



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК
C21C 7/00 (2022.05); C21C 1/00 (2022.05)

(21)(22) Заявка: 2021133457, 17.11.2021

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
17.11.2021

Дата регистрации:
22.07.2022

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 17.11.2021

(45) Опубликовано: 22.07.2022 Бюл. № 21

Адрес для переписки:
454080, Челябинская обл., г. Челябинск, а/я
12414, ООО "Челпатент"

(72) Автор(ы):

Дынин Антон Яковлевич (RU),
Гольдштейн Владимир Яковлевич (RU),
Токарев Артем Андреевич (RU),
Бакин Игорь Валерьевич (RU),
Новокрещенов Виктор Владимирович (RU),
Усманов Ринат Гилемович (RU),
Каляскин Артем Владимирович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Общество с ограниченной ответственностью
"ЦЕНТР ИССЛЕДОВАНИЙ И
РАЗРАБОТОК НПП" (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: CN 106636552 A, 10.05.2017. RU
2454466 C2, 27.06.2012. RU 2344180 C2,
20.01.2009. US 10465258 B2, 05.11.2019.

(54) Модификатор для железоуглеродистых расплавов и способ его изготовления

(57) Реферат:

Изобретение относится к металлургии, в частности к составам смесей и сплавов, применяемых для модифицирования и микролегирования железоуглеродистых расплавов. Модификатор содержит порошок сплава, содержащий, по крайней мере, один переходный металл IV-V группы периодической системы (Me) и порошок азотирующего агента в количестве, обеспечивающем массовое соотношение переходного металла (Me) к азоту (N), равное 5,0–35,0, а также флюсообразующую смесь. Полученную смесь порошков используют в качестве наполнителя для порошковой

проволоки. Изобретение обеспечивает образование и равномерное распределение по всему объему расплава ультрадисперсных инокулирующих частиц нестехиометрических соединений Me и азота (N) в указанном массовом соотношении Me/N, равном 5,0–35,0. Кроме того, образование ультрадисперсных модифицирующих частиц в процессе обработки расплава исключает их коагуляцию и позволяет частицам равномерно распределяться по всему объему расплава, что обеспечивает высокий модифицирующий эффект. 2 н. и 8 з.п. ф-лы, 2 табл.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC
C21C 7/00 (2022.05); *C21C 1/00* (2022.05)

(21)(22) Application: **2021133457, 17.11.2021**

(24) Effective date for property rights:
17.11.2021

Registration date:
22.07.2022

Priority:

(22) Date of filing: **17.11.2021**

(45) Date of publication: **22.07.2022** Bull. № 21

Mail address:
**454080, Chelyabinskaya obl., g. Chelyabinsk, a/ya
12414, OOO "Chelpatent"**

(72) Inventor(s):

**Dynin Anton Iakovlevich (RU),
Goldshtein Vladimir Iakovlevich (RU),
Tokarev Artem Andreevich (RU),
Bakin Igor Valerevich (RU),
Novokreshchenov Viktor Vladimirovich (RU),
Usmanov Rinat Gilemovich (RU),
Kaliaskin Artem Vladimirovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Obshchestvo s ogranichennoi otvetstvennostiu
«TsENTR ISSLEDOVANII I RAZRABOTOK
«NPP» (RU)**

(54) **MODIFIER FOR IRON-CARBON MELTS AND METHOD FOR ITS MANUFACTURE**

(57) Abstract:

FIELD: metallurgy.

SUBSTANCE: invention relates to metallurgy, in particular to the compositions of mixtures and alloys used for the modification and microalloying of iron-carbon melts. The modifier contains an alloy powder containing at least one transition metal of the IV-V group of the periodic system (Me) and a nitriding agent powder in an amount providing a mass ratio of the transition metal (Me) to nitrogen (N) equal to 5.0–35.0, as well as a flux-forming mixture. The resulting mixture of powders is used as a filler for powder wire. In

addition, the formation of ultrafine modifying particles during the processing of the melt eliminates their coagulation and makes it possible for the particles to be evenly distributed over the entire volume of the melt, which ensures high modifying effect.

EFFECT: invention provides the formation and uniform distribution over the entire volume of the melt of ultrafine inoculating particles of non-stoichiometric compounds of Me and nitrogen (N) in the specified mass ratio of Me/N equal to 5.0-35.0.

10 cl, 2 tbl

Изобретение относится к металлургии, в частности к составам смесей и сплавов, применяемых для модифицирования и микролегирования железоуглеродистых расплавов, а также к способам их получения.

Для измельчения структуры металла и повышения качества литых изделий в расплавы вводят специальные добавки, обеспечивающие формирование мелкокристаллического строения металлической матрицы. В качестве указанных модифицирующих добавок применяют тугоплавкие соединения (оксиды, карбиды, нитриды, карбонитриды и т.д.) в виде ультрадисперсных порошков и нанопорошков.

Так известен способ модифицирования сталей и сплавов (RU2454466, МПК C21C5/52, C21C7/06, опубл. 27.06.2012 г.), при котором в качестве модификаторов используют ультрадисперсные порошки и нанопорошки карбид вольфрама (WC) и карбонитрид титана ($Ti_xC_yN_z$), полученные методом плазмохимического синтеза, в равных долях в диапазоне 5-10 вес.%, которые смешивают с никелевым порошком, после чего смесь компактируют и вводят в расплав перед окончанием плавки или в струю расплава при его выпуске в количестве 0,03-0,45% от массы расплава. В качестве матричного порошка используют порошок никеля марки НПЭ с размером частиц 10-50 мкм.

Известен способ внепечного модифицирования чугунов и сталей (RU2344180, МПК C21C1/00, C21C7/00, опубл. 20.01.2009 г.), включающий введение под струю металла или непосредственно в форму во время разлива металла модификатора в виде порошка, содержащего 50-90 мас.% тугоплавких керамических частиц размером не более 0,1 мкм, плакированных веществом-протектором, модификатор вводят в количестве 0,005-0,1 мас.% в пересчете на тугоплавкие керамические частицы, а в качестве вещества-протектора используют хром или никель, или их смесь.

Недостатком известных модификаторов, содержащих ультрадисперсные порошки и нанопорошки, является нестабильность результатов модифицирования, связанная с неравномерностью распределения модифицирующих частиц по объему расплава, возникающей в результате их коагуляции.

Кроме того, получение таких модификаторов характеризуется технологической сложностью, связанной с необходимостью либо компактирования ультрадисперсных порошков и нанопорошков, например, путем вакуумного спекания или холодного прессования, либо, например, плакирования керамических частиц.

Таким образом, известные способы получения и введения в жидкий металл модифицирующих ультрадисперсных порошков и нанопорошков не позволяют получить ожидаемый от такого введения модифицирующий эффект.

Известны способы модифицирования, при которых ультрадисперсные модифицирующие частицы не вводятся в расплав, а образуются в процессе его обработки порошковыми модификаторами.

Известен способ производства стали и чугуна (US10,465,258, МПК C21C7/00; C21C7/06; C21C7/064; C21C7/068; C22C33/04; C22C38/02; C22C38/04; C22C38/06; C22C38/28; C22C38/44, опубл. 05.11.2019 г.), включающий следующие этапы:

- а. выплавка железосодержащего металла в плавильной печи,
- б. введение в металл элементов, вступающих в реакцию с растворенными кислородом и/или углеродом с формированием мелкодисперсных оксидов и/или карбидов в расплаве,
- с. после формирования упомянутых мелкодисперсных включений в расплаве поддержание температуры выше температуры ликвидус расплава и введение одного или нескольких элементов измельчения зерна в расплавленный металл для осаждения нитридов «элементов измельчения зерна металла» и получением расплавленного металла, содержащего нитриды металлов,

d. охлаждение расплава, содержащего взвесь вышеупомянутых нитридов ниже температуры солидус и кристаллизацию металла.

Элементы, добавляемые на этапе b, выбираются из группы, содержащей Al, Ba, Ca, Mg, Sr и Ti.

5 Элементы, добавляемые на этапе b, после основных раскислителей-модификаторов выбираются из группы, содержащей Al и Mg, формируют в расплаве 1-1000 ppm мелкодисперсных частиц оксидов (MgO , Al_2O_3), магниевой шпинели $MgAl_2O_4$ и/или $MgO-Al_2O_3$, которые облегчают выпадение нитридов.

10 Предложенный способ производства стали и чугуна оказывает хороший модифицирующий эффект на расплав металла, но требует выполнения сложной многоступенчатой цепочки технологических операций.

Известна композитная порошковая проволока (CN106636552 (A), МПК C21C7/00; C21C7/06; C21C7/064, опубл. 10.05.2017 г.), содержащая кальциевый наполнитель и металлическую оболочку, покрывающую наполнитель. Между наполнителем и 15 металлической оболочкой расположен сетчатый опорный слой из стали или железа. В состав наполнителя входит промежуточный защитный слой, состоящий из смеси порошков ферросилиция и сплава титана с нитридом кремния, содержащего редкоземельные металлы, барий и молибден. При этом промежуточный защитный слой 20 окружает сердечник из металлического кальция. Размер частиц порошков, входящих в промежуточный защитный слой, менее 3 мм. Массовое отношение кальциевого сердечника к порошку ферросилиция и порошку сплава титана с нитридом кремния, содержащего редкоземельные элементы, барий и молибден составляет 1:(1-2):(2-5).

Наличие сплава титана с нитридом кремния в составе наполнителя порошковой 25 проволоки указывает на теоретическую возможность образования в расплаве, обрабатываемом указанной проволокой, модифицирующих ультрадисперсных частиц. Но соотношение активных веществ (титана и азота) не рассчитано, что не позволяет определить эффективность и стабильность модифицирующего воздействия такой проволоки на расплав.

30 Состав наполнителя композитной порошковой проволоки выбран в качестве ближайшего аналога (прототипа).

Целью создания настоящего изобретения является разработка модификатора для железоуглеродистых расплавов, в котором модифицирующие ультрадисперсные частицы образуются в процессе внепечной обработки расплава, и действие которого 35 одновременно направлено на:

- снижение ликвационной неоднородности при кристаллизации,
 - диспергирование макро- и микроструктуры,
 - повышение однородности микроструктуры,
- и, как результат, повышение прочностных и вязкостных свойств металла (отливки).

40 Достижение поставленной цели обеспечивается за счет того, что модификатор для железоуглеродистых расплавов содержит:

- порошок сплава, содержащего, по крайней мере, один переходный металл IV-V группы периодической системы (Me), и порошок азотирующего агента в количестве, обеспечивающем массовое соотношение переходного металла (Me) к азоту (N) равным 5,0 - 35,0;

45 - флюсообразующую смесь.

Частные случаи выполнения модификатора для железоуглеродистых расплавов характеризуются следующим:

Модификатор дополнительно содержит порошок сплава на кремнистой основе с

щелочно-земельными металлами и/или редко-земельными металлами.

При этом модификатор содержит компоненты в следующем соотношении, масс. %:

	Кремний	не более 75,0
5	Σ Щелочно-земельных металлов	не более 60,0
	Σ Редкоземельных металлов	не более 40,0
	Переходный металл IV-V группы периодической системы (Me)	не более 95,0
	Флюсообразующая смесь	не более 15,0
	Железо	не более 80,0
10	Азот	не более 15,0

В качестве переходного металла IV-V группы периодической системы (Me) использован металл из группы: титан (Ti), цирконий (Zr), гафний (Hf), ванадий (V), ниобий (Nb), тантал (Ta).

В качестве щелочно-земельного металла использован, по крайней мере, один металл из группы: магний (Mg), кальций (Ca), стронций (Sr), барий (Ba).

Флюсообразующая смесь содержит криолит и/или оксиды и/или галогениды и/или карбонаты щелочно-земельных и/или щелочных металлов.

В качестве азотирующего агента выбрано, по крайней мере, одно вещество из группы: азотированный ферросилиций (FeSiN), азотированный ферросиликомагний (FeSiMgN), азотированный ферросиликокальций (FeSiCaN), азотированный хром (CrN), азотированный феррохром (FeCrN), азотированный ферросиликохром (FeSiCrN), азотированный марганец (MnN), азотированный ферромарганец (FeMnN), азотированный ферросиликомарганец (FeSiMnN), карбамид (CH₄N₂O), хлорид аммония (NH₄Cl), карбонат аммония (NH₄HCO₃) и т.д.

Модификатор в преимущественном варианте выполнен в виде наполнителя для порошковой проволоки. Модификатор также может быть включен в состав лакокрасочного покрытия, нанесенного на поверхность стальной оболочки порошковой проволоки.

Способ изготовления модификатора заключается в смешивании порошка сплава, содержащего, по крайней мере, один переходный металл IV-V группы периодической системы (Me), и порошка азотирующего агента в количестве, обеспечивающем массовое соотношение переходного металла (Me) к азоту (N) равным 5,0 - 35,0, с флюсообразующей смесью и введение полученной смеси порошков в качестве наполнителя в порошковую проволоку.

В частных случаях реализации способа в наполнитель для порошковой проволоки дополнительно вводят порошок сплава на кремнистой основе, содержащей щелочно-земельные и /или редко-земельные металлы.

Технический результат, достигаемый при использовании модификатора, заключается в образовании и равномерном распределении по всему объему расплава

ультрадисперсных инокулирующих частиц нестехиометрических соединений Me и азота (N) в указанном массовом соотношении Me/N равным 5,0 - 35,0 (Me - переходный металл IV-V группы периодической системы).

Образование ультрадисперсных модифицирующих частиц в процессе обработки расплава исключает их коагуляцию и позволяет частицам равномерно распределяться по всему объему расплава, что, как следствие, обеспечивает высокий модифицирующий эффект.

Выполнение модификатора в виде смеси порошков, имеющих в предпочтительном варианте размер 0,05 - 1,6 мм, существенно снижает затраты на его производство в

сравнении с известными аналогами, в состав которых входят ультрадисперсные порошки и нанопорошки.

5 Дополнительное введение в состав модификатора сплавов на кремнистой основе с щелочно-земельными металлами и редко-земельными металлами и флюсообразующей смеси создает условия для наиболее эффективной работы модификатора в расплаве и обеспечивает его рафинирование.

10 Применение предлагаемого модификатора обеспечивает целевое воздействие на формирование структуры металла, заключающееся в снижении ликвационной неоднородности при кристаллизации, диспергировании макро- и микроструктуры, повышении однородности микроструктуры, а применение модификатора в частных вариантах его выполнения дополнительно обеспечивает снижение загрязненности металла по неметаллическим включениям, повышение чистоты зерен по сульфидным и нитридным пленочным включениям; и, как следствие, применение модификатора согласно настоящему изобретению обеспечивает повышение прочности и ударной
15 вязкости готовой отливки при отрицательных (минусовых) температурах.

Способ получения модификатора технологически прост, при производстве модификатора исключена коагуляция модифицирующих частиц.

Воздействие модификатора на железоуглеродистый расплав металла осуществляется следующим образом.

20 В результате взаимодействия Me и азота (N) формируются ультрадисперсные модифицирующие частицы нестехиометрического состава. Me представляет собой сумму переходных металлов IV-V группы периодической системы, состоящей из, по крайней мере, одного металла группы: титан (Ti), цирконий (Zr), гафний (Hf), ванадий (V), ниобий (Nb), тантал (Ta). Образующиеся модифицирующие частицы
25 нестехиометрического состава могут быть охарактеризованы, например, такой химической формулой как MeN_{1-X} и/или $MeC_{1-Y}N_{1-X}$, где N - азот, C - углерод, а X, Y - отклонение от стехиометрии, находящееся в диапазоне от 0,1 до 0,9. Образующиеся модифицирующие частицы нестехиометрического состава могут иметь и иное соотношение элементов. Анализ диаграмм состояния систем Me-N и Me-C [1] показывает,
30 что указанные металлы (Me) образуют с азотом и углеродом широкие области гомогенных растворов нестехиометрического состава. Активность образующихся модифицирующих частиц, соответствующих по составу областям гомогенных растворов, связана с их способностью к сорбции азота и углерода в октаэдрических и/или тетраэдрических пустотах кристаллических решеток данных частиц. Усвоение углерода
35 и азота из расплава в предкристаллизационный период, создает в расплаве зоны ликвационного переохлаждения в микрообъемах, окружающих ультрадисперсные тугоплавкие частицы, что облегчает образование зародышевых центров с характерной для железоуглеродистого сплава кристаллической решеткой, ведет к резкому увеличению количества зародышей и, как следствие, к измельчению структуры металла.

40 Дополнительное введение в модификатор сплавов на кремнистой основе облегчает процесс зародышеобразования, так в расплаве формируются ультрадисперсные тугоплавкие интерметаллические соединения Me и кремния (Si), выступающие в роли подложки для осаждения ультрадисперсных модифицирующих частиц нестехиометрического состава.

45 Максимальное отношение Me/N определяется таким образом, чтобы Me не растворялся в матрице основного расплава. При этом значение Me/N должно находиться достаточно далеко от стехиометрического соотношения в соответствующей системе, что будет определять активность (емкость) соединения по отношению к азоту и углероду.

В ходе проведения большого количества экспериментов установлено, что рациональное массовое соотношение Me/N составляет 5,0 - 35,0. При соотношении более 35,0 не обеспечивается необходимый модифицирующий эффект, так как малое количество азота не позволяет образоваться ультрадисперсным нестехиометрическим частицам в достаточном количестве, а избыточный Me растворяется в матрице расплава. При соотношении менее 5,0 в основном образуются стехиометрические соединения, не оказывающие модифицирующего воздействия на расплав.

Флюсообразующая смесь, входящая в состав модификатора, выполняет роль химически активной реакционной среды для диффузионных химико-термических процессов синтеза модифицирующих частиц нестехиометрического состава, повышает активность поверхностных слоев модифицирующих частиц, а после обработки удаляется в шлаковую фазу, способствуя процессу рафинирования расплав от неметаллических включений. В качестве флюсообразующей смеси может быть использована смесь криолита и/или оксидов и/или карбонатов и/или галогенидов щелочно-земельных и/или щелочных металлов, например, CaO и/или CaF₂ и/или MgF₂ и/или Na₃(AlF)₆ и/или CaCO₃ и/или BaCO₃ и/или SrCO₃ и/или CaCl₂ и/или NaCl и/или KCl. Оптимальное количество флюсообразующей смеси, определенное опытным путем, составляет 0,1 - 10,0 %.

В качестве азотирующего агента, выполняющего роль поставщика азота для формирования модифицирующих частиц, подобран, по крайней мере, один компонент из группы: азотированный ферросилиций (FeSiN), азотированный ферросиликомагний (FeSiMgN), азотированный ферросиликокальций (FeSiCaN), азотированный хром (CrN), азотированный феррохром (FeCrN), азотированный ферросиликохром (FeSiCrN), азотированный марганец (MnN), азотированный ферромарганец (FeMnN), азотированный ферросиликомарганец (FeSiMnN), карбамид (CH₄N₂O) и/или хлорид аммония (NH₄Cl) и/или карбонат аммония (NH₄HCO₃) и т.д. Количество азотирующего агента должно обеспечивать оптимальное массовое соотношение Me/N равное 5,0 - 35,0.

При дополнительном введении сплавов с щелочно-земельными (ЩЗМ) и/или редко-земельными (РЗМ) металлами элементы ЩЗМ и РЗМ взаимодействуют с растворенными в расплаве примесями, в первую очередь, с кислородом и серой, тем самым защищая ультрадисперсные модифицирующие частицы от окисления, а также повышая чистоту металла по неметаллическим включениям и очищая границы образующихся зерен от сульфидных и нитридных пленочных включений.

Количество применяемого сплава щелочно-земельных металлов на кремнистой основе, как правило, составляет 0,2 - 0,4 % от объема обрабатываемого металла. Соотношение щелочно-земельных металлов к редко-земельным металлам, определенное опытным путем в зависимости от особенностей технологии обработки железоуглеродистых расплавов, составляет от 0,002 до 3,0.

В качестве редко-земельного металла использован, по крайней мере один, редкоземельный металл группы: церий (Ce), лантан (La), иттрий (Y), неодим (Nd), празеодим (Pr).

В качестве щелочно-земельного металла использован, по крайней мере, один металл из группы: магний (Mg), кальций (Ca), стронций (Sr), барий (Ba).

Модификатор может использоваться в качестве наполнителя для порошковой проволоки, а также может быть включен в состав лакокрасочного покрытия, нанесенного на поверхность стальной оболочки порошковой проволоки.

Способ изготовления модификатора заключается в подготовке и смешивании порошка сплава, содержащего, по крайней мере, один переходный металл IV-V группы периодической системы (Me), и порошка азотирующего агента в количестве, обеспечивающем массовое соотношение переходного металла (Me) к азоту (N) равным 5,0 - 35,0, с порошком флюсообразующей смеси и введение полученного материала в качестве наполнителя в порошковую проволоку. Частицы используемых порошков имеют в предпочтительном варианте размер 0,05 - 1,6 мм. Порошки взвешивают, загружают в смеситель, где они тщательно перемешиваются, в предпочтительном варианте в качестве смесителя используют шаровую мельницу, затем порошки загружают в бункер стана по производству порошковой проволоки, где их закатывают в стальную оболочку. В частных случаях при подготовке к закатке порошковой проволоки в наполнитель дополнительно вводят порошок сплава на кремнистой основе, содержащей щелочно-земельные и /или редко-земельные металлы.

Введение модификатора в железоуглеродистый расплав сопровождается:

- равномерным распределением тугоплавких ультрадисперсных нерастворимых частиц модифицирующих соединений;
- воздействием нестехиометрических модифицирующих частиц на расплав, обусловленным способностью нестехиометрических соединений Me к селективной экстракции неметаллических элементов (углерод, азот) из расплава, локальным обеднением расплава в контактных слоях по углероду и азоту, приводящее к концентрационному переохлаждению, инициирующему зародышеобразование;

При дополнительном введении в модификатор сплавов с ЩЗМ и РЗМ, воздействие модификатора на расплав сопровождается:

- активным взаимодействием щелочно-земельных и редко-земельных металлов с вредными примесями (кислород и сера), рафинированием металла и защитой образующихся нестехиометрических соединений от окисления;
- активным взаимодействием щелочно-земельных и редко-земельных металлов с продуктами первичного раскисления металла (тугоплавкие силикаты, алюминаты и алюмосиликаты), рафинированием металла.

Сущность настоящего изобретения поясняется примерами применения модификатора для внепечного модифицирования железоуглеродистых расплавов.

Модификатор с разным составом компонентов в соответствии с настоящим изобретением принудительно вводили в качестве наполнителя порошковой проволоки в количестве 0,25 - 0,5 % от массы расплава. Целью модифицирующей обработки было повышение прочностных и вязкостных свойств отливок из стали 20ГЛ при сохранении неизменными других параметров. Исследования проводились с использованием производственной и научно-исследовательской базы ООО НПП Технология г. Челябинск.

В таблице 1 представлены варианты состава модификатора с указанием их количественного и качественного состава, а также для сравнения показателей модификации приведены два варианта состава известного из уровня техники модификатора.

Структурные характеристики полученных после модифицирующей обработки образцов литого металла определяли непосредственно в литом состоянии и после их термообработки (закалка при $t^{\circ} = 920^{\circ}\text{C}$, нормализация при $t^{\circ} = 520^{\circ}\text{C}$).

Определение прочностных и пластических свойств готовых отливок проводили по ГОСТ 1497-84, а ударную вязкость при отрицательных температурах по ГОСТ 9454-78. Полученные данные были сведены в таблицу 2.

Для определения наиболее эффективного состава модификатора проводили не менее трех испытаний ударной вязкости готовых отливок при температуре -60 °С.

Таблица 1. Варианты состава модификатора* с указанием количества вводимых компонентов в мас. %.					
№ п/п образца модификатора	Смесь порошка сплава с Me и порошка азотирующего агента			Флюсообразующая смесь (расход 0,1 кг/т)	Порошок сплава с ЩЗМ и РЗМ на кремнистой основе (расход 2 кг/т)
	состав, мас. %	Me/N	расход кг/т	состав	состав, мас. %
Известный образец 1 СК30 ГОСТ 4762-71	ФТи70С1 (ГОСТ 4761-91)	--	0,2	--	Si - 55,6; Ca - 29,8; Fe - остальное
Известный образец 2 Insteel®7 ТУ 0820-014-72684889-2015	--	--	--	CaO+CaF ₂	Si - 45,6; Ca - 12,8; Ti - 8,4; Ba - 5,1 ΣРЗМ - 5,1; Fe - остальное
Образец 1**	ФТи70С1 - 59 FeSiMgN - 41	10	0,4	CaO+CaF ₂ +SrCO ₃ + Na ₃ (AlF) ₆	--
Образец 2**	ФТи70С1 - 91 CH ₄ N ₂ O - 9	15	0,4	CaO+CaF ₂ +Na ₃ (AlF) ₆	--
Образец 3**	ФВд50 (ГОСТ 27130-94) - 75 FeSiMgN - 25	15	0,4	CaO+CaF ₂	--
Образец 4**	ФСЦр50 (ТУ 14-5-83-87-93) - 93 CH ₄ N ₂ O - 7	15	0,3	CaO+CaF ₂ +Na ₃ (AlF) ₆	--
Образец 5	ФТи70С1 - 59 FeSiMgN - 41	10	0,4	CaO+CaF ₂ +SrCO ₃ + Na ₃ (AlF) ₆	Si - 57,7; Ca - 30,3; ΣРЗМ - 0,3; Fe - остальное
Образец 6	ФТи70С1 - 91 CH ₄ N ₂ O - 9	15	0,2	CaO+CaF ₂ +Na ₃ (AlF) ₆	Si - 56,3; Ca - 29,9; Ba - 10,2; ΣРЗМ - 0,3; Fe - остальное
Образец 7	ФВд50 (ГОСТ 27130-94) - 75 FeSiMgN - 25	15	0,4	SrCO ₃ +CaCl ₂ +MgF ₂ + Na ₃ (AlF) ₆	Si - 58,4; Ca - 29,4; Ba - 10,3; ΣРЗМ - 0,3; Fe - остальное
Образец 8	ФСЦр50 (ТУ 14-5-83-87-93) - 93 CH ₄ N ₂ O - 7	15	0,3	SrCO ₃ +CaO+CaF ₂ +MgF ₂	Si - 56,1; Ca - 29,7; ΣРЗМ - 0,3; Fe - остальное

* Альтернативные варианты состава флюсообразующей смеси и порошка сплава с ЩЗМ и РЗМ на кремнистой основе согласно настоящему изобретению, не раскрытые в приведённых примерах согласно таблице 1, оказывают на расплав металла известное воздействие, которое описано в общедоступных научно-технических источниках информации (статьи, диссертации), альтернативные варианты указанных компонентов модификатора применяются в зависимости от состава обрабатываемого расплава. Альтернативные составы сплава с Me и порошка азотирующего агента, не раскрытые в приведённых примерах согласно таблице 1, оказывают на расплав воздействие подобное тому, которое оказывают азотирующие агенты и сплавы с Me согласно образцам №№ 1 - 8.

** Модификатором обрабатывали расплав предварительно раскисленный алюминием и модифицированный силикокальцием.

Таблица 2. Показатели модифицированных отливок из стали 20ГЛ после введения модификатора, а также модификаторов известного состава. Указанные показатели соответствуют средним значениям, установленным по результатам десяти проведенных плавов.					
№ п/п образца модификатора	Ударная вязкость KCV ⁻⁶⁰ , Н/мм ²	Относительное удлинение δ, %	Твердость, НВ	Предел текучести, σ _{0,2} , МПа	Предел прочности, σв, МПа
Известный образец 1	25	22	160	370	585
Известный образец 2	26	25	163	400	590
Образец 1	34	33	174	450	610
Образец 2	32	30	172	433	612
Образец 3	35	33	171	436	614
Образец 4	36	32	173	439	616
Образец 5	36	34	161	435	602

Образец 6	43	36	172	470	624
Образец 7	45	37	170	460	627
Образец 8	31	31	158	400	597

Использование в составе модификатора азотирующих компонентов и Me в указанных соотношениях, достаточных для образования ультрадисперсных модифицирующих частиц нестехиометрического состава, способствует:

- измельчению дендритной структуры при кристаллизации и подавлению образования Видманштеттовой структуры при превращении аустенита;
- снижению структурной и ликвационной неоднородности;
- повышению однородности микроструктуры термообработанного металла.

Из полученных данных (таблица 2) видно, что использование предлагаемых модификаторов привело к повышению прочностных характеристик металла, в т.ч. низкотемпературной вязкости.

Анализ результатов испытаний показывает, что обработка расплава всеми составами модификатора позволяет улучшить результаты, полученные при обработке стали известными составами модификаторов (известные образцы 1 и 2 в таблице 1, 2).

Использование предложенного модификатора для модифицирования железоуглеродистых расплавов позволяет уменьшить зону столбчатых кристаллов, получить мелкодисперсную равноосную структуру, повысить ударную вязкость и предел текучести готовой отливки (см. таблицу 2).

В результате микролегирования и модифицирования структуры получены стали высокой эксплуатационной надежности для работы металлоизделий в сложных климатических и коррозионных условиях при знакопеременных нагрузках.

Предлагаемый модификатор технологичен в изготовлении, может быть произведен с использованием известного оборудования, материалов и технологий.

Использованные в этом описании термины и словосочетания: «содержащий», «состоящий», «в преимущественном варианте», «преимущественно», «в частности», «может быть» и их варианты, не должны интерпретироваться как исключающие присутствие других материалов, веществ, элементов, компонентов.

Источник информации:

1. Лякишев Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справочник в трех томах, Том 1. Москва, Машиностроение 1996 г., 993 с.

(57) Формула изобретения

1. Модификатор для железоуглеродистых расплавов, характеризующийся тем, что он содержит:

- порошок сплава, содержащего, по крайней мере, один переходный металл IV-V группы периодической системы (Me) и порошок азотирующего агента в количестве, обеспечивающем массовое соотношение переходного металла (Me) к азоту (N), равное 5,0-35,0;

- флюсообразующую смесь.

2. Модификатор по п. 1, отличающийся тем, что в качестве переходного металла IV-V группы периодической системы (Me) использован титан, и/или цирконий, и/или гафний, и/или ванадий, и/или ниобий, и/или тантал.

3. Модификатор по п. 1, отличающийся тем, что он содержит порошок сплава на кремнистой основе с щелочно-земельными металлами и/или редкоземельными металлами.

4. Модификатор по п. 3, отличающийся тем, что он содержит компоненты в

следующем соотношении, масс. %:

	Кремний	не более 75,0
	Σ Щелочно-земельных металлов	не более 60,0
	Σ Редкоземельных металлов	не более 40,0
5	Переходный металл IV-V группы периодической системы (Me)	не более 95,0
	Флюсообразующая смесь	не более 15,0
	Железо	не более 80,0
	Азот	не более 15,0

10 5. Модификатор по п. 1, отличающийся тем, что в качестве щелочно-земельного металла использован, по крайней мере, один металл из группы: магний, кальций, стронций, барий.

15 6. Модификатор по п. 1, отличающийся тем, что флюсообразующая смесь содержит криолит, и/или оксиды, и/или галогениды, и/или карбонаты щелочно-земельных и/или щелочных металлов.

15 7. Модификатор по п. 1, отличающийся тем, что в качестве азотирующего агента выбрано, по крайней мере, одно вещество из группы: азотированный ферросилиций, азотированный ферросиликомагний, азотированный ферросиликокальций, азотированный хром, азотированный феррохром, азотированный ферросиликохром, азотированный марганец, азотированный ферромарганец, азотированный ферросиликомарганец, карбамид, хлорид аммония, карбонат аммония.

8. Модификатор по п. 1, отличающийся тем, что он выполнен в виде наполнителя для порошковой проволоки.

25 9. Способ изготовления модификатора по п. 1, заключающийся в смешивании порошка сплава, содержащего, по крайней мере, один переходный металл IV-V группы периодической системы (Me) и порошок азотирующего агента в количестве, обеспечивающем массовое соотношение переходного металла (Me) к азоту (N), равное 5,0-35,0, с флюсообразующей смесью и введении полученной смеси порошков в качестве наполнителя в порошковую проволоку.

30 10. Способ изготовления модификатора по п. 9, отличающийся тем, что в смесь порошков дополнительно вводят порошок сплава на кремнистой основе, содержащей щелочно-земельные и /или редкоземельные металлы.

35

40

45