



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК  
C21C 7/00 (2022.08); C21C 1/00 (2022.08)

(21)(22) Заявка: 2022113571, 20.05.2022

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
17.11.2021

Дата регистрации:  
05.09.2022

Приоритет(ы):

(62) Номер и дата подачи первоначальной заявки,  
из которой данная заявка выделена:  
2021133457 17.11.2021

(45) Опубликовано: 05.09.2022 Бюл. № 25

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 по крайней мере один сплав на кремнистой или железной основе, модифицированный ультрадисперсными частицами соединений переходного металла IV-V группы Периодической системы (Me) и азота (N) нестехиометрического состава в количестве, обеспечивающем массовое соотношение переходного металла (Me) к азоту (N) равным

5,0-35,0. Изобретение обеспечивает образование и равномерное распределение по всему объему расплава ультрадисперсных инокулирующих частиц нестехиометрических соединений Me и азота (N) в указанном массовом соотношении, при этом образование ультрадисперсных модифицирующих частиц в процессе обработки расплава исключает их коагуляцию и позволяет частицам равномерно распределяться по всему объему расплава, обеспечивая 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* (2022.08); *C21C 1/00* (2022.08)

(21)(22) Application: **2022113571, 20.05.2022**

(24) Effective date for property rights:  
**17.11.2021**

Registration date:  
**05.09.2022**

Priority:

(62) Number and date of filing of the initial application,  
from which the given application is allocated:  
**2021133457 17.11.2021**

(45) Date of publication: **05.09.2022** Bull. № 25

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

(72) Inventor(s):

**Dynin Anton Iakovlevich (RU),  
Goldshstein 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 PRODUCTION**

(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 at least one alloy on a silicon or iron base, modified with ultrafine particles of compounds of the transition metal of group IV-V of the Periodic system (Me) and nitrogen (N) of non-stoichiometric composition in an amount that provides the mass ratio of the transition metal (Me) to

nitrogen (N) equal to 5.0-35.0.

EFFECT: invention provides formation and uniform distribution of ultradisperse inoculating particles of non-stoichiometric compounds of Me and nitrogen (N) in the specified mass ratio throughout the melt volume, while the formation of ultradisperse modifying particles during melt processing eliminates their coagulation and allows particles to be evenly distributed throughout the melt volume, providing high modifying effect.

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 C21C 5/52, C21C 7/06, 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 C21C 1/00, C21C 7/00, 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 C21C 7/00; C21C 7/06; C21C 7/064; C21C 7/068; C22C 33/04; C22C 38/02; C22C 38/04; C22C 38/06; C22C 38/28; C22C 38/44, 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<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), магниевой шпинели MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и/или MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 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 C21C 7/00; C21C 7/06; C21C 7/064, 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 редко-земельные 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 содержит, по крайней мере, один сплав на кремнистой или железной основе, модифицированный ультрадисперсными частицами соединений Me и N нестехиометрического состава в количестве, обеспечивающем массовое соотношение переходного металла IV-V группы периодической системы (Me) к азоту (N) равным 5,0 - 35,0.

45 Кроме того, частные случаи выполнения модификатора характеризуются следующим.

Сплав на кремнистой основе может содержать щелочно-земельные и/или редко-земельные металлы.

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

|   |  |   |
|---|--|---|
|   | Кремний  | не более 80,0                                 |
|   | Σ Щелочно-земельных металлов                             | не более 60,0                                 |
|   | Σ Редко-земельных металлов                               | не более 40,0                                 |
|   | Переходный металл IV-V группы периодической системы (Me) | не более 30,0                                 |
| 5 | Железо<br>Азот<br>Углерод                                | не более 95,0<br>не более 6,0<br>не более 5,0 |

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).

Модификатор в преимущественном варианте выполнен в виде наполнителя для порошковой проволоки или в виде фракционированного модификатора или в виде брикета.

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, введение полученной смеси порошков в качестве наполнителя в порошковую проволоку, введение полученной порошковой проволоки в расплав на основе кремния или железа, разливка полученного расплава.

Количество порошковой проволоки, вводимой в расплав на основе кремния или железа, должно обеспечивать содержание в нем тугоплавких модифицирующих частиц из расчета содержания Me равным 1 - 30%.

Разливку полученного кремнийсодержащего расплава осуществляют на слитки или на установку ускоренной кристаллизации сплава с последующим дроблением и фракционированием.

Из полученного расплава на железной основе получают дробь.

Технический результат, достигаемый при использовании модификатора, заключается в 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 изготовления модификатора исключает их коагуляцию и позволяет частицам равномерно распределяться по всему объему модифицируемого расплава, что, как следствие, обеспечивает высокий модифицирующий эффект.

Ультрадисперсные модифицирующие частицы нестехиометрического состава образуются в расплаве модификатора в процессе его выплавки, т.е. ультрадисперсные модифицирующие частицы нестехиометрического состава содержатся в порошках сплава модификатора до его введения в железоуглеродистый расплав и распределяются по обрабатываемому металлу при расплавлении частиц модификатора.

Наличие в составе модификатора на кремнистой основе щелочно-земельных металлов, редко-земельных металлов и флюсообразующей смеси создает условия для наиболее эффективной работы модификатора в расплаве и обеспечивает его рафинирование.

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 всех вариантов  
5 состава модификатора согласно настоящему изобретению обеспечивает повышение прочности и ударной вязкости готовой отливки при отрицательных (минусовых) температурах.

Способ получения модификатора уникален, не имеет аналогов. В результате реализации способа получают модификатор с уникальным набором компонентов.

10 Воздействие модификатора на железоуглеродистый расплав металла осуществляется следующим образом.

Ультрадисперсные модифицирующие частицы соединений нестехиометрического состава, содержащиеся в порошке сплавов на кремнистой или железной основе, попадают в жидкий металл при расплавлении модификатора в процессе обработки,  
15 осуществляя модифицирующее воздействие.

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  
20 (V), ниобий (Nb), тантал (Ta). Образующиеся модифицирующие частицы 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  
25 соотношение элементов. Анализ диаграмм состояния систем Me-N и Me-C [1] показывает, 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  
30 тетраэдрических пустотах кристаллических решеток данных частиц. Усвоение углерода 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  
35 количества зародышей и, как следствие, к измельчению структуры металла.

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.  
40 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  
45 соотношении менее 5,0 в основном образуются стехиометрические соединения, не оказывающие модифицирующего воздействия на расплав.

При дополнительном введении в модификатор щелочно-земельных (ЩЗМ) и/или редко-земельных (РЗМ) металлов 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.

5 Количество применяемого сплава щелочно-земельных металлов на кремнистой основе, как правило, составляет 0,2 - 0,4 % от объема обрабатываемого металла. В преимущественном варианте, но не ограничено, соотношение щелочно-земельных металлов к редко-земельным металлам, определенное опытным путем в зависимости от особенностей технологии обработки железоуглеродистых расплавов, составляет от  
10 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).

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

Модификатор может вводиться в расплав россыпью в виде дроби, капсул, брикетов и т.д., а также может использоваться в качестве наполнителя для порошковой проволоки.

Способ изготовления модификатора заключается в подготовке и смешивании порошка сплава, содержащего, по крайней мере, один переходный металл IV-V группы  
20 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 полученной смеси порошков в качестве наполнителя в порошковую проволоку.

В качестве азотирующего агента, выполняющего роль поставщика азота для  
25 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),  
30 азотированный ферросиликомарганец (FeSiMnN), карбамид (CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O) и/или хлорид аммония (NH<sub>4</sub>C) и/или карбонат аммония (NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub>) и т.д.

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 CaF<sub>2</sub> и/или MgF<sub>2</sub> и/или Na<sub>3</sub>(AlF)<sub>6</sub> и/или CaCO<sub>3</sub> и/или  
35 BaCO<sub>3</sub> и/или SrCO<sub>3</sub> и/или CaCl<sub>2</sub> и/или NaCl и/или KCl.

Полученную порошковую проволоку вводят в расплав на основе кремния, например, в расплав ферросилиция, или в расплав на основе железа, например, в расплав стали или чугуна. До введения порошковой проволоки в расплав на основе кремния в него  
40 могут быть введены щелочно-земельные и/или редко-земельные металлы. Количество порошковой проволоки, вводимой в расплав, должно обеспечивать содержание в нем тугоплавких модифицирующих частиц из расчета содержания Me равным 1 - 30 %. При содержании в расплаве Me более 30% резко увеличивается температура плавления получаемого модификатора, что, как следствие, приводит к технологическим  
45 сложностям при его выпуске из печи, связанным с тем, что расплав модификатора теряет текучесть, становится вязким, что затрудняет процесс его разлива.

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.

5 После расплавления порошковой проволоки расплав на кремнистой основе разливают на слитки или на установку ускоренной кристаллизации сплава, описанную, например, в патентах RU2116864, RU2101131. После получения слитков или кристаллизационного расплава модификатор дробят и фракционируют. После расплавления порошковой проволоки из расплава на железной основе изготавливают  
10 дробь. Полученный модификатор может быть использован в качестве наполнителя для порошковой проволоки, а также в виде крупки, дроби, брикета и т.д., вводимых под струю при разливке обрабатываемого сплава.

Введение модификатора в железоуглеродистый расплав сопровождается:

15 - 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  
20 концентрационному переохлаждению, инициирующему зародышеобразование;

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

25 - 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.

30 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. Целью модифицирующей обработки было повышение прочностных и вязкостных свойств отливок из стали 20ГЛ при сохранении неизменными других параметров.

35 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  
40 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  $t^{\circ} = 520^{\circ}\text{C}$ ).

45 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   | Порошок, по крайней мере, одного сплава на кремнистой или железной основе, модифицированный ультрадисперсными частицами соединений нестехиометрического состава |  |     |
|  | состав  | расход кг/т  |     |
| 5  | Известный образец 1<br>СК30 ГОСТ 4762-71<br>и ФТи70С1 (ГОСТ 4761-91)  | Si - 57,5; Ca - 25,1;<br>Ti - 9,0; Fe - остальное                                      | 2,5 |
|  | Известный образец 2<br>Insteel®7<br>ТУ 0820-014-72684889-2015   | Si - 45,6; Ca - 12,8;<br>Ti - 8,4; Ba - 5,1<br>PЗМ - 5,1; Fe - остальное               | 2,5 |
| 10   | Образец 1**   | TiN <sub>0,3</sub> (Ti/N=11,4) - 25;<br>Fe - 5,4; Si - основа                          | 1,5 |
|  | Образец 2**   | TiN <sub>0,3</sub> (Ti/N=11,4) - 10;<br>Fe - основа                                    | 1,5 |
|  | Образец 3   | Ca - 5,2; Ba - 15,2;<br>TiN <sub>0,25</sub> (Ti/N=13,7) - 25;<br>Fe - 6,2; Si - основа | 2,5 |
| 15   | Образец 4   | Ca - 5,1; Ba - 15,0;<br>TiN <sub>0,3</sub> (Ti/N=11,4) - 15;<br>Fe - 15,8; Si - основа | 2,5 |
|  | Образец 5   | Ca - 5,4; Ba - 15,3;<br>VN <sub>0,25</sub> (V/N=14,6) - 25;<br>Fe - 5,4; Si - основа   | 2,5 |
| 20   | Образец 6   | Ca - 5,5; Ba - 15,6;<br>ZrN <sub>0,5</sub> (Zn/N=13,0) - 15;<br>Fe - 17,2; Si - основа | 2,5 |
| * Альтернативные варианты состава порошков сплава на кремнистой или железной основе, модифицированного ультрадисперсными частицами соединений нестехиометрического состава, согласно настоящему изобретению, не раскрытые в приведённых примерах согласно таблице 1, оказывают на расплав металла аналогичное модифицирующее воздействие.<br>**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<br>KCV <sup>-60</sup> ,<br>Н/мм <sup>2</sup> | Относительное<br>удлинение<br>δ, % | Твердость,<br>НВ | Предел<br>текучести, σ <sub>0,2</sub> , МПа | Предел прочности,<br>σв, МПа |     |
| Известный образец 1   | 25  | 22                                 | 160              | 370   | 585                          |     |
| Известный образец 2   | 26  | 25                                 | 163              | 400   | 590                          |     |
| 30  | Образец 1   | 32                                 | 30               | 161   | 410                          | 601 |
|   | Образец 2   | 34                                 | 31               | 157   | 400                          | 593 |
|   | Образец 3   | 36                                 | 34               | 165   | 420                          | 604 |
|   | Образец 4   | 39                                 | 35               | 163   | 410                          | 602 |
|   | Образец 5   | 37                                 | 34               | 166   | 420                          | 606 |
| 35  | Образец 6   | 40                                 | 36               | 168   | 425                          | 609 |

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 5 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», 10 «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 15 в трех томах, Том 1. Москва, Машиностроение 1996 г., 993 с.

#### (57) Формула изобретения

1. Модификатор для железоуглеродистых расплавов, характеризующийся тем, что он содержит по крайней мере один сплав на кремнистой или железной основе, 20 модифицированный ультрадисперсными частицами соединений Me и N нестехиометрического состава в количестве, обеспечивающем массовое соотношение переходного металла IV-V группы Периодической системы (Me) к азоту (N) равным 5,0-35,0.

2. Модификатор по п. 1, отличающийся тем, что в качестве переходного металла 25 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 сплав на кремнистой основе содержит щелочно-земельные и/или редкоземельные металлы.

4. Модификатор по п. 3, отличающийся тем, что он содержит компоненты в 30 следующем соотношении, мас. %:

|  |               |
|--|---------------|
| Кремний  | не более 80,0 |
| 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 30,0 |
| Железо   | не более 95,0 |
| Азот   | не более 6,0  |
| Углерод  | не более 5,0  |

5. Модификатор по п. 1, отличающийся тем, что в качестве щелочно-земельного 35 металла использован по крайней мере один металл из группы: магний, кальций, стронций, барий.

6. Модификатор по п. 1, отличающийся тем, что он выполнен в виде наполнителя 40 для порошковой проволоки, или в виде фракционированного модификатора, или в виде брикета.

7. Способ изготовления модификатора по п. 1, заключающийся в смешивании 45 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, введении полученной смеси порошков в качестве наполнителя в порошковую проволоку, введении полученной порошковой проволоки в расплав на основе кремния

или железа, разливке полученного расплава.

8. Способ изготовления модификатора по п. 7, отличающийся тем, что количество порошковой проволоки, вводимой в расплав на основе кремния или железа, должно обеспечивать содержание в нем тугоплавких модифицирующих частиц из расчета содержания Me равным 1-30 мас.%.  
5

9. Способ изготовления модификатора по п. 7, отличающийся тем, что разливку полученного кремнийсодержащего расплава осуществляют на слитки или на установку ускоренной кристаллизации сплава с последующим дроблением и фракционированием.

10. Способ изготовления модификатора по п. 7, отличающийся тем, что из  
10 полученного расплава на железной основе получают дробь.

15

20

25

30

35

40

45