВАЧ-МОДИФІКАТОР ДЛЯ ОБРОБКИ СТАЛЕЙ

1

(21) а200900953

(22) 09.02.2009

(24) 27.12.2010

(46) 27.12.2010, Бюл.№ 24, 2010 р.

(72) ШАПОВАЛОВА ОКСАНА МИХАЙЛІВНА, ША-
ПОВАЛОВ ВІКТОР ПЕТРОВИЧ, ШАПОВАЛОВ
ОЛЕКСІЙ ВІКТОРОВИЧ, ШАПОВАЛОВ ОЛЕКСІЙ
ОЛЕКСІЙОВИЧ, ТАТАРКО ЮЛІЯ ВОЛОДИМИРІВ-
НА(73) ДНІПРОПЕТРОВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ
УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ОЛЕСЯ ГОНЧАРА

(56) UA, 85254, C2, 12.01.2009

UA, 6742, U, 16.05.2005

SU, 1420054, A1, 30.08.1987

SU, 1693107, A1, 23.11.1991

2

JP, 2007239074, 10.03.2006

CN, 1321778, A, 14.11.2001

DE, 19916234, A1, 07.09.2000

US, 20010039853, A1, 15.11.2001

(57) Розкислювач-модифікатор для обробки ста-
лей, що містить стружку алюмінієвих сплавів та
відходи залізовуглецевих сплавів, який **відрізня-**
ється тим, що додатково містить стружку титано-
вих сплавів та стружку магнієвих сплавів у такому
співвідношенні компонентів, мас. %:

стружка алюмінієвих сплавів	14-30
стружка титанових сплавів	6-15
стружка магнієвих сплавів	3-15
відходи залізовуглецевих сплавів	решта.

Винахід відноситься до металургії сталей і сплавів і може бути використаний у машино-, автотобудуванні та інших галузях, де застосовується розкислення рідких розплавів і сплавів.

Відомі розкислювачі та модифікатори сталей і сплавів (феросиліцій, феромарганець, силікомарганець, силікокальцій, фероалюміній, алюміній чушковий феротитан та інші), які широко використовують для розкислення і модифікування різних марок сталей і сплавів. [1-9]

Недоліком відомих розкислювачів є:

- обмежена розчинність елементів у залізі. Так, розчинність алюмінію у залізі, на основі якого виготовляють фероалюміній, складає тільки 1,00% по масі, кремнію - 2,15% по масі, кальцію - 0,03% по масі, титану - 0,75% по масі, марганцю - 3,00% по масі. Тому виплавити багатокомпонентний розкислювач-модифікатор із структурою твердого розчину неможливо. У двофазному чи багатофазному сплаві формуються складові з різними властивостями (температурами плавлення, густиною, міцністю міжкатомного зв'язку, тощо). Тому в металургії розробляють розкислювачі та модифікатори,

які відповідають евтектичній точці, хімічній сполуці чи перитектичній точці;

- різні розміри кусків, від 3 мм до 200 мм, що призводить до неоднакового ефекту розкислення металу в об'ємі багатотонних ковшів і, як наслідок розкиду хімічного складу, структури і механічних властивостей сталей і сплавів однієї і тієї ж плавки.

- металургійний спосіб виробництва є дуже енергоємним та, крім того, небезпечним й неекологічним.

Найбільш близьким до винаходу за технологічною суттю та досягнутими результатами є композиційний розкислювач для обробки сталей. [10] Він містить 25...50мас.% стружку алюмінієвих сплавів, 0,08...3,00мас.% відходи вуглецьовмісних матеріалів, 1,5...3,8мас.% відходи титано-магнієвого виробництва з мікроелементами і відходи залізовуглецевих сплавів - решта.

У той самий час, недоліком відомого композиційного розкислювача є те, що:

(13) C2

(11) 92955

(19) UA

- він містить алюміній і вуглець, які є одночасно і розкислювачами і модифікаторами, тому ефективність їх дії знижена.

- відходи титано-магнієвого виробництва містять у сполуках дуже малі концентрації Ca, Na, K, Ti, Ta, Mg, Zr, Fe, Cr, тощо. Такі незначні дози суттєво не впливають на процеси розкислення і модифікування сталю розплаву.

В основу винаходу поставлено задачу удосконалення композиційного розкислювача-модифікатора для сталей шляхом введення стружки магнієвих та стружки титанових сплавів, що дасть змогу знизити вміст сірки, зменшити кількість неметалевих включень, змінити їх морфологію, подрібнити первинне зерно - тим самим підвищити одночасно такі механічні властивості, як межа міцності, відносне подовження і ударну в'язкість.

Поставлена задача вирішується тим, що до складу розкислювача-модифікатора входять стружка алюмінієвих сплавів, відходи залізовуглецевих сплавів та додатково містить стружку титанових сплавів і стружку магнієвих сплавів у такому співвідношенні, % по масі:

стружка алюмінієвих сплавів	14-30
стружка титанових сплавів	6-15
стружка магнієвих сплавів	3-15
відходи залізовуглецевих сплавів	решта.

Розкислювач-модифікатор для обробки сталей, який заявляється, є дискретним неплавленим розкислювачем зі структурою евтектоїду.

Магній є елементом, який має підвищену ентальпію та об'єднується з киснем у MgO ($-\Delta H^\circ=602$ кДж/моль), з азотом у Mg_3N_2 ($-\Delta H^\circ=461$ кДж/моль), з фосфором Mg_3P_2 ($-\Delta H^\circ=499,2$ кДж/моль), сіркою MgS ($-\Delta H^\circ=348$ кДж/моль). Важливо, що ентропія цих сполук низька, що визначає їх стійкість. Так ентропія MgO $S^\circ=26,9$ кДж/град моль, у Mg_3N_2 $S^\circ=87,9$ кДж/град моль, у MgS $S^\circ=50,33$ кДж/град моль. З цих даних витікає, що магній може діяти як розкислювач, оскільки він активно з'єднується з

киснем, може бути модифікатором завдяки формуванню дуже стійких нітридів, може виводити фосфор, а головне бути дуже ефективним десульфуратором.

Введення Mg в розкислювач-модифікатор у вигляді стружки дає змогу значно підвищити реакційну поверхню і здібність активізувати взаємодію зі шкідливими домішками сталю розплаву. Введення в розкислювач-модифікатор менш, як 3,0мас.% не дає значного ефекту, а більш, як 15,0мас.% дуже посилює ефективність взаємодії з киснем і підвищує можливість збільшення піроефекту.

Титан - це елемент, у якого велике значення мають ентальпії сполук з киснем TiO ($-\Delta H^\circ=1519$ кДж/моль), з вуглецем TiC ($-\Delta H^\circ=209$ кДж/моль), з азотом TiN ($-\Delta H^\circ=333$ кДж/моль), з фосфором TiP ($-\Delta H^\circ=263,7$ кДж/моль), з сіркою TiS_2 ($-\Delta H^\circ=1444,5$ кДж/моль), TiS ($-\Delta H^\circ=238$ кДж/моль). Ентропії цих сполук: TiO ($S^\circ=34,8$ кДж/град моль), TiC ($S^\circ=24,7$ кДж/град моль), TiN ($S^\circ=30,3$ кДж/град моль), TiS ($S^\circ=50,28$ кДж/град моль). Таким чином титан здібний бути розкислювачем (Ti_2O_3 , TiO_2 , TiO), модифікатором (TiN, TiC), дефосфоратором (TiP), десульфуратором (TiS).

При вмісті Ti у вигляді титанової стружки менш, як 6,0мас.% він не буде дуже ефективним, при вмісті титану більш, як 15,0мас.%, він сформує велику кількість перліту, оскільки зменшує точку «S» на діаграмі Fe-C ліворуч.

Новим розкислювачем-модифікатором, що заявляється, обробляли сталь складом по масі C - 0,48%, Mn - 0,70%, Si - 0,36%, S - 0,012%, Cr - 0,19%, Ni - 0,05%, Cu - 0,08%, V - 0,033%. Обробка сталі новим розкислювачем-модифікатором, значно підвищила його властивості, зменшила кількість неметалевих включень, поміняла структуру сталі і морфологію неметалевих включень. Дія розкислювача-модифікатора при різних концентраціях складових відображена у таблиці.

Таблиця

Вміст компонентів у розкислювачі-модифікаторі по масі відхода залізовуглецевих сплавів - решта	Показники						
	Сумарний бал неметалевих включень	Вміст сірки, % по масі	Бал зерна	Механічні властивості			Піроефект
				Межа міцності σ_B , МПа	Відносне подовження δ , %	Ударна в'язкість КСУ, Дж/см ²	
12% стружка алюмінієвих сплавів 2% стружки Mg, 4% стружки Ti	4,5	0,012	6,5-7	850	16	19	Відсутній
14% стружка алюмінієвих сплавів 3% стружки Mg, 6% стружки Ti	3,2	0,0089	7-7,5	880	18	24	Відсутній
21% стружка алюмінієвих сплавів 7% стружки Mg, 11% стружки Ti	2,5	0,003	8	903	22	38	Відсутній
30% стружка алюмінієвих сплавів 15% стружки Mg, 15% стружки Ti	3,0	0,0035	9-10	903	20	30	Відсутній
35% стружка алюмінієвих сплавів 20% стружки Mg, 20% стружки Ti	4,0	0,004	9-10	1020	14	18	Значний

Встановлено, що метал, оброблений розкислювачем-модифікатором, У який містить 21мас.% стружки алюмінієвих сплавів, 7мас.% магнієвої стружки і 11мас.% титанової стружки та відходи залізобетонних сплавів - решта, має найкращі показники з суми неметалевих включень (2,5 балів), вмісту сірки (0,003%), балу зерна (8) і, що найважливіше, за комплексом механічних властивостей, а також не дає піроефекту при введенні його у сталевий розплав. Підвищення ударної в'язкості до 38 Дж/см², яку забезпечують мала кількість неметалевих включень, високий бал зерна, тобто подрібнення первинних зерен, виведення кисню, азоту і водню з розплаву, має дуже велике значення, оскільки воно свідчить також про значне підвищення тріщиностійкості. Апробування зразків і виробів з такого металу показало стійкість при циклічних навантаженнях на базі 10 циклів.

Хоча введення 35мас.% стружки алюмінієвих сплавів, 20мас.% стружки магнієвих сплавів і 20мас.% стружки титанових сплавів дало непогані показники, але значний піроефект не дає можливості на використання розкислювача-модифікатора у виробництво завдяки його не екологічності і небезпеки для середовища.

Розроблений розкислювач-модифікатор є найбільш ефективним, тому що його засвоєння розплавом виявилось 100% завдяки екзотермічному ефекту під впливом Al, Mg, Ti, а також особливостям евтектоїдоподібної структури матеріалу у вигляді композиту, здатності розкислювати розплав у всьому об'ємі ковша. При обробці розплаву розробленим розкислювачем-модифікатором значно зменшився вміст сірки, змінилася морфологія неметалевих включень з подовженої на округлу та

підвищилися одночасно такі механічні властивості, як межа міцності, відносне подовження і ударна в'язкість.

Використані джерела

1. Шаповалова О.М. Раскисление и микролегирование стали 08ЮТ комплексными добавками из отходов титана / О.М. Шаповалова, С.В. Бобырь, И.А. Маркова, В.П. Лысун // Сталь. - М. 1990 - №12. - с. 22-24.
2. Голубцов В.А. Рациональная технология модифицирования стали / В. Голубцов, Л. Тихонов, В. Тазетдинов, А. Воронин, И. Романцев // Национальная металлургия. 2003 вфж. 3. с. 96-102.
3. Энциклопедия неорганических материалов: В 2 т. / Глпв. Ред. Украинской советской энциклопедии; Отв. ред. И.М. Федорченко - К.: Изд. Главная ред. Украинской советской энциклопедии, 1977. - Т. 2. - 813 с.
4. ГОСТ 1415-93 Ферросилиций. Технические требования и условия поставки.
5. ГОСТ ИСО 5446-80 Ферромарганец. Технические требования и условия поставки.
6. ГОСТ 4756-91 Ферросиликомарганец. Технические требования и условия поставки.
7. ГОСТ 4762-71 Силикокальций. Технические условия.
8. ГОСТ 1583-93 Сплавы алюминиевые литейные. Технические условия.
9. ГОСТ 4761-91 Ферротитан. Технические требования и условия поставки.
10. Композиційний розкислювач для обробки сталей: Рішення про видачу патенту на винахід по заявці №а200700858 від 10.11.08 С22С35/00 (UA) Шаповалова О.М., Шаповалов О.В., Шаповалов В.П., Полішко С.О.; опубл. 13.11.08. - 1 с.