

ФЕРРОСПЛАВЫ, МОДИФИКАТОРЫ И ЛИГАТУРЫ В ЛИТЕЙНОМ ПРОИЗВОДСТВЕ

Подготовил: Чапала Ю.И.

Верстка: Горелик Н.Е.



ОГЛАВЛЕНИЕ

ОБЩЕЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФЕРРОСПЛАВОВ	2
1. ФЕРРОСПЛАВЫ	2
1.2. Основные характеристики.....	3
1.3. Применение.....	3
1.4. Получение	4
1.5. Группы ферросплавов по назначению	4
1.5.1. Ферровольфрам (ГОСТ 17293-93).....	5
1.5.2. Феррованадий (ГОСТ 27130-94)	6
1.5.3. Ферромolibден (ГОСТ 4759-91)	7
1.5.4. Феррониобий (ГОСТ 16773-2003).....	7
1.5.5. Ферроникель (ГОСТ Р ИСО 11400-2016).....	8
1.5.6. Ферротитан (ГОСТ 4761-91).....	9
2. МОДИФИКАТОРЫ.....	10
2.1. Понятие «Модификатор»	10
2.2. Классификация модификаторов.....	11
2.3. Комплексные модификаторы	11
2.4. Модификаторы чугунов и сталей	12
3. ЛИГАТУРЫ	13
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	14
ИСТОЧНИКИ.....	14

ОБЩЕЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФЕРРОСПЛАВОВ

Промышленное литейное производство невозможно представить без процесса легирования – обогащения основного металла или сплава определенными химическими элементами/соединениями, обеспечивающими возможность придания отливкам необходимых дополнительных свойств. В черной и цветной металлургии в качестве таких легирующих добавок исполь-

зуют композиции на основе или с присутствием железа (Fe) в сочетании с другими металлами или неметаллами – т. наз. ферросплавы. Существуют также иные легирующие полуфабрикаты – модификаторы и лигатуры, по принципу действия во многом сходные с ферросплавами, но имеющие существенные отличия в отношении состава и назначения.

1. ФЕРРОСПЛАВЫ

Ферросплавами именуют группу сплавов, в состав которых, помимо Fe, могут входить такие металлы, как марганец (Mn), кремний (Si), хром (Cr), никель (Ni), вольфрам (W), молибден (Mo), ниобий (Nb), титан (Ti) и др., а также примеси неметаллических элементов в виде углерода (C), фосфора (P), серы (S), различных газов и т.д. Основные компоненты ферросплавов называют ведущими.

ются ферросплавные композиции ферросилиция (сплав Fe с 12% и более Si), ферромарганца, феррохрома, ферровольфрама, ферромolibдена, ферротитана, феррониобия и др. Подобные соединения могут иметь двойную, тройную, многокомпонентную структуру.



Рисунок 1. Образцы ферросплавов на стенде НИТУ «МИСиС»

В литейном чернометаллургическом производстве для легирования и раскисления расплавов широко использу-

Номенклатура ферросплавов весьма разнообразна (Рис. 1). Сегодня промышленным способом изготавливаются

сотни различных марок ферросплавов простой и сложной структуры, могущих

включать в себя около 50 целевых (ведущих) компонентов.

1.2. Основные характеристики

Ферросплавы характеризуются по химическому и гранулометрическому составу, концентрации сопутствующих примесей, плотности, химико-механическим свойствам, температуре плавления, наличию газообразных включений (O^2 , N^2).

T° плавления ферросплавов почти всегда является более низкой в сравнении с аналогичным параметром чистых

металлов, вследствие чего ввод требуемых легирующих элементов в жидкий расплав стали/чугуна в виде ферросплавной композиции значительно ускоряет процесс растворения.

Ферросплавы могут поставляться в кусках, чушках, литых блоках, прочих крупных формах, а также в гранулах и порошках, как агломерированных, так и неагломерированных.

1.3. Применение

Применение ферросплавов в литейном производстве обеспечивает возможность:

- качественно оптимизировать физико-механические, химические, специальные свойства сталей, чугунов, цветных сплавов;
- осуществлять очистку (рафинирование) металлов и сплавов от посторонних металлических и неметаллических включений (сера, фосфор, газы и т.д.);
- изменять структуру металлов и сплавов в ходе кристаллизации.

Наряду с использованием ферросплавов с целью легирования сталей, чугунов, сплавов цветных металлов они находят широкое применение для так называемого **раскисления** – удаления

кислорода из растворенных в расплаве оксидных соединений (например, закиси железа FeO из расплавов сталей). Процесс раскисления основан на реакции восстановления, где функцию восстановителей выполняют компоненты ферросплавов, которые, соединяясь с содержащимся в оксиде кислородом, образуют отделяющийся от восстановленного металла легко удаляемый шлак. Рафинирование расплавов методом термораскисления позволяет придать металлу отливок дополнительную чистоту, прочность и ковкость.

1.4. Получение

Ферросплавы получают плавкой руды или подготовленного рудного концентрата в специальных ферросплавных электропечах дугового типа (рис. 2).



Рисунок 2. Электродуговая печь для выплавки ферросплавов из рудного концентрата.

По способу восстановления процесс выплавки ферросплавов может осуществляться карботермическим и металлотермическим методами.

Методом карботермии получают высокоуглеродистые ферросплавы путем восстановления из оксидов с помощью углерода.

Металлотермическим способом осуществляют получение низкоуглеродистых (рафинированных) ферросплавов путем восстановления из расплавов с применением металлов, более активных в химическом отношении (напр. алюминотермия).

1.5. Группы ферросплавов по назначению

По назначению ферросплавы условно относят к двум группам: «большой» и «малой». Наиболее распространенная «большая» группа включает в себя ферросплавы, используемые для массового применения. Они составляют основную часть всего объема промышленной ферросплавной продукции. Ферросплавы, составляющие «малую» группу, используются в узкоспециальных целях.

Ферросплавы «большой» группы представлены:

- сплавами кремния (в т.ч. ферросилицием всех марок и кристаллическим Si);

- марганцевыми ферросплавами (в т.ч. высоко-, средне- и низкоуглеродистым ферромарганцем, товарным и передельным силикомарганцем, металлическим силикотермическим и электролитическим марганцем, азотированным марганцем);

- хромистыми ферросплавами (в т.ч. высоко-, средне- и низкоуглеродистым феррохромом, товарным и передельным ферросиликохромом, металлическим хромом, азотированным феррохромом).

Ведущие позиции среди ферросплавов «малой» группы отведены:

- ферровольфраму;
- феррованадию;
- ферромolibдену;

- феррониобию;
 - ферроникелю;
 - ферротитану и некоторым другим.
- Рассмотрим данные соединения более подробно.

1.5.1. Ферровольфрам (ГОСТ 17293-93)

Состав ферровольфрама

В ферровольфраме (рис. 3) содержится 66-81 % W, до 7,5 % Mo, а также незначительные включения Si, C, S, P и прочих элементов. Остальное – Fe.



Рисунок 3. Ферровольфрам

Данный ферросплав отличается многофазной структурой с возможным содержанием фазы чистого W, интерметаллида Fe₇W₆ и твёрдого раствора Fe в W.

Марки ферровольфрама и их химсостав представлены в таблице:

Таблица 1. Марки ферровольфрама

Марка ферровольфрама	Хим. состав*, %								
	W, не менее	Mo	Mn	Si	C	P	S	Cu	Al
B1	72	1,5	0,4	0,5	0,3	0,04	0,08	0,15	—
B2	71	2,0	0,5	0,8	0,5	0,06	0,10	0,20	—
B3	65	6,0	0,6	1,2	0,7	0,10	0,15	0,30	—
B1a	80	6,0	0,2	0,8	0,1	0,03	0,02	0,10	4,0
B2a	77	7,0	0,2	1,1	0,15	0,04	0,04	0,20	5,0
B3a	70	7,0	0,3	2,0	0,3	0,06	0,06	0,30	6,0

* Остальное Fe.

Применение ферровольфрама

Ферровольфрам применяют в чернометаллургических литейных процессах при легировании сталей и сплавов.

Ведение W в быстрорежущие, жаропрочные, магнитные и некоторые конструкционные стали способствует:

- повышению временного сопротивления на разрыв и предела текучести;
- увеличению прочности и твёрдости в режиме высоких температур;
- более интенсивному намагничиванию;
- оптимизации коэрцитивных свойств магнитных сталей.

1.5.2. Феррованадий (ГОСТ 27130-94)

Состав феррованадия

Феррованадий (рис. 4) - ферросплав, содержащий (%):

- V – 36-46;
- Si – 1,5-3,5;
- Al – 0,6-1,6;
- остальное – Fe и незначительные примеси.



Рисунок 4. Феррованадий

Марки феррованадия: Вд1, Вд2, Вд3.

Применение феррованадия

В чёрной металлургии феррованадий применяют при легировании сталей, сплавов и чугунов с целью получить мелкокристаллическую структуру, повысить ударную вязкость и устойчивость к знакопеременным нагрузкам, улучшить прокаливаемость. При помощи азотированного феррованадия легируют быстрорежущие, нержавеющие, морозостойкие стали. Поставляется в кусках массой 6-16 кг, упакованных в стальные барабаны.

1.5.3. Ферромолибден (ГОСТ 4759-91)

Состав ферромолибдена

Ферромолибден (рис. 5), в зависимости от марки, может содержать (%):

- Mo \geq 54-59;
- W \leq 0,7-1,2;
- Si \leq 0,75-2,5;
- C \leq 0,06-0,21;
- остальное – Fe и незначительные примеси.



Рисунок 5. Ферромолибден

1.5.4. Феррониобий (ГОСТ 16773-2003)

Состав Феррониобия

Феррониобий (рис. 6) – ферросплав, содержащий (%):

- Nb (Nb+Ta) – \geq 59;
- Si – 9,5-12,6;
- Al – 2,5-6,5;
- Ti – 3,5-8,5;
- остальное – Fe и незначительные примеси. Промышленность выпускает пять марок феррониобия: ФН0, ФН1, ФН2, ФН3 и ФН4.



Рисунок 6. Феррониобий

Марки ферромолибдена: ФМ1, ФМ2, ФМ3.

Применение ферромолибдена

Ферромолибден применяется вместо чистого Мо для легирования сталей и чугунов. Так, в инструментальных сталях содержание Мо может достигать 3,5-10,5 %, в конструкционных легированных – 0,15-0,35 %. Наличие Мо в составе сталей способствует улучшению их закаляемости и прокаливаемости, повышению вязкости, снижению отпускной хрупкости, сохранению свойств в режиме высоких температур.

Применение феррониобия

Феррониобий вводят, главным образом, в качестве добавок в состав низколегированных высокопрочных сталей для нефтегазовых трубопроводов, конструкций строительного назначения, мостовых пролетов, рельсов железных дорог и подкрановых путей, автомобильных корпусных деталей.

Применяют данный сплав и в сталелитейном производстве с целью легирования некоторых марок ста-

лей/сплавов, а также при изготовлении покрытий сварочных электродов.

Феррониобий нередко вводится в состав хромоникелевых и других нержавеющей сталей с целью предотвратить межкристаллитную коррозию, оптимизировать прочие эксплуатационные характеристики.

Феррониобий – дорогостоящее металлургическое сырье, один из наиболее дорогих ферросплавов.

1.5.5. Ферроникель (ГОСТ Р ИСО 11400-2016)

Ферроникель (рис. 7) — сплав Fe и Ni, получаемый, главным образом, путем восстановления окисленных рудных концентратов Ni в дуговых плавильных печах.



Рисунок 7. Ферроникель

Состав Ферроникеля

Состав ферроникеля должен соответствовать нормативам международного стандарта ISO 6501:1988. Этим нормативным актом регламентируется пять марок данного ферросплава с содержанием Ni, соответственно, 20, 30, 40, 50 и 70%. Каждая из марок, в свою очередь, подразделяется на пять подгрупп, требования к которым представлены в таблице 2.

Таблица 2. Состав ферроникеля

Содержание в ферроникеле (ISO 6501:1988), % масс.							
Марка	C		Si	P	S	Cu	Cr
	≥	≤	<	<	<	<	<
LC - низкоуглеродистый (little carbon)	-	0,031	0,21	0,031	0,031	0,21	0,11
LCLP - низкоуглеродистый и низкофосфористый	-	0,031	0,21	0,021	0,031	0,21	0,11
MC - среднеуглеродистый	0,031	1,1	1,1	0,031	0,11	0,21	0,51
MCLP - среднеуглеродистый и низкофосфористый	0,031	1,1	1,1	0,021	0,11	0,21	0,51
HC - высокоуглеродистый	1,01	2,51	4,01	0,031	0,41	0,21	2,1

Применение ферроникеля

Ni – один из основных легирующих компонентов, способствующий качественному улучшению прочности, пластичности вязкости, других эксплуатационных характеристик стальных отливок. Очень часто вместо дорогостояще-

го чистого Ni используется ферросплав на его основе, имеющий в разы меньшую себестоимость по сравнению с чистым металлом. При помощи добавок ферроникеля в расплав легируют нержавеющие, жаро-кислотостойкие и другие стали/сплавы.

1.5.6. Ферротитан (ГОСТ 4761-91)

Состав ферротитана

Ферротитан (рис.8) — ферросплав, содержащий (%):

- Ti – $\leq 35,5$ или $\geq 60,5$;
- Al – 1,5-7,5;
- Si1 – 4,5;
- Cu – $\leq 3,5$;
- остальное – Fe и незначительные примеси.



Рисунок 8

Применение ферротитана

Ферротитан находит применение в сталелитейной и чугунолитейной отрасли с целью оптимизации механических и других эксплуатационных характеристик. С его помощью осуществляют не

только легирование, но и раскисление расплавов. Титанированные стали широко используют в качестве исходного сырья, из которого изготавливают сварочные электроды.

2. МОДИФИКАТОРЫ

2.1. Понятие «Модификатор»

Модификаторы (от лат Modifico – изменение формы) – легирующие композиции химических элементов, малые добавки которых при введении в расплавы металлов, практически не влияя на состав, существенно изменяют их кристаллическую структуру и эксплуатационные характеристики, способствуя, в частности, измельчению зерен и сопутствующему повышению прочности. Модификаторы во многом способствуют устранению или нейтрализации посторонних включений (раскисление, дегазация, связывание серы в стойкие сульфиды).

Основная суть процесса модифицирования заключается в активном регулировании кристаллизации на ее первоначальном этапе и повышении степени диспергируемости кристаллизующихся фаз.

Отличия модифицирования от обычного легирования заключаются:

- в меньшей концентрации ввода добавок, исчисляемой в десятых или даже сотых долях процента;

- более коротком времени воздействия (обычно от 15 до 20 мин), хотя существует ряд модификаторов длительного действия.

Цели модифицирования

Посредством модифицирования удается измельчать:

- структурные макрозерна и микрозерна (дендритные ячейки);
- первичные кристаллы в расплавах до- или заэвтектичного генеза;
- частицы неметаллических примесей, включая интерметаллиды, карбиды, графит, оксиды, сульфиды, окисульфиды, нитриды, фосфиды и др.

2.2. Классификация модификаторов

Чаще всего модификаторы классифицируют по методу, предложенному П.А. Ребиндером, согласно которому их подразделяют на два основных типа.

К модификаторам 1-го типа относят группу **замедляющих охлаждение расплава** поверхностно-активных веществ (ПАВов), адсорбирующихся на зародышах в центральной области кристаллизации и препятствующих их росту. В результате образуется множество новых зародышей, активно разрастающихся благодаря уменьшению общей концентрации модификатора по отношению к количеству зерен.

2.3. Комплексные модификаторы

Наряду с модификаторами 1 и 2 типов существуют и модификаторы **комплексного действия**, при помощи которых удается решить сразу несколько задач, осуществляя одновременно легирование, раскисление, десульфурацию, инокуляцию и т.д.

В состав комплексных модификаторов могут быть включены:

- металлы щелочноземельной группы (Mg, Ca, Ba, Sr);
- редкоземельные металлические элементы (Sc, Y, La, Ce),
- группы карбидообразующих, нитридообразующих, других легирующих элементов сходного назначения.

К модификаторам 2-го типа причисляют т. наз. инокуляторы. Частицы вещества-инокулятора при их вводе в расплав **ускоряют процесс охлаждения** и затвердения, что способствует возникновению множества новых очагов кристаллизации с образованием большого количества мелких зерен основной фазы или мельчайших включений иных фаз. За счет этого происходит требуемое изменение общей структуры с добавлением к уже существующим новым структурным компонентам.

В разряд многокомпонентных комплексных модификаторов входит также ряд т. наз. наномодификаторов, предназначенных для выполнения узкоспециальных модифицирующих функций.

По способу воздействия комплексные модификаторы подразделяют на 3 основные группы:

- рафинирующего действия на основе таких активных элементов, как Mn, Si, Ca, Mg, Al и др.;
- упрочняющего действия на базе карбидов, боридов, нитридов, с помощью которых осуществляется дисперсионное упрочнение металлической основы сплава;

- комбинированного рафинирующе-упрочняющего действия – модифицирующие композиции, могущие содержать в различных соотношениях химические элементы первых двух групп.

Практическое использование комплексных модификаторов обусловлено следующими причинами:

- воздействие комплексных модифицирующих композиций значительно превышает эффективность применения одиночных модификаторов.

2.4. Модификаторы чугунов и сталей

Для сталей и чугунов применяют широкий спектр различных модификаторов. Так, например, внедоменная обработка сталей осуществляется с широким применением Mg, Al, элементов щелочноземельной и редкоземельной групп.

В настоящее время осуществляется промышленное применение более 750 разновидностей **модификаторов для черной металлургии**, как одно- двухкомпонентных, так и комплексных, могущих содержать десятки композиционных составляющих.

Преимуществом ввода в состав расплавов сталей и чугунов комплексных

- в случае применения комплексного модификатора сводится к минимуму содержание его отдельных составляющих, что позволяет ограничить состав примесей в сплаве до допустимых пределов;

- при сочетании комплексного модификатора с механической нагрузкой степень эффективности его действия значительно повышается, что позволяет получать особо мелкие структуры.

модификаторов является не только собственно измельчение структуры, но также возможность попутно изменять природу и форму сульфидных, нитридных, оксидных и других посторонних включений неметаллического генеза, снижая при этом в полтора-два раза уровень засорения ими границ аустенитных зерен. Немаловажное значение имеет и более равномерное распределение структурных компонентов стали, оптимизация таких важнейших функциональных свойств, как термостойкость, прочность, пластичность и ударная вязкость.

3. ЛИГАТУРЫ

В металлургии лигатурами (Ligatura от лат. связь) называют сплавы вспомогательного назначения, которые могут содержать две и более составляющих. Лигатурные композиции используются для введения в расплавы металлов малых доз жаростойких легирующих элементов. Лигатуры, применяемые в чернометаллургической отрасли, отличаются от ферросплавов тем, что не содержат в своем составе Fe.

Наиболее распространенным является применение лигатурных композиций цветных металлов, например: Cu-Ni (16-35% Ni), Cu-Al (до 52% Al), Cu-Sn (до 55% Sn), Al-Mg (до 12% Mg).

Получение лигатур осуществляется двумя основными способами:

- сплавлением отдельных составляющих в единую композицию;
- путем восстановления из рудных концентратов.

За счет содержания в лигатурах не только собственно легирующих компонентов, но и основного металла литейного сплава, их усвоение расплавом происходит в более полном объеме, чем при легировании чистыми элементами. А благодаря тому, что любой лигатуре присуща меньшая T° плавления в

сравнении с каждым из входящих в нее металлов, достаточно высока и быстрота ее растворения в основном сплаве. Использование лигатур особенно востребовано в случаях, когда основной литейный сплав и легирующий элемент значительно различаются по температуре плавления.

Необходимость применения лигатур, прежде всего, обусловлена нормативными требованиями к составу литейного сплава по точному соблюдению количественного соотношения компонентов.

Кроме того, применение лигатур позволяет придать металлу целый ряд определенных вспомогательных свойств (например, жидкотекучесть в фазе расплава или повышенную механическую прочность и ковкость в твердой фазе). Выгода их использования обусловлена также незначительной концентрацией в общей массе сплава, скорейшим растворением и снижением степени угара. Качественно улучшить одновременно несколько свойств основного сплава (тугоплавкость, износостойкость, устойчивость к коррозии и т.д.) удается при использовании комплексных лигатур.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Развитие легирующих технологий сегодня позволяет выплавлять более 3000 марок сталей и чугунов для производства разнообразного оборудования, востребованного в горнодобывающей, нефтегазовой, машиностроительной, химической, энергетической, строительной и других промышленно-хозяйственных отраслях. Ассортимент выпускаемых в России легирующих композиций представлен сотнями наименований, и все же потребность в них неуклонно возрастает. Ситуация особенно обострилась в последние годы из-за растущего санкционного прессин-

га и повсеместного перехода отечественной промышленности к импортозамещению. На этом фоне значительно возросла активность российских ученых и инженеров по разработке инноваций в металлургической сфере, среди которых получение и производство современных легирующих материалов не составляет исключения. Несомненно, что уже в самой ближайшей перспективе данная тенденция будет способствовать дальнейшему расширению номенклатуры и увеличению эффективности использования ферросплавов, модификаторов и лигатур.

ИСТОЧНИКИ

<http://www.metotech.ru>

<http://uas.su/allmet/4ferroalloys/all/001.php>

<http://www.modificator.ru>

https://studopedia.su/5_37768_ferrosplavi-ih-sostav-naznachenie.html

http://steelcast.ru/steel_modification

<http://www.stroitelstvo-new.ru/liteynoe-proizvodstvo/liteynye-splavy.shtml>
<http://www.ruscastings.ru/work/168/441/447>

<http://www.metaltrade.ru/abc/f/2157.htm>

=====

1. Физическая химия и технология в металлургии: [Сб. науч. трудов]. Екатеринбург: УрО РАН, 1996. ISBN 5-7691-0604-2.

2. Ферросплавы, модификаторы, лигатуры : справочник : в 2 т. / А. Ф. Исхаков, Б. В. Воро-

нин, С. И. Ахманаев ; под ред. М. Ж. Талымбекова ; Закрытое АО "Ферросплав". - Челябинск : Цицеро, 2009

3. Сб. докладов Литейного консилиума №1 «Модифицирование как эффективный метод повышения качества чугунов и сталей» - Челябинск: Челябинский Дом печати, 2006

4. Сб. докладов Литейного консилиума №2 «Теория и практика металлургических процессов при производстве отливок из чёрных сплавов» - Челябинск: Челябинский Дом печати, 2007

5. Гольдштейн Я. Е., Мизин В.Г. Модифицирование и микролегирование чугуна и стали. М.: Металлургия, 1986. - 272 с. /УДК 621.745.55

6. Гольдштейн Я. Е., Мизин В.Г. Инокулирование железоуглеродистых расплавов. М.: Металлургия, 1993. - 416 с. /УДК 669.541

7. Рябчиков И.В. Модификаторы и технологии внепечной обработки железоуглеродистых сплавов. М.: «Экомет», 2008. - 400 с. /УДК 669.168:669.85/8689 /ISBN 978-5-89594-151-5

8. Рябчиков И.В., Панов А.Г., Корниенко А.Э. О качественных характеристиках модификаторов (УДК 669.184.046.554:669.891) // М: Сталь, 2007, № 6. – с. 18-23.

9. Пилюшенко В.Л., Вихлевщук В.А., Лепорский С.В., Поживанов А.М. Научные и технологические основы микролегирования стали. М.: Металлургия, 1994. 384 с. / УДК 669.18.046.516.2.001.5

10. Гельд П.В., Баум Б.А., Петрушевский М.С. Расплавы ферросплавного производства. М.: Ме., 1973. - 288 с.

11. Поволоцкий Д.Я., Рощин В.Е., Рысс М.А., Строганов А.И., Ярцев М.А. Электрометаллургия стали и ферросплавов.

12. Жучков В.И., Носков А.С., Завьялов А.Л. Растворение ферросплавов в жидком металле. Свердловск: УрО АН СССР, 1990. - 134 с. /УДК 669.15-198:532.73

13. Панов А.Г. Современные способы получения литых модификаторов, используемых при производстве чугуна. - // М: Литейщик России, 2010, №5. - с. 29-34.

14. Давыдов С.В., Панов А.Г., Корниенко А.Э. Рынок модификаторов – хаос или развитие? // М: Металлургия Машиностроения, 2006, № 3. – с. 8-9

15. Кушнир М.Н., Баум Б.А. и др. Влияние шихтовых материалов на свойства промышленных сталей в жидком и твердом состояниях // Металлургические методы повышения качества стали. М.: Наука, 1979. С. 228 – 235.