

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ
СОБСТВЕННОСТИ

(19) ВУ (11) 20249

(13) С1

(46) 2016.08.30

(51) МПК

C 22B 1/248 (2006.01)

C 22B 1/243 (2006.01)

(54) МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЙ БРИКЕТ ДЛЯ ВНЕПЕЧНОЙ ОБРАБОТКИ ЧУГУНА И СТАЛИ

(21) Номер заявки: а 20121862

(22) 2012.12.28

(43) 2014.08.30

(71) Заявитель: Белорусский национальный технический университет (ВУ)

(72) Авторы: Слуцкий Анатолий Григорьевич; Калиниченко Александр Сергеевич; Шейнерт Виктор Александрович; Сметкин Валерий Александрович; Кривопуст Александр Александрович; Хлебцевич Всеволод Алексеевич (ВУ)

(73) Патентообладатель: Белорусский национальный технический университет (ВУ)

(56) ГРАЛЬКО В.В. и др. Новые материалы и технологии их обработки: Сб. научных работ XI Республиканской студенческой научно-технической конференции. - Минск: БНТУ, 2010. - С. 17-19.

SU 499340, 1976.

SU 1011718 A, 1983.

SU 1323602 A1, 1987.

SU 1792999 A1, 1993.

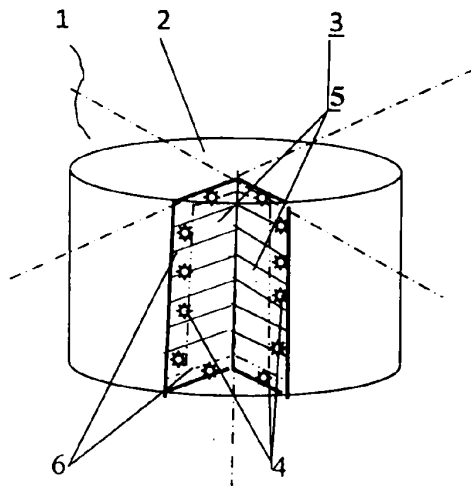
(57)

1. Metallurgical briquet for out-of-furnace treatment of cast iron and steel, containing ultradisperse titanium nitride powder and binder material, **characterized** in that it contains titanium nitride powder of 1-50 nm fraction in amount of 1.5-9.0 mass %, and as binder - aluminum powder of 0.020-0.063 mm fraction and iron-containing finely dispersed alloy of FC 30 PZM 30 type in the following ratio, mass %:

aluminum powder 55-75

alloy of FC 30 PZM 30 type 25-45.

2. Metallurgical briquet according to p. 1, **characterized** in that particles of ultradisperse titanium nitride powder are distributed discretely.



Фиг. 1

Изобретение относится к черной металлургии, к технологии улучшения качественных характеристик отливок из железоуглеродистых сплавов путем их модифицирующей обработки.

Технологии улучшения качественных характеристик отливок из железоуглеродистых сплавов уделяется большое внимание. В практике литейного производства для этих целей используется модифицирующая обработка жидкого расплава металлургическими брикетами в процессе внепечной обработки чугуна и стали.

Технология обеспечивает изменение параметров кристаллизации сплава, измельчение литой структуры, снижение загрязненности расплава неметаллическими включениями, изменение фазового состава металлической основы.

Известная технология модифицирующей обработки расплава чугуна различными ПАЭ и их комбинациями открывает новые аспекты воздействия на наноструктуру расплава чугуна и управление через это воздействие процессами структурообразования в графитизированных чугунах. В процессе модифицирования в расплаве образуются искусственные эндодральные наносоединения на основе фуллеренов и ПАЭ, которые активно изменяют характер кристаллизации железоуглеродистых расплавов. Такой метод воздействия на структуру железоуглеродистых расплавов получил название "наномодифицирование". Установлено, что наномодификатор эффективно влияет на кристаллизацию не только графитной фазы, но и на фосфидную эвтектику, и на первичное зерно чугуна, и на фазу неметаллических включений, активизируя последнюю в качестве дополнительных гетерогенных центров графитизации. Другой важнейшей особенностью наномодифицирования является его низкая чувствительность к значительным колебаниям химического состава расплава чугуна и к способам плавки, а также подавление проявления "наследственности" шихтовых материалов в структуре чугуновой отливки, поскольку ПАЭ, входящие в состав модификатора, воздействуют избирательно на формирование структуры чугуна и структурообразование при его кристаллизации. Также наномодифицирование противодействует явлению увядания инокулирующего эффекта в процессе выдержки расплава в ковше перед заливкой формы, что увеличивает технологический цикл живучести расплава чугуна [1].

Применение наномодификатора позволяет сократить длительность графитизирующего отжига до 1-5 ч при снижении температуры процесса до 850-950 °С. Модифицирование алюминиевых литейных сплавов, бронз и латуней ликвидировало полностью усадочные явления в отливках и повысило качество механообработки за счет повышения и стабилизации твердости при измельчении структуры сплавов [2].

Недостаток известной технологии проявляется в ограниченности разработки способов ввода нанопорошков в состав модификатора.

Известен железосодержащий кусковый материал в форме офлюсованного брикета для выплавки металла, который включает железосодержащие отходы, углеродосодержащие материалы, цемент и известьсодержащие отходы [3].

Недостатком указанного технического решения является то, что в нем используются углеродосодержащие материалы в виде кокса, и/или угля, и/или боя электролизных ванн для производства алюминия, и/или шламы и пыли, а также известьсодержащие отходы, по этому его нерационально использовать в вагранке из-за большого выхода шлака, что приводит к снижению температуры чугуна в процессе плавки и перерасходу металлургического кокса. В вагранке в чугуновой шихте должно быть как можно меньше неметаллических включений во избежание снижения КПД процесса плавления.

Увеличение содержания флюсующей извести более 10 % ведет к снижению качества плавки из-за выделения водорода из известьсодержащих отходов.

Использование цемента более 10 % уже не приводит к заметному связующему эффекту и увеличению прочности брикетов, к тому же значительно увеличивает себестоимость изготовления брикетов вследствие высокой цены цемента.

Ближайшим техническим решением, принятым в качестве прототипа, является металлургический брикет для выплавки чугуна и стали, фасонный многогранный или цилиндрический корпус которого образован матрицей на основе дисперсного металлического порошка на основе стружки, связующего материала и шлама.

В качестве связующего содержит минеральный цемент, и/или глиноземистый цемент, и/или высокоглиноземистый цемент, при этом соотношение компонентов составляет, мас. %: чугунная стружка 75-88; ферросплавы 1-15; связующее 11-25, размер частиц стружки составляет 0,5-2 мм [4].

Использование в качестве минерального связующего цемента, и/или глиноземистого цемента, и/или высокоглиноземистого цемента обеспечивает пластичность смеси и возможность получить из нее офлюсованные чугунные брикетированные прессовки, т.к. содержащаяся в минеральном связующем СаО является флюсом.

Недостаток известного брикета проявляется в том, что использование связующего на основе цемента обеспечивает пластичность смеси, что технологично для прессования прессовки, но не обеспечивает требуемую прочность брикета, например, при его длительном хранении или при транспортировании его металлургическим агрегатом.

Источники известного уровня технологии позволяют осуществлять практику ультрамикрорегетерогенного модифицирования сплавов, однако, промышленно не решают задачу разработки способов ввода нанопорошков в состав модификатора.

Технической задачей, решаемой изобретением, является повышение эффективности модификатора раскислителя на основе алюминия путем получения технического результата в виде офлюсованного металлургического брикета заданного типоразмера, повышенной прочности для внепечной обработки чугуна и стали за счет введения в его состав дисперсных соединений активных элементов.

Поставленная задача решается тем, что металлургический брикет для внепечной обработки чугуна и стали, содержащий ультрадисперсный порошок нитрида титана и связующий материал, согласно изобретению, содержит ультрадисперсный порошок нитрида титана фракции 1-50 нм в количестве 1,5-9,0 мас. %, а в качестве связующего - порошок алюминия 0,020-0,063 мм и железосодержащую измельченную лигатуру типа ФС 30 РЗМ 30 при следующем их соотношении, мас. %:

порошок алюминия	55-75
лигатура типа ФС 30 РЗМ 30	25-45.

В металлургическом брикете технологично, чтобы частицы ультрадисперсного порошка нитрида титана распределены были бы дискретно.

Технический результат изобретения характеризуется повышением эффективности модифицирования чугуна и стали и снижением расхода материалов путем создания центров кристаллизации на основе нитрида титана

Изобретение поясняется фигурами, где

фиг. 1 - общий вид конструкции металлургического брикета с фасонным цилиндрическим корпусом;

фиг. 2 - общий вид конструкции металлургического брикета с фасонным многогранным корпусом.

В металлургическом брикете 1 для внепечной обработки чугуна и стали фасонный корпус 2 образован матрицей на основе связующего материала 3 и дисперсного металлического порошка 4 соединения активных элементов.

В корпус металлургического брикета 1 в качестве связующего материала 3 введен порошок алюминия фракции 0,020-0,063 мм, железосодержащая измельченная лигатура 5 типа ФС 30 РЗМ 30, а в качестве дисперсного порошка 4 соединения активных элементов введен ультрадисперсный порошок на основе нитрида титана фракцией 1-50 нм при следующем соотношении их компонентов, мас. %:

ВУ 20249 С1 2016.08.30

порошок алюминия	55-75
железосодержащая измельчен- ная лигатура ФС 30 РЗМ 30	25-45
ультрадисперсный порошок нитрида титана	1,5-9,0.

Оболочка б корпуса 2 металлургического брикета 1 образована соединением частиц порошка 3 алюминия и ФС 30 РЗМ 30, которые насыщены дискретно, и может быть реализована с выходами на поверхность брикета 1 распределенными частицами ультрадисперсного порошка 4 нитрида титана.

Брикет 1 изготавливают следующим путем. Предварительно компоненты - порошок 3 алюминия, железосодержащую измельченную лигатуру 5 типа ФС 30 РЗМ 30 и ультрадисперсный порошок 4 нитрида титана - брикета 1 диспергируют и смешивают в заданной пропорции, например, в смесителе типа аттритора. Смешение проходит за счет миксирующих тел, преимущественно шаров до 5 мм. Из полученной композиции производят прессовки. Конструкции прессовок металлургического брикета 1 в зависимости от ковшовой технологии применения могут иметь различный фасонный сортамент корпуса, например многогранный или цилиндрический.

Пример.

Брикет используют при ковшовой обработке чугуна и стали при расходе 0,06-0,02 % от жидкого железоуглеродистого расплава.

Испытания эффективности ковшового модифицирования расплава проводили при выплавке стали 35Л в индукционной тигельной печи с кислой футеровкой емкостью 60 кг.

Модификатор в виде брикетов в количестве 0,05 % вводился в ковш емкостью 10 кг. По каждому варианту модифицирования были отлиты специальные пробы, из которых вырезались образцы для изучения структуры и свойств как в литом состоянии, так и после термической обработки.

Обработка углеродистой стали модификатором с добавками нитрида титана изменила перлитоферритную структуру отливок. У стали, обработанной модификатором, содержащим 6 и 9 % нитрида титана, более высокие показатели твердости. В литой стали наблюдается крупнозернистая перлитная структура с включениями феррита игольчатой формы - видманштеттова структура. По мере увеличения добавок нанопорошка ультрадисперсного порошка нитрида титана балл зерна литой структуры увеличивается. В структуре отливок из такой стали после отжига отмечается также равномерное распределение включений пластинчатого и зернистого перлита. Выявлена положительная роль добавок нанопорошков в углеродистую сталь на глобуляризацию неметаллических включений и более равномерное их распределение в отливке.

Важнейший показатель модифицирующей способности любого элемента в металлургическом брикете - это степень его влияния на зародышеобразование в переохлажденной стали. Высокая модифицирующая способность характеризует низкие значения критического переохлаждения сплава. Например, если для железа этот показатель 170,1 °С, то для железа с окисью алюминия (Al_2O_3) критическое переохлаждение всего 9,1 °С, а для железа с оксидом на основе РЗМ еще меньше (3,0 °С). Наряду с оксидами активное влияние на модифицирование стали оказывают сульфиды и оксисульфиды РЗМ, обладающие высокой температурой плавления.

В лабораторных условиях были изготовлены опытные партии быстроохлажденных гранулированных модификаторов на основе алюминия, содержащие РЗМ, кальций и магний, составы которых представлены в табл. 1.

Эффективность комплексных модификаторов исследовали в лабораторных условиях при выплавке углеродистой стали в индукционной тигельной печи ИСТ-006.

Различные по величине добавки модификаторов вводились под струю при выпуске жидкой стали в разливочный ковш. Отливались в сухие песчаные формы заготовки, из ко-

торых после термической обработки вырезались образцы для исследования механических свойств полученной стали.

Таблица 1

Составы исследуемых модификаторов

Наименование	Содержание элементов, %					
	Si	Fe	Mg	РЗМ	Ca	Al
Модификатор с РЗМ	15,7	9,5	-	9	-	остальное
Модификатор с Ca	19,3	3,2	-	-	12	остальное
Модификатор с Mg	17,4	8,7	1,8	-	-	остальное

Использование брикета в качестве модификатора-раскислителя для литейных сталей является перспективным направлением. Модифицирование стали является одним из способов повышения механических и технологических свойств отливок за счет

изменения параметров кристаллизации, что приводит к измельчению макро- и микро-структуры литого сплава;

влияния на поверхностное натяжение и вязкость расплава, на склонность к переохлаждению;

изменения состава, морфологии и степени дисперсности образующихся неметаллических включений и характера их распределения в микрообъемах;

ослабления ликвационных явлений и повышения равномерности распределения в отливках элементов.

Эффективность комплексных модификаторов исследовали в лабораторных условиях при выплавке углеродистой стали в индукционной тигельной печи ИСТ-006.

Различные по величине добавки модификаторов вводились под струю при выпуске жидкой стали в разливочный ковш. Отливались в сухие песчаные формы заготовки, из которых после термической обработки вырезались образцы для исследования механических свойств полученной стали.

Получены зависимости, характеризующие влияние величины добавок комплексного модификатора-раскислителя, содержащего в своем составе РЗМ, магний и кальций.

Даже небольшие добавки модификаторов-раскислителей повышают механические свойства стали и особенно пластичность и ударную вязкость. Однако зависимости уровня свойств от величины присадки модификаторов, содержащих магний, кальций и особенно РЗМ, носят экстремальный характер.

Введение в состав быстроохлажденного модификатора магния также оказывает благоприятное влияние на свойства. Это связано с диспергированием неметаллических включений вследствие микровзрывного характера воздействия паров магния на жидкую сталь. Кальций в составе модифицирующей присадки эффективно воздействует как на первичную структуру стали, так и на характер формирования неметаллических включений в отливках.

На основании этих исследований установлено, что лучшие результаты по уровню пластических и вязких свойств исследуемой стали после термической обработки отжигом обеспечиваются применением комплексного быстроохлажденного модификатора-раскислителя, содержащего РЗМ.

Выявлен высокий модифицирующий эффект РЗМ, повышающего предел текучести стали по отношению к другим модификаторам (на основе Ca и Mg). Это объясняется тем, что РЗМ в составе модификатора блокирует образование пленочных сульфидов марганца, которые, в свою очередь, существенно снижают механические свойства стали.

Модификатор с РЗМ очень эффективен по сравнению с другими модификаторами. Следует отметить, что при дальнейшем повышении количества модификатора свыше 40 % наблюдается эффект перемодифицирования, что приводит к ее загрязнению и резкому ухудшению механических свойства материала за счет формирования новых фаз.

ВУ 20249 С1 2016.08.30

Высокая химическая активность РЗМ относительно кислорода, водорода и серы, модифицирующее их воздействие на кристаллизацию стали и морфологию неметаллических включений создают важные предпосылки для его применения не только в металлургии, но и в литейном производстве.

Анализируя действие исследуемых модификаторов, следует отметить высокую эффективность воздействия РЗМ на свойства углеродистой стали. Использование РЗМ его в составе комплексного раскислителя очень выгодно за счет воздействия малых добавок на морфологию неметаллических включений и легко реализуемо на практике.

Наличие в составе комплексного модификатора 55-75 % алюминия является достаточным для раскисления стали, при этом повышается активность воздействия на расплав РЗМ, магния и кальция. Увеличение содержания алюминия в составе комплексного модификатора является нежелательным из-за резкого возрастания склонности такой лигатуры к рассыпанию при длительном хранении.

Предварительные результаты испытаний гранулированного модификатора-раскислителя на основе алюминия с РЗМ при обработке углеродистой стали проводились в лабораторной индукционной печи емкостью 10 кг с кислой футеровкой. Из-за небольшой емкости тигля сталь из печи выпускалась непосредственно в сухую песчаную форму. По такой методике была проведена серия плавов и модифицирования углеродной стали 40 Л и изготовлены литые заготовки для исследования структуры и свойств полученного сплава.

Анализ полученных результатов показал эффективность быстроохлажденного модификатора раскислителя в части устранения видманштеттовой структуры, снижения количества феррита. Это, в свою очередь, оказало существенное влияние на твердость стали.

Выявлено, если в исходной стали металлическая основа состоит из перлита и феррита, то при модифицировании наблюдается перераспределение структуры в сторону снижения количества феррита.

Применение ультрадисперсных порошков химических соединений (нитриды, карбиды, оксиды, карбонитриды и др.) при получении новых материалов и сплавов весьма перспективно. Размер частиц таких нанопорошков не превышает 100 нм. Обладая уникальными физико-химическими и механическими свойствами, они влияют на качество получаемых сплавов.

Исследования технологии ввода ультрадисперсных порошков в состав комплексного брикетированного модификатора-раскислителя на основе алюминия позволило разработать составы и технологию широкого применения в качестве графитизирующей присадки для чугуна и в качестве модификатора-раскислителя литейной стали.

Наличие в составе быстроохлажденной композиции таких активных элементов как кальций, магний и особенно РЗМ, позволяет при внепечной обработке углеродистой стали 40Л существенно улучшить ее технологические и механические свойства.

Новый конструктив металлургического брикета в качестве быстроохлажденного модификатора хорошо зарекомендовал себя при внепечной обработке жидкого чугуна и особенно при тонкостенном литье как в разовые так и постоянные формы.

Проведены лабораторные испытания модификатора в виде брикетов при ковшевой графитизирующей обработке серого чугуна, выплавленного в индукционной тигельной печи ИСТ-006. Обобщенные результаты лабораторных испытаний модификатора при вмененной обработке чугуна представлены в табл. 2.

Таблица 2

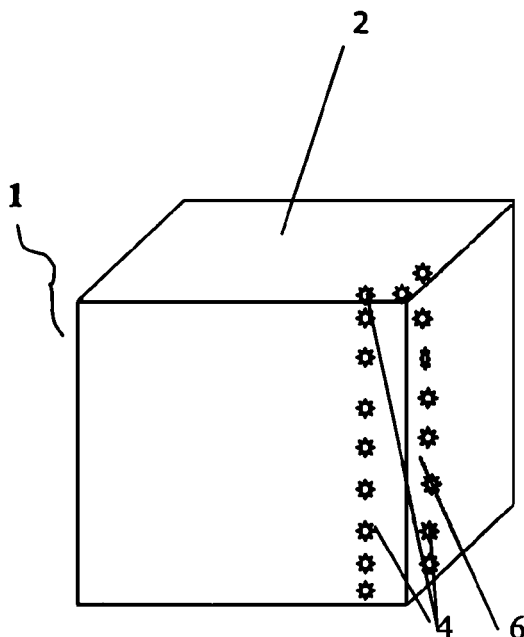
Вариант плавки	Состав модификатора	Величина добавки, %	Глубина отбела, мм	Твердость, НВ
1	немодифицированный чугун	-	15,0	255
2	базовый модификатор	0,1	7,0	241
3	содержащий 3 % нитрида титана	0,1	2,5	234
4	содержащий 6 % нитрида титана	0,1	2,0	241
5	содержащий 9 % нитрида титана	0,1	3,5	246

Наличие в составе брикетированного модификатора нитридов титана снизило склонность чугуна к отбелу с 7,0 до 2,0 мм. Это отразилось на количестве и распределении графитных включений. При этом твердость сплава несколько снизилась, особенно при использовании модификатора, содержащего 3 % нитрида титана. Промышленное использование разработанного брикетированного комплексного модификатора на основе алюминия с РЗМ не подтверждает графитизирующую обработку чугуна, так как в основу технологии получения положено быстрое его охлаждение в процессе гранулирования.

Промышленное освоение брикетированного модификатора-раскислителя, содержащего в своем составе ультрадисперсные порошки и карбиды нитрида титана и нитрида бора, запланировано в Беларуси и за границей.

Источники информации:

1. Черепанов А.Н., Полубояров В.А., Калинина А.П. Коротаяева З.А. Применение ультрадисперсных порошков для улучшения свойств металлов и сплавов // Материаловедение. - 2000. - № 10. - С. 45-53.
2. Полубояров В.А., Коротаяева З.А., Андриюшкова О.В. Получение ультрамикрорегетогенных частиц путем механической обработки // Неорганические материалы. - 2001. - Т. 37. - № 5. - С. 592-595.
3. RU 2003104581, МПК С 22В 1/243, 2004 г.
4. RU 2325452, МПК С 22В 1/248 С 22В 1/243, 2008.



Фиг. 2