

RZECZPOSPOLITA  
POLSKA



Urząd Patentowy  
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **204607**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **374955**

(51) Int.Cl.

**C21C 1/08 (2006.01)**

**C21C 1/10 (2006.01)**

**C22C 33/08 (2006.01)**

(22) Data zgłoszenia: **10.05.2005**

---

(54) **Sposób wykonywania modyfikatora w postaci kształtek  
do modyfikacji żeliwa szarego i sferoidalnego**

---

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

**13.11.2006 BUP 23/06**

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

**29.01.2010 WUP 01/10**

(73) Uprawniony z patentu:

**Instytut Odlewnictwa, Kraków, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**Zbigniew Stefański, Kraków, PL**

**Władysław Madej, Kraków, PL**

**Jerzy Stachańczyk, Kraków, PL**

**Maciej Aślanowicz, Łódź, PL**

**Tadeusz Fulko, Łódź, PL**

**Andrzej Ościłowski, Łódź, PL**

---

**PL 204607 B1**

## Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wykonywania modyfikatora w postaci kształtek do modyfikacji żeliwa szarego i sferoidalnego.

Znany sposób wykonywania modyfikatorów w postaci odlewanych kształtek polega na wykonywaniu odlewów w kokilach metalowych ze 100% modyfikatora, o wymiarach średnica około 20 do 30 mm, wysokość około 20 do 30 mm. Ze względu na niewielką masę kształtki i bardzo złe właściwości lejnicze modyfikatora, występują trudności techniczne przy tego typu produkcji. Zużycie modyfikatora wynosi 0,2 - 0,4% w stosunku do masy odlewu. Według polskiego opisu patentowego nr 130621 modyfikator zawiera nie mniej niż 30% Si, 0,2 - 10,0% C, 3,0 - 10,0% Al, 2,0 - 10,0% Sr, do 20% Ba, do 2,5% Ca, reszta Fe i zanieczyszczenia w postaci P, S, Cr, Cu, Sn, Sb, nie większej niż 1%. Składniki rozdrabnia się do ziarnistości 0,005 - 3,0 mm, miesza ze spoiwem, korzystnie szkłem wodnym, utwardza za pomocą dwutlenku węgla i formuje się go w postaci sitka. Sitko zakłada się w układzie wlewowym w formie odlewniczej. Przepływający ciekły metal przez układ wlewowy podczas zalewania formy metalem rozpuszcza sitko, a zarazem uzyskuje się modyfikację metalu odlewu w formie odlewniczej. Z polskiego opisu patentowego nr 193242 znany jest modyfikator, którego sposób otrzymywania polega na wprowadzeniu stopu bazowego zawierającego 40 - 80% Si, 0,5 - 10% Ca i/lub Sr i/lub Ba, 0 - 10% Ce i/lub La i/lub Mg, nie mniej niż 5% Al, 0 - 10% Mn, i/lub Ti i/lub Zr, reszta Fe, i dodanie do stopu bazowego 0,5 - 10% tlenu w postaci jednego lub więcej tlenków metali i 0,1 - 10% S w postaci jednego lub więcej siarczków metali. Tlenki metali i siarczki metali miesza się ze stopem bazowym na drodze mechanicznego mieszania cząstek stałego stopu bazowego, cząstek stałego tlenku metalu i cząstek stałego siarczku metalu, lub miesza się je stopem bazowym na drodze mechanicznego mieszania, po czym mieszaniny proszkowe poddaje się aglomeracji przez prasowanie ze środkiem wiążącym. Stosowany jest w postaci proszku o wymiarach cząstek 0,5 - 2 mm. W opisie patentowym FR2838134 opisano modyfikator do modyfikacji żeliwa zawierający 2,5 - 5% Al, 0,3 - 8% La, do 2% Ca, resztę stanowi FeSi, wykonany jest jako stop odlewniczy otrzymany w wyniku odlewania lub poprzez aglomeracje mieszaniny pyłów modyfikatorów. W opisie patentowym GB 2030920 przedstawiono sposób wykonywania sferoidalnych cząstek metalowych i ich powlekanie  $Al_2O_3$ , TiN lub Zr. Cząstki są ostatecznie spiekane oraz mogą mieć bardzo szerokie zastosowanie, w tym również jako modyfikatory. Opis patentowy CH 596323 przedstawia brykiety stopów dodawanych jako składniki do ciekłego żeliwa. Brykiety zawierają jako związki metaliczne czyste metale, takie jak Fe, Cu, Al, Zn, Ni lub stopy, takie jak brązy lub mosiądze, lub minerały tlenki metali i żelazo gąbczaste. Brykiety można stosować jako nośnik stopów modyfikujących, na przykład FeSi, SiC i Ca/Si. Stosowane są do modyfikacji i do odsiarczania. Stosowane spoiwa do wiązania brykietów, użyte w procesie formowania, to cement z dodatkiem związku sodu i potasu, lub spoiwa na bazie krzemionki, melasy, polimerów. Brykiety po zaformowaniu są spiekane.

Sposób wykonywania modyfikatora w postaci kształtek do modyfikacji żeliwa szarego i sferoidalnego, według wynalazku, polega na tym, że na 100 części wagowych modyfikatora o uziarnieniu do 4 mm, zawierającego w % wagowych: 45 - 73% Si, 0,1 - 3,0% Ca, 0,1 - 2,5% Al, do 6,0% Mn, do 2,0% Ba, do 6,0% Zr, do 2% Sr i reszta Fe, dodaje się 1 - 8 części wagowych azotanu sodowego lub potasowego, 1 - 8 części wagowych spoiwa, korzystnie szkła sypkiego, zawierającego w swoim składzie powyżej 50% wagowych  $SiO_2$  i resztę stanowiącą mieszaninę  $Al_2O_3$ ,  $B_2O_3$ , CaO,  $K_2O$ ,  $Na_2O$ , ZnO, MgO, o dylatometrycznej temperaturze mięknięcia najkorzystniej 800 - 900°C, następnie miesza się i formuje kształtki, które poddaje się suszeniu w temperaturze 100 do 120°C, a następnie spiekaniu w temperaturze 800 - 1200°C przez okres 4 - 10 minut. Stosując modyfikator według wynalazku uzyskuje się najlepszą czystość żeliwa, a w związku z tym najlepsze właściwości metalu. Ponadto stwierdzono, że modyfikując żeliwo kształtkami według wynalazku, zużycie modyfikatora jest najmniejsze z pośród znanych i wynosi 0,07 do 0,1%, w odniesieniu do masy odlewu. Stosowanie drobno zmielnego modyfikatora do wykonywania kształtek umożliwia łatwy dobór ich składu chemicznego, w zależności od potrzeb wynikających z koniecznych temperatur zalewania form metalem. Otrzymane kształtki ulegają pełnemu rozpuszczeniu przez ciekły metal w wymaganym czasie, zapewniając wymaganą czystość żeliwa, a w związku z tym wysokie właściwości metalu i dobrą jakość powierzchni odlewów.

Przykłady sposobu wykonywania modyfikatora w postaci kształtek do modyfikacji żeliwa szarego i sferoidalnego według wynalazku.

### Przykład I

Na 100 części wagowych modyfikatora o składzie: 68% Si, 1,0% Ca, 0,3% Al, 3,0% Mn, 0,8% Ba, 3,0% Zr, reszta Fe, o uziarnieniu do 4 mm, dodaje się 2 części wagowych azotanu sodu i 8 części

wagowych szkła sypkiego. Składniki miesza się przez okres 5 minut, formuje kształtki w postaci stożka ściętego, suszy w temperaturze 100°C i spieka w temperaturze 800°C w czasie 10 minut. Tak otrzymane kształtki służą do modyfikacji żeliwa sferoidalnego. W wyniku modyfikacji wykonanymi kształtkami żeliwo sferoidalne uzyskuje następujące właściwości. Żeliwo wyjściowe przed sferoidyzacją i modyfikacją miało skład chemiczny: 3,7% C, 2,3% Si, 0,2% Mn, 0,02% P, 0,02% S, 0,5% Ni, 0,5% Cu, reszta Fe. Po sferoidyzacji i modyfikacji miało skład chemiczny: 3,5% C, 2,4% Si, 0,2% Mn, 0,02% P, 0,01% S, 0,045% Mg, 1,03% Ni, 0,9% Cu, reszta Fe. Mikrostruktura grafitu według PN-EN ISO 945: VIA6, mikrostruktura osnowy metalowej według PN - 75/H-04661: P85,Pf1. Właściwości mechaniczne badanego żeliwa dla próbek oddzielnie lanych typu Y2 o grubości 25 mm były następujące: wytrzymałość na rozciąganie  $R_m = 531 - 548$  (N/mm<sup>2</sup>), umowna granica plastyczności  $R_{0,2} = 396 - 421$  (N/mm<sup>2</sup>), twardość HB 265 - 287 jednostek.

#### Przykład II.

Na 100 części wagowych modyfikatora o składzie: 65% Si, 1,5% Ca, 1,5% Al; 1,5% Ba, reszta Fe: o uziarnieniu do 4 mm, dodaje się 8 części wagowych azotanu potasu i 1 część wagową szkła sypkiego. Składniki miesza się przez okres 5 minut, formuje kształtki w postaci stożka ściętego, suszy w temperaturze 120°C i spieka w temperaturze 1200°C w czasie 5 minut. Tak otrzymane kształtki służą do modyfikacji żeliwa sferoidalnego. Rodzaj żeliwa 420 - 12, skład chemiczny po sferoidyzacji i modyfikacji: 3,31% C, 2,36% Si, 0,35% Mn, 0,027% P, 0,004% S, 0,067% Cr, 0,044% Ni, 0,20% Cu, 0,037% Mg, 0,013% Al, reszta żelazo. Twardość HB 204 - 215 jednostek. Mikrostruktura grafitu według PN-EN ISO 945: w środku próbki VIA5 - 70%, VA5 - 30%, na skraju próbki VIA5 - 50%, VA5 - 45%, IIIA4 - 5%.

Pomiar wydzieleni grafitu był następujący: przed modyfikacją liczba wydzieleni 497,7 (1/mm<sup>2</sup>), po modyfikacji liczba wydzieleni 1220,36 (1/mm<sup>2</sup>). Mikrostruktura osnowy metalowej według PN - 75/H-04661: w środku próbki Pf1- P70, przy brzegu próbki Pf1 - P96.

#### Przykład III

Na 100 części wagowych modyfikatora o składzie: 45% Si, 2,5% Ca, 2,5% Al, 2,0% Sr, reszta Fe, o uziarnieniu do 4 mm, dodaje się 4 części wagowych azotanu sodu i 5 części wagowych szkła sypkiego. Składniki miesza się przez okres 5 minut, formuje kształtki w postaci stożka ściętego, suszy w temperaturze 100°C i spieka w temperaturze 800 - 1200°C w czasie 8 minut. Tak otrzymane kształtki służą do modyfikacji żeliwa szarego. Żeliwo wyjściowe miało skład chemiczny: 3,32% C, 2,31% Si, 0,59% Mn, 0,05% P, 0,07% S, 0,15% Cr, 0,03% Ni, 0,01% Al, 0,27% Cu, reszta żelazo. Po modyfikacji skład chemiczny żeliwa: 3,30% C, 2,35% Si, 0,60% Mn, 0,05% P, 0,07% S, 0,15% Cr, 0,03% Ni, 0,01% Al, 0,27% Cu, reszta żelazo. Mikrostruktura grafitu według PN-EN ISO 945: przed modyfikacją IA4 - 90%, IAI - 10%, po modyfikacji ID7 - 100%. Mikrostruktura osnowy metalowej według PN - 75/H-04661: przed modyfikacją Pf1 - P92, po modyfikacji Pf1 - P92. Właściwości mechaniczne badanego żeliwa dla próbek oddzielnie lanych typu Y2 o grubości 25 mm były następujące: przed modyfikacją wytrzymałość na rozciąganie  $R_m = 265 - 287$  (N/mm<sup>2</sup>), umowna granica plastyczności  $R_{0,2} = 176 - 197$  (N/mm<sup>2</sup>), twardość HB 187 - 209 jednostek, po modyfikacji wytrzymałość na rozciąganie  $R_m = 273 - 297$  (N/mm<sup>2</sup>), umowna granica plastyczności  $R_{0,2} = 191 - 211$  (N/mm<sup>2</sup>), twardość HB 191 - 205 jednostek.

## Zastrzeżenie patentowe

Sposób wykonywania modyfikatora w postaci kształtek do modyfikacji żeliwa szarego i sferoidalnego, zawierających w składzie Si, Ca, Al, Mn, Ba, Sr i spoiwo, które formuje się i spieka, **znamienny tym**, że na 100 części wagowych modyfikatora o uziarnieniu do 4 mm, zawierającego w % wagowych: 45 - 73% Si, 0,1 - 3,0% Ca, 0,1 - 2,5% Al, do 6,0% Mn, do 2,0% Ba, do 6,0% Zr, do 2% Sr i reszta Fe: dodaje się 1 - 8 części wagowych azotanu sodowego lub potasowego, 1 - 8 części wagowych spoiwa, korzystnie szkła sypkiego, zawierającego w swoim składzie powyżej 50% wagowych SiO<sub>2</sub> i resztę stanowiącą mieszaninę Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, K<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O, ZnO, MgO, o dylatometrycznej temperaturze mięknięcia najkorzystniej 800 - 900°C, miesza się, formuje się kształtki i poddaje się je suszeniu w temperaturze 100 do 120°C, a następnie spiekaniu w temperaturze 800 - 1200°C przez okres 4 - 10 minut.

