



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **126352** (13) **C2**
(51) МПК
C21C 1/10 (2006.01)
C22C 33/08 (2006.01)

НАЦІОНАЛЬНИЙ ОРГАН
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
ДЕРЖАВНЕ ПІДПРИЄМСТВО
"УКРАЇНСЬКИЙ ІНСТИТУТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ"

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

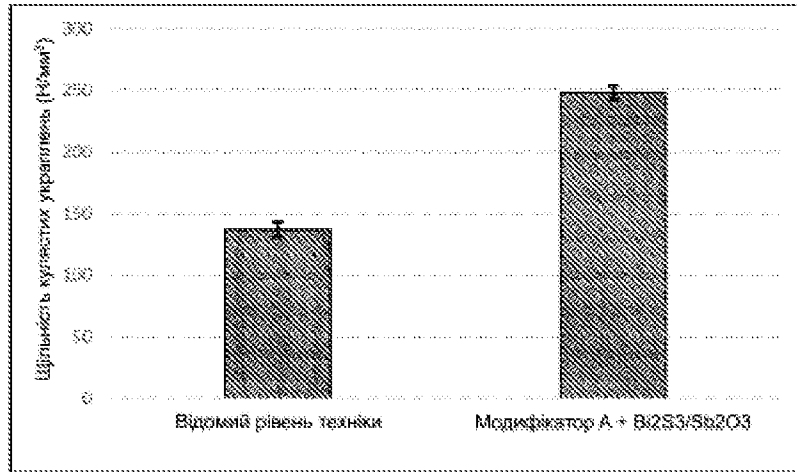
<p>(21) Номер заявки: а 2020 04812</p> <p>(22) Дата подання заявки: 21.12.2018</p> <p>(24) Дата, з якої є чинними права інтелектуальної власності: 22.09.2022</p> <p>(31) Номер попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції: 20172061</p> <p>(32) Дата подання попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції: 29.12.2017</p> <p>(33) Код держави-учасниці Паризької конвенції, до якої подано попередню заявку: NO</p> <p>(41) Публікація відомостей про заявку: 10.11.2020, Бюл.№ 21</p> <p>(46) Публікація відомостей про державну реєстрацію: 21.09.2022, Бюл.№ 38</p> <p>(86) Номер та дата подання міжнародної заявки, поданої відповідно до Договору РСТ: PCT/NO2018/050324, 21.12.2018</p>	<p>(72) Винахідник(и): Отт Еммануель (NO), Кнустад Оддвар (NO)</p> <p>(73) Володілець (володільці): ЕЛКЕМ АСА, Drammensveien 169, 0277 Oslo, Norway (NO)</p> <p>(74) Представник: Бочаров Максим Анатолійович, реєстр. №367</p> <p>(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою: SU 1047969 A1, 15.10.1983 WO 02081758 A1, 17.10.2002 CN 103898268 B, 26.08.2015 P. Ferro, "Effect of inoculant containing rare earth metals and bismuth on microstructure and mechanical properties of heavy-section near-eutectic ductile iron castings - ScienceDirect", Journal of Materials Processing Technology Vol. 2030, Issue 9, (20130930), pages 1601-1608</p>
--	---

(54) МОДИФІКАТОР ЧАВУНУ ТА СПОСІБ ВИРОБНИЦТВА МОДИФІКАТОРА ЧАВУНУ

(57) Реферат:

Цей винахід стосується модифікатора для виготовлення чавуну з кулястим графітом, причому вказаний модифікатор містить сплав феросиліцію у вигляді частинок, який складається з: від 40 до 80 мас. % Si; 0,02-8 мас. % Ca; 0-5 мас. % Sr; 0-12 мас. % Ba; 0-15 мас. % рідкісноземельних металів; 0-5 мас. % Mg; 0,05-5 мас. % Al; 0-10 мас. % Mn; 0-10 мас. % Ti; 0-10 мас. % Zr; решту складає Fe та випадкові домішки у звичайній кількості, причому вказаний модифікатор також містить, за масою в розрахунку на загальну масу модифікатора: від 0,1 до 15 % Bi₂S₂ у вигляді частинок і необов'язково від 0,1 до 15 % Bi₂O₃ у вигляді частинок і/або від 0,1 до 15 % Sb₂O₃ у вигляді частинок, і/або від 0,1 до 15 % Sb₂S₃ у вигляді частинок, і/або від 0,1 до 5 % Fe₃O₄, Fe₂O₂, FeO у вигляді частинок або їх суміші, і/або від 0,1 до 5 % одного чи більше з FeS, FeS₂, Fe₂S₂ у вигляді частинок або їх суміші, способу виробництва такого модифікатора та використання такого модифікатора.

UA 126352 C2



Фіг. 4

Галузь техніки, до якої належить винахід

Цей винахід належить до модифікатора на основі феросиліцію для виготовлення чавуну з кулястим графітом і способу виробництва цього модифікатора.

Рівень техніки

5 Чавун зазвичай виробляють у вагранкових або індукційних печах, і він, як правило, містить від 2 до 4 відсотків вуглецю. Вуглець добре змішується із залізом, і форма, якої вуглець набирає в затверділому чавуні, дуже важлива для характеристик та властивостей чавунного лиття. Якщо вуглець присутній у вигляді карбіду заліза, такий чавун називають білим чавуном, і за фізичними характеристиками він є твердим і крихким, що в більшості варіантів застосування є

10 небажаним. Якщо вуглець має форму графіту, чавун є м'яким і таким, що піддається обробці.

Графіт може виникати в чавуні в пластинчастій, компактній (вермикулярній) або кулястій формі. Куляста форма забезпечує найбільш міцний і найбільш пластичний (ковкий) тип чавуну.

15 Форму, якої набирає графіт, а також кількістю графіту порівняно з карбідом заліза можна контролювати за допомогою певних добавок, які сприяють утворенню графіту під час затвердіння чавуну. Ці добавки називають сфероїдизаторами та модифікаторами, а їх додавання до чавуну називають, відповідно, сфероїдизацією та модифікуванням. Під час виробництва чавуну утворення карбіду заліза, зокрема на тонких ділянках, часто є проблемою. Утворення карбіду заліза відбувається за швидкого охолодження тонких ділянок порівняно з

20 повільнішим охолодженням товстих ділянок лиття. Утворення карбіду заліза в чавунному виробі в цій галузі називають "вибіленням". Утворення вибілення кількісно визначають шляхом вимірювання "глибини вибілення", а ефективність модифікатора із запобігання вибіленню та зменшення глибини вибілення є зручним способом вимірювання та порівняння вказаної ефективності модифікатора, зокрема для сірих чавунів. У чавуні з кулястим графітом ефективність модифікаторів зазвичай визначають і порівнюють із застосуванням значення

25 числової щільності кулястих укралень графіту.

З розвитком галузі виникає потреба в міцніших матеріалах. Це передбачає вищий ступінь легування карбідоутворювальними елементами, як-от хромом (Cr), марганцем (Mn), ванадієм (V), молібденом (Mo) тощо, а також більш тонкостінне лиття та легші промислові зразки лиття.

30 Тому існує постійна потреба в розробці модифікаторів, які зменшують глибину вибілення й покращують оброблюваність сірих чавунів, а також підвищують числову щільність сфероїдів графіту у високоміцних чавунах із кулястим графітом. Точна хімічна структура та механізм модифікування, а також принципи функціонування модифікаторів у різних розтопах чавуну не є повністю дослідженими, тому велика кількість досліджень спрямована на забезпечення цієї

35 галузі новими та покращеними модифікаторами.

Вважається, що кальцій та деякі інші елементи пригнічують утворення карбіду заліза та сприяють утворенню графіту. Більшість модифікаторів містять кальцій. Додавання цих супресантів карбіду заліза зазвичай здійснюють шляхом додавання сплаву феросиліцію, і, вірогідно, найширше використовуваними сплавами феросиліцію є високолеговані кремнієм сплави, які містять від 70 до 80 % кремнію, і низьколегований кремнієм сплав, який містить від

40 45 до 55 % кремнію. Елементи, які зазвичай можуть бути присутніми в модифікаторах і які додають до чавуну у вигляді сплаву феросиліцію для стимулювання зародження центрів кристалізації графіту в чавуні, включають, наприклад, кальцій (Ca), барій (Ba), стронцій (Sr), алюміній (Al), рідкісноземельні метали (РЗМ), магній (Mg), марганець (Mn), вісмут (Bi), сурму (Sb), цирконій (Zr) і титан (Ti).

45 Пригнічення утворення карбіду пов'язане з можливостями модифікатора стимулювати зародження центрів кристалізації. Під можливостями стимулювати зародження центрів кристалізації розуміють кількість центрів кристалізації, утворених із застосуванням модифікатора. Утворення великої кількості центрів кристалізації призводить до збільшення

50 числової щільності кулястих укралень графіту і в такий спосіб підвищує ефективність модифікування та посилює пригнічення карбіду. Крім того, висока швидкість зародження центрів кристалізації також може забезпечити кращу стійкість до згасання ефекту модифікування за тривалого часу витримки розтопленого чавуну після модифікування. Згасання модифікування можна пояснити сплавленням і повторним розчиненням сукупності центрів кристалізації, що

55 призводить до зменшення загальної кількості потенційних ділянок зародження центрів кристалізації.

У патенті США № 4,432,793 розкритий модифікатор, який містить вісмут, свинець і/або сурму. Вісмут, свинець і/або сурма, як відомо, мають високу ефективність модифікування та забезпечують збільшення кількості центрів кристалізації. Ці елементи також відомі як елементи, що протидіють утворенню кулястого графіту, і збільшення присутності цих елементів у чавуні, як

60 відомо, призводить до переродження кулястої структури графіту. Модифікатор за патентом

США № 4,432,793 є сплавом феросиліцію, що містить від 0,005 % до 3 % рідкісноземельних елементів і від 0,005 % до 3 % одного з металевих елементів, а саме вісмуту, свинцю та/або сурми, легованих у феросиліції.

5 Згідно з патентом США № 5,733,502 модифікатори згідно зі вказаним патентом США № 4,432,793 завжди містять певну кількість кальцію, який покращує вихід вісмуту, свинцю та/або сурми в момент отримання сплаву та сприяє рівномірному розподіленню цих елементів у сплаві, оскільки ці елементи виявляють погану розчинність у залізно-кремнієвих фазах. Однак під час зберігання такий виріб має тенденцію до розкладання, а що стосується гранулометричного складу, зазвичай збільшується кількість дрібнозернистих частинок.
10 Зменшення гранулометричного розміру було пов'язане з розкладанням, спричиненим атмосферною вологою, фази кальцію-вісмуту, зібраної на межі зерен модифікаторів. У патенті США № 5,733,502 було встановлено, що бінарні фази вісмуту-магнію, а також потрійні фази вісмуту-магнію-кальцію не піддавалися впливу води. Цей результат був досягнутий лише для модифікаторів із високолегованих кремнієм сплавів феросиліцію, у разі застосування низьколегованих кремнієм FeSi модифікаторів виріб розкладався під час зберігання. Отже, сплав на основі феросиліцію для модифікування згідно з патентом США № 5,733,502 містить (% за масою) 0,005–3 % рідкісноземельних елементів, 0,005–3 % вісмуту, свинцю та/або сурми, 0,3–3 % кальцію й 0,3–3 % магнію, де співвідношення Si/Fe становить більше ніж 2.

Заявка на патент США № 2015/0284830 стосується сплаву модифікатора для обробки товстостінних чавунних деталей, які містять від 0,005 до 3 % мас. рідкісноземельних елементів і від 0,2 до 2 % мас. Sb. Згідно зі вказаною заявкою на патент США 2015/0284830 встановлено, що сурма в поєднанні з рідкісноземельними елементами в сплаві на основі феросиліцію забезпечує ефективне модифікування, за стабілізації кулястого графіту, товстостінних деталей без небажаного додавання чистої сурми до рідкого чавуну. Як описано в US 2015/0284830, модифікатор зазвичай використовують у контексті модифікування чавунного розтопу для попередньої обробки вказаного чавуну, а також для обробки засобом для сфероїдизувального модифікування. Модифікатор згідно із заявкою на патент США 2015/0284830 містить (% мас.) 65 % Si, 1,76 % Ca, 1,23 % Al, 0,15 % Sb, 0,16 % P3M, 7,9 % Ba, і решту складає залізо.

З WO 95/24508 відомий модифікатор чавуну, який демонструє підвищену швидкість зародження центрів кристалізації. Цей модифікатор — це модифікатор на основі феросиліцію, що містить кальцій і/або стронцій, і/або барій, менше ніж 4 % алюмінію та від 0,5 до 10 % кисню у вигляді одного або декількох оксидів металів. Проте було встановлено, що відтворюваність кількості центрів кристалізації, утворених за допомогою модифікатора за WO 95/24508, була досить низькою. У деяких випадках у чавуні утворюється велика кількість центрів кристалізації, але в інших випадках кількість утворюваних центрів кристалізації є досить низькою. Через зазначену вище причину модифікатор згідно з WO 95/24508 фактично не використовувався на практиці.

З WO 99/29911 відомо, що додавання сірки до модифікатора згідно з WO 95/24508 позитивно впливає на модифікування чавуну та збільшує відтворюваність центрів кристалізації.

40 Згідно з WO 95/24508 і WO 99/29911 оксиди заліза, FeO, Fe₂O₃ та Fe₃O₄, є переважними оксидами металу. Іншими оксидами металів, згаданими в цих патентних заявках, є SiO₂, MnO, MgO, CaO, Al₂O₃, TiO₂, а також CaSiO₃, CeO₂, ZrO₂. Переважний сульфід металу вибирають із групи, що складається з FeS, FeS₂, MnS, MgS, CaS і CuS.

З патентної заявки США № 2016/0047008 відомий модифікатор у вигляді частинок для обробки рідкого чавуну, який містить, з одного боку, допоміжні частинки, виготовлені з легкоплавкого матеріалу, у рідкому чавуні, а з іншого боку, поверхневі частинки, виготовлені з матеріалу, який сприяє зародженню та росту графіту, дискретно розміщені й розподілені на поверхні допоміжних частинок, причому поверхневі частинки мають такий розподіл розміру зерен, що їхній діаметр d₅₀ є меншим за одну десятину частину діаметра d₅₀ допоміжних частинок або дорівнює їй. Призначення модифікатора у вказаній заявці США 2016", зокрема, вказане як модифікування чавунних деталей різної товщини та з низькою чутливістю до основного складу чавуну.

Отже, існує потреба в розробці модифікатора, який має покращені можливості стимулювати зародження центрів кристалізації та утворює велику кількість центрів кристалізації, що призводить до збільшення числової щільності кулястих укралень графіту і, таким чином, підвищує ефективність модифікування. Ще однією потребою є забезпечення високоефективного модифікатора. Додатковою потребою є створення модифікатора з кращою стійкістю до згасання ефекту модифікування за тривалого часу витримки розтопленого чавуну після модифікування. Ще одна потреба полягає у створенні модифікатора на основі FeSi з
60 умістом вісмуту, який має високий ступінь виходу вісмуту в разі виробництва модифікатора,

порівняно з модифікаторами, які леговані вісмутом, за відомим рівнем техніки. Цей винахід задовольняє принаймні деякі з перерахованих вище потреб, а також забезпечує й інші переваги, які стануть очевидними в наведеному нижче описі.

Виклад суті винаходу

5 Модифікатор за відомим рівнем техніки згідно з WO 99/29911 вважається високоефективним модифікатором, який забезпечує велику кількість кулястих укралень у високоміцному чавуні з кулястим графітом. Несподівано було встановлено, що додавання сульфїду вісму до модифікатора згідно з WO 99/29911 призводить до утворення значно більшої кількості центрів кристалізації або в разі додавання до чавуну модифікатора, який містить сульфід вісму, зростає числова щільність кулястих укралень у чавунах.

10 У першому аспекті цей винахід стосується модифікатора для виготовлення чавуну з кулястим графітом, причому вказаний модифікатор містить сплав феросиліцію у вигляді частинок, який складається з від 40 до 80 % мас. Si; 0,02–8 % мас. Ca; 0–5 % мас. Sr; 0–12 % мас. Ba; 0–15 % мас. рідкісноземельних металів; 0–5 % мас. Mg; 0,05–5 % мас. Al; 0–10 % мас. Mn; 0–10 % мас. Ti; 0–10 % мас. Zr; решту складає Fe та випадкові домішки у звичайній кількості, і причому вказаний модифікатор також містить, за масою в розрахунку на загальну масу модифікатора: від 0,1 до 15 % Bi_2S_3 у вигляді частинок і необов'язково від 0,1 до 15 % Bi_2O_3 у вигляді частинок, і/або від 0,1 до 15 % Sb_2O_3 у вигляді частинок, і/або від 0,1 до 15 % Sb_2S_3 у вигляді частинок, і/або від 0,1 до 5 % одного чи більше з Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , FeO у вигляді частинок або їх суміші, і/або від 0,1 до 5 % одного чи більше з FeS, FeS_2 , Fe_3S_4 у вигляді частинок або їх суміші.

В одному варіанті здійснення сплав феросиліцію містить від 45 до 60 % мас. Si. В іншому варіанті здійснення модифікатора сплав феросиліцію містить від 60 до 80 % мас. Si.

25 В одному варіанті здійснення рідкісноземельні метали включають церій (Ce), лантан (La), ітрій (Y) і/або мішметал. В одному варіанті здійснення сплав феросиліцію містить до 10 % мас. рідкісноземельних металів. В одному варіанті здійснення сплав феросиліцію містить від 0,5 до 3 % мас. Ca. В одному варіанті здійснення сплав феросиліцію містить від 0 до 3 % мас. Sr. В іншому варіанті здійснення сплав феросиліцію містить від 0,2 до 3 % мас. Sr. В одному варіанті здійснення сплав феросиліцію містить від 0 до 5 % мас. Ba. В іншому варіанті здійснення сплав феросиліцію містить від 0,1 до 5 % мас. Ba. В одному варіанті здійснення сплав феросиліцію містить від 0,5 до 5 % мас. Al. В одному варіанті здійснення сплав феросиліцію містить до 6 % мас. Mn, і/або Ti, і/або Zr. В одному варіанті здійснення сплав феросиліцію містить менше ніж 1 % мас. Mg.

35 В одному варіанті здійснення модифікатор містить від 0,5 до 10 % мас. Bi_2S_3 у вигляді частинок.

В одному варіанті здійснення модифікатор містить від 0,1 до 10 % Bi_2O_3 у вигляді частинок.

В одному варіанті здійснення модифікатор містить від 0,1 до 8 % Sb_2O_3 у вигляді частинок.

В одному варіанті здійснення модифікатор містить від 0,1 до 8 % Sb_2S_3 у вигляді частинок.

40 В одному варіанті здійснення модифікатор містить від 0,5 до 3 % одного чи більше з Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , FeO у вигляді частинок або їх суміші, і/або від 0,5 до 3 % одного чи більше з FeS, FeS_2 , Fe_3S_4 у вигляді частинок або їх суміші.

45 В одному варіанті здійснення загальна кількість (сукупність сульфідних/оксидних сполук) Bi_2S_3 у вигляді частинок і необов'язково Bi_2O_3 у вигляді частинок, і/або Sb_2O_3 у вигляді частинок, і/або Sb_2S_3 у вигляді частинок, і/або одного чи більше з Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , FeO у вигляді частинок або їх суміші, і/або одного чи більше з FeS, FeS_2 , Fe_3S_4 у вигляді частинок або їх суміші становить до 20 % мас. в розрахунку на загальну масу модифікатора. В іншому варіанті здійснення загальна кількість Bi_2S_3 у вигляді частинок і необов'язково Bi_2O_3 у вигляді частинок, і/або Sb_2O_3 у вигляді частинок, і/або Sb_2S_3 у вигляді частинок, і/або одного чи більше з Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , FeO у вигляді частинок або їх суміші, і/або одного чи більше з FeS, FeS_2 , Fe_3S_4 у вигляді частинок або їх суміші становить до 15 % мас. в розрахунку на загальну масу модифікатора.

50 В одному варіанті здійснення модифікатор наявний у вигляді шихти або механічної/фізичної суміші сплаву феросиліцію у вигляді частинок і Bi_2S_3 у вигляді частинок, і необов'язково Bi_2O_3 у вигляді частинок, і/або Sb_2O_3 у вигляді частинок, і/або Sb_2S_3 у вигляді частинок, і/або одного чи більше з Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , FeO у вигляді частинок або їх суміші, і/або одного чи більше з FeS, FeS_2 , Fe_3S_4 у вигляді частинок або їх суміші.

55 В одному варіанті здійснення Bi_2S_3 у вигляді частинок і необов'язково Bi_2O_3 у вигляді частинок, і/або Sb_2O_3 у вигляді частинок, і/або Sb_2S_3 у вигляді частинок, і/або один чи більше з Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , FeO у вигляді частинок або їх суміш, і/або один чи більше з FeS, FeS_2 , Fe_3S_4 у вигляді частинок або їх суміш присутні у вигляді сполук, що покривають поверхню частинок, на сплаві на основі феросиліцію у вигляді частинок.

60

В одному варіанті здійснення Bi_2S_3 у вигляді частинок і необов'язково Bi_2O_3 у вигляді частинок, і/або Sb_2O_3 у вигляді частинок, і/або Sb_2S_3 у вигляді частинок, і/або один чи більше з Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , FeO у вигляді частинок або їх суміш, і/або один чи більше з FeS , FeS_2 , Fe_3S_4 у вигляді частинок або їх суміш механічно перемішують або поєднують зі сплавом на основі феросиліцію у вигляді частинок у присутності в'язучої речовини.

В одному варіанті здійснення модифікатор наявний у формі агломератів, отриманих із суміші сплаву феросиліцію у вигляді частинок і Bi_2S_3 у вигляді частинок, і необов'язково Bi_2O_3 у вигляді частинок, і/або Sb_2O_3 у вигляді частинок, і/або Sb_2S_3 у вигляді частинок, і/або одного чи більше з Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , FeO у вигляді частинок або їх суміші, і/або одного чи більше з FeS , FeS_2 , Fe_3S_4 у вигляді частинок або їх суміші в присутності в'язучої речовини.

В одному варіанті здійснення модифікатор наявний у формі брикетів, отриманих із суміші сплаву феросиліцію у вигляді частинок і Bi_2S_3 у вигляді частинок, і необов'язково Bi_2O_3 у вигляді частинок, і/або Sb_2O_3 у вигляді частинок, і/або Sb_2S_3 у вигляді частинок, і/або одного чи більше з Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , FeO у вигляді частинок або їх суміші, і/або одного чи більше з FeS , FeS_2 , Fe_3S_4 у вигляді частинок або їх суміші в присутності в'язучої речовини.

В одному варіанті здійснення сплав на основі феросиліцію у вигляді частинок і Bi_2S_3 у вигляді частинок, і необов'язково Bi_2O_3 у вигляді частинок, і/або Sb_2O_3 у вигляді частинок, і/або Sb_2S_3 у вигляді частинок, і/або один чи більше з Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , FeO у вигляді частинок або їх суміш, і/або один чи більше з FeS , FeS_2 , Fe_3S_4 у вигляді частинок або їх суміш додають окремо, але одночасно до рідкого чавуну.

У другому аспекті цей винахід стосується способу виробництва модифікатора згідно з цим винаходом, який включає: забезпечення основного сплаву у вигляді частинок, який містить від 40 до 80 % мас. Si ; 0,02–8 % мас. Ca ; 0–5 % мас. Sr ; 0–12 % мас. Ba ; 0–15 % мас. рідкісноземельних металів; 0–5 % мас. Mg ; 0,05–5 % мас. Al ; 0–10 % мас. Mn ; 0–10 % мас. Ti ; 0–10 % мас. Zr ; решту складає Fe та випадкові домішки у звичайній кількості, і додавання до вказаної основи у вигляді частинок, за масою в розрахунку на загальну масу модифікатора: від 0,1 до 15 % Bi_2S_3 у вигляді частинок і необов'язково від 0,1 до 15 % Bi_2O_3 у вигляді частинок, і/або від 0,1 до 15 % Sb_2O_3 у вигляді частинок, і/або від 0,1 до 15 % Sb_2S_3 у вигляді частинок, і/або від 0,1 до 5 % одного чи більше з Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , FeO у вигляді частинок або їх суміші, і/або від 0,1 до 5 % одного чи більше з FeS , FeS_2 , Fe_3S_4 у вигляді частинок або їх суміші для виробництва вказаного модифікатора.

В одному варіанті здійснення способу Bi_2S_3 у вигляді частинок і необов'язково Bi_2O_3 у вигляді частинок, і/або Sb_2O_3 у вигляді частинок, і/або Sb_2S_3 у вигляді частинок, і/або один чи більше з Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , FeO у вигляді частинок або їх суміш, і/або один чи більше з FeS , FeS_2 , Fe_3S_4 у вигляді частинок або їх суміш, за наявності, механічно перемішують або поєднують з основним сплавом у вигляді частинок.

В одному варіанті здійснення способу Bi_2S_3 у вигляді частинок і необов'язково Bi_2O_3 у вигляді частинок, і/або Sb_2O_3 у вигляді частинок, і/або Sb_2S_3 у вигляді частинок, і/або один чи більше з Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , FeO у вигляді частинок або їх суміш, і/або один чи більше з FeS , FeS_2 , Fe_3S_4 у вигляді частинок або їх суміш, за наявності, механічно перемішують перед змішуванням з основним сплавом у вигляді частинок.

В одному варіанті здійснення способу Bi_2S_3 у вигляді частинок і необов'язково Bi_2O_3 у вигляді частинок, і/або Sb_2O_3 у вигляді частинок, і/або Sb_2S_3 у вигляді частинок, і/або один чи більше з Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , FeO у вигляді частинок або їх суміш, і/або один чи більше з FeS , FeS_2 , Fe_3S_4 у вигляді частинок або їх суміш, за наявності, механічно перемішують або поєднують з основним сплавом у вигляді частинок у присутності в'язучої речовини. В іншому варіанті здійснення способу з механічно перемішаних або поєднаних основного сплаву у вигляді частинок, Bi_2S_3 у вигляді частинок і необов'язково Bi_2O_3 у вигляді частинок, і/або Sb_2O_3 у вигляді частинок, і/або Sb_2S_3 у вигляді частинок, і/або одного чи більше з Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , FeO у вигляді частинок або їх суміші, і/або одного чи більше з FeS , FeS_2 , Fe_3S_4 у вигляді частинок або їх суміші, за наявності, у присутності в'язучої речовини додатково утворюють агломерати чи брикети.

В іншому аспекті цей винахід стосується використання модифікатора, як визначено вище, для виготовлення чавуну з кулястим графітом шляхом додавання модифікатора до розтопу чавуну перед литтям, як модифікатора у формі або одночасно з литтям.

В одному варіанті здійснення використання модифікатора сплав на основі феросиліцію у вигляді частинок і Bi_2S_3 у вигляді частинок, і необов'язково Bi_2O_3 у вигляді частинок, і/або Sb_2O_3 у вигляді частинок, і/або Sb_2S_3 у вигляді частинок, і/або один чи більше з Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , FeO у вигляді частинок або їх суміш, і/або один чи більше з FeS , FeS_2 , Fe_3S_4 у вигляді частинок або їх суміш додають у вигляді шихти або механічної/фізичної суміші до розтопу чавуну.

В одному варіанті здійснення використання модифікатора сплав на основі феросиліцію у вигляді частинок Bi_2S_3 у вигляді частинок, і необов'язково Bi_2O_3 у вигляді частинок, і/або Sb_2O_3 у вигляді частинок, і/або Sb_2S_3 у вигляді частинок, і/або один чи більше з Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , FeO у вигляді частинок або їх суміш, і/або один чи більше з FeS , FeS_2 , Fe_3S_4 у вигляді частинок або їх суміш додають окремо, але одночасно до розтопу чавуну.

Короткий опис графічних зображень

На Фіг. 1 показана діаграма, на якій представлена числова щільність кулястих укралень (кількість кулястих укралень на мм^2 , скорочено $\text{H}/\text{мм}^2$) у зразках чавуну з розтопу E в прикладі 1.

На Фіг. 2 показана діаграма, на якій представлена числова щільність кулястих укралень (кількість кулястих укралень на мм^2 , скорочено $\text{H}/\text{мм}^2$) у зразках чавуну з розтопу F у прикладі 1.

На Фіг. 3 показана діаграма, на якій представлена числова щільність кулястих укралень (кількість кулястих укралень на мм^2 , скорочено $\text{H}/\text{мм}^2$) у зразках чавуну з розтопу H у прикладі 2.

На Фіг. 4 показана діаграма, на якій представлена числова щільність кулястих укралень (кількість кулястих укралень на мм^2 , скорочено $\text{H}/\text{мм}^2$) у зразках чавуну з розтопу I у прикладі 2.

На Фіг. 5 показана діаграма, на якій представлена числова щільність кулястих укралень (кількість кулястих укралень на мм^2 , скорочено $\text{H}/\text{мм}^2$) у зразках чавуну з розтопу Y у прикладі 3.

На Фіг. 6 показана діаграма, на якій представлена числова щільність кулястих укралень (кількість кулястих укралень на мм^2 , скорочено $\text{H}/\text{мм}^2$) у зразках чавуну з розтопу X у прикладі 4.

На Фіг. 7 показана діаграма, на якій представлена числова щільність кулястих укралень (кількість кулястих укралень на мм^2 , скорочено $\text{H}/\text{мм}^2$) у зразках чавуну з розтопу Y у прикладі 4.

На Фіг. 8 показана діаграма, на якій представлена числова щільність кулястих укралень (кількість кулястих укралень на мм^2 , скорочено $\text{H}/\text{мм}^2$) у зразках чавуну за прикладом 5.

Детальний опис винаходу

Згідно з цим винаходом запропонований високоефективний модифікатор для виготовлення чавуну з кулястим графітом. Цей модифікатор містить основний сплав FeSi , поєднаний із сульфідом вісмуту (Bi_2S_3) у вигляді частинок і необов'язково також містить інші оксиди металів у вигляді частинок і/або сульфіди металів у вигляді частинок, вибрані з: оксиду вісмуту (Bi_2O_3), сульфиду сурми (Sb_2S_3), оксиду сурми (Sb_2O_3), оксиду заліза (одного чи більше з Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , FeO або їх сумішей) і сульфиду заліза (одного чи більше з FeS , FeS_2 , Fe_3S_4 або їх сумішей). Модифікатор згідно з цим винаходом є простим у виробництві, причому кількість вісмуту й сурми в модифікаторі легко контролювати та змінювати. Складні та дорогі етапи легування уникаються, отже, модифікатор може бути виготовлений із меншими витратами порівняно з модифікаторами за відомим рівнем техніки, які містять Bi і/або Sb .

У процесі виготовлення високоміцного чавуну з кулястим графітом розтоп чавуну зазвичай обробляють сфероїдизатором, наприклад із застосуванням сплаву MgFeSi , до початку обробки шляхом модифікування. Мета процесу сфероїдизації — зміна форми графіту з пластинки на кулясте укралення, коли він осаджується та згодом росте. Це здійснюють шляхом зміни енергії міжфазної взаємодії графіту/розтопу. Відомо, що Mg і Ce є елементами, які змінюють енергію міжфазної взаємодії, причому Mg є більш ефективним, ніж Ce . Коли Mg додають до основного розтопу заліза, спочатку він вступає в реакцію з киснем і сіркою і лише "вільний магній" забезпечуватиме ефект сфероїдизації. Реакція сфероїдизації є активною та призводить до перемішування розтопу, що призводить до появи шлаку, який плаває на поверхні. Активність реакції призведе до того, що більшість ділянок зародження центрів кристалізації графіту, які вже були у розтопі (введені із сировиною), та інші включення будуть частиною шлаку у верхній частині й будуть видалені. Однак деякі включення MgO та MgS , отримані під час процесу сфероїдизації, усе ще будуть знаходитися в розтопі. Ці включення самі собою не є придатними ділянками зародження центрів кристалізації.

Основна функція модифікування полягає в запобіганні утворенню карбідів шляхом введення ділянок зародження центрів кристалізації графіту. На додаток до введення ділянок зародження центрів кристалізації модифікування також призводить до перетворення включень MgO та MgS , утворених під час процесу сфероїдизації, на ділянки зародження центрів кристалізації шляхом додавання шару (з Ca , Ba чи Sr) на вказаних включеннях.

Згідно з цим винаходом основні сплави FeSi у вигляді частинок мають містити від 40 до 80 % мас. Si . Чисті сплави FeSi є слабким модифікатором, але є типовим носієм сплаву для

активних елементів, що забезпечує належне диспергування в розтопі. Отже, існує велика кількість відомих композицій сплаву FeSi для модифікаторів. Звичайні легувальні елементи в модифікаторі зі сплаву FeSi включають Ca, Ba, Sr, Al, Mg, Zr, Mn, Ti й PЗМ (зокрема Ce та La). Кількість легувальних елементів можна змінювати. Зазвичай модифікатори призначені для задоволення різних вимог під час виробництва сірого, компактного й високоміцного чавуну з кулястим графітом. Модифікатор згідно з цим винаходом може містити основний сплав FeSi з умістом кремнію приблизно 40–80 % мас. Легувальні елементи можуть містити приблизно 0,02–8 % мас. Ca; приблизно 0–5 % мас. Sr; приблизно 0–12 % мас. Ba; близько 0–15 % мас. рідкісноземельних металів; приблизно 0–5 % мас. Mg; приблизно 0,05–5 % мас. Al; приблизно 0–10 % мас. Mn; приблизно 0–10 % мас. Ti; приблизно 0–10 % мас. Zr; а решту складає Fe та випадкові домішки у звичайній кількості.

Основний сплав FeSi може бути високолегованим кремнієм сплавом, який містить 60–80 % кремнію, або низьколегованим кремнієвим сплавом, який містить 45–60 % кремнію. Кремній зазвичай присутній у сплавах чавуну і є стабілізуючим елементом для графіту в чавуні, який витісняє вуглець із розчину та сприяє утворенню графіту. Основний сплав FeSi повинен мати розмір частинок у межах звичайного діапазону для модифікаторів, наприклад від 0,2 до 6 мм. Слід зазначити, що частинки менших розмірів, як-от дрібнозернисті частинки, сплаву FeSi також можуть бути застосовані в цьому винаході для виробництва модифікатора. У разі використання дуже дрібних частинок основного сплаву FeSi модифікатор може бути наявний у вигляді агломератів (наприклад, гранул) або брикетів. Для отримання агломератів і/або брикетів модифікатора за цим винаходом частинки Bi_2S_3 та будь-яку додаткову речовину у вигляді частинок із-поміж Bi_2O_3 та/або Sb_2O_3 , і/або одного чи більше з Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , FeO або їх суміші, і/або одного чи більше з FeS, FeS_2 , Fe_3S_4 або їх суміші змішують зі сплавом феросиліцію у вигляді частинок шляхом механічного перемішування або поєднання в присутності в'язучої речовини з подальшим агломеруванням порошкоподібної суміші згідно з відомими способами. В'язуча речовина може, наприклад, бути розчином силікату натрію. Агломерати можуть бути гранулами відповідного розміру або можуть бути подрібнені та відфільтровані до потрібного кінцевого розміру.

У рідкому стані можуть утворюватися різноманітні включення (сульфіди, оксиди, нітриди та силікати). Сульфідні й оксидні елементи групи IIA (Mg, Ca, Sr і Ba) мають дуже схожі кристалічні фази та високі температури плавлення. Відомо, що елементи групи IIA утворюють стійкі оксиди в рідкому залізі; тому, як відомо, модифікатори та сфероїдизатори на основі цих елементів є ефективними розкислювачами. Серед елементів, які містяться у феросиліційових модифікаторах у незначній кількості, найбільш поширеним є кальцій. Згідно з цим винаходом сплав на основі FeSi у вигляді частинок містить від приблизно 0,02 до приблизно 8 % мас. кальцію. У деяких варіантах застосування бажано забезпечити низький вміст Ca в основному сплаві FeSi, наприклад від 0,02 до 0,5 % мас. Порівняно зі звичайними сплавами феросиліцію для модифікатора, що містять легований вісмут, у яких кальцій вважається обов'язковим елементом для поліпшення виходу вісмуту (та сурми), немає потреби в застосуванні кальцію для забезпечення розчинності в модифікаторах згідно з цим винаходом. В інших варіантах застосування вміст Ca може бути вищим, наприклад від 0,5 до 8 % мас. Високий вміст Ca може призвести до посилення утворення шлаку, що зазвичай є небажаним. Сукупність модифікаторів містить приблизно 0,5–3 % мас. Ca в сплаві FeSi.

Основний сплав FeSi має містити до приблизно 5 % мас. стронцію. Зазвичай придатною є кількість Sr, яка становить 0,2–3 % мас.

Барій може бути присутнім у сплаві FeSi модифікатора в кількості до приблизно 12 % мас. Відомо, що Ba забезпечує кращу стійкість до згасання ефекту модифікування за тривалого часу витримки розтопленого чавуну після модифікування та забезпечує вищу ефективність у ширшому температурному діапазоні. Багато модифікаторів зі сплаву FeSi містять приблизно 0,1–5 % мас. Ba. У разі використання барію разом із кальцієм вони можуть забезпечувати суттєвіше зменшення вибілення, ніж еквівалентна кількість кальцію.

Магній може бути присутнім у сплаві FeSi модифікатора в кількості до приблизно 5 % мас. Проте, оскільки Mg зазвичай додають у процесі сфероїдизації для отримання високоміцного чавуну з кулястим графітом, кількість Mg в модифікаторі може бути низькою, наприклад до приблизно 0,1 % мас. Порівняно зі звичайними сплавами феросиліцію для модифікатора, що містять легований вісмут, у яких магній вважається обов'язковим елементом для стабілізації фази, яка містить вісмут, немає потреби в застосуванні магнію для забезпечення стабілізації в модифікаторах згідно з цим винаходом.

Основний сплав FeSi може містити до 15 % мас. рідкісноземельних металів (PЗМ). PЗМ включають принаймні Ce, La, Y та/або мішметал. Мішметал — це сплав рідкісноземельних

елементів, який зазвичай містить приблизно 50 % Ce і 25 % La з невеликою кількістю Nd і Pr. РЗМ часто додають для відновлення кількості кулястих укралень графіту та ступеня сфероїдизації у високоміцному чавуні з кулястим графітом, який містить небажані елементи, як-от Sb, Pb, Bi, Ti тощо. У деяких модифікаторах кількість РЗМ становить до 10 % мас. Надмірна

5 кількість РЗМ в деяких випадках може призвести до утворення пластинчастого графіту гніздоподібної форми. Отже, у деяких варіантах застосування кількість РЗМ має бути нижчою, наприклад 0,1–3 % мас. Переважно, РЗМ — це Ce та/або La.

Згідно з деякими даними алюміній забезпечує сильний ефект зменшення ступеня вибілення. Al часто поєднують з Ca у модифікаторах зі сплаву FeSi для отримання високоміцного чавуну з кулястим графітом. У цьому винаході вміст Al має становити до приблизно 5 % мас., наприклад

10 0,1–5 %.

Цирконій, марганець і/або титан також часто присутні в модифікаторах. Подібно до вищезазначених елементів, Zr, Mn і Ti відіграють важливу роль у процесі зародження центрів кристалізації графіту, який, як передбачається, утворюється в результаті подій гетерогенного зародження центрів кристалізації під час затвердіння. Кількість Zr в основному сплаві FeSi може становити до приблизно 10 % мас., наприклад до 6 % мас. Кількість Mn в основному сплаві FeSi може становити до приблизно 10 % мас., наприклад до 6 % мас. Кількість Ti в основному сплаві FeSi також може становити до приблизно 10 % мас., наприклад до 6 % мас.

15

Вісмут і сурма, як відомо, мають високу ефективність модифікування та забезпечують збільшення кількості центрів кристалізації. Проте наявність у розтопі невеликої кількості таких елементів, як Bi та/або Sb (їх також називають небажаними елементами), може призводити до зменшення ступеня сфероїдизації. Цей негативний ефект можна нейтралізувати за допомогою Ce або іншого рідкісноземельного металу. Згідно з цим винаходом кількість Bi_2S_3 у вигляді частинок має становити від 0,1 до 15 % мас. в розрахунку на загальну кількість модифікатора. У деяких варіантах здійснення кількість Bi_2S_3 становить 0,2–10 % мас. Утворення великої кількості кулястих укралень також спостерігається, якщо модифікатор містить від 0,5 до 8 % мас. Bi_2S_3 у вигляді частинок в розрахунку на загальну масу модифікатора.

20

Введення Bi_2S_3 (і необов'язково Bi_2O_3) разом із модифікатором зі сплаву на основі FeSi є додаванням реагенту до вже наявної системи з включеннями Mg, що плавають навколо в розтопі, і "вільного" Mg. Додавання модифікатора не є активною реакцією, і очікується, що вихід Bi (Bi/Bi_2S_3 (і Bi_2O_3), який залишився в розтопі) буде високим. Розмір частинок Bi_2S_3 має бути невеликим, тобто мікронним (наприклад, 1–10 мкм), за рахунок чого в разі введення в розтоп чавуну частинки Bi_2S_3 дуже швидко розплавляються або розчиняються. Переважно, частинки Bi_2S_3 змішують з основним сплавом FeSi у вигляді частинок і, за наявності, Bi_2O_3 у вигляді частинок, Sb_2O_3 у вигляді частинок, Sb_2S_3 у вигляді частинок, одним чи більше з Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , FeO у вигляді частинок або їх сумішшю, одним чи більше з FeS, FeS_2 , Fe_3S_4 у вигляді частинок або їх сумішшю перед додаванням модифікатора до розтопу чавуну.

25

Кількість Bi_2O_3 у вигляді частинок, за наявності, має становити від 0,1 до 15 % мас. в розрахунку на загальну масу модифікатора. У деяких варіантах здійснення кількість Bi_2O_3 може становити 0,1–10 % мас. Кількість Bi_2O_3 також може становити від приблизно 0,5 до приблизно 3,5 % мас. в розрахунку на загальну масу модифікатора. Розмір частинок Bi_2O_3 має бути подібним до розміру частинок Bi_2S_3 , тобто має бути мікронним, наприклад 1–10 мкм.

30

Додавання Bi у вигляді частинок Bi_2S_3 і Bi_2O_3 , за наявності, замість легування Bi сплавом FeSi має низку переваг. Bi має погану розчинність у сплавах феросиліцію, тому вихід доданого до розтопленого феросиліцію металу Bi є низьким, і, таким чином, збільшується вартість модифікатора зі сплаву FeSi, який містить Bi. Крім того, через високу щільність елементарного Bi може бути важко отримати однорідний сплав під час лиття та затвердіння. Ще одна складність полягає в летючій природі металу Bi через низьку температуру плавлення порівняно з іншими елементами в модифікаторі на основі FeSi. Додавання Bi у вигляді сульфіду та оксиду, за наявності, разом з основним сплавом FeSi забезпечує модифікатор, який легко виготовити, імовірно, з меншими виробничими витратами порівняно з традиційним процесом легування, причому кількість Bi легко контролювати та відтворювати. Крім того, оскільки Bi додають у вигляді сульфіду та оксиду, за наявності, замість легування в сплаві FeSi можна легко змінювати композицію модифікатора, наприклад для виготовлення невеликих серій. Крім того, хоча Bi, як відомо, має високу ефективність модифікування, кисень і сірка також мають важливе значення для ефективності цього модифікатора, отже, забезпечується ще одна перевага додавання Bi у вигляді сульфіду й оксиду.

35

Кількість Sb_2O_3 у вигляді частинок, за наявності, має становити від 0,1 до 15 % мас. в розрахунку на загальну кількість модифікатора. У деяких варіантах здійснення кількість Sb_2O_3 може становити 0,1–8 % мас. Кількість Sb_2O_3 також може становити від приблизно 0,5 до

40

приблизно 3,5 % мас. в розрахунку на загальну масу модифікатора. Кількість Sb_2S_3 у вигляді частинок, за наявності, має становити від 0,1 до 15 % мас. в розрахунку на загальну кількість модифікатора. У деяких варіантах здійснення кількість Sb_2S_3 може становити 0,1–8 % мас. Кількість Sb_2S_3 також може становити від приблизно 0,5 до приблизно 3,5 % мас. в розрахунку на загальну масу модифікатора.

Розмір частинок Sb_2O_3 і Sb_2S_3 має бути невеликим, тобто мікронним, наприклад 10–150 мкм, за рахунок чого в разі введення в розтоп чавуну частинки Sb_2O_3 і/або Sb_2S_3 дуже швидко розплавляються або розчиняються.

Додавання Sb у вигляді частинок Sb_2O_3 та/або Sb_2S_3 замість легування Sb зі сплавом FeSi забезпечує низку переваг. Хоча Sb є ефективним модифікатором, кисень і сірка також мають важливе значення для ефективності модифікатора. Ще однією перевагою є гарна відтворюваність та гнучкість композиції модифікатора, оскільки кількість і однорідність Sb_2O_3 та/або Sb_2S_3 у вигляді частинок у модифікаторі можна легко регулювати. Важливість регулювання кількості модифікаторів і забезпечення однорідності композиції модифікатора є очевидною, враховуючи той факт, що сурму зазвичай додають на рівні м.д. Додавання неоднорідного модифікатора може призвести до того, що кількість елементів модифікування в чавуні буде неправильною. Ще однією перевагою є економічно ефективніше виробництво модифікатора порівняно зі способами, які передбачають легування сурмою в сплав на основі FeSi.

Загальна кількість одного чи більше з Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , FeO у вигляді частинок або їх суміші, за наявності, має становити від 0,1 до 5 % мас. в розрахунку на загальну кількість модифікатора. У деяких варіантах здійснення кількість одного чи більше з Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , FeO або їх суміші може становити 0,5–3 % мас. Кількість одного чи більше з Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , FeO або їх суміші також може становити від приблизно 0,8 до приблизно 2,5 % мас. в розрахунку на загальну масу модифікатора. Комерційні продукти оксиду заліза для промислового застосування, наприклад у галузі металургії, можуть мати композицію, які містять сполуки та фази оксиду заліза різних типів. Основними видами оксиду заліза є Fe_3O_4 , Fe_2O_3 та/або FeO (включно з іншими змішаними оксидними фазами Fe^{II} і Fe^{III} ; оксиди заліза (II, III)), причому всі вони можуть бути використані в модифікаторі згідно з цим винаходом. Комерційні продукти оксиду заліза для промислового застосування можуть містити незначні (мізерні) кількості інших оксидів металів у вигляді домішок.

Загальна кількість одного чи більше з FeS, FeS_2 , Fe_3S_4 у вигляді частинок або їх суміші, за наявності, має становити від 0,1 до 5 % мас. в розрахунку на загальну кількість модифікатора. У деяких варіантах здійснення кількість одного чи більше з FeS, FeS_2 , Fe_3S_4 або їх суміші може становити 0,5–3 % мас. Кількість одного чи більше з FeS, FeS_2 , Fe_3S_4 або їх суміші також може становити від приблизно 0,8 до приблизно 2,5 % мас. в розрахунку на загальну масу модифікатора. Комерційні продукти сульфідів заліза для промислового застосування, наприклад у галузі металургії, можуть мати композицію, яка містить сполуки й фази сульфідів заліза різних типів. Основними видами сульфідів заліза є FeS, FeS_2 та/або Fe_3S_4 (сульфід заліза (II, III); FeS Fe_2S_3), включно з нестехіометричними фазами FeS; $Fe_{1+x}S$ ($x > 0-0,1$) і $Fe_{1-y}S$ ($y > 0-0,2$), причому всі вони можуть бути використані в модифікаторі згідно з цим винаходом. Комерційний продукт сульфідів заліза для промислового застосування може містити незначні (мізерні) кількості інших сульфідів металів у вигляді домішок.

Одна з цілей додавання одного чи більше з Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , FeO або їх суміші та/або одного чи більше з FeS, FeS_2 , Fe_3S_4 або їх суміші до розтопу чавуну полягає в навмисному додаванні до розтопу кисню й сірки, що може сприяти збільшенню кількості кулястих укралень.

Слід розуміти, що загальна кількість частинок Bi_2S_3 , а також будь-яких з указаних оксиду Bi, оксиду/сульфіду Sb і/або оксиду/сульфіду Fe у вигляді частинок, за наявності, має становити до приблизно 20 % мас. в розрахунку на загальну масу модифікатора. Крім того, слід розуміти, що композиція основного сплаву FeSi може бути змінена у визначеному діапазоні, і для фахівця в цій області техніки буде очевидно, що кількість легувальних елементів становить до 100 %. Існує велика кількість звичайних сплавів модифікатора на основі FeSi і для фахівця в цій області техніки є очевидним, як можна змінити композицію на основі FeSi на їх основі. Норма додавання модифікатора згідно з цим винаходом до розтопу чавуну зазвичай становить від приблизно 0,1 до 0,8 % мас. Фахівець у цій області техніки зможе відрегулювати вказану норму додавання залежно від вмісту елементів, наприклад модифікатор із високим вмістом Bi та/або Sb зазвичай передбачає нижчу норму додавання.

Цей модифікатор отримують шляхом забезпечення основного сплаву FeSi у вигляді частинок, який має композицію, визначену в цьому документі, і додавання до вказаної основи у вигляді частинок Bi_2S_3 у вигляді частинок і будь-якого з Bi_2O_3 у вигляді частинок і/або Sb_2O_3 у

вигляді частинок, і/або Sb_2S_3 у вигляді частинок, і/або одного чи більше з Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , FeO у вигляді частинок або їх суміші, і/або одного чи більше з FeS , FeS_2 , Fe_3S_4 у вигляді частинок або їх суміші, за наявності, для отримання цього модифікатора. Частинки Bi_2S_3 , а також будь-які з указаних оксиду Bi , оксиду/сульфіду Sb та/або оксиду/сульфіду Fe у вигляді частинок, за наявності, можуть бути механічно/фізично змішані з частинками основного сплаву $FeSi$. Для змішування/поєднання матеріалів у вигляді частинок і/або порошкоподібних матеріалів може бути використаний будь-який придатний змішувач. Змішування можуть здійснювати у присутності придатної в'язучої речовини, однак слід зазначити, що присутність в'язучої речовини не є обов'язковою. Частинки Bi_2S_3 , а також будь-які з указаних оксиду Bi , оксиду/сульфіду Sb та/або оксиду/сульфіду Fe у вигляді частинок, за наявності, також можуть бути поєднані з частинками основного сплаву $FeSi$ для забезпечення однорідно змішаного модифікатора. Поєднання частинок Bi_2S_3 та вказаних додаткових сульфідно-оксидних порошоків із частинками основного сплаву $FeSi$ може утворювати стійке покриття на частинках основного сплаву $FeSi$. Однак слід зазначити, що змішування та/або поєднання частинок Bi_2S_3 і будь-яких інших з указаних оксидів/сульфідів у вигляді частинок з основним сплавом $FeSi$ у вигляді частинок не є обов'язковим для досягнення ефекту модифікування. Основний сплав $FeSi$ у вигляді частинок і частинки Bi_2S_3 , а також будь-які з указаних оксидів/сульфідів у вигляді частинок можуть бути додані окремо, але одночасно, до рідкого чавуну. Модифікатор також може бути доданий як модифікатор у формі або одночасно зі здійсненням лиття. З частинок модифікатора сплаву $FeSi$, частинок Bi_2S_3 , а також із будь-яких з указаних оксиду Bi , оксиду/сульфіду Sb та/або оксиду/сульфіду Fe у вигляді частинок, за наявності, також можуть бути утворені агломерати чи брикети згідно із загальновідомими способами.

У наведених нижче прикладах показано, що додавання частинок Bi_2S_3 разом із частинками основного сплаву $FeSi$ призводить до підвищення числової щільності кулястих укралень у разі додавання модифікатора до чавуну порівняно з модифікаторами відповідно до рівня техніки за WO 99/29911. Вища кількість кулястих укралень дає змогу зменшити кількість модифікатора, потрібну для досягнення бажаного ефекту модифікування.

Приклади

Усі досліджувані зразки були проаналізовані щодо мікроструктури для визначення щільності кулястих укралень. Мікроструктуру досліджували на одному зразку для випробування на розрив із кожного випробування відповідно до ASTM E2567-2016. Граничний розмір частинок був установлений > 10 мкм. Зразки для випробування на розрив розміром $\varnothing 28$ мм були відлиті в стандартних формах відповідно до ISO 1083-2004 та були вирізані й підготовлені відповідно до стандартного порядку аналізу мікроструктури перед оцінкою із застосуванням програмного забезпечення для автоматичного аналізу зображень. Щільність кулястих укралень (яку також називають числовою щільністю кулястих укралень) — це кількість кулястих укралень (яку також називають кількістю кулястих укралень) на mm^2 , скорочено N/mm^2 .

Оксид заліза, який було використано в наведених нижче прикладах, — це комерційний магнетит (Fe_3O_4) зі специфікацією (надається виробником); $Fe_3O_4 > 97,0\%$; $SiO_2 < 1,0\%$. Комерційний магнетитовий продукт, імовірно, включав інші форми оксиду заліза, як-от Fe_2O_3 та FeO . Основною домішкою комерційного магнетиту був SiO_2 , як зазначено вище.

Сульфід заліза, який було використано в наведених нижче прикладах, — це комерційний продукт FeS . Аналіз комерційного продукту показав наявність інших сполук/фаз сульфїду заліза на додаток до FeS і звичайних домішок у незначних кількостях.

Приклад 1

Два розтопи чавуну, кожний по 220 кг, були розплавлені й оброблені 1,05 % мас. сфероїдизувальним сплавом $MgFeSi$, виходячи з маси чавунів у проміжному ковші для обробки з кришкою. (Композиція сфероїдизувального сплаву $MgFeSi$ була такою: 46,2 % Si , 5,85 % Mg , 1,02 % Ca , 0,92 % P_3M , 0,74 % Al , решту складав Fe та випадкові домішки у звичайній кількості, де P_3M (рідкісноземельні метали) включають приблизно 65 % Ce і 35 % La .) 0,9 % мас. сталевий стружки було використано як покриття. Норми додавання для всіх модифікаторів склали 0,2 % мас. на кожен розливний ківш. Температура обробки $MgFeSi$ становила $1500^\circ C$, а температура розливання становила $1396\text{--}1330^\circ C$ для розтопу E та $1392\text{--}1337^\circ C$ для розтопу F. (Температури, виміряні в ковші для обробки перед розливанням із першого розливного ковша та після розливання останнього розливного ковша.) Час витримки від заповнення розливних ковшів до розливання становив 1 хвилину для всіх випробувань.

У деяких випробуваннях модифікатор, який у цьому документі позначений як модифікатор A, мав таку композицію основного сплаву $FeSi$: 74,2 % мас. Si , 0,97 % мас. Al , 0,78 % мас. Ca , 1,55 % мас. Ce , решту склали залізо та випадкові домішки у звичайній кількості. Розтопи чавуну E та F, оброблені Mg , були модифіковані модифікатором згідно з цим винаходом, де до

модифікатора А додали сульфід вісмуту (Bi_2S_3) і механічно перемішали до отримання однорідної суміші. До складу модифікатора А додавали різні кількості Bi_2S_3 у вигляді частинок і один чи більше з оксиду вісмуту (Bi_2O_3) у вигляді частинок, сульфїду заліза (FeS) у вигляді частинок і/або оксиду заліза (Fe_3O_4) у вигляді частинок і механічно перемішували до отримання

5 однорідної суміші різних компонентів модифікатора згідно з цим винаходом.
 Розтоп F також обробляли модифікатором із нижчим вмістом РЗМ, який мав таку композицію основного сплаву FeSi: 70,1 % мас. Si, 0,96 % мас. Al, 1,45 % мас. Ca, 0,34 % мас. Ce і 0,22 % мас. La, решту склали залізо й випадкові домішки у звичайній кількості (у цьому документі позначений як модифікатор В), де до модифікатора В додавали сульфід вісмуту (Bi_2S_3) у вигляді частинок і механічно перемішували до отримання однорідної суміші. Розтоп F також обробляли модифікатором згідно з цим винаходом, який отримували шляхом змішування модифікатора В у вигляді частинок із Bi_2S_3 у вигляді частинок і Bi_2O_3 у вигляді частинок, див. таблицю 1.

15 Для порівняння ті самі розтопи чавуну, а саме розтопи Е й F, були модифіковані модифікатором А, до якого додавали лише оксид заліза та сульфїди заліза відповідно до рівня техніки за WO 99/29911.

Хімічна композиція для всіх варіантів обробки була такою: 3,5–3,7 % С, 2,3–2,5 % Si, 0,29–0,31 % Mn, 0,009–0,011 % S, 0,04–0,05 % Mg.

20 Додані кількості Bi_2S_3 у вигляді частинок і одного чи більше з Bi_2O_3 у вигляді частинок, FeS у вигляді частинок і/або Fe_3O_4 у вигляді частинок до основного сплаву FeSi (модифікатор А або модифікатор В) наведені в таблиці 1 разом із модифікаторами за відомим рівнем техніки. Кількості Bi_2S_3 , Bi_2O_3 , FeS і Fe_3O_4 дорівнюють процентному вмісту сполук в розрахунку на загальну масу модифікаторів у всіх випробуваннях.

Таблиця 1

Композиції модифікатора

	Основний модифікатор	Добавки, % мас.				Еталон
		FeS	Fe_3O_4	Bi_2S_3	Bi_2O_3	
Розтоп Е	Модифікатор А	1	2	-	-	Відомий рівень техніки
	Модифікатор А	-	-	1,2	-	Модифікатор А+ Bi_2S_3
	Модифікатор А	1	2	1,2	-	Модифікатор А+ Bi_2S_3 /FeS/ Fe_3O_4
Розтоп F	Модифікатор А	1	2	-	-	Відомий рівень техніки
	Модифікатор А	-	-	0,6	0,55	Модифікатор А+ Bi_2S_3 / Bi_2O_3
	Модифікатор В	-	-	1,2	-	Модифікатор В+ Bi_2S_3
	Модифікатор В	-	-	0,60	0,55	Модифікатор В+ Bi_2S_3 / Bi_2O_3

25 На Фіг. 1 представлена щільність кулястих укралень у чавунах із випробувань модифікатора в розтопі Е. Результати демонструють дуже значну тенденцію до того, що модифікатори, які містять Bi_2S_3 , мають вищу щільність кулястих укралень порівняно з модифікаторами за відомим рівнем техніки.

30 На Фіг. 2 представлена щільність кулястих укралень у чавунах із випробувань модифікатора в розтопі F. Результати демонструють дуже значну тенденцію до того, що модифікатори, які містять Bi_2S_3 , і Bi_2S_3 + Bi_2O_3 , мають вищу щільність кулястих укралень порівняно з модифікаторами за відомим рівнем техніки. Ефективність модифікаторів була високою для основного модифікатора А, так і основного модифікатора В, таким чином модифікатор із нижчим вмістом РЗМ, модифікатор В, суттєво не змінив мікроструктуру порівняно з модифікатором з основним сплавом РЗМ з вищим його вмістом; тобто модифікатором А.

Приклад 2

40 Два розтопи чавуну, розтопи Н і І, кожний по 275 кг, були розплавлені та оброблені 1,05 % мас. сфероїдизувального сплаву MgFeSi, розділеного на 50 % сплаву MgFeSi з такою композицією: 46,6 % Si, 5,82 % Mg, 1,09 % Ca, 0,53 % РЗМ, 0,6 % Al, решта, що складалася з Fe й випадкових домішок у звичайній кількості, і 50 % сплаву MgFeSi з такою композицією: 46,3 % Si, 6,03 % Mg, 0,45 % Ca, 0,0 % РЗМ, 0,59 % Al, решта, що складалася з Fe і випадкових домішок у звичайній кількості, у проміжному ковші з кришкою. Було використано 0,7 % мас. сталеві стружки як покриття. Норми додавання для всіх модифікаторів склали 0,2 % мас. на кожен розливний ківш. Температура обробки MgFeSi становила 1500 °С, а температура

розливання становила 1375–1357 °С для розтопу Н і 1366–1323 °С для розтопу І. Час витримки від заповнення розливних ковшів до розливання становив 1 хвилину для всіх випробувань.

В обох випробуваннях, з розтопом Н і розтопом І, модифікатор мав таку саму композицію основного сплаву FeSi, як і модифікатор А, як описано в прикладі 1. Частинки основного сплаву FeSi (модифікатор А) були покриті Bi₂S₃ у вигляді частинок (розтоп Н), а також Bi₂S₃ у вигляді частинок і Sb₂O₃ у вигляді частинок (розтоп І) шляхом механічного перемішування до отримання однорідної суміші.

Хімічна композиція для всіх варіантів обробки була такою: 3,5–3,7 % С, 2,3–2,5 % Si, 0,29–0,31 % Mn, 0,009–0,011 % S, 0,04–0,05 % Mg.

Додані кількості Bi₂S₃ у вигляді частинок і Sb₂O₃ у вигляді частинок до основного сплаву FeSi (модифікатор А) наведені в таблиці 2 разом із модифікаторами за відомим рівнем техніки. Кількості Bi₂S₃, Sb₂O₃, FeS і Fe₃O₄ дорівнюють процентному вмісту сполук в розрахунку на загальну масу модифікаторів у всіх випробуваннях.

Таблиця 2

Композиції модифікатора

	Основний модифікатор	Добавки, % мас.				Еталон
		FeS	Fe ₃ O ₄	Bi ₂ S ₃	Bi ₂ O ₃	
Розтоп Н	Модифікатор А	1,00	2,00	-	-	Відомий рівень техніки
	Модифікатор А	-	-	0,74	-	Модифікатор А+0,74Bi ₂ S ₃
	Модифікатор А	-	-	1,23	-	Модифікатор А+1,23Bi ₂ S ₃
	Модифікатор А	-	-	1,72	-	Модифікатор А+1,72Bi ₂ S ₃
	Модифікатор А	-	-	5,57	-	Модифікатор А+5,57Bi ₂ S ₃
	Модифікатор А	-	-	12,30	-	Модифікатор А+12,3Bi ₂ S ₃
Розтоп І	Модифікатор А	1	2	-	-	Відомий рівень техніки
	Модифікатор А	-	-	0,62	0,6	Модифікатор А+Bi ₂ S ₃ /Sb ₂ O ₃

15

На Фіг. 3 представлена щільність кулястих укралень у чавунах із випробувань модифікатора в розтопі Н. Результати демонструють дуже значну тенденцію до того, що модифікатори, які містять Bi₂S₃, мають вищу щільність кулястих укралень порівняно з модифікаторами за відомим рівнем техніки. Випробування з різною кількістю сульфиду Ві демонструє значне підвищення щільності кулястих укралень у всьому діапазоні різних кількостей Bi₂S₃ у вигляді частинок, нанесених на модифікатор А.

20

На Фіг 4 представлена щільність кулястих укралень у чавунах із випробувань модифікатора в розтопі І. Результати демонструють дуже значну тенденцію до того, що модифікатори, які містять Bi₂S₃+Sb₂O₃, мають вищу щільність кулястих укралень порівняно з модифікатором за відомим рівнем техніки.

25

Приклад 3

Отримали 275 кг розтопу й обробили вільним сфероїдизувальним сплавом MgFeSi з 1,0 % РЗМ або композицією, % мас.: Si: 47, Mg: 6,12, Ca: 1,86, РЗМ: 0,0, Al: 0,54, решта: Fe і випадкові домішки. Було використано 0,7 % мас. сталеві стружки як покриття.

30

Модифікатори, покриті Bi₂S₃, ґрунтувалися на модифікаторі С з такою композицією (у % мас.): Si: 77,3, Al: 1,07, Ca: 0,92, La: 2,2, решта: Fe і випадкові домішки. Модифікатор А мав таку саму композицію, як і в прикладі 1.

35

Модифікатори були отримані шляхом додавання Bi₂S₃, Fe₃O₄ і FeS у вигляді частинок до основних сплавів у кількості, наведеній у таблиці 3 нижче, і механічного перемішування до отримання однорідної суміші. Норма додавання для модифікаторів складала 0,2 % на кожен розливний ківш. Температура обробки MgFeSi становила 1500 °С, а температура розливання становила 1388–1370 °С. Час витримки від заповнення розливного ковша до розливання становив 1 хвилину.

40

Хімічна композиція для варіантів обробки була такою: 3,5–3,7 % С, 2,4–2,5 % Si, 0,29–0,30 % Mn, 0,007–0,011 % S, 0,040–0,043 % Mg.

Додані кількості Bi₂S₃ у вигляді частинок до основного сплаву FeSi (модифікатор С) наведені в таблиці 3 разом із модифікаторами за відомим рівнем техніки. Кількості Bi₂S₃, FeS і Fe₃O₄ дорівнюють процентному вмісту сполук в розрахунку на загальну масу модифікаторів у всіх випробуваннях.

45

Композиція модифікатора

	Основний модифікатор	Добавки, % мас.			Еталон
		FeS	Fe ₃ O ₄	Bi ₂ S ₃	
Розтоп Y	Модифікатор С	-	-	1,80	Модифікатор С+Bi ₂ S ₃
	Модифікатор А	1,00	2,00	-	Відомий рівень техніки

Щільність кулястих укралень у чавунах із випробувань модифікатора в розтопі Y наведена на Фіг. 5. Аналіз мікроструктури показав, що модифікатор згідно з цим винаходом (модифікатор С+Bi₂S₃) мав набагато вищу щільність кулястих укралень порівняно з модифікатором за відомим рівнем техніки.

Приклад 4

Два розтопи чавуну, розтопи X і Y, кожен по 275 кг, були розплавлені та оброблені 1,20–1,25 % мас. сфероїдизатора MgFeSi у проміжному ковші з кришкою. Сфероїдизувальний сплав MgFeSi мав таку композицію за масою: 4,33 % мас. Mg, 0,69 % мас. Ca, 0,44 % мас. P3M, 0,44 % мас. Al, 46, % мас. Si, решту склали залізо та випадкові домішки у звичайній кількості. Було використано 0,7 % мас. сталеві стружки як покриття. Норми додавання для всіх модифікаторів склали 0,2 % мас. на кожен розливний ківш. Температура обробки сфероїдизатора становила 1500 °C, а температура розливання становила 1398–1379 °C для розтопу X і 1389–1386 °C для розтопу Y. Час витримки від заповнення розливних ковшів до розливання становив 1 хвилину для всіх випробувань.

У випробуванні розтопу X модифікатор мав таку композицію основного сплаву FeSi: 68,2 % мас. Si; 0,95 % мас. Ca; 0,94 % мас. Ba; 0,93 % мас. Al (у цьому документі позначений як модифікатор D). Частинки основного сплаву FeSi (модифікатор D) були покриті Bi₂S₃ у вигляді частинок. У випробуваннях із розтопом Y модифікатор мав таку саму композицію основного сплаву FeSi, як і модифікатор А, як описано в прикладі 1. Частинки основного сплаву FeSi (модифікатор А) були покриті Bi₂S₃ у вигляді частинок і Sb₂S₃ у вигляді частинок шляхом механічного перемішування до отримання однорідної суміші.

Хімічна композиція для всіх варіантів обробки була такою: 3,55–3,61 % С, 2,3–2,5 % Si, 0,29–0,31 % Mn, 0,009–0,012 % S, 0,04–0,05 % Mg.

Додані кількості Bi₂S₃ у вигляді частинок і Sb₂S₃ у вигляді частинок до основного сплаву FeSi (модифікатор А), а також Bi₂S₃ до основного сплаву FeSi (модифікатор D) наведені в таблиці 4 разом із модифікаторами за відомим рівнем техніки. Кількості Bi₂S₃, Sb₂S₃, FeS і Fe₃O₄ наведені в розрахунку на загальну масу модифікаторів у всіх випробуваннях.

Таблиця 4

Композиції модифікатора

	Основний модифікатор	Добавки, % мас.				Еталон
		FeS	Fe ₃ O ₄	Bi ₂ S ₃	Sb ₂ S ₃	
Розтоп X	Модифікатор А	1	2	-	-	Відомий рівень техніки
	Модифікатор D	-	-	2,46	-	Модифікатор D+Bi ₂ S ₃
Розтоп Y	Модифікатор А	1	2	-	-	Відомий рівень техніки
	Модифікатор А	-	-	1,23	1,39	Модифікатор А+Bi ₂ S ₃ /Sb ₂ S ₃

На Фіг. 6 представлена щільність кулястих укралень у чавунах із випробувань модифікатора в розтопі X. Результати демонструють дуже значну тенденцію до того, що модифікатори, які містять Bi₂S₃, мають набагато вищу щільність кулястих укралень порівняно з модифікаторами за відомим рівнем техніки.

На Фіг. 7 представлена щільність кулястих укралень у чавунах із випробувань модифікатора в розтопі Y. Результати демонструють дуже значну тенденцію до того, що модифікатори, які містять Bi₂S₃+Sb₂S₃, мають вищу щільність кулястих укралень порівняно з модифікатором за відомим рівнем техніки.

Приклад 5

Отримали 275 кг розтопу й обробили 1,20–1,25 % мас. сфероїдизатора MgFeSi у проміжному ковші з кришкою. Сфероїдизувальний сплав MgFeSi мав таку композицію за масою:

4,33 % мас. Mg, 0,69 % мас. Ca, 0,44 % мас. P3M, 0,44 % мас. Al, 46 % мас. Si, решту склали залізо та випадкові домішки у звичайній кількості. Було використано 0,7 % мас. сталеві стружки як покриття. Норми додавання для всіх модифікаторів склали 0,2 % мас. на кожен розливний ківш. Температура обробки сфероїдизатора становила 1500 °С, а температура розливання становила 1373–1368 °С. Час витримки від заповнення розливних ковшів до розливання становив 1 хвилину для всіх випробувань. Зразки для випробування на розрив із Ø 28 мм були відлиті в стандартних формах і були вирізані та підготовлені відповідно до стандартного порядку перед оцінкою із застосуванням програмного забезпечення для автоматичного аналізу зображень.

Модифікатор, який у цьому документі позначений як модифікатор А, мав таку композицію основного сплаву FeSi: 74,2 % мас. Si, 0,97 % мас. Al, 0,78 % мас. Ca, 1,55 % мас. Ce, решта — залізо та випадкові домішки у звичайній кількості. Суміш оксиду вісмуту, сульфїду вісмуту, оксиду сурми та сульфїду сурми у вигляді частинок із композиції, зазначеної в таблиці 5, додавали до частинок основного сплаву FeSi (модифікатор А) і механічно перемішували до отримання однорідної суміші.

Кінцевий чавун мав таку хімічну композицію: 3,74 % мас. С, 2,37 % мас. Si, 0,20 % мас. Mn, 0,011 % мас. S, 0,037 % мас. Mg. Усі аналізи були виконані в межах, установлених перед початком випробування.

Додані кількості Bi₂S₃ у вигляді частинок, Bi₂O₃ у вигляді частинок, Sb₂O₃ у вигляді частинок і Sb₂S₃ у вигляді частинок до основного сплаву FeSi (модифікатор А) наведені в таблиці 5 разом із модифікаторами за відомим рівнем техніки. Кількості Bi₂S₃, Bi₂O₃, Sb₂S₃, Sb₂O₃, FeS і Fe₃O₄ наведені в розрахунку на загальну масу модифікаторів у всіх випробуваннях.

Таблиця 5

Композиції модифікатора

Основний модифікатор	Добавки, % мас.						Еталон
	FeS	Fe ₃ O ₄	Bi ₂ S ₃	Sb ₂ S ₃	Bi ₂ O ₃	Sb ₂ O ₃	
Модифікатор А	1	2	-	-	-	-	Відомий рівень техніки
Модифікатор А	-	-	0,5	0,5	0,5	0,5	Модифікатор А + комб. 1
Модифікатор А	-	-	4	4	4	4	Модифікатор А + комб. 2

На Фіг. 8 представлена щільність кулястих укралень у чавунах із випробувань модифікатора згідно з таблицею 5. Результати демонструють дуже значну тенденцію до того, що модифікатори згідно з цим винаходом з основним сплавом FeSi, які містять Bi₂S₃, Bi₂O₃, Sb₂S₃ і Sb₂O₃ у вигляді частинок, мають значно більшу щільність кулястих укралень порівняно з модифікаторами за відомим рівнем техніки. Термічний аналіз (не наведений у цьому документі) показав чітку тенденцію того, що значення T_{Elow} є значно вищим у зразках, модифікованих Bi₂S₃, Bi₂O₃, Sb₂S₃, Sb₂O₃, які містять модифікатори з основним сплавом FeSi, порівняно з модифікатором за відомим рівнем техніки.

Після ознайомлення з описаними різними варіантами здійснення цього винаходу фахівцям у цій галузі буде очевидно, що можуть бути використані й інші варіанти здійснення, які включають наведені концепції. Ці та інші приклади цього винаходу, які проілюстровані вище та на доданих кресленнях, наведені виключно для прикладу, а фактичний обсяг цього винаходу слід визначати за наведеною далі формулою винаходу.

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

1. Модифікатор для виготовлення чавуну з кулястим графітом, причому вказаний модифікатор містить сплав феросиліцію у вигляді частинок, який складається з:

від 40 до 80 мас. % Si;

0,02-8 мас. % Ca;

0-5 мас. % Sr;

0-12 мас. % Ba;

0-15 мас. % рідкісноземельних металів;

0-5 мас. % Mg;

0,05-5 мас. % Al;

0-10 мас. % Mn;

0-10 мас. % Ti;

0-10 мас. % Zr;

решту складає Fe та випадкові домішки у звичайній кількості, причому вказаний модифікатор також містить, за масою в розрахунку на загальну масу модифікатора:

від 0,1 до 15 % Bi_2S_3 у вигляді частинок і

5 не обов'язково від 0,1 до 15 % Bi_2O_3 у вигляді частинок і/або від 0,1 до 15 % Sb_2O_3 у вигляді частинок, і/або від 0,1 до 15 % Sb_2S_3 у вигляді частинок, і/або від 0,1 до 5 % одного чи більше з Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , FeO у вигляді частинок або їх суміші, і/або від 0,1 до 5 % одного чи більше з FeS, FeS_2 , Fe_3S_4 у вигляді частинок або їх суміші.

10 2. Модифікатор за п. 1, який **відрізняється** тим, що сплав феросиліцію містить від 45 до 60 мас. % Si.

3. Модифікатор за п. 1, який **відрізняється** тим, що сплав феросиліцію містить від 60 до 80 мас. % Si.

4. Модифікатор за будь-яким із попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що рідкісноземельні метали включають церій (Ce), лантан (La), ітрій (Y) і/або мішметал.

15 5. Модифікатор за будь-яким із попередніх пунктів, причому модифікатор містить від 0,5 до 10 мас. % Bi_2S_3 у вигляді частинок.

6. Модифікатор за будь-яким із попередніх пунктів, причому модифікатор містить від 0,1 до 10 % Bi_2O_3 у вигляді частинок.

20 7. Модифікатор за будь-яким із попередніх пунктів, причому модифікатор містить від 0,1 до 8 % Sb_2O_3 у вигляді частинок.

8. Модифікатор за будь-яким із попередніх пунктів, причому модифікатор містить від 0,1 до 8 % Sb_2S_3 у вигляді частинок.

25 9. Модифікатор за будь-яким із попередніх пунктів, причому модифікатор містить від 0,5 до 3 % одного чи більше з Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , FeO у вигляді частинок або їх суміші і/або від 0,5 до 3 % одного чи більше з FeS, FeS_2 , Fe_3S_4 у вигляді частинок або їх суміші.

30 10. Модифікатор за будь-яким із попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що загальна кількість Bi_2S_3 у вигляді частинок і не обов'язково Bi_2O_3 у вигляді частинок і/або Sb_2O_3 у вигляді частинок, і/або Sb_2S_3 у вигляді частинок, і/або одного чи більше з Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , FeO у вигляді частинок або їх суміші, і/або одного чи більше з FeS, FeS_2 , Fe_3S_4 у вигляді частинок або їх суміші становить до 20 мас. % в розрахунку на загальну масу модифікатора.

35 11. Модифікатор за будь-яким із попередніх пунктів, причому модифікатор наявний у вигляді шихти або фізичної суміші сплаву феросиліцію у вигляді частинок і Bi_2S_3 у вигляді частинок, і не обов'язково Bi_2O_3 у вигляді частинок і/або Sb_2O_3 у вигляді частинок, і/або Sb_2S_3 у вигляді частинок, і/або одного чи більше з Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , FeO у вигляді частинок або їх суміші, і/або одного чи більше з FeS, FeS_2 , Fe_3S_4 у вигляді частинок або їх суміші.

40 12. Модифікатор за будь-яким із попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що Bi_2S_3 у вигляді частинок і не обов'язково Bi_2O_3 у вигляді частинок і/або Sb_2O_3 у вигляді частинок, і/або Sb_2S_3 у вигляді частинок, і/або один чи більше з Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , FeO у вигляді частинок або їх суміш, і/або один чи більше з FeS, FeS_2 , Fe_3S_4 у вигляді частинок або їх суміш присутні у вигляді сполук, що покривають поверхню частинок, на сплаві на основі феросиліцію у вигляді частинок.

45 13. Модифікатор за будь-яким із попередніх пунктів, причому модифікатор наявний у формі агломератів, отриманих із суміші сплаву феросиліцію у вигляді частинок, і Bi_2S_3 у вигляді частинок, і не обов'язково Bi_2O_3 у вигляді частинок і/або Sb_2O_3 у вигляді частинок, і/або Sb_2S_3 у вигляді частинок, і/або одного чи більше з Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , FeO у вигляді частинок або їх суміші, і/або одного чи більше з FeS, FeS_2 , Fe_3S_4 у вигляді частинок або їх суміші.

50 14. Модифікатор за будь-яким із попередніх пунктів, причому модифікатор наявний у формі брикетів, отриманих із суміші сплаву феросиліцію у вигляді частинок, і Bi_2S_3 у вигляді частинок, і не обов'язково Bi_2O_3 у вигляді частинок і/або Sb_2O_3 у вигляді частинок, і/або Sb_2S_3 у вигляді частинок, і/або одного чи більше з Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , FeO у вигляді частинок або їх суміші, і/або одного чи більше з FeS, FeS_2 , Fe_3S_4 у вигляді частинок або їх суміші.

55 15. Модифікатор за будь-яким із попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що сплав на основі феросиліцію у вигляді частинок і Bi_2S_3 у вигляді частинок, і не обов'язково Bi_2O_3 у вигляді частинок і/або Sb_2O_3 у вигляді частинок, і/або Sb_2S_3 у вигляді частинок, і/або один чи більше з Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , FeO у вигляді частинок або їх суміш, і/або один чи більше з FeS, FeS_2 , Fe_3S_4 у вигляді частинок або їх суміш додають окремо, але одночасно до рідкого чавуну.

16. Спосіб виробництва модифікатора за пп. 1-15, який включає:

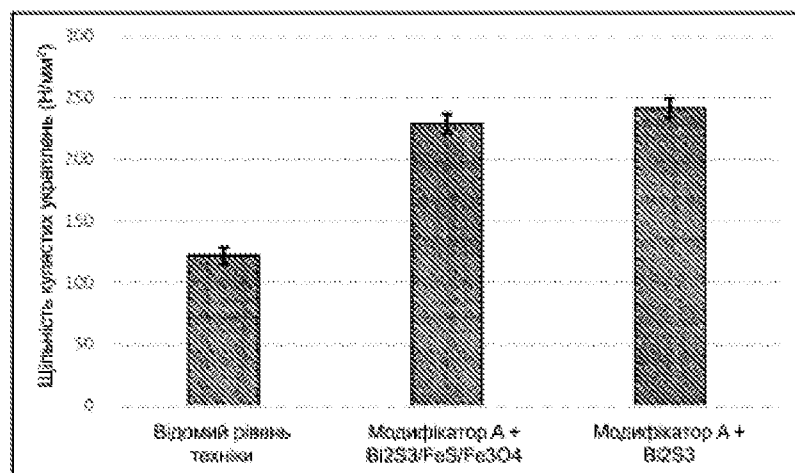
забезпечення основного сплаву у вигляді частинок, який містить

від 40 до 80 мас. % Si;

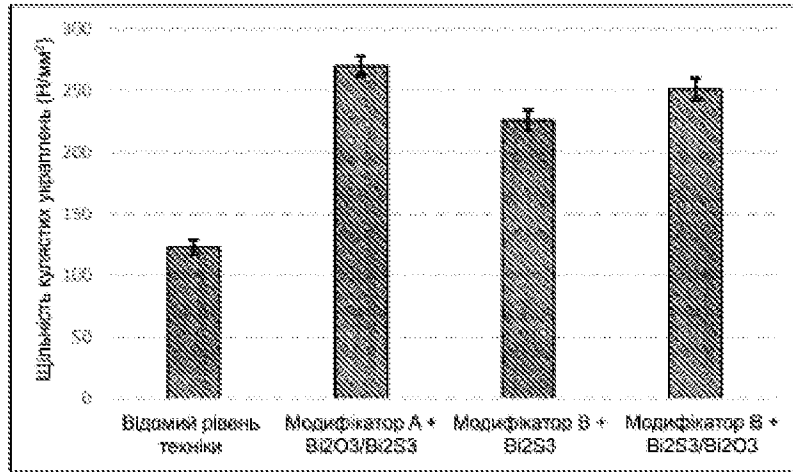
0,02-8 мас. % Ca;

60 0-5 мас. % Sr;

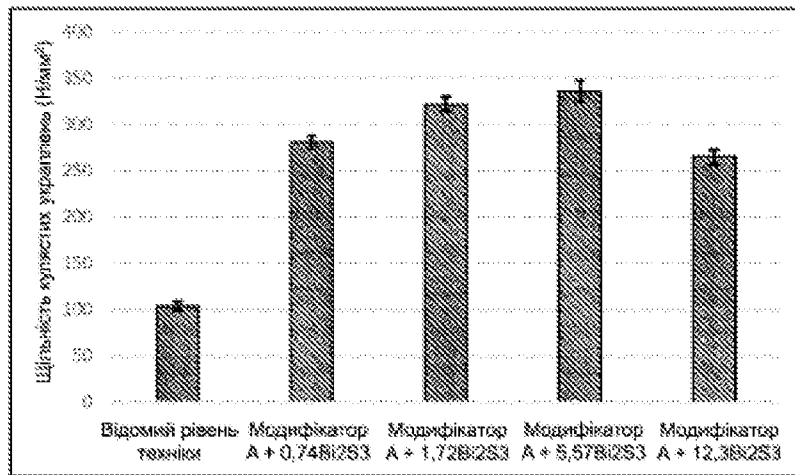
- 0-12 мас. % Ва;
 0-15 мас. % рідкісноземельних металів;
 0-5 мас. % Mg;
 0,05-5 мас. % Al;
- 5 0-10 мас. % Mn;
 0-10 мас. % Ti;
 0-10 мас. % Zr;
- решту складає Fe та випадкові домішки у звичайній кількості, і додавання до вказаної основи у вигляді частинок, за масою в розрахунку на загальну масу модифікатора: від 0,1 до 15 % Bi_2S_3 у вигляді частинок і необов'язково від 0,1 до 15 % Bi_2O_3 у вигляді частинок і/або від 0,1 до 15 % Sb_2O_3 у вигляді частинок, і/або від 0,1 до 15 % Sb_2S_3 у вигляді частинок, і/або від 0,1 до 5 % одного чи більше з Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , FeO у вигляді частинок або їх суміші, і/або від 0,1 до 5 % одного чи більше з FeS, FeS_2 , Fe_3S_4 у вигляді частинок або їх суміші для виробництва вказаного модифікатора.
- 15 17. Спосіб за п. 16, який **відрізняється** тим, що Bi_2S_3 у вигляді частинок і необов'язково Bi_2O_3 у вигляді частинок і/або Sb_2O_3 у вигляді частинок, і/або Sb_2S_3 у вигляді частинок, і/або один чи більше з Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , FeO у вигляді частинок або їх суміш, і/або один чи більше з FeS, FeS_2 , Fe_3S_4 у вигляді частинок або їх суміш, за наявності, перемішують або поєднують з основним сплавом у вигляді частинок.
- 20 18. Спосіб за п. 17, який **відрізняється** тим, що Bi_2S_3 у вигляді частинок і необов'язково Bi_2O_3 у вигляді частинок і/або Sb_2O_3 у вигляді частинок, і/або Sb_2S_3 у вигляді частинок, і/або один чи більше з Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , FeO у вигляді частинок або їх суміш, і/або один чи більше з FeS, FeS_2 , Fe_3S_4 у вигляді частинок або їх суміш, за наявності, перемішують перед змішуванням з основним сплавом у вигляді частинок.
- 25 19. Застосування модифікатора за пп. 1-15 для виготовлення чавуну з кулястим графітом шляхом додавання модифікатора до розтопу чавуну перед литтям, або як модифікатора у формі.
20. Застосування за п. 19, яке **відрізняється** тим, що сплав на основі феросиліцію у вигляді частинок і Bi_2S_3 у вигляді частинок, і необов'язково Bi_2O_3 у вигляді частинок і/або Sb_2O_3 у вигляді частинок, і/або Sb_2S_3 у вигляді частинок, і/або один чи більше з Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , FeO у вигляді частинок або їх суміш, і/або один чи більше з FeS, FeS_2 , Fe_3S_4 у вигляді частинок або їх суміш додають у вигляді шихти або механічної суміші до розтопу чавуну.
- 30 21. Застосування за п. 19, яке **відрізняється** тим, що сплав на основі феросиліцію у вигляді частинок і Bi_2S_3 у вигляді частинок, і необов'язково Bi_2O_3 у вигляді частинок і/або Sb_2O_3 у вигляді частинок, і/або Sb_2S_3 у вигляді частинок, і/або один чи більше з Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , FeO у вигляді частинок або їх суміш, і/або один чи більше з FeS, FeS_2 , Fe_3S_4 у вигляді частинок або їх суміш додають окремо, але одночасно до розтопу чавуну.
- 35



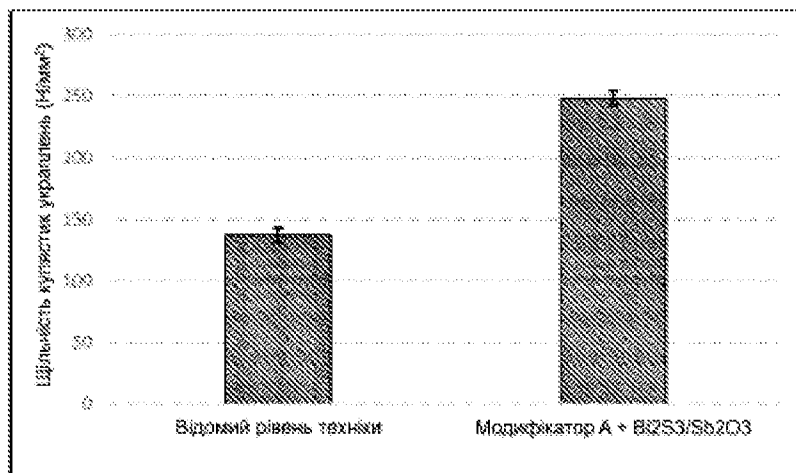
Фіг. 1



Фіг. 2



Фіг. 3



Фіг. 4

