



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **102626** (13) **U**
(51) МПК (2015.01)
C22C 35/00
C21C 7/00

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

(21) Номер заявки: u 2015 04374	(72) Винахідник(и): Волошин В'ячеслав Степанович (UA), Фірстов Сергій Олексійович (UA), Троцан Анатолій Іванович (UA), Бєлов Борис Федорович (UA), Крейденко Фіра Семенівна (UA), Бродецький Ігор Леонідович (UA), Сухенко Зоя Павлівна (UA), Каверинський Владислав Володимирович (UA)
(22) Дата подання заявки: 05.05.2015	(73) Власник(и): ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД "ПРИАЗОВСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ", вул. Університетська, 7, м. Маріуполь, Донецька обл., 87500 (UA), ІНСТИТУТ ПРОБЛЕМ МАТЕРІАЛОЗНАВСТВА ІМ. І.М. ФРАНЦЕВИЧА НАН УКРАЇНИ, вул. Кржижанівського, 3, м. Київ-142, 03680 (UA)
(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: 10.11.2015	
(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 10.11.2015, Бюл.№ 21	

(54) СПЛАВ ДЛЯ ПОЗАПІЧНОЇ ОБРОБКИ МЕТАЛУРГІЙНИХ РОЗПЛАВІВ

(57) Реферат:

Сплав для позапичної обробки металургійних розплавів містить кремній, кальцій та залізо.

UA 102626 U

Корисна модель належить до галузі чорної металургії, зокрема до матеріалів для ківшової обробки сталі. Кальцій і його сплави широко застосовуються для рафінування і мікролегування залізовуглецевих розплавів.

5 Сплави силікокальцію сертифіковані за ГОСТом 4762-91, в якому регламентуються вмісти основних компонентів кальцію і заліза. Максимальні концентрації кальцію складають до 30,0 %, заліза не більше 6,0 % для СК30 і 25 % для СК10. Кремній в марочному складі не вказують. У стандартах США, Японії та ін. країн склад силікокальцію регламентують по кальцію (25-30 %) і по кремнію (50-75 %).

10 Відомий матеріал для позапічної обробки сталі [Пат. № 2337974, Российская Федерация, МПК (2006.01) C21C7/00. Материал для внепечной обработки расплава стали и порошковая проволока с его использованием / Исхаков А.Ф., Малько С.И., Воронин Б.В. и др. - № 2006132546/02, заявл. 11.09.2006; опубл. 20.03.2008], що містить кремній у вигляді феросиліцію або у вигляді суміші феросиліцію і металевого кремнію, при наступному співвідношенні елементів, мас. %:

кальцій	20-56
кремній	40-60
залізо	1-25.

15 Застосування матеріалу з відомим хімічним складом призводить до зниження вмісту оксидів, сульфідів, збільшення глобулярної неметалічних включень і підвищення відносного подовження. Однак цей склад для обробки сталі є механічною сумішшю і не відноситься до сплавів, а використовується тільки як наповнювач порошкових дротів, що обмежує його технологічні можливості для ківшової обробки сталі.

20 Найбільш близьким за технічною суттю за результатом, що досягається, вибраний як прототип сплав кремнію з кальцієм - силікокальцій для ківшової обробки сталі [Пат. 89504 Україна, МПК C21C7/06, C22C35/00. Сплав кремнію з кальцієм-силікокальцієм для ківшової обробки сталі / Паренчук І.В., Белов Б.Ф., Троцан А.І. та інш. - № u201312824, заявл. 04.11.2013; опубл. 25.04.2014. Бюл. № 8], в якому основні інгредієнти знаходяться у співвідношенні (мас. %):

кальцій	25-75
кремній	решта.

25 Таким чином, наведене співвідношення відповідає твердим розчинам на базі проміжних фаз системи кальцій - кремній (силіцидів кальцію). Цей сплав стабільний у твердому і рідкому стані, але має низьку щільність (менше 2000 кг/м³) і забезпечує розкислення, десульфуріацію металу і модифікування неметалевих включень, але при високій витраті сплаву у вигляді чушкового матеріалу - більше 2,0 кг/т.

30 В основу корисної моделі поставлена задача розробки оптимального сплаву для позапічної обробки металургійних розплавів, в якому введення до складу сплаву нового компонента і зміна структури композиції забезпечать підвищення щільності сплаву і ступінь засвоєння кальцію.

35 Поставлена задача вирішується тим, що сплав для позапічної обробки металургійних розплавів, що містить кремній і кальцій, згідно з корисною моделлю, додатково містить залізо (Fe>25 %) при наступному співвідношенні компонентів (мас. %):

кальцій	10-50
кремній	15-40
залізо	решта,

які відповідають області гомогенності твердих розчинів на базі потрібних силіцидів системи Fe-Si-Ca.

40 Суть корисної моделі полягає в тому, що за складом сплав відповідає твердим розчинам на основі потрібних проміжних фаз системи залізо-кремній-кальцій, стабільних в твердому і рідкому станах при оптимальних концентраціях кремнію, що забезпечують утворення термодинамічно міцних силіцидів заліза і кальцію. Запропонований склад сплавів (Феросилікокальцій) був розроблений на підставі структурно-хімічного аналізу полігональної діаграми стану системи Fe-Si-Ca, побудованої графоаналітичним методом у всьому інтервалі концентрацій твердих і рідких вихідних компонентів (ПДС-метод, [Метод побудови полігональних діаграм стану потрібних металургійних систем / Белов Б.Ф., Троцан А.І., Буга І.Д. та інш. // Свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір. - № 48344 від 18.03.2013]).

45 Для підвищення щільності сплаву і ступеня засвоєння кальцію здається доцільним використовувати потрібні сплави системи залізо-кремній-кальцій. Слід зазначити, що компоненти сплавів системи Fe-Si-Ca в рідкому стані не змішуються і в критичній точці на лінії розшарування містять (мас. %): 34,9 Fe+42,6 Si+22,5 Ca при 1350 °С, нижче якої залізо переходить у розплав [Диаграммы состояния двойных и многокомпонентных систем на основе

железа / Справочник, Банных О.А., Будберг П.Б., Алисова С.П. и др. // М.: Металлургия. - 1986. - 440 с.].

На кресленні представлена потрійна полігональна діаграма системи Fe-Si-Ca, що включає 24 проміжні фази, у тому числі сім евтектичного складу. Прийняті тризначні чисельні позначення стехіометричного складу для проміжних фаз (хімічних сполук): перша цифра - залізо, друга - кремній, третя - кальцій. Первинна проміжна фаза Fe_2SiCa_2 (212) розділяє концентраційне поле діаграми на зони: зона первинних фаз на базі силіциду заліза Fe_2Si (210) в області 212-412-210-111 і силіциду кальцію SiCa_2 (012) в області 212-111-012-214; зона базових проміжних фаз у вершин трикутника: 412-Fe-210, 210-Si-012-111, 021-Ca-214; зона незмішуваних рідких сплавів по лінії розшарування Fe-412-212-214-Ca. Проміжні фази на лінії розшарування при охолодженні розпадаються з виділенням заліза і силіцидів кальцію. Первинною проміжною фазою на полігональній діаграмі є силіцид Fe_2SiCa_2 , що утворюється у критичній точці купола незмішуваності при 1200 °С, що містить (мас. %) 50,9 Fe+12,7 Si + 36,4 Ca, в якому залізо хімічно не пов'язане з кремнієм в силіциди. Для стабілізації сплаву в рідкому і твердому стані необхідно залізо і кальцій зв'язати в термодинамічно міцні силіциди за рахунок регламентованих присадок кремнію.

На підставі аналізу структурно-хімічного стану потрійної системи Fe-Si-Ca визначені склад і температури ліквідусу проміжних фаз. Склад сплавів феросилікокальцію, згідно діаграми стану Fe-Si-Ca, відповідає зоні концентраційного поля 211-111-112-010 (див. креслення) і різниться на три групи за ступенем легування його кальцієм: низько-, середньо- і високолеговані сплави (див. таблицю). Низьколеговані сплави містять (мас. %) (10-20) Ca, середньолеговані - (20-30) Ca та високолеговані (30-50) Ca. Температури ліквідусу розраховані адитивно по температур плавлення вихідних компонентів в хімічних реакціях, що утворюють сполуки заданого складу.

Звідси випливає, що відмітні ознаки за складом від наповнювача порошкового дроту сплавів феросилікокальцію полягають в тому, що вони містять до 40 % Si і більше 25 % Fe, тоді як в наповнювачі $\text{Si} \geq 40$ %, $\text{Fe} \leq 25$ % при 20-56 % Ca.

Склад основних компонентів сплаву регламентується хімічним і фазовим складом сполук, що утворюються при взаємодії силіцидів заліза і кальцію в квазібінарних системах полігональної діаграми Fe-Si-Ca. Склад сплавів відповідає області гомогенності базових силіцидів, що містять (мас. %) (10-50) Ca + (15-40) Si + (35-50) Fe.

Таблиця

Класифікація сплавів феросилікокальцію

№ п/п	Потрійні проміжні фази					Температура ліквідусу, °С	Маркування (за хімічним складом)**
	Стехіометричний склад*	Хімічний склад, мас. %			ρ , г/см ³		
		Fe	Si	Ca			
низьколеговані							
1	$\text{Fe}_2\text{Si}_5\text{Ca}$ (2.5.1)	38,4	47,9	13,7	4,35	1200	ФС45К10
2	$\text{Fe}_2\text{Si}_4\text{Ca}$ (Э ₂)	42,4	42,4	15,2	4,56	1150	ФС40К15
3	$\text{Fe}_2\text{Si}_3\text{Ca}$ (2.3.1)	47,5	35,6	16,9	4,83	1200	ФС35К15
4	$\text{Fe}_2\text{Si}_2\text{Ca}$ (2.2.1)	53,8	26,9	19,3	5,15	1230	ФС25К20
5	Fe_2SiCa (2.1.1)	62,2	15,5	22,3	5,59	1250	ФС15К20
середньо леговані							
1	FeSiCa (1.1.1)	45,2	22,6	32,2	4,56	1300	ФС20К30
2	FeSi_2Ca (1.2.1)	37,0	37,0	26,0	4,20	1250	ФС35К25
високолеговані							
1	FeSi_3Ca_2 (1.3.2)	25,5	38,1	36,4	3,43	1200	ФС35К35
2	FeSi_2Ca_2 (1.2.2)	29,2	29,2	41,6	3,61	1180	ФС25К40
3	FeSiCa_2 (1.1.2)	34,1	17,0	48,9	3,80	1150	ФС15К45

* - в дужках наведені умовні позначення проміжних фаз (силіцидів) на діаграмі стану Fe-Si-Ca;

** - Ф, С, К - умовні позначення марочного складу сплавів для заліза, кремнію і кальцію, відповідно

Сплави феросилікокальцію щільністю більше 4000 кг/м³ використовують для розкислення металу, більш легкі - для розкислення шлаку. До останніх відносяться евтектичні сплави (Э₄), що відповідають марочному складу ФС40К35. При ківшовій обробці сталі на практиці

використовують кусковий (чушковий) силікокальцій, що містить до 15-20 % Ca і менше 25 % Fe або порошковий дріт з наповнювачем, що містить до 30-35 % Ca. Такі сплави відповідають наведеним марочним складам, які ефективніші, через більш високий ступень засвоєння кальцію в результаті утворення сплавів на основі проміжних фах, компоненти яких міцно пов'язані в хімічні сполуки - залізо-кальцієві силіциди, стабільні у твердому і рідкому станах.

Залізо збільшує щільність сплаву більше щільності ківшового шлаку, що виключає окислення кальцію киснем атмосфери і збільшує ступень його засвоєння. Комплексні силіциди кальцію знижують його пружність пари, збільшують час реагування і повноту протікання реакцій.

Приклад використання.

Дослідно-промислові випробування проведені в конвертерному цеху ДМКД (м. Дніпродзержинськ) на установці ківш-піч, де сталь марки Ст3сп оброблялася порошковим дротом з наповнювачем зі сплаву феросилікокальцій марки ФС45К30, виготовленої на підприємствах фірми "УНІКОН".

Виконано порівняльний аналіз ефективності порошкових дротів з двома різними типами наповнювачів. В першому випадку (за прототипом) як наповнювач було використано СК30, у другому - запропонований у даній корисній моделі ФС45К30. Аналіз отриманих результатів показав, що при однаковій залишковій концентрації кальцію в металі (на рівні 0,002-0,003 %) витрати дроту з силікокальцієм СК30 (за прототипом) становили близько 3,0 кг/т, а при використанні запропонованого феросилікокальцію ФС45К30 витрати дроту - не більше 2,0 кг/т (тобто були приблизно у 1,5 разів меншими). Так як різниця у залишковій концентрації кальцію в обох випадках є статистично незначущою, а розхід добавки при застосуванні ФС45К30 був суттєво меншим (при однаковому вмісті кальцію обох лігатур) можна говорити, що запропонований склад матеріалу для обробки розплаву дійсно підвищує ефективність засвоєння кальцію. Це, в свою чергу, дозволяє досягти того ж самого технічного результату, що і за прототипом, але значно скоротивши витрати лігатури.

Розроблено послідовний класифікаційний ряд марочного складу сплавів феросилікокальцію: ФС65К10 → ФС45К10 → ФС40К15 → ФС35К15 → ФС50К20 → ФС25К20 → ФС15К20 → ФС35К25 → ФС20К30 → ФС35К35 → ФС25К40 → ФС15К45, що визначає вимоги до складання технічних умов на постачання феросплавів. Наведена системна класифікація дозволяє оптимізувати склад сплавів для різного технологічного призначення у вигляді злитків або компакт-матеріалів.

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

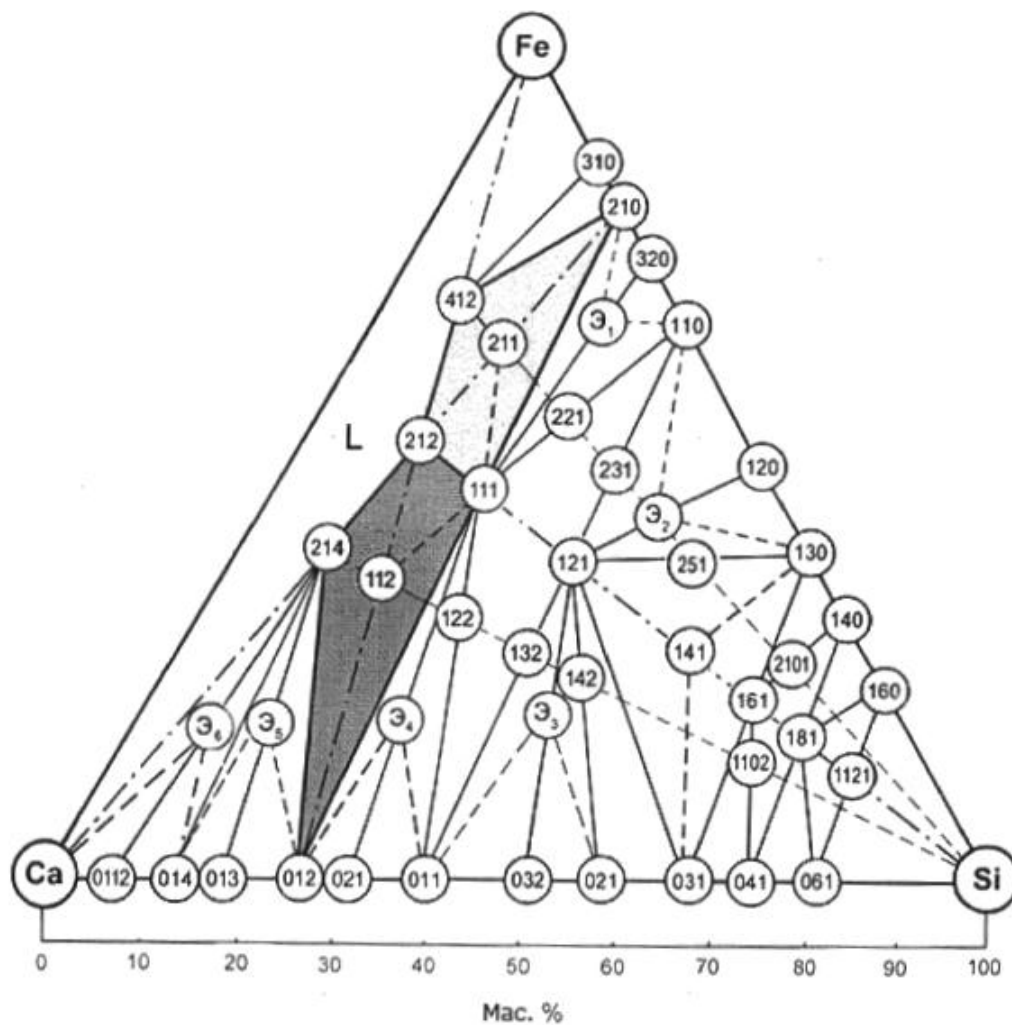
Сплав для позапічної обробки металургійних розплавів, що містить кремній і кальцій, який **відрізняється** тим, що він додатково містить залізо (Fe>25 %) при наступному співвідношенні компонентів (мас. %):

кальцій 10-50

кремній 15-40

залізо решта,

які відповідають області гомогенності твердих розчинів на базі потрійних силіцидів системи Fe-Si-Ca.



Комп'ютерна верстка О. Гергіль

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Василя Липківського, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут інтелектуальної власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601