



УКРАЇНА

(19) UA (11) 43747 (13) U  
(51) МПК (2009)  
C22C 35/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ

## ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

видається під  
відповідальність  
власника  
патенту

### (54) АЗОТОВІСНА ЛІГАТУРА

1

2

(21) u200903896

(22) 21.04.2009

(24) 25.08.2009

(46) 25.08.2009, Бюл.№ 16, 2009 р.

(72) ПАНЧЕНКО ГАННА МИКОЛАЇВНА, УЧИТЕЛЬ  
ОЛЕКСАНДР ДАВИДОВИЧ, ГАСИК МИХАЙЛО  
ІВАНОВИЧ(73) ПАНЧЕНКО ГАННА МИКОЛАЇВНА, УЧИТЕЛЬ  
ОЛЕКСАНДР ДАВИДОВИЧ, ГАСИК МИХАЙЛО  
ІВАНОВИЧ(57) Азотовісна лігатура, що складається з напо-  
внювача і азотовісної добавки, яка **відрізняєть-  
ся** тим, що як азотовісну добавку застосовують  
меламін.

Корисна модель відноситься до металургії, зокрема, до складу лігатур для легування сталей азотом.

Відомо, що азот при виплавці ряду литих сталей і сплавів, а також сталей і сплавів, що деформуються, дозволяє забезпечити корозійну стійкість сталі, і, як аустенітоутворюючий елемент, може замінити дорогий і дефіцитний нікель. Введення азотовісних лігатур забезпечує подібнення структури, підвищує пластичність і механічні властивості сплавів.

Найбільш поширеними є азотовісні лігатури, отримані на основі хромистих і марганцевих феросплавів. Відома азотовісна лігатура із змістом 2-4% хімічно зв'язаного азоту на основі феросплаву, переважно ферохрому [ГОСТ 4757-91], марганцю [ГОСТ 6008-90] або силікомарганця [ТУ 14-144-63-92] [1].

Термодинаміка реакцій і способи отримання азотовісних лігатур - з'єднань азоту з більшістю металів і неметалів в промисловості чорної і кольорової металургії досить повно і теоретично обґрунтована Р.В. Самсоновим, а результати узагальнені у монографії [2]. Способам отримання нітриду присвячений розділ II с. 69-80.

Відомі промислові способи отримання азотовісних лігатур [3]. Лігатура, що містить 2-6% хімічно зв'язаного азоту, 87-92% марганцю (домішки: 0,1-0,2% вуглецю, до 1,8% кремнію, 0,07% фосфору і 0,05% сірки) захищена патентом [4]. Склад і спосіб отримання азотовісної лігатури описаний у літературі [1], гл. 6, п. 6,7. с. 184-186.

Спосіб отримання азотовісної лігатури на основі марганцевих сплавів полягає в твердофазному насиченні порошку марганцю (феромарганця, ферросилікомарганця) азотом з газової фази, представленої молекулярним азотом при температурі 900 - 950°C.

У разі рідкофазного насичення отримують азотовісну лігатуру із змістом хімічно зв'язаного азоту до 3% при температурі 1500°C. Способи і склади азотовісних лігатур на основі хрому (ферохрому) описані і проаналізовані в книзі Гасика М.І., Лякишева М.П. [1], гл. 7 п. 7.9. стор. 232-236.

Недоліком описаних твердо- і рідкофазних способів насичення феросплавів молекулярним азотом (або з азотовісних газоподібних складів) є необхідність проведення процесів при високих температурах, а, отже, наявність відповідного електричного і технологічного устаткування.

Найбільш близьким до патенту, що заявляється, по своїй суті є склад азотовісної лігатури по предмету винаходу (корисна модель) патент № 32538 UA [5].

Це технічне рішення узятє за прототип.

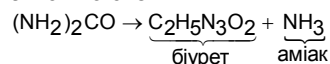
Відмінною особливістю складу лігатури по патенту-прототипу є вміст в ній карбаміду 15-25% по масі і 75-85% феросилікомарганця.

Склад азотовісної лігатури по прототипу має ряд істотних недоліків:

- Застосування карбаміду, як азотовісного компоненту, фізико-хімічно не достатньо обґрунтовано, що виходить з приведенного нижче обґрун-

UA (11) 43747 (13) U

тування власного хімічного складу карбаміду; карбамід [6], представляє собою органічну хімічну сполуку  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ , яка плавиться при температурі  $133^\circ\text{C}$ , а при температурі вище  $500^\circ\text{C}$  розкладається по схемі:



При цьому аміак, в основному, випаровується, а біурет потрапляючи в рідку сталь вносить з собою кисень. Якщо врахувати, що азотовмісна лігатура вводиться в рідку сталь, яка має стан, вже розкислений, стає очевидним, що разом з азотом в рідку сталь поступає і кисень, що супроводжується підвищенням його вмісту в металі і, отже, виникає необхідність проведення додаткового розкислювання (переважно сильними розкислювачами) для зниження змісту кисню. При цьому, розкислювання супроводжується утворенням неметалевих (переважно оксидів) включень, що може негативно впливати на механічні властивості сталі, не дивлячись на підвищений вміст в ній азоту.

- При використанні азотовмісної лігатури з карбамідом підвищується в газовому середовищі ковша (навколишнього його середовища) концентрація  $\text{NH}_3$ , гранично допустима концентрація якого вельми жорстко регламентується.

- Карбамід має високу розчинність у воді [6], в 100 г води може розчинитися до 51,8% карбаміду. Викладене зобов'язує робити відповідні заходи і устаткування для запобігання гідратації азотовмісної лігатури з карбамідом.

- Із-за низької щільності карбаміду (при  $25^\circ\text{C}$  щільність дорівнює  $1330 \text{ кг/м}^3$ ), щільність огрунтованої азотовмісної лігатури знижується. Тому, ступінь засвоєння азоту рідкою сталлю з лігатури по прототипу складає 16%, із-за термічної дисоціації з втратою азоту.

Викладені вище недоліки складу азотовмісної лігатури на основі карбаміду з використанням активного компоненту феромарганцю (марганцево-вмісних феросплавів), захищене патентом-прототипом № 32538 усуваються в патенті, що заявляється, з використанням в якості азотовмісної добавки меламіну  $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$ .

Перевагами використання меламіну як азотовмісного компоненту лігатури є:

- повна відсутність в його складі кисню, як і у складі продукту його розкладання - мелама (теплота згорання мелама дорівнює  $3236,4 \text{ кДж/моль}$ );
- меламін, на відміну від карбаміду, має вищу щільність  $1686 \text{ т/м}^3$  проти  $1330 \text{ т/м}^3$ , тобто на 21%.

Молекулярна маса карбаміду 60,06, а меламіну - 218,13;

- меламін є більш термічно стійкою речовиною до  $354^\circ\text{C}$ . Після втрати аміаку при температурі вище  $354^\circ\text{C}$  утворюється безкисневий термостійкий полімер;

- меламін на відміну від карбаміду практично не розчиняється у воді. За даними [6], стаття «меламін», розчинність його в 100 г води складає 0,5% (при  $20^\circ\text{C}$ ) і 4% при  $90^\circ\text{C}$  проти 51,8% розчинності карбаміду. Завдяки цьому, азотовмісна лігатура не схильна до гідратації;

- теплота згорання меламіну рівна  $1976,2 \text{ кДж/моль}$ , що істотно вище за теплоту згорання карбаміду  $632,5 \text{ кДж/моль}$ . Тому, присадка азотовмісної лігатури по заявленому предмету патенту знижує ступінь охолодження сталі в ковші порівняно з лігатурою по предмету патенту-прототипу;

- вміст азоту в меламіні 66,6% (у карбаміду - 46,6%), що призводить до початкового підвищення змісту азоту в лігатурі.

Таким чином, при використанні в якості азотовмісного компоненту меламіну, на відміну від карбаміду по патенту-прототипу, дозволяє:

- виключити гідратацію азотовмісної лігатури;
- використовувати в якості зв'язуючого цемент, тим самим виключивши попередню операцію нагріву лігатури з метою її грудкування;
- запобігти додатковому окисленню сталі в процесі засвоєння лігатури;
- підвищити температуру дисоціації азотовмісного компоненту і, таким чином, підвищити засвоєння азоту в сталі;
- підвищити щільність азотовмісної лігатури (як за рахунок більшої щільності меламіну, так і за рахунок зниження змісту азотовмісної добавки в лігатурі).

Для визначення ступеня засвоєння азоту рідкою сталлю, а також технологічних властивостей лігатури, були виготовлені зразки азотовмісної лігатури (співвідношення компонентів приведені в таблиці), які надалі застосовувалися при виплавці високолегованих сталей.

В якості наповнювача використовувались некондиційні фракції феромарганцю, що утворились, як відходи при його подрібненні і розсіві, що виключило операцію подрібнення наповнювача.

Для зв'язки компонентів лігатури використовувався портландцемент в кількості 8,5% (понад 100% основних компонентів лігатури).

Найбільший ступінь засвоєння азоту рідкою сталлю досягається при вмісті меламіну в азотовмісній лігатурі 12-14%.

Таблиця

№ п/п	Співвідношення компонентів в лігатурі %				Технологічні властиво- сті азотовмісної лігату- ри		Вміст азоту, в лігатурі, %	Ступінь за- своєння азоту рідкою стал- лю, %
	Феросиліко- марганець	Феромар- ганець	Карбамід	Меламін	Щільність, г/см <sup>3</sup>	Розмір кус- ка, мм		
Прототип								
1	85	-	15	-	5,6	50	6,9	16
Запропонована лігатура								
1	-	89	-	11	6,7	50	7,3	36
2	-	88	-	12	6,6	50	8,0	39
3	-	87	-	13	6,6	50	8,7	39
4	-	86	-	14	6,5	50	9,4	39
5	-	85	-	15	6,5	50	10,0	37
6	-	84	-	16	6,4	50	10,6	37
7	-	83	-	17	6,3	50	11,3	32

Джерела інформації:

1. Гасик М.И., Лякишев Н.П. «Физикохимия и технология электроферросплавов», Днепропетровск, Системные технологии. 2005.

2. Р.В. Самсонов. НИТРИДЫ, Киев, Наукова думка. 1969 р. 378 с.

3. Гасик М.И. Марганец. М.: Металургия, 1992р.

4. А.с. СССР № 316761 «Способ азотирования марганцовистых сплавов». Перепелкин В.П., Лякишев Н.П., Гасик М.И., Рабинович А.В. и др.

5. Патент № 32538 UA. МПК (2006) C22C28/00. «Лігатура азотовмісна». А.В. Рабінович, Г.Н. Трегубенко, А.В. Пучиков, Г.А. Поляков, Н.В. Ігнатов - № и200711456; заявл. 16.10.2007; опубл. 26.05.2008, Бюл. № 10.

6. Химическая энциклопедия. М.: Советская энциклопедия, т. 3.