

О ЦЕЛЕСООБРАЗНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ КОМПЛЕКСНЫХ БОРСОДЕРЖАЩИХ ФЕРРОСПЛАВОВ

Б. М. НЕМЕНЁНОК, д-р техн. наук, **Г. А. РУМЯНЦЕВА**, канд. техн. наук, **Я. Л. МЯКИННИК**

Белорусский национальный технический университет

А. В. КОВАЛЬКОВ

ОАО «БМЗ-управляющая компания холдинга «БМК»

Г. АБЕСАДЗЕ

ООО «Бел-Джорджия Компани», Грузия

Приведены составы для микролегирования стали бором, показано его положительное влияние на процесс кристаллизации стали, повышение прочности и ударной вязкости. Обоснована целесообразность использования борсодержащих ферросплавов с низкими концентрациями бора. Отмечена необходимость применения комплексных борсодержащих сплавов для нейтрализации азота и кислорода. Приведен пример комплексного сплава на основе ферросилиция и ферромарганца с добавками бора, полученного с использованием датолитового концентрата.

***Ключевые слова:** микролегирование, борсодержащие сплавы, механические свойства, прокаливаемость, комплексные сплавы, раскисление.*

ON THE FEASIBILITY OF USING COMPLEX BORON- CONTAINING FERROALLOYS

B. M. NEMENENOK, Dr. of Engineering Sciences, **G. A. RUMIANTSEVA**,
Ph. D. in Technical Sciences, **Y. L. MIKINNIK**

Belarusian National Technical University

A. W. KOWALKOV

OJSC "BMZ-management company of the holding "BMK"

G. ABESADZE

LLC "Bel-Georgia Company", Georgia

Compositions for microalloying steel with boron are presented, its positive effect on the process of steel crystallization, increasing strength and toughness is shown. The feasibility of using boron-containing ferroalloys with low boron concentrations is substantiated. The need to use complex boron-containing al-

loys to neutralize nitrogen and oxygen is noted. An example of a complex alloy based on ferrosilicon and ferromanganese with boron additives, obtained using datolite concentrate, is given.

Keywords: *microalloying, boron-containing alloys, mechanical properties, hardenability, complex alloys, deoxidation.*

Развитие техники требует создания материалов, обладающих высокими механическими свойствами и эксплуатационными характеристиками.

Одним из перспективных направлений современной металлургии является микролегирование стали химически активными элементами, оказывающими эффективное влияние на формирование в сталях структурного состояния, улучшающего комплекс потребительских свойств. Наряду с V, Nb, Ti и Mo в практике микролегирования широко применяют бор. Однозначно доказано его положительное влияние на физико-механические и эксплуатационные характеристики проката, катанки, проволоки и проволочных изделий. В качестве примера импортозамещения можно привести ресурсосберегающие технологии спецметаллургии по производству из борсодержащих сталей паропроводов острого пара и роторов турбогенераторов атомной и топливной энергетики, высокостойких прокатных валков, освоение производства экономно-легированных высокопрочных сталей повышенной хладноломкости и надежности для карьерного транспорта и механических комплексов горнодобывающей отрасли [1].

Использование бора (наряду с ванадием, титаном, ниобием, РЗМ и т. д.) открывает широкие возможности для получения экономно-легированных сталей, эксплуатационные характеристики которых во многих случаях не только не уступают, но и превосходят уровень свойств сталей, получаемых с применением традиционной системы легирования [2; 3].

Для большинства легирующих элементов положительное влияние на свойства стали проявляется пропорционально количеству вводимой добавки. Бор существенно повышает качество металла уже при введении его в количестве 10^{-4} – 10^{-3} %. При таких содержаниях влияние бора на прокаливаемость и ударную вязкость низко- и среднелегированных сталей соответствуют эффекту легирования

хромом, марганцем, молибденом или никелем с содержанием их в 100–300 раз большем добавок бора.

Микролегирование бором увеличивает скорость зарождения центров кристаллизации, уменьшает степень переохлаждения стали и повышает скорость ее затвердевания, что особенно важно для повышения производительности установок непрерывной разливки стали. Добавка бора до 0,003 % увеличивает предел упругости, что позволило создать новые борсодержащие рессорнопружинные стали 55ХГР и 55СГ2Р. Борсодержащие углеродистые стали с успехом заменяют марганцовистые, имеющие повышенную склонность к образованию трещин при термообработке. Добавка 0,002–0,005 % бора позволяет освободиться от дорогостоящих легирующих элементов – молибдена и никеля и заменить дорогостоящую цементруемую сталь 20ХНМ на более дешевую 20ХГР.

Аустенитноборидные стали, в отличие от аналогичных сталей без бора, в результате более мелкого зерна и коагуляции упрочняющей фазы обладают высокой горячей пластичностью вблизи температуры солидуса. Эти стали благодаря наличию двухфазной аустенитно-боридной структуры не склонны к образованию горячих трещин в шве и околосшовной зоне при сварке плавлением, борьба с которыми затруднительна при сварке жаропрочных аустенитных сталей. Легирование стали Х25Н2С8 бором в количестве 0,2–0,5 % улучшает свариваемость, позволяет избавиться от околосшовных горячих трещин без снижения прочности при сохранении длительной пластичности. Эффективность влияния бора на жаропрочные свойства сплавов объясняется упрочнением границ зерен боридами, образующимися в пограничных зонах. Растворимость бора в твердом растворе сплавов на основе железа незначительна. Поэтому бор скапливается у границ зерен, вызывает местное пересыщение твердого раствора и тем самым способствует образованию боридов на границах зерен даже при очень малой общей концентрации его в сплаве. При электронномикроскопическом исследовании тонкой фольги стали в ферритной оторочке по границам аустенитного зерна обнаружены бориды железа Fe_2B и FeB уже при содержании в стали 0,0026 % В. В легированных сталях по границам зерен бор образует сложные бориды и карбобориды, которые для малой толщины легированного вещества обеспечивают малые скорости ползучести.

В стали бор находится в виде оксидов, нитридов и боридов железа. Количество вводимого бора зависит от марки стали, ее раскисленности и состава борсодержащего ферросплава. Границы содержания бора в стали находятся в диапазоне от 0,0005 до 0,01 %, но большинство исследователей оптимальной концентрацией бора в сталях считают 0,001–0,003 % [4].

Эффективность влияния добавки бора зависит от содержания в стали углерода и азота. Для большей эффективности малых добавок бора в работе [3] рекомендуется проводить раскисление и дегазацию стали. Поэтому при выплавке борсодержащих сталей микролегирование бором проводят совместно с добавками Al, Ti и Ca в конце рафинирования на установках «печь – ковш» или в процессе вакуумирования.

Бор вводят в расплав стали в основном в виде ферросплавов, составы которых приведены в таблице 1 [2].

Таблица 1 – Составы для ввода бора в сталь [2]

Содержание элементов, %	Составы для ввода бора											
	ФБ20	ФБ17	ВБ12	ФБ6	НБ-1	НБ-2	НБ-3	ФХБ-1	ФХБ-2	ФСМБ	Грейнал	Сплав ХБ
B	20	17	12	6	10,5	17	10	19	17	0,7	1	8
Si	2	3	10	10	1,5	1,5	1,5	3	3	15,74	6	< 2
Al	3	5	10	10	7	7	7	5	6	–	15	< 2
C	0,05	0,2	–	–	0,08	0,17	0,2	0,8	0,6	1,6	–	< 0,1
S	0,01	0,02	–	–	0,006	0,015	0,03	0,01	0,02	–	–	–
P	0,02	0,03	–	–	0,01	0,03	0,02	–	–	–	–	–
Ni	–	–	–	–	ост.	ост.	ост.	–	–	–	–	–
Cr	–	–	–	–	–	–	–	43	35	–	–	> 85
Mn	–	–	–	–	–	–	–	–	–	68,7	–	–
Ti	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	10	–
Zr	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	15	–
Fe	ост.	ост.	ост.	ост.	–	–	–	ост.	ост.	ост.	ост.	ост.

Основными способами получения борсодержащих ферросплавов являются карботермический и алюминотермический [2]. Алюминотермическую плавку применяют для получения сплавов с низкой концентрацией углерода и цветных металлов при высокой степени восстановления металла.

Карботермический метод позволяет получать сплавы при извлечении бора 60–65 %. Применение данного способа обусловлено низкими затратами на углеродистые восстановители, но сопряжено с образованием в сплаве карбидов, увеличивающих в нем содержание углерода.

При получении высокооборотных сплавов образуются тугоплавкие бориды TiB_2 и TiB с температурами плавления 3100 и 3000 °С соответственно, их небольшая плотность приводит к ликвации бора по объему сплава [5]. Поэтому одним из перспективных методов производства борсодержащих сплавов является метод СВС (самораспространяющийся высокотемпературный синтез). В работе [6] приведены данные об использовании метода СВС для получения борида ферротитана, содержащего 8,6–14,5 % В. Полученный сплав является композицией боридов титана на основе железа при наличии бора, алюминия и остаточного титана. В работе [5] приведена новая технология получения борсодержащей лигатуры в режиме горения с широким интервалом изменения соотношения В/Тi. При горении смесей с ферротитаном и ферробором возможно получение ферробортитана, содержащего 6–14 % В и 30–60 % Тi.

Наличие во всех борсодержащих ферросплавах химически активных элементов (Si, Ti, Al и др.) предотвращает взаимодействие бора в жидкой стали с кислородом и азотом. Кроме того, из-за малого количества вводимого в сталь бора (0,001–0,0003 %) в ферросплаве должно содержаться 0,5–2 % В. Это позволяет увеличить массу присаживаемого сплава и позитивно влияет на степень усвоения бора.

Повышенная химическая активность бора в сочетании с высокими температурами процессов и малым количеством вводимого легирующего элемента приводит к технологическим трудностям, связанным со способами введения бора в сталь. Основными способами присадки борсодержащих ферросплавов в жидкую сталь являются введение в виде кусковых ферросплавов и порошковой проволоки [4]. Из-за высокой активности бора легирование стали обычно осу-

шествляют вводом ферробора в ковш, при этом рекомендуют проводить присадку титана с целью предотвращения образования нитридов бора. Основной трудностью является обеспечение высокой точности контроля остаточного титана, который негативно влияет на вязкие и пластические свойства стали.

Для упрощения технологий микролегирования стали бором сотрудниками ООО «Бел-Джорджия Компани» предложены комплексные сплавы на базе ферросилиция и силикомарганца. Составы сплавов приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Составы комплексных сплавов для микролегирования бором

Составы	Содержание элементов, мас. %							
	Si	Al	B	C	Mn	P	S	Fe
FeSiAlB	42–48	1,5–2,5	0,5– 1,2	0,02– 0,03	0,2–0,5	0,02– 0,4	0,01– 0,04	ост.
FeSiAlB	42–48	3–5	0,5– 1,2	0,02– 0,03	0,2–0,5	0,02– 0,04	0,01– 0,04	ост.

Они предназначены для раскисления, микролегирования и модифицирования трубных (бурильных, обсадных), насосокомпрессорных, арматурных, рельсовых, колесных и других сталей. По сравнению с отдельно взятыми раскислителями (FeSi, FeB, Al), указанные сплавы обеспечивают более высокую степень усвоения бора, повышение прокаливаемости и свариваемости, механических свойств и снижение брака при одновременном уменьшении себестоимости производства за счет поддержания концентрации легирующих элементов Mn, Cr, V, Mo и Ni на нижнем пределе допуска в результате частичной замены их бором. Дополнительно комплексные сплавы могут содержать кальций, барий, магний, титан и цирконий.

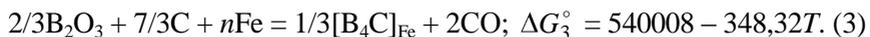
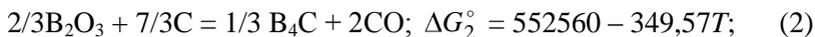
В качестве основных компонентов шихты для рудовосстановительной плавки использовали марганцевый агломерат, марганцевый концентрат, кварцит, коксик и датолитовый концентрат, содержащий: 15,0–15,8 % оксида бора; 35,7–26,4 % кремнезема; 34,5–35,6 % оксида кальция; 1,3–1,4 % оксида магния; 1,9–2,1 % оксида алюминия; 3,2–2,5 % оксида железа и 0,025–0,028 % фосфора.

Гранулометрический состав датолитового концентрата колеблется от +0,2 до -0,05 мм. При этом более 88 % приходится на фракцию 0,05 мм, что требует его обязательного брикетирования совместно с коксовой мелочью. В качестве связующего использовали водный раствор концентрата сульфитно-спиртовой барды (ССБ) в количестве 7,0 %.

Компоненты смешивали в смесителе периодического действия СМБ-800 с электрическим подогревом. Перемешанную шихту брикетировали при температуре 60–80 °С под давлением 160–180 кГс/см².

Сопротивление изготовленных брикетов раздавливанию после выдержки на воздухе в течение 24-х часов составляло 102–110 кг/брикет.

Восстановление оксида бора углеродом в температурных условиях производства силикомарганца возможно по следующим реакциям: ΔG_1°



Анализ изменений энергий Гиббса реакций (1)–(3) свидетельствует, что при наличии железа процесс восстановления оксида бора углеродом должен протекать с образованием карбида B_4C с последующим его растворением в железе и образованием раствора Fe-B-C.

При выплавке борсодержащих сплавов на базе силикомарганца необходимо учитывать и возможность протекания реакций восстановления оксида бора углеродом с образованием растворов Si-B; Mn-B-C, а также разрушения карбида бора кремнием и марганцем. На основании физико-химических свойств соединения MnB_2 в регулярном приближении вычислили энергию взаимодействия Q в системе Mn-B, составляющую 122,1 кДж/моль. Эта величина близка к энергии взаимодействия в системе Fe-B, составляющей 123,5 кДж/моль.

Изменение энергии Гиббса реакции восстановления оксида бора углеродом с учетом растворения бора в жидком кремнии рассчитана в работе [7]



Изменение энергии Гиббса реакции разрушения карбида бора B_4C определяли по формуле:



С учетом значений ΔG_5° , $Q_{\text{Mn-B}}$ и $Q_{\text{Mn-C}} = 129,7$ кДж/моль, при допущении аддитивности растворения компонентов карбида B_4C в марганце получаем изменение энергии Гиббса реакции



Анализ приведенных значений изменения энергии Гиббса рассмотренных реакций свидетельствует, что процесс восстановления оксида бора углеродом протекает при температуре 1500–1600 К с участием промежуточного продукта – карбида бора с последующим его разрушением металлическим марганцем или железом и образованием раствора Fe-Mn-B. При этом сравнительно с реакцией (3) несколько предпочтительнее протекание реакции (6). Однако, принимая во внимание близость величин энергий взаимодействия в системах Fe-B и Mn-B, указанное расхождение, по-видимому, связано с различием исходных термодинамических данных и приближенным характером настоящего расчета. Протекание реакции (1) восстановления оксида бора углеродом непосредственно до металлического бора, а также реакций (4) и (5) с участием металлического кремния и кремнезема при выплавке силикомарганца термодинамически маловероятно.

Для оценки влияния сплавов с бором на процесс раскисления и микролегирования стали использовали среднеуглеродистую сталь, выплавленную в индукционной печи.

Проведено 4 варианта раскисления и микролегирования, отличающихся друг от друга используемыми сплавами. Химические составы сплавов приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Химические составы сплавов, использованных для выплавки среднеуглеродистой стали

Наименование сплавов	Состав, %					
	Si	Mn	B	Ti	Al	Fe и примеси
Силикомарганец (SiMn)	18	72	–	–	–	остальное
Силикомарганец-бор (SiMnB)	18	72	0,5	–	–	остальное
Силикомарганец-бор-алюминий (SiMnBAl)	18	72	0,5	–	1,5	остальное
Силикомарганец-бор-алюминий-титан (SiMnBAlTi)	18	72	0,5	2,5	1,5	остальное
Ферробор (FeB)	–	–	10	–	–	остальное
Ферротитан (FeTi)	–	–	–	30	–	остальное
Вторичный алюминий (Al)	–	–	–	–	95	остальное
Ферросилиций (FeSi)	45	–	–	–	–	остальное

Во всех вариантах соблюдался одинаковый расход присаживаемых элементов. Первый вариант – сравнительный, когда раскисление и микролегирование проводили с использованием стандартных ферросплавов (SiMn + FeB + FeTi + Al + FeSi). Во втором варианте использовали сплавы FeMnB + FeTi + Al + FeSi, в третьем варианте – SiMnBAl + FeTi + Al + FeSi и в четвертом – SiMnBAlTi + FeTi + Al + FeSi.

Выплавленная сталь во всех вариантах имела практически одинаковый химический состав: 0,29–0,32 % C; 0,21–0,23 % Si; 0,67–0,71 % Mn; 0,017–0,020 % Ti; 0,011–0,014 % Al; 0,0024–0,0025 % B. Слитки выплавленной стали прокаливали, подвергали нормализации от температуры 950 °С, а затем изготовленные из них образцы испытывали на прочность, ударную вязкость и при 900 °С на горячую пластичность. Величину прокаливаемости в нем определяли от закалочного торца образца. Усредненные результаты из трех измерений по каждому варианту представлены в таблице 4.

Таблица 4 – Механические свойства и прокаливаемость стали, обработанной по различным вариантам

Номер варианта обработки	Механические свойства				Прокаливаемость, мм
	Горячая пластичность		Предел прочности σ_B , МПа	Ударная вязкость, МДж/м ²	
	Относительное удлинение, %	Относительное сужение, %			
1	35	56	532	7,9	15,1
2	35	59	530	7,9	15,4
3	37	57	541	8,1	16,0
4	36	57	538	8,2	16,5

Анализ данных таблицы 4 показывает, что использование силикомарганца с бором, силикомарганца с бором и алюминием, силикомарганца с бором, алюминием и титаном (варианты 2–4), по сравнению с присадкой в сталь обычных ферросплавов (вариант 1), практически не влияет на прочность, пластичность и ударные свойства стали. Что касается их влияния на прокаливаемость, то четко прослеживается улучшение прокаливаемости с введением в силикомарганец бора, алюминия и титана, причем наилучшие результаты достигаются в варианте 4 (присадка силикомарганца с алюминием и титаном). Последнее свидетельствует о более эффективной «защите» бора титаном и алюминием при их совместном присутствии в составе комплексного сплава.

В условиях ОАО «Универсал-ЛиТ» были проведены опытные плавки стали 20ГНМФЛ (ГОСТ 977-88) с обработкой расплава комплексным сплавом ККАБ (45,6 % Si; 3,8 % Al, 2,0 % Ca, 2,8 % Mg, 1,5 % В; 0,03 % С; 0,025 % Р; остальное – железо) в количестве 2,5 кг/т. Такая присадка комплексного сплава обеспечила содержание бора в объеме металла в среднем 0,0016 %. Термообработка (закалка + отпуск) привела к резкому повышению прочности изделий, соответствующей категории прочности К75 при сохранении пластических свойств на уровне требований ГОСТа для такого класса прочности.

Положительное влияние бора на прочностные свойства стали дает возможность получить категорию прочности К65 на сталях марок 20Г1ФЛ, 20ФЛ и обеспечить значительную экономию ферросплавов за счет отказа от стали 20ГНМФЛ.

Список литературы

1. **Леонтьев, Л. И.** Фундаментальные исследования как основа создания новых материалов и технологий в области металлургии. Часть 1 / Л. И. Леонтьев, К. В. Григорович, М. В. Костина // Известия вузов. Черная металлургия. – 2016. – Т. 59, № 1. – С. 11–22.
2. **Лякишев, Н. П.** Борсодержащие стали и сплавы / Н. П. Лякишев, Ю. Л. Плинер, С. И. Лаппо. – М.: Металлургия, 1986. – 192 с.
3. **Гольдштейн, Я. Е.** Использование железоуглеродистых сплавов / Я. Е. Гольдштейн, В. Г. Мизин. – М.: Металлургия, 1993. – 416 с.
4. **Голубцов, В. А.** Теория и практика введения добавок в сталь вне печи / В. А. Голубцов. – Челябинск, 2006. – 421 с.
5. **Зиатдинов, М. Х.** Развитие теоретических и технологических основ самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) при разработке промышленной технологии производства материалов для сталеплавильного и доменного производства: дис... канд. техн. наук: 05.16.02 / М. Х. Зиатдинов; Томский политехнический университет. – Томск, 2016. – 270 с.
6. **Особенности** микролегирования стали бором и новым материалом боридом ферротитана / И. Р. Манашев [и др.] // Сталь. – 2009. – № 10. – С. 34–38.
7. **Чубинидзе, Т. А.** Термодинамика восстановления бора в системе кремний-бор-кислород / Т. А. Чубинидзе, А. Л. Оклей, М. А. Журули // Стали и сплавы: сб. науч. статей. – Тбилиси: Мецниереба, 1984. – С. 9–22.

References

1. **Leont'ev, L. Y.** *Fundamental'nye issledovaniya kak osnova sozdaniya novyh materialov i tehnologij v oblasti metallurgii. Chast' 1.* [Fundamental research as the basis for the creation of new materials and technologies in the field of metallurgy. Part 1] / L. Y. Leont'ev,

K. V. Grigorovich, M. V. Kostina // *Izvestija vuzov. Chernaja metalurgija = Proceeding of universities. Ferrous metallurgy.* – 2016. – Vol. 59, No. 1. – P. 11–22.

2. Lyakishev, N. P. *Borsoderzhashie stali i splavy* [Boron steels and alloys] / N. P. Lyakishev, J. L. Pliner, C. I. Lappo. – Moscow: Metallurgiya Publ., 1986. – 192 p.

3. Goldshteyn, J. E. *Ispol'zovanie zhelezouglerodistykh splavov* [Use of iron-carbon alloys] / J. E. Goldshteyn, V. G. Mizin. – Moscow: Metallurgiya Publ., 1993. – 416 p.

4. Golybzov, V. A. *Teoriya i praktika vvedeniya dobavok v stal' vne pechi* [Theory and practice of introducing additives into steel outside the furnace] / V. A. Golybzov. – Chelyabinsk, 2006. – 421 p.

5. Ziatdinov, M. Kh. *Razvitie teoreticheskikh i tekhnologicheskikh osnov samorasprostranyayshegosya vysokotemperaturnogo sinteza (SVS) pri razrabotke promyshlennoj tekhnologii proizvodstva materialov dlya staleplavil'nogo i domennogo proizvodstva*: diss... dokt. tekhn. nauk [Development of theoretical and technological foundations of self-propagating high-temperature synthesis (SHS) in the development of industrial technology for the production of materials for steelmaking and blast furnace production : diss...dokt. tekhn. nauk: 05.16.02 / Tomsk Polytechnic University. – Tomsk, 2016. – 270 p.

6. Osobennosti mikrolegirovaniya stali i novum materialom boridom ferrotitana [Features of microalloying steel with boron and a new material with ferrotitanium boride] / J. R. Manashev [et al.]. *Stal' = Steel.* – 2009. – No. 10. – P. 34–38.

7. Chubinidze, T. A. *Termodinamika vosstanovleniya bora v sisteme kremniy-bor-uglerod* [Thermodynamic reduction of boron in the silicon-boron-oxygen system] / T. A. Chubinidze, A. L. Okley, M. A. Zhuruli. *Stali i splavy: sbornik nauchnykh statey = Steels and alloys: collection scientific articles.* – Tbilisi: Mezniereba Publ., 1984. – P. 9–22.

Поступила 16.10.2023
Received 16.10.2023