

УДК 669.02:669.15-194.018.26

В.П. Піптюк, Д.М. Тогобицька, І.М. Логозинський, Б.А. Левін,

О.П. Петров, С.В. Греков, І.Р. Снігура

**ПЕРСПЕКТИВИ ГЕНЕРАЦІЇ ФЕРОСПЛАВІВ
НОВОГО ПОКОЛІННЯ
ДЛЯ ЛЕГУВАННЯ ТА МІКРОЛЕГУВАННЯ СТАЛІ**

Анотація. Викладено основні положення розроблених в ІЧМ НАНУ методичних підходів в прогнозуванні комплексу властивостей нових складів нестандартних феросплавів з поліпшеними технологічними властивостями для легування і мікролегування електросталі, які засновані на використанні параметрів міжатомної взаємодії, що дозволяє врахувати роль кожного елементу у складі сплаву у формуванні його структури та властивостей. Теоретично обґрунтована можливість підвищення ефективності застосування нових феросплавів.

Ключові слова: нестандартний склад, феросплав, властивості, прогноз ефективності.

Введення. У статтях [1,2] представлені результати використання методики «згортки» хімічного складу металевого сплаву, яка дозволяє враховувати, як властивості окремих елементів, так і їх взаємодії, та обґрунтовано оптимізований склад сталі мартенситно - феритного класу марки 14X17H2 з рекомендацією її додаткового мікролегування бором (до 0,005%) для забезпечення необхідного рівня механічних властивостей і підвищення якості виробляємої металопродукції в умовах ПрАТ «ДСС». Аналізом дослідно-промислових плавок сталі зазначеної марки в період 2015-2016рр. встановлено зменшення браку, який пов'язано з утворенням основного дефекту – тріщин на пруги у переробній заготовці.

На етапі позапічної обробки сталі на УКП для мікролегування використовували кусковий феробор марок ФБ20 або ФБ17 (ГОСТ14848-89). При цьому відзначено порівняно низьке та нестабільне засвоєння бору металом (в межах 40-60%).

© Піптюк В.П., Тогобицька Д.М., Логозинський І.М., Левін Б.А., Петров О.П., Греков С.В., Снігура І.Р., 2018

З урахуванням збільшеного, останнім часом, інтересу до використання феробору при виробництві якісної електросталі та розширення марочного сортаменту сталі різного структурного стану та призначення з його застосуванням, а також недостатньо сприятливого поєднання властивостей стандартного феробору актуальним є створення нових більш технологічних бормістких композицій феросплавів.

Стан питання і мета досліджень. Здійснений у другій половині ХХ століття перехід від введення феросплавів в плавильний агрегат та на випуску плавки в ківш до їх введення, головним чином, в ківш в різні періоди позапічної обробки сталі, зумовив формування нових вимог до характеристик останніх. Регламентація періодів випуску плавки, обробки металу на УДМ або УКП, вакуумування і розливання в виливниці або на МБЛЗ та скорочення, в цілому, тривалості технологічного циклу отримання сталі, а також знижена температура розплаву при обробці металу в ковші істотно змінили умови розплавлення (розчинення) і гомогенізації добавок. Тому в останні роки ініціюють роботи у напрямку розвитку способів ковшової обробки металу і процесів, що при цьому протікають, проводяться дослідження щодо підвищення ефективності використання феросплавів та інших дорогих витратних матеріалів, розробляються енергозберігаючі рішення і т.п. з метою зниження собівартості виробництва чавуну і сталі, підвищення конкурентоспроможності та якості металопродукції, що випускається. Серед затребуваних, в даний час, вишукувань в науково-практичному сенсі важливе місце відводиться, зокрема, розробкам зі створення нестандартних і більш технологічних при використанні композицій комплексних феросплавів та лігатур для легування та мікролегування металу. Так, наприклад, у низці попередніх [3-5], а потім і сучасних досліджень [6-8] автори відзначають і доводять доцільність застосування нових комплексних феросплавів Mn, Si, Nb, V, W та ін. елементів замість їх стандартних композицій, що використовуються.

У числі основних причин таких змін називають низький та нестабільний рівень засвоєння провідних елементів при використанні стандартних феросплавів, підвищену або знижену в порівнянні з розплавом їх густину, високу температуру плавлення останніх, несприятливе поєднання в них теплофізичних характеристик – теплоємності,

теплопровідності та ін. Це, у свою чергу, забезпечує нераціональні умови застосування (плавлення, розчинення та гомогенізація) феросплаву при введенні в розплав і, як наслідок, підвищені витрати не тільки цінних легуючих або мікролегуєчих елементів, що входять до його складу, але й супутніх домішкових, що сприяє забрудненню металу неметалевими включеннями, знижує його якість та, у кінцевому рахунку, якість металопродукції.

На підтвердження доцільності розробки нових комплексних феросплавів автори [3,8,9] приводять в порівнянні результати дослідження фізичних і теплофізичних властивостей стандартних і нових (синтетичних) композицій феросплавів, дані про тривалість їх плавлення і рівні засвоєння провідних елементів при перевірці ефективності їх застосування в лабораторних і дослідно-промислових умовах. Повідомляється, наприклад, що мікролегування трубних марок електросталі Д, 24ХМФР, 26ХГМРА та 32ХГМРА феросілікобормом з вмістом Si і В на рівні 45 і 1% відповідно забезпечило стабільний і високий (понад 80%) рівень засвоєння бору на відміну від стандартного феробору ФБ17, що раніше застосовувався, з нестабільним і зниженим (40-60% і менше) його засвоєнням. Розглядаючи можливості підвищення ефективності застосування інших композицій складів феросплавів для мікролегування сталі автори відзначають більш низьку температуру плавлення, густину, що забезпечує сприятливі умови плавлення і ряд інших характеристик властивостей у нестандартних складів з Nb (системи Fe-Nb-Si-Al або Fe-Nb-Si-Al-Mn замість стандартної Fe-Nb), з V (феросілікованадій ФС40Вд замість стандартного ферованадію марки ФВд35) та з В (системи Fe-B-Si-Al-Ti замість стандартної Fe-B), які не тільки дозволяють знизити їх витрату, але й покращать якість виробленої металопродукції за рахунок зниження вмісту неметалевих включень і підвищення хімічної і структурної однорідності металу.

Наведені та інші наявні дані свідчать про попереднє визначення властивостей стандартних феросплавів перед оцінкою його нестандартного складу. Так, в статтях [10-12] повідомляються результати експериментального дослідження температури плавлення, густини, теплоємності та ін. характеристик феросплавів стандартних та нестандартних систем з Ni, Si, Al, що розроблюються, а в роботах [13,14] наводяться дані про порівняльну оцінку тривалості плавлення стан-

дартних і нових нестандартних композицій Ni- і Al - містких феросплавів у залізовуглецевому розплаві. Автори [15] наводять дані про методи визначення, які використовуються, та експериментальне обладнання, що дозволяє проводити відповідні дослідження. У статті [16] повідомляється про запропонований для оцінки ефективності засвоєння феросплавів при виробництві сталі параметр - коефіцієнт ефективності K_{ef} , який враховує, в переліку інших характеристик, тривалість плавлення феросплаву.

Аналіз представлених публікацій свідчить про необхідність знань та врахування комплексу фізико-хімічних та теплофізичних властивостей феросплавної системи для науково обґрунтованого вибору оптимальної за складом і властивостями композиції, що забезпечує умови порівняно короткої тривалості її плавлення (розчинення) в глибині рідкої металеві ванни, що володіє підвищеною стійкістю до окислення в твердому і рідкому стані, крім того не сприяє зниженню температури розплаву в процесі плавлення (розчинення) та враховує особливості хімічного складу сталі, що обробляється. Таким вимогам повинні відповідати нові комплексні феросплави, що містять поряд з основними провідними елементами раніше не використовувані та забезпечують найбільш прийнятні (технологічні) характеристики їх застосування. Фізико-хімічні властивості нових феросплавів повинні надавати необхідний вплив на розплав при меншій витраті в порівнянні зі стандартним феросплавом або більший ефект при однаковій витраті.

Розробка комплексних феросплавів пов'язана з використанням нових видів сировини і з максимальним використанням в них всіх корисних елементів. Сукупний рівень властивостей компонентів складу багато в чому визначає швидкість плавлення (розчинення) феросплаву, яка є найважливішим параметром його технологічності для ефективного легування або мікрولةгування сталі. Це зумовило мету роботи, яка визначається необхідністю вивчення властивостей нестандартних комплексних феросплавів, на основі яких будуть сконструйовані їх раціональні склади.

Основні результати роботи. На підставі концепції спрямованого хімічного зв'язку, розробленої в ІЧМ НАНУ під керівництвом проф. Приходько Е.В., із застосуванням методики «згортки» хімічного складу та критеріїв мікронеоднорідності і використанням парамет-

рів міжатомної взаємодії [17,18] автори цієї роботи здійснили теоретичну оцінку комплексу фізико-хімічних та теплофізичних властивостей низки нестандартних феросплавних систем Fe-Mn-Si-V-Ti, Fe-Mn-Si-Nb-Al, Fe-Mn-Si-V, Fe-Mn-Nb. Для прогнозової оцінки властивостей зазначених систем використовували залежність (1).

$$D, T_{пл}, C_{тв}, C_{ж}, Q_{пл}, \lambda, \tau = f(d, \Delta d, Z^y, \Delta Z^y) r=0,94/0,99, \quad (1)$$

де: D – густина феросплаву ($\text{кг}/\text{м}^3$); $T_{пл}$ – температура плавлення феросплаву ($^{\circ}\text{C}$); $C_{тв}, C_{ж}$ – теплоємність твердого та рідкого феросплаву ($\text{Дж} / (\text{кг} \text{ К})$) відповідно; $Q_{пл}$ – теплота плавлення феросплаву ($\text{кДж}/\text{кг}$); λ – теплопровідність феросплаву ($\text{Вт}/(\text{м} \text{ К})$); τ – тривалість плавлення феросплаву, с; d – структурний параметр, що характеризує середньостатистичну відстань між атомами сплаву (10^{-10}м) у квазіхімічному наближенні; Z^y – електро-хімічний еквівалент (е), який визначається як число електронів, які беруть участь в утворенні середньостатистичного зв'язку між двома атомами сплаву заданого складу; Δd і ΔZ^y – надлишкові параметри структурного та зарядового стану розплаву, які характеризують мікронеоднорідність складу.

Хімічний склад нестандартних феросплавів, за якими здійснювалося прогнозування властивостей, наведено в табл.1.

Таблица 1

Хімічний склад дослідних феросплавів

№	Феросплави	Хімічний склад, % ваг.					
		Mn	V	Si	Nb	Al	Ti
1	ФМн20Нб	20,0	–	–	20,0	–	–
2	ФМн30Нб	30,0	–	–	17,5	–	–
3	ФНбСАМн5	5,0	–	11,4	17,1	16,6	–
4	ФНбСАМн15	15,0	–	10,2	14,9	15,3	–
5	ФНбСАМн30	30,0	–	8,4	12,3	12,6	–
6	ФС26Вд9Мн5	5,0	9,5	26,5	–	–	–
7	ФС25Вд9Мн10	10,0	9,0	25,0	–	–	–
8	ФС26Вд9МнТи3	4,8	9,2	26,0	–	–	3
9	ФС25Вд9МнТи6	4,9	8,9	25,2	–	–	6
10	ФМн50Вд10	50,0	10,0	3,0	–	–	–

У табл.2 в порівнянні з експериментально дослідженими параметрами цих феросплавів авторами [3] представлені результати прогнозової (теоретичної) оцінки їх властивостей теперішніх досліджень.

Експериментальні (чисельник) і прогнозні (знаменник) характеристики властивостей феросплавів нестандартних складів

№	Феросплави	$T_{пл}$ °C	$D \cdot 10^3$, кг/м ³	$C_{ТВ}$ Дж/кгК	$C_{ж}$ Дж/кгК	λ Вт/ м·К	Q кДж/кг	$\tau, **$ с
1	ФМн20Н6	$\frac{1420}{1389}$	$\frac{7,80}{7,79}$	$\frac{402}{403}$	$\frac{638}{621}$	$\frac{34,3}{34,2}$	$\frac{272,0}{315,8}$	$\frac{22,4}{22,4}$
2	ФМн30Н6	$\frac{1330}{1352}$	$\frac{7,60}{7,43}$	$\frac{412}{416}$	$\frac{662}{693}$	$\frac{38,8}{39,0}$	$\frac{264,0}{256,0}$	$\frac{19,6}{19,8}$
3	ФН6САМн5	$\frac{1436}{1476}$	$\frac{6,59}{6,79}$	$\frac{452}{467}$	$\frac{669}{675}$	$\frac{39,1}{38,7}$	$\frac{783,0}{723,0}$	$\frac{38,7}{39,5}$
4	ФН6САМн15	$\frac{1460}{1437}$	$\frac{6,57}{6,56}$	$\frac{479}{472}$	$\frac{697}{677}$	$\frac{38,3}{38,5}$	$\frac{589,0}{630,6}$	$\frac{37,3}{36,2}$
5	ФН6САМн30	$\frac{1427}{1397}$	$\frac{6,55}{6,43}$	$\frac{459}{473}$	$\frac{713}{732}$	$\frac{41,9}{42,2}$	$\frac{558,0}{526,2}$	$\frac{31,1}{31,8}$
6	ФС26Вд9Мн5	$\frac{1295}{1287}$	$\frac{6,65}{6,63}$	$\frac{495}{499}$	$\frac{782}{802}$	$\frac{29,7}{30,7}$	$\frac{914,0}{964,8}$	$\frac{28,8}{28,8}$
7	ФС25Вд9Мн10	$\frac{1270}{1267}$	$\frac{6,70}{6,47}$	$\frac{495}{503}$	$\frac{787}{800}$	$\frac{31,9}{31,0}$	$\frac{891,0}{894,0}$	$\frac{28,2}{27,0}$
8	ФС26Вд9МнТи3	$\frac{1275}{1276}$	$\frac{6,45}{6,53}$	$\frac{497}{500}$	$\frac{781}{773}$	$\frac{29,0}{29,0}$	$\frac{904,0}{908,8}$	$\frac{27,3}{27,7}$
9	ФС25Вд9МнТи6	$\frac{1260}{1267}$	$\frac{6,35}{6,44}$	$\frac{523}{501}$	$\frac{780}{756}$	$\frac{28,5}{28,4}$	$\frac{889,0}{852,2}$	$\frac{26,7}{26,7}$
10	ФМн50Вд10	$\frac{1300}{1325}$	$\frac{6,80}{6,99}$	$\frac{464}{443}$	$\frac{895}{876}$	$\frac{50,1}{50,0}$	$\frac{369,0}{361,3}$	$\frac{20,0}{20,3}$
	$\varepsilon, \% *$	0,516	0,639	0,807	0,833	0,465	2,15	0,645

* - похибка прогнозу

** - визначали з використанням програмного продукту [19]

На рисунку наведені отримані залежності характеристик густини (D) і тривалості плавлення (τ) досліджених феросплавів від модельних параметрів d та Δd .

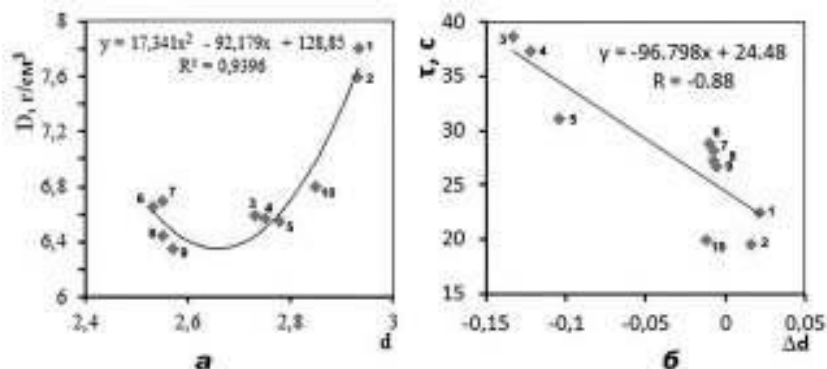


Рисунок 1 - Залежність густини (а) і тривалості плавлення (б) досліджених феросплавів від їх модельних параметрів. Цифрами позначений умовний номер феросплаву (в таблицях)

Аналіз взаємозв'язку графічних залежностей характеристик досліджених нестандартних феросплавів з параметрами міжатомної взаємодії дозволяє ставити задачу про вибір оптимального складу феросплаву з комплексом властивостей, що забезпечують технологічність його застосування при виробництві сталі на основі обчислювального експерименту.

За наявними літературними даними раціональна густина феросплаву, що забезпечує витання його шматка в обсязі ванни ковша при позапічному легуванні або мікролегуванні, повинна знаходитися в межах 5800-6800 кг/м³. З певним наближенням можна констатувати, що феросплави №№3-10 (рисунок а) з вказаним рівнем густини будуть відповідати цим умовам при $2,5 < d < 2,84$.

Описаний підхід показує можливість визначати граничні умови для вирішення завдань вибору оптимального хімічного складу феросплаву на підставі параметрів міжатомної взаємодії та графічних залежностей властивість-параметр.

У розвиток теперішньої роботи передбачається отримання пробної партії нового комплексного феросплаву з експериментальною перевіркою ефективності його використання в лабораторних, а потім і в промислових умовах ПрАТ «ДСС».

Висновки:

1. Показана можливість вирішення завдань вибору оптимального хімічного складу комплексного феросплаву з поліпшеними технологічними властивостями, що дозволяє цілеспрямовано керувати фізико - хімічним станом металевого розплаву і відповідно впливати на властивості металу та металопродукції.

2. Представлені залежності важливих характеристик досліджених комплексних феросплавів на основі параметрів міжатомної взаємодії. Запропонована методика продемонстрована на прикладі нестандартних феросплавних систем Fe-Mn-Nb, Fe-Nb-Si-Mn, Fe-Si-V-Mn і Fe = Si-V-Mn-Ti. Розроблені аналітичні вирази для оцінки фізико-хімічних і теплофізичних властивостей комплексних феросплавів нового покоління, які більш ефективні в порівнянні зі стандартними феросплавами аналогічних провідних елементів, краще засвоюються сталлю, швидше розплавляються і менше забруднюють метал неметалевими включеннями.

ЛІТЕРАТУРА

1. Системный подход к выбору оптимального элементного состава стали, обеспечивающей требуемый уровень механических свойств / Д.Н.Тогобицкая, В.П.Пиптюк, И.Н.Логозинский и др. // Системные технологии. Регион. сб. науч. тр.- Днепропетровск.- 2015.-Вып.2(97).-С.91-97
2. Оптимизация химического состава стали 14X17H2 на основе концепции направленной химической связи / Д.Н.Тогобицкая, В.П.Пиптюк, И.Н.Логозинский и др. // Сб. науч. тр. ИЧМ НАНУ «Фундаментальные и прикладные проблемы чёрной металлургии».-2015.- Вып.30.- С.312-323
3. Растворение ферросплавов в жидком металле / В.И. Жучков, А.С. Носков, А.Л. Завьялов. – Свердловск: УНЦ АН СССР, 1990. – 134 с.
4. Борсодержажщие стали и сплавы / Н.П. Лякишев, Ю.Л. Плинер. – М.: Металлургия. 1981. -192 с.
5. Физико-химические характеристики новых комплексных ферросплавов./ В.И.Жучков, Ю.Б.Мальцев // Физическая химия и технология в металлургии. Екатеринбург: УрО РАН, 1996.- С. 131-144.
6. Применение борсодержажщих материалов в металлургии / В.И.Жучков, А.А.Акбердин, Н.А.Ватолин и др. // Электрометаллургия.- 2011. - №3.- С.25-28.
7. Получение и применение новых комплексных борсодержажщих ферросплавов /А.С.Ким, О.В.Заякин, А.А.Акбердин и др. // Электрометаллургия.- 2009.- №12.- С.21-24.
8. Отработка технологии микролегирования стали бором с использованием ферросиликобора / А.И.Степанов, А.А.Бабенко, А.В.Сычѳв и др. // Металлург.- 2014.- №7.- С.50-52.
9. Физико-химические характеристики, получение и применение комплексных борсодержажщих ферросплавов / В.И.Жучков, О.В.Заякин, Л.И.Леонтьев и др. // Известия ВУЗов. Чѳрная металлургия .- 2017.- Т.60.- №5.- С. 348-353.

10. Изучение температур плавления и плотности никельсодержащих ферросплавов / В.И.Жучков, О.В.Заякин, Ю.Б.Мальцев //Расплавы.- 2001.- №1.- С.7-9.

11. Определение теплоёмкости кремнийсодержащих ферросплавов / О.Ю.Шешуков, В.И.Жучков, Ю.Г.Ярошенко и др. //Электromеталлургия.- 2002.- №10.- С.20-25.

12. Физико-химические характеристики ферросплавов системы Fe-Al /О.Ю.Шешуков, В.И.Жучков, Ю.Г.Ярошенко и др. // Электromеталлургия.- 2005.- №9.- С.16-20.

13. Время плавления никельсодержащих ферросплавов в стали /О.В.Заякин, В.И.Жучков, Е.Ю.Лозовая // Известия ВУЗов. Чёрная металлургия. - 2007.- №5.- С.13-16.

14. Определение продолжительности плавления ферросплавов системы Fe-Al в железоуглеродистом расплаве / Е.Ю.Лозовая, В.И.Жучков, О.Ю.Шешуков // Электromеталлургия.- 2007.- №1.- С.13-15.

15. Методы и результаты исследований физико-химических и теплофизических характеристик ферросплавов / В.И. Жучков, О.Ю. Шешуков, П.П. Орлов и др. // Сб. науч. тр. международной конф. «Сучасні проблеми металургії сталі».- Днепропетровск, 2001.- С. 211– 216.

16. Сравнительная оценка эффективности усвоения ферросплавов при выплавке стали / В.И.Жучков, О.Ю.Шешуков, Е.Ю.Лозовая // Электromеталлургия.- 2004.- №5.- С.9-11.

17. Приходько Э.В., Петров А.Ф. Роль направленного межатомного взаимодействия в формировании микронеоднородного строения металлических расплавов // Известия ВУЗов. Чёрная металлургия. - 1995. - №12.- С.5-12.

18. Приходько Э.В., Петров А.Ф. Физико-химические критерии для оценки степени микронеоднородности металлических расплавов // Металлофизика и новейшие технологии.- 1998.- Т.29.- №7.- С.64-74.

19. К.С.Красніков, С.Є Самохвалов, В.П.Піптюк. Математичне моделювання ковшового доведення розплаву дротом і кусковими матеріалами. Кам'янське: ДДТУ, монографія, 2017.- 120с.