

На правах рукописи



КЕЛЬ Илья Николаевич

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКА
ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПЛЕКСНЫХ БОРСОДЕРЖАЩИХ
ФЕРРОСПЛАВОВ**

Специальность 05.16.02 – Metallургия черных, цветных и редких металлов

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Екатеринбург – 2021

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте металлургии Уральского отделения Российской академии наук

Научный руководитель доктор технических наук
Жучков Владимир Иванович

Официальные оппоненты: Дашевский Виктор Яковлевич
доктор технических наук, профессор,
Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт металлургии и
материаловедения им. А.А. Байкова Российской
академии наук, заведующий лабораторией
«Физикохимия металлических расплавов им.
академика А.М. Самарина», г. Москва

Салихов Семён Павлович,
кандидат технических наук,
Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего
образования «Южно-Уральский государственный
университет (национальный исследовательский
университет)», доцент кафедры
«Пирометаллургические и литейные технологии»,
г. Челябинск

Ведущая организация Акционерное общество «Уральский институт
металлов», г. Екатеринбург

Защита состоится «12» ноября 2021 г. в 12:00 на заседании диссертационного
совета Д 004.001.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении
науки Институте металлургии Уральского отделения Российской академии наук
по адресу 620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, 101.

С диссертацией можно ознакомиться в Центральной научной библиотеке
Уральского отделения Российской академии наук и на сайте Федерального
государственного бюджетного учреждения науки Института металлургии
Уральского отделения Российской академии наук <http://www.imet-ural.ru>.

Автореферат разослан «_____» _____ 2021 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор технических наук



Дмитриев Андрей Николаевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. В последние годы для улучшения качественных характеристик стали все шире применяется микролегирование, что обусловлено его высокой эффективностью и низкой стоимостью. Особое место среди элементов, применяемых для микролегирования, занимает бор. Это связано с его способностью улучшать свойства металла в сверхмалых концентрациях (0,0001-0,01 мас.%) и многофункциональностью, сопряженной с положительным воздействием на многие свойства обрабатываемого металла (прокаливаемость, прочность, пластичность и др.). В то же время объемы производства борсодержащих сталей невысоки. Причинами этого являются низкая степень и нестабильность усвоения бора сталью; высокая стоимость борсодержащих ферросплавов, зависящая от состава, технологии получения, физико-химических свойств и методов их введения в расплав металла.

Наиболее распространённым способом микролегирования стали бором является ввод в расплав порошка ферробора (17-20% В) в проволоке или в виде куска. Получение этого сплава из дорогого сырья высокочрезмерно, а химический состав способствует нестабильному переходу бора в обрабатываемый металл.

Более предпочтительным является микролегирование стали комплексными ферросплавами, содержащими активные компоненты (Si, Al, Ti) с пониженной концентрацией бора (1-2%). Они обеспечивают высокое, стабильное усвоение бора и имеют невысокую стоимость. Их широкое применение на практике сдерживается отсутствием разработанных физико-химических основ процессов получения и данных о рациональном химическом составе сплавов, а также промышленной технологии их выплавки.

В связи с этим работа, направленная на создание рациональных составов и новых прогрессивных методов получения комплексных борсодержащих ферросплавов, позволяющая увеличивать и стабилизировать степень усвоения бора сталью и снижать расходы на легирование, является актуальной.

Степень разработанности темы исследования. Имеются сведения о составах комплексных борсодержащих ферросплавов с Si, Al, Mn, свойствах сплавов системы Fe-Si-B. В России разработан состав ферросиликобора и

промышленная технология его получения силикотермическим способом. Данных о процессах восстановления бора одновременно кремнием и алюминием с получением комплексного сплава системы Fe-Si-Al-B не было. Отсутствовали сведения о физико-химических характеристиках таких сплавов и их использовании при микролегировании стали бором.

Объект исследования – ферросплавы, борсодержащее сырье, сталь и шлаки.

Предмет исследования – свойства, технология получения комплексных борсодержащих ферросплавов и микролегирования стали бором.

Цель работы – изучение процессов и совершенствование технологии получения внепечным силикотермическим и алюминио-силикотермическим методами комплексных борсодержащих ферросплавов и их апробация при легировании стали. Для этого поставлены следующие **задачи**:

– изучение физико-химических параметров и совершенствование технологии плавки с применением восстановления бора кремнием ферросилиция;

– создание новых рациональных составов комплексных борсодержащих ферросплавов системы Fe-Si-Al-B путем изучения их физико-химических характеристик (плотности, температур плавления, времени плавления);

– физико-химические исследования процесса и разработка технологии металлотермического получения комплексных борсодержащих ферросплавов системы Fe-Si-Al-B;

– исследование процесса микролегирования стали различными комплексными борсодержащими ферросплавами.

Научная новизна

1. Получены новые данные о влиянии концентрации кремния в восстановителе, вида борсодержащего материала, температуры и времени выдержки на степень перехода бора при его восстановлении из оксида в металл.

2. Получены данные о плотности, температурах и времени плавления сплавов системы Fe-Si-Al-B, установлено и научно обоснована зависимость свойств сплавов от их химического состава.

3. Изучены особенности восстановления бора одновременно двумя элементами (кремнием и алюминием) при различных их соотношениях в комплексном ферросплаве.

4. Методом термодинамического моделирования и экспериментально изучен процесс восстановления бора при использовании нового комплексного восстановителя ферросиликоалюминия. Получены новые данные о влиянии температуры, количества кремния и алюминия в восстановителе на степень перехода бора в металл.

5. Определено влияние содержания алюминия и кремния на степень перехода бора в сталь при микролегировании комплексным ферросплавом системы Fe-Si-Al-B.

Теоретическая и практическая значимость работы

1. На основе изученных физико-химических характеристик определен рациональный состав комплексного ферросплава системы Fe-Si-Al-B.

2. Показана эффективность использования алюмосиликотермии по сравнению с силикотермическим процессом при выплавке комплексных борсодержащих ферросплавов.

3. Разработаны основы технологии получения комплексных борсодержащих ферросплавов с определением параметров плавки (плавильный агрегат, борсодержащее сырье, восстановитель).

4. Проведена технико-экономическая оценка микролегирования стали бором разными видами ферросплавов.

5. Изучено влияние добавок B_2O_3 на стабилизацию высокоосновного шлака.

Методология и методы исследования

В работе использованы современные методы химического, рентгенофазового (дифрактометры Bruker D8 Advance и XRD 7000 C Shimadzu), и микрорентгеноспектрального (CarlZeiss EVO 40) анализов. Идентификация фаз по рентгенографическим данным исследовалась с применением базы данных PDF-2. Термодинамическое моделирование проведено с использованием программного комплекса HSC Chemistry 6.12. Плотность ферросплавов определяли пикнометрическим методом, температуры плавления

– фиксированием температурных кривых при охлаждении. Время плавления в железоуглеродистом расплаве определяли методом математического моделирования. Силикотермическое и алюминотермическое восстановление бора и получение образцов стали выполнены на высокотемпературной установке.

Положения, выносимые на защиту

1. Результаты влияния времени и температуры выдержки, вида колеманита на степень перехода бора в ферросиликобор.
2. Влияние химического состава комплексных борсодержащих сплавов системы Fe-Si-Al-B на их служебные характеристики.
3. Результаты влияния вида комплексного восстановителя (Al+Si) на степень перехода бора из оксидной системы в ферросплав.
4. Влияние борсодержащих ферросплавов на степень перехода бора в сталь и её микроструктуру.

Достоверность полученных результатов работы базируется на использовании современного оборудования и обеспечивается воспроизводимостью экспериментальных данных, полученных по общепринятым методикам, и согласованностью полученных результатов с литературными данными.

Апробация работы

Основные результаты работы доложены и обсуждены на международных научно-практических конференциях и конгрессах: 3 Конгресс с международным участием и конференция молодых ученых «Фундаментальные исследования и прикладные разработки процессов переработки и утилизации техногенных образований», 5-9 июня, 2017, Екатеринбург; XX Международная научно-практическая конференция «Металлургия: технологии, инновации, качество», 15-16 ноября, 2017, Новокузнецк, Россия; XIV Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов с международным участием «Физико-химия и технология неорганических материалов» 17-20 октября, 2017, Москва, Россия; IV Научно-практическая конференция «Перспективы развития металлургии и машиностроения с использованием завершенных фундаментальных исследований и НИОКР», 29 октября - 2

ноября, 2018, Екатеринбург, Россия; XVIII Международная научная конференция «Современные проблемы электрометаллургии стали», 24-27 сентября, 2019, Челябинск-Екатеринбург-Первоуральск, Россия; V Международная научная конференция «Физико-химические основы металлургических процессов, имени академика А.М. Самарина», 25-28 ноября, 2019, Москва, Россия; VII Международная молодежная конференция «Физика. Технологии. Инновации. ФТИ-2020», 18-22 мая, 2020, Екатеринбург, Россия; V Научно-практическая конференция «Перспективы развития металлургии и машиностроения с использованием завершенных фундаментальных исследований и НИОКР», 6-9 октября, 2020, Екатеринбург, Россия.

Личный вклад автора состоит в обосновании цели и задач исследования, выполнении литературного обзора, постановке лабораторных экспериментов, анализе и обобщении полученных результатов, подготовке публикаций.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 14 научных публикаций, из них 5 статей – в рецензируемых научных изданиях из Перечня ВАК, 8 – в прочих журналах и сборниках научных трудов, 1 патент.

Связь диссертации с планами НИР. Исследование выполнено в рамках государственных заданий ИМЕТ УрО РАН № 0396-2015-0084 «Изучение межфазного распределения бора при его металлотермическом восстановлении из оксидной системы $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ », № 075-00593-19-00, и проекта Российского научного фонда проект №16-19-10435 (2016-2018 гг.).

Соответствие диссертации научной специальности. Диссертационная работа соответствует паспорту научной специальности 05.16.02 – Металлургия черных, цветных и редких металлов п. 3 «Термодинамика и кинетика металлургических процессов», п. 4 «Металлургические системы и коллективное поведение в них различных элементов», п. 12 «Электрометаллургические процессы и агрегаты», п. 20 «Математические модели процессов производства черных, цветных и редких металлов».

Объем и структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения, изложена на 134 страницах машинописного текста, содержит 44 рисунка, 28 таблиц, список литературы включает 165 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность диссертационной работы, поставлена цель и сформулированы основные задачи исследования, научная новизна работы, ее практическая значимость, а также положения, выносимые на защиту.

В первой главе приведен обзор работ отечественной и зарубежной литературы по применению бора в черной металлургии. Показано, что добавка B_2O_3 к высокоосновным шлакам позволяет снизить вязкость и стабилизировать их от саморассыпания. Ввод B_2O_3 в рудную навеску в доменном процессе снижает потери чугуна со шлаком и улучшает его свойства (твердость и окалиностойкость). Отмечен положительный эффект от присутствия сверхмалого количества бора (0,001-0,003 мас. %) на структуру и характеристики стали. Однако, из-за склонности бора к взаимодействию с кислородом и азотом, получение благоприятного эффекта при микролегировании стали широко применяемым ферробором (17-20 % В) затруднительно. Поэтому ввод бора в составе комплексных ферросплавов с определенной концентрацией химически активных элементов (Si, Al, Ti и др.) и пониженным бором (1-2%) более рационален. Отмечено, что при этом возрастает степень перехода бора в металл. На основании анализа литературных данных обосновано направление работы, включающее проведение исследований по определению рационального состава комплексных борсодержащих ферросплавов, совершенствованию существующей и разработке новой технологии получения этих ферросплавов, а также их применению при обработке стали.

Во второй главе представлены результаты исследования и совершенствования процесса восстановления бора силикотермическим способом.

На основе имеющихся данных о силикотермическом восстановлении бора кремнием 65%-ного ферросилиция (ФС65) проведено дальнейшее изучение влияния технологических параметров на степень перехода бора в сплав K_B (1):

$$K_B = \frac{B_{\text{ме}}}{B_{\text{руда}}} \cdot 100, \quad (1)$$

где $B_{\text{ме}}$ – содержание бора в металле, $B_{\text{руда}}$ – содержание бора в руде, мас. %.

Для изучения влияния количества восстановителя была произведена замена ферросилиция марки ФС65 на ФС75, содержащего мас. %: 21 Fe; 1,4 Al; 78,3 Si. Выбор этого ферросплава обусловлен его широким применением при выплавке стали и большими объемами производства отечественными предприятиями. Проведенный фазовый анализ образцов ферросилиция марок ФС65 и ФС75 показал наличие в ФС75 бóльшего содержания фазы $Si_{мет}$, которая обладает высокой химической активностью.

Для изучения влияния времени выдержки и вида борсодержащего сырья на степень перехода бора в сплав выбраны два вида колеманита (таблица 1).

Таблица 1 – Химический состав колеманита

Вид колеманита	Химический состав*, мас. %			
	B_2O_3	CaO	MgO	SiO_2
Прокалённый**	49,0	32,9	2,5	5,0
Переплавленный	46,9	36,5	2,5	9,0

*Остальное примеси в виде соединений Fe_2O_3 , SO_4 , SrO, Na_2O .

** Прокалённый представлен в двух видах: порошкообразный и брикетированный.

Ферросилиций (ФС75) засыпали в графитовый тигель, помещали в трубчатую электропечь сопротивления и нагревали. Контроль температуры проводился с помощью вольфрам-рениевой термопары ВР-5/20. После полного проплавления ферросилиция на его поверхность загружали колеманит из расчета получения в сплаве 2 мас. % В и начинали выдержку расплава. Результаты эксперимента приведены на рисунке 1.

Установлено, что увеличение времени выдержки (τ) расплава при 1650 °С оказывает позитивное влияние на рост степени перехода бора в сплав для всех вариантов колеманита. Увеличение τ до 15 минут приводит к росту K_B на 20 % за счёт перемешивания расплава и осаждения корольков металла. Дальнейшее увеличение времени выдержки до 20 минут не даёт значимого эффекта.

Наименьшее значение K_B при выдержке 20 минут имеет порошкообразный материал – 64,5%. Это связано с большими его потерями из-за улёта и образованием газообразных оксидов B_2O_2 и BO_2 .

Наибольший K_B на всём временном интервале наблюдается у образцов, полученных из брикетированного прокалённого колеманита. Это объясняется тем,

что при введении в расплав происходит диспергирование брикета, т.е. увеличение площади контакта между реагентами, при этом отсутствуют потери с пылью.

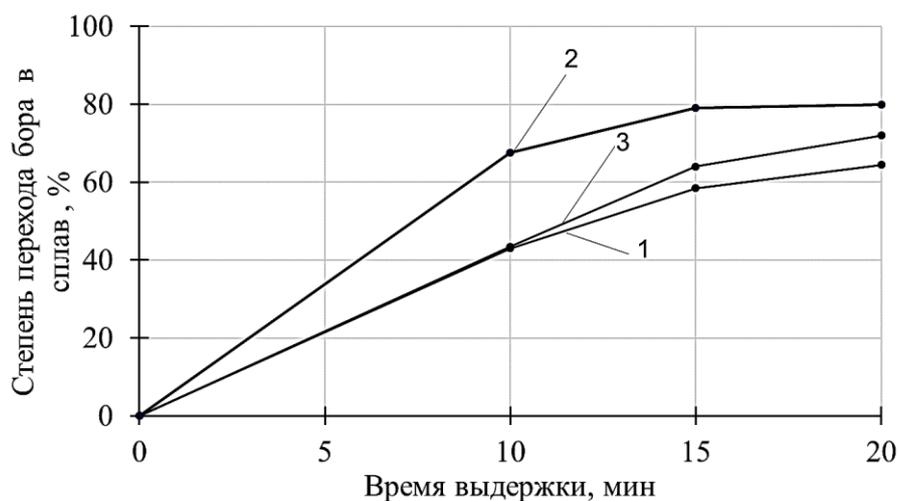


Рисунок 1 – Степень перехода бора в сплав в зависимости от времени выдержки расплава при 1650 °С и вида колеманита:

1 – порошкообразный прокаленный колеманит; 2 – прокалённый брикетированный колеманит; 3 – переплавленный колеманит

Сравнение с литературными данными показало, что при использовании брикетированного прокаленного колеманита увеличение концентрации кремния в восстановителе с 65 до 78,3 мас. % позитивно сказывается на полноте и скорости процесса восстановления бора (K_B возрастает на ~15 %). Это объясняется бóльшим количеством в нем свободного кремния, являющегося наиболее активным восстановителем.

Отсутствие потерь при введении переплавленного колеманита и достаточно высокая степень перехода бора в сплав (72 % при выдержке 20 минут) делает его использование также целесообразным.

Существенное влияние на степень восстановления бора оказывает фазовый состав колеманита. Бор в переплавленном колеманите, в основном, находится в соединении $2\text{CaO}\cdot\text{V}_2\text{O}_3$ ($\Delta G_{1873} = -1889$ кДж/моль), на разложение которого требуется большее количество энергии, чем на разложение $\text{CaO}\cdot\text{V}_2\text{O}_3$ ($\Delta G_{1873} = -1377$ кДж/моль), содержащегося в прокаленном колеманите, что негативно влияет на степень перехода бора в сплав.

Таким образом, по сравнению с 65 %-ным ферросилицием наиболее предпочтительным восстановителем как при использовании брикетированного, так и переплавленного колеманита, является 75 %-ный ферросилиций, а лучшим материалом – брикетированный прокаленный колеманит.

Для изучения влияния температуры на степень перехода бора в сплав были проведены эксперименты с восстановлением бора из переплавленного колеманита кремнием ферросилиция ФС75 (рисунок 2).

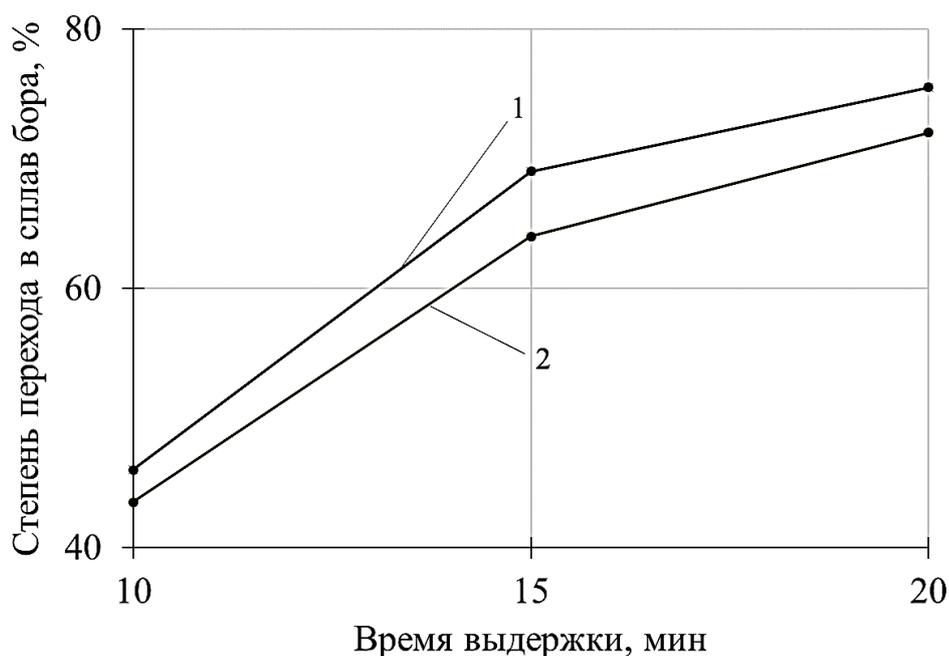


Рисунок 2 – Восстановление бора из переплавленного колеманита в зависимости от времени выдержки и температуры расплава при расчетном содержании бора в сплаве 2 %: 1 – 1600 °C; 2 – 1650 °C

Установлено, что изменение температуры на 50 °C незначительно (на 2-4 %) влияет на степень перехода бора в сплав. Поэтому получение комплексного ферросплава силикотермическим методом можно проводить как при 1600 °C, так и при 1650 °C. На основе экспериментальных результатов предложены рекомендации по усовершенствованию технологии внепечного силикотермического восстановления бора, заключающиеся в подаче в ковш подготовленного (брикетированного или переплавленного) колеманита перед выпуском из печи расплава ферросилиция марки ФС75 при 1600-1650 °C и выдержке реагентов в ковше не менее 15 минут.

В третьей главе приведена методика и результаты изучения физико-химических характеристик комплексных борсодержащих ферросплавов (таблица 2 и рисунок 3).

Образцы синтетических сплавов получены сплавлением в различных соотношениях ферросилиция, ферросиликоалюминия и ферроалюминия.

Температуры плавления ($t_{\text{солидус}}$, $t_{\text{ликвидус}}$) были определены методом фиксации температурных кривых при охлаждении расплава; плотность пикнометрическим методом; время плавления ферросплавов по математической модели, разработанной в ИМЕТ УрО РАН и УрФУ.

Таблица 2 – Физико-химические характеристики ферросплавов

№	Химический состав*, мас. %			$t_{\text{солидус}}$, °С	$t_{\text{ликвидус}}$, °С	Плотность, кг/м ³
	Al	Si	B			
1	-	64,3	0,895	1139	1283	3870
2	-	79,6	1,090	1165	1318	3004
3	1,3	58,1	0,982	1154	1370	4100
4	5,3	54,6	1,060	1134	1330	4470
5	7,4	46,8	1,240	1113	1374	4640
6	26,8	1,4	1,500	1074	1240	5130
7	-	-	17,70	1387	1520	6311

*Fe- ост.

Показано, что образцы сплавов системы Fe-Si-Al-B (сплав 3-5, таблица 2) имеют близкие величины температур ликвидус (1330-1374 °С). Эти значения связаны с изменением концентраций Fe, Al, и Si в сплаве, а также с количеством легкоплавкой фазы FeSi₂ (1220 °С). Образец 7 (ферробор марки ФБ17) имеет наибольшую температуру кристаллизации ($t_{\text{лик}}$) 1520 °С, что связано с высоким содержанием в нем железа. Результаты измерения температур начала кристаллизации показали, что наиболее рационально использовать сплавы систем Fe-Si-B и Fe-Si-Al-B, которые являются легкоплавкими с температурой начала кристаллизации менее 1400 °С.

Изучения плотности (ρ) сплавов показало, что увеличение доли кремния с 46 до 79 % приводит к её закономерному снижению с 4640 до 3004 кг/м³ из-за меньшей ρ кремния (2330 кг/м³) по сравнению с железом (7700 кг/м³). Влияние

бора на ρ минимально, поскольку его доля составляет $\sim 1\%$. Самые большие значения плотности имеют сплавы 6 и 7, поскольку их основой является железо.

Наиболее рациональными значениями плотности (5130 и 6311 кг/м³) обладают сплавы 6 и 7 (таблица 2). Сплавы 1 и 2 (таблица 2) относятся к группе легких ферросплавов, а сплавы 3-5 (таблица 2) имеют удовлетворительные для практики значения ρ .

На основе полученных данных с использованием математической модели было рассчитано влияние размера различных кусков ферросплавов на время их плавления (τ_{Σ}) при температуре 1650 °С (рисунок 3).

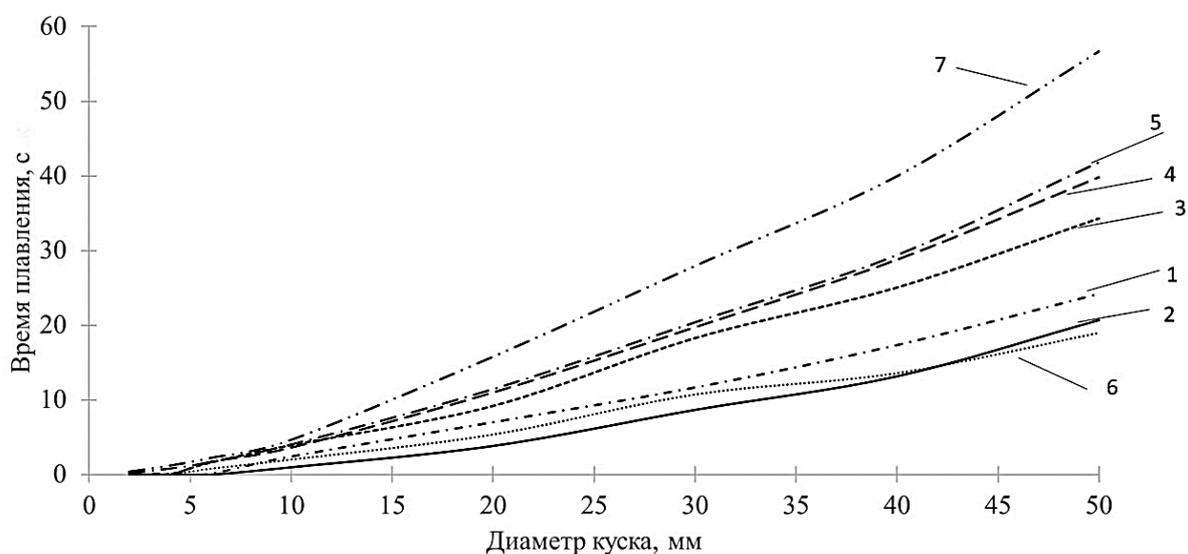


Рисунок 3 – Зависимость времени плавления сплавов от диаметра куска (Номера сплавов соответствуют номерам в таблице 2)

Все сплавы размером до 10 мм имеют близкие значения τ_{Σ} (менее 5 с). В сплавах систем Fe-Si-V и Fe-Si-Al-V при повышении размера куска с 20 до 50 мм наблюдается увеличение τ_{Σ} в 2-3 раза, достигая $15-35$ с при 50 мм. Сплавы 6 и 2 имеют самое низкое время плавления (менее 20 с для фракции 50 мм). Сплав системы Fe-V (7, таблица 2) обладает самым большим временем плавления (более 50 с для фракции 50 мм). В первую очередь на это повлияла самая высокая температура его кристаллизации из всех представленных в работе ферросплавов.

Исследования показали, что все комплексные сплавы систем Fe-Si-V и Fe-Si-Al-V обладают более высокими служебными характеристиками, чем ферробор, что должно способствовать лучшему усвоению сталью содержащегося в них бора.

В четвертой главе с применением программы HSC Chemistry 6.12 проведено термодинамическое моделирование процесса силико-алюминотермического восстановления бора. На рисунке 4 приведены результаты термодинамического моделирования восстановления бора кремнием и алюминием для сплавов состава, мас. %: 1) 65 Si, 35 Fe; 2) 60 Si, 5 Al, 35 Fe; 3) 55 Si, 10 Al, 35 Fe; 4) 50 Si, 15 Al, 35 Fe.

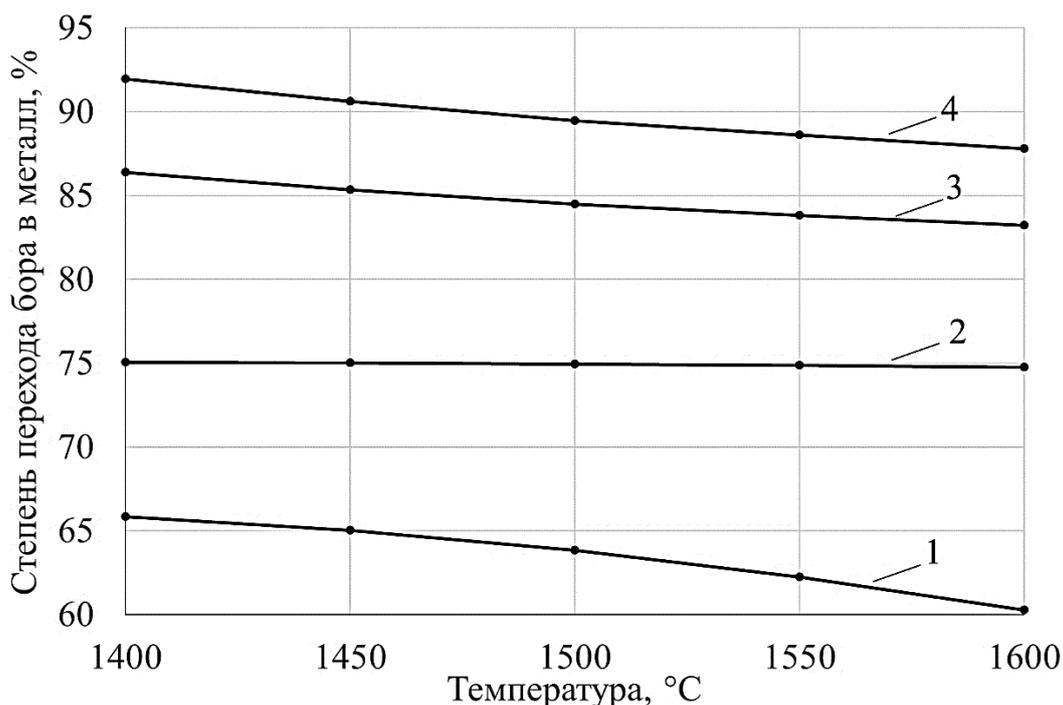


Рисунок 4 – Изменение степени восстановления бора от температуры и содержания алюминия в сплавах:

1 – $[Al]_{исх}=0\%$; 2 – $[Al]_{исх}=5\%$; 3 – $[Al]_{исх}=10\%$; 4 – $[Al]_{исх}=15\%$

Показано, что ввод алюминия в восстановитель взамен кремния способствует предотвращению образования боратов кальция в шлаке, которые оказывают негативное влияние на степень восстановления бора (K_B).

Наибольшие значения степени восстановления бора достигаются при использовании сплава с 15 мас. % Al (92 %). Применение сплава с 5 мас. % алюминия показывает наименьшую K_B для сплавов с алюминием – 75 %. Самая низкая степень восстановления бора у сплава без алюминия (65 %). Это может быть связано с меньшей активностью кремния по сравнению с алюминием при восстановлении бора из соединений $Ca_2B_2O_4$, $Ca_2B_2O_5$, $Ca_3B_2O_6$. Повышение температуры процесса приводит к снижению K_B , что связано с экзотермическим

характером процесса и увеличением прочности боратов кальция. Наиболее рациональные значения степени восстановления бора наблюдаются при использовании сплавов на основе 10-15 мас. % алюминия (до 86-92 %).

В экспериментальных исследованиях проведена оценка влияния на степень перехода бора в сплав замены кремния на алюминий в восстановителе (от 0 до 15 мас. % Al), при общем содержании Si+Al=63-65 мас. % (рисунок 5).

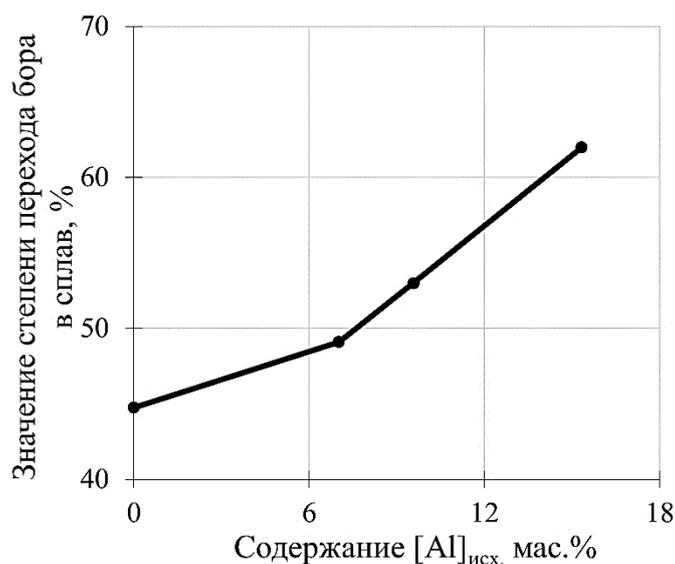


Рисунок 5 – Степень перехода бора в сплав в зависимости от количества алюминия в сплаве

Для этого в лабораторной электропечи сопротивления при температуре 1550 °С и выдержке 10 минут на расплав комплексного восстановителя подавали брикетированный прокаленный колеманит (таблица 1). Его масса рассчитывалась исходя из получения в сплаве 2 мас. % бора.

Показано, что увеличение количества алюминия в сплавах системы Fe-Si-Al пропорционально увеличивает степень перехода бора в металл с 45 (без Al) до 62 % при 15 мас. % Al. При этом сумма кремния и алюминия в комплексном сплаве остаётся постоянной, то есть замена равного количества кремния на алюминий приводит к положительному воздействию на процесс восстановления бора. Это связано, в основном, с более высокой химической активностью алюминия. Наиболее значительно извлечение бора увеличивается при содержании Al=15 мас. % (до 62 %).

Результаты экспериментов по восстановлению бора при температуре 1550 °С и 10-минутной выдержке с применением стандартных ферросплавов-восстановителей: ферросилиция ФС75 (78 мас. % Si), ферроалюминия (28 % Al, 72 % Fe) и ферросиликоалюминия (15 % Al, 51 % Si, ост. Fe) приведены на рисунке 6.

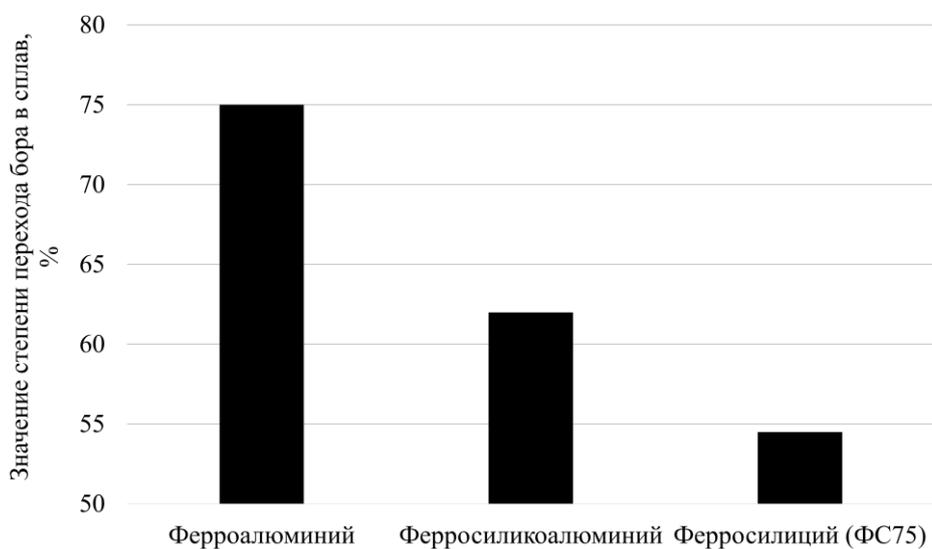


Рисунок 6 – Степень перехода бора в сплав с использованием стандартных ферросплавов

Использование ферросилиция без алюминия приводит к более низкой степени перехода бора в сплав по сравнению с использованием ферроалюминия и ферросиликоалюминия. Рационально для восстановления бора использовать ферросиликоалюминий, поскольку его производство менее затратно, чем получение ферроалюминия, и сопоставимо с получением ферросилиция ФС75.

На основе полученных в главе данных предложены рекомендации к разработке внепечного алюминио-силикотермического восстановления бора, заключающиеся в подаче переплавленного или брикетированного колеманита в ковш и выпуском из печи расплава ферросиликоалюминия.

В пятой главе приведены результаты применения различных борсодержащих материалов для микролегирования стали.

Были опробованы варианты ввода бора в расплав: испытываемый в настоящее время метод прямого легирования бором из шлака (B_2O_3 – 1 %), ферросиликобором (ФСБ), ферробором (ФБ), ферроалюмобором (ФАБ) и ферросиликоалюмобором (ФСАБ). Их химический состав приведен в таблице 3.

Таблица 3 – Химический состав легирующих добавок

Материал	Химический состав*, мас. %		
	Al	Si	B
ФС65Б1	-	63,1	1,02
ФС75Б1	0,5	79,6	1,09
ФСА5Б	1,3	58,1	0,97
ФСА10Б	2,5	52,1	1,06
ФАБ	26,8	1,4	1,50
ФБ17	-	-	17,70

*Fe – остальное

Эксперименты по легированию стали марки 32Г1А проведены в высокотемпературной печи при 1550 °С в инертной атмосфере. Масса стали составляла 150 г, а масса ферросплава рассчитана исходя из получения в готовом металле 0,006 мас. % бора. Масса шлака для изучения влияния степени перехода бора в металл при прямом микролегировании составляла 3 % от массы стали.

Установлено, что при использовании технологии прямого микролегирования степень перехода бора в сталь (L_B) составляет 53 % (рисунок 7).

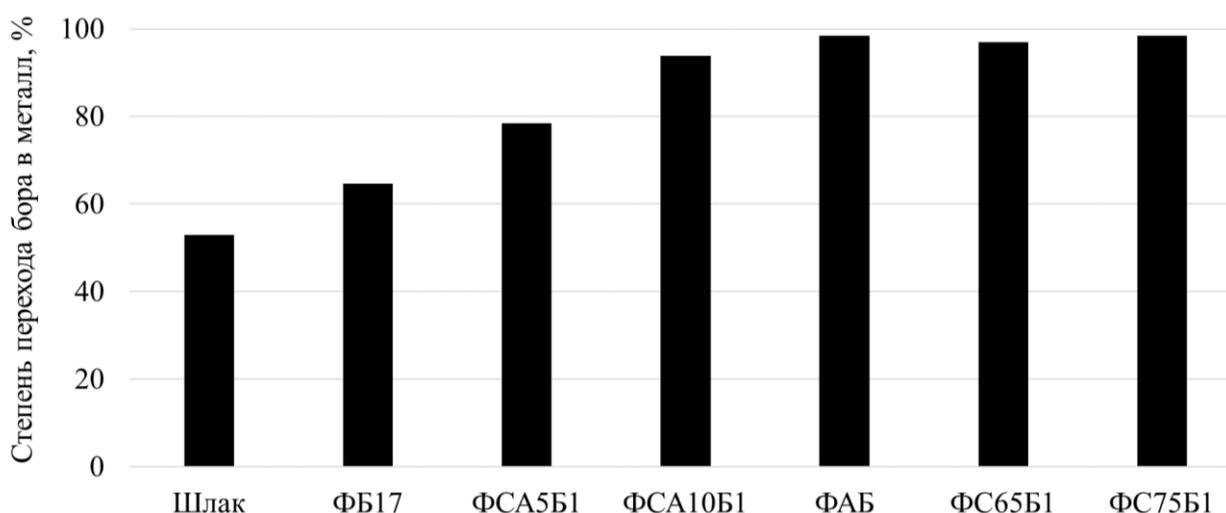


Рисунок 7 – Зависимость степени перехода бора в сталь от вариантов легирования

Низкую L_B (67 %) продемонстрировал вариант с использованием ферробора ФБ17. Поскольку сплав в основном состоит из твердого раствора FeB, при введении ферросплава в сталь и недостатке раскислителей бор образует устойчивые оксиды и нитриды. Помимо этого, на степень усвоения бора сталью

оказывает влияние и высокая температура ликвидус ферробора, замедляющая его плавление в металле.

При использовании ферросиликобора ФС65Б1 и ФС75Б1 с концентрацией кремния 65 и 79 мас. % L_B составляет 96,9 и 98,5 % соответственно. Высокие значения перехода бора в металл объясняются значительным содержанием в них кремния (> 65 %) и связанным с этим глубоким раскислением стали, предотвращающим образование оксидов бора. Температура плавления данных сплавов составляет 1283 и 1318 °С соответственно, что существенно ниже температуры обрабатываемой стали, а время их расплавления в металле низкое.

Отмечено значительное влияние на L_B алюминия. В сплаве ФСА5Б содержится 58 % Si и 1,3 % Al, а в ФСА10Б кремния на 6 % меньше, но алюминия в два раза больше (2,5 %). Установлено, что несмотря на пониженное содержание кремния в этих сплавах, содержащийся в них в незначительных количествах алюминий способствует высокой степени перехода бора в металл (94 %).

Применение сплава ФАБ, содержащего 28 % алюминия, приводит к одной из самых высоких L_B (98 %). В первую очередь это связано с самой высокой концентрацией в нём алюминия. Фазовый состав данного ферросплава показал, что бор в нём, как и в комплексных сплавах ФСАБ, присутствует сразу в нескольких соединениях, в том числе в бориде алюминия (AlB_2), который позитивно влияет на L_B , предотвращая образование оксидов и нитридов бора. Высокую степень перехода бора в сталь также определяют благоприятные служебные характеристики этого сплава (плотность и температура плавления), которые позволяют ему быстро расплавиться. В целом значения L_B данного сплава выше, чем при использовании ФС65Б, и близки к значениям для сплава ФС75Б.

Проведены исследования влияния вида борсодержащих ферросплавов на микроструктуру стали. При введении ферробора в сталь наблюдалось увеличение размера неметаллических включений до 7,5 мкм, в которых присутствует алюмомагниева шпинель, содержащая углерод и оксиды кремния. Помимо этого в матрице были обнаружены карбиды. Ввод ферросиликобора снижает размер неметаллических включений до 1-5 мкм.

При легировании сплавом ФСА5Б в стали присутствует наименьшее, из всех изучаемых образцов, количество неметаллических включений, что свидетельствует о положительном влиянии использования комплексного сплава.

Сравнительная экономическая оценка микролегирования стали бором разными видами ферросплавов показала, что легирование комплексными ферросплавами экономически и технологически эффективнее применения ферробора. Их использование имеет преимущества перед ферробором как на стадии получения ферросплавов (в ковше), так и при микролегировании стали бором (отсутствие проволоки, трайб-аппаратов, высокое усвоение бора). Использование ферросиликоалюмобора по эффективности идентично применению ферросиликобора, и в 4 раза выше, чем использование ферробора.

Применение для микролегирования бором нового комплексного ферросплава – ферросиликоалюмобора позволяет увеличить объемы выплавки борсодержащих сталей за счет дополнительного использования при производстве комплексных сплавов, помимо ферросилиция, широко производимого ферросиликоалюминия.

Проведено исследование стабилизации высокоосновных сталеплавильных шлаков, применяемых при производстве трубной борсодержащей стали, оксидом бора. Шлаки системы $\text{CaO-SiO}_2\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3$ имели основность CaO/SiO_2 равную 2 и 3. В результате установлено, что наличие в шлаке от 0,34 до 2 мас. % B_2O_3 оказывает стабилизирующее влияние. Отмечено, что в стабилизированных шлаках основной фазой является мервинит, в то время как в нестабилизированных образцах наблюдается присутствие β - и γ - Ca_2SiO_4 .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе проведены физико-химические исследования, направленные на совершенствование и создание новых композиций и процессов получения эффективных видов комплексных борсодержащих ферросплавов, а также на их применение при микролегировании стали. В результате исследований получены следующие результаты:

1. Изучен и усовершенствован процесс внепечного силикотермического восстановления бора кремнием ферросилиция ФС75 с получением продукта, содержащего повышенную концентрацию кремния и пониженную бора (1-2 % В). Показано, что для получения ферросиликобора наиболее предпочтительным является использование в качестве рудного сырья подготовленных материалов (брикетированного и переплавленного колеманита). Время обработки сплава должно быть не менее 20 минут. Замена ферросилиция марки ФС65 на ФС75 увеличивает степень перехода бора в сталь на 4-10 %.

2. Изучены физико-химические характеристики новых сплавов систем Fe-Si-B, Fe-Si-Al-B и Fe-Al-B. Показано, что ввод алюминия и кремния приводит к снижению температуры кристаллизации $t_{\text{ликвидус}}$ до значений менее 1400 °С. Плотность сплавов (ρ) у образцов систем Fe-Si-B, Fe-Si-Al-B менее 5000 кг/м³. Модельный расчет времени плавления сплавов в стали (τ_{Σ}) показал, что повышение концентрации алюминия и кремния в сплавах способствует снижению времени плавления. Наибольшее влияние на него оказывает размер куска ферросплава. Все комплексные сплавы имеют $t_{\text{ликвидус}}$, ρ и τ_{Σ} меньшие, чем у ферробора.

3. Методом термодинамического моделирования показана принципиальная возможность получения комплексных сплавов системы Fe-Si-Al-B при восстановлении бора совместно кремнием и алюминием. Ввод каждого 5 % алюминия в восстановитель взамен кремния способствует увеличению степени восстановления бора на 5-10 %. Наиболее высокие значения степени восстановления (86-91 %) имеют сплавы с 10-15 мас.% алюминия. Экспериментальная оценка подтвердила, что замена кремния на алюминий в количестве до 15 мас. % в сплавах при постоянной сумме Al + Si = 65 % пропорционально увеличивает K_B .

4. Изучено влияние вида применяемого борсодержащего ферросплава при микролегировании стали на степень перехода бора в металл. Показано, что при прямом микролегировании она составляет 53 %, а при использовании ферробора 64,6 %. Применение сплавов систем Fe-Si-B и Fe-Si-Al-B приводит к высокой степени усвоения бора (78-98 %). Сплав на основе ферросилиция с 75 %-ным

кремнием по степени усвоения равноценен сплаву с 30 % алюминия. Присутствие в железокремниевых сплавах небольшого количества алюминия (1,3-2,5 мас. %) воздействует на L_B сильнее, чем кремний.

5. Показано, что комплексные ферросплавы при обработке стали имеют бóльшую экономическую эффективность, чем ферробор, затраты, на микролегирование которым ~ в 4 раза больше, чем при использовании ферросиликобора и ферросиликоалюмобора. Показано, что ввод добавки B_2O_3 в количестве 0,34 мас. % и более в высокоосновной шлак производства трубной борсодержащей стали способствует предотвращению образования фазы β - Ca_2SiO_4 и его стабилизации.

Рекомендации для дальнейшего применения результатов работы

Разработанная технология получения комплексных борсодержащих ферросплавов на основе ферросилиция и ферросиликоалюминия может быть использована на отечественных ферросплавных заводах, которые производят кремнистые марки ферросплавов. Получаемые сплавы позволят расширить объём выплавляемых борсодержащих марок стали при снижении затрат на её легирование. Использование борсодержащих шлаков при производстве стали позволит одновременно проводить микролегирование стали и решить проблему рассыпания высокоосновных шлаков.

Основное содержание диссертации изложено в следующих печатных работах:

В научных изданиях, рекомендованных ВАК РФ:

1. Zhuchkov, V. I. Physicochemical characteristics, production and application of boron-bearing complex ferroalloys / V.I. Zhuchkov, O.V. Zayakin, A.V. Sychev, I.N. Kel, L.I. Leontev // Steel in Translation. – 2017. – Vol. 47, № 5. – P. 291-295.

2. Zayakin, O. V. Promising directions for the stabilization of ferroalloy production slags / O.V. Zayakin, I.N. Kel // Materials Science Forum. – 2019. – Vol. 946. – P. 401-405.

3. Kel, I. N. Study of the physicochemical characteristics of complex boron-containing ferroalloys / I.N. Kel, V.I. Zhuchkov, D.S. Renev, E.Y. Lozovay, R.I.

Galiahmetova // AIP Conference Proceedings. – 2020. – Vol. 2313, Iss. 1. – P. 050015-1 - 050015-5.

4. Кель, И. Н. Применение борсодержащих материалов в черной металлургии / И.Н. Кель, В.И. Жучков, А.В. Сычев // Черная металлургия. – 2018. – № 5 (1421). – С. 48-54.

5. Жучков, В. И. Термодинамическое моделирование металлотермического восстановления бора / В.И. Жучков, И.Н. Кель, В.А. Салина, А.В. Сычев // Черная металлургия. Бюллетень научно-технической и экономической информации. – 2019. – Т. 75, № 12. – С. 1360-1366.

В других изданиях:

6. Жучков, В. И. Использование отходов предприятий ферросплавного производства / В.И. Жучков, И.Н. Кель // Труды конгресса с международным участием и конференция молодых ученых «Техноген–2017. Фундаментальные исследования и прикладные разработки процессов переработки и утилизации техногенных образований. Уральский рынок лома, промышленных и коммунальных отходов», 05-09 июня, 2017. – Россия, Екатеринбург, 2017. – С. 553-556.

7. Акбердин, А. А. Стабилизация распадающихся металлургических шлаков / А.А. Акбердин, В.И. Жучков, А.С. Ким, А.В. Сычев, О.В. Заякин, И.Н. Кель // Труды конгресса с международным участием и конференция молодых ученых «Техноген–2017. Фундаментальные исследования и прикладные разработки процессов переработки и утилизации техногенных образований. Уральский рынок лома, промышленных и коммунальных отходов», 05-09 июня, 2017. – Россия, Екатеринбург, 2017. – С. 160-163.

8. Кель, И.Н. Применение бора в процессах черной металлургии / И.Н. Кель, В.И. Жучков // В сборнике трудов XX Международной научно-практической конференции «Металлургия: Технологии, Инновации, Качество», 15-16 ноября, 2017. – Россия, Новокузнецк, 2017. – С. 65-69.

9. Сычев, А.В. Изучение процесса восстановления бора силикотермическим способом / А.В. Сычев, В.И. Жучков, В.А. Салина, И.Н. Кель // Труды научно-практической конференции с международным участием и элементами школы молодых ученых «Перспективы развития металлургии и машиностроения с использованием завершенных фундаментальных

исследований и НИОКР: ФЕРРОСПЛАВЫ» 29 октября – 02 ноября, 2018. Екатеринбург, 2018. С. 237-240.

10. Кель, И. Н. Изучение времени плавления комплексных борсодержащих ферросплавов на основе кремния и алюминия / И.Н. Кель, В.И. Жучков, Е.Ю. Лозовая, М.Ю. Медведевских, А.В. Сычев // В сборнике докладов Международной научной конференции имени академика А.М. Самарина. «Физико-химические основы металлургических процессов», 25-28 ноября, 2019. – Россия, Москва. 2019. – С. 60.

11. Кель, И. Н. Термодинамическое моделирование восстановления бора кремнием и алюминием комплексного ферросплава / И.Н. Кель, В.И. Жучков, А.В. Сычев, В.А. Салина, О.В. Заякин // Материалы XVIII международной конференции «Современные проблемы электрометаллургии стали», 24-27 сентября, 2019. – Россия, Челябинск. 2019. – С. 52-60.

12. Kel, I. N. Study of the physicochemical characteristics of complex boron-containing ferroalloys / I. N. Kel, V.I. Zhuchkov, D.S. Renev, E.Yu. Lozovaya // Тезисы доклада VII международной молодежной научной конференции «Физика. Технологии. Инновации. ФТИ-2020», 18-22 мая, 2020. – Россия, Екатеринбург, 2020. – С. 537-539.

13. Жучков, В. И. Изучение процесса силико- и алюминотермического восстановления бора из оксидных расплавов / В.И. Жучков, И.Н. Кель, А.В. Сычев, С.А. Петрова // Труды научно-практической конференции с международным участием и элементами школы молодых ученых «Перспективы развития металлургии и машиностроения с использованием завершенных фундаментальных исследований и НИОКР», 06-09 октября, 2020. – Россия, Екатеринбург, 2020. – С. 205-208.

14. Патент 2715510 РФ, МПК C22C 35/00, C2 C7/00, C22 C38/32. Комплексный сплав для микролегирования и раскисления стали / И.Н. Кель, В.И. Жучков, А.В. Сычев, О.В. Заякин, А.А. Бабенко; заявитель и патентообладатель: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук (ИМЕТ УрО РАН) (RU). – № 2019119977/02, заявлено: 25.06.2019; опубл.: 28.02.2020, Бюл. № 7.

