



УКРАЇНА

(19) UA (11) 93684 (13) C2

(51) МПК (2011.01)

C22C 35/00

C22C 1/06 (2011.01)

C22B 9/10 (2006.01)

C21C 1/00

C21C 7/06 (2011.01)

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

(54) РОЗКИСЛЮВАЧ-МОДИФІКАТОР ДЛЯ ОБРОБКИ РОЗПЛАВІВ СТАЛЕЙ І СПЛАВІВ

1

(21) а200801124

(22) 30.01.2008

(24) 10.03.2011

(46) 10.03.2011, Бюл.№ 5, 2011 р.

(72) ШАПОВАЛОВА ОКСАНА МИХАЙЛІВНА, ША-  
ПОВАЛОВ ВІКТОР ПЕТРОВИЧ, ШАПОВАЛОВ  
ОЛЕКСІЙ ВІКТОРОВИЧ, ПОЛІШКО СЕРГІЙ ОЛЕК-  
СІЙОВИЧ(73) ДНІПРОПЕТРОВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ  
УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ОЛЕСЯ ГОНЧАРА

(56) UA, 53197, A, 15.01.2003

UA, 6742, U, 16.05.2005

SU, 747895, 15.07.1980

RU, 2124569, C1, 10.01.1999

JP, 2001026812, A, 30.01.2001

2

CN, 101705334, A, 12.05.2010

EP, 1146130, A2, 17.10.2001

(57) Розкислювач-модифікатор для обробки розп-  
лавів сталей і сплавів, що містить відходи титано-  
вих сплавів, стружку алюмінієвих сплавів, відходи  
залізних сплавів, який **відрізняється** тим, що він  
додатково містить стружку металевого магнію,  
кальцієвмісні сполуки та рідкісноземельні метали  
при такому співвідношенні компонентів, мас. %:

відходи титанових сплавів	1,0-10,0
стружка алюмінієвих сплавів	1,0-30,0
стружка металевого магнію	1,0-8,0
кальцієвмісні сполуки	1,0-8,0
рідкісноземельні метали	1,0-10,0
відходи залізних сплавів	решта.

Винахід відноситься до металургії сталей і сплавів і може бути використаний при конвертерному, мартенівському, електросталеплавильному та ливарному виробництві сталей.

Відомі розкислювачі сталей і сплавів (феросиліцій, силікокальцій, феромарганець, фероалюміній, алюміній чушковий та ін.) [1, 2], що найбільш використовують для обробки рідких сталей і сплавів як розкислювачі, модифікатори, легуючі матеріали, а також компоненти шихти, для видалення з розплаву кисню, азоту, сірки та фосфору. Оскільки їх виробляють способом металургійної плавки, то після виливання на піддони і твердіння, зливки подрібнюють на шматки визначених розмірів. При тому до ~20% шматків мають розміри нижче допустимих, тому їх знов повертають до плавки. Це потребує зайвого витрачання енергії. Крім того, недоліками відомих плавлених модифікаторів і розкислювачів є мала кількість елементів у їх складі (2-4 компоненти), що обумовлено обмеженою розчинністю елементів у залізі, та один у одному. Так, розчинність у залізі кремнію складає 2,15% по масі, марганцю - 3% по масі, алюмінію -

1% по масі, кальцію - 0,03% по масі, титану - 0,75% по масі. Але кальцій з перелічених елементів має свої функції при взаємодії з розплавом сталі - один віддає кисень, другий - водень, третій - фосфор, четвертий - подрібнює первинне литве зерно чи зменшує ліквідацію тощо. Тому сталь обробляють послідовно декількома розкислювачами-модифікаторами. Наприклад, у розплаві низьковуглецевої сталі для глибокої витяжки вводять послідовно феросиліцій, потім феромарганець, алюміній та нарешті феротитан. Але це приводить до зниження температури розплаву і необхідності використання значної кількості енергії.

Найбільш близьким до винаходу за технічною суттю та досягнутим результатом є комплексний розкислювач для обробки сталей і сплавів [3]. Він містить залізо і титан у вигляді відходів їх сплавів, стружку алюмінієвих сплавів, відходи вуглецевмісних матеріалів, відходи з мікроелементами при їх співвідношенні компонентів, % по масі:

відходи титанових сплавів	1,0...70,0
стружка алюмінієвих сплавів	1,0...50,0
відходи вуглецевмісних матеріалів	1,0...2,0

(13) C2

(11) 93684

(19) UA

відходи з мікроелементами 2,5...5,0  
 відходи залізних сплавів решта.  
 Недоліками відомого розкислювача є наступні фактори.

1. Недостатня кількість елементів-модифікаторів (Ті, мікроелементи), що обмежує його функції, як модифікатора, при обробці сталей розплавів.

2. Відсутність у складі відомого розкислювача елементів лужноземельних металів, які завдяки великій хімічній активності можуть діяти подвійно - не тільки як розкислювачі, але й як рафінуючі компоненти.

Відсутність у складі відомого розкислювача рідкісноземельних металів, які здібні поглинати гази, особисто водень, й зменшувати схильність до ліквідації. Зазначені недоліки відомого розкислювача, не знижуючи його ролі з метою розкислення сталей розплавів, обмежують його здібності як модифікатора.

В основу винаходу поставлено задачу удосконалення відомого розкислювача-модифікатора для сталей та сплавів шляхом введення до його складу лужноземельних металів та рідкісноземельних металів, що підвищують ударну в'язкість сталей, не зменшуючи при цьому інші показники механічних властивостей.

Поставлена задача вирішується тим, що розкислювач-модифікатор для обробки розплавів сталей і сплавів, що містить відходи титанових сплавів, стружку алюмінієвих сплавів, залізо у вигляді відходів, додатково містить стружку магнію металевого, кальцій у сполуках, рідкісноземельні метали при такому співвідношенні компонентів, % по масі:

відходи титанових сплавів	1,0...10,0
стружка алюмінієвих сплавів	1,0...30,0
стружка магнію металевого	1,0...8,0
кальцій у сполуках	1,0...8,0
рідкісноземельні метали	1,0...10,0
відходи залізних сплавів	решта.

Розкислювач-модифікатор містить у собі всі компоненти, включно лужноземельні та рідкісноземельні метали у подрібненому та пресованому стані зі структурою дискретних композитів евтектидоподібного типу.

Відходи титанових сплавів вводять у склад розкислювача-модифікатора для зменшення аустенітного зерна у сталях, видалення азоту, часткового видалення кисню та сірки, а також як модифікуючого компоненту, який утворює субмікроскопічні центри кристалізації (TiN, TiC) і підвищує міцність сталей. Титан також може з'єднуватися з киснем, сіркою та фосфором і віддавати їх з металу в шлак. Введення його менш за 1% по масі не дає необхідного ефекту розкислення-модифікування, введення його більш ніж 10% по масі підвищує температуру Fe-C сплавів, й тим самим знижує інтервал температурно-часової активної взаємодії з розплавами. У залежності від марки сталі, виготовлюється розкислювач-модифікатор з різним складом титану у межах запропонованого складу розкислювача-модифікатора.

Стружку алюмінієвих сплавів вводять у склад розкислювача-модифікатора з метою видалення з

металевого розплаву кисню, алюмотермічного ефекту, який підвищує температуру сплаву, а не знижує його, як традиційні кускові розкислювачі, на нагрів котрих витрачається тепло металевого розплаву. Алюміній також при оптимальному складі зменшує розмір первинних зерен розплаву чи сталі, як інокулятор. Введення його менш ніж 1% по масі не дає вказаного ефекту видалення кисню та зменшення розмірів зерен. Введення його більш ніж 30% по масі може привести до формування та виділення  $Al_2O_3$  у такій кількості, що оксид алюмінію, як неметал, почне окрихчувати сталь, розміщуючись по межах зерен.

Стружку магнію металевого введено з метою десульфурзації, зменшення складу газових складових у сталевому розплаві. Магній дуже активно взаємодіє з киснем, воднем, азотом. Введення його менш ніж 1% по масі, не має ефекту видалення шкідливих газових домішок, введення магнію, більш ніж 8% по масі, може призвести до піроефекту.

Кальцій у сполуках дуже активно рафінує стальний розплав, зменшує кількість сірки і фосфору, підвищує, розкислюючи, здібність сталей і сплавів, видаляє неметалеві включення, надає неметалевим включенням менш негативну глобулярну форму. Введення його менш ніж 1% по масі, не дає ефекту видалення неметалевих включень, зменшення кількості сірки і фосфору. При введенні його більш ніж 8% по масі викликає збільшення неметалевих включень та суттєво підвищує рідкоплинність розплаву.

Обидва лужноземельні метали, магній та кальцій, підвищують рівень механічних та експлуатаційних властивостей сталей, особливо пластичність та в'язкість - значно подрібнюють первинне зерно і структуру сталей і сплавів, зменшують кількість сірки, модифікують неметалеві включення (подрібнюють, глобуляризують, зменшують кількість у розплаві), послаблюють ліквідаційні процеси, зменшують чутливість до водню, значно підвищують в'язкість та міцність сплавів водночас. Введення кальцію менш ніж 1% по масі не дає ефекту подрібнення зерна, послаблення ліквідації тощо. Введення більш, ніж 8% по масі може викликати накопичення оксисульфідів та сульфідів.

Рідкісноземельні метали значно зменшують кількість неметалевих включень, кількість водню, кисню, сірки, а також схильність до ліквідації, модифікують неметалеві включення, облагороджуючи їх форму і викликають подрібнення первинного зерна, завдяки чому підвищують водночас характеристики міцності, ударної в'язкості тощо. Введення менш ніж 1% по масі рідкісноземельних металів, не дає ефекту подрібнення первинних зерен та виведення усіх шкідливих домішок - водню, кисню, сірки, а підвищення його вмісту більш ніж 10% по масі, викликає ефект перемодифікування і утворення групового розташування багатой кількості дрібних неметалевих включень (оксидів та сульфідів), що негативно впливає на ударну в'язкість та границю міцності.

Приклад

Відходи (стружку) титанових сплавів машинобудівного виробництва марки BT3-1 (Ti - основа, Al

- 6,0 мас.%, Мо - 2,5 мас.%, Si - 0,25 мас.%, Fe - 0,5 мас.%, Cr - 2,0 мас.%, стружку алюмінієвого сплаву (Al - основа, Mg - 6,3 мас.%, Mn - 0,65 мас.%, Ti - 0,06 мас.%), відходи (стружку) Fe - C сплаву; стружку рідкісноземельних металів з 45 мас.% Ce; лужноземельні метали - стружка Mg, сполуку Ca (CaF<sub>2</sub>), у подрібненому стані змішували та дозували у співвідношенні компонентів, % по масі:

стружка титанових сплавів	8,0
стружка алюмінієвих сплавів	26,0
стружка магнію металевого	6,0
сполука кальцію	6,0
стружка церію	4,0
стружка залізних сплавів	решта.
Одержану суміш пресували у розкислювачі-	

модифікатори циліндричної форми з розмірами Д - 140 см і масою 5 кг і структурою дискретних композитів евтектоїдоподібного типу.

Виготовлені розкислювачі-модифікатори дослідно-промислової партії вводили у 100-тонний ківш при позапічній обробці сталі до та після вакуумування в умовах подачі струму аргону знизу. Для транспортної високоміцної і зносостійкої сталі марки КП-Т головним показником по механічним властивостям є границя міцності  $\sigma_b$  сумісно з ударною в'язкістю KCU. Результати розкислення - модифікування сталі марки КП-Т оцінювати за цими показниками механічних властивостей у порівнянні з немодифікованою сталлю, які наведено у таблиці 1.

Таблиця 1

Властивості сталі марки КП-Т, що оброблена запропонованими розкислювачами-модифікаторами

Позапічна обробка сталі марки КП-Т	Механічні властивості				
	$\sigma_b$ , МПа	$\delta$ , %	$\psi$ , %	KCU, кгс·м/см <sup>2</sup>	
				Диск	Обод
Запропоновані розкислювачі-модифікатори*	1180	10,5	21,5	3,6	2,5
	$\Delta\sigma_b$ -5,4%	$\Delta\delta$ -11,7%	$\Delta\psi$ -15%	$\Delta KCU$ -44%	$\Delta KCU$ -19%
Традиційні розкислювачі (271 плавка)	1120	9,4	18,7	2,5	2,1
Вимоги ТУ У 35,2-23365425 600:2006	1040	≥8,0	≥14,0	≥2,0	≥1,8

\*У знаменнику дана різниця (в% відн.) між показниками механічних властивостей сталі марки КП-Т, обробленої запропонованими розкислювачами-модифікаторами і аналогічними показниками для серійної сталі (271 плавка)

Як видно з таблиці 1, сталь марки КП-Т, що оброблена запропонованими розкислювачами-модифікаторами, має значно більші показники ударної в'язкості (на 44% для диска і на 19% для обода), що є основним оціночним критерієм схильності високоміцної, зносостійкої сталі марки КП-Т до тріщиноутворення. Завдяки подвійному впливу запропонованих розкислювачів-модифікаторів,

які не тільки видаляють кисень, азот, водень, сірку, але й зменшують лите зерно, ліквідацію, підвищують дисперсність структурних складових. Состав використаних розкислювачів-модифікаторів і їх вплив на показники механічних властивостей сталей, що оброблені запропонованими розкислювачами-модифікаторами, приведені у таблиці 2.

Таблиця 2

Властивості сталі марки КП-Т, що оброблена запропонованими розкислювачами-модифікаторами

Параметр	Розкислювачі-модифікатори і оброблені ними сталі				
Склад компонентів розкислювача-модифікатора, % по масі:	1	2	3	4	5
- відходи титанових сплавів	0,5	1,0	8,0	10,0	14,0
- стружка алюмінієвих сплавів	0,5	1,0	26,0	30,0	35,0
- стружка магнію металевого	0,8	1,0	6,0	8,0	10,0
- кальцій у сполуках	0,8	1,0	6,0	8,0	10,0
- рідкісноземельні метали	0,7	1,0	4,0	10,0	15,0
- відходи залізних сплавів	решта	решта	решта	решта	решта

Продовження таблиці 2

Властивості сталі марки КП-Т, що оброблена запропонованими розкислювачами-модифікаторами

Механічні властивості сталі					
Границя міцності $\sigma_B$ , МПа	1000	1080	1180	1290	1301
Відносне подовження $\delta$ , %	14,0	10,0	10,5	8,1	7,4
Відносне звуження $\psi$ , %	25,0	20,0	21,5	14,3	19,2
Ударна в'язкість диска КСУ, кгс·м/см <sup>2</sup>	1,7	1,9	3,6	2,0	1,7
Ударна в'язкість обода КСУ, кгс·м/см <sup>2</sup>	1,5	1,7	2,5	1,8	1,5

З наведених даних таблиці виходить наступне: вимогам ТУ на сталь КП-Т відповідають сталі, які оброблені розкислювачами-модифікаторами 2, 3, 4, що мають склад відповідно:

відходи титанових сплавів - 1 мас.%, стружка алюмінієвих сплавів - 1 мас.%, стружка магнію металевого - 1 мас.%, кальцій у сполуках - 1 мас.%, рідкісноземельні метали - 1 мас.%, відходи залізних сплавів - решта;

відходи титанових сплавів - 8 мас.%, стружка алюмінієвих сплавів - 26 мас.%, стружка магнію металевого - 6 мас.%, кальцій у сполуках - 6 мас.%, рідкісноземельні метали - 4 мас.%, відходи залізних сплавів - решта;

відходи титанових сплавів - 10 мас.%, стружка алюмінієвих сплавів - 30 мас.%, стружка магнію металевого - 8 мас.%, кальцій у сполуках - 8 мас.%, рідкісноземельні метали - 10 мас.%, залізни сплави - решта.

Найбільш ефективним є розкислювач-модифікатор 3. Таким чином, розроблений розкислювач-модифікатор більш ефективний по відношенню до існуючих аналогів завдяки значному підвищенню ударної в'язкості водночас із збіль-

шенням границі міцності, відносного подовження та відносного звуження у зв'язку з зменшенням кількості неметалевих включень, ліквациї та розмірів первинних зерен.

Джерела інформації:

1. Пат. 2033433 С1 Россия С21С7/06. Способ раскисления, микролегирования и модифицирования рельсовой стали. /Фомин Н.А., Гордиенко М.С., Паляничка В.А., Волков И.Г., Монастырский В.В., Краснорядцев Н.Н., Дементьев В.П., Кочетова Г.С., Анашкин Н.С., Яковлев В.Г., Дьяконов В.Н., Строков И.П. (Украина) - №5018063/02; Заяв. 02.07.1991; Опубл. 20.04.1995 // Бюл. №11.

2. Патент 7450 Україна МКВ С22С38/06. Композиційний розкислювач для сталі / А.В. Кекух, С.М. Троший, В.І. Макаренко (Україна). - №2041210500; Заяв. 20.12.2004; Опубл. 15.06.2005.

3. Деклараційний пат. 53197А Україна МКВ<sup>7</sup> С22С35/00. Комплексний розкислювач для обробки сталей і сплавів та спосіб його одержання / О.М. Шаповалова, О.В. Шаповалов (Україна). - №2002042616; Заяв. 02.04.2002; Опубл. 10.01.2003 // Бюл. №1.