



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 57819

(13) C2

(51) 7 C21C1/10, C22C33/08

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

(54) МОДИФІКАТОР ЧАВУНУ І СПОСІБ ОТРИМАННЯ МОДИФІКАТОРА ЧАВУНУ

1

2

(21) 2000074029

(22) 07 12 1998

(24) 15 07 2003

(86) PCT/NO98/00365, 07 12 1998

(31) 19975759

(32) 08 12 1997

(33) NO

(46) 15 07 2003, Бюл. №7, 2003 р

(72) Скаланн Торб'єрн, NO

(73) ЕЛКЕМ АСА, NO

(56) WO, 95/24508, рлог 09 03 1994, publ 14 09 1995

WO, 97/26376, рлог 16 01 1996, publ 24 07 1997

US, 3 527 597 A, рлог 31 08 1962, publ 08 09 1970

(57) 1 Модифікатор для виробництва чавуну з лускоподібним, дрібнозернистим або сфероїдальним графітом, який містить від 40 до 80%ваг кремнію, від 0,5 до 10%ваг кальцію і/або стронцію і/або барію, менше 10% ваг церію і/або лантану, менше 5%ваг магнію, менше 5% ваг алюмінію, менше 10%ваг марганцю і/або титану і/або цирконію, від 0,5 до 10%ваг кисню у формі одного або декількох оксидів металів, від 0,1 до 10%ваг сірки у формі одного або декількох сульфідів металів та решту - залізо

2 Модифікатор за п 1, який має форму твердої суміші сплаву на основі феросиліцію, оксиду металу і сульфиду металу

3 Модифікатор за п 1 або 2, в якому оксид металу вибирають з групи, що містить FeO, Fe₂O₃, Fe₃O₄, SiO₂, MnO, MgO, CaO, Al₂O₃, TiO₂ і CaSiO₃, CeO₂, ZrO₂, а сульфід металу вибирають з групи, що міс-

тить FeS, FeS₂, MnS, MgS, CaS і CuS

4 Модифікатор за будь-яким з пп 1-3, в якому вміст кисню складає від 1 до 6%ваг, а вміст сірки складає від 0,1 до 3%ваг

5 Модифікатор за будь-яким з пп 1-4, який містить від 0,5 до 5%ваг марганцю і/або титану, і/або цирконію

6 Спосіб отримання модифікатора для виробництва чавуну з лускоподібним, дрібнозернистим або сфероїдальним графітом, який включає отримання базового сплаву, що містить від 40 до 80%ваг кремнію, від 0,5 до 10%ваг кальцію і/або стронцію і/або барію, менше 10% ваг церію і/або лантану, менше 5%ваг магнію, менше 5%ваг алюмінію, менше 10% ваг марганцю і/або титану і/або цирконію та решту - залізо, і додавання до згаданого базового сплаву від 0,5 до 10%ваг кисню у формі одного або декількох оксидів металів і від 0,1 до 10%ваг сірки у формі одного або декількох сульфідів металів для отримання згаданого модифікатора

7 Спосіб за п 6, в якому оксиди металів і сульфід металів змішують з базовим сплавом шляхом механічного перемішування твердих часток базового сплаву, твердих часток оксидів металів і твердих часток сульфідів металів

8 Спосіб за п 6, в якому оксиди металів і сульфід металів змішують з базовим сплавом шляхом механічного перемішування з подальшою агломерацією порошкової суміші за допомогою пресування зі зв'язуючим агентом в пресуючому валковому пристрої

Даний винахід відноситься до модифікатора на основі феросиліцію для виробництва чавуну з лускоподібним, дрібнозернистим або сфероїдальним графітом і до способу отримання модифікатора

Попередній рівень техніки

Чавун отримують, як правило, у вагранках або індукційних печах, і він містить звичайно від 2 до 4% вуглецю. Вуглець однорідно змішується із залізом, і форма, яку приймає вуглець в кристалізованому чавуні, дуже важлива для характеристик і

властивостей чавунного відливання. Якщо вуглець приймає форму карбіду заліза, то чавун відноситься до білого чавуну і володіє такими фізичними характеристиками, як твердість і крихкість, які небажані у деяких випадках застосування. Якщо вуглець приймає форму графіту, то чавун є м'яким, добре піддається механічній обробці і відноситься до сірого чавуну.

Графіт може бути присутнім у чавуні в лускоподібній, дрібнозернистій або сфероїдальній формах та їх комбінаціях. Сфероїдальна форма додає

(13) C2

(11) 57819

(19) UA

чавуну підвищену міцність і ковкість

Форму, розмір і кількісний розподіл графту, також як і кількість графту по відношенню до карбиду заліза, можна регулювати за допомогою певних добавок, які сприяють утворенню графту в процесі кристалізації чавуну. Ці добавки відносяться до модифікаторів, а їх введення в чавун до модифікування. При відливанні виробів з рідкого чавуну завжди існує ризик утворення карбідів заліза в тонких профілях відливання. Утворення карбиду заліза викликається швидким охолодженням тонких перетинів в порівнянні з більш повільним охолодженням більш товстих профілів відливання. Утворення карбиду заліза у виробі з чавуну професійно прийнято називати "відбілюванням". Утворення відбілювання кількісно визначається вимірюванням "глибини відбілювання" і активності модифікатора, який запобігає відбілюванню і зменшує глибину відбілювання, і є способом, який використовують для вимірювання і порівняння активності модифікаторів.

У чавуні, що містить сфероїдальний графіт, активність модифікаторів звичайно вимірюють також щільністю кількості часток сфероїдального графту на одиницю площі у литому стані. Більш висока щільність кількості часток сфероїдального графту на одиницю площі означає, що активність модифікування або утворення центрів кристалізації графту є підвищеною.

Постійно існує необхідність знайти модифікатор, який потрібен для зменшення глибини відбілювання і поліпшення механічної оброблюваності сірого чавуну, а також щільності кількості сфероїдальних часток в ковких чавунах.

Оскільки точний хімізм і механізм модифікування і те, як функціонують модифікатори, до кінця не зрозумілі, то ведуться широкі дослідження для впровадження в промисловість нових модифікаторів.

Припускають, що кальцій і ряд інших елементів подавляють утворення карбідів заліза і сприяють утворенню графту. Більшість модифікаторів містять кальцій. Додання цих агентів, подавляючих утворення карбідів заліза, звичайно здійснюють при введенні сплавів феросиліцію, і, як правило, більшість сплавів феросиліцію, які широко використовуються, являють собою високо леговані кремнієм сплави, які містять від 70 до 80% кремнію, і низько леговані кремнієм сплави, які містять від 45 до 55% кремнію.

У патенті США №3527597 повідомляється, що високу активність модифікатора отримують при введенні, приблизно, від 0,1 до 10% стронцію в утримуючий кремній модифікатор, який містить менше 0,35% кальцію і аж до 5% алюмінію.

Крім того, відомо, що якщо разом з кальцієм використовують барій, то їх спільна дія дозволяє більше знизити відбілювання, ніж еквівалентна кількість кремнію.

Придушення утворення карбідів пов'язане зі здатністю модифікатора утворювати центри кристалізації. Зрозуміло, що від здатності утворювати центри кристалізації залежить кількість центрів кристалізації, утворених модифікатором. Велика кількість утворених центрів кристалізації підвищує ефективність модифікування і придушення утво-

рення карбідів. Крім того, висока швидкість утворення центрів кристалізації також може забезпечити більш високий опір зменшенню впливу модифікування розплавленого чавуну протягом тривалого часу після модифікування.

З заявки на патент WO 95/24508 відомий модифікатор чавуну, який має підвищену швидкість модифікування. Цей модифікатор являє собою модифікатор на основі феросиліцію, який містить кальцій і/або стронцій, і/або барій, менше 4% алюмінію і від 0,5 до 10% кисню у формі одного або декількох оксидів металів. На жаль, було виявлено, що відтворюваність кількості утворених центрів кристалізації при використанні модифікатора відповідно до заявки на патент WO 95/24508 є досить низькою. У деяких прикладах в чавуні утворювалася велика кількість центрів кристалізації, але в інших прикладах кількість утворених центрів кристалізації є досить низькою. У зв'язку з виявленою згаданою вище причиною модифікатор відповідно до заявки на патент WO 95/24508 мало використовується на практиці.

Крім того, відомо, що додання сірки впливає позитивним чином на модифікатор чавуну.

Докладний опис винаходу

До теперішнього часу було виявлено, що введення сірки у формі одного або декількох сульфідів в модифікатор на основі феросиліцію, який містить кисень, як описано в заявці на патент WO 95/24508, несподівано додатково збільшує кількість центрів кристалізації, утворених при доданні модифікатора в чавун, і що навіть більш важливо, дає значно кращу відтворюваність відносно утворення центрів кристалізації.

Відповідно до першого аспекту даний винахід відноситься до модифікатора для отримання чавуну з лускоподібним, дрібнозернистим або сфероїдальним графітом, в якому міститься від 40 до 80% ваг кремнію, від 0,5 до 10% ваг кальцію і/або стронцію і/або барію, від 0 до 10% ваг церію і/або лантану, від 0 до 5% ваг марганцю, менше 5% ваг алюмінію, від 0 до 10% ваг марганцю і/або титану і/або цирконію і від 0,5 до 10% ваг кисню у формі одного або декількох оксидів металів, від 0/1 до 10% ваг сірки у формі одного або декількох сульфідів металів, та інше залізо.

Відповідно до першого варіанту модифікатор має форму твердої суміші на основі сплаву феросиліцію, оксиду металу і сульфиду металу.

У відповідності з другим варіантом модифікатор має форму агломерованої суміші на основі сплаву феросиліцію і оксиду металу і сульфиду металу.

Модифікатор відповідно до даного винаходу містить, переважно, від 0,5 до 5% ваг марганцю і/або титану і/або цирконію.

Відповідно до переважного варіанту оксид металу вибирають з групи, що містить FeO , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , SiO_2 , MnO , MgO , CaO , Al_2O_3 , TiO_2 і CaSiO_3 , CeO_2 , ZrO_2 , а сульфід металу вибирають з групи, що містить FeS , FeS_2 , MnS , MgS , CaS і CuS .

Вміст кисню в модифікаторі, переважно, складає від 1 до 6% ваг, а вміст сірки складає, переважно, від 0,15 до 3% ваг.

Несподівано було виявлено, що модифікатор згідно з винаходом, який містить як кисень, так і

сірку, збільшує кількість центрів кристалізації, утворених при доданні модифікатора в чавун, забезпечуючи тим самим більш високе придушення утворення карбідів заліза при використанні однакової кількості модифікатора, ніж при використанні модифікаторів звичайного типу, або забезпечуючи однакове придушення утворення карбідів заліза при використанні меншої кількості модифікатора, ніж при використанні модифікаторів звичайного типу. Крім того, було виявлено, що при використанні модифікатора відповідно до даного винаходу отримують підвищену відтворюваність і, отже, більш узгоджені результати.

У відповідності з другим аспектом даний винахід відноситься до способу отримання модифікатора для виробництва чавуну з лускоподібним, дрібнозернистим або сфероїдальним графітом, який включає отримання базового сплаву, який містить від 40 до 80% ваг кремнію, від 0,5 до 10% ваг кальцію і/або стронцію і/або барію, від 0 до 10% ваг церію і/або лантану, від 0 до 5% ваг магнію, менше 5% ваг алюмінію, від 0 до 10% ваг марганцю і/або титану і/або цирконію, інше залізо, і додання до згаданого базового сплаву від 0,5 до 10% ваг кисню у формі одного або декількох оксидів металів і від 0,1 до 10% ваг сірки у формі одного або декількох сульфідів металів для отримання згаданого модифікатора.

Відповідно до одного варіанту способу оксиди металів і сульфідні метали змішують з базовим сплавом за допомогою механічного перемішування твердих часток базового сплаву, твердих часток оксидів металів і твердих часток сульфідів металів. Механічне перемішування можна

виконувати в будь-якому звичайному змішувальному пристрої, який дозволяє отримати по суті однорідну суміш, такому, наприклад, як барабан, що обертається.

Відповідно до іншого варіанту способу оксиди металів і сульфідні метали змішують з базовим сплавом шляхом механічного перемішування з подальшим агломеруванням порошкової суміші за допомогою пресування зі зв'язуючим агентом, переважно розчином силікату натрію. Агломерати після цього дроблять і просівають для отримання готового продукту з потрібним розміром часток. Скупчення порошкової суміші забезпечує виключення розшарування доданих порошкових оксидів металів і сульфідів металів.

Приклад 1

Отримання модифікатора

Порції з 10000 грамів модифікаторів з 75% феросиліцію, які мають розмір часток від 0,5 до 2 мм і утримуючих приблизно 1% ваг кальцію, 1% ваг церію і 1% ваг магнію, змішували механічно з різними кількостями порошкових оксидів заліза і сульфідів заліза, як приведено в таблиці 1. Змішування виконували в барабанному змішувачі з високою швидкістю обертання до отримання однорідних сумішей різних модифікаторів. У таблиці 1 приведені також дані аналізу вмісту кисню і сірки в п'яти отриманих модифікаторах від А до Е. Як можна бачити з таблиці 1, в модифікаторі А була відсутня добавка кисню і сірки. У модифікаторі В була тільки добавка сірки. У модифікаторах С і D була тільки добавка кисню, і в модифікаторі Е, який відповідав даному винаходу, була добавка як кисню, так і сірки.

Таблиця 1

Суміші порошкових модифікаторів з сульфідом і оксидом

| Випробувана суміш | Добавка сульфиду | | | Добавка оксиду | | |
|-------------------|------------------|----------------------|----------------------|--------------------------------|-------------------|----------------------|
| | Тип сульфиду | Вага добавки FeS (г) | Кількість сірки, (%) | Тип оксиду | Вага добавки, (г) | Кількість кисню, (%) |
| A | FeS | - | - | Fe ₃ O ₄ | - | - |
| B | FeS | 50 | 0,18 | Fe ₃ O ₄ | - | - |
| C | FeS | - | - | Fe ₃ O ₄ | 400 | 1,03 |
| D | FeS | - | - | Fe ₃ O ₄ | 800 | 1,95 |
| E | FeS | 50 | 0,19 | Fe ₃ O ₄ | 400 | 1,10 |

Приклад 2

Отримання модифікатора

Порції з 10000 грамів модифікаторів з кількістю від 65 до 75% феросиліцію, які мають розмір часток від 0,2 до 1 мм і які містять різні елементи у відповідності з приведеною нижче таблицею 2, змішували механічно з порошковими оксидом заліза і сульфідом заліза. Змішування виконували в барабанному змішувачі з високою швидкістю обертання до отримання однорідних сумішей різних

модифікаторів. У таблиці 2 також приведені кількості порошкових сульфідів і оксидів, змішаних з базовими компонентами феросиліцію. Три порошкові суміші агломерували з використанням розчину силікату натрію. Після змішування порошоків до них додали приблизно 3% розчину силікату натрію і піддали агломеруванню в установці для пресування з подальшим повторним дробленням до отримання готового продукту з розмірів часток 0,5-2 мм.

Таблиця 2

Суміші і агломеровані порошки модифікаторів

| № | Сплав FeSi | Добавка сульфиду FeS | Добавка оксиду Fe ₃ O ₄ | Примітка |
|---|------------------------|----------------------|---|---------------|
| F | 1,5%Ca | - | - | |
| G | 1,5%Ca | 50г | 400г | Агломерований |
| H | 1,7%Ca, 1,5%Ce | 50г | 400г | Агломерований |
| I | 1,7%Ca, 1,6%Ce, 1,3%Mg | 50г | 400г | Агломерований |
| J | 1,1%Ca, 1,2%Ba | 50г | 400г | |
| K | 1,7%Ca, 4,7%Zr, 3,6%Mn | 50г | 400г | |

Як видно з таблиці 2, модифікатор F відповідає попередньому технічному рішенню, тоді як модифікатори від G до K являють собою модифікатори, відповідні даному винаходу

Приклад 3

Застосування модифікатора

Суміші модифікаторів, отриманих в прикладі 1, випробували на ковкому чавуні для визначення, як впливають суміші сульфідів і оксидів на кількість центрів кристалізації графту в мм² як міру якості модифікування. Кількість утворених центрів кри-

сталізації графту відповідає кількості центрів кристалізації в розплаві чавуну. Нагрітий рідкий чавун обробили звичайним сплавом феросиліцію з магнієм, з подальшим доданням в ливарний ківш модифікаторів від A до F прикладу 1. Кінцевий склад чавуну становив 3,7%С, 2,5%Si, 0,2%Mn, 0,04%Mg, 0,01%S.

У таблиці 3 приведена отримана в результаті кількості центрів кристалізації, утворених в перерізі розміром 5 мм пластин, відлитих в піщану форму.

Таблиця 3

Результати випробувань модифікаторів на ковкому чавуні

| Випробування № | Сплав модифікатора | %S | %O | Число центрів кристалізації (в мм ²) |
|----------------|--------------------|------|------|--|
| A | Ca, Ce, Mg-FeSi | - | - | 469 |
| B | Ca, Ce, Mg-FeSi | 0,18 | - | 529 |
| C | Ca, Ce, Mg-FeSi | - | 1,03 | 493 |
| D | Ca, Ce, Mg-FeSi | - | 1,95 | 581 |
| E | Ca, Ce, Mg-FeSi | 0,19 | 1,10 | 641 |

Як можна бачити з приведених в таблиці 3 результатів, модифікатор E, відповідний даному винаходу, показав дуже високу кількість центрів кристалізації, приблизно, на 50% вище, ніж модифікатор A, який не містив ні кисню, ні сірки, а також значно вище, ніж модифікатор B, який містив тільки сірку, і модифікаторів C і D, які містять тільки кисень.

Приклад 4

Застосування модифікатора

Суміші модифікаторів і агломератів від F до K прикладу 2 випробували на ковкому чавуні для визначення, як впливають складі сплавів модифікаторів на кінцеву кількість утворених центрів кри-

сталізації, як міру якості модифікування. Нагрітий рідкий чавун обробили звичайним сплавом феросиліцію з магнієм, з подальшим доданням в ливарний ківш модифікаторів від F до K. Кінцевий склад чавуну становив 3,7%С, 2,5%Si, 0,2%Mn, 0,04%Mg, 0,01%S.

У таблиці 4 приведена отримана в результаті кількості центрів кристалізації в перерізі розміром 5мм у пластин, відлитих в піщану форму. У різних складів сплавів були отримані деякі індивідуальні відмінності, але модифікатори G-K, відповідні даному винаходу, усі виявилися істотно краще, ніж модифікатор відповідно до випробування F, який не містить сульфідів і оксиду.

Таблиця 4

Результати випробувань модифікаторів на ковкому чавуні

| Випробування № | Сплав модифікатора | Число центрів кристалізації (в мм ²) |
|----------------|----------------------|--|
| F | Ca-FeSi | 399 |
| G | Ca-FeSi, S+O | 440 |
| H | Ca,Ce-FeSi, S+O | 436 |
| I | Ca, Ce, Mg-FeSi, S+O | 506 |
| J | Ca, Ba-FeSi, S+O | 478 |
| K | Ca, Zr, Mn-FeSi, S+O | 512 |

Приклад 5

Застосування модифікатора

Більшість сумішей, які містять різні сплави модифікаторів на основі FeSi змішали з 0,5%ваг сульфиду заліза і 4%ваг оксиду заліза. У таблиці 5 приведені склади модифікаторів і результати визначення кількості центрів кристалізації, отриманих в перевірених циліндричних стрижнях діамет-

ром 25мм. У перевірених модифікаторів L і M були відсутні сульфід і оксид відповідно до прикладів, тоді як модифікатори N і O відповідали даному винаходу. Отримані дані показують, що модифікатори N і O, відповідні даному винаходу, виявляють більш високі результати, ніж модифікатори L і M, відповідні попередньому технічному рішення.

Таблиця 5

Результати випробувань модифікаторів на ковкому чавуні

| Випробування № | Сплав модифікатора | Число центрів кристалізації (в мм ²) |
|----------------|---------------------------------|--|
| L | 1,5% Ca-FeSi | 178 |
| M | 1,5%Ca, 1,5%Ce-FeSi | 221 |
| N | 1,5%Ca, 1,5%Ce-FeSi, S+O | 359 |
| O | 1,5%Ca, 1,5%Ce, 1% Mg-FeSi, S+O | 338 |

Приклад 6

Застосування модифікатора

У прикладі показано порівняння модифікатора, відповідного даному винаходу (модифікатор R), з промисловим модифікатором з феросилієм, який містить кальцій/барій (модифікатор P) та іншим промисловим модифікатором з феросилієм, який містить вісмут і рідкісноземельні метали (модифікатор Q). У таблиці 6 приведені результати визначення кількості центрів кристалізації, отриманих в

перевірених циліндричних стрижнях діаметром 25мм.

Утримуючи вісмут модифікатори, як правило, відносять до тих, які забезпечують найбільшу кількість центрів кристалізації в ковкому чавуні з усіх сплавів, що промислово випускаються. Як показано в таблиці 6, модифікатор R, відповідний даному винаходу, забезпечує отримання навіть більш високої кількості центрів кристалізації, ніж сплав з вісмутом, при існуючих умовах експерименту.

Таблиця 6

Результати випробувань модифікаторів на ковкому чавуні

| Випробування № | Сплав модифікатора | Число центрів кристалізації (в мм ²) |
|----------------|------------------------------------|--|
| P | 1%Ca, 1%Ba-FeSi | 174 |
| Q | 1,5%Ca, 1%Bi, 0,5%P3E-FeSi | 508 |
| R | 1%Ca, 1%Ce, 1%Mg, 1%O, 0,2% S FeSi | 601 |