УДК 669.168

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ, ПОЛУЧЕНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ БОРСОДЕРЖАЩИХ ФЕРРОСПЛАВОВ*

Жучков В.И.¹, д.т.н., профессор, главный научный сотрудник группы советника РАН
Заякин О.В.¹, к.т.н., старший научный сотрудник
Леонтьев Л.И.^{2,3,4}, академик РАН, советник, д.т.н., профессор, главный научный сотрудник
Сычев А.В.¹, к.т.н., старший научный сотрудник (ntm2000@mail.ru)
Кель И.Н.¹, младший научный сотрудник

¹ Институт металлургии УрО РАН
(620016, Россия, Екатеринбург, ул. Амундсена, 101)

² Президиум РАН
(119991, Россия, Москва, Ленинский пр., 32а)

³ Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН
(119334, Россия, Москва, Ленинский пр., 49)

⁴ Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»
(119049, Россия, Москва, Ленинский пр., 4)

Аннотация. Приведены данные по целесообразности получения и применения комплексных ферросплавов с точки зрения технологии их изготовления, применяемого сырья и взаимодействия со сталью. Обоснована необходимость получения комплексных ферросплавов с бором, показаны основные принципы определения их рационального состава. На основе изучения физико-химических свойств сплавов и особенностей их взаимодействия с обрабатываемым расплавом определены основные составы комплексных борсодержащих ферросплавов – ферросиликомарганецбора, ферросиликобора, ферросиликомарганецхромбора. Проведено сравнение характеристик (температур плавления, плотности, времени плавления ферросплава в жидкой стали и др.) комплексных борсодержащих ферросплавов с наиболее применяемым ферробором, показаны преимущества комплексных сплавов. Отмечено, что в составе комплексного борсодержащего ферросплава (КБФ) следует иметь активные элементы (Si, Al, Ti), способствующие связыванию кислорода и азота стального расплава в прочные соединения, предотвращающие их взаимодействие с бором. Содержание бора в ферросплаве рекомендовано от 0,7 до 2 %, что позволяет увеличить количество присаживаемого в сталь КБФ и, как следствие, повысить надежность и стабильность усвоения бора. Изучение окисления борсодержащих сплавов показало, что при повышенной температуре (1430 – 1570 °С) ферросиликобор окисляется значительно меньше (в 4 – 7 раз), чем ферробор. Приведены данные о промышленной технологии получения и применения ферросиликобора при выплавке борсодержащей стали в условиях сталеплавильного цеха. Изучен коэффициент усвоения бора из комплексных сплавов при микролегировании стали. Использование ферросиликобора обеспечило без изменения существующей технологической схемы раскисления металла ферросилицием высокую степень усвоения бора в пределах 77,8 – 96,3 % (в среднем 86,6 %). При концентрации бора в металле на установке внепечной обработки стали 0,0021 – 0,0027 %, содержание его в металле на разливке составляет не менее 0,0020 %. Установлено, что ввод бора в металл комплексным сплавом ферросиликомарганецбора увеличивает степень его усвоения по сравнению с использованием ферробора в 1,6 раза (в среднем с 48 до 77 %).

Ключевые слова: бор, комплексные ферросплавы, микролегирование стали бором, свойства ферросплавов.

DOI: 10.17073/0368-0797-2017-5-348-354

Основным видом продукции ферросплавных заводов являются стандартные ферросплавы, которые часто не обладают необходимыми служебными характеристиками для обработки металла в ковше, а развивающаяся прогрессивная технология сталеплавильного производства вынуждена приспосабливаться к существующему сортаменту ферросплавов, стандарты на которые не обновлялись более 50 лет. Это ведет к усложнению технологии, снижению производительности сталеплавильного производства и качества продукции.

В связи с этим необходима организация производства эффективных ферросплавов нового поколения, пригодных для новых процессов развивающихся областей

* Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 16-19-10435).

черной и цветной металлургии. К ним, в первую очередь, относятся так называемые комплексные или многокомпонентные ферросплавы, содержащие, кроме железа, два и более функциональных элемента.

Комплексные ферросплавы следует создавать в наиболее благоприятных сочетаниях компонентов, способствующих эффективному воздействию на железоуглеродистый расплав при высокой степени усвоения в нем полезных элементов. Подбором целевых и сопутствующих компонентов сплава можно определить его рациональный состав, обеспечивающий высокое и стабильное усвоение полезных элементов, быстрое растворение и равномерное их распределение в объеме расплава [1].

Следует отметить, что для получения комплексных ферросплавов можно применять менее качественное

рудное сырье, чем для выплавки стандартных сплавов, например некондиционные материалы, отходы производства, бедные и комплексные руды. Это связано с тем, что эти сплавы отличаются низким содержанием ведущих элементов по сравнению с составом стандартных сплавов (10 – 40 и 60 – 90 % соответственно). Благодаря низкой цене нетрадиционного сырья, возможностям его использования и утилизации, стоимость комплексных сплавов будет ниже, появится новая сырьевая база ферросплавного производства.

Практика производства комплексных сплавов показала, что благодаря более гибкому регулированию технологическими параметрами процесса их выплавки, например составом и температурой плавления шлака, размягчением и электросопротивлением шихты, удастся получить сплавы в плавильных агрегатах с более высокими технико-экономическими показателями, а также в ковше при выпуске металла [2]. Кроме того, эти сплавы можно получать методом суспензионной разливки [3]. Последний заключается во вводе в жидкий ферросплав, находящийся в мульде во время разливки, материала другого состава, который, растворившись, изменяет состав первоначально разливаемого металла.

Негативной стороной комплексных ферросплавов является утрата их универсализма из-за увеличения в них количества компонентов. В то же время применение комплексных сплавов позволяет снизить число присаживаемых в расплав марок ферросплавов.

Для определения характеристик и рационального состава комплексных ферросплавов в ИМЕТ УрО РАН была разработана и использована комплексная схема, включающая определение рационального соотношения элементов на основе изучения физико-химических свойств сплавов и особенностей их взаимодействия с обрабатываемым расплавом [1, 2]. Были разработаны, получены и успешно применены при обработке стали новые комплексные ферросплавы с ванадием (систем Fe–V–Si–Ca), ниобием (Fe–Nb–Al–Ca), магнием (Mg–Si–Ca–Ba) и другими элементами [1].

В настоящей работе приведены результаты исследований по созданию комплексных ферросплавов с бором.

Бор является уникальным микролегирующим элементом, воздействующим на свойства стали в супермалых концентрациях (тысячных долях процента). Микролегирование стали бором является одним из перспективных направлений повышения качества металлопроката. В современной металлургии наметилась тенденция расширения сортамента и увеличения объема производства борсодержащих сталей. Этот рост наблюдается как при выплавке высокопрочных и износостойких сталей, так и при производстве сравнительно новых трубных сталей высокого качества прочности, низкоуглеродистых марок стали для глубокой вытяжки и высокопрочных мартенситных сталей для изготовления узлов автомобилей [4 – 12].

Влияние бора как легирующего элемента связывают с образованием в стали нитридов (BN) и боридов железа (Fe_2B и FeB) [13, 14]. При повышенном остаточном содержании бора ($>0,01\%$) в стали ее качество ухудшается из-за выделения по границам зерен боридов железа. Количество вводимого бора зависит от марки стали, ее раскисленности, состава борсодержащего ферросплава и т.д. [15, 16]. Границы содержания бора в стали указываются от 0,0005 до 0,01 %, но большинство авторов считают оптимальной концентрацией 0,001 – 0,003 %. Бор вводят в сталь в основном в виде ферробора с 17 – 20 % В (ФБ17, ФБ20), а также различными комплексными ферросплавами.

При определении рационального состава борсодержащих ферросплавов учитывались следующие положения:

- в составе комплексного борсодержащего ферросплава (КБФ) следует иметь активные элементы (Si, Al, Ti), способствующие связыванию кислорода и азота стального расплава в прочные соединения, предотвращающие их взаимодействие с бором;
- содержание бора в ферросплаве следует иметь от 0,7 до 2,0 %, что позволяет увеличить количество присаживаемого в сталь КБФ и, как следствие, повысить надежность и стабильность усвоения бора;
- основой КБФ целесообразно иметь ферросплавы большой (крупнотоннажной) группы (кремнистые, марганцевые и хромовые), что расширяет сферу применения КБФ и упрощает, удешевляет технологию их производства (например, применением метода смешения).

Были изучены и разработаны новые КБФ систем Fe–Si–B, Fe–Si–Mn–B и Fe–Si–Mn–Cr–B [1, 17].

Для сплавов системы Fe–Si–B определены значения температуры начала плавления (T_n), плотность (ρ), тепловые эффекты растворения и продолжительность плавления (τ) ферросплавов в стали.

Плотность бора в зависимости от модификации колеблется от 2350 до 2460 кг/м³, температура плавления составляет 2180 °С. Поэтому высокое содержание бора делает сплав более легким и тугоплавким, а небольшие его добавки в сплав незначительно отражаются на этих свойствах. По данным работы [14], температура T_n для ферробора с 17 – 20 % В колеблется в пределах 1400 – 1550 °С. Добавка 1 % В к сплавам системы Fe–Si (45 – 75 % Si) повышает их T_n незначительно (на 20 – 40 °С). Дальнейшее увеличение содержания бора ($>10\%$) в сплавах продолжает повышать, а увеличение содержания кремния – понижать T_n . Для КБФ с 45 % Si $T_n = 1275$ °С при 1 % В, для сплава с 75 % Si $T_n = 1258$ °С (1 % В).

Плотность ферробора с 17 – 20 % В составляет 5600 – 5800 кг/м³. Сплавы на основе 45 %-ного ферросилиция имеют $\rho = 5200$ – 5500, на основе 75 %-ного – $\rho = 3400$ – 3820 кг/м³ (при содержании 1 – 10 % В). Оптимальные значения плотности ферросплавов, вводимых в сталь, составляют 5000 – 7000 кг/м³ [1].

Изучение теплового эффекта взаимодействия борсодержащих ферросплавов с жидкой сталью показало, что повышение содержания бора для всех железо-кремнийсодержащих сплавов понижает тепловой эффект растворения ферросплавов в стали и делает его более эндотермичным, что приводит к увеличению охлаждения расплава.

Изучение окисления борсодержащих сплавов, значительно влияющего на степень усвоения бора сталью, показало, что при повышенной температуре (1430 – 1570 °С) ферросиликобор окисляется значительно меньше (в 4 – 7 раз), чем ферробор.

Для разработки технологии получения ферросиликобора в лабораторных условиях был изучен силикотермический процесс восстановления бора из бората кальция и колеманита, содержащих 36 – 40 % B_2O_3 . В качестве восстановителя использовался кремний промышленного 65 %-ного ферросилиция [2]. Было показано, что при температуре 1600 – 1650 °С и выдержке 10 мин степень перехода бора в сплав составляет 60 – 70 %.

Опытно-промышленные испытания технологии получения комплексного борсодержащего ферросплава на основе ферросилиция проводили в условиях ОАО «Серовский завод ферросплавов». В качестве борсодержащего материала использовали борат кальция, содержащий 35,6 % B_2O_3 , который задавали в ковш сразу после разливки металла предыдущего выпуска. Затем в ковш заливали металл из печи. Полученный ферросплав содержал 64 – 65 % Si, 0,6 – 0,85 % В, остальное – Fe.

В электросталеплавильном цехе ПАО «Северский трубный завод» проведены промышленные испытания технологии микролегирования бором трубных марок стали (стали Д, 32ХГМРА и 26ХГМРА) с использованием полученного ферросиликобора. Раскисление металла и микролегирование стали бором осуществляли одновременно в ковше ферросиликобором в процессе выпуска плавки из печи.

Использование ферросиликобора обеспечило без изменения существующей технологической схемы раскисления металла ферросилицием достаточно высокую степень усвоения бора, изменяющуюся в пределах 77,8 – 96,3 % (в среднем 86,6 %). При этом в течение всего времени внепечной обработки стали от момента раскисления металла в ковше на выпуске до заверше-

ния вакуумной обработки, а затем и разливки, сталь характеризовалась стабильным содержанием бора, концентрация которого на установке внепечной обработки стали (УВОС) составляет 0,0021 – 0,0027 %, что обеспечивает содержание в металле на разливке не менее 0,0020 % В. Опытный металл по механическим свойствам полностью удовлетворял требованиям технических условий.

Проведены исследования свойств комплексного сплава системы Fe–Si–Mn–В на основе стандартного ферросиликомарганца МнС17 [17] и эффективности его применения для обработки стали.

Изучены основные физико-химические характеристики комплексного борсодержащего ферросплава ферросиликомарганецбора (ФСМБ). Выбор состава этого сплава связан с наличием в нем кремния и марганца, которые присутствуют практически во всех марках стали, широким развитием производства ферросиликомарганца, простотой ввода бора в этот сплав и низкой стоимостью получаемых ферросплавов.

Показатели плотности и T_n ферросиликомарганца с бором и без бора марки МнС17 близки и находятся на уровне 6150 кг/м³ и 1190 °С соответственно. Это оптимальные показатели с точки зрения усвоения элементов ферросплава сталью.

Для оценки эффективности микролегирования стали бором с применением ферросплавов различного состава (табл. 1) изучены механические и структурные характеристики трубной стали 26ХМФА, выплавленной в лабораторных условиях по трем вариантам раскисления:

- с использованием борсодержащего ферросиликомарганца (ФСМБ) (табл. 2, п. 1, 2);
- с использованием ферробора и ферросиликомарганца марки МнС17 (табл. 2; п. 3, 4);
- раскислением металла ферросиликомарганцем марки МнС17 без ввода в сталь бора (табл. 2, п. 5).

Присадку ферросплавов осуществляли из расчета ввода в расплав одинакового количества марганца, кремния и получения в стали 0,002 – 0,004 % бора.

Установлено, что ввод бора в металл комплексным сплавом ФСМБ увеличивает степень его усвоения по сравнению с использованием ферробора в 1,6 раза (в среднем с 48 до 77 %). Полученные результаты совпадают с известными данными, характеризующими степень усвоения бора из ферробора (40 – 60 %) [11].

Таблица 1

Химический состав ферросплавов, %

Table 1. Chemical composition of ferroalloys, %

Материал	Mn	Si	Fe	C	Al	B
Ферросиликомарганец МнС17	61,15	16,0	10,07	1,5	–	–
Ферробор ФБ17	–	1,09	Ост	–	0,23	18,12
ФСМБ	68,7	15,74	10,94	1,6	–	0,5

Показатели микролегирования стали бором

Table 2. Parameters of microalloying with boron

Плавка	Ферросплав, % массы стали			Содержание в стали, %			Усвоение бора, %
	МnC17	ФСМБ	ФБ17	B	Mn	SI	
1	–	0,613	–	0,0035	0,727	0,449	82
2	0,61	0,397	–	0,0020	0,699	0,649	72
3	0,61	–	0,0247	0,0020	0,891	0,532	44
4	0,61	–	0,0161	0,0015	0,707	0,611	52
5	0,61	–	–	–	0,687	0,610	–

Повышенная степень усвоения бора связана, по-видимому, с высокой концентрацией элементов-раскислителей (Si и Mn) в локальной зоне плавления и растворения комплексного сплава ФСМБ, снижающей степень окисления бора.

Результаты механических испытаний опытных образцов стали, микролегированной бором, показали, что при близких значениях величин относительного удлинения их показатели по пределу прочности σ_B , пределу текучести $\sigma_{0,2}$ и пределу упругости σ_y значительно выше, чем у образцов стали без бора (табл. 3). Причем образцы стали, микролегированной бором по варианту с использованием комплексного сплава ФСМБ (табл. 3, п. 1, 2), характеризуются по сравнению с вариантом использования ферробора и ферросиликомарганца (табл. 3, п. 3, 4) более высокими значениями прочностных характеристик.

Независимо от варианта раскисления, опытные образцы стали характеризуются невысоким уровнем загрязненности неметаллическими включениями.

Представляет интерес применение бора, содержащегося в составе комплексных ферросплавов с хромом, марганцем и кремнием (табл. 4) [18].

Оценка влияния бора на величину плотности сплава показала, что увеличение бора в сплаве до 1,5 и 4,0 % незначительно снижает его плотность. Добавка бора до 1,5 % практически не влияет на температуру плавления сплава, а увеличение содержания бора до 4 % приводит к ее увеличению. При этом величины $T_{пл}$ и плотности комплексных сплавов с бором находятся в области оптимальных значений этих характеристик.

Расчет времени плавления (τ) ферросплавов, произведенный методом математического моделирования, для температуры 1600 °С и фракций от 1 до 50 мм показал, что τ у всех сплавов (табл. 4, сплавы 1 – 3) имеет низкие по величине и близкие между собой значения и составляет 0,11 – 0,12 с для фракции 1 мм; 4,1 – 4,3 с для фракции 10 мм и 48,8 – 54,0 с для фракции 90 мм, значительно снижаясь с уменьшением фракции сплавов.

Прочностные характеристики образцов стали

Table 3. Strength characteristics of the steel samples

Номер образца*	Прочностные характеристики**, МПа		
	σ_B	$\sigma_{0,2}$	σ_y
1	<u>647 – 665</u> 656	<u>569 – 588</u> 579	<u>569 – 588</u> 579
2	<u>678 – 680</u> 679	<u>614 – 637</u> 626	<u>579 – 607</u> 593
3	<u>614 – 664</u> 639	<u>614 – 646</u> 630	<u>557 – 593</u> 575
4	<u>608 – 655</u> 632	<u>592 – 622</u> 607	<u>544 – 577</u> 561
5	<u>547 – 571</u> 559	<u>524 – 547</u> 536	<u>492 – 525</u> 509

* Номера образцов соответствуют вариантам, представленным в табл. 2.

** В числителе приведен интервал значений, в знаменателе – средние показатели.

Химический состав, значения плотности и температур плавления комплексных сплавов

Table 4. Chemical composition, density and melting temperatures of the complex alloys

Номер сплава	Химический состав, %						Плотность (истинная), кг/м ³	Температура, °С	
	Cr	Fe	Mn	Si	C	B		ликвидус	солидус
1	37,9	28,4	22,3	11,3	0,1	–	6836	1341	1262
2	38,4	27,3	22,3	10,4	0,1	1,5	6794	1340	1275
3	34,6	31,6	20,1	9,5	0,2	4,0	6755	1409	1369

В лабораторных условиях проведены эксперименты по усвоению хрома комплексных сплавов (см. табл. 4) сталью (C = 0,02 %; Si = 0,05 %; Mn = 0,03 %) массой 160 г при 1600 °С. Показано, что усвоение хрома из сплава без бора составило 90,7 %, из сплава с 1,5 % В – 93,5 % и из сплава с 4 % В – 96,2 %.

Таким образом, все изученные характеристики комплексных сплавов с бором свидетельствуют об их преимуществах по сравнению с наиболее используемым в настоящее время ферробором.

Применение ферробора в виде порошковой проволоки хотя и увеличивает усвоение бора, но усложняет технологию его ввода в сталь (производство проволоки, применение для ее ввода трайбаппаратов) и удорожает производство. Усвоение бора при вводе в сталь кусковым ферробором составляет 37 – 55 %, порошковой проволокой 72 – 86 % [14, 19], а ферросиликобором 78 – 96 %.

Другим преимуществом КБФ является стабильность содержания бора в стали в течение всего времени от ввода сплава в ковш при выпуске металла из агрегата до конца разливки (40 – 50 мин), когда содержание бора снижается всего на 10 – 15 %. В тоже время, по данным работы [19], коэффициент усвоения бора при выдержке от 10 до 25 мин снижается на 20 % за счет образования оксидов и нитридов. Рекомендуются «сверхпоздний» ввод бора в сталь (перенос ввода ферробора из ковша в изложницу, на струю металла), снижающий угар бора [14].

Микролегирование бором, из-за сверхмалых добавок, является самым дешевым способом получения высококачественной стали. По данным работы [20], стоимость увеличения единицы предела прочности σ_b за счет микролегирования стали бором ферробора в 14 раз дешевле, чем при использовании ниобия и в 20 раз меньше, чем ванадием. В то же время, использование бора ферросиликобора еще больше снизит стоимость единицы σ_b (до 29 и 40 раз соответственно).

Приведенные результаты исследований позволяют считать, что бор целесообразно вводить в сталь не ферробором, а комплексными многокомпонентными сплавами с Si, Mn и другими элементами, о чем свидетельствуют данные исследования и результаты, полученные другими авторами.

Бор является уникальным элементом, который, как и другие легирующие компоненты, оказывает положительное влияние на характеристики стали, но в сотни раз меньшим количеством. Борсодержащее сырье не дефицитно, а получение из него комплексных ферросплавов с бором малозатратно.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Жучков В.И., Мальцев Ю.Б. Физико-химические характеристики новых комплексных ферросплавов // Сб. тр. «Физическая химия и технология в металлургии». – Екатеринбург: УрО РАН, 1996. С. 131 – 144.
2. Жучков В.И., Селиванов Е.Н., Сычев А.В. и др. Комплексные борсодержащие ферросплавы для микролегирования стали // Сб. тр. Междунар. конф. «Физико-химические основы металлургических процессов». – М.: ИМЕТ РАН, 2012. – 62 с.
3. Парфенов А.А., Топильский А.В., Друинский М.И. Суспензионная разливка 45 %-ного ферросилиция // Сб. тр. «Технический прогресс электрометаллургии ферросплавов». – Днепропетровск: ЦБТИ МЧМ УССР, 1975. С.179 – 181.
4. Манашев И.Р., Шатохин И.Н., Зиятдинов М.Х., Бигеев В.А. Особенности микролегирования стали бором и новым материалом – боридом титана // Сталь. 2009. № 10. С. 34 – 38.
5. Heckmann C.J., Ormston D., Grimpe F. Development of low carbon Nb-Ti-B microalloyedsteels for high strength large diameter linepipe // Ironmaking and Steel-making. 2005. Vol. 32. No. 4. P. 337 – 371.
6. Upadhyaya N., Pujara M.G., Sakthivelb T. etc. Effect of addition of boron and nitrogen on the corrosion resistance of modified 9Cr-1Mo ferritic steel // Procedia Engineering. 2014. No. 86. P. 606 – 614.
7. Zhang Ya-long, Zhang Ying-yi, Yang Fei-hua, Zhang Zuo-tai. Effect of alloying elements (Sb, B) on recrystallization and oxidation of Mn-containing IF steel // Journal of iron and steel research, international. 2013. No. 3. Vol. 20. P. 39 – 44.
8. Kyung Chul Choa, Dong Jun Munb, Yang Mo Koob, Jae Sang Leeb. Effect of niobium and titanium addition on the hot ductility of boron containing steel // Materials Science and Engineering A. 2011. Vol. 528. P. 3556 – 3561.
9. Lorpéz-Chipresa E., Mejra I., Maldonado C. etc. Hot flow behavior of boron microalloyed steels // Materials Science and Engineering A. 2008. Vol. 480. P. 49 – 55.
10. Stumpf W., Banks K. The hot working characteristics of boron bearing and conventional low carbon steel // Materials Science and Engineering A. 2006. Vol. 418. P. 86 – 94.
11. Fujishizo T., Haza T., Tezada E. etc. Application of B-added low carbon bainite steels to wall x80 line pipe ultralow temperature use // Dzaizo to Prosesu: CAMP JSJJ. 2009. 22. P. 640.
12. Овчинников Д.В., Софрыгина О.А., Жукова С.Ю. и др. Влияние микролегирования бором на структуру и свойства высокопрочных труб нефтяного сортамента // Сталь. 2011. № 4. С. 64 – 69.
13. Бигеев А.М., Бигеев В.А. Металлургия стали. – Магнитогорск: МГТУ, 2000. – 544 с.

14. Голубцов В.А. Теория и практика введения добавок в сталь вне печи. – Челябинск, 2006. – 421 с.
15. Научные и технологические основы микролегирования стали / В.Л. Пилюшенко, В.А. Вихлевчук, М.А. Поживанов, С.В. Лепорский. – М.: Металлургия, 1994. – 384 с.
16. Lukin S.V., Zhuchkov V.I., Vatolin N.A. The surface tension, density and oxidation kinetic of Fe-Si-B alloys // *Journal of the Less-Common Metals*. 1979. Vol. 67. P. 399 – 405.
17. Ким А.С., Заякин О.В., Акбердин А.А., Концевой Ю.В. Получение и применение новых комплексных борсодержащих ферросплавов // *Электрометаллургия*. 2009. № 12. С. 21 – 24.
18. Zhuchkov V.I., Andreev N.A. Development of new ferroalloys with chromium // *Proceeding of the XIV INFACON*. Vol. II. Ukraine, Kiev, May 31– June 4, 2015. P. 407 – 413.
19. Потапов А.И., Семин А.Е. Технологические особенности легирования стали бором // *Изв. вуз. Черная металлургия*. 2012. № 9. С. 68 – 69.
20. Сиротин Д.В. Эффективность повышения качества стали за счет микролегирования. – Екатеринбург: Институт экономики УрО РАН, 2013. – 50 с.

Поступила 15 декабря 2016 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2017. Vol. 60. No. 5, pp. 348–354.

PHYSICOCHEMICAL CHARACTERISTICS, PRODUCTION AND APPLICATION OF BORON-BEARING COMPLEX FERROALLOYS

V.I. Zhuchkov¹, O.V. Zayakin¹, L.I. Leont'ev^{2,3,4},
A.V. Sychev¹, I.N. Kel'¹

¹ Institute of Metallurgy, UB RAS, Ekaterinburg, Russia

² Scientific Council on Metallurgy and Metal Science of Russian Academy of Sciences (Department of Chemistry and Material Sciences), Moscow, Russia

³ Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, RAS, Moscow, Russia

⁴ National University of Science and Technology "MISIS" (MISIS), Moscow, Russia

Abstract. The data on the feasibility of production and application of complex ferroalloys from the standpoint of manufacturing technology, the used raw materials and the interaction with the steel are provided. The production need of complex ferroalloys has been validated; the main principles of determination of ferroalloys chemical composition are shown. The rational composition of complex ferroalloys (ferrosilicon manganese with boron, ferrosilicon with boron, ferrosilicon manganese with boron and chrome) has been determined based on the research of their physicochemical properties and their specific interaction with basic melt. The comparison of characteristics of complex boron-bearing ferroalloys (melting temperatures, density, melting time of ferroalloys in melt, etc.) was made against the most used ferroboration and their advantages were shown. It was noted that the complex boron-bearing ferroalloys must have active element (Si, Al, Ti), because they promote binding oxygen and nitrogen from steel melt in firm compounds, and the compounds prevent interaction of active element with boron. The boron concentration in ferroalloy must be 0.7–2.0 %, because it increases the volume of complex boron-bearing ferroalloy as consequence increase of reliability and stability of boron absorption. The study of oxidation of boron-bearing ferroalloy has shown that ferrosilicon with boron are far less oxidative (4–7 times) at higher temperatures (1430–1570 °C) than ferroboration. The results have been given for manufacturing and application of boron ferrosilicon in steel production. The recovery rate of boron has been studied. The usage of ferrosilicon with boron provided high recovery rate of boron in range of 77.8–96.3 % (average 86.6 %), without changes in present technology of steel deoxidation with ferrosilicon. The concentration of boron in metal at ladle treatment is 0.0021–0.0027 % and the concentration of boron is not less than 0.0020 % at casting. It was found that the entering of boron with the help of ferrosilicon manganese with boron provides increase of recovery rate of boron in 1.6 times (in average from 48 to 77 %) relative to ferroboration usage.

Keywords: boron, complex ferroalloys, microalloying of steel with boron, properties of ferroalloys.

REFERENCES

1. Zhuchkov V.I., Mal'tsev Yu.B. Physicochemical characteristics of new complex ferroalloys. In: *Sb. trudov: Fizicheskaya khimiya i tekhnologiya v metallurgii* [Physical chemistry and technology in metallurgy]. Ekaterinburg: UrO RAN, 1996, pp. 131–144. (In Russ.).
2. Zhuchkov V.I., Selivanov E.N., Sychev A.V., Zayakin O.V., Babenko A.A. Complex ferroalloys with boron for steel microalloying. In: *Sb. trudov mezhdunar. konf. "Fiziko-khimicheskie osnovy metallurgicheskikh protsessov"* [Proceedings of International Conference "Physicochemical base of metallurgical processes"]. Moscow: IMET RAN, 2012, p. 62. (In Russ.).
3. Parfenov A.A., Topil'skii A.V., Druinskii M.I. Suspension casting of FeSi-45. In: *Sb: Tekhnicheskii progress elektrometallurgii ferrosplavov* [Technological development of ferroalloys electrometallurgy]. Dnepropetrovsk: TsBTI MChM USSR, 1975, pp. 179–181. (In Russ.).
4. Manashev I.R., Shatokhin I.N., Ziatdinov M.Kh., Bigeev V.A. Microalloying of steel with boron and the development of ferrotitanium boride. *Steel in Translation*. 2009, vol. 39, no. 10, pp. 896–900.
5. Heckmann C. J., Ormston D., Grimpe F. Development of low carbon Nb-Ti-B microalloyed steels for high strength large diameter linepipe. *Ironmaking and Steel-making*. 2005, vol. 32, no. 4, pp. 337–371.
6. Upadhyaya N., Pujara M.G., Sakthivelb T., Mallikaa C., Lahab K., Kamachi Mudalia U. Effect of addition of boron and nitrogen on the corrosion resistance of modified 9Cr-1Mo ferritic steel. *Procedia Engineering*. 2014, no. 86, pp. 606–614.
7. Zhang Ya-long, Zhang Ying-yi, Yang Fei-hua, Zhang Zuo-tai. Effect of alloying elements (Sb, B) on recrystallization and oxidation of Mn-containing IF steel. *Journal of iron and steel research, international*. 2013, no. 3, vol. 20, pp. 39–44.
8. Kyung Chul Choa, Dong Jun Munb, Yang Mo Koob, Jae Sang Leeb. Effect of niobium and titanium addition on the hot ductility of boron containing steel. *Materials Science and Engineering A*. 2011, vol. 528, pp. 3556–3561.
9. Lopez-Chipresa E., Mejira I., Maldonado C., Bedolla-Jacuinde A., El-Wahabi M., Cabrera J.M. Hot flow behavior of boron microalloyed steels. *Materials Science and Engineering A*. 2008, vol. 480, pp. 49–55.
10. Stumpf W., Banks K. The hot working characteristics of boron bearing and conventional low carbon steel. *Materials Science and Engineering A*. 2006, vol. 418, pp. 86–94.
11. Fujishizo T., Haza T., Tezada E. etc. *Application of B-added low carbon bainite steels to wall x80 line pipe ultralow temperature use*. Dzaizo to Prosesu: CAMP JSJJ. 2009, 22, p. 640.

DOI: 10.17073/0368-0797-2017-5-348-354

12. Ovchinnikov D.V., Sofrygina O.A., Zhukova S.Yu., Pyshmin-tsev I. Yu., Bitukov S.M. Influence of microalloying with boron on the structure and properties of high-strength oil pipe. *Steel in Trans-lation*. 2011, vol. 41, no. 4, pp. 356–360.
 13. Bigeev A.M., Bigeev V.A. *Metallurgiya stali* [Steel metallurgy]. Magnitogorsk: MGTU, 2000, 544 p. (In Russ.).
 14. Golubtsov V.A. *Teoriya i praktika vvedeniya dobavok v stal' vne pechi* [Theory and practice of addition in steel out of furnace]. Che-lyabinsk: 2006, 421 p. (In Russ.).
 15. Pilyushchenko V.L., Vikhlevchuk V.A., Pozhivanov M.A., Lepors-kii S.V. *Nauchnye i tekhnologicheskie osnovy mikrolegirovaniya stali* [Science and technology basis on microalloying steel]. Mos-cow: Metallurgiya, 1994, 384 p. (In Russ.).
 16. Lukin S.V., Zhuchkov V.I., Vatolin N.A. The surface tension, density and oxidation kinetic of Fe-Si-B alloys. *Journal of the Less-Com-mon Metals*. 1979, vol. 67, pp. 399–405.
 17. Kim A.S., Zayakin O.V., Akberdin A.A., Kontsevoi Yu.V. Produc-tion and usage of new complex boron-bearing ferroalloys. *Elektro-metallurgiya*, 2009, no. 12, pp. 21–24. (In Russ.).
 18. Zhuchkov V.I., Andreev N.A. Development of new ferroalloys with chromium. *Proceeding of the XIV INFACON. Ukraine, Kiev, May 31 – June 4, 2015*. Vol. II. pp. 407–413.
 19. Potapov A.I., Semin A.E. Technological features of steel alloying with boron. *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2012, no. 9, pp. 68–69. (In Russ.).
 20. Sirotin D.V. *Effektivnost' povysheniya kachestva stali za schet mik-rolegirovaniya* [Efficiency of quality improvement due to microal-loying]. Ekaterinburg: Institut ekonomiki UrO RAN, 2013, 50 p. (In Russ.).
- Acknowledgements.** The study was carried out at the expense of a grant from the Russian Science Foundation (project no. 16-19-10435).
- Information about the authors:**
- V.I. Zhuchkov**, Dr. Sci. (Eng.), Professor, Chief Researcher
O.V. Zayakin, Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher
L.I. Leont'ev, Dr. Sci. (Eng.), Professor, Academician, Adviser of the Russian Academy of Sciences, Chief Researcher
A.V. Sychev, Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher (ntm2000@mail.ru)
I.N. Kel', Junior Researcher

Received December 15, 2016