

(12) МЕЖДУНАРОДНАЯ ЗАЯВКА, ОПУБЛИКОВАННАЯ В
СООТВЕТСТВИИ С ДОГОВОРом О ПАТЕНТНОЙ КООПЕРАЦИИ (РСТ)

(19) Всемирная Организация
Интеллектуальной Собственности
Международное бюро

(43) Дата международной публикации
11 февраля 2021 (11.02.2021)



WIPO | РСТ



(10) Номер международной публикации
WO 2021/025596 A1

(51) Международная патентная классификация:

C21C 7/00 (2006.01) C22C 29/14 (2006.01)
C22C 29/02 (2006.01) C22C 29/16 (2006.01)
C22C 29/04 (2006.01) C22C 29/18 (2006.01)
C22C 29/10 (2006.01) C23C 24/10 (2006.01)

(21) Номер международной заявки: PCT/RU2020/050149

(22) Дата международной подачи:
06 июля 2020 (06.07.2020)

(25) Язык подачи: Русский

(26) Язык публикации: Русский

(30) Данные о приоритете:
RU2019124735 05 августа 2019 (05.08.2019) RU

(71) Заявитель: **ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ НОВЫЕ ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ПРОДУКТЫ ТЕХНОЛОГИЯ (OBSHCHESTVO S OGRANICHENNOY OTVETSTVENNOSTYU NOVYE PERSPEKTIVNYE PRODUKTY TEKHOLOGIYA)** [RU/RU]; поселок Водрем 40, д. 25 Челябинская обл., г. Челябинск, 454901, Chelyabinskaya obl., g. Chelyabinsk (RU).

(72) Изобретатели: **ДЫНИН, Антон Яковлевич (DYNIN, Anton Yakovlevich)**; ул. Сони Кривой, д. 49 Б, кв. 24 Челябинская обл., г. Челябинск, 454080, Chelyabinskaya obl., g. Chelyabinsk (RU). **БАКИН, Игорь Валерьевич (BAKIN, Igor Valerevich)**; ул. Чоппа, д. 10, кв. 151 Челябинская обл., г. Челябинск, 454077, Chelyabinskaya obl., g. Chelyabinsk (RU). **НОВОКРЕЩЕНОВ, Виктор Владимирович (NOVOKRESHCHENOV, Viktor Vladimirovich)**; ул. Агалакова, д. 3, кв. 22 Челябинская обл., г. Челябинск, 454010, Chelyabinskaya obl., g. Chelyabinsk (RU). **УСМАНОВ, Ринат Гилемович (USMANOV, Rinat Gilemovich)**; ул. Энту-

зиастов, д. 21, кв. 47 Челябинская обл., г. Челябинск, 454020, Chelyabinskaya obl., g. Chelyabinsk (RU). **ТОКАРЕВ, Артем Андреевич (TOKAREV, Artem Andreevich)**; ул. Шестакова, д. 9, кв. 2 Свердловская обл., г. Каменск-Уральский, 623412, Sverdlovskaya obl., g. Kamensk-Uralskiy (RU). **РЫСС, Олег Григорьевич (RYSS, Oleg Grigorevich)**; ул. Аношкина, д. 4, кв. 58 Челябинская обл., г. Челябинск, 454100, Chelyabinskaya obl., g. Chelyabinsk (RU).

(74) Агент: **ЛЕВИНА, Елена Борисовна (LEVINA, Elena Borisovna)**; ул. Энтузиастов, д. 2, оф. 309 Челябинская обл., г. Челябинск, 454080, Chelyabinskaya obl., g. Chelyabinsk (RU).

(81) Указанные государства (если не указано иначе, для каждого вида национальной охраны): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) Указанные государства (если не указано иначе, для каждого вида региональной охраны): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), евразийский (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, RW, TJ, TM), европейский патент (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(54) Title: CORED WIRE FOR OUT-OF-FURNACE TREATMENT OF METALLURGICAL MELTS

(54) Название изобретения: ПРОВОЛОКА С НАПОЛНИТЕЛЕМ ДЛЯ ВНЕПЕЧНОЙ ОБРАБОТКИ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ РАСПЛАВОВ

(57) Abstract: A wire for out-of-furnace treatment of metallurgical melts comprises a metallic sheath which encloses a core comprising at least one element selected from the group consisting of Ca, Ba, Sr, Mg, Si and Al, wherein at least one layer of a composite coating is applied to an inner and/or outer surface of said sheath, which coating consists of a lacquer paint material and contains high-melting ultrafine particles selected from compounds of metal carbides and/or nitrides and/or carbonitrides and/or silicides and/or borides. The composite coating comprises a protector material, for which ferroalloys and/or flux agents are used. The metals contained in the high-melting compounds are titanium and/or tungsten and/or silicon and/or magnesium and/or niobium and/or vanadium. Said coating is applied evenly onto the surface of the sheath.

(57) Реферат: Проволока для внепечной обработки металлургических расплавов содержит металлическую оболочку, внутри которой заключен наполнитель, содержащий, по крайней мере, один элемент, выбранный из группы, состоящей из Ca, Ba, Sr, Mg, Si, Al, при этом на внутреннюю и/или наружную поверхность оболочки нанесен, по крайней мере, один слой композиционного покрытия, выполненного из лакокрасочного материала и содержащего тугоплавкие ультрадисперсные частицы, выбранные из соединений карбидов и/или нитридов, и/или карбонитридов, и/или силицидов, и/или боридов металлов. Композиционное покрытие содержит материал-протектор, в качестве которого использованы ферросплавы и/или флюсы. В качестве металлов, входящих в состав тугоплавких соединений, использованы титан и/или вольфрам, и/или кремний, и/или магний, и/или ниобий, и/или ванадий. Покрытие равномерно нанесено на поверхность оболочки.

[продолжение на следующей странице]

WO 2021/025596 A1

Опубликована:

- с отчётом о международном поиске (статья 21.3)
- до истечения срока для изменения формулы изобретения и с повторной публикацией в случае получения изменений (правило 48.2(h))

Проволока с наполнителем для внепечной обработки металлургических расплавов

Изобретение относится к области черной металлургии и может быть использовано для внепечной обработки расплавов чугуна или стали, в частности, для раскисления, десульфурации и модифицирования железоуглеродистых сплавов порошковой проволокой с наполнителем.

Из уровня техники известно применение ультрадисперсных модификаторов для внепечной обработки металлургических расплавов.

Эффективность ультрадисперсных модификаторов в большой степени зависит от их морфологических параметров, химической активности и условий модифицирования расплава. Главным преимуществом таких модификаторов является большое количество частиц, приходящихся на единицу объема расплава, что в значительной степени определяет эффективность измельчения кристаллической структуры материала и, как следствие, значительное повышение прочностных и эксплуатационных свойств отливок.

Известен модификатор для металлургических расплавов (RU2651514, МПК C21C1/00, C21C7/00, B82Y30/0, опубл. 19.04.2018 г.), содержащий помещенный в металлическую герметично закрываемую оболочку многокомпонентный наполнитель в виде плакированной поверхностно-активными веществами (ПАВ) и доведенной до однородного состояния смеси, включающей, по меньшей мере, два ультра- и/или мелкодисперсных порошков металла размером до 10 мкм, выбранных из группы, включающей железо, никель и алюминий, по меньшей мере, одно соединение тугоплавких металлов, выбранное из карбидов, боридов, нитридов и силицидов, размером от 10 до 200 нм и, по меньшей мере, один из мелкодисперсных порошков, выбранных из группы, включающей фуллерен C_{60} , карбидные кластеры, карбид кремния, медь, кальций, барий и РЗМ, при этом соединения тугоплавких металлов внедрены в порошки металлов. В качестве тугоплавких металлов использованы молибден, ванадий, вольфрам, цирконий, ниобий, тантал, хром или гафний.

Недостатком известного решения является заключение многокомпонентного наполнителя в металлическую герметично закрываемую оболочку, выполненную в виде металлических ампул или капсул, введение в расплав которых осуществляется посредством сэндвич-процесса, имолд методом, колокольчиком и другими общеизвестными методами. Форма выполнения модификатора в виде металлических ампул или капсул, а также способы его введения не позволяют равномерно распределиться модификатору в расплаве, проникнуть на всю глубину расплава, следствием чего является малоэффективное воздействие модификатора на расплав.

Известен модификатор для стали (RU2447176, МПК C22C35/00, опубл. 20.08.2011г.), содержащий нанодисперсный порошок тугоплавкого материала и порошок протектора, в качестве протектора использован порошок одной или нескольких лигатур из группы, включающей ферросилиций, ферромарганец, ферросиликоалюминий, силикокальций, силикобарий, силикокальцийбарий.

Недостатком данного аналога является изготовление модификатора методом прессования равномерной по составу смеси порошков с получением брикета. Выполнение модификатора в виде брикетов не обеспечивает его введение на достаточную (необходимую) глубину в расплав, что в итоге приводит к неравномерности распределения модификатора в расплаве, и как следствие, малоэффективному воздействию модификатора на расплав.

Основными причинами, препятствующими широкому использованию ультрадисперсных модификаторов в литейном производстве промышленных предприятий, является необходимость применения дополнительных устройств и предварительная подготовка модификаторов перед введением их в расплав, нестабильность результатов, связанная с процессами коагуляции введенных частиц, растворения и распределения модификаторов в объеме расплава.

Как известно, при внепечной обработке расплавов наиболее технологичным и эффективным способом введения модификатора является введение его в виде наполнителя порошковой проволоки. Включение в качестве наполнителя порошковой проволоки ультрадисперсных материалов (наноматериалов) позволяет вводить их на заданную глубину в расплав, исключая вероятность их отработки (воздействия) в верхних слоях расплава.

Известна наноструктурированная порошковая проволока для подводной сварки (RU2539284, МПК B23K35/368, B82B3/00, опубл. 20.01.2015 г.), состоящая из стальной оболочки и размещенной внутри нее шихты, содержащей рутиловый концентрат,

гематит, железный порошок, ферромарганец, никель, двуокись кремния, карбонат щелочного металла и комплексный фторид щелочного металла. На поверхности оболочки размещено композиционное покрытие в виде медной матрицы с распределенными в ней наноразмерными частицами активирующего флюса, содержащего фторид щелочного металла.

Выполнение композиционного покрытия в виде медной матрицы значительно удорожает стоимость проволоки. Кроме того, нанесение медного покрытия на поверхность оболочки электролитическим способом является низкоэффективным, так как данный способ не обеспечивает равномерность распределения вещества по поверхности.

Проволока обеспечивает равномерное введение наноразмерных частиц в зону сварки, однако, состав проволоки не позволяет ее использовать для внепечной обработки расплавов.

Из уровня техники также известна проволока (RU2381280, МПК C21C7/00, опубл. 10.02.2010 г.), содержащая порошковый/гранулированный наполнитель, внутреннюю металлическую облицовку, охватывающую упомянутый наполнитель, и, по меньшей мере, один теплобарьерный слой, охватывающий упомянутую внутреннюю металлическую облицовку. Теплобарьерный слой выполнен из материала, пиролизующегося при контакте с ванной жидкого металла, и пропиточную жидкость, пропитавшуюся в упомянутый теплобарьерный слой. Теплобарьерный слой представляет собой крафт-бумагу, алюминированную бумагу или многослойную бумагу, содержащую, по меньшей мере, одну ленту крафт-бумаги и, по меньшей мере, один слой алюминированной бумаги. Пиролизующийся материал покрыт тонким металлическим листом, который является отдельным от внутренней металлической облицовки. Наружная металлическая оболочка скреплена фальцевым швом. Порошок или гранулы наполнителя уплотнены или заделаны в смолу, а наполнитель содержит, по меньшей мере, один материал, выбранный из группы, состоящей из Ca, Bi, Nb, Mg, CaSi, C, Mn, Si, Cr, Ti, B, S, Se, Te, Pb, CaC₂, Na₂CO₃, CaCO₃, CaO, MgO и редкоземельных металлов.

Решение, описанное в патенте RU2381280, выбрано в качестве ближайшего аналога (прототипа), как имеющее наиболее близкую совокупность существенных признаков.

В известной проволоке теплобарьерный слой выполняет только одну функцию: не позволяет наполнителю выйти в расплав ранее достижения проволокой

необходимой глубины. Теплобарьерный слой не содержит веществ или материалов, которые бы оказывали модифицирующее воздействие на расплав.

Проволока характеризуется сложной технологией изготовления, связанной с выполнением оболочки проволоки многослойной, состоящей из двух металлических листов, разделенных слоем бумаги, которую необходимо увлажнить (пропитать жидкостью). Наличие двух металлических листов оболочки повышает жесткость проволоки и снижает технологичность ее наматывания на катушку.

Идеей создания настоящего изобретения является введение в проволоку дополнительного слоя, выполняющего не только теплобарьерную функцию, но и содержащего ультрадисперсные вещества, оказывающие модифицирующее воздействие на расплав.

Техническая задача, на решение которой направлено настоящее изобретение, заключается в создании проволоки с наполнителем, обеспечивающим ее погружение в расплав на необходимую глубину, обладающим регулируемым спектром свойств, позволяющим использовать ее для модифицирования и микролегирования при внепечной обработке металлургических расплавов.

Решение поставленной задачи достигается тем, что проволока для внепечной обработки металлургических расплавов содержит стальную оболочку, внутри которой заключен наполнитель, содержащий, по крайней мере, один элемент, выбранный из группы, состоящей из Ca, Ba, Sr, Mg, Si, Al, при этом на внутреннюю и/или наружную поверхность оболочки нанесен, по крайней мере, один слой композиционного покрытия, выполненного из лакокрасочного материала и содержащего тугоплавкие ультрадисперсные частицы, выбранные из соединений карбидов и/или нитридов, и/или карбонитридов, и/или силицидов, и/или боридов металлов.

При этом, лакокрасочный материал изготовлен на полимерной и/или спиртовой основе.

Композиционное покрытие содержит материал-протектор, в качестве которого использованы ферросплавы и/или флюсы.

В качестве металлов, входящих в состав тугоплавких соединений, использованы титан и/или вольфрам, и/или кремний, и/или магний, и/или ниобий, и/или ванадий.

Покрытие равномерно нанесено на поверхность оболочки.

Кроме того, наполнитель может дополнительно содержать, по крайней мере, один компонент, выбранный из группы: CaC_2 , Na_2CO_3 , CaCO_3 , SrCO_3 , CaO , MgO .

Нанесение композиционного покрытия на внутреннюю и/или наружную поверхность оболочки позволяет получить равномерное распределение ультрадисперсных веществ по всей длине порошковой проволоки, и, как следствие, по всему объему расплава, обеспечить более точный расчет необходимого количества вводимой порошковой проволоки; исключить коагуляции введенных частиц, увеличить удельную поверхность соприкосновения модификатора с расплавом металла, обеспечить максимальное усвоение модификатора расплавом и модифицирование структуры металла за счет создания дополнительных центров кристаллизации.

При попадании в расплав покрытие, нанесенное на внутреннюю и/или наружную поверхность оболочки, пиролизуется, поглощая энергию, и захлаживая жидкий металл в микрообъемах, в которых растворяется проволока, при этом процессе высвобождаются ультрадисперсные частицы. В свою очередь это увеличивает время, необходимое для расплавления проволоки в жидком металле, обеспечивая введение наполнителя проволоки, в том числе ультрадисперсных частиц покрытия, на большую глубину в расплав, что обеспечивает максимальную усвояемость наполнителя проволоки и, как следствие, снижает расход проволоки для модифицирования расплавов.

Использование в качестве ультрадисперсных частиц соединений карбидов, и/или боридов, и/или силицидов, и/или нитридов, и/или карбонитридов металлов, имеющих температуру плавления выше температуры плавления обрабатываемого металла, обеспечивает равномерное распределение частиц по всему объему обрабатываемого жидкого металла, и как следствие, позволяет осуществить измельчение зерна и предотвратить разнотекучность структуры сплава, что позволяет получить металл со стабильно высокими, изотропными физикомеханическими свойствами.

Достижимый при реализации настоящего изобретения технический результат заключается в повышении степени использования модификатора проволоки, повышении качества обрабатываемого металла, расширении сферы применения проволоки.

Соотношение элементов наполнителя и ультрадисперсных частиц покрытия оболочки проволоки подбирают индивидуально в каждом конкретном случае в зависимости от состава модифицируемого расплава, вида обработки и заданных свойств получаемого сплава.

Проволока для внепечной обработки металлургических расплавов, согласно настоящему изобретению, содержит герметично закрытую металлическую оболочку, в преимущественной варианте выполненную из стали. Толщина металлической оболочки 0,2 – 0,6 мм. В преимущественном варианте металлическая оболочка должна быть толщиной 0,3 – 0,45 мм. Края металлической оболочки герметично соединены посредством фальцевого замка.

На внутреннюю и/или наружную поверхность оболочки нанесен, по крайней мере, один слой композиционного покрытия. Покрытие представляет собой матрицу-основу, выполняющую роль связующего вещества, содержащую ультрадисперсные частицы и материал-протектор. Введение в матрицу-основу материала-протектора позволяет исключить вероятность коагуляции ультрадисперсных частиц, обеспечивая равномерное распределение их в покрытии. Матрица-основа выполнена в виде лакокрасочного покрытия. Лакокрасочное покрытие изготовлено на полимерной и/или спиртовой основе. В качестве материала-протектора использованы ферросплавы и/или флюсы. В качестве ультрадисперсных частиц применены соединения карбидов, и/или боридов, и/или силицидов, и/или нитридов, и/или карбонитридов металлов, имеющие температуру плавления выше 1600 °C; количественное содержание ультрадисперсных частиц в покрытии составляет 0,01-0,5 % от массы обрабатываемого расплава. В качестве металлов, входящих в состав указанных соединений, могут быть использованы титан и/или вольфрам, и/или кремний, и/или магний, и/или ванадий. В предпочтительном варианте толщина покрытия должна быть не более 300 мкм, а размер ультрадисперсных частиц покрытия от 1 до 200 нм. В частных вариантах выполнения проволоки толщина нанесенного покрытия может быть более 300 мкм.

Композиционное покрытие, нанесенное на внутреннюю и/или наружную поверхность оболочки проволоки, представляет собой теплобарьерный слой, содержащий модифицирующие частицы.

Внутри металлической оболочки проволоки помещен многокомпонентный наполнитель, содержащий, по крайней мере, один элемент, выбранный из группы, состоящей из Ca, Ba, Sr, Mg, Si, Al.

В одном из частных случаев изготовления наполнителя он имеет следующий состав, % масс: барий 0,001-35, кальций 0,001 – 35, стронций 0,001 – 35, магний 0,001 – 50, кремний 25 – 75, TRE 0,001 – 15, железо – остальное.

Кроме того, наполнитель может дополнительно содержать, по крайней мере, один компонент, выбранный из группы: CaC₂, Na₂CO₃, CaCO₃, SrCO₃, CaO, MgO.

Наполнитель представляет собой, например, порошки или гранулы указанных веществ с размером частиц не превышающим 3 мм.

Сущность настоящего изобретения поясняется описанием примеров реализации заявленного состава проволоки для внепечного модифицирования стали и чугуна.

5 Пример 1.

Осуществили выплавку в электропечи стали 20ГФЛ, имеющей базовый состав, мас. %:

 углерод 0,16-0,25,
 кремний 0,20-0,50,
10 марганец 0,90-1,40,
 ванадий 0,06-0,12,
 фосфор до 0,05,
 сера до 0,05,
 железо – остальное,

15 расплав выпустили в два 10-тонных ковша.

В первом ковше рафинирование и модифицирование расплава осуществили проволокой с наполнителем, имеющей диаметр 14 мм с толщиной стальной оболочки 0,40 мм. Для обработки металла применили проволоку с наполнителем со следующим содержанием элементов, %: кремний – 43-51, кальций – 18-22, барий – 10-15, стронций
20 – 10-15, с коэффициентом заполнения 0,55. На внутреннюю поверхность оболочки проволоки было нанесено покрытие на лакокрасочной основе, содержащее модифицирующий ультрадисперсный элемент $TiC_{0,4}N_{0,6}$ (карбонитрид титана) с размерами частиц менее 5 нм - 20 % и шлакообразующую смесь $CaO+CaF_2$ (оксид кальция + фторид кальция) с размером частиц менее 100 мкм - 80%. Толщина
25 нанесенного покрытия 150-200 мкм. Количество нанесенного покрытия обеспечивает содержание карбонитрида титана из расчета не менее 10 г на 1 метр проволоки. Расход проволоки составил 5 кг на тонну расплава.

Во втором ковше модифицирование расплава осуществили проволокой с силикокальцием СК40.

30 В результате сравнения характеристик расплава, обработанного проволокой заявляемого состава и проволокой с силикокальцием СК40, получены следующие данные.

Применение проволоки заявляемого состава позволило уменьшить размер зерна на 24 %, увеличить микротвердость на 7,4 % и ударную вязкость готового сплава KCV

⁶⁰ на 49%. Так же удалось снизить загрязненность металла по неметаллическим включениям.

Применение указанного состава проволоки позволило повысить прочность, пластичность и ударную вязкость готового сплава.

5

Пример 2.

Осуществили выплавку в электропечи стали 20ГФЛ, имеющей базовый состав, мас. %:

10 углерод 0,16 - 0,25,
 кремний 0,20 - 0,50,
 марганец 0,90 - 1,40,
 ванадий 0,06 - 0,12,
 фосфор до 0,05,
 сера до 0,05,
15 железо – остальное,
 расплав выпустили в два 10-тонных ковша.

В первом ковше рафинирование и модифицирование расплава осуществили проволокой с наполнителем, имеющей диаметр 14 мм с толщиной стальной оболочки 0,40 мм. Для обработки металла применили проволоку с наполнителем с содержанием
20 элементов, %: кремний– 43-51, кальций– 18-22, барий – 10-15, стронций – 10–15, с коэффициентом заполнения 0,55. На внутреннюю поверхность оболочки проволоки было нанесено покрытие на лакокрасочной основе, содержащее модифицирующий элемент 70%TiC+30%VC (70% карбида титана + 30% карбида ванадия) с размерами
25 частиц менее 5 нм - 20 %, и молотый ферротитан ФТи70 с размером частиц менее 100 мкм - 30 % в сочетании со шлакообразующей смесью CaO+CaF₂ (оксид кальция + фторид кальция) с размером частиц менее 100 мкм - 50 %. Толщина нанесенного покрытия 150-200 мкм. Количество нанесенного покрытия обеспечивает содержание карбидов титана и ванадия из расчета не менее 15 г на 1 метр проволоки. Расход проволоки составил 5 кг на тонну расплава.

30 Во втором ковше модифицирование расплава осуществили проволокой с силикокальцием СК40.

В результате сравнения характеристик расплава, обработанного проволокой заявляемого состава и проволокой с силикокальцием СК40, получены следующие данные.

Применение предлагаемой проволоки позволило уменьшить размер зерна на 29 %, увеличить микротвердость на 8,1 % и ударную вязкость KCV⁻⁶⁰ на 52 %. Так же удалось снизить загрязненность металла по неметаллическим включениям.

Пример 3.

5 Осуществили выплавку в индукционной печи чугуна СЧ25, имеющей базовый состав, мас. %:

 углерод 3,20 - 3,40,

 кремний 1,40 - 2,20,

 марганец 0,70 - 1,00,

10 фосфор до 0,20,

 сера до 0,15,

 железо – остальное,

 расплав выпустили в два 5-тонных ковша.

 В первом ковше рафинирование и модифицирование расплава осуществили
15 проволокой с наполнителем, имеющей диаметр 14 мм с толщиной стальной оболочки 0,40 мм. Для обработки металла применили проволоку с наполнителем с содержанием элементов, %: кремний – 65 - 75, кальций - 0,80 - 1,50, барий - 3,50 - 5,00, алюминий – 1,00 - 2,00, с коэффициентом заполнения 0,5. На внутреннюю поверхность оболочки проволоки было нанесено покрытие на спиртовой основе с содержанием
20 модифицирующих элементов: SiC+Si₃N₄ (карбид кремния + нитрид кремния) с размерами частиц менее 5 нм - 20 % и молотый мелкодисперсный ферросилиций с магнием и барием с размером частиц менее 100 мкм - 80 %. Толщина нанесенного покрытия 150 - 200 мкм. Количество нанесенного покрытия обеспечивает содержание смеси карбидов и нитридов из расчета не менее 15 г на 1 метр проволоки. Расход
25 проволоки составил 5 кг на тонну расплава.

 Во втором ковше модифицирование расплава осуществили проволокой с ферросилицием ФС75.

 В результате сравнения характеристик расплава, обработанного проволокой заявляемого состава и проволокой с ферросилицием ФС75, получены следующие
30 данные.

 Применение проволоки заявленного состава позволило повысить предел текучести на 10,3% и прочность на растяжение на 12,1%. Также удалось повысить износостойкость отливки.

Изготовление проволоки с заявленным составом наполнителя может быть осуществлено следующим образом. Металлическую ленту толщиной от 0,2 до 0,6 мм профилируют в желобоподобную оболочку. Дозированными порциями из бункера заполняют оболочку готовым порошком наполнителя, который равномерно
5 распределяют по желобу оболочки. Нанесение покрытие на внутреннюю и/или наружную поверхность оболочки проволоки осуществляют либо до формирования желоба на металлической ленте, либо после формирования желоба и до заполнения его наполнителем. Композиционное покрытие на внутреннюю и/или наружную поверхность оболочки проволоки наносят методом напыления, либо посредством
10 валиков, либо капельным методом. После заполнения желоба наполнителем, с помощью роликовых клеток обжимают оболочку и формируют фальцевый замок. Готовую проволоку наматывают на катушку.

Проволоку вводят в расплав с помощью трайбаппарата со скоростью, которая находится в пределах 35 - 300 м/мин. Расход проволоки составляет из расчета 1,5-7,0
15 кг/т наполнителя на тонну расплава.

Предлагаемая проволока для внепечной обработки металлургических расплавов обладает повышенной надежностью в эксплуатации, технологична в изготовлении, может быть произведена с использованием известного оборудования, материалов и технологий.

Использованные в этом описании термины и словосочетания: «содержит», «содержащий», «в преимущественном варианте», «преимущественно», «в частности», «может быть» и их варианты, не должны интерпретироваться как исключающие
20 присутствие других материалов, частей, элементов конструкции, действий.

ФОРМУЛА

1. Проволока для внепечной обработки металлургических расплавов, характеризующаяся тем, что содержит стальную оболочку, внутри которой заключен
5 наполнитель, содержащий, по крайней мере, один элемент, выбранный из группы, состоящей из Ca, Ba, Sr, Mg, Si, Al, при этом на внутреннюю и/или наружную поверхность оболочки нанесен, по крайней мере, один слой композиционного покрытия, выполненного из лакокрасочного материала и содержащего ультрадисперсные частицы, выбранные из соединений карбидов и/или нитридов, и/или
10 карбонитридов, и/или силицидов, и/или боридов металлов.
2. Проволока по п. 1, отличающаяся тем, что лакокрасочный материал изготовлен на полимерной и/или спиртовой основе.
3. Проволока по п. 1, отличающаяся тем, что композиционное покрытие содержит материал-протектор, в качестве которого использованы ферросплавы и/или
15 флюсы.
4. Проволока по п. 1, отличающаяся тем, что в качестве металлов, входящих в состав соединений, использованы титан и/или вольфрам, и/или кремний, и/или магний, и/или ниобий, и/или ванадий.
5. Проволока по п. 1, отличающаяся тем, что покрытие равномерно нанесено на
20 поверхность оболочки.
6. Проволока по п. 1, отличающаяся тем, что наполнитель дополнительно содержит, по крайней мере, один компонент, выбранный из группы: CaC_2 , Na_2CO_3 , CaCO_3 , SrCO_3 , CaO , MgO .

ОТЧЁТ О МЕЖДУНАРОДНОМ ПОИСКЕ

Международная заявка №
PCT/RU 2020/050149

А. КЛАССИФИКАЦИЯ ПРЕДМЕТА ИЗОБРЕТЕНИЯ: C21C7/00 C22C29/02 C22C29/04 C22C29/10 C22C29/14 C22C29/16 C22C29/18 C23C24/10		
Согласно международной патентной классификации (МПК-8)		
В. ОБЛАСТИ ПОИСКА:		
Проверенный минимум документации (система классификации и индексы) МПК-8: C21C C23C B23K C22C		
Другая проверенная документация в той мере, в какой она включена в поисковые подборки:		
Электронная база данных, использовавшаяся при поиске (название базы и, если, возможно, поисковые термины): EPO-Internal, WPI Data		
С. ДОКУМЕНТЫ, СЧИТАЮЩИЕСЯ РЕЛЕВАНТНЫМИ:		
Категория*	Ссылки на документы с указанием, где это возможно, релевантных частей	Относится к пункту №
Y	CN 109234492 A (LIAONING INST SCIENCE & TECH) 18 января 2019 (2019-01-18) реферат	1-6
Y	EP 1713941 A1 (TATA STEEL LTD [IN]) 25 октября 2006 (2006-10-25) реферат	1-6
Y	CN 106636552 A (ZHEJIANG BAOXIN NEW FURNACE TECH DEV CO LTD) 10 мая 2017 (2017-05-10) реферат	1-6
A	BE 831644 A (NIPON KOKAN KK) 23 января 1976 (1976-01-23) реферат	1-6
☒ последующие документы указаны в продолжении графы С. ☒ данные о патентах-аналогах указаны в приложении.		
* Особые категории ссылочных документов:	T	более поздний документ, опубликованный после даты приоритета и приведенный для понимания изобретения
A документ, определяющий общий уровень техники	X	документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска, порочащий новизну и изобретательский уровень
E более ранний документ, но опубликованный на дату международной подачи или после нее	Y	документ, порочащий изобретательский уровень в сочетании с одним или несколькими документами той же категории
O документ, относящийся к устному раскрытию, экспонированию и т.д.	&	документ, являющийся патентом-аналогом
P документ, опубликованный до даты международной подачи, но после даты испрашиваемого приоритета и т.д.	"&"	документ, являющийся патентом-аналогом
"P" документ, опубликованный до даты международной подачи, но после даты испрашиваемого приоритета.		
Дата действительного завершения международного поиска: 23 ноября 2020 (23.11.2020)	Дата отправки настоящего отчёта о международном поиске: 01 декабря 2020 (01.12.2020)	
Наименование и адрес Международного поискового органа: EP	Уполномоченное лицо: Телефон №	

ОТЧЁТ О МЕЖДУНАРОДНОМ ПОИСКЕ

Международная заявка №
PCT/RU 2020/050149

С. (Продолжение), ДОКУМЕНТЫ, СЧИТАЮЩИЕСЯ РЕЛЕВАНТНЫМИ		
Категория*	Ссылки на документы с указанием, где это возможно, релевантных частей	Относится к пункту №
A	RU 2 104 311 C1 (ERNOJ METALLURG IM I P BARDI NA; TSENTRAL NYJ NI SKIJ I CH) 10 февраля 1998 (1998-02-10) реферат	1-6
A	US 2010/007067 A1 (VERMEULEN YVES C [US]) 14 января 2010 (2010-01-14) реферат	1-6
A	CN 107 674 938 A (ANHUI SANWANG NETWORK I NFORMATION TECH CO LTD) 9 февраля 2018 (2018-02-09) реферат	1-6
A	CN 105 463 159 A (MAANSHAN ZHONGKE METALLURGI CAL MAT TECH CO LTD) 6 апреля 2016 (2016-04-06) реферат	1-6
A	EP 0 281 485 A1 (AFFIVAL [FR]) 7 сентября 1988 (1988-09-07) реферат	1-6
A	CN 109 355 460 A (DONG XI NAN) 19 февраля 2019 (2019-02-19) реферат	1-6

ОТЧЁТ О МЕЖДУНАРОДНОМ ПОИСКЕ

Информация о патентах-аналогах

Международная заявка №
PCT/RU 2020/050149

Патентный документ, процитированный в отчёте поиске	Дата публикации	Патент(ы)- аналог(и)	Дата публикации
CN 109234492	A	18-01-2019	НЕТ
EP 1713941	A1	25-10-2006	EP 1713941 A1 25-10-2006 KR 20060134040 A 27-12-2006 US 2008105086 A1 08-05-2008 WO 2005078142 A1 25-08-2005
CN 106636552	A	10-05-2017	НЕТ
BE 831644	A	23-01-1976	AT 315887 B 15-05-1974 AU 8230275 A 23-12-1976 BE 831644 A 23-01-1976 DE 1953410 A1 12-11-1970 DE 2530455 A1 12-02-1976 FR 2022302 A1 31-07-1970 FR 2280710 A1 27-02-1976 GB 1233278 A 26-05-1971 GB 1509033 A 26-04-1978 US 3768999 A 30-10-1973 US 4010028 A 01-03-1977
RU 2104311	C1	10-02-1998	НЕТ
US 2010007067	A1	14-01-2010	AR 072729 A1 15-09-2010 TW 201009094 A 01-03-2010 US 2010007067 A1 14-01-2010 WO 2010005506 A1 14-01-2010
CN 107674938	A	09-02-2018	НЕТ
CN 105463159	A	06-04-2016	НЕТ
EP 0281485	A1	07-09-1988	AT 57541 T 15-11-1990 AU 607968 B2 21-03-1991 BR 8800405 A 20-09-1988 CN 88100499 A 17-08-1988 DK 52088 A 04-08-1988 EP 0281485 A1 07-09-1988 ES 2018355 B3 01-04-1991 FR 2610331 A1 05-08-1988 GR 3000950 T3 10-12-1991 IN 169055 B 24-08-1991 JP S63227712 A 22-09-1988 KR 880010141 A 07-10-1988 US 4863803 A 05-09-1989 ZA 88736 B 03-08-1988
CN 109355460	A	19-02-2019	НЕТ

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/RU2020/050149

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
INV.	C21C7/00 C22C29/16	C22C29/02 C22C29/18
	C22C29/04 C23C24/10	C22C29/10 C22C29/14
ADD.		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C21C C23C B23K C22C		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 109 234 492 A (LIAONING INST SCIENCE & TECH) 18 January 2019 (2019-01-18) abstract	1-6
Y	EP 1 713 941 A1 (TATA STEEL LTD [IN]) 25 October 2006 (2006-10-25) abstract	1-6
Y	CN 106 636 552 A (ZHEJIANG BAOXIN NEW FURNACE TECH DEV CO LTD) 10 May 2017 (2017-05-10) abstract	1-6
A	BE 831 644 A (NIPON KOKAN KK) 23 January 1976 (1976-01-23) abstract	1-6
	-/-	
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 23 November 2020		Date of mailing of the international search report 01/12/2020
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Vermeulen, Yves

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/RU2020/050149

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	RU 2 104 311 C1 (ERNOJ METALLURG IM I P BARDINA; TSENTRAL NYJ NI SKIJ I CH) 10 February 1998 (1998-02-10) abstract -----	1-6
A	US 2010/007067 A1 (VERMEULEN YVES C [US]) 14 January 2010 (2010-01-14) abstract -----	1-6
A	CN 107 674 938 A (ANHUI SANWANG NETWORK INFORMATION TECH CO LTD) 9 February 2018 (2018-02-09) abstract -----	1-6
A	CN 105 463 159 A (MAANSHAN ZHONGKE METALLURGICAL MAT TECH CO LTD) 6 April 2016 (2016-04-06) abstract -----	1-6
A	EP 0 281 485 A1 (AFFIVAL [FR]) 7 September 1988 (1988-09-07) abstract -----	1-6
A	CN 109 355 460 A (DONG XINAN) 19 February 2019 (2019-02-19) abstract -----	1-6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/RU2020/050149

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
CN 109234492	A	18-01-2019	NONE	
EP 1713941	A1	25-10-2006	EP 1713941 A1	25-10-2006
			KR 20060134040 A	27-12-2006
			US 2008105086 A1	08-05-2008
			WO 2005078142 A1	25-08-2005
CN 106636552	A	10-05-2017	NONE	
BE 831644	A	23-01-1976	AT 315887 B	15-05-1974
			AU 8230275 A	23-12-1976
			BE 831644 A	23-01-1976
			DE 1953410 A1	12-11-1970
			DE 2530455 A1	12-02-1976
			FR 2022302 A1	31-07-1970
			FR 2280710 A1	27-02-1976
			GB 1233278 A	26-05-1971
			GB 1509033 A	26-04-1978
			US 3768999 A	30-10-1973
			US 4010028 A	01-03-1977
RU 2104311	C1	10-02-1998	NONE	
US 2010007067	A1	14-01-2010	AR 072729 A1	15-09-2010
			TW 201009094 A	01-03-2010
			US 2010007067 A1	14-01-2010
			WO 2010005506 A1	14-01-2010
CN 107674938	A	09-02-2018	NONE	
CN 105463159	A	06-04-2016	NONE	
EP 0281485	A1	07-09-1988	AT 57541 T	15-11-1990
			AU 607968 B2	21-03-1991
			BR 8800405 A	20-09-1988
			CN 88100499 A	17-08-1988
			DK 52088 A	04-08-1988
			EP 0281485 A1	07-09-1988
			ES 2018355 B3	01-04-1991
			FR 2610331 A1	05-08-1988
			GR 3000950 T3	10-12-1991
			IN 169055 B	24-08-1991
			JP S63227712 A	22-09-1988
			KR 880010141 A	07-10-1988
			US 4863803 A	05-09-1989
			ZA 88736 B	03-08-1988
CN 109355460	A	19-02-2019	NONE	