

ISSN 1995-2732 (Print), 2412-9003 (Online)

УДК [669.15-198:669.293]:658.562.42

DOI: 10.18503/1995-2732-2021-19-1-69-74



## ВХОДНОЙ КОНТРОЛЬ ФЕРРОНИОБИЯ, ПРЕДНАЗНАЧЕННОГО ДЛЯ МИКРОЛЕГИРОВАНИЯ СТАЛИ

Шишлонова А.Н., Адищев П.Г., Мальков М.В.

Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова, Магнитогорск, Россия

**Аннотация.** Феррониобий – это один из самых дорогих ферросплавов, является дорогостоящим металлургическим сырьём. Традиционно для микролегирования стали используют феррониобий марки FeNb65 (60–70%), который вводят в плавку в виде кускового материала или порошковой проволоки. Ликвация ниобия внутри марки FeNb65 достигает 10% и она влияет на точность дозировки необходимого количества материала. Чтобы обеспечить точность химического состава выплавляемой стали в процессе легирования любым ферросплавом, необходимо проводить входной контроль не только шихтовых материалов, но и ферросплавов. Определение химического состава ферросплавов традиционными стандартизованными методами требует наличия большого количества дорогостоящих химических реагентов и занимает длительное время. В представленной работе показана возможность экспрессного проведения рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) ферросплавов на примере феррониобия с использованием спектрометра Quant X. Показана роль пробоподготовки проб к РФА, которая представляет собой измельчение анализируемого образца до требуемой крупности и прессование на подложку из борной кислоты. Определены колебания содержания ниобия в кусках применяемого феррониобия, что важно для точного расчета необходимого количества ниобия в готовой стали, особенно при ее выплавке в печах малой вместимости. Это позволит оперативно и правильно проводить микролегирование стали и сократить ее брак (отсортровку) по химическому составу. Поэтому для обеспечения точного попадания процентного содержания ниобия в заданные пределы по марке необходимо контролировать соответствие химического состава феррониобия для микролегирования его техническим условиям. Показано на примере выплавки стали марки 10Г2Б в индукционной печи вместимостью 30 кг, что проведение расчета норм расхода феррониобия по результатам точечного входного контроля позволило выплавить сталь с содержанием ниобия в пределах, соответствующих выплавляемой марке. При этом благодаря незначительному диапазону колебания содержания ниобия (до 2,2%) в исследуемых кусках ферросплава достигнута высокая эффективность его усвоения, которая составила 73%.

**Ключевые слова:** рентгенофлуоресцентный анализ, ферросплавы, феррониобий, подготовка проб к анализу, входной контроль.

© Шишлонова А.Н., Адищев П.Г., Мальков М.В., 2021

### Для цитирования

Шишлонова А.Н., Адищев П.Г., Мальков М.В. Входной контроль феррониобия, предназначенного для микролегирования стали // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. 2021. Т.19. №1. С. 69–74. <https://doi.org/10.18503/1995-2732-2021-19-1-69-74>



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.  
The content is available under Creative Commons Attribution 4.0 License.

## INCOMING INSPECTION OF FERRONIUMBIUM APPLIED FOR STEEL MICROALLOYING

Shishlonova A.N., Adishchev P.G., Malkov M.V.

Nosov Magnitogorsk State Technical University, Magnitogorsk, Russia

**Abstract.** Ferroniobium is one of the most expensive ferroalloys and an expensive metallurgical raw material. It is conventional to use FeNb65 grade (60–70%) added to steel as a lump material or flux-cored wire. Liquation of niobium in FeNb65 amounts to 10%, and this influences accuracy of the required dosing of the material. In order to ensure the accuracy of a chemical composition of molten steel, when adding any ferroalloy, it is necessary to carry out an incoming inspection of not only charge materials, but also ferroalloys. To determine a chemical composition of ferroalloys by conventional standardized methods, we need much time and a lot of expensive chemical reagents. This paper describes an express X-ray fluorescence analysis (XRF) of ferroalloys by the example of ferroniobium, using the Quant'X spectrometer. The authors showed a role of the sample preparation procedure, consisting of grinding the analyzed sample to the required size and pressing onto a boric acid substrate. The niobium content in pieces of applied ferroniobium is varied and determined to accurately calculate the required amount of niobium in finished steel, especially when it is smelted in low-capacity furnaces. This will make it possible to carry out microalloying of steel quickly and correctly and reduce its rejection (sorting) by a chemical composition. Therefore, to ensure that niobium percentage falls within a range specified for the grade, it is necessary to inspect the compliance of a chemical composition of ferroniobium for microalloying with its technical conditions. The example of melting 10G2B steel grade in a 30 kg induction furnace shows that by calculating ferroniobium consumption rates according to results of an incoming spot inspection, we could make steel containing niobium within the ranges set for the relevant grade. Due to an insignificant range of fluctuations in niobium content (up to 2.2%) in the ferroalloy samples under study, we achieved its high recovery rate amounting to 73%.

**Keywords:** X-ray fluorescence analysis, ferroalloys, ferroniobium, preparation of samples for the analysis, incoming inspection.

### For citation

Shishlonova A.N., Adishchev P.G., Malkov M.V. Incoming Inspection of Ferroniobium Applied for Steel Microalloying. *Vestnik Magnitogorskogo Gosudarstvennogo Tekhnicheskogo Universiteta im. G.I. Nosova* [Vestnik of Nosov Magnitogorsk State Technical University]. 2021, vol. 19, no. 1, pp. 69–74. <https://doi.org/10.18503/1995-2732-2021-19-1-69-74>

На современном этапе развития производства при повсеместном истощении природных ресурсов и ухудшении экологической обстановки наиболее остро встают вопросы разработки ресурсосберегающих технологий получения металлопродукции при одновременном повышении ее качества. В решении этой проблемы ведущая роль принадлежит микролегированным (вводимые легирующие элементы имеют очень низкую концентрацию), в том числе ниобийсодержащим сталям. Хорошо известно положительное влияние ниобия при микролегировании стали на процессы аустенизации, рекристаллизации, роста зерна, фазовые переходы и выделения фаз, что позволяет регулировать в широких пределах механические свойства.

Низколегированные ниобием стали применяются для изготовления кузовов и рам автомобилей, корпусов морских и речных судов, нефтегазовых труб большого диаметра различного климатического исполнения. В качестве важнейших преимуществ применения микролегированных ниобием сталей в промышленности является

возможность снижения общей массы конструкции при применении более высокопрочных материалов меньших сечений, повышение их надежности и долговечности [1–2].

Наиболее приемлемым для микролегирования с технологической и экономической точек зрения является использование ферросплавов с максимально возможным содержанием ведущего элемента, в случае микролегирования ниобием – феррониобия марки FeNb65 (**табл. 1**), вводимого в плавку в виде кускового материала или порошковой проволоки.

Использование ферросплавов в плавку в качестве легирующих элементов вместо введения чистых металлов имеет преимущества: меньший угар, более низкая температура плавления (меньшие затраты тепла), ниже стоимость собственно процесса легирования. Кроме того, чистые металлы в процессе изготовления требуют существенно больше затрат.

Однако недостатком стандартных марок ферросплавов на основе ниобия является существенное колебание основного элемента ферро-

сплава, составляющее для марки FeNb65 60–70%, для других марок от 55 до 70% (табл. 1). Такое колебание концентрации элемента внутри марки FeNb65 до 10% может привести к различному содержанию основного легирующего элемента в каждом куске партии. Эти различия в содержании ниобия необходимо учитывать [3], так как они влияют на точность дозировки необходимого количества материала, особенно при выплавке стали в печах малой вместимости (до 60 кг). Связано это с тем, что для микролегирования феррониобий вводят в плавку в количестве нескольких десятков грамм (т.е. небольшой кусочек), в отличие от других легирующих элементов (кремний, марганец, никель, хром и др.), добавляемых от одного до двух килограммов.

Таблица 1. Нормируемые значения химического состава феррониобия по ГОСТ 16773-2003  
Table 1. Rated chemical composition of ferroniobium as per GOST 16773-2003

Марка феррониобия	Массовая доля, %					
	Nb	Ta	не более			
			Si	Al	Ti	Sn
FeNb65	60,0-70,0	< 0,5	2,5	1,0	0,4	0,10
FeNb60Ta1Al3	55,0-70,0	< 2,0	4,0	3,0	2,5	0,30
FeNb60Ta1Al3,5	55,0-70,0	< 2,0	4,0	3,5	2,5	0,10
FeNb60Ta1Al6	55,0-70,0	< 2,0	4,0	6,0	2,5	0,15
FeNb60Ta5Al2	55,0-70,0	2,0-8,0	2,5	2,0	2,5	0,2
FeNb60Ta5Al6	55,0-70,0	2,0-8,0	4,0	6,0	2,5	0,15
FeNb60Ta5Al6Sn	55,0-70,0	2,0-8,0	4,0	6,0	2,5	3,0

Кроме того, ниобий из феррониобия плохо усваивается сталью из-за высокой температуры его плавления и плотности, которая выше, чем плотность жидкой стали. Высокая температура плавления феррониобия (примерно 1700°C) приводит к обогащению ниобием тех участков жидкого металла (дна ковша), где находятся куски ферросплава. Отсюда высокий и нестабильный угар ниобия (5–50%), неравномерное распределение его в объеме металла, что существенно осложняет получение заданного его содержания в стали [4].

Поэтому для обеспечения точного попадания процентного содержания ниобия в заданные пределы по марке необходимо контролировать соответствие химического состава каждого куска феррониобия, применяемого для микролегирования, его техническим условиям.

Следует отметить, что определение химиче-

ского состава ферросплава заключается не только в определении основного легирующего компонента, но и сопутствующих примесей [5], которые могут повлиять на качество выплавляемой стали. В связи с этим установление соответствия химического состава ферросплавов, в том числе и ниобия, их заявленной марке существующими стандартизованными химическими методами занимает длительное время, так как для каждого нормируемого элемента необходима своя методика (Nb – ГОСТ 15933.5-90, Al – ГОСТ 15933.7-90, Ti – ГОСТ 15933.3-90, Sn – ГОСТ 15933.16-90, Si – ГОСТ 28473-90).

Кроме того, все химические методики трудоемки и требуют расхода большого количества реагентов. Проведение анализа физико-химическими методами (например, атомно-эмиссионный анализ с индуктивно-связанной плазмой) сокращает время проведения самого анализа, при этом подготовка пробы к анализу по-прежнему остается химической, т.е. длительной.

Применение рентгеноспектрального флуоресцентного метода (РФА) позволяет сократить время определения химического состава ферросплавов благодаря одновременному определению всех компонентов из одной навески пробы. Кроме экспрессности, РФА обладает такими достоинствами, как широкий круг определяемых элементов и концентраций, достаточные чувствительность и точность результатов, минимальная пробоподготовка и др.

Целью представленной работы является исследование химического состава точечных проб (отдельных кусков) феррониобия рентгеноспектральным флуоресцентным методом.

Для определения химического состава ферросплавов в условиях МГТУ им. Г.И. Носова применяют энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный спектрометр Quant`X. Прибор характеризуется высокой точностью и воспроизводимостью измерений и предназначен для определения содержания химических элементов от натрия до урана в различных веществах, находящихся в твердом, порошкообразном или растворенном состояниях. Источник возбуждения: рентгеновская трубка (материал анода – Rh, окошко – Be). Напряжение 4–50 кВ, мощность 50 Вт, ток 0,02–1,98 мА. Регистрацию флуоресцентного излучения осуществляют с помощью полупроводникового кремний-литиевого детектора (Si(Li), 155 эВ) с электрическим охлаждением [6].

Отбор точечных проб феррониобия был произведен в соответствии с ГОСТ 17260-2009. Для этого от четырех кусков ферросплава крупно-

стью более 100 мм методом дробления получали более мелкие куски и из них готовили анализируемые пробы, гомогенные по гранулометрическому и химическому составу, что позволило исключить погрешности влияния крупности частиц на их интенсивность флуоресценции [7–9].

Пробы феррониобия измельчали в два этапа. Первый – измельчение лабораторной пробы с помощью мельницы-ступки Pulverisette-2 до крупности частиц 0,1 мм, второй – последующее измельчение на вибрационной мельнице MM 400 до размера зерна 0,063 мм, удовлетворяющего требованиям анализа. Подготовленный таким образом анализируемый материал массой 1–2 г прессовали в таблетки одинаковой плотности с помощью автоматического пресса FluxanaVaneox 40t в три этапа с усилием 10, 15, 20 т и выдержкой 5 с на каждом этапе. Использование одинаковых условий прессования позволяет получать таблетки одинаковой плотности, что сводит к минимуму погрешности пробоподготовки. В качестве подложки использовали борную кислоту.

Рентгенофлуоресцентный анализ феррониобия проводили по методике [10]. Результаты исследования представлены в **табл. 2**.

Таблица 2. Результаты химического состава феррониобия марки FeNb65  
Table 2. Chemical composition of FeNb65

Проба	Массовая доля, %					
	Nb	Si	Ti	Al	Ta	Sn
Кусок 1	67,8	2,39	0,40	0,54	0,47	0,07
Кусок 2	68,5	2,45	0,40	0,51	0,50	0,07
Кусок 3	66,3	1,05	0,29	0,97	0,07	0,05
Кусок 4	57,9	1,76	1,45	6,91	1,67	0,01

Из полученных результатов видно, что по химическому составу три пробы (кусок № 1–3) феррониобия соответствуют заявленной марке FeNb65 и по содержанию ниобия они близки между собой. Однако содержание основного легирующего элемента в четвертой пробе ниже нормируемого предела (см. **табл. 1**) и, кроме того, в ней отмечено повышенное содержание алюминия, что не соответствует марке FeNb65. Использование этого куска в качестве легирующего компонента может привести к несоответствию выплавленной стали по содержанию ниобия [11] и алюминия.

Куски феррониобия, соответствующие марке FeNb65, использовали для выплавки стали марки 10Г2Б (**табл. 3**) в индукционной печи вместимостью 30 кг.

Таблица 3. Химический состав стали 10Г2Б, %  
Table 3. Chemical composition of 10G2B steel grade, %

C	Mn	Si	Nb	Cr	Cu	Ni
До 0,12	1,2–1,6	0,17–0,37	0,02–0,05	до 0,3	до 0,3	до 0,3

Расчет норм расхода ферросплава при использовании феррониобия в кусковом виде производили на среднее содержание ниобия в готовой стали, равное 0,035%, с учетом усвоения элемента (принятого 75%) по формуле

$$M_{\text{пр}} = \frac{[\text{Nb}] \cdot M_{\text{пл}}}{K_{\text{усв}} \cdot [\text{Nb}]_1},$$

где  $M_{\text{пл}}$  – масса плавки, кг;  $K_{\text{усв}}$  – коэффициент усвоения, %;  $[\text{Nb}]$  – планируемое содержание ниобия в металле, %;  $[\text{Nb}]_1$  – содержание ниобия в куске феррониобия, %.

Расчетные величины массы феррониобия и данные по проведенным плавкам приведены в **табл. 4**.

Таблица 4. Результаты определения содержания ниобия в стали марки 10Г2Б и степени его усвоения в опытных плавках  
Table 4. Niobium content in 10G2B steel grade and the recovery rate in pilot heats

Номер опыта	Расчет на среднее содержание ниобия в готовой стали – 0,035%			
	Содержание Nb в феррониобии, %	Масса феррониобия, г	Содержание Nb в металле, %	Степень усвоения Nb в металле, %
1	67,8	20,65	0,025	71,4
2	68,5	20,38	0,024	68,6
3	66,3	21,12	0,028	80,0

Проведенные исследования показали, что достижение (обеспечение) точного конечного химического состава при микролегировании, например, стали марки 10Г2Б и высокая эффективность усвоения ниобия (73%) достигается благодаря незначительному диапазону колебания содержания ниобия (до 2,2%) в исследуемых кусках ферросплава, а также точной дозировкой его исходного количества в плавку.

Таким образом, входной контроль точечных проб феррониобия обеспечивает исключение получения некачественной продукции и проведение правильных расчетов количества ферросплава для его дозировки, т.е. точное попадание необходимого процентного содержания элемента в выплавляемую сталь.



### Список литературы

1. Александров С.В. Повышение свойств сталей различного назначения за счет микролегирования ниобием // *Металлург*. 2004. № 8. С. 73–74.
2. Тимохин А.С., Долгих Ю.Н., Исаев Е.В. Производство и дальнейшее применение для легирования стали порошковой проволоки с наполнителем феррониобий в условиях сталеплавильного производства ПАО «НЛМК» // *Бюл. НТИЭИ «Черная металлургия»*. 2018. № 11. С. 69–72.
3. Пат. 2396360 Российская Федерация, МПК С21. Порошковая проволока для микролегирования стали с наполнителем на основе феррониобия / Гошкадера С.В.; патентообладатель ООО «ПРОМРЕСУРС». №2008152140/02; заявл. 29.12.2008; опубл. 10.08.2010.
4. Дюдкин Д.А., Кисиленко В.В., Рогаткин В.С. Некоторые особенности использования благородных ферросплавов для микролегирования стали при внепечной обработке расплава // *Бюл. НТИЭИ «Черная металлургия»*. 2012. № 2. С. 46–49.
5. Контроль качества ферросплавов: справочник / Ю.Л. Плинер и др. М.: Металлургия, 1993. 208 с.
6. Исследование химического состава противопригарных красок методом рентгенофлуоресцентного анализа / К.Н. Вдовин, Н.А. Феоктистов, К.Г. Пивоварова, Т.Б. Пономарева // *Литейное производство*. 2019. № 4. С. 14–18.
7. Лосев Н.Ф., Смагунова А.Н. Основы рентгеноспектрального флуоресцентного анализа. М.: Химия, 1982. 208 с.
8. Бахтияров А.В., Савельев С.К. Рентгенофлуоресцентный анализ минерального сырья. СПб.: Изд-во С.-Петербург. ун-та, 2014. 132 с.
9. Рентгенофлуоресцентный анализ. Применение в заводских лабораториях: сб. науч. тр.: пер. с нем. / под ред. Х. Эрхардта. М.: Металлургия, 1985. 256 с.
10. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ химического состава ферромарганца, марганца металлического и марганцевой лигатуры / В.Н. Самопляс, Н.Н. Гаврилюков, Л.И. Орлова, В.В. Мандрыгин // *Аналитика и контроль*. 2004. Т.8, № 1. С. 42–50.
11. Гималетдинов Р.Х., Гулаков А.А., Тухватуллин И.Х. Влияние химического состава на свойства рабочего слоя центробежно-литых индифинитных прокатных валков // *Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова*. 2016. №3. С. 78–89.

### References

1. Aleksandrov S.V. Improving the properties of steels for various purposes due to microalloying with niobium. *Metallurg* [Metallurgist], 2004, no. 8, pp. 73–74. (In Russ.)
2. Timokhin A.S., Dolgikh Yu.N., Isaev E.V. Production and further use of flux-cored wire with the ferroniobium filler for steel alloying at steelmaking facilities of PJSC NLMK. *NTiEI Chernaya metallurgiya* [Ferrous Metallurgy. Bulletin of Scientific, Technical and Economical Information], 2018, no. 11, pp. 69–72. (In Russ.)
3. Goshkadera S.V. *Poroshkovaya provoloka dlya mikrolegirovaniya stali s napolnitelem na osnove ferroniobiya* [Flux-cored wire with a ferroniobium-based filler for steel microalloying]. Patent RF, no. 2396360. The patentee: LLC PROMRESURS. No. 2008152140/02. Applied on December 29, 2008; published on August 10, 2010.
4. Dyudkin D.A., Kisilenko V.V., Rogatkin V.S. Some features of the use of noble ferroalloys for microalloying of steel during secondary treatment of molten steel. *Chernaya metallurgiya* [Ferrous Metallurgy. Bulletin of Scientific, Technical and Economical Information], 2012, no. 2, pp. 46–49. (In Russ.)
5. Pliner Yu.L. et al. *Kontrol kachestva ferrosplavov: spravochnik* [Quality control of ferroalloys. Reference book]. Moscow: Metallurgy, 1993, 208 p. (In Russ.)
6. Vdovin K.N., Feoktistov N.A., Pivovarova K.G., Ponomareva T.B. Study on a chemical composition of anti-penetration paints by an X-ray fluorescence analysis. *Liteinoe proizvodstvo* [Foundry], 2019, no. 4, pp. 14–18. (In Russ.)
7. Losev N.F., Smagunova A.N. *Osnovy rentgenospektralnogo fluorestsennogo analiza* [Fundamentals of an X-ray spectral fluorescence analysis]. Moscow: Chemistry, 1982, 208 p. (In Russ.)
8. Bakhtiarov A.V., Saveliev S.K. *Rentgenofluorestsennyi analiz mineralnogo syrya* [An X-ray fluorescence analysis of mineral raw materials]. St. Petersburg: Publishing house of St. Petersburg University, 2014, 132 p. (In Russ.)
9. H. Erhardt (ed.) *Rentgenofluorestsennyi analiz. Primenenie v zavodskikh laboratoriyakh: sb. nauch. tr.* [An X-ray fluorescence analysis. Application at plant laboratories. Collection of scientific papers]. Translated from German. Moscow: Metallurgy, 1985, 256 p. (In Russ.)
10. Samoplyas V.N., Gavrilukov N.N., Orlova L.I., Mandrygin V.V. An X-ray spectral fluorescence analysis of a chemical composition of ferromanganese, metallic manganese and manganese alloy. *Analitika i kontrol* [Analytics and Control], 2004, vol. 8, no. 1, pp. 42–50. (In Russ.)
11. Gimaletdinov R.Kh., Gulakov A.A., Tukhvatullin I.Kh. Effect of a chemical composition on the properties of a working layer of centrifugally cast indefinite mill rolls. *Vestnik Magnitogorskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta im. G.I. Nosova* [Vestnik of NMSTU], 2016, no. 3, pp. 78–89. (In Russ.)

Поступила 23.12.2020; принята к публикации 15.01.2021; опубликована 25.03.2021  
Submitted 23/12/2020; revised 15/01/2020; published 25/03/2021

**Шишлонова Алёна Николаевна** – аспирант,  
Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова, Магнитогорск, Россия.  
Email: alnavolkova@mail.ru

**Адищев Павел Геннадьевич** – магистрант,  
Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова, Магнитогорск, Россия.

**Мальков Михаил Витальевич** – аспирант,  
Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова, Магнитогорск, Россия.

**Alyona N. Shishlonova** – postgraduate student,  
Nosov Magnitogorsk State Technical University, Magnitogorsk, Russia.  
Email: alnavolkova@mail.ru

**Pavel G. Adishchev** – master's student,  
Nosov Magnitogorsk State Technical University, Magnitogorsk, Russia.

**Mikhail V. Malkov** – postgraduate student,  
Nosov Magnitogorsk State Technical University, Magnitogorsk, Russia.