

საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი
სამთო-მეტალურგიული სამეცნიერო-საწარმოო ცენტრი

პროექტის ფინალური ანგარიში

პროექტის დასახელება:

„დაბალხარისხოვანი და მეორადი მასალების გამოყენებით შენადნობ Fe-Si-Mn-B-ის მიღების ინოვაციური ტექნოლოგიური პროცესის კვლევა“

პროექტის მიზანი:

- Si – Fe – B – C – O და Si – Mn – B – C – O სისტემებში ბორის ოქსიდის ნახშირბადთერმული აღდგენის პროცესის თერმოდინამიკული კვლევა;
- დაბალხარისხოვანი ბორის შემცველი მასალის ტემპერატურული გარდაქმნების ფიზიკურ-ქიმიური კვლევა;
- დაბალხარისხოვანი საკაზმე მასალების გამოყენებით შენადნობ Fe-Si-Mn-B გამოდნობის სილიკოთერმული ტექნოლოგიური პროცესის კვლევა.

ხელმძღვანელი

მერაბ ჟურული,

აკადემიური დოქტორი

თბილისი - 2015

რეფერატი

ანგარიში შედგება 3 თავისგან, დასკვნებისა და 29 დასახელების საინფორმაციო წყაროებისგან, შეიცავს 25 გვერდს, მათ შორის 4 ცხრილს და 5 სურათს.

ანგარიშში დასაბუთებულია FeMnSi18 (ISO 5447-1980) მარკისილიკომანგანუმის ბაზაზე ბორიანი შენადნობის Fe-Si-Mn-B-ის დამუშავების მიზანშეწონილება.

შესრულდა Si – Fe – B – C – O და Si – Mn – B – C – O სისტემებში ბორის ოქსიდის ნახშირბადთერმული აღდგენის პროცესის თერმოდინამიკული კვლევა.

თურქეთის ბორის შემცველ დაბალხარისხოვან მასალაზე ტემპერატურული ზემოქმედების გამოსაკვლევად ჩატარდა თერმოგრაფიკული კვლევა.

მსხვილ ლაბორატორიულ მასშტაბში ინდუქციურ ღუმელში შესრულდა დნობის სილიკოთერმული პროცესის კვლევა. განისაზღვრა კაზმების ოპტიმალური შედგენილობა. დამუშავდა შენადნობ Fe-Si-Mn-B -ის მიღების ინოვაციური ტექნოლოგია. კაზმში გამოიყენებოდა თურქეთის დაბალხარისხოვანი ბორის შემცველი მასალა და ადგილობრივი მანგანუმშემცველი ნარჩენები.

შენადნობის შედგენილობა, მას. %:

მანგანუმი 72 – 75, სილიციუმი 18 – 20, ბორი 0.7 – 1.0, ტიტანი - 1.5, ფოსფორი 0.22 – 0.24, რკინა = დანარჩენი.

სარჩევიგვერდი

1. შესავალი.....	4
2. Si – Fe – B – C – O და Si – Mn – B – C – O სისტემებში ბორის ოქსიდის ნახშირბადთერმული აღდგენის პროცესის თერმოდინამიკული კვლევა.....	7
3. დაბალხარისხოვანი საკაზმე მასალების გამოყენებით შენადნობ Fe-Si-Mn-Bგამოდნობისსილიკოთერმულიტექნოლოგიურიპროცესის კვლევა.....	14
დასკვნები.....	22
საინფორმაციო წყაროები.....	23

1. შესავალი

ფოლადის მიკროლეგირება ბორით წარმოადგენს ერთერთ პერსპექტიულ მიმართულებას ლითონური პროდუქციის საექსპლუატაციო თვისებების გაუმჯობესებისათვის. მსოფლიოში ბორი ფართოდ გამოიყენება საკონსტრუქციო, სამილე, კოროზია - და მხურვალ მედეგი ფოლადების წარმოებაში. ბორის გამოყენებით ყველაზე ეფექტურად მიიღწევა ფოლადის შეწრთობადობის გაზრდა. ბორის ერთი ატომის დამატება რკინის 25 ათას ატომთან 2-ჯერ ზრდის ნაწრთობი შრის სიღრმეს [1]. ამიტომ ბორი უზრუნველყოფს ასეთი მალეგირებელი ელემენტების, როგორცაა ნიკელი, მოლიბდენი, ქრომი, ვანადიუმი და სხვა, ხარჯის მნიშვნელოვან შემცირებას ფოლადის მექანიკური თვისებების გაუარესების გარეშე ამავედროული დადლილობის სიმტკიცის ზრდასთან, რადგან ზოგადი ლეგირების მოცულობის შემცირება ამცირებს ლითონის მგრძნობიარობას სხვადასხვა სახის დამაბულობის კონცენტრატორების მიმართ. კვლევებით [2, 3] დადგენილია, რომ შეწრთობადობით მიხედვით ფოლადში ბორის 0,001 %-ის დამატება ექვივალენტურია 1.33 % ნიკელის + 0.31 % ქრომის + 0,04 % მოლიბდენის დამატების, ანუ 1,68% ძვირადღირებული მალეგირებელი ელემენტების, ხოლო ბორის 0.0015 – 0.0030 % ცვლის 1 – 2 % ნიკელს, 0.1 – 0.2 % მოლიბდენს, 0.3 – 0.4 % ქრომს, 0.2 – 0.7 % მანგანუმს, 0.12 % ვანადიუმს და 1.6 % სილიციუმს. ესეიგი, მეორე მხრივ, ბორის გამოყენების არა ნაკლები მნიშვნელობაა- ფოლადის თვითღირებულების შემცირება.

მოყვანილი მონაცემები გენეკუთვნება მხოლოდ ფოლადის შეწრთობადობას, მაგრამ ბორის მოქმედება უფრო მრავალმხრივია. მაგალითად, როდესაც ნიკელს იყენებენ ფოლადის ცივმედეგობის გაუმჯობესებისათვის ან მოლიბდენს - მოშვების სიმყიფის განვითარების შეჩერებისათვის [4]. ამიტომ ბორით მიკროლეგირებით შეწრთობადობის ზრდასთან ერთად, როგორც წესი, ვლინდება ფოლადის სხვა თვისებების ზრდაც.

აღსანიშნავია, რომ ბორის დადებითი ზემოქმედება ვლინდება ფოლადში მისი ძალიან მცირე კონცენტრაციების დამატებით. სხვადასხვა ფოლადების შეწრთობადობის მაქსიმალური ზრდისათვის, ბორის ოპტიმალური შეცულობა განისაზღვრება ემპირიულად და შეადგენს 0.0003 – 0.01 % [1].

მაგრამ ბორის ძლიერ ქიმიურ აქტიურობას აკვს ურყოფითი მხარეც. ბორის აზოტისადმი ძლიერი ქიმიური სრაფვის გამო, ფოლადსადნობ ტემპერატურებზე წარმოიქმნებიან ბორის ნიტრიდები (BN), რომლების არათანაბარი განაწილება აუსტენიტის მარცვლებს შორის იწვევს შეწრთობადობის შემცირებას. აღნიშნული უარყოფითი ზეგავლენის ნეიტრალიზაციისათვის ხორციელდება ფოლადში დამატება

ტიტანის ან ცირკონიუმის, რადგან ამ ელემენტების ქიმიური სწრაფვა აზოტის მიმართ მეტია, ვიდრე ბორის. გამოყვანილია შესაბამისი ემპირიული ფორმულა რომლის მეშვეობით შესაძლებელია შეწრთობადობის მაჩვენებლის გამოთვლა [5]. ამ ფორმულის თანახმად ფოლადში თავისუფალი (არა ბმული) ანუ ეფექტური ბორის, რომელიც განსაზღვრავს შერთობადობას, პროცენტული რაოდენობა შეადგენს:

$$\% B (eff) = [\% B - (\% N - 0.002) - (\% Ti / 5) - (\% Zr / 15)],$$

ხოლო თანახმად [6]-ისა, ფოლადში დასამატებელი ტიტანის რაოდენობა დამოკიდებული უნდა იყოს ნახშირბადისა და აზოტისჯამურ შემცველობაზე, რაც აისახება ემპირიული ფორმულით:

$$\% Ti = 5 (\% C + \% N) \div 15 (\% C + \% N).$$

წარმოქმნილი ტიტანის ან ცირკონიუმის ნიტრიდები, თავის მხრივ, დამოუკიდებლად დადებით ზეგავლენას ახდენენ ფოლადზე, კერძოდ მის სიმტკიცეზე [7, 8].

ბორის შეყვანა ფოლადში ხორციელდება ფერობორით ან კომპლექსური შენადნობებით. კომპლექსური შენადნობების გამოყენება საშუალებას იძლევა უკეთესი შედეგების მიღწევას.

კომპლექსური შენადნობების გამოდნობა საქარხნო პირობებში, როგორც წესი, ხორციელდებოდა Fe-Si-B-O, Fe-Si-B-C-O, Mn-Si-B-Fe-C-O, Mn-Si-B-Ti-Fe-C-O და Mn-Si-Ca-Ti-B-C-O სისტემებში დნობის სილიკო - ან ნახშირბადთერმული მეთოდებით [1, 9 - 11].

ამჟამად სამრეცველო მასშტაბში აწარმოებენ კომპლექსურ შენადნობებს Fe-Si-B-C და Mn-Si-Fe-B-C [11, 12]. დადგინდა, რომ შენადნობ Mn-Si-Fe-B-C მადანთერმულ ღუმელში გამოდნობისას, კაზში 2-10 %-ის B₂O₃ შემცველობა აუმჯობესებდა წიდის თხელდენადობას და უზრუნველყო წიდასთან მანგანუმის დანაკარგების შემცირება 75 %-ით [11].

ბორის შემცველ მასალად, ძირითადად, გამოიყენება 37-60 % B₂O₃ შემცველობის ბორატის მადნები. აგრეთვე ცალკეულ შემთხვევებში გამოიყენებოდა ბორის სილიკატური კონცენტრატები (დატოლიტი, დანბურიტი) 20-30 % B₂O₃ შემცველობის [1, 13].

ზემოგადმოცემულიდან გამომდინარე აქტუალურიადაბალხარისხოვანი და მეორადი მასალების გამოყენებით ბორის შემცველი სილიკომანგანუმის გამოდნობის პროცესის კვლევა.

მიზანშეწონილია, რომ სილიკომანგანუმ ბორის (Fe-Si-Mn-B) ბაზური შედგენილობა აკმაყოფილებდეს სილიკომანგანუმის მიზნობრივი ბაზრის ყველაზე მოთხოვნად მარკას FeMnSi18 (ISO 5447-1980) და შესაბამისად შეიცავდეს, მას. %:

მანგანუმს - $> 60 - \leq 75$

სილიციუმი - $> 15 - \leq 20$

ნახშირბადი - max. 2.50

ფოსფორი - max. 0.35

გოგირდი - max. 0.03

ფოლადებისათვის საჭიროებიდან გამომდინარე, ბორის შემცველობა FeMnSi18-ში უნდა შეადგენდეს 0.7 – 1.5 %.

მნიშვნელოვანია დამუშავდეს Fe-Si-Mn-B -ის გამოდნობის სილიკოთერმული ტექნოლოგია ინდუქციურ ღუმელში გრაფიტის ტიგელში, რადგან ეს პროცესი პერიოდულია და საშუალებას იძლევა შეზღუდული რაოდენობის მაღალხარისხოვანი კომლექსური შენადნობების მიღების საწარმოს შიგა მოხმარებისათვის.

2. Si – Fe – B – C – O და Si – Mn – B – C – O სისტემებში ბორის ოქსიდის ნახშირბადთერმული აღდგენის პროცესის თერმოდინამიკული კვლევა

სილიციუმის ფუძეზე (Si 45-50 %) Si-Mn-Ca-C-O და Si-Mn-Ca-Ba-Al –Ti-C-O მრავალკომპონენტური სისტემების თერმოდინამიკულმა ანალიზმა [14, 15] ცხადყო, რომ კომპონენტების ნახშირბადთერმული აღდგენა მიმდინარეობს 1700-1900 K. ეს პროცესი დაკავშირებულია კაჟმიწის აღდენასთან დათხევადი სილიციუმიანი ხსნარის ფორმირებასთან, რომელიც არის შენადნობის ძნელად აღსადგენი ელემენტების (Ca, Al) და მათი კარბიდების გამხსნელი. ცხადია, ანალოგიური პროცესი განვითარდება Si-Mn-Ca-B-Al –Ti-C-O სისტემაში.

ბორის ოქსიდის ნახშირბადით აღდგენა მიმდინარეობს რეაქციით:



ამ რეაქციისათვის

$$\Delta G^0_1 = 294342 - 156.61T \text{ j/mole } (1500 - 2000 \text{ K}) [16].$$

(1) რეაქციისათვის B_2O_3 აღდგენის თერმოდინამიკული ტემპერატურაა - 1880 K.

აღსანიშნავია, რომ, თანახმად [17]-ის, რეაქციისათვის



გიბსის ენერჯის განტოლებაა

$$\Delta G^0_2 = 17391 - 4.53T.$$

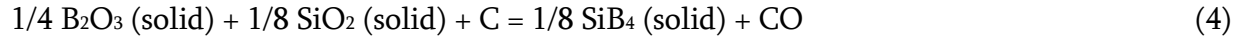
ეს კი მოწმობს ამ რეაქციის განხორციელების შეუძლებლობაზე მეტალურგიული პროცესების ტემპერატურებზე, ხოლო ბორის ოქსიდის აღდგენის უზრუნველსაყოფად კაზმში კალციუმის ოქსიდის დამატება



$$\Delta G^0_3 = -39500 - 4.91T$$

იწვევს წილის ჯერადობის ზრდას და აღდგენის პროცესის გახანგრძლივებას.

Si-B სისტემაში ყველაზე მდგრადი ნაერთია - ბორიდი SiB_4 [18]. ბორისა და სილიციუმის ოქსიდების ნახშირბადით აღდგენისას SiB_4 -ს წარმოქმნით, თანახმად რეაქციისა



ან თანახმად რეაქციისა



აღდგენილი ბორის სილიციუმში გახსნით პროცესების განხორციელების თერმოდინამიკული შეფასებისათვის, საჭიროა Si-B სისტემაში SiB₄-ის სტანდარტული ენტალპიის, ენტროპიის და ურთიერთქმედების ენერჯის მონაცემების ცოდნა.

აღნიშნული პარამეტრების სიდიდეები რეგულარული ხსნარებისათვის გაანგარიშებული აკვლევებში [19-22], სახელდობრ:

ენტროპია $\Delta S_{298} (\text{SiB}_4) = -1,59 \text{ j/mole}\cdot\text{K}$, ენტალპია $\Delta H_{298} (\text{SiB}_4) = -26990 \text{ j/mole}$, ურთიერთქმედების ენერჯია $Q_{\text{Si-B}} = -7450 \text{ j/mole}$.

ურთიერთქმედების ენერჯის გამოყენებით, შესაძლებელია მრავალკომპონენტური ხსნარის კომპონენტების აქტიობის განსაზღვრა. აქტიობის კოეფიციენტების გამოთვლისთვის რეგულარულ მიახლოებაში შემოთავაზებულია განტოლება [23], რომლის თანახმად

$$RT \ln \chi_i = \sum_{j=1} N^2(j) Q(ij) + \sum_{i=0}^{n-1} \sum_{\ell=2} N(j) \cdot N(\ell=2) [Q(ij) + Q(i\ell) + Q(j\ell)], \quad (6)$$

სადაც: χ_i – i-კომპონენტის აქტიობის კოეფიციენტი,
 $N(j)$, $N(\ell)$ – კომპონენტების მოლური წილი,
 $Q(ij)$, $Q(i\ell)$, $Q(j\ell)$ – ურთიერთქმედების ენერჯია შესაბამის სისტემებში.

Si-B ბინარული სისტემისათვის მე-(6)-დან გამომდინარეობს:

$$RT \ln \chi_{\text{Si}} = Q_{\text{Si-B}} N^2 (\text{B}) \quad (7)$$

$$RT \ln \chi_{\text{B}} = Q_{\text{Si-B}} N^2 (\text{Si}) \quad (8)$$

1 ცხრილში მოყვანილია $RT \ln \chi_{\text{Si}}$ და $RT \ln \chi_{\text{B}}$ გამოთვლილი 7 და 8 განტოლებების მიხედვით.

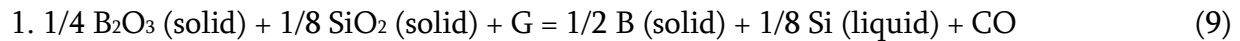
ცხრილი 1

Si-B სისტემაში აქტიობის კოეფიციენტების ტემპერატურული დამოკიდებულებების მნიშვნელობები რეგულარული ხსნარებისათვის

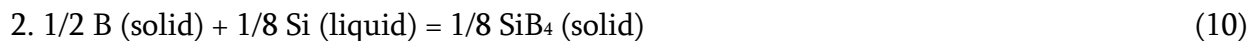
N _{Si}	-10 ² RT lnχ _{Si}	-10 ² RT lnχ _B
0.1	7.27	0.09
0.2	5.74	0.36
0.3	4.40	0.81
0.4	3.23	1.44
0.5	2.24	2.24
0.6	1.44	3.23
0.7	0.81	4.40
0.8	0.36	5.74
0.9	0.09	7.27

მიღებული მონაცემების გამოყენებით შესაძლებელია (4) და (5) რეაქციებისათვის გიბსის ენერჯის ცვლილების განსაზღვრა.

რეაქცია (4) შეიძლება წარმოდგენილი იყოს 2 პროცესით, რომლებიც გამოიხატება შემდეგი რეაქციებით:



$$\Delta G^0_9 = 241682 - 128.26T \quad (1500 - 2000 \text{ K}) \quad [16];$$



ΔG^0_{10} გამოსათვლელად გამოყენებულია მეთოდი აღწერილი ნაშრომში [21], რომლის თანახმად



რეაქციისათვის

$$\Delta G^0_{11} = [\Delta H_{298} (SiB_4) - \int_0^{298} \Delta C_p(SiB_4)dT] + \int_0^T \Delta C_p(SiB_4)dT - T [S_{298} (SiB_4) - \int_0^{298} (\Delta C_p (SiB_4)/T)dT] - T \int_0^T (\Delta C_p (SiB_4)/T)dT = 32436 - 12.08T \ln T + 3.05 \cdot 10^{-3} T^2 + 84.22T \quad (298-1686 \text{ K}).$$



გარდაქმნისათვის

$$\Delta G^0_{12} = \{\Delta H_m(\text{Si}) - \int_0^{1686} \Delta C_p[\text{Si (liquid)} \rightarrow \text{Si (solid)}]dT\} + \int_0^T \Delta C_p[\text{Si (liquid)} \rightarrow \text{Si (solid)}]dT - T \{\Delta S_m(\text{Si}) - \int_0^{1686} \Delta C_p[\text{Si (liquid)} \rightarrow \text{Si (solid)}/T]dT\} - T \int_0^T (\Delta C_p[\text{Si (liquid)} \rightarrow \text{Si (solid)}/T]dT = -44977 + 7.10 \ln T - 2.13 \cdot 10^{-3} T^2 + 4.43 \cdot 10^5 T^{-1} - 2.21 \cdot 10^5 T^{-2} - 22.57 T \quad (1686 - 1900 \text{ K})$$

სადაც:

$$\Delta C_p [\text{Si (liquid)} \rightarrow \text{Si (solid)}] = C_p [\text{Si (liquid)}] - C_p [\text{Si (solid)}] = 7.1 + 4.26 \cdot 10^{-3} T - 4.43 \cdot 10^5 T^{-2} \quad (1686 - 1900 \text{ K}) \text{ j/mole} \cdot \text{K} [21].$$

(11)-ისდა (12)-ის შეჯამების შედეგად



$$\Delta G^0_{13} = \Delta G^0_{11} + \Delta G^0_{12} = -77413 - 4.98 T \ln T + 0.92 \cdot 10^{-3} T^2 + 7.59 \cdot 10^5 T^{-1} - 2.21 \cdot 10^5 T^{-2} + 61.65 T \quad (1686 - 1900 \text{ K})$$

ეს განტოლება ორწევრა სახით გამოიხატება შემდეგნაირად:

$$\Delta G^0_{13} = -70700 + 22.47 T \quad (1686 - 1900 \text{ K}),$$

რაც მოწმობს, რომ ტემპერატურის გაზრდისას SiB₄-ის მდგრადობა მცირდება.

ΔG⁰₁₃-ის გამოყენებით

$$\Delta G^0_{10} = -88.38 + 2.81 T \quad (1686 - 1900 \text{ K}).$$

აქედან, (4) რეაქციისთვის გიბსის ენერჯის ცვლილება შეადგენს:

$$\Delta G^0_4 = \Delta G^0_9 + \Delta G^0_{10} = 232844 - 125.45 T \quad (1686 - 1900 \text{ K}).$$

(5) რეაქციისთვის, რეგულარული ხსნარის ფორმირების გათვალისწინებით,

$$\Delta G^0_5 = \Delta G^0_1 + 8.31 T [\ln \chi_B (\text{Si-B}) + \ln \chi_{\text{Si}} (\text{Si-B})] = 287611 - 181.54 T \quad (1686 - 2000 \text{ K})$$

სადაც: 8,31 - აირისუნვერსალური იმუდმივას (R) რიცხობრივი მაჩვენებელი, j/mole-degree;

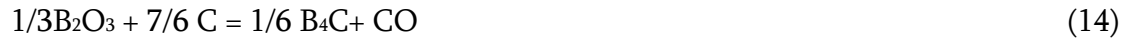
$$\ln \chi_B (\text{Si-B}) = -810/T, \text{თუ } N(\text{B}) = 0,05 \text{ [თანახმად (8)-ს];}$$

$$\ln \chi_{\text{Si}} (\text{Si-B}) = -2.25/T, \text{თუ } N(\text{Si}) = 0,95 \text{ [თანახმად (8)-ს].}$$

სილიციუმის ფუძეზე ნახშირბადთერმული ბორიანი შენადნობები, როგორცაა Si-Ca-B, Si-Ca-B-Al -Ti და Si-Mn-Ca-B-Al -Ti ან მანგანუმის ფუძეზე შენადნობი Si-Mn-B შეიცავენ 10-15 მას. % რკინას.

ამიტომ, მიზანშეწონილია ბორის კარბიდის (B₄C) წარმოქმნის და მისი რკინაში გახსნის პროცესის თერმოდინამიკული ანალიზი და აგრეთვე ბორის შემცველ მანგანუმთან შენადნობებში ბორის ნახშირბადით აღდგენის რეაქციები Mn-B-C ხსნარის ფორმირებით.

თანახმად [24]-ის, შესაძლებელია შემდეგი რეაქციების მიმდინარეობა:



$$\Delta G^0_{14} = 276280 - 174.79T$$



$$\Delta G^0_{15} = 270004 - 174.16T$$

ურთიერთქმედების ენერგია (Q)Mn – B სისტემაში გამოთვლილია ზემოდ აღნიშნულ Si-B სისტემის ანალოგიურად. საწყისმონაცემებად გამოყენებულ იქნა MnB₂ ნაერთის ფიზიკურ-ქიმიური თვისებები [1, 25]. გაანგარიშების შედეგად Q_{Mn-B} = - 122.1 kJ/mole. ეს სიდიდეახლოა ურთიერთქმედების ენერგიის სიდიდესთან Fe – B სისტემაში, რომელიც განსაზღვრულია FeB შენადნობებისათვის ინტეგრალური ენტალპიების მონაცემების გამოყენებით. Q_{Fe-B} = - 123.5 kJ/mole [26].

ბორის კარბიდის (B₄C) სილიციუმის ოქსიდით დაშლის პროცესი ბორიდის SiB₄ წარმოქმნით შესაძლებელია აღწერილ იქნას რეაქციით



ამ რეაქციისათვის გიბსის ენერგიის ცვლილება შეადგენს

$$\Delta G^0_{16} = 349787 - 178.78T \quad [21]$$

ბორის კარბიდი (B₄C) მდგრადია 2623K ტემპერატურამდე [27], მაგრამ თერმოდინამიკული გათვლების შედეგად მყარ სილიციუმის ოქსიდთან ურთიერთქმედებისას იშლება ~1950 K ბორიდის SiB₄ მიღებით, რეაქცია (16)-ის თანახმად. აღნიშნულ ტემპერატურაზე სილიციუმის ოქსიდი იმყოფება გამდნარმდგომარეობაშია (დნობის ტემპერატურაა 1883 K [28]), ხოლო ბორიდი SiB₄ - მყარში (დნობის ტემპერატურაა 2173 K [18]). ამიტომ ბორის კარბიდის დაშლა უნდა მიმდინარეობდეს რეაქციით



$$\Delta G^0_{17} = 348877 - 219.17T \text{ (1883-2173 K)}$$

Q_{Mn-B} და $Q_{Mn-C} = 129.7 \text{ kJ/mole}$ [29] მნიშვნელობების გათვალისწინებით და B_4C კარბიდის კომპონენტების მანგანუმში გახსნის ადიტიურობის დაშვებით, გიბსის ენერჯის ცვლილება

$$1/3 B_2O_3 + 7/6 C + n \cdot Mn = 1/6[B_4C]_{Mn} + CO \quad (18)$$

რეაქციისათვის შეადგენს:

$$\Delta G^0_{18} = 261017 - 176.85T.$$

ჩატარებული კვლევის შედეგების ანალიზი ცხადყოფს, რომ ბორის ოქსიდის და ნახშირბადის შემცველ სისტემებში ბორის ოქსიდისნახშირბადთერმული აღდგენა მიმდინათეობს 1500 – 1600 K ტემპერატურაზე შუალედური პროდუქტის - ბორის კარბიდის (B_4C) – წარმოქმნით. ეს პროცესი აღიწერება მე-(14) და მე-(15) რეაქციებით.

ბორის ოქსიდის აღდგენა ნახშირბადით Si-B-C-ოსისტემაში Si-B რეგულარული ხსარის ფორმირებით შესაძლებელია მე-(5) რეაქციის თანახმად ~ 1700K ტემპერატურიდან.

Mn-Fe-B-C-O სისტემაში ოდნავი უპირატესობითუნდა განვითარდეს პროცესი ბორის კარბიდის წარმოქმნის და Mn-B-C ხსნარის ფორმირებით, მე-(18) რეაქციის შესაბამისად. პროცესის დაწყების თეორიული ტემპერატურაა 1476K.

1900 K ტემპერატურაზე მიმდინარეობს ბორის კარბიდის დაშლა სილიციუმის ოქსიდით და განსაზღვრული შედეგნილობის ბორის შემცველი თხევადი შენადნობის ფორმირება.

ბორის ოქსიდის ნახშირბადით აღდგენა უშუალოდ ელემენტარული ბორის მიღებით [მაგალითად, რეაქცია (1)] თერმოდინამიკულად ნაკლებად სააღბათოა.

მაშასადამე, თერმოდინამიკული კვლევის შედეგად პირველად გამოთვლილია ურთიერთქმედების ენერჯია Mn – B რეგულარული ხსნარისათვის $Q_{Mn-B} = - 122.1 \text{ kJ/mole}$, Si-B სისტემაში აქტიობის კოეფიციენტების ტემპერატურული დამოკიდებულებების მნიშვნელობები რეგულარული ხსნარებისათვის და გაანალიზირებულია Si – Fe – B – C – O, Si – Mn – B – C – O სისტემებში ბორის ოქსიდის ნახშირბადთერმული აღდგენის თერმოდინამიკული პროცესის მიმდინარეობა.

დადგენილია, რომ ზემოდ აღნიშნულ სისტემებში ბორის ოქსიდის ნახშირბადთერმული აღდგენა მიმდინათეობს ~ 1500 – 1600 K ტემპერატურაზე

შუალედური პროდუქტის - ბორის კარბიდის (B_4C) – წარმოქმნით, რომელიც ~ 1900
ჩამოყალიბდა სილიციუმის ოქსიდითგანსაზღვრული შედგენილობის ბორის შემცველი
თხევადი შენადნობის ფორმირებით.

3. დაბალხარისხოვანი საკაზმე მასალების გამოყენებით შენადნობ Fe-Si-Mn-B გამოდნობის სილიკოთერმული ტექნოლოგიური პროცესის კვლევა

მსხვილ ლაბორატორიულ მასშტაბში FeMnSi18 (ISO 5447-1980) მარკის სილიკომანგანუმის ბაზაზე დამუშავდა Fe-Si-Mn-B შენადნობის სილიკოთერმული თექნოლოგია.

სადნობ აგრეგატად გამოიყენებოდა მსხვილლაბორატორიული 160 კგ ICT ტიპის არაგულარიანი ინდუქციური ღუმელი.

ინდუქციური ღუმელის მომზადება Si-Mn-B-იანი შენადნობის გამოსადნობად ხორციელდებოდა შემდეგნაირად (სურ. 1):

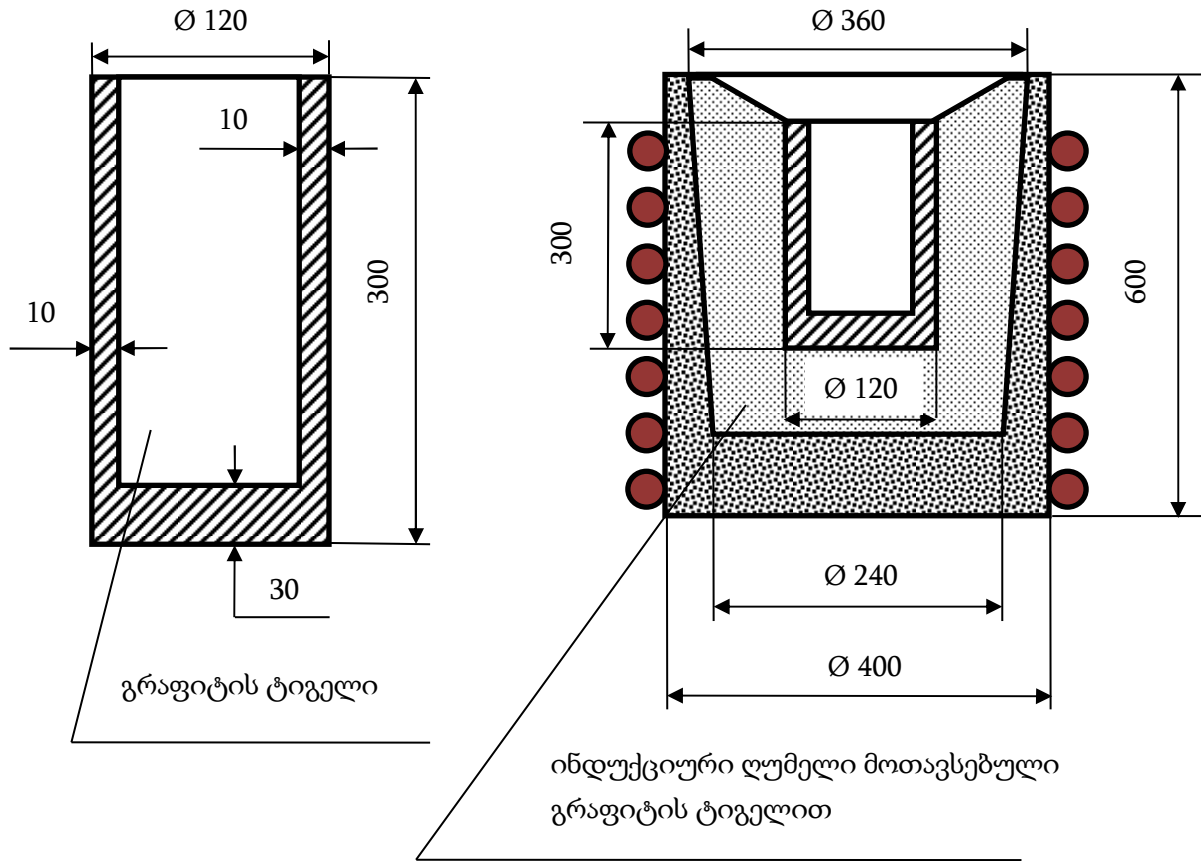
მჟავე ამონაგიან (კვარციტი - 70 %, მარშალიტი - 27 %, ბორის მჟავა - 3 %) ღუმელში მცირე მასშტაბის დნობის ჩატარების მიზნით, თავსდებოდა გრაფიტის ტიგელი, რომელში ხორციელდებოდა დნობები. ტიგელი თავსდებოდა ღუმელის ინდიკატორის პირველი ხვეულის დონეზე. გარედან ტიგელის ფსკერზე იყრებოდა 900 °C-ზე გამომწვარი 96 % შემცველი კვარცის ქვიშის (97 მას. %) და თხევადი მინის (3 მას. %) ნარევის ფენა. იმავე ნარევით ივსებოდა გვერდითი სივრცე.

გრაფიტის ტიგელი დამზადებული იყო IT-1 მარკის 0.025 მმ მარცვლების ზომის გრაფიტიდან (ГОСТ 4596-71), რომელიც შეიცავს ≥ 94 % ნახშირბადს, ≤ 5 % ნაცარს, ≤ 1.3 % აქროლადებს. ტიგელის გარე დიამეტრი 120 მმ, კედლის სისქე 10 მმ, ფსკერის სისქე 30 მმ. ტიგელის სიმაღლე 300 მმ, თანახმად ემპირიული ფორმულის

$$H/D \approx 2.5-2.6, \quad (19)$$

სადაც H - სიმაღლეა, D - ტიგელის გარე დიამეტრი.

საკაზმე მასალებად გამოიყენებოდა 75 %-იანი ფეროსილიციუმი FeSi75Al1.5 (ISO 5445-80 "Ferrosilicon"), კირი (IC-2, OCT 14-16-165-85 „კირი ფოლადდადნობის და ფეროშენადნობების წარმოებისათვის“), BT1-0 მარკის ფურცლოვანი ტიტანის გამოყვანილი გამონაჭრებები 60x60x60 მმ ზომის (ГОСТ 1639-93 „ფერადი ლითონების ჯართი და ნარჩენები და ГОСТ 19807-91 „ტიტანი და დეფორმირებულები ტიტანის შენადნობები“), ადგილობრივი მადანთერმული ღუმელების ფილტრების მანგანუმიანი მტვერი, ადგილობრივისილიკომანგანუმის ქერქული ნარჩენები და თურქეთის ბორისშემცველი მასალა.



სურ.1. ინდუქციური ღუმელი გრავიტისტიგელით
შენადნობ Fe-Si-Mn-B გამოსადნობად

საკაზმე მასალების ქიმიური შედგენილობა წარმოდგენილია ცხრილ 2-ში.

ცხრილი 2. საკაზმე მასალების ქიმიური შედგენილობა

საკაზმე მასალები	შედგენილობა, მას. %										
	Si	Al ₂ O ₃ /Al	B ₂ O ₃	C	SiC	Mn/MnO	CaO	MgO	SiO ₂	Fe/FeO	Ti
ფეროსილიციუმი	76.1	- /1.3		0.1	0.02	0.03	-	-	-	დანარჩენი / -	-

FeSi75A 11.5												
კირი ИС-2*	-	-	-	-	0.04	0.07	85.2	4.5	1.9	-	-	
SiMn ქერქუ ლი ნარჩენე ბი*	-	7/ -	-	-	1	12/19	12	2	44	-	-	
ბორის შემცვე ლი მასალა	-	1/ -	18	-	-		34	4	38,5	-	-	
ფილტრ ების Mn- მტვერი*	-	3.2/ -		3		30/-	4.5	2	33	- /4	-	
Ti-ის ნარჩენე ბი	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	99.2
* კირი შეიცავს: 1,4% Fe ₂ O ₃ , დანარჩენი-წვის დანაკარგები ; Mn-მტვერი შეიცავს: 6% MnO ₂ და 4% Σ (Na ₂ O + K ₂ O); SiMn ქერქულ ნარჩენებში Mn-ის საერთო რაოდენობაა – 28%; ბორის შემცველი მასალა შეიცავს: 5% Σ(Fe ₂ O ₃ + Fe ₃ O ₄).												

თურქული ბორის შემცველ დაბალხარისხიან მასალაზე ტემპერატურული ზემოქმედების გამოსაკვლევად ჩატარდა თერმოგრაფიკული კვლევა.

კვლევა ჩატარდა F. Paulic, I. Paulic & I. Erden- ის სისტემის Q-1500D ტიპის დერივატოგრაფზე (სურ. 2). მასალის სინჯი (ფრაქცია ≤ 0,2 მმ) თავსდება კერამიკულ ტიგელში. გახურება 20 – 1000 °C ინტერვალში, 10 °C / წუთი სიჩქარით. სკალების მგრძნობიარობა: DTA, TG – 500 მიკროვოლტი; DTG – 1 მილივოლტი.

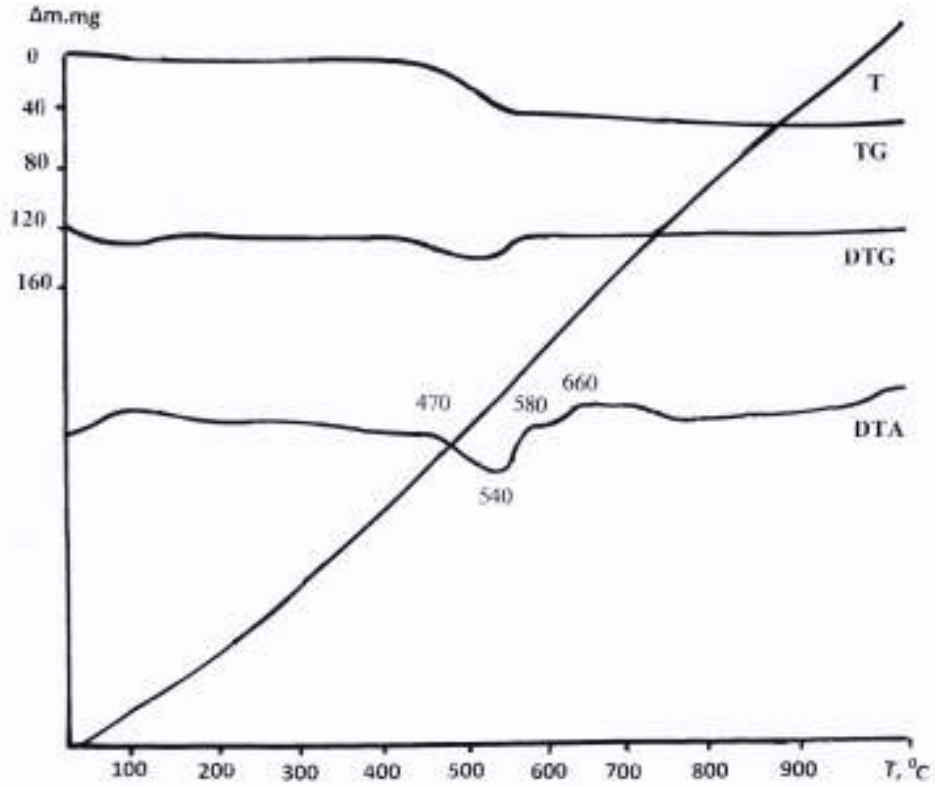
დერივატოგრამა წარმოდგენილია მე-3 სურათზე.

მასალის დიფერენციალურ მრუდზე 540 °C შეინიშნება ენდოთერმული ეფექტი (ეფექტის დაწყების ტემპერატურაა 470 °C, დამთავრების 600 °C). ეს, ალბათ, დაკავშირებულია კვარცის $\alpha \rightarrow \beta$ გარდაქმნასთან, რომელიც უმნიშვნელოდ დაწეულია (~ 20 °C) შესაძლოა კალციუმის ოქსიდის ზეგავლენის გამო. 600 °C-ზე სინჯის მასის დანაკარგი შეადგენს 4.8 %. სინჯის მასის ჯამური დანაკარგი - 5.8 %.



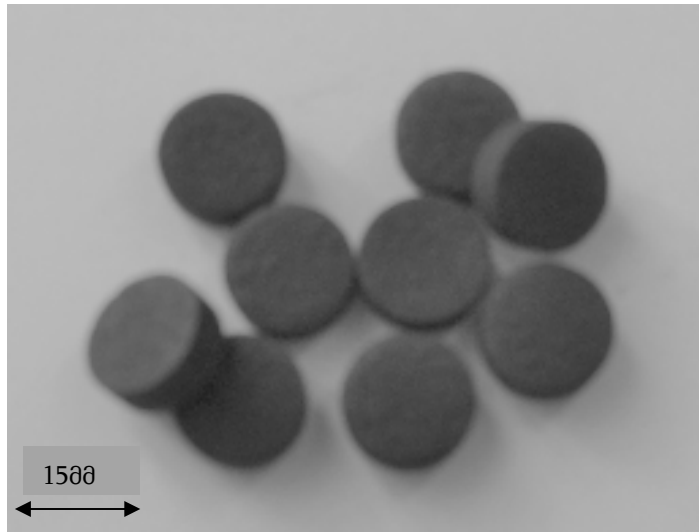
სურ. 2. Q 1500 D ტიპის დერივატოგრაფი

ამრიგად, კვლევის შედეგებიდან გამომდინარე, აღნიშნული ბორის შემცველ მასალას 1000 °C ტემპერატურამდე არ ახასიათებს ჩაჯდომა ან დარბილება, ან მნიშვნელოვანი გარდაქმნები. იგი სრულიად შეაძლებელია გამოყენებულ იქნას ფეროშენადნობების გამოსადნობად როგორც ინდუქციურ, ასევე მადანთერმულ ღუმელებში.



სურ. 3. ბორის შემცველი მასალის დერივატოგრამა

მანგანუმიანი მტვერი ბრიკეტდებოდა 100 ტონიან ორმაგი მოქმედების წნეხზე 100 კგ / მმ² დატვირთვაზე. შემკვრელად გამოიყენებოდა სულფიდ-სპირტული ბარდა. შემკვრელი თხევად მდგომარეობაში ემატებოდა დასაბრიკეტებელ მასალას. შემკვრელის რაოდენობაა - დასაბრიკეტებელი მასის 5 %-ა. შემდეგ ბრიკეტებს აშრობდნენ 200 – 250 °C ტემპერატურაზე. ბრიკეტების ფორმა ცილინდრულია, Ø15 მმ (სურ. 4).



სურ. 4. მანგანუმთან მტვერის ბრიკეტები

გამოყენებული საკაზმე მასალების სისხოს ზედა ზღვარი შეადგენდა 20 მმ, ხოლო ქვედა - 5 მმ.

დნობები ტარდებოდა შემდეგი თანმიმდევრობით:

თავიდან, გრაფიტის ტიგელის დასკდომის აცილების მიზნით, დაახლოებით 15 წუთის განმავლობაში ღუმელი მუშაობდა დაბალ სიმძლავრეზე, რის შედეგად მიიღწეოდა ტიგელის გათბობა. თანდათან ღუმელის დატვირთვა იზრდებოდა სრულ სიმძლავრემდე და გახურებულ ტიგელში იტვირთებოდა კარგად არეული შესაბამისი საკაზმე მასალებიდან შემდგარი კაზმის ულუფა.

ჩატარდა დნობების 3 ვარიანტი. ერთმანეთისაგან ვარიანტები განსხვავდებოდნენ სხვადასხვა მანგანუმ შემცველი მასალების გამოყენებით. პირველ ვარიანტში გამოყენებულია სილიკომანგანუმის ქერქული ნარჩენები, მეორეში - მადანთერმული ღუმელების ფილტრების მანგანუმთან მტვერი, ხოლო მესამეში - ზემოდ აღნიშნული მასალები პროპორციაში 1:1.

თითო ვარიანტზე ჩატარებულ იქნა 3-3 დნობა.

ვარიანტების მიხედვით Fe-Si-Mn-B -ის კაზმის ოპტიმალური ულუფები მოყვანილია მესამე ცხრილში.

ცხრილი 3. Fe-Si-Mn-B -ის კაზმის ოპტიმალური ულუფები.

ვარიანტები	კაზმის ულუფა, %					
	SiMn-ის ქერქული ნარჩენები	მანგანუმი მტვერი	75 % FeSi	გამომწვარი კირი	ბორის შემცველი მასალა	ტიტანის ნარჩენები
Fe-Si-Mn-B (1)	66.7	-	14	15,3	3.7	0.3
Fe-Si-Mn-B (2)	-	60.2	18.1	16.9	4.5	0.3
Fe-Si-Mn-B (3)	29.9	29.9	16.7	17.9	5.3	0.3

ზემოდ აღნიშნულ კაზმის ულუფებზე დნობის პროცესი მიმდინარეობდა ნორმალურად. საჭიროების შემთხვევაში წიდის თხელდენადობა რეგულირდებოდა მლღობი შპატის (CaF₂) დამატებებით. ლითონის და წიდის გამოშვება ხორციელდებოდა გრაფიტით შემოგობილი თუჯის ბოყეებში.

დნობის პროცესის ტექნოლოგიური მაჩვენებლები მოყვანილია მეოთხე ცხრილში.

ცხრილი 4. Fe-Si-Mn-B -ის დნობის პროცესის ტექნოლოგიური მაჩვენებლები

№ №	მაჩვენებლები	საზომი ერთეული	ვარიანტები		
			1	2	3
1	Fe-Si-Mn-B -ისქიმიური შედგენილობა:	%			
	მანგანუმი		72	75	75
	სილიციუმი		18	19	20
	ბორი		0.7	0.8	1.0
	ტიტანი		1.5	1.5	1.5
	ფოსფორი		0.22	0.25	0.24
	რკინა და მინარევები		დანარჩ.	დანარჩ.	დანარჩ.
2	Fe-Si-Mn-B -ისწიდის ქიმიური შედგენილობა:	%			
	სილიციუმის დიოქსიდი(SiO ₂)		56.8	58.3	57.3
	კალციუმისა და მაგნიუმის ოქსიდები (ΣCaO + MgO)		34.1	33.6	34.5
	ბორის ოქსიდი (B ₂ O ₃)		0.5	0.8	0.9

	ტიტანის დიოქსიდი (TiO ₂)		0.1	0.1	0.1
	რკინის ქვეჟანგი (FeO)		0.3	0.5	0.9
	მანგანუმის ქვეჟანგი (MnO)		1.6	3.1	1.6
	ალუმინის ოქსიდი (Al ₂ O ₃)		6.6	3.6	4.7
3	წიდის ჯერადობა (წიდის მასა / ლითონის მასა)	-	3.5	2.6	3.2
4	წიდის ფუძიანობა (CaO + MgO / SiO ₂)	-	0.60	0.57	0.59
5	ელემენტების გადასვლა ლითონში:				
	მანგანუმი	%	88	85	86
	სილიციუმი		90	90	92
	ბორი		65	67	65
	ტიტანი		92	92	93

გამოდნობილი შენადნობის ნატეხები (3 –4 სმ) წარმოდგენილია მე-5 სურათზე.



სურ. 5 შენადნობი Fe-Si-Mn-B

მამასადამე, მსხვილ ლაბორატორიულ მასშტაბში, ინდუქციურ ღუმელში, დნობის სილიკოთერმული პროცესით დამუშავდა შენადნობ Fe-Si-Mn-B -ის მიღების ინოვაციური ტექნოლოგია კაზმში დაბალხარისხოვანი ბორის შემცველი მასალისა და მანგანუმშემცველი ნარჩენების გამოყენებით. დადგინდა კაზმების ოპტიმალური შედგენილობა.

დასკვნები

1. ფოლადზე ბორის ეფექტური ზეგავლენისა დამიზნობრივი ბაზრის მოთხოვნილების გათვალისწინებით დადგინდა, რომ მაღალხარისხოვანი კომლექსური შენადნობების წარმოების საწარმოს შიგა მოხმარებისათვის აქტუალურია დამუშავდეს ფერუმ-სილიციუმ-მანგანუმ-ბორის (Fe-Si-Mn-B) გამოდნობის სილიკოთერმული ტექნოლოგია ინდუსტრიულ ღუმელში გრაფიტის ტიგელში.

2. თერმოდინამიკული კვლევის შედეგად:

- პირველად გამოთვლილია ურთიერთქმედების ენერგია Mn – B -ის რეგულარული ხსნარისათვის ($Q_{Mn-B} = -122.1 \text{ kJ/mole}$) და გაანალიზირებულია Si – Fe – B – C – O, Si – Mn – B – C – O სისტემებში ბორის ოქსიდის ნახშირბადთერმული აღდგენის თერმოდინამიკული პროცესის მიმდინარეობა;

- განსაზღვრულია, რომ ბორის ოქსიდის ნახშირბადთერმული აღდგენა მიმდინარეობს ~ 1500 – 1600 K ტემპერატურაზე შუალედური პროდუქტის - ბორის კარბიდის (B₄C) – წარმოქმნით, რომელიც ~ 1900 K-ში მდებარეობს სილიციუმის ოქსიდით, განსაზღვრული შედგენილობის ბორის შემცველი თხევადი შენადნობის ფორმირებით.

3. თურქეთის ბორის შემცველ დაბალხარისხოვან მასალაზე ტემპერატურული ზემოქმედების გამოსაკვლევადა, ჩატარდა თერმოგრაფიმეტრიული კვლევა და დადგინდა, რომ ამ მასალას 1000 °C ტემპერატურამდე არ ახასიათებს ჩაჯდომა ან დარბილება, ან მნიშვნელოვანი გარდაქმნები. იგი სრულიად შეაძლებელია გამოყენებულ იქნას ფეროშენადნობების გამოსადნობად როგორც ინდუსტრიულ, ასევე მადანთერმულ ღუმელებში.

4. მსხვილ ლაბორატორიულ მასშტაბში, ინდუსტრიულ ღუმელში, დნობის სილიკოთერმული პროცესის კვლევის შედეგად, განისაზღვრა კაზმების ოპტიმალური შედგენილობა და დამუშავდა შენადნობ Fe-Si-Mn-B -ის მიღების ინოვაციური ტექნოლოგია, თურქული დაბალხარისხოვანი ბორის შემცველი მასალისა და ადგილობრივი მანგანუმშემცველი ნარჩენების გამოყენებით. შენადნობის შედგენილობაა, მას. %: მანგანუმი 72 – 75, სილიციუმი 18 – 20, ბორი 0.7 – 1.0, ტიტანი - 1.5, ფოსფორი 0.22 – 0.24, რკინა = დანარჩენი.

საინფორმაციო წყაროები

1. Н. П. Лякишев, Ю. Л. Плинер, С. И. Лаппо. Боросодержащие стали и сплавы. М., «Металлургия», 1986, 191 с. с илл;
2. К. А. Ланская. Высокохромистые жаропрочные стали. М., «Металлургия», 1976, 216 с. с илл;
3. Г. С. Ершов, Ю. Б. Бычков. Физико-химические основы рационального легирования сталей и сплавов. М., «Металлургия», 1982, 360 с. с илл;
4. К. Shölle. Stahlberatung, # 2. V. 8, 1981, pp. 14-17;
5. V. M. Karadia. Hardenability Concepts with Application to Steel. Chicago, 1977, pp. 421 – 447;
6. Patent of Japan, # 56-9223, 1981;
7. Т. А. Чубинидзе, А. Л. Оклеи, М. А. Журули. Производство высокопрочных труб нефтяного сортамента с использованием комплексного сплава с бором и титаном. Сб. «Проблемы сварки, металлургии и родственных технологий», в. 3. GWA, Тбилиси, 1998;
8. А. Ю. Арсенишвили, М. А. Журули, А. Н. Дьяченко и др. Способ раскисления боросодержащих сталей. Авторское свидетельство СССР, № 718484, БИ, № 8, 1980;
9. Т. А. Чубинидзе, В. Д. Мгеладзе, А. А. Цкитишвили. Разработка и освоение технологии производства силикомарганца с бором, алюминием и титаном. Сб. «Переработка железных и марганцевых руд Закавказья». „მეცნიერება“, თბილისი, 2000, გვ. 101–113;
10. Т. А. Чубинидзе, М. А. Журули, А. Л. Оклеи и др. Углетермическое производство кремнистых комплексных сплавов с бором. Сталь, № 10, Москва, 1990;
11. В. И. Жучков, А. А. Акбердин, Н. А. Ватолин и др. Применение боросодержащих материалов в металлургии. Электromеталлургия, № 3, 2011, с. 25 – 28;
12. <http://cjmetal.en.made-in-china.com/product/1BcJZO1bLTWh/China-High-Purity-Ferro-Boron-Ferro-Silicon-Boron.html>
13. Т. А. Чубинидзе, М. А. Журули, А. А. Цкитишвили. Использование низкокачественного и вторичного сырья при выплавке сплава кремний – марганец – кальций – бор –

алюминий – титан (ФС40МнКАБТ). Сб. «Переработка железных и марганцевых руд Закавказья». „მეცნიერება“, თბილისი, 2000, გვ. 114–118;

14. А. Ю. Арсенишвили, А. Л. Оклей, Ю. Н. Суровой и др. Термодинамический анализ получения сплава кремний-марганец-кальций. Сб. «Теория металлургических процессов», М., «Металлургия», в. 3, 1975, с. 87-96;

15. Т. А. Чубинидзе, А. Ю. Арсенишвили, А. Л. Оклей и др. Термодинамический анализ получения сплава кремний-марганец-кальций-барий-алюминий-титан (КМКБаАТ). Известия АН ГССР, т. 4, № 2, «Мецниереба», Тбилиси, 1978, с. 147-154;

16. В. А. Попов, В.П. Зайко и др. Производство ферросплавов. М., «Металлургия», в. 4, 1975, с. 101-107;

17. Г. В. Самсонов, Т. И. Серебрякова, В. А. Неронов. Бориды. «Атомиздат», 1975, 376 с. с илл;

18. Д. Ф. Эллиот, М. Глейзер, В. Ромакришна. Термохимия сталеплавильных процессов (пер. с англ.). М., «Металлургия», 1969, 253 с. с илл;

19. Д. Ш. Цагареишвили. Методы расчёта термодинамических и упругих свойств кристаллических неорганических веществ. Тбилиси, «Муцниереба», 1977, 264 с. с илл.

20. И. С. Омиадзе, А. А. Надирадзе, Д. Ш. Цагареишвили. Сообщения АН ГССР, Серия химическая, т. 5, № 3, 1979;

21. O. Kubashewski, G. V. Alcock. Metallurgical Thermochemistry. Pergamon Press, Oxford-New York, 1977, p. 449;

22. Т. А. Чубинидзе, А. Л. Оклей, М. А. Журули. Об энергии взаимодействия в системе Si – В. Известия АН СССР, Металлы, 1982, с. 199 – 201.

23. Д. Л. Кунин, А. М. Головин, Ю. Н. Суровой. Проблемы дегазации металлов. М., «Наука», 1972;

24. Р. Дуррер, Г. Фолькерт. Металлургия ферросплавов. М., «Металлургия», 1976, 480 с. с илл;

25. И. С. Куликов. Раскисление металлов. М., «Металлургия», 1975, 503 с. с илл;

26. Ю. О. Есин, В. М. Баев, П. В. Гельд. Сб. «Производство ферросплавов», № 8. НИИМ, М., «Металлургия», 1980, с. 32 – 34;

27. <http://www.xumuk.ru/spravochnik/393.html>

28. <http://www.xumuk.ru/spravochnik/587.html>

29. Бурылёв Б. П. Известия Вузов, ЧМ, № 10, 1964, с. 5 – 12;