МЕТАЛЛУРГИЯ ЧЕРНЫХ, ЦВЕТНЫХ И РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ

УДК 621.74

Манашев И.Р., Гаврилова Т.О., Шатохин И.М., Зиатдинов М.Х.

ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА АЗОТИРОВАННЫХ ФЕРРОСПЛАВОВ МЕТОДОМ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА

Аннотация. *В работе на примере синтеза композиционных сплавов на основе нитридов ванадия, хрома и кремния изложены результаты исследований по получению в режиме горения нового класса легирующих материалов. Доказана принципиальная возможность создания СВС производства различных композиционных ферросплавов для сталеплавильного производства при использовании в качестве сырья обычных ферросплавов. Показано, что степень азотирования ферросплавов в режиме фильтрационного горения сильно зависит от давления азота, дисперсности порошка исходного материала и пористости азотируемых образцов. Чем выше давление азота, больше пористость образцов и крупнее частицы исходного порошка ферросплава тем большее количество азота фиксируется в продуктах горения. Более плотные образцы и образцы из более крупного порошка ферросплава азотируются в более узком диапазоне давления азота. Для инициирования стабильного послойного горения в таких образцах необходимо более высокое давление. Показано, что в зависимости от состава исходного ферросплава его азотирование может происходить либо по твердофазному (феррохром), либо по жидкофазному механизмам (ферросилиций, феррованадий). В первом случае температура горения ниже температуры плавления исходного сплава, а также эвтектики в системе Cr-Fe-N. Во втором – она выше. При твердофазном азотировании насыщение ферросплава азотом всегда происходит стадийно: при послойном горении и объёмном догорании. При жидкофазном азотировании в зависимости от количества жидкой фазы в волне горения поглощение азота может происходить как в одну, так и в две стадии. При образовании большого количества плавленых продуктов горения (феррованадий) доазотирование отсутствует. При меньшей доли жидких продуктов горения (ферросилиция) вклад дореагирования значителен.*

Ключевые слова: *самораспространяющийся высокотемпературный синтез, ферросплавы, нитрид феррованадия, нитрид феррохрома, нитрид ферросилиция, фильтрационное горение, микролегирование, азотирование.*

Введение

Производство стали неуклонно растет. В 2018 г. в мире было выплавлено свыше 1,7 млрд. тонн стали. Использовано свыше 2 млрд т руды, ~ 1,2 млрд т угля, ~ 0,2 млрд т извести, более 0,06 млрд т ферросплавов. В будущем этот рост сохранится. Нагрузка на окружающую среду увеличится. Экологические проблемы остро стоят перед человечеством во многом «благодаря» металлургам. Увеличение производства стали может стать непосильным бременем для окружающей среды. Вместе с тем в настоящее время реальная альтернатива стали отсутствует. Сталь является основным конструкционным материал и останется таковым в ближайшие десятилетия. Несмотря на то, что увеличивается потребление алюминия, титана и других металлов, а также пластмасс, керамики и иных конструкционных материалов, сплавы на основе железа еще долго будут доминировать в строительстве, транспорте, энергетике и т. д. Единственным путем сохранения масштабов применения стали для поддержания устойчивого развития мировой экономики без увеличения вредного воздействия на экологию является улучшение ее механических свойств. Повышая прочность и других физико-механические характеристики металла, можно значительно сократить его расход при повышении эксплуатационных параметров конечных изделий и увеличении их долговечности.

Одним из наиболее эффективных путей достижения необходимого уровня эксплуатационных свойств стали является микролегирование. В качестве микролегирующих элементов используют как металлы (V, Nb, Ti, Al и др.), так и неметаллы (N, B, P и др.). В связи с этим возрастают требования к качеству легирующих материалов. Их химический состав и структура должны обеспечивать высокое и стабильное усвоение микролегирующих элементов стальным расплавом. Для эффективного микролегирования стали требуется строгая дозировка микролегирующих элементов, которую можно достигнуть только при контролируемой степени их усвоения расплавом при минимальном расходе самой лигатуры. Традиционная печная технология производства сплавов для микролегирования практически исчерпала себя. Новый импульс для расширения применения сплавов для микролегирования может дать переход на композиционные ферросплавы. Стабильный оптимальный химический состав таких сплавов и композиционная структура гарантируют получение требуемой концентрации микролегирующих элементов в стали с минимальными затратами. Важным является также то, что микролегирующий элемент в композиционных лигатурах представлен в виде дисперсных частиц тугоплавких соединений: нитридов, боридов, силицидов и т. д. Синтез таких композиционных материалов осуществляется особым беспечным способом –

© Манашев И.Р., Гаврилова Т.О., Шатохин И.М., Зиатдинов М.Х., 2019

самораспространяющимся высокотемпературным синтезом (СВС).

СВС или синтез горением – это отечественный технологический процесс, предложенный более 45 лет назад [1]. Обычный СВС осуществляют за счет тепла, выделяющегося в результате экзотермических реакций синтеза из элементов. В СВС реакциях кислород отсутствует [2]. Здесь роль окислителя играют другие неметаллы (C, B, N, H и др.). Отличием СВС от привычного кислородного горения является отсутствие отходов, твердых или газообразных. В металлургии СВС технология до последнего времени практически не использовалась вследствие дороговизны порошков чистых металлов и неметаллов [3, 4]. Проблема применения СВС технологии в металлургии решена путем разработки концепции «металлургического СВС» процесса, в котором твердопламенное горение осуществляется за счет обменных экзотермических бескислородных реакций [5]. При синтезе композиционных легирующих материалов основным сырьем являются ферросплавы, лигатуры и сплавы цветных металлов. Дополнительная их СВС обработка позволяет получить новый комплекс свойств и обеспечить их технологическую и экономическую эффективность.

В настоящей работе на примере синтеза композиционных азотсодержащих ферросплавов показана возможность создания СВС производства материалов для металлургии. Такая возможность демонстрируется на примерах получения лигатур на основе нитридов V, Cr и Si как наиболее востребованных для микролегирования стали азотом. Азот как легирующий элемент стали известен более 80 лет. Достоинствами азота являются его доступность и практически неисчерпаемые запасы в природе. Технология его «добычи» не причиняет вреда окружающей среде и не сопровождается образованием отходов. Азот в природе встречается в газообразном виде. Для введения в сталь его обычно фиксируют в составе ферросплавов. Легирование при помощи сплавов является основным способом выплавки сталей с азотом ввиду его универсальности, а технология азотирования при помощи порошковой проволоки позволяет повысить степень усвоения азота и строго дозировать его концентрацию.

Материалы и методы исследования

В качестве исходных материалов использовались стандартные ферросплавы (табл. 1). Для выделения порошков нужной дисперсности применялись стандартные сита. Содержание азота и кислорода определяли с помощью прибора LECO TCH-600. Фазовый состав исходных и синтезированных сплавов определялся с помощью дифрактометра Shimadzu XRD 6000. Для азотирования использовался азот газообразный чистотой 99,95 % (ГОСТ 9293-74).

Синтез горением осуществлялся на установке лабораторный СВС реактор высокого давления [5]. В экспериментах использовались цилиндрические образцы двух видов: формованные и неформованные. В первом случае образцы получали прессованием, во втором - порошок ферросплава засыпался в газопроницаемый контейнер из стальной сетки. Температура горения ($T_г$) измерялась с помощью W/Re 5/20 термопар. Спай термопары помещался в нижний торец образца на глубину ~1,5 см.

Результаты исследований и их обсуждение

При синтезе композиционных азотированных ферросплавов одним из реагентов является азот. Такой синтез реализуется в режиме фильтрационного горения, который характеризуется сильной зависимостью параметров горения от давления азота (P_{N2}), дисперсности порошка ($d_п$) и пористости образцов ($П_{обр.}$) [2, 6].

Синтез композиционного азотированного феррованадия. К настоящему времени разработано много различных марок сталей, содержащих V и N. При этом наибольшее применение получили HSLA и рельсовые стали [7]. За рубежом для выплавки HSLA сталей с V и N используют преимущественно сплав NITROVAN [8]. Высокая концентрация примесей (S, C и др.), высокая температура плавления ($T_{пл.}$) (~2400° C) и низкая плотность (2,5-3 г/см^3) ограничивают его применение. NITROVAN отличается низким и нестабильным усвоением азота и ванадия стальным расплавом.

В России основным источником ванадия для микролегирования стали является феррованадий с ~ 50 % V. Производят его экономичным силикотермическим восстановлением технической пятиокиси ванадия. Сплав представляет собой интерметаллид со структурой σ-фазы. Такой феррованадий хрупок, поэтому получение порошка для азотирования не представляет трудностей.

Таблица 1

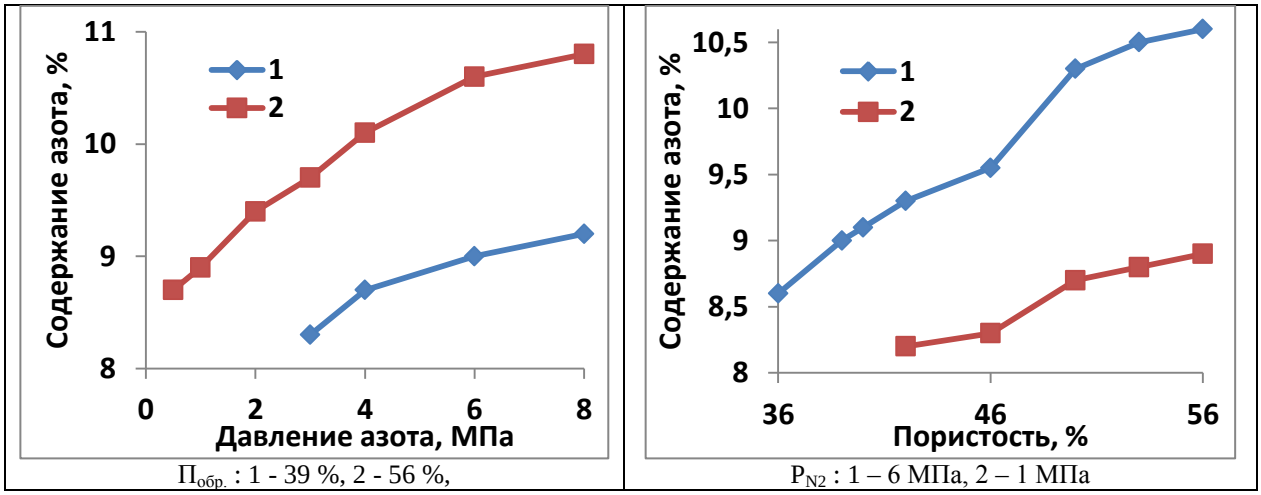
Состав исходных ферросплавов

Марка	ГОСТ	Ведущий элемент, %	C	Si	S	P	Al	Mn	Фазовый состав
ФВд50У0,5	27130-94	V: 52,4	0,38	1,9	0,01	0,06	0,1	3,6	σ-VFe
ПФН	4757-91	Cr: 75,6	0,03	0,7	0,01	0,02	0,18	-	Cr(Fe)
ФС75	1415-93	Si: 79,4	0,08	79,4	0,01	0,02	0,3	0,3	Si, $FeSi_2$
ФС65	1415-93	Si: 68,1	0,07	68,1	0,01	0,02	1,6	0,4	$FeSi_2$, Si
ФС45	1415-93	Si: 48,3	0,23	48,3	0,01	0,03	0,8	0,7	$FeSi_2$, FeSi

При повышении давления азота и увеличении пористости образцов растет концентрация азота в продуктах горения (рис. 1). Пористость образцов 56% соответствует пористости порошковой засыпки без уплотнения, а 39% - пористости прессованных образцов. Прессованные образцы не горят при давлении менее 3 МПа, а непрессованные – менее 0,5 МПа. Интервал пористости образцов 36-46% был получен в формованных образцах путем варьирования давления прессования, а диапазон 50-56% – в непрессованных. Образцы с низкой пористостью в режиме горения не азотируются. Чем ниже давление азота, тем уже диапазон пористости, при которой возможно горение. При повышении давления азота и увеличении пористости образцов улучшаются условия фильтрации при горении, что приводит к росту количества азота, фиксируемого в продуктах синтеза.

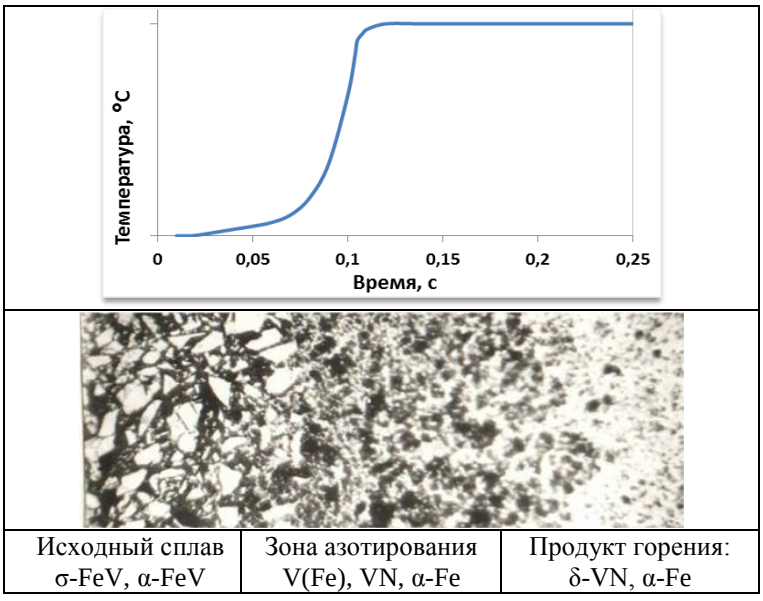
Азотированию подвергались порошки феррованадия различных фракций. Полидисперсный порошок исходного феррованадия просеивался через сита размером ячеек 50, 100, 160 и 315 мкм. Непрессованные образцы различной дисперсности азотировались при давлении 1 и 6 МПа. При более высоком давлении становится возможным азотирование более крупного порошка. Порошок дисперсностью -315 мкм проазотировать в режиме горения не удается. С ростом размеров частиц степень азотирования незначительно повышается: с 8,8 до 9,4 при 1 МПа (-50 и -100 мкм) и с 10,6 до 11,5 при 6 МПа (-50 и -160 мкм).

Температура горения феррованадия в азоте в зависимости от условий процесса изменяется в пределах 1480–1560°С. Она коррелируются с содержанием азота в продуктах горения. На рис. 2 представлен типичный температурный профиль, полученный с помощью термопары.



$П_{обр.}$: 1 - 39 %, 2 - 56 %, P_{N2} : 1 – 6 МПа, 2 – 1 МПа

Рис. 1. Влияние давления азота и пористости образцов на содержание азота в (Fe-V), $d_п \leq 50$ мкм



Исходный сплав σ-FeV, α-FeV	Зона азотирования V(Fe), VN, α-Fe	Продукт горения: δ-VN, α-Fe

Рис. 2. Типичный температурный профиль азотирования феррованадия и структура зоны горения, размер частиц менее 50 мкм

Температурный профиль совмещен со структурой зоны горения, зафиксированной закалкой горящего образца. Из такого образца был изготовлен шлиф.

Из рис. 2 видно, что максимальная температура ($T_г$) достигается очень быстро (~0,1 с). Примерно столько же времени занимает процесс превращения исходного порошка феррованадия (σ-FeV) в композиционный продукт (δ-VN + α-Fe). Формированию практически беспористой композиционной структуры способствует «взрывное» азотирование в результате σ→α реакции [5]. Ускоренное уплотнение является причиной отсутствия дореагирования при азотировании феррованадия. При азотировании металлов и ферросплавов поглощение азота может происходить стадийно. Стадийность фиксируется при сжигании образцов в специальной СВС установке с непрерывной регистрацией их веса (рис. 3). При горении феррованадия реализуется одностадийное азотирование, Образцы (Fe-V) после горения имеют плавленую структуру пористостью менее 10%.

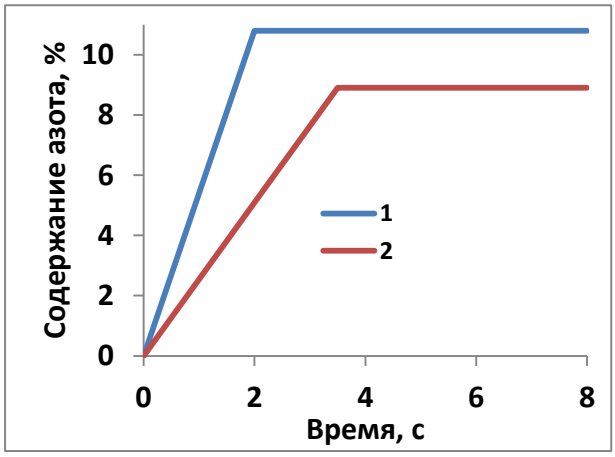


Рис. 3. Гравиметрические кривые азотирования феррованадия: 1 – 8 МПа; 2 – 1 МПа

Азотирование феррохрома. В настоящее время азотированный феррохром используют для выплавки большого класса нержавеющих сталей. Наиболее устоявшимися является выплавка аустенитных нержавеющих сталей с Cr-Mn и Cr-Mn-Ni основами. Различные варианты этих сталей стандартизированы. Широко распространенными и массовыми являются так называемые стали «серии 200» (UNS20100, UNS20200, UNS20500 и т.д.). В настоящее время наибольшее количество азотсодержащих нержавеющих сталей выплавляется в странах с наиболее динамично развивающейся металлургией Китае, Индии и др. Хромомарганцевые азотсодержащие стали применяют в строительстве, транспорте, химической и пищевой промышленности, из них делают детали автомобилей и бытовой техники, посуду и т. д.

Кроме сталей 200-й серии, которые являются массовыми, с широким спектром применения разработаны и используются высокоазотистые стали с узкоспециальным назначением. Из-за своих уникальных свойств они стали буквально безальтернативными. Яркими примерами таких сталей являются сталь 08-12Х18АГ18 с ~0,5% N для изготовления бандажных колец турбогенераторов, жаропрочная сталь 55Х21Г9АН4 с 0,3-0,6% N для клапанов двигателей автомобильной техники, а также стали для работы в криогенных условиях и морской воде. Фактически только азотированием можно достичь одновременного повышения прочности, вязкости и коррозионной стойкости металла [9, 10].

Для азотирования использовали наиболее чистый по примесям порошок алюминотермического феррохрома. Порошок феррохрома ($d_п$ ≤ 0,02; 0,04 и 0,08 мм) сжигали без уплотнения в газопроницаемых оболочках из стальной сетки. Горение в прессованных образцах не удается инициировать при давлении азота до 10 МПа. Причиной этого является низкая экзотермичность реакций образования нитридов хрома. Взаимодействие феррохрома с азотом в волне горения реализуется по твердофазному механизму. Низкоуглеродистый феррохром плавится при 1550-1670°С. В системе Cr-Fe-N температура появления жидкой фазы выше температуры горения. В диапазоне P_{N2} = 2,0-10,0 МПа температура горения составила1220-1300°С при расчетной ~1680°С. На рис. 4 представлен типичный температурный профиль азотирования феррохрома. С ростом начальной температуры ($T_о$) скорость горения феррохрома увеличивается. При $T_о$ ≥ 400° С азотируются и более крупные порошки феррохрома ($d_п$ ≤ 0,2 мм). Твердофазный механизм способствует достижению высокой степени азотирования. Для сплава с 75,6 % Cr расчетная концентрация азота 16,9 %, а реально достигнутое – ~14,2 % N. Чем мельче порошок, тем больше степень азотирования феррохрома (рис. 5). Азотированный феррохром имеет композиционную структуру, состоящую из нитрида $(Cr_xFe_y)_2N$ и твердого раствора азота в феррохроме Cr(Fe, N) (рис. 6, табл. 2).

Азотирование феррохрома происходит в фильтрационном режиме. Основными параметрами являются химический состав исходных материалов, размер частиц азотируемого сплава, проницаемость порошковой засыпки, давление азота и условия его доставки в реакционную зону. Азотирование феррохрома в режиме горения реализуется в твердой фазе. Температура горения ограничена температурой диссоциации CrN. При азотировании феррохрома можно получить нитрид с 8,8-14,2% N.

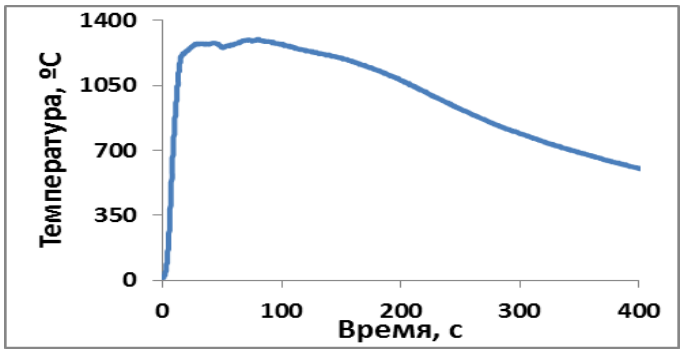


Рис. 4. Типичный температурный профиль азотирования феррохрома:
$\mathbf{P_{N2}}$ – 5 МПа; $\mathbf{T_г}$ = 1280ºС

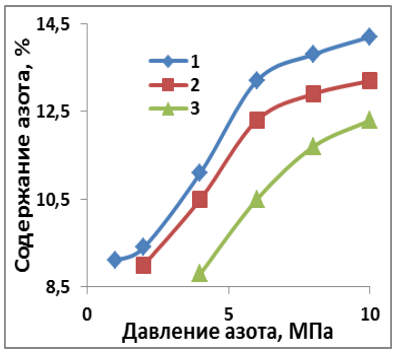
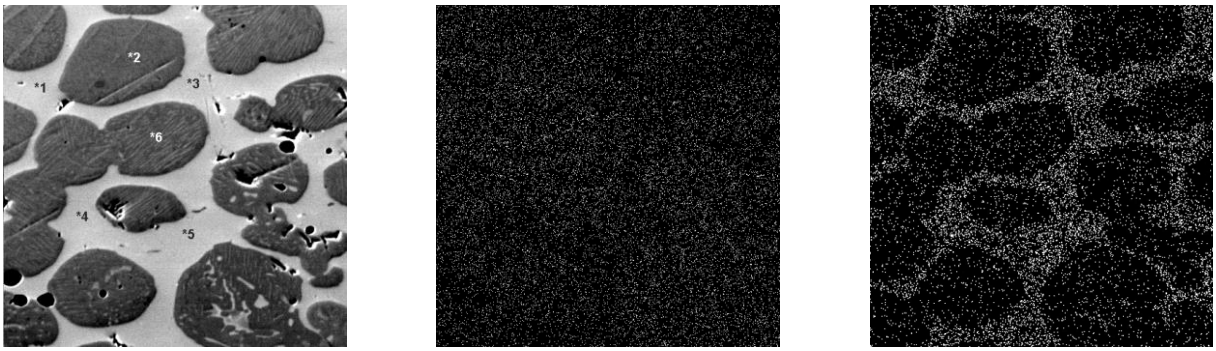


Рис. 5. Влияние $\mathbf{P_{N2}}$ на содержание азота в феррохроме; $\mathbf{d_п}$:
1 – 0,02 мм, 2 – 0,04 мм 3 – 0,08 мм



а б в

Рис. 6. Микроструктура и микроанализ азотированного феррохрома

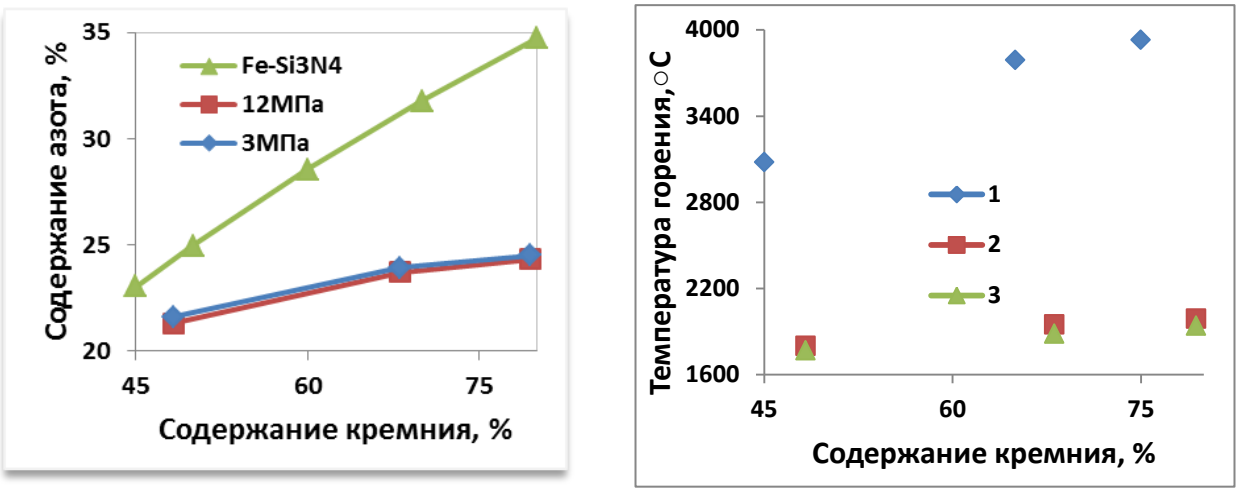
Таблица 2

Результаты микроанализа азотированного феррохрома (рис. 7, а)

	1	2	3	4	5	6
Cr (а)	57,7	82,8	66,6	66,1	57,6	78,1
Fe (б)	33,1	6,3	25,5	27,5	33,5	13,3
N	3,4	10,7	3,8	2,0	3,1	7,2
Фазы	Cr(Fe,N)	$(Cr_xFe_y)_2N$	Cr(Fe,N)	Cr(Fe,N)	Cr(Fe,N)	$(Cr_xFe_y)_2N$

Азотирование ферросилиция. Закономерности азотирования ферросилиция в режиме горения близки с закономерностями горения кремния [11]. Ферросилиций плавится при более низких температурах, чем металлический кремний. Сплавы, содержащие от 40 до 80% Si, начинают плавиться при нагреве свыше 1210°С. Поэтому сильнее проявляются эффекты, обусловленные образованием жидкой фазы. Ферросилиций, так же как феррованадий и феррохром, азотируется в фильтрационном режиме. При таком режиме закономерности горения, а также состав и структура продуктов синтеза сильно зависят от давления рабочего газа, проницаемости шихты, размеров частиц сплава, а также количества азотируемой смеси, введения в шихту дополнительных технологических ингредиентов, их химического и фазового состава, уровня исходного разогрева исходной смеси, наличия жидких фаз в шихтовых материалах или продуктах горения. Подтверждением этому служат зависимости степени разогрева, а также количества азота в продуктах горения ферросилиция от концентрации кремния (рис. 7). С увеличением в сплаве содержания кремния повышается его активность. Ферросилиций интенсивнее реагирует с азотом. В результате этого значительно увеличивается скорость горения. При этом концентрация азота в продуктах горения также увеличивается (рис. 7, а), в то время как доля кремния, превратившегося в нитрид, снижается по мере уменьшения в сплавах содержания железа. При этом повышение давления азота приводит лишь к незначительному увеличению температуры горения ферросилициевых сплавов.

При более высоком содержании в ферросилиции кремния большее количество азота фиксируется в продуктах горения. При повышении давления азота температура горения всех марок ферросилиция повышается незначительно (рис. 7, б). Чем больше кремния превращается в нитрид, тем выше температура горения. При давлении 1,0-12,0 МПа степень превращения кремния в нитрид далека от максимальных значений. Разогрев, достигаемый при горении ферросилиция в азоте, много выше его температуры плавления.



а б

Рис. 7. Влияние концентрации кремния в ферросилиции на содержание азота (а) и температуру горения (б): 1 – расчет; 2 – 12 МПа; 3 – 3 МПа; $d_п \leq 0,08$ мм

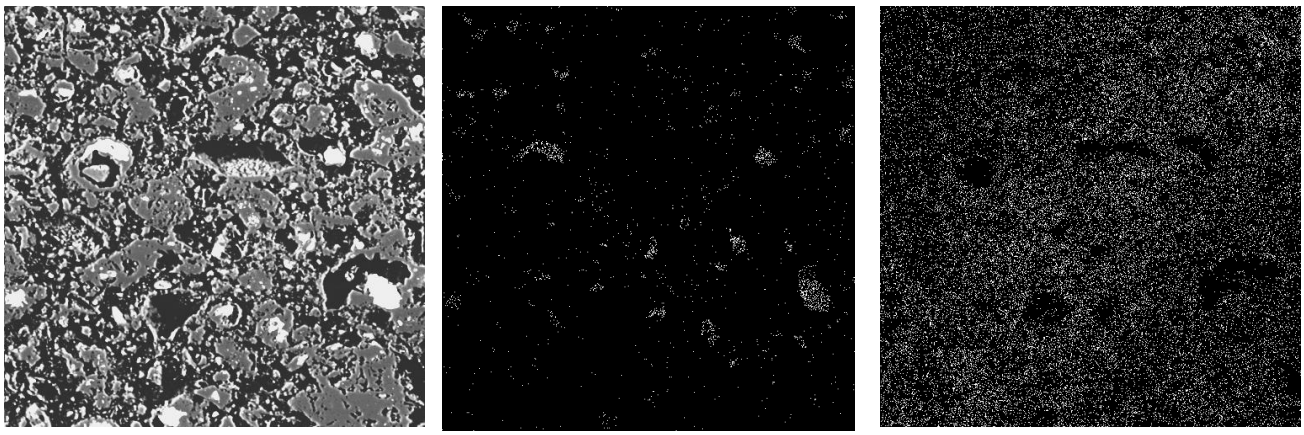
Начало температуры плавления ферросилиция марок ФС65 и ФС75 ~ 1200° С, а при температуре свыше 1300-1350° С они полностью жидкие. Анализ микроструктур не полностью сгоревших образцов подтверждает, что в волне горения происходит интенсивная коагуляция расплавившихся частиц ферросилиция. Реакционная поверхность в результате этого уменьшается, что приводит к неполному превращению кремния в нитрид.

Азотирование ферросилиция происходит медленно: при $\mathbf{P_{N2}}$ = 12,0 МПа скорость горения $\mathbf{U_г}$ = 0,55-0,60 мм/с. Причиной этого является низкая растворимость азота в твердом и жидком кремнии, низкая диффузионная подвижность атомов N и Si, низкая теплопроводность нитрида кремния Si_3N_4 и ферросилициевых сплавов. Чем больше размер частиц сплава, тем меньшее количество азота фиксируется в продуктах горения вследствие неполного перехода кремния в нитрид.

Фильтрация азота создается за счет разности давлений в реакционной зоне и внешнем пространстве. Азот непрерывно поглощается, и давление в зоне реакции снижается. Таким образом, реакционная зона действует как химический насос, закачивающий газ в волну горения. Чем больше пористость, тем эффективнее фильтрация, тем лучшие условия создаются для горения. Чтобы возникла стадия доазотирования, необходимо, во время горения сохранить проницаемость образцов и неполноту перехода кремния в нитрид непосредственно в волне синтеза. Пористость продуктов горения составляет 35-55 %. Анализ химического состава образцов, закаленных резким прерыванием горения, позволил обнаружить, что при дореагировании происходит значительное увеличение концентрации в них азота.

Основной фазой, содержащейся в азотированном ферросилиции, является β-Si_3N_4. Заметных количеств α- Si_3N_4 не обнаруживается. На фазовый состав наибольшее влияние оказывает количество кремния, превратившегося в нитрид (Si → Si_3N_4). После азотирования в режиме горения образуется композиционный продукт, основу которого составляет β-Si_3N_4 (60-85%). При полном превращении кремния в нитрид связкой для него будет служить α-Fe, а при низкой - его силициды.

Вследствие большого содержания кремния в исходном сплаве и большой разницы в плотностях основных его ингредиентов (Si и Fe) в композиции, синтезированном из сплава ФС75, объёмная доля нитрида превышает 90% (рис. 8). При этом Fe распределено по объёму в виде отдельных островков размером до~200 мкм. Образование их происходит вследствие слияния расплава Fe и его силицидов.Таким образом, СВС метод позволяет синтезировать композиционный сплав на основе Si_3N_4, используя в качестве исходного материала всех марок ферросилиция. Основу их составляет наиболее термостабильный нитрид кремния β-модификации. Такая форма Si_3N_4 наиболее эффективна для применения в леточных и желобных массах и в качестве компонента легирующих материалов. Для практического применения оптимальным является использование сплава ФС75 при производстве продукции для огнеупоров, а для легирования стали – наиболее чистые по примесям марки сплава ФС65.



x300 Fe Si

Рис. 8. Микроструктура и микроанализ СВС – нитрида ферросилиция

В начале 2000-х на Магнитогорском металлургическом комбинате и предприятии «ВИЗ-сталь» началось освоение процесса производства трансформаторной стали из металла, выплавленного в 350-тонных конвертерах с разливкой на УНРС в слябы весом 16 т и прокаткой на широкополосном стане 2000. Одним из самых сложных моментов в технологии выплавки новой стали было получение в ней требуемого (0,009-0,012%) содержания азота - ключевого легирующего элемента. Именно азот, образуя наноразмерные нитриды алюминия, позволяет формировать при термообработке уникальную ребровую текстуру, определяющую высокие магнитные характеристики металла. Решением этой проблемы стало применение композиционного азотированного ферросилиция (**Si_3N_4-FeSi-Fe**) марки НИТРОФЕСИЛ®А, разработанного в «НТПФ “Эталон”». В настоящее время весь трансформаторный металл в России выплавляется микролегированием с его помощью. В кусковом виде лигатуру присаживают в ковш во время выпуска для предварительного легирования металла азотом перед внепечной обработкой. В готовой стали требуемое его содержание получают корректировкой порошковой проволокой с той же лигатурой. Такая технология обеспечивает выход высших марок по содержанию азота в ковшовой пробе на уровне 80-90%, а в подкате - 100%. Узкие пределы его концентрации обеспечивают выход готовых листов высшего качества по уровню магнитных свойств в пределах 92-95%.

В настоящее время ОАО «НЛМК», используя опыт ОАО «ММК», при выплавке трансформаторной стали в кислородных конвертерах для корректировки содержания азота применяет порошковую проволоку с азотированным ферросилицием в качестве наполнителя. Это в условиях конвертерного цеха НЛМК позволило: уменьшить разброс значений содержания азота в стали (рис. 9).

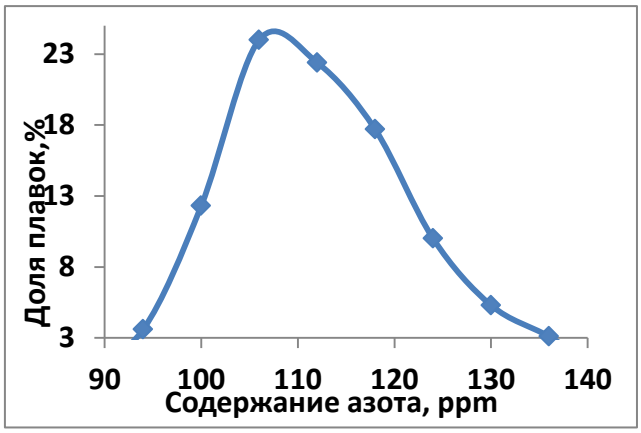


Рис. 9. Распределение содержания азота в стали

Начиная с 2005 года на российских предприятиях был внедрён вариант модифицирования стали азотом, основанном на введении в ковш нитрида кремния с помощью трайбаппарата, что позволило окончательно закрепить преимущество нитридного варианта по уровню магнитных свойств (снижение потерь $P_{1,7/50}$ при толщине полос 0,27 и 0,23 мм составило 0,09 Вт/кг), снижению расходного коэффициента (с 1,24 до 1,12 т/т), снижению расхода электроэнергии (с 2,83 до 2 МВтч/т).

Заключение

На примере синтеза композиционных азотсодержащих ферросплавов на основе нитридов V, Cr и Si продемонстрирована возможность создания СВС производства материалов для металлургии. Показано, что, используя в качестве сырья стандартные ферросплавы отечественного производства, возможно синтезировать композиционные лигатуры, сочетающие высокое содержание азота с высокой плотностью. Новые композиционные ферросплавы прошли успешные опытно-промышленные испытания на металлургических заводах России: композиционный

азотированный феррованадий при выплавке высокопрочной низколегированной и рельсовой стали («ЕВРАЗ НТМК», «ЕВРАЗ ЗСМК» и др.), композиционный азотированный феррохром при выплавке различных марок нержавеющей стали (ПАО «Электросталь», ПАО «Русполимет» и др.), композиционный азотированный ферросилиций при выплавке трансформаторной стали (ПАО «НЛМК», ПАО «ММК»).

Список литературы

1. Мержанов А. Г., Боровинская И. П. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез тугоплавких неорганических соединений // Докл. АН СССР. 1972. Т. 204. С 366-369.
2. Мержанов А. Г. Научные основы, достижения и перспективы развития процессов твердопламенного горения // Изв. РАН. Серия химическая. 1997. Т. 46. № 1. С. 7-31.
3. Levashov E. A., Mukasyan A. S., Rogachev A. S. and Shtansky D. V.. Self-propagating high-temperature synthesis of advanced materials and coatings. // International Materials Reviews, 2017. Vol. 62. No. 4. P. 203–239.
4. Mukasyan AS, Rogachev AS, Aruna ST. Combustion synthesis in nanostructured reactive systems. // Advanced Powder Technology. 2015. Vol. 26. No. 3. P. 954–976.
5. Ziatdinov M. Kh., Shatokhin I. M., Leont'ev L. I. SHS Technology for Composite Ferroalloys. 1. Metallurgical SHS: Nitride of Ferrovanadium and Ferrochromium // Steel in Translation. 2018. Vol. 48. No. 5. P. 269-276.
6. Munir Z. A., Holt J. B. The combustion synthesis of refractory nitrides. Part 1. Theoretical analysis // Journal of Materials Science. 1987. Vol. 22. Iss 2. P. 710–714.
7. Chukin M. V., Poletskov P. P., Nikitenko O. A., Nabatchikov D. G. Study of Microstructure of Rolled heavy Plates Made of Low-alloyed Pipe Steel with Increased Strength and Cold Resistance // CIS Iron and Steel Review. 2017. Vol. 13. P. 28–32.
8. Tian P., Zhong Z. Y., Bai R. G., Zhang X. L., Gao H. Application of Different Vanadium Alloys in Steel // Proceedings of the International Conference on Computer Information Systems and Industrial Applications (CISIA 2015). Bangkok, Thailand on June 28-29, 2015. P. 861-864.
9. Hanninen H.E. Application and Performance of high Nitrogen Steels // Steel GRIPS. 2004. N. 2. P. 371-380.
10. Kaputkina L.M., Svyazhin A.G., Smarygina I.V., Kindop V.E. Influence of Nitrogen and Copper on Hardening of Austenitic Chromiumnickel-manganese Stainless Steel // CIS Iron and Steel Review. 2016. Vol. 11. P. 30–34.
11. Mukasyan A. S., Merzhanov A. G., Martinenko V. M., Borovinskaya I. P. Blinov M. Y. Mechanism and Principles of Silicon Combustion in Nitrogen // Combustion Explosion Shock Waves. 1986. Vol. 22. No. 5. P. 534–540.
12. Ziatdinov M. Kh., Shatokhin I. M., Leont'ev L. I. SHS Technology for Composite Ferroalloys. 2. Synthesis of Ferrosilicon Nitrides and Ferrotitanium Boride // Steel in Translation. 2018. Vol. 48. No. 7. P. 411-418.
13. Shatokhin M., Ziatdinov M.Kh., Smirnov L.A., and Manashev I.R. "Nitrided Ferroalloy Production By Metallurgical SHS Process: Scientific Foundations and Technology" in Theoretical and practical conference with international participation and School for young scientists «FERROALLOYS: Development prospects of metallurgy and machine building based on completed Research and Development». KnE Materials Science, 2019, pages 191–206. DOI 10.18502/kms.v5i1.3969

Сведения об авторах

Манашев Ильдар Рауэфович – канд. техн. наук. зам. директора по развитию производства композиционных материалов, ООО «НТПФ «Эталон», г. Магнитогорск, Россия. E-mail: mirney@ya.ru

Гаврилова Татьяна Олеговна – зам. генерального директора, ООО «НТПФ «Эталон», г. Магнитогорск, Россия. E-mail: mail@ntpf-etalon.ru

Шатохин Игорь Михайлович – генеральный директор, ООО «НТПФ «Эталон», г. Магнитогорск, Россия. E-mail: mail@ntpf-etalon.ru

Зиатдинов Мансур Хузиахметович – д-р техн. наук, ведущий научный сотрудник, Томский государственный университет, г. Томск, Россия. E-mail:ziatdinovm@mail.ru

INFORMATION ABOUT THE PAPER IN ENGLISH

THEORY AND TECHNOLOGY OF NITRIDED FERRO-ALLOYS PRODUCTION BY SELF PROPAGATING HIGH TEMPERATURE SYNTHESIS

Manashev Ildar Rauefovich – Caud. Sci. (Eng.), Deputy Director of composite materials, NTPF Etalon LTD MSTU. E-mail: mirney@yandex.ru

Gavrilova Tatyana Olegovna – Deputy General Director, NTPF Etalon LTD. E-mail: mail@ntpf-etalon.ru

Shatokhin Igor Mikhailovich – Chief director NTPF Etalon LTD. E-mail@ntpf-etalon.ru

Ziatdinov Mansur Huziahmetovich – Dr.Sci. (Eng.), leading researcher, Tomsk State University, Tomsk, Russia. E-mail: ziatdinovm@mail.ru

Abstract: *The results of studies on the production of a new class of alloying materials in the combustion mode are presented on the example of synthesis of composite alloys based on vanadium, chromium and silicon nitrides. Prove the principal possibility of creation of the SHS in the production of various composite alloys for steelmaking when using as a raw material of conventional ferroalloys. It is shown that the degree of nitriding of ferroalloys in the regime of filtration combustion strongly depends on the pressure of nitrogen, dispersity of the powder starting material and porosity of the nitride samples. The higher the nitrogen pressure, the greater the porosity of the samples and larger particles of the original powder of the alloy the greater the amount of nitrogen fixed in the combustion products. More dense samples and samples of the larger ferroalloy powder nitrided in a more narrow range of nitrogen pressure. To initiate a stable filtration combustion in such samples need higher pressure. It is shown that depending on the composition of the initial ferroalloy, its nitriding can occur either by solid-phase (ferrochromium) or by liquid-phase mechanisms (ferrosilicon, ferrovanadium). In the first case, the combustion temperature below the melting point of the raw alloy, and eutectic in the system Cr-Fe-N. In the second it is higher. When solid-phase nitriding the saturation of the alloy with nitrogen always occurs in stages. Liquid-phase nitriding, depending on the amount of liquid phase in the combustion wave, the absorption of nitrogen can occur in one or in two stages. In the formation of a large number of processed combustion products (ferrovanadium) diazotoluene missing. At a lower fraction of liquid products of combustion (ferrosilicon) contribution to the response is significant.*

Keywords: *Self-propagating high-temperature synthesis, ferroalloys, ferrovanadium nitride, ferrochromium nitride, nitride ferrosilicon, filtration combustion, microalloying, nitriding.*

.

Ссылка на статью:
Манашев И.Р., Гаврилова Т.О., Шатохин И.М., Зиатдинов М.Х. Технология производства азотированных ферросплавов методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // Теория и технология металлургического производства. 2019. №4(31). С. 4-12.
Manashev I.R., Gavrilova T.O., Shatokhin I.M., Ziatdinov M.Kh. Theory and technology of nitrided ferro-alloys production by self-propagating high temperature synthesis *Teoria i tecnologia metallurgiceskogo proizvodstva.* [The theory and process engineering of metallurgical production]. 2019, vol. 31, no. 4, pp. 4-12.