



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 126302

(13) C2

(51) МПК

C21C 1/10 (2006.01)

C22C 33/08 (2006.01)

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

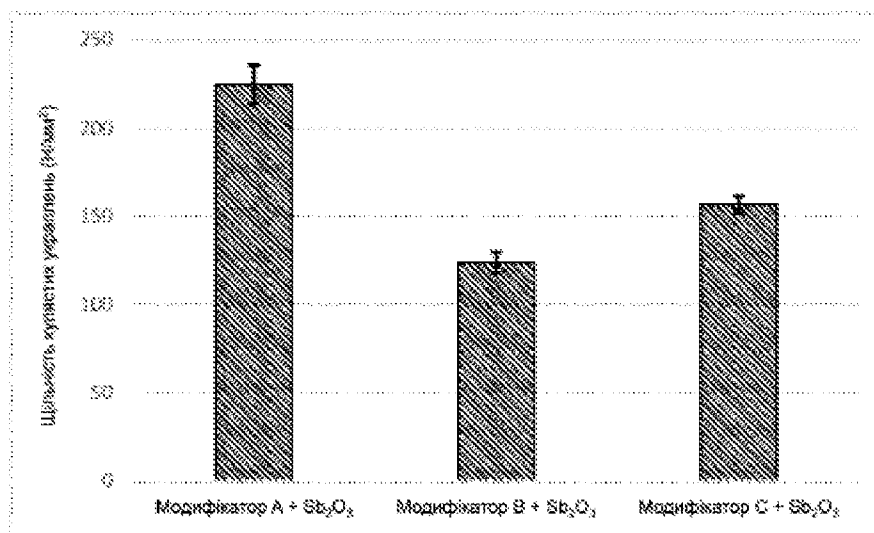
(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

(21) Номер заявки:	а 2020 04822	(72) Винахідник(и):	Кнустад Оддвар (NO)
(22) Дата подання заявки:	21.12.2018	(73) Володілець (володільці):	ЕЛКЕМ АСА, Drammensveien 169, 0277 Oslo, Norway (NO)
(24) Дата, з якої є чинними права інтелектуальної власності:	15.09.2022	(74) Представник:	Бочаров Максим Анатолійович, реєстр. №367
(31) Номер попередньої заявки відповідно до Парижської конвенції:	20172065	(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою:	EP 1126037 A1, 22.08.2001 CN 103898268 B, 26.08.2015 LARRAÑAGA P. ET AL, "Effect of Antimony and Cerium on the Formation of Chunky Graphite during Solidification of Heavy-Section Castings of Near-Eutectic Spheroidal Graphite Irons", METALLURGICAL AND MATERIALS TRANSACTIONS A, SPRINGER-VERLAG, NEW YORK, 16 January 2009, vol. 40, no. 3, pages 654 - 661
(32) Дата подання попередньої заявки відповідно до Парижської конвенції:	29.12.2017		
(33) Код держави-учасниці Парижської конвенції, до якої подано попередню заявку:	NO		
(41) Публікація відомостей про заявку:	10.11.2020, Бюл.№ 21		
(46) Публікація відомостей про державну реєстрацію:	14.09.2022, Бюл.№ 37		
(86) Номер та дата подання міжнародної заявки, поданої відповідно до Договору РСТ	PCT/NO2018/050328, 21.12.2018		

(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 приблизно від 40 до 80 мас. % Si; 0,02-10 мас. % Ca; 0-15 мас. % рідкісноземельних металів; 0-5 мас. % Al; 0-5 мас. % Sr; 0-5 мас. % Mg; 0-12 мас. % Ba; 0-10 мас. % Zr; 0-10 мас. % Ti; 0-10 мас. % Mn; причому принаймні один з елементів Ba, Sr, Zr, Mn чи Ti або їхня сукупність присутній(я) у кількості щонайменше 0,05 мас. %, решту складають Fe та випадкові домішки у звичайній кількості, причому вказаний модифікатор додатково містить, за масою, у розрахунку на загальну масу модифікатора: від 0,1 до 15 мас. % Sb₂O₃ у вигляді частинок, способу виробництва такого модифікатора та застосування такого модифікатора.

UA 126302 C2



Фиг. 1

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

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 карбиду заліза, такий чавун називають білим чавуном, і за фізичними характеристиками він є твердим і крихким, що в більшості варіантів застосування є небажаним. Якщо вуглець має форму графіту, чавун є м'яким і таким, що піддається обробці.

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

Форму, якої набирає графіт, а також кількість 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 карбиду заліза, зокрема на тонких ділянках, часто є проблемою. Утворення карбиду заліза відбувається за швидкого охолодження тонких ділянок порівняно з повільнішим охолодженням товстих ділянок лиття. Утворення карбиду 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 числової щільності кулястих укрплень 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 виготовлення легших промислових зразків лиття. 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 галузі новими та покращеними модифікаторами.

Вважається, що кальцій та деякі інші елементи пригнічують утворення карбиду заліза та сприяють утворенню графіту. Більшість модифікаторів містять кальцій. Додавання цих супресантів карбиду 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 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).

Пригнічення утворення карбиду 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 числової щільності кулястих укрплень графіту і в такий спосіб підвищує ефективність модифікування та посилює пригнічення карбиду. 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 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 відомо, призводить до переродження структури кулястого 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.

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.

Згідно з WO 95/24508 і WO 99/29911 оксиди заліза, а саме FeO, Fe₂O₃ і Fe₃O₄, є переважними оксидами металу. Іншими оксидами металів, згаданими в цих патентних заявках, є SiO₂, MnO, MgO, CaO, Al₂O₃, TiO₂ та 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 десяту 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 високоефективного модифікатора, який утворює велику кількість центрів кристалізації, що дає змогу забезпечити високу числову щільність кулястих укралень графіту. 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 умістом сурми без недоліків попереднього рівня 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

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 приблизно від 40 до 80 % мас. Si; 0,02-10 % мас. Ca; 0-15 % мас. рідкісноземельних металів; 0-5 % мас. Al; 0-5 % мас. Sr; 0-5 % мас. Mg; 0-12 % мас. Ba; 0-10 % мас. Zr; 0-10 % мас. Ti; 0-10 % мас. Mn; решту складає Fe та випадкові домішки у звичайній кількості, причому принаймні один з елементів Ba, Sr, Zr, Mn чи Ti, або їхня сукупність, присутній (-я) у кількості щонайменше 0,05 % мас., і причому вказаний модифікатор додатково містить, за масою, у розрахунку на загальну масу модифікатора: від 0,1 до 15 % мас. Sb₂O₃ у вигляді частинок.

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.

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 0,02 до 5 % мас. Са. В іншому варіанті здійснення сплав феросиліцію містить від 0,5 до 3 % мас. Са. 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. Ва. В іншому варіанті здійснення сплав феросиліцію містить від 0,1 до 5 % мас. Ва. 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.

В одному варіанті здійснення принаймні один з елементів Ba, Sr, Zr, Mn чи Ti, або їхня сукупність, присутній (-я) у кількості щонайменше 0,1 % мас.

В одному варіанті здійснення модифікатор містить від 0,5 до 10 % Sb_2O_3 у вигляді частинок.

В одному варіанті здійснення модифікатор присутній у вигляді шихти або механічної/фізичної суміші сплаву феросиліцію у вигляді частинок і Sb_2O_3 у вигляді частинок.

В одному варіанті здійснення Sb_2O_3 у вигляді частинок присутній у вигляді сполуки, що покриває поверхню частинок, на сплаві на основі феросиліцію у вигляді частинок.

В одному варіанті здійснення Sb_2O_3 у вигляді частинок механічно змішують або поєднують зі сплавом на основі феросиліцію у вигляді частинок у присутності в'язучої речовини.

В одному варіанті здійснення модифікатор присутній у вигляді агломератів, отриманих із суміші сплаву феросиліцію у вигляді частинок і Sb_2O_3 у вигляді частинок у присутності в'язучої речовини.

В одному варіанті здійснення модифікатор присутній у вигляді брикетів, отриманих із суміші сплаву феросиліцію у вигляді частинок і Sb_2O_3 у вигляді частинок у присутності в'язучої речовини.

В одному варіанті здійснення сплав на основі феросиліцію у вигляді частинок і Sb_2O_3 у вигляді частинок 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; 0,02-10 % мас. Ca; 0-5 % мас. Sr; 0-12 % мас. Ba; 0-15 % мас. рідкісноземельних металів; 0-5 % мас. Mg; 0-5 % мас. Al; 0-10 % мас. Mn; 0-10 % мас. Ti; 0-10 % мас. Zr; решту складає Fe та випадкові домішки у звичайній кількості, причому принаймні один з елементів Ba, Sr, Zr, Mn чи Ti, або їхня сукупність, присутній (-я) у кількості щонайменше 0,05 % мас., і причому вказаний модифікатор додатково містить, за масою, у розрахунку на загальну масу модифікатора: від 0,1 до 15 % мас. Sb_2O_3 у вигляді частинок для виробництва вказаного модифікатора.

В одному варіанті здійснення способу Sb_2O_3 у вигляді частинок механічно змішують або поєднують з основним сплавом у вигляді частинок.

В одному варіанті здійснення способу Sb_2O_3 у вигляді частинок механічно змішують або поєднують з основним сплавом у вигляді частинок у присутності в'язучої речовини. В іншому варіанті здійснення способу з механічно змішаних або поєднаних основного сплаву у вигляді частинок і Sb_2O_3 у вигляді частинок 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, одночасно з литтям або як модифікатора у формі.

В одному варіанті здійснення використання модифікатора сплав на основі феросиліцію у вигляді частинок і Sb_2O_3 у вигляді частинок додають у вигляді шихти або механічної/фізичної суміші до розтопу чавуну.

В одному варіанті здійснення використання модифікатора сплав на основі феросиліцію у вигляді частинок і Sb_2O_3 у вигляді частинок додають окремо, але одночасно до розтопу чавуну.

Короткий опис графічних зображень

На Фіг. 1 показана діаграма, на якій представлена числова щільність кулястих укрплень (кількість кулястих укрплень на мм^2 , скорочено Н/ мм^2) у зразках чавуну з розтопу AJ у прикладі 1.

На Фіг. 2 показана діаграма, на якій представлена числова щільність кулястих укрплень (кількість кулястих укрплень на мм^2 , скорочено Н/ мм^2) у зразках чавуну з розтопу CH у прикладі 2.

Детальний опис винаходу

Згідно з цим винаходом запропонований високоефективний модифікатор для виготовлення чавуну з кулястим графітом. Модифікатор містить основний сплав FeSi, у якому принаймні один з елементів Ba, Sr, Zr, Mn чи Ti, або їхня сукупність, присутній у кількості щонайменше 0,05 %

мас., поєднаний з оксидом сурми (Sb_2O_3) у вигляді частинок. Модифікатор згідно з цим винаходом є простим у виробництві, причому кількість Sb у модифікаторі легко контролювати та змінювати. Складні та затратні етапи легування уникаються, отже, модифікатор може бути виготовлений із меншими витратами порівняно з модифікаторами за відомим рівнем техніки, які містять 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. Чистий сплав 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 чавуну, компактного чавуну 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 0,02-10 % мас. Ca; приблизно 0-5 % мас. Sr; приблизно 0-12 % мас. Ba; приблизно 0-15 % мас. рідкісноземельних металів; приблизно 0-5 % мас. Mg; приблизно 0-5 % 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, причому принаймні один з елементів Ba, Sr, Zr, Mn чи Ti, або їхня сукупність, присутній (-я) у кількості щонайменше приблизно 0,05 % мас., наприклад приблизно 0,1 % мас.

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 стабілізувальним 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 Sb_2O_3 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 феросиліцієвих 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 10 % мас. кальцію. У деяких варіантах застосування бажано забезпечити низький вміст Ca в основному сплаві FeSi, наприклад від 0,02 до 0,5 % мас. В інших варіантах застосування вміст Ca може бути вищим, наприклад від 0,5 до 5 % 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.

Основний сплав FeSi може містити до 15 % мас. рідкісноземельних металів (РЗМ). РЗМ 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. Останнім часом важчі рідкісноземельні метали часто видаляють із мішметалу, а композиція сплаву мішметалу може містити близько 65 % Ce та близько 35 % La, а також слідові кількості важчих рідкісноземельних металів, як-от неодиму (Nd) і празеодиму (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 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 сплавом FeSi для отримання високоміцного чавуну з кулястим графітом. У цьому винаході вміст Al має становити до приблизно 5 % мас., наприклад 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.

Сурма, як відомо, має високу ефективність модифікування та забезпечує збільшення кількості центрів кристалізації. Однак наявність у розтопі невеликої кількості Sb (її також називають небажаним елементом) може призводити до зниження ступеня сфероїдизації. Цей негативний ефект можна нейтралізувати за допомогою Ce або іншого рідкісноземельного металу. Згідно з цим винаходом кількість Sb_2O_3 у вигляді частинок має становити від 0,1 до 15 % мас. у розрахунку на загальну кількість модифікатора. У деяких варіантах здійснення кількість Sb_2O_3 становить 0,5-10 % мас. Гарні результати також отримують, якщо кількість Sb_2O_3 становить від приблизно 0,5 до приблизно 3,5 % мас. у розрахунку на загальну масу модифікатора. Розмір частинок Sb_2O_3 має бути невеликим, а саме мікронним (наприклад, 10-150 мкм), завдяки чому в разі введення в розтоп чавуну частинки Sb_2O_3 дуже швидко розплавляються або розчиняються.

Додавання Sb у вигляді частинок Sb_2O_3 замість легування Sb зі сплавом FeSi забезпечує низку переваг. Хоча Sb є ефективним модифікатором, кисень також має важливе значення для ефективності модифікатора. Ще однією перевагою є гарна відтворюваність і гнучкість композиції модифікатора, оскільки кількість і однорідність Sb_2O_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.

Слід розуміти, що композиція основного сплаву FeSi може бути змінена у визначеному діапазоні, і для фахівця в цій галузі техніки буде очевидно, що кількість легувальних елементів разом складає 100 %. Існує велика кількість звичайних сплавів модифікатора на основі FeSi, і для фахівця в цій галузі техніки є очевидним, як можна змінити композицію на основі FeSi на їхній основі у визначених межах.

Норма додавання модифікатора згідно з цим винаходом до розтопу чавуну зазвичай становить від приблизно 0,1 до 0,8 % мас. Фахівець у цій галузі техніки зможе відрегулювати норму додавання залежно від вмісту елементів, наприклад застосування модифікатора з високим вмістом Sb зазвичай передбачає нижчу норму додавання.

Модифікатор за цим винаходом отримують шляхом забезпечення основного сплаву FeSi у вигляді частинок, який має композицію, визначену в цьому документі, і додавання до вказаної основи у вигляді частинок Sb_2O_3 у вигляді частинок для отримання цього модифікатора. Частинок Sb_2O_3 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'язкої речовини, однак слід зазначити, що присутність в'язкої речовини не є обов'язковою. Частинок Sb_2O_3 також можуть бути поєднані з частинками основного сплаву FeSi для забезпечення однорідно змішаного модифікатора. Поєднання частинок Sb_2O_3 із частинками основного сплаву FeSi може призводити до утворення стійкого покриття на частинках основного сплаву FeSi. Однак слід зазначити, що змішування та/або поєднання частинок Sb_2O_3 з основним сплавом FeSi у вигляді частинок не є обов'язковим для досягнення ефекту модифікування. Основний сплав FeSi у вигляді частинок і частинки Sb_2O_3 можуть додавати окремо, але одночасно до рідкого чавуну. Модифікатор також може бути доданий як модифікатор у формі. З частинок модифікатора зі сплавом FeSi і частинок Sb_2O_3 також можуть утворювати агломерати чи брикети згідно із загальновідомими способами.

У наведених нижче прикладах показано, що додавання Sb_2O_3 разом із частинками основного сплаву FeSi призводить до високої числової щільності кулястих укрплень у разі додавання модифікатора до чавуну. Висока кількість кулястих укрплень дає змогу зменшити кількість модифікатора, потрібну для досягнення бажаного ефекту модифікування.

Приклади

Усі досліджувані зразки були проаналізовані щодо мікроструктури для визначення щільності кулястих укрплень. 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 $\delta \varnothing 28$ 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 укрплень (яку також називають числовою щільністю кулястих укрплень) - це кількість кулястих укрплень (яку також називають кількістю кулястих укрплень) на mm^2 , скорочено Н/мм².

Приклад 1

Один розтоп чавуну, а саме розтоп AJ, у кількості 275 кг був розплавлений і оброблений 1,20-1,25 % мас. сплаву MgFeSi сфероїдизатора, який мав таку композицію: 46 % мас. Si, 4,33 % мас. Mg, 0,69 % мас. Ca, 0,44 % мас. P3M, 0,44 % мас. Al, решту склали Fe та випадкові домішки у звичайній кількості, у проміжному ковші з кришкою. Було використано 0,7 % мас. сталеві стружки як покриття. З ковша для обробки розтоп розливали в розливні ковші. Норми додавання модифікаторів складали 0,2 % мас. на кожен розливний ківш. Температура обробки MgFeSi становила 1500 °C, а температура розливання становила 1380–1352 °C. Час витримки від заповнення розливних ковшів до розливання становив 1 хвилину для всіх випробувань.

Випробувані модифікатори містили три різні сплави на основі феросиліцію з такими композиціями:

Модифікатор А: 74 % мас. Si, 2,42 % мас. Ca, 1,73 % мас. Zr, 1,23 % мас. Al, решту склали Fe та випадкові домішки у звичайній кількості.

Модифікатор В: 68,2 % мас. Si, 0,95 % мас. Ca, 0,94 % мас. Ba, 0,93 % мас. Al, решту склали Fe та випадкові домішки у звичайній кількості.

Модифікатор С: 64,4 % мас. Si, 1,51 % мас. Ca, 0,53 % мас. Ba, 4,17 % мас. Zr, 3,61 % мас. Mn, 1,29 % мас. Al, решту склали Fe та випадкові домішки у звичайній кількості.

Частинок основного сплаву феросиліцію (модифікатори А, В і С) були покриті Sb_2O_3 у вигляді частинок шляхом механічного перемішування до отримання однорідної суміші.

Кінцева хімічна композиція чавуну для всіх варіантів обробки була такою: 3,5-3,7 % мас. С, 2,3-2,5 % мас. Si, 0,29-0,31 % мас. Mn, 0,009-0,011 % мас. S, 0,04-0,05 % мас. Mg.

Кількості Sb_2O_3 у вигляді частинок, додані до основного сплаву FeSi (модифікатори А, В і С), наведені в таблиці 1. Кількості Sb_2O_3 дорівнюють кількості сполуки в розрахунку на загальну масу модифікаторів у всіх випробуваннях.

Таблиця 1

Композиції модифікатора.

	Основний модифікатор	Добавки, % мас.	Еталон
		Sb_2O_3	
Розтоп АJ	Модифікатор А	1,20	Модифікатор А+ Sb_2O_3
	Модифікатор В	1,20	Модифікатор В+ Sb_2O_3
	Модифікатор С	1,20	Модифікатор С+ Sb_2O_3

Щільність кулястих укралень у чавунах із випробувань модифікатора в розтопі АJ наведена на Фіг. 1. Аналіз мікроструктури показав, що модифікатор згідно з цим винаходом (модифікатор А+ Sb_2O_3) мав дуже високу щільність кулястих укралень. Аналіз мікроструктури показав, що обидва модифікатори, а саме модифікатор В+ Sb_2O_3 і модифікатор С+ Sb_2O_3 , згідно з цим винаходом є придатними для модифікування високоміцного чавуну з кулястим графітом і забезпечують високу щільність кулястих укралень.

Приклад 2

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. сталевий стружки як покриття. Норми додавання для всіх модифікаторів складали 0,2 % мас. на кожен розливний ківш. Температура обробки сфероїдизатора становила 1500 °С, а температура розливання становила 1365-1359 °С. Час витримки від заповнення розливних ковшів до розливання становив 1 хвилину для всіх випробувань. Зразки для випробування на розрив із $\varnothing 28$ 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 % мас. Si, 1,23 % мас. Al, 2,42 % мас. Ca, 1,73 % мас. Zr, решта - залізо та випадкові домішки у звичайній кількості. Оксид сурми у вигляді частинок у кількості, зазначеній у таблиці 2, додавали до частинок основного сплаву FeSi (модифікатор А) і шляхом механічного перемішування отримували однорідну суміш.

Кінцевий чавун мав таку хімічну композицію: 3,84 % мас. С, 2,32 % мас. Si, 0,20 % мас. Mn, 0,017 % мас. S, 0,038 % мас. Mg.

Кількості Sb_2O_3 у вигляді частинок, додані до основного сплаву FeSi (модифікатор А), наведені в таблиці 2. Кількості Sb_2O_3 розраховані на загальну масу модифікаторів у всіх випробуваннях.

Таблиця 2

Композиції модифікатора.

	Основний модифікатор	Добавки, % мас.	Еталон
		Sb_2O_3	
Розтоп СН	Модифікатор А	3	Модифікатор А+3 % Sb_2O_3
	Модифікатор А	5	Модифікатор А+5 % Sb_2O_3
	Модифікатор А	8	Модифікатор А+8 % Sb_2O_3 ¹⁰
	Модифікатор А	12	Модифікатор А+12 % Sb_2O_3

Щільність кулястих укралень у чавунах із випробувань модифікатора в розтопі СН наведена на Фіг. 2. Аналіз мікроструктури показав, що модифікатори згідно з цим винаходом (модифікатор А+ Sb_2O_3 в різних кількостях) є придатними для модифікування високоміцного чавуну з кулястим графітом і забезпечують високу щільність кулястих укралень.

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:
 - приблизно від 40 до 80 мас. % Si;
 - 0,02-10 мас. % Ca;
 - 0-15 мас. % рідкісноземельних металів;
 - 0-5 мас. % Al;
 - 0-5 мас. % Sr;
 - 0-5 мас. % Mg;
 - 0-12 мас. % Ba;
 - 0-10 мас. % Zr;
 - 0-10 мас. % Ti;
 - 0-10 мас. % Mn;
 причому принаймні один з елементів Ba, Sr, Zr, Mn чи Ti або їхня сукупність присутній(я) у кількості щонайменше 0,05 мас. %, а решту складають Fe та випадкові домішки у звичайній кількості, причому вказаний модифікатор додатково містить, за масою, у розрахунку на загальну масу модифікатора: від 0,1 до 15 мас. % Sb_2O_3 у вигляді частинок.
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.
5. Модифікатор за будь-яким із попередніх пунктів, причому модифікатор містить від 0,5 до 10 мас. % Sb_2O_3 у вигляді частинок.
6. Модифікатор за будь-яким із попередніх пунктів, причому модифікатор присутній у вигляді шихти або фізичної суміші сплаву феросиліцію у вигляді частинок і Sb_2O_3 у вигляді частинок.
7. Модифікатор за будь-яким із попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що Sb_2O_3 у вигляді частинок присутній у вигляді сполуки, що покриває поверхню частинок, на сплаві феросиліцію у вигляді частинок.
8. Модифікатор за будь-яким із попередніх пунктів, причому модифікатор присутній у вигляді агломератів або брикетів, отриманих із суміші сплаву феросиліцію у вигляді частинок і Sb_2O_3 у вигляді частинок.
9. Модифікатор за будь-яким із попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що сплав на основі феросиліцію у вигляді частинок і Sb_2O_3 у вигляді частинок додають окремо, але одночасно до рідкого чавуну.
10. Спосіб виробництва модифікатора за пп. 1-9, який включає:
 - забезпечення основного сплаву у вигляді частинок, який містить:
 - від 40 до 80 мас. % Si;
 - від 0,02 до 10 мас. % Ca;
 - 0-15 мас. % рідкісноземельних металів;
 - 0-5 мас. % Al;
 - 0-5 мас. % Sr;
 - 0-5 мас. % Mg;
 - 0-12 мас. % Ba;
 - 0-10 мас. % Zr;
 - 0-10 мас. % Ti;
 - 0-10 мас. % Mn;
 - причому принаймні один з елементів Ba, Sr, Zr, Mn чи Ti або їхня сукупність присутній(я) у кількості щонайменше 0,05 мас. %, а решту складають Fe та випадкові домішки у звичайній кількості, і додавання до вказаного основного сплаву у вигляді частинок від 0,1 до 15 мас. % Sb_2O_3 у вигляді частинок для отримання вказаного модифікатора.

11. Спосіб за п. 10, який **відрізняється** тим, що Sb_2O_3 у вигляді частинок змішують або поєднують з основним сплавом у вигляді частинок.
12. Застосування модифікатора за пп. 1-9 для виготовлення чавуну з кулястим графітом шляхом додавання модифікатора до розтопу чавуну перед литтям, одночасно з литтям або як модифікатора у формі.
13. Застосування за п. 12, яке **відрізняється** тим, що сплав на основі феросиліцію у вигляді частинок і Sb_2O_3 у вигляді частинок додають у вигляді шихти або механічної суміші до розтопу чавуну.
14. Застосування за п. 12, яке **відрізняється** тим, що сплав на основі феросиліцію у вигляді частинок і Sb_2O_3 у вигляді частинок додають окремо, але одночасно до розтопу чавуну.

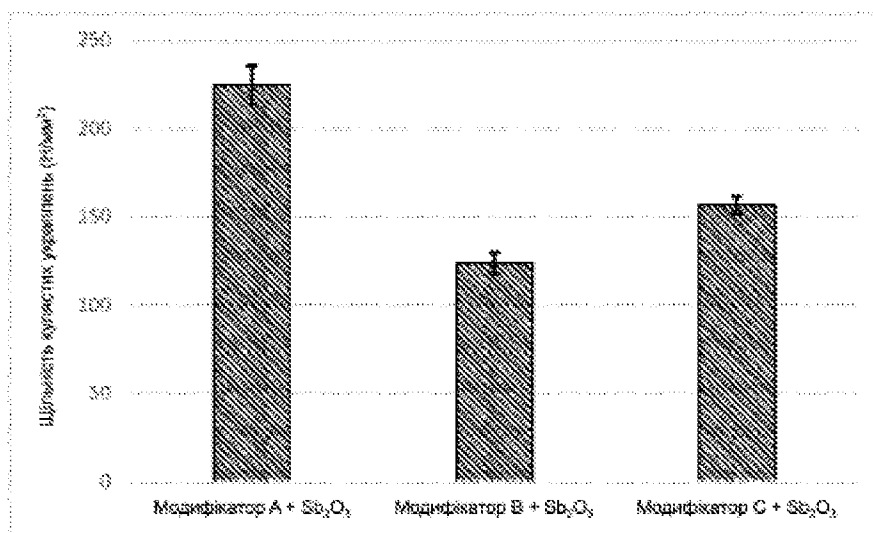


Fig. 1

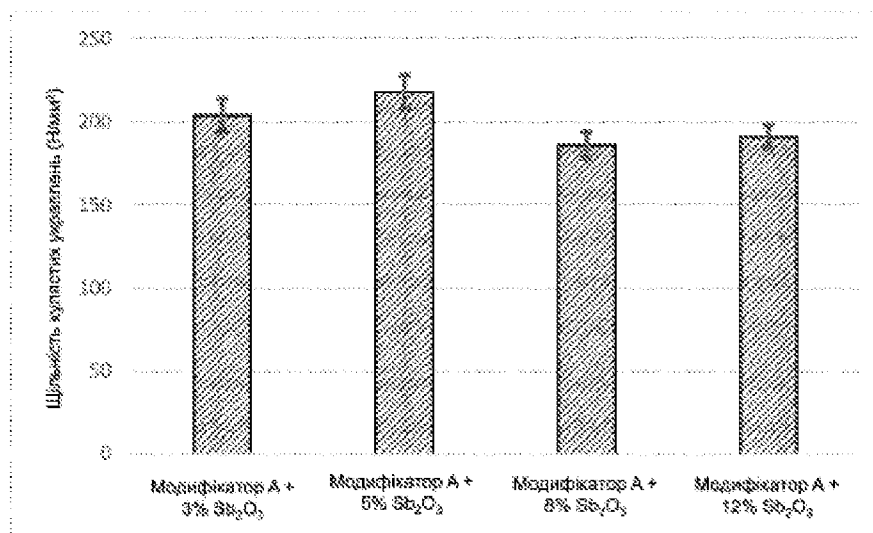


Fig. 2