

Л. Ю. Назюта¹, д-р техн. наук, профессор

Л. С. Тихонюк², нач. техн. отдела

И. Н. Костыря³, вед. инженер

Ю. В. Хавалиц¹, мастер ПО, e-mail: uliya1981havalic@gmail.com

¹ГВУЗ Приазовский государственный технический университет, Мариуполь

²ЧАО ММКИ ООО «Метинвест», Мариуполь

³ЧАО «МК «АЗОВСТАЛЬ», Мариуполь

Особенности микролегирования бором при выплавке низколегированных конструкционных сталей

В условиях ЧАО «МК «Азовсталь» проанализированы динамика и структура производства борсодержащих сталей, рассмотрена существующая технология микролегирования бором низкоуглеродистых конструкционных сталей. Показано, что степень усвоения бора при использовании ферробора ФБ 20 с размером частиц 10–50 мкм колеблется в широких пределах 50–90 % и зависит от системы легирования, окисленности металла, а также расхода нитридообразующих элементов (титана) в период микролегирования.

Установлено, что для увеличения степени усвоения бора микролегирование ферробором следует осуществлять в конце внепечного рафинирования на установке ковш-печь (УКП) (или вакууматоре VD) совместно с алюминием и титаном. При этом остаточное содержание этих элементов в металле должно составлять не менее 0,034 и 0,015 %, соответственно, а в период микролегирования расход феррокальция должен быть не менее 0,2 кг/т стали. Это позволит стабилизировать процесс и повысить степень усвоения бора до 90–93 %.

Ключевые слова: борсодержащая сталь, раскисление, модифицирование, микролегирование, степень усвоения.

Бор – один из наиболее востребованных в металлургии элементов, который применяется для микролегирования и модифицирования чугуна и стали.

Анализ литературных источников. Согласно проведенному анализу [1–6], в отечественной и зарубежной металлургии микролегирование (модифицирование) бором используется при производстве специальных сталей (для повышения их технологических и служебных характеристик), при производстве углеродистой стали (для повышения прокаливаемости без применения дорогих микролегирующих элементов); в производстве низколегированных конструкционных сталей с целью экономии более дорогих легирующих элементов (Mo, Ni, Cr) без ухудшения механических и служебных свойств.

Особый интерес вызывает влияние бора на структуру низкоуглеродистых сталей с содержанием углерода 0,02–0,03 % [5], в которых благодаря микролегированию бором удалось получить структуру нижнего бейнита и создать трубную сталь класса прочности X120 [6].

Использование бора позволяет повысить прокаливаемость металла, снизить эффект старения и повысить жаропрочность стали (за счет упрочнения границ зерен нитридами бора).

При выплавке мало- и среднеуглеродистой стали особенностью борсодержащих сталей является их высокая пластичность, а также благоприятное соотношение пластических и прочностных свойств [2–7].

Применение бора, наряду с другими микролегирующими элементами, открывает широкие возможно-

сти 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.

В настоящее время нет четкой общепризнанной теории, которая могла бы объяснить механизм влияния бора на качественные показатели металла.

По мнению большинства исследователей, основной отличительной способностью бора является высокая поверхностная активность и, соответственно, способность влиять на размер и состояние границ зерна.

Многие ученые расценивают бор как интенсификатор (модификатор) влияния других элементов на прокаливаемость, а не как самостоятельно легирующий элемент [1–3, 7–8]. По их мнению, это влияние в большей степени зависит от содержания в металле других элементов. Для разных типов стали и систем легирования влияние бора различно и объясняется особенностями строения атомов бора.

При этом практически все исследователи подчеркивают, что благотворное влияние бора на технические характеристики (прежде всего на прокаливаемость) проявляются только в сталях, прошедших термомеханическую обработку.

В процессах термической обработки и контролируемой прокатки введение бора способствует снижению химической неоднородности, измельчению столбчатых кристаллов в непрерывнолитой заготовке и формированию мелкодисперсной структуры.

Вследствие высокой температуры плавления бора $2027\text{ }^{\circ}\text{C}$ и его соединений (нитриды бора имеют температуру плавления $2730\text{ }^{\circ}\text{C}$, карбиды – $2345\text{ }^{\circ}\text{C}$) он образует дополнительные центры кристаллизации и измельчает структуру металла. В процессах термомеханической обработки и контролируемой прокатки эти частицы закрепляют границы зерен аустенита и тем самым сдерживают их рост. Эффект стабилизации переохлажденного аустенита достигается при значительно меньших концентрациях бора, чем углерода, и меньших скоростях охлаждений от температур под закалку [2, 5, 9].

Все борсодержащие стали имеют мелкозернистую структуру. Для большинства низколегированных конструкционных сталей технические характеристики металла зависят от его микроструктуры. Вместе с тем, по мнению С. М. Винарова, влияние бора на качество стали, в том числе на прокаливаемость, не всегда зависит от его влияния на размер зерна.

Поэтому, при оценке эффективности микролегирования бором предлагают сравнивать качественные показатели борсодержащих сталей и такой же стали (аналогичного химического состава) без бора.

По мнению М. П. Брауна, бор является одним из наиболее эффективных микролегирующих элементов. При этом следует отметить, что положительное влияние бора как микролегирующей добавки реализуется только за счет растворенного бора, а не в составе неметаллических включений.

С помощью существующих аналитических методов невозможно продифференцировать общее и свободное (растворимое) содержание бора. При использовании химического метода можно отделить растворимую и нерастворимую в кислотах часть бора. Однако это не является маркером для принятия решения по технологии борирования стали различного назначения.

Влияние бора связано с особенностями кристаллического строения атома, с его способностью образовывать твердый раствор внедрения и высокой поверхностной активностью.

Что касается оптимального содержания бора в стали, то оно зависит от системы легирования стали. Установлено положительное влияние бора (в количестве $1\text{--}3\cdot 10^{-3}\%$) на прокаливаемость и устойчивость стали против межкристаллитной коррозии – МКК.

Коррозионностойкие стали, легированные бором, широко используются в атомной энергетике благодаря высокой стойкости к МКК. Последняя определяется концентрацией бора на границах зерен. На примере сталей 02X17H15P показано, что при содержании бора более $0,003\%$ отрицательное влияние на стойкость к МКК связано с образованием вторичных боридов – избыточных фаз в структуре сталей [10].

Наиболее изучено влияние бора на прокаливаемость стали. Прокаливаемость – это способность стали приобретать высокую твердость на различную глубину. При этом механизм такого воздействия до конца не изучен.

Известно, что увеличение прокаливаемости достигается за счет растворимого бора, который концентрируется на границах зерен и препятствует образованию зародышей феррита.

По мнению автора работы [10], влияние бора на прокаливаемость основана на способности тормозить превращение аустенита в феррит и образовывать более твердые фазы – бейнит и мартенсит.

При более высоком содержании бора (более $3\cdot 10^{-3}\%$) его концентрация превышает предел растворимости в α -железе – $0,002\%$. На границах образуются крупные карбиды бора, способствующие образованию феррита, и прокаливаемость падает. Для обеспечения максимального эффекта прокаливаемости при содержании бора $0,003\%$ сталь должна содержать $0,020\text{--}0,05\%$ алюминия и $0,02\text{--}0,05\%$ титана [11].

Влияние бора на прокаливаемость зависит от содержания азота, углерода и других элементов внедрения. Ранее установлено, что в присутствии азота влияние бора на прокаливаемость резко снижается. С повышением углерода эффект прокаливаемости также снижается, а при $[\text{C}] > 0,9\%$ практически отсутствует.

В среднеуглеродистой ($0,3\text{--}0,4\%$ С) низколегированной стали присутствие небольших добавок бора ($2\text{--}4\cdot 10^{-3}\%$) значительно повышает прокаливаемость. Этот эффект давно используют за рубежом. При одинаковой прокаливаемости микролегирование бором позволяет снизить расход более дорогих легирующих элементов. В Германии стали, легированные бором, типа 32CrB4 применяются для изготовления болтов [11].

В низколегированных сталях повышение содержания бора более $5\cdot 10^{-3}\%$ делает сталь малопластичной и красноломкой. Красноломкость объясняют наличием легкоплавкой тройной эвтектики, состоящей из оксикарбидов бора различного состава на основе FeV с $T_{\text{пл}} = 1175\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Вместе с тем известно, что высокое содержание бора (в количестве $4\text{--}7\cdot 10^{-3}\%$) подавляет процесс старения за счет образования нитридов бора [12]. Механизм такого воздействия достаточно изучен.

Известно, что действие свободного азота ухудшает пластические свойства металла и вызывает эффект старения. Микродобавки бора, связывая азот в нитриды, уменьшают вероятность развития процессов старения. Бор выводит азот (а также углерод) из кристаллической решетки железа и снижает степень упрочнения металла. Поэтому этот эффект зависит от содержания углерода в стали. В высокоуглеродистой ($0,7\text{--}0,9\%$ С) кордовой стали рекомендуют обеспечить соотношения В/Н менее $0,4$, а в низкоуглеродистой стали – катанке оптимальное соотношение В/Н = $0,8$ [12–14].

В связи с этим, для подавления процесса старения низкоуглеродистой полуспокойной стали с содержанием углерода $0,06\%$ в металле должно содержаться не менее $5\text{--}10\cdot 10^{-3}\%$ бора, а в высокоуглеродистой стали – $2,5\cdot 10^{-3}\%$.

Способность интенсивно изменять структуру металла при ускоренном охлаждении металла делает бор обязательным компонентом многих высокопрочных низколегированных сталей и является предпосылкой снижения в них содержания никеля, молибдена и других легирующих элементов.

Для большинства легирующих элементов положительное влияние на свойства стали пропорционально количеству вводимой добавки. Бор же существенно повышает качество металла уже при введении его в количестве 10^{-4} – 10^{-3} %.

При таких содержаниях влияние бора на прокаливаемость и вязкость низко- и среднелегированных сталей соответствует эффекту легирования хромом, марганцем, молибденом или никелем с содержанием их в 100–300 раз большем добавок бора [2, 14].

В некоторых литературных источниках сообщается, что действие 1 – $2,5 \cdot 10^{-3}$ бора эквивалентно действию $1,33$ [Ni] + $0,31$ [Cr] + $0,4$ [Ni], а действие $2,0 \cdot 10^{-3}$ бора на прокаливаемость равнозначно влиянию $1,5$ [Ni] [9].

Высокая активность бора по отношению к кислороду и азоту позволяет использовать его в нестареющих и коррозионноустойчивых сталях. Содержание бора в них составляет $0,002$ – $0,005$ %.

Важнейшими предпосылками применения бора является его дешевизна, доступность, экологическая безопасность и, главное, крайне малые требуемые содержания в стали. Краткий анализ литературных данных о рекомендуемых содержаниях бора в металле показал, что он находится в пределах $0,0005$ – $0,005$ %.

Результаты и обсуждение. Проблема получения качественных борсодержащих сталей должна решаться за счет правильной технологии внепечной обработки (раскисления и микролегирования стали).

В работах [5–18] обобщен опыт микролегирования бором низколегированных малоуглеродистых и высокоуглеродистых сталей.

Основная задача при производстве борсодержащих сталей – получение стабильного содержания активного (свободного) бора в расплаве.

Добиться требуемых стабильных содержаний бора, из-за его высокой реакционной способности к растворенным в металле кислороду и азоту, достаточно сложно. Бор легко окисляется и связывает в нитриды даже малыми остаточными концентрациями в металле кислорода и азота.

В процессе кристаллизации активность (раскислительная способность) бора увеличивается. Чтобы исключить влияние вторичного окисления металла в процессе непрерывной разливки стали (НРС) следует иметь в жидком металле присутствие компонентов, имеющих более высокую реакционную способность (например, алюминия, титана, циркония, РЗМ).

Необходимость блокирования взаимодействия бора с азотом для получения стабильного содержания свободного бора рассмотрена в работе [19]. Для предотвращения нитридообразования в процессе кристаллизации сталь обрабатывают исключительно сильными нитридообразующими элементами (титаном и кальцием).

Поэтому микролегирование бором осуществляют на заключительных этапах внепечного рафинирования после обработки сильными раскислителями и деазотирующими элементами.

Высокая эффективность микролегирования бором достигается при предварительном раскислении металла алюминием и титаном, который является

более сильным нитридообразующим элементом. При этом следует отметить, что бор обладает более высокой поверхностной активностью по сравнению с титаном [17].

Однако при этом необходимо точно дозировать расход титана. Считают, что при производстве борсодержащих сталей с содержанием бора 1 – $2 \cdot 10^{-3}$ % необходимо обеспечить содержание титана ($0,015$ – $0,03$ %) [18].

Хорошие результаты дает совместное микролегирование стали бором, алюминием и кальцием (карбидом кальция). Бор и кальций являются наиболее сорбционно-активными элементами, препятствующими обогащению границ зерен азотом, серой, марганцем, ванадием и титаном. Они подавляют возникновение там карбонитридов ванадия и титана. В работе [8] показано, что очищение границ зерен, снижение содержания в них серы и карбонитридов титана наблюдается при $10([Ca] + [B])/[S] = 2,5$ – $3,5$.

Применение кальция, обладающего более высокой раскислительной способностью, позволяет получить в процессе микролегирования оптимальную окисленность металла, сократить расход алюминия и, соответственно, повысить чистоту стали по неметаллическим включениям.

Значительное влияние на качество стали оказывает состав борсодержащих материалов. Основной борсодержащий легирующий материал на металлургических предприятиях Украины – ферробор (ФБ) с содержанием бора 15 – 20 %.

Однако, учитывая высокий угар бора (50 – 60 %), все чаще его вводят в составе комплексных лигатур, содержащих сильные раскислители (Al, Ti, ЦЗМ), которые защищают бор от угара и, переходя в металл, влияют на процесс кристаллизации и свойства стали.

Оптимальные результаты получаются при использовании бора в составе специальных лигатур, например силикобора (с содержанием бора – 5 – 10 %).

Так, например, за рубежом используют комплексные ферросплавы Грейнал (Япония), ВАТС (Англия), которые наряду с бором содержат алюминий, титан, кремний и цирконий. Китайские компании предлагают лигатуру содержащую (%): 2 – 3 бора, 20 – 30 титана, до 2 алюминия и не более 3 кремния. В России (ММЗ) при выплавке стали 40 ГР опробована трехкомпонентная лигатура содержащая (%): 59 титана, $6,4$ бора и $10,1$ алюминия. Основой такой лигатуры является диборид титана [18].

К сожалению, высокая стоимость таких ферросплавов и их доступность не позволяет украинским предприятиям их использовать.

В условиях МЦ «Запорожстали» в 1960 – 1964 гг. при отработке технологии производства низкоуглеродистой стали (типа 08Ю) для глубокой штамповки в качестве борсодержащего материала использовали ферроборал, содержащий: 6 – 10 % алюминия и 1 % кремния. Его вводили в изложницы [12].

Более поздние исследования на этом предприятии показали возможность повышения степени усвоения бора за счет использования фракционного ферробора (ФБ20) [20]. Микролегирование производили в стальковше после окончательного раскисления

ферромарганцем. Степень усвоения бора, в зависимости от фракционного состава (ФБ20), составляла 29 % при использовании материала с размером частиц менее 3 мм, 76 % при их размере 5–10 мм и более 90 % при крупности частиц 20–40 мм.

Высокая степень усвоения бора (65–94 %) была получена ИЧМ НАН Украины в условиях Молдавского металлургического завода при производстве низкоуглеродистой катанки. Микролегирование производили борсодержащей проволокой, вводимой в сталь-ковш (150 т) в предварительно раскисленный металл [15].

В этот период на ряде предприятий Украины освоено производство низколегированной конструкционной стали 65Г. Сталь разливали сифоном. Ферробор фракцией 8–10 мм в количестве 0,12–0,28 кг/т стали вводили в центровую совместно с ферротитаном. Степень усвоения этих элементов достигала 90 % [16].

За рубежом разработаны технологии микролегирования бором, которые позволяют получить стабильно высокую степень усвоения бора на уровне 80–90 % за счет микролегирования ферробором в составе порошкообразной проволоки, изменения технологии раскисления и использования современных способов внепечной обработки.

В условиях ЧМК (Россия) освоено производство борсодержащих сталей (20ХГР, 30 ХР, 30 Г1Р, 35 ГР) с использованием современных систем внепечной обработки и разливкой сифоном. Ферробор присаживали после глубокого раскисления металла алюминием и титаном в конце доводки на установке ковш-печь (УКП). Внепечная обработка гарантировала точное попадание в заданный химический состав низколегированных сталей независимо от состава металлошхты. Содержание серы, азота и бора обеспечивалось на уровне 0,005, 0,007 и 0,002 %, соответственно [21].

Научный и практический интерес представляет опыт МК «Азовсталь» по освоению технологии производства низколегированных борсодержащих сталей.

Одной из первых на комбинате была освоена технология производства низколегированной конструкционной стали А514В (аналог 20ГХМФТР) следующего химического состава (массовая доля, %): 0,12–0,21 С; 0,70–1,00 Мн, 0,2–0,35 Si, $\leq 0,0035$ S, $\leq 0,0035$ Р, 0,4–0,6 Cr, 0,15–0,25 Мо, 0,03–0,08 V, 0,01–0,03 Ti, 0,0005–0,005 В. Стандарт регламентировал механические характеристики в следующих пределах: $\sigma_B = 760$ –895 МПа, $\sigma_{0,2} \geq 690$ МПа, $\delta_5 \geq 18$ %, $\psi \geq (40$ –50) %.

За период 1993–1998 гг. на комбинате выплавлено более 100 тыс. т стали А514В. Технология производства этой стали предусматривала выплавку полупродукта в 350-т конвертерах верхнего дутья, внепечную обработку на УКДС, разливку на МНЛЗ, а затем нормализацию с последующей термической обработкой в проходных печах [17, 22].

Раскисление металла и микролегирования бором (ФБ-20) производили на выпуске металла в ковше совместно с обработкой синтетическим шлаком (или ТШС). В этих условиях степень усвоения бора не превышала 20 %.

С целью предотвращения окисления бора и, соответственно, повышения степени его усвоения до 50 % было рекомендовано уменьшить содержание азота до 0,008 %, увеличить содержание бора до 0,003 %, а также повысить содержание в стали алюминия и титана до 0,05–0,06 % и 0,025–0,030 % соответственно.

По мнению разработчиков этой технологии, массовое производство борсодержащих сталей в этот период сдерживалось рядом технологических трудностей, в том числе отсутствием современных средств внепечной обработки, а также необходимостью предотвращения связывания бора в нитриды.

Неудовлетворительная прокаливаемость стали была вызвана значительной долей бора, связанного в нитриды. При толстом листе (более 20 мм) это привело к образованию в центральной части феррито-перлитовой зоны с нормализованной структурой, что снижало конструкционную прочность металла.

С внедрением на комбинате современной технологии внепечной обработки на УКП и вакууматоре (VD), которая позволяет снизить в конечном металле содержание кислорода и азота (за счет понижения температуры на повалке), эта задача легко решается за счет совместного микролегирования бором и нитридообразующими элементами (алюминием, титаном и кальцием), которые имеют относительно высокую реакционную способность.

В 2012 г. выплавлено около 70 тыс. т борсодержащих сталей (1,5 % от общего производства). В дальнейшем, производство сократилось до 14–15 тыс. т в 2015–2016 гг. Это связано с изменением сортамента стали, в котором доля высококачественного металла постепенно снижается, а также с дефицитом борсодержащих ферросплавов, поставка которых в настоящее время осуществляется из Китая.

Анализ сортамента борсодержащих сталей за исследуемый период показал, что микролегирование бором, как правило, используют для производства низколегированных марганцовистых конструкционных сталей, содержащих около 0,2–0,3 % С и 1,0–1,2 % Мн, с целью повышения их жаропрочности (в результате упрочнения границ зерен боридами) и экономии основных легирующих.

В табл. 1 представлены некоторые технико-экономические показатели, системы легирования, особенности микролегирования бором основных типов борсодержащих сталей, в том числе легированных никелем (70МТЛTV), хромом (Z092 и 25Х2ГСБ) и хромом и молибденом (А514В и 16Х2ГСБ), а также наиболее качественная сталь для сварных конструкций, легированных хромом, никелем и молибденом (S690QL). Металл предназначен для изготовления сварочных конструкций, сосудов, работающих под давлением, а также деталей, подвергающихся сильному износу. Основные потребители борсодержащих сталей – машиностроительные предприятия Украины, Италии, Египта, США.

Технология выплавки этих сталей была примерно одинакова. На плавках использовали 280–290 т передельного низкомарганцовистого чугуна, содержащего (%мас.): 0,1–0,2 Мн, 0,5–0,8 Si, 0,015–0,030 S. Температура чугуна – 1290–1330 °С.

Характеристики наиболее востребованных борсодержащих (низколегированные Mn-содержащие конструкционные) сталей

1. Марка стали	70MTLTV	S690QL	A514	Z092	16X2ГСБ	25X2ГСБ
2. Назначение	Сварные конструкции. Для сосудов, работающих под давлением	Для деталей, подвергающихся сильному износу. Сварные конструкции	Жаропрочная безникелевая сталь с пределом текучести 700 МПа	Низколегированный листовой прокат	Аналог S690QL, горно-шахтное оборудование, машиностроение, сварные конструкции	
3. Потребители, (стандарты)	Индия, США, Испания. (ASTM A516/A516M, КМС 232-001-2015)	Италия, Украина и Египет (КМС01-15, EN10025-6:2004)	Украина, Египет, Израиль, Турция. (США ASTM A517/A517M)	Италия. На заводы «Метинвеста» (КМС01-15, ЕПП11-13, 950013-0049)	Украины, Беларусь, Египет Украина (КМС01-15, ТУ-У 27-1 - 26416904-201:2010)	
4. Система легирования	Mn, Ni, Nb, Ca, B	Mn, Cr, Ni, Mo, Ti, V, Ca, B	Mn, Cr, Mo, Ti, V, Ca, B	Mn, Cr, Ca, B	Mn, Cr, Mo, Ti, V, Ca, B	Mn, Cr, Ti, V, B
5. Содержание, %						
N*	0,002/<0,007	0,002/<0,007	0,002/<0,006	0,002/<0,006	0,002/<0,007	н.д./ <0,006
B	0,001	0,0013	0,001	0,002	0,001	0,0018
Ti	<0,005	0,015	0,015	<0,005	0,016	0,024
Ca	0,0024	0,0018	0,0022	0,0015	0,0011	0,0016
Alк.р.	0,027	0,032	0,034	0,034	0,035	0,032
6. Расход бора, %						
кг/0,01%	68,83	31,8	31,05	59,14	77,2	34,44
кг/т стали	0,02	0,012	0,009	0,037	0,021	0,020
Степень усвоения B, %	50	90	86,8	56,4	57	90
7. Внепечная обработка	АКП	АКП+VD	АКП+VD	АКП+VD	АКП	АКП
8. Период микролегирования бором	В конце рафинирования на АКП, совместно с Al и Ca	На VD совместно с Al, Ti и Ca	На АКП до ввода последней порции Al, Ti и Ca перед VD	На VD совместно с Al и Ca	В конце рафинирования на АКП, совместно с Ti и Ca (без Al)	В конце рафинирования на АКП, совместно с Al и Ti

* на МНЛЗ/готовой стали

Расход лома на плавках был примерно одинаков и составлял, в среднем 25,2 % от массы металлошихты. Совместно с ломом загружали никель и ферромolibден. Плавки вели с передувом. С целью снижения окисленности ванны в период продувки применяли уголь АО в количестве 2,5–12 кг/т стали. Продолжительность продувки составляла 15–18 мин, расход кислорода – 18–20 тыс. куб. м. На выпуске металл содержал 0,04–0,06 % С и 0,05–0,06 % Mn. Температура металла на сливе из конвертера составляла 1600–1620 °С. В шлаке содержалось 16–18 % окислов железа. Окисленность металла – не более 0,06–0,08 %.

Основную массу раскислителей вводили в сталеразливочный ковш (СК) с донной продувкой аргоном. Окончательное раскисление, микролегирование и модифицирование металла производили на установке ковш-печь (УКП) на заключительных этапах рафинирования. На некоторых марках стали (Z092 и S690QL) – в период вакуумирования. На плавках использовали ФБ 20 с размером частиц 10–50 мм.

Выборочно (по 5 плавков каждой марки) определяли степень усвоения бора и удельный расход некоторых раскислителей. О окисленности металла в период кристаллизации судили по содержанию в нем кислоторастворимого алюминия $[Al]_{кр}$, кальция и титана – табл. 2.

О степени усвоения элементов раскислителей судили по их удельному расходу из расчета на 0,01 % их усвоения металлом. Это позволило исключить влияние на этот показатель различных факторов, в том числе марок стали, состава металлошихты, технологии разлива (серийность МНЛЗ) и др. Во избежание этого, при расчете стандартной степени усвоения бора и титана (%) делали поправку на средний выход жидкой стали в данной серии плавков [23].

Ниже приведены особенности микролегирования анализируемых марок стали.

Как следует из представленных данных, на плавках стали S690QL, A514B и 25X2ГСБ микролегирование бором осуществлялось совместно с титаном, алюминием и кальцием. Степень усвоения бора

Удельный расход элементов при раскислении борсодержащих сталей

Марка стали	Расход чистых элементов, кг*							
	Mn	Si	Al	V	Nb	Ti	Cr	B
70MTLTV	3245/3087	1140/750	5		42/–	–	–	6,83/–
A514B	2933/2933	996/979	5452374	123/–	–	56/–	1748/1748	3,10/–
S690QL	4526/4116	1308/1142	430/174	175/–	–	79,8/–	1360/1360	4,14/–
Z092	4042/3884	975/864	509/130	–	–	–	1199/1122	12,42/–
16X2ГСБ	2926/2926	918/918	560/470	104/–	–	81/–	1591/1591	7,24/–
25X2ГСБ	5754/5754	2712/2567	457/252	300/–	–	108/108	2278/2278	6,21/–

*Числитель – общий расход элементов раскислителей, знаменатель – расход в стальковше

Марка стали	Удельный расход элементов, кг/0,01 % (кг/т стали)							
	Mn	Si	Al	V	Nb	Ti	Cr	B
70MTLTV	30,33/9,77	54,3/3,43	181/1,8	–	32/0,125	–	–	68,83/0,020
A514B	31,88/8,78	38,3/2,98	160,3/1,8	34,22/0,369	–	37,2/0,16	37,18/5,23	31,05/0,0093
S690QL	38,69/14,16	48,46/4,09	110,33/1,34	33,06/0,55	–	53,2/0,24	38,85/4,25	31,8/0,012
Z092	34,54/12,31	46,42/2,93	115,79/1,53	–	–	–	41,34/3,6	59,14/0,037
16X2ГСБ	32,15/7,5	36,74/2,35	127,26/1,43	31,51/0,27	31,51/0,27	50,75/0,21	39,78/4,076	72,22/0,021
25X2ГСБ	35,52/16,56	41,09/7,8	114/1,3	36,59/0,86	–	46,87/0,31	39,28/6,59	34,44/0,018

составляла более 86 %. Остаточное содержание [Al]_{кр} и [Ti] составляло 0,034 и 0,015 % соответственно.

При этом следует отметить, что высокая степень усвоения бора не гарантировала высокое содержание в металле «активного» бора. Возможно, его часть пошла на образование нитридов.

При производстве стали 70MTLV и Z092 без микролегирования титаном, несмотря на относительно высокий расход алюминия (0,027 и 0,034 %, соответственно) степень усвоения бора была почти в 2 раза меньше.

На плавках стали 16X2ГСБ, в которых микролегирование бором и титаном осуществлялось без одновременного раскисления алюминием, степень усвоения бора была также невелика.

По мнению авторов статьи, это связано с повышенной жидкотекучестью шлака в период доводки на агрегате ковш-печь (АКП). Расход плавикового шпата на плавках 16X2ГСБ составлял 2,6 кг/т. В то время как на плавках стали 25X2ГСБ не превышал 0,51 кг/т. Последнее явилось причиной и более низкой степени усвоения бора на плавках стали 70MTLV и Z092, в период доводки которых также использовали значительное количество плавикового шпата (1,2 и 1,3 кг/т).

Согласно действующей технологии, кусковой бор вводится в металл сверху. При этом шлаковая фаза оказывает значительное влияние на его усвоение.

Предварительный анализ показал необходимость корректирования технологии раскисления и микролегирования борсодержащих сталей.

Отработку режимов микролегирования бором производили на основании данных 25 плавков стали

A514B. Более подробно технология производства этой стали освещена в работе [23]. Ввод ферробора производили после полного раскисления металла алюминием совместно с более сильными нитридообразующими элементами – титаном и кальцием.

На рис. 1 представлено влияние на степень усвоения бора кислоторастворимого алюминия в готовой стали. Установлено, что в зависимости от раскисленности металла степень усвоения бора колеблется в широких пределах 58–90 %. Средняя степень усвоения бора на исследуемом массиве плавков – 86,8 %.

Анализ показал, что на основном массиве плавков (более 75 %) степень усвоения бора составляет 60–80 %, и только на 20 % от общего числа плавков она превышает 80 %. Наиболее высокая степень усвоения бора отмечалась на плавках, в металле которых остаточное содержание кислоторастворимого алюминия составляло не менее 0,034 %, а содержание титана – более 0,015 %. Это почти в два раза меньше рекомендуемых значений при освоении этой стали без использования современных средств внепечной обработки [17].

Как показали результаты анализа, нестабильность степени усвоения обусловлена влиянием на этот процесс технологии раскисления, в том числе окисленности металла в период микролегирования и содержания в нем «активного» титана. Ранее установлено [23], что степень усвоения титана зависит от соотношения расходов алюминия и титана в период микролегирования.

Для определения оптимального расхода этих элементов, которые должны повысить степень усвоения

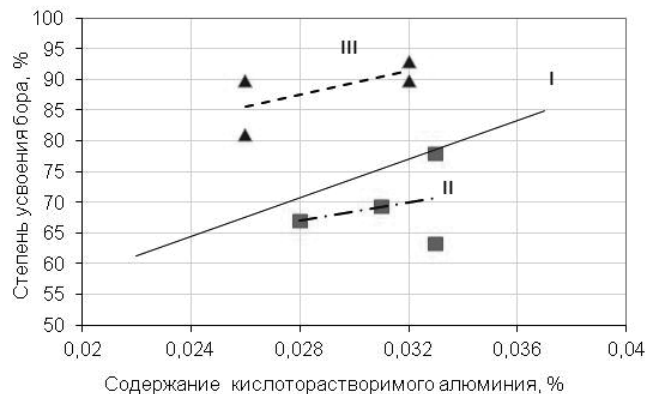
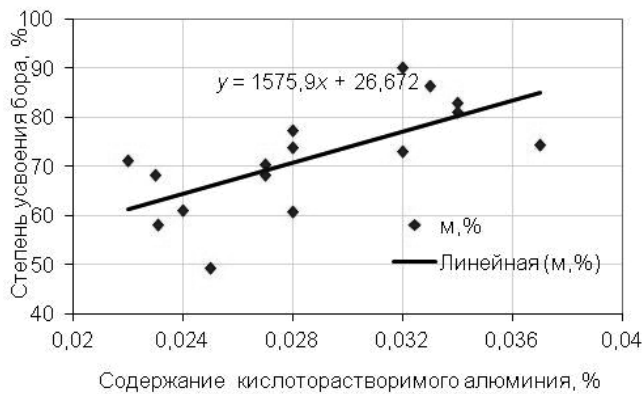


Рис. 1. Влияние раскисленности готовой стали на степень усвоение бора при выплавке стали A514B: а – прямая – среднее содержание титана – 0,015 %; б – A514B (I при [Ti] – 0,015 %), Z092 (II – без микролегирования [Ti]) и S690 (III – микролегирование VD)

бора, были проанализированы различные режимы внепечной обработки указанных марок стали текущего производства.

На рис. 2 и 3 показано, что с целью снижения угара титана и, соответственно защиты бора от окисления и нитридообразования, микролегирование бором следует осуществлять в конце раскисления при содержании в металле $[Al_{кр}] \geq 0,020 \%$, совместно с последней порцией алюминия при соотношении расходов алюминия и титана 1,0–1,2 ед. При этом расход феррокальция должен составлять не менее 0,2 кг/т стали.

Если при выплавке борсодержащих сталей предусмотрена операция вакуумирования, то микролегирование бором следует осуществлять там.

На основе полученных результатов могут быть скорректированы режимы внепечной обработки других типов борсодержащих сталей, в том числе уточнены расходы и последовательность микролегирования металла алюминием, титаном и бором.

Для стали S690QL микролегирование бором на VD, в соответствии с данными рекомендациями, позволит снизить расход феррокальция почти в 2, а ферротитана в 1,4 раза за счет повышения степени усвоения бора на 20–30 %.

Выводы

Разработана и внедрена технология микролегирования стали кусковым ферробором низколегированной конструкционной стали, позволяющая получить стабильно высокую степень его усвоения на уровне 80–90 %.

Для увеличения степени усвоения бора при его содержании в готовом металле 0,001–0,002 % микролегирование ферробором следует осуществлять в конце рафинирования на УКП или VD совместно с алюминием и титаном. При этом остаточное содержание этих элементов в готовом металле должно составлять не менее 0,034 и 0,015 %, соответственно, а в период микролегирования расход феррокальция должен быть не менее 0,2 кг/т стали.

Предлагаемая технология позволяет сократить расход раскислителей и легирующих при сохранении качественных показателей стали.

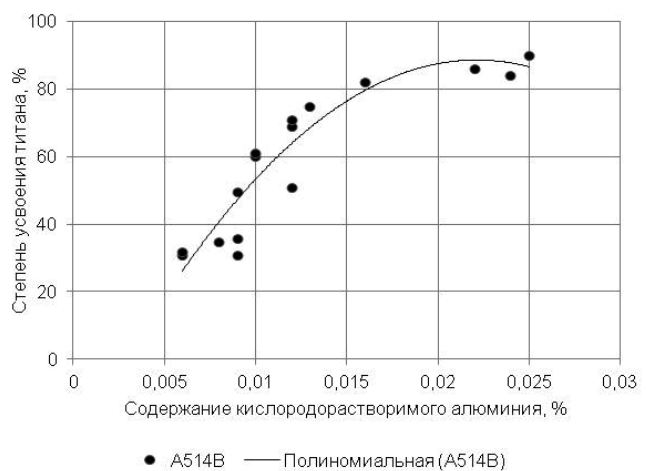


Рис. 2. Влияние раскисленности металла перед микролегированием на степень усвоения титана

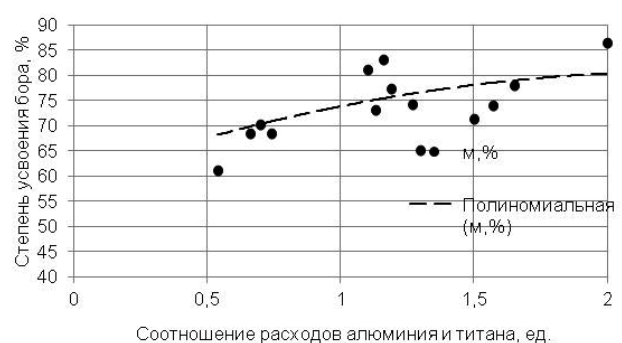
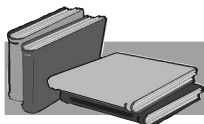


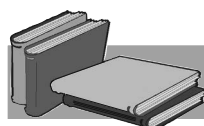
Рис. 3. Влияние соотношения расходов вводимых одновременно алюминия и титана на степень усвоения бора. Сталь A514B

Значительное влияние на эффективность микролегирования бором оказывает физическое состояние покровного шлака. Следует избегать формирования жидкоподвижных шлаков на основе плавикового шпата.



ЛИТЕРАТУРА

1. Бор, кальций, ниобий и цирконий в чугунах и сталях / Пер. с англ., под редакцией С. М. Винарова. – М.: Металлургиздат, 1961. – 174 с.
2. Лякишев И. П., Плинер Ю. А., Лаппо С. И. Борсодержащие стали и сплавы. – М.: Металлургия, 1986. – 191 с.
3. Гольдштейн Я. Е., Мизин В. Г. Модифицирование и микролегирование чугуна и стали. – М.: Металлургия, 1986. – 272 с.
4. Браун М. П. Микролегирование стали. – Киев: Наук. думка, 1982. – 303 с.
5. Бобкова О. С., Свистунова Т. В. Воздействие бора на свойства расплавов и структурообразование сталей и сплавов на основе железа и никеля // ФГУП ЦНИИЧермет им. И. П. Бардина, журнал *Металлург.* – 2008. – № 3. – С. 56–60.
6. Heckmann C. J., Ormston D., Grimpe F. Development of low carbon Nb-Ti-B microalloyed steels for high strength large diameter linepipe // *Ironmaking and Steelmaking.* – 2005. – Vol. 32. – № 4. – P. 337–371.
7. Бабенко А. А., Жучков В. И., Смирнов Л. А. и др. Исследование и разработка комплексной технологии производства низкоуглеродистой борсодержащей стали с низким содержанием серы // *Сталь.* – 2015. – № 11. – С. 48–50.
8. Троцан А. И., Харлашин П. С., Бродецкий И. Л. и др. Модифицирующее и микролегирующее действие комплексных модификаторов в стали // *Металл и литье Украины.* – 2000. – № 3–4. – С. 23–25.
9. Барадынцева Е. А., Глазунова Н. А., Роговцева О. В. Влияние микролегирования бором на прокаливаемость сталей // *Литье и металлургия.* – 2016. – № 3. – С. 70–74.
10. Дергач А. Т. Влияние бора на микроструктуру и свойства труб из низкоуглеродистой аустенитной хромоникелевой стали // *Вопросы атомной науки и техники.* – 2005. – № 5. – С. 80–86.
11. Энжинир С. Й., Финклер Х., Гульдген Х. и др. Сталь с 1 % хрома и бором для высокопрочных болтов // *Черные металлы.* – 1990. – № 1. – С. 34–40.
12. Литвиненко Д. А. Бор в малоуглеродистой стали для глубокой штамповки // *Сталь.* – 1964. – № 4. – С. 357–361.
13. Кижнер М., Сычков А. Б., Шекшеев М. А., Малашкин С. О., Камалова Г. Я. Влияние металлургических факторов и термической обработки на структуру катанки под металлокорд // *Вестник МГТУ.* – 2016. – № 2. – С. 83–91.
14. Парусов В. В., Сычков А. Б., Деревянченко И. В., Жигарев М. А. Новое применение бора в металлургии // *Вестник МГТУ.* – 2005. – № 2. – С. 15–17.
15. Богданов И. А., Сычков Л. Б., Деревянченко И. В. Разработка и освоение борсодержащих сталей // *Металлург.* – 1999. – № 2. – С. 29–30.
16. Ярошевская Е. С., Быковский С. В., Морозов В. Б. Повышение степени усвоения титана и бора // *Сталь.* – 1992. – № 8. – С. 26–29.
17. Бобылев М. В., Носоченко О. В., Мельник С. Г. и др. Освоение производства термоулучшенного листа толщиной до 40 мм из высокопрочной борсодержащей стали типа 20ХГМФТР с гарантированным комплексом и др. // *Металл и литье Украины.* – 1998. – № 7–8. – С. 6–8.
18. Манашев И. Р., Шатохин И. М., Зиатдинов М. Х., Бигеев В. А. Особенности микролегирования стали бором и новым материалом – боридом ферротитана // *Сталь.* 2009. – С. 34–38.
19. Михайлов Г. Г., Макроец Л. А., Смирнов Л. А. Термодинамический анализ реакций взаимодействия // *Вестник ЮУрГУ.* – Серия «Металлургия». – 2015. – Т. 15. – № 2. – С. 5–12.
20. Камкина Л. В., Манидин В. С., Пройдак С. В. Физико-химические и технологические особенности производства экономнолегированных борсодержащих сталей // *Металлургическая и горнорудная промышленность.* – 2015. – № 6. – С. 19–23.
21. Зорин А. И., Подкорытов А. Л., Захаров В. Б. и др. Производство борсодержащих марок стали с регламентированным содержанием серы в условиях ЧМК // *Металлург.* – 2005. – № 1. – С. 10–14.
22. Бобылев М. В., Курдюков А. А., Носоченко О. В. и др. Повышение эффективности легирования бором стали для термоулучшенных толстых листов производства ОАО «ММК «Азовсталь» // *Сталь.* – 1998. – № 4. – С. 55–57.
23. Назюта Л. Ю. Влияние технологии раскисления на степень усвоения титана при выплавке низколегированных сталей // *Бюллетень НТИ «Черная металлургия».* – 2016. – № 7. – С. 47–51.



REFERENCES

1. Vinarov, S.M. (Ed.) (1961). Bor, kal'tsii, niobii i tsirkonii v chugune i stali [*Boron, calcium, niobium and zirconium in cast iron and steel, transl. from English*]. Moscow: Metallurgizdat, 174 p. [in Russian].
2. Liakishev, I.P., Pliner, Yu.A., Lappo, S.I. (1986). Borsoderzhashchie stali i splavy [*Boron-containing steels and alloys*]. Moscow: Metallurgiya, 191 p. [in Russian].
3. Gol'dshtein, Ya.E., Mizin, V.G. (1986). Modifitsirovanie i mikrolegirovanie chuguna i stali [*Modification and microalloying of cast iron and steel*]. Moscow: Metallurgiya, 272 p. [in Russian].
4. Braun, M.P. (1982). Mikrolegirovanie stali [*Microalloying of steel*]. Kiev: Nauk. dumka, 303 p. [in Russian].
5. Bobkova, O.S., Svistunova, T.V. (2008). Vozdeistvie bora na svoistva rasplavov i strukturoobrazovanie staley i splavov na osnove zheleza i nikelia [*Effect of boron on the properties of melts and the formation of steels and alloys based on iron and nickel*]. FGUP TsNIIchermet im. I. P. Bardina, zhurnal "Metallurg", no. 3, pp. 56–60. [in Russian].
6. Heckmann, C.J., Ormston, D., Grimpe, F. (2005). Development of low carbon Nb-Ti-B microalloyed steels for high strength large diameter linepipe. *Ironmaking and Steelmaking*, Vol. 32, no. 4, pp.337–371 [in English].

7. Babenko, A.A., Zhuchkov, V.I., Smirnov, L.A. et al. (2015). Issledovanie i razrabotka kompleksnoi tekhnologii proizvodstva nizkouglerodistoi borsoderzhashchei stali s nizkim sodержaniem sery [Research and development of an integrated technology for the production of low-carbon boron-bearing steel with a low sulfur content]. Stal', no. 11, pp. 48–50 [in Russian].
8. Trotsan, A.A., Kharlashin, P.S., Brodetskii, I.L. et al. (2000). Modifikatsiia i mikrolegirovaniia deistvie kompleksnikh modifikatorov v stali [Modifying and microalloying action of complex modifiers in steel]. Metall and lit'e Ukrainy, no. 3–4, pp. 23–25 [in Russian].
9. Baradyntseva, E.A., Glazunova, N.A., Rogovtseva, O.V. (2016). Vliianie mikrolegirovaniia borom na prokalivaemost' stalei [Effect of microalloying by boron on the hardenability of steels]. Lit'e i metallurgii, no. 3, pp. 70–74 [in Russian].
10. Dergach, A.T. (2005). Vliianie bora na mikrostrukturu i svoistva trub iz nizkouglerodistoi austenitnoi khromonikelevoi stali [Effect of boron on the microstructure and properties of pipes from low-carbon austenitic chromium-nickel steel]. Voprosy atomnoi nauki i tekhniki, no. 5, pp. 80–86 [in Russian].
11. Enginir, S.Y., Finkler, H., Gul'den, H. et al. (1990). Stal' s 1 % khroma i borom dlia vysokoprochnykh boltov [Steel with 1 % chromium and boron for high strength bolts]. Chernye metally, no. 1, pp. 34–40 [in Russian].
12. Litvinenko, D.A. (1964). Bor v malouglerodistoi stali dlia glubokoi shtampovki [Boron in low-carbon steel for deep stamping]. Stal', no. 4, pp. 357–361 [in Russian].
13. Kizhner, M., Sychkov, A.B., Sheksheev, M.A., Malashkin, S.O., Kamalova, G. a. (2016). Vliianie metallurgicheskikh faktorov i termicheskoi obrabotki na strukturu katanki pod metallokord [Influence of metallurgical factors and heat treatment on the wire rod structure for metal cord]. Vestnik MG TU, no. 2, pp. 83–91 [in Russian].
14. Parusov, V.V., Sychkov, A.B., Derevianchenko, I.V., Zhigarev, M.A. (2005). Novoe primenenie bora v metallurgii [New application of boron in metallurgy]. Vestnik MG TU, no. 2, pp. 15–17 [in Russian].
15. Bogdanov, I.A., Sychkov, L.B., Derevianchenko, I.V. (1999). Razrabotka i osvoenie borsoderzhashchikh stalei [Development of boron-containing steels]. Metallurg, no. 2, pp. 29–30 [in Russian].
16. Yaroshevskaya, E.S., Bykovskii, S.V., Morozov, V.B. (1992). Povyshenie stepeni usvoeniia titana i bora [Increase in the degree of assimilation of titanium and boron]. Stal', no. 8, pp. 26–29 [in Russian].
17. Bobylev, M.V., Nosochenko, O.V., Mel'nik, S.G. et al. (1998). Osvoenie proizvodstva termouluchshennogo lista tolshchiny do 40 mm iz vysokoprochnoi borsoderzhashchei stali tipa 20KHGMFTR s garantirovannym kompleksom i dr. [Mastering the production of heat-treated sheet thickness of up to 40 mm from high-strength boron-containing steel type 20XGMFTR with guaranteed complex, etc.]. Metall i lit'e Ukrainy, no. 7–8, pp. 6–8 [in Russian].
18. Manashev, I.R., Shatokhin, I.M., Ziatdinov, M.Kh., Bigeev, V.A. (2009). Osobennosti mikrolegirovaniia stali borom i novym materialom – boridom ferrotitana [Features of microalloying of steel by boron and a new material – boride of ferrotitanium]. Stal', pp. 34–38 [in Russian].
19. Mikhailov, G.G., Makrovets, L.A., Smirnov, L.A. (2015). Termodinamicheskii analiz reaktsii vzaimodeistviia [Thermodynamic analysis of interaction reactions]. Vestnik YuUrGU, seriia "Metallurgii", Vol. 15, no. 2, pp. 5–12 [in Russian].
20. Kamkina, L.V., Manidin, V.S., Proidak, S.V. (2015). Fiziko-khimicheskie i tekhnologicheskie osobennosti proizvodstva ekonomnolegirovannykh borsoderzhashchikh stalei [Physicochemical and technological features of production of economically alloyed boron-containing steels]. Metallurgicheskaya i gornorudnaya promyshlennost', no. 6, pp. 19–23 [in Russian].
21. Zorin, A.I., Podkorytov, A.L., Zakharov, V.B. et al. (2005). Proizvodstvo borsoderzhashchikh marok stali s reglamentirovannym sodержaniem sery v usloviiah CHMK [Production of boron-bearing steel grades with a regulated sulfur content in the CMP]. Metallurg, no. 1, pp. 10–14 [in Russian].
22. Bobylev, M.V., Kurdiukov, A.A., Nosochenko, O.V. et al. (1998). Povyshenie effektivnosti legirovaniia borom stali dlia termouluchshennykh tolstykh listov proizvodstva OAO «MK «Azovstal'» [Increasing the efficiency of alloying with boron steel for thermally improved thick sheets produced by JSC «MK» Azovstal' «]. Stal', no. 4, pp. 55–57 [in Russian].
23. Naziuta, L.Yu. (2016). Vliianie tekhnologii raskisleniia na stepen' usvoeniia titana pri vyplavke nizkolegirovannykh stalei [Influence of deoxidation technology on the degree of titanium assimilation in the smelting of low-alloy steels] Biulleten' NTI "Chernaia metallurgii", no. 7, pp. 47–51 [in Russian].

Анотація

Л. Ю. Назюта¹, д-р техн. наук, професор; Л. С. Тихонюк², нач. техн. відділу; І. М. Костиця³, пров. інженер; Ю. В. Хавалиць¹, майстер в/н, e-mail: uliya1981havalic@gmail.com

¹ДВНЗ Приазовський державний технічний університет, Маріуполь

²ПРАТ ММКІ ТОВ «Метінвест», Маріуполь

³ПРАТ «МК «АЗОВСТАЛЬ», Маріуполь

Особливості мікролегування бором при виплавці низьколегованих конструкційних сталей

В умовах ПРАТ «МК«Азовсталь» проаналізовано динаміку і структуру виробництва боровмісних сталей, розглянуто існуючу технологію мікролегування бором низьковуглецевих конструкційних сталей. Показано, що ступінь засвоєння бору при використанні ферробору ФБ 20 з розміром частинок 10–50 мм коливається в широких межах 50–90 %

і залежить від системи легування, окислення металу, а також витрати нітридотвірних елементів (титану) в період мікролегування.

Встановлено, що для збільшення ступеня засвоєння бору мікролегування ферробором слід здійснювати в кінці позапічного рафінування на установці ківш-піч (УКП) (або вакууматорі VD) спільно з алюмінієм і титаном. При цьому залишковий вміст цих елементів в металі має становити не менше 0,034 і 0,015 %, відповідно, а в період мікролегування витрата феррокальція повинна бути не менше 0,2 кг/т сталі. Це дозволить стабілізувати процес і підвищити ступінь засвоєння бору до 90–93 %.

Ключові слова

Боровмісна сталь, розкислення, модифікування, мікролегування, рівень засвоєння.

Summary

L. Yu. Naziuta¹, Doctor of Engineering Sciences, Professor;
L. S. Tykhoniuk², Head of Technical Department; **I. N. Kostyria**³, Leading Engineer; **Yu. V. Khavalits**¹, Master of Production Training, e-mail: uliya1981havalic@gmail.com

¹SHEI "Pryazovskyi State Technical University", Mariupol

²PJSC "Ilyich Iron and Steel Works", Mariupol

³PJSC "Azovstal Iron and Steel Works", Mariupol

Features of microalloying with boron during smelting of low-alloy structural steels

In the conditions of PJSC "MK "Azovstal" the dynamics and structure of production of boron-containing steels are analyzed, the existing technology of microalloying by boron of low-carbon structural steels is considered. It is shown that the degree of boron assimilation using a ferrobore FB 20 with a particle size of 10–50 mm varies within a wide range of 50–90 % and depends on the doping system, the oxidation of the metal, and the flow rate of the nitride-forming elements (titanium) during the microalloying period.

It was found that to increase the degree of boron assimilation, micro-ferroboration by ferrobore should be carried out at the end of the out-of-furnace refining by ladle–furnace unit (LFU) (or vacuum degasser VD) together with aluminum and titanium. In this case, the residual content of these elements in the metal should be not less than 0.034 and 0.015 %, respectively, and during the microalloying the consumption of ferrocalcium should be not less than 0.2 kg/t of steel. This will stabilize the process and increase the digestion of boron up to 90–93 %.

Keywords

Boron-containing steel, deoxidation, modifying, microalloying, degree of assimilation.

Поступила 17.04.18