

УДК 669.15-198

## ТЕХНОЛОГИЯ СВС КОМПОЗИЦИОННЫХ ФЕРРОСПЛАВОВ ЧАСТЬ I. МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЙ СВС ПРОЦЕСС. СИНТЕЗ НИТРИДОВ ФЕРРОВАНАДИЯ И ФЕРРОХРОМА

*Зиятдинов М.Х.<sup>1</sup>, д.т.н., старший научный сотрудник (ziatdinov@mail.ru)*

*Шатохин И.М.<sup>2</sup>, д.т.н., генеральный директор (mail@ntpf-etalon.ru)*

*Леонтьев Л.И.<sup>3,4,5</sup>, академик РАН, советник, д.т.н., профессор, главный научный сотрудник  
(lleontev@imet.ac.ru; leo@presidium.ras.ru)*

<sup>1</sup> Национальный исследовательский Томский государственный университет  
(634050, Россия, Томск, пр. Ленина, 36)

<sup>2</sup> ООО «НТПФ «Эталон»  
(455030, Россия, Магнитогорск, Западное шоссе, 15)

<sup>3</sup> Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН  
(119334, Россия, Москва, Ленинский пр., 49)

<sup>4</sup> Президиум РАН  
(119991, Россия, Москва, Ленинский пр., 32а)

<sup>5</sup> Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»  
(119049, Россия, Москва, Ленинский пр., 4)

**Аннотация.** Представлены результаты исследований по разработке специализированной СВС технологии композиционных ферросплавов для сталеплавильного и доменного производства. Принципиальная задача по их созданию решена путем разработки нового подхода к практической реализации СВС метода – металлургического СВС процесса. Металлургический вариант СВС основан на использовании в новом процессе в качестве основного сырья различных металлургических сплавов, включая пылевидные отходы производства ферросплавов. В этом случае процесс синтеза горением реализуется за счет обменных экзотермических реакций. При этом образуется композиционный материал на основе неорганических соединений со связкой из железа и/или сплава на его основе. Показано, что по агрегатному состоянию исходных реагентов металлургические СВС процессы являются безгазовыми, газопоглощающими и газовыделяющими. Режимы горения при их реализации сильно отличаются. Для организации металлургического СВС процесса в слабо экзотермичных системах возможно использование различных вариантов принципа термического сопряжения. Исследован самораспространяющийся высокотемпературный синтез азотированного феррованадия и феррохрома. Показано, что на закономерности и механизм горения феррованадия в азоте сильное влияние оказывает фазовый состав исходного сплава. При азотировании  $\sigma$ -(Fe–V) происходит активация процесса, связанная с превращением интерметаллида в  $\alpha$ -твердый раствор по достижении температуры фазового перехода ( $\sim 1200$  °C). Композиционная структура продуктов азотирования феррованадия формируется за счет слияния твердо-жидких частиц-капель, состоящих из расплавленного железа и твердого нитрида ванадия. Твердофазный механизм взаимодействия феррохрома с азотом способствует достижению высокой степени его азотирования. Показано, что скорость горения феррохрома при азотировании в режиме спутной фильтрации, также как и хрома, возрастает с увеличением расхода азота. При этом степень азотирования феррохрома при принудительной фильтрации (4,7 – 7,5 % N) много меньше степени его азотирования при естественной фильтрации (8,8 – 14,2 % N).

**Ключевые слова:** самораспространяющийся высокотемпературный синтез, композиционные ферросплавы, азотсодержащие лигатуры, нитриды, бориды, фильтрационное горение, безгазовое горение, спутная фильтрация, термическое сопряжение, азотированный феррованадий, азотированный феррохром, азотированный ферросилиций, борид ферротитана, ферросиликотитан.

DOI: 10.17073/0368-0797-2018-5-339-347

В современной металлургии широко используются различные материалы, содержащие бескислородные соединения. Это ферросплавы, огнеупоры, антиоксиданты и т. д. Нитриды являются основным компонентом лигатур с азотом, бориды – с бором, силициды – с кремнием и т. д. Важным компонентом неформованных огнеупоров являются нитрид и карбид кремния, а углеродсодержащих огнеупоров – бориды и карбиды переходных металлов. В отличие от природных оксидных материалов, все такие соединения синтетические. Для их получения применяют печную технологию. Однако качество печных материалов не в

полной мере удовлетворяет металлургов. Кроме того, синтез в печах сопровождается расходом большого количества электроэнергии. Альтернативой печному синтезу композиций на основе бескислородных соединений является технология СВС. Синтез горением – уникальный процесс с точки зрения энергоэффективности, а возможность одновременного воздействия высоких температур и давлений позволяет придавать синтезируемым материалам новые качества. Привлекательными сторонами СВС метода являются его скоротечность и простота конструкции СВС реакторов. Технологии СВС разработаны для многих отраслей

промышленности. Однако до последнего времени они не применялись в металлургии. Главная причина неприятия металлургами СВС материалов кроется в их высокой стоимости, которая обусловлена необходимостью использования в качестве сырья порошков чистых металлов и неметаллов. Таким образом, одно из главных экономических достоинств СВС технологии – отсутствие энергозатрат, нивелируется дороговизной исходных реагентов. К тому же масштабы потребностей металлургических производств не сопоставимы с существующим объемом производства традиционных СВС материалов.

**Металлургический СВС процесс.** Ответом на запрос отрасли стало создание так называемого «металлургического СВС процесса», под которым понимается вариант синтеза горением, продукты которого предназначены для применения в сталеплавильном и доменном производствах. Отличительной чертой «металлургического СВС процесса» является применение в качестве основного сырья продукции самой металлургии – сплавов и лигатур, преимущественно на основе железа. Замена сырья химического (порошки металлов и неметаллов) сырьем металлургическим (ферросплавы), более дешевым и доступным, позво-

лила перейти от фактически пробирочного уровня выпуска традиционных СВС материалов к многотоннажному СВС производству материалов для металлургии.

Традиционный СВС процесс осуществляется за счет тепла реакций прямого синтеза [1 – 4]. В его металлургическом варианте основными реагентами исходной экзотермической шихты являются ферросплавы, а процесс реализуется за счет обменных экзотермических реакций (табл. 1). Они близки к металлотермическим реакциям [5]. Основное сырье металлургического СВС процесса – ферросплавы, которые являются неорганическими соединениями: силицидами ( $\text{FeSi}$ ,  $\text{FeSi}_2$ ,  $\text{MnSi}_2$ ), интерметаллидами ( $\text{VFe}$ ,  $\text{TiFe}$ ,  $\text{Nb}_{19}\text{Fe}_{21}$ ), бориды ( $\text{FeB}$ ,  $\text{FeB}_n$ ) и другими, а также твердыми растворами  $\text{Cr}(\text{Fe})$  и различными их сочетаниями [6]. При реализации СВС процесса с их участием образуется композиционный материал на основе неорганических соединений со связкой из железа и/или сплава на его основе. По агрегатному состоянию исходных реагентов металлургический СВС процесс, также как и традиционный, может быть безгазовым, газопоглощающим и газовыделяющим (табл. 2). Различия режимов горения для них продемонстрированы на рис. 1.

Таблица 1

### Экзотермические реакции

Table 1. Classes of exothermic reactions

Традиционные СВС реакции	Металлотермические реакции	«Металлургические» СВС реакции
$\text{Ti} + \text{B} \rightarrow \text{TiB}_2$ $\text{Zr} + \text{N}_2 \rightarrow \text{ZrN}$ $\text{Mo} + \text{S} \rightarrow \text{MoS}_2$ $\text{Ni} + \text{Al} \rightarrow \text{NiAl}$ $\text{Ta} + \text{C} \rightarrow \text{TaC}$	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al} \rightarrow \text{Fe} + \text{Al}_2\text{O}_3$ $\text{B}_2\text{O}_3 + \text{Mg} \rightarrow \text{B} + \text{MgO}$ $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Ca} \rightarrow \text{Cr} + \text{CaO}$ $\text{V}_2\text{O}_5 + \text{Al} \rightarrow \text{V} + \text{Al}_2\text{O}_3$ $\text{MoO}_3 + \text{Si} \rightarrow \text{Mo} + \text{SiO}_2$	$\text{FeB} + \text{Ti} \rightarrow \text{TiB}_2 + \text{Fe}$ $\text{FeV} + \text{N}_2 \rightarrow \text{VN} + \text{Fe}$ $\text{FeTi} + \text{C} \rightarrow \text{TiC} + \text{Fe}$ $\text{FeSi}_2 + \text{N}_2 \rightarrow \text{Si}_3\text{N}_4 + \text{Fe}$ $\text{FeB} + \text{N}_2 \rightarrow \text{BN} + \text{Fe}$
$\text{Ta} + \text{C} + \text{N}_2 \rightarrow \text{TaCN}$ $\text{Ti} + \text{Ni} + \text{C} \rightarrow \text{TiC} + \text{NiTi}$ $\text{Zr} + \text{Nb} + \text{C} + \text{N}_2 \rightarrow \text{ZrNbCN}$ $\text{SiC} + \text{Ti} \rightarrow \text{Ti}_5\text{Si}_3 + \text{TiC}$	$\text{MoO}_3 + \text{Si} \rightarrow \text{MoSi}_2 + \text{SiO}_2$ $\text{B}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2 + \text{Mg} \rightarrow \text{TiB}_2 + \text{MgO}$ $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Al} + \text{C} \rightarrow \text{Cr}_3\text{C}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ $\text{V}_2\text{O}_5 + \text{Al} + \text{N}_2 \rightarrow \text{VN} + \text{V}_2\text{N} + \text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{FeB} + \text{FeTi} \rightarrow \text{TiB}_2 + \text{Fe}$ $\text{FeSi}_2 + \text{FeTi} \rightarrow \text{Ti}_5\text{Si}_3 + \text{Fe}$ $\text{NiB} + \text{Ti} \rightarrow \text{TiB}_2 + \text{NiTi}$ $\text{FeTi} + \text{B}_4\text{C} \rightarrow \text{TiB}_2 + \text{TiC} + \text{Fe}$ $\text{NiB} + \text{Ti} \rightarrow \text{TiB}_2 + \text{Ni}$ $\text{CrN} + \text{Ti} \rightarrow \text{TiN} + \text{Cr}$ $\text{CaC}_2 + \text{Ti} \rightarrow \text{TiC} + \text{Ca}$

Таблица 2

### Примеры различных режимов СВ-синтеза

Table 2. Types of SHS reactions

Синтезы	Традиционный СВС Синтез из элементов	«Металлургический» СВС Синтез из сплавов
Безгазовые	$\text{Hf} + \text{C} \rightarrow \text{HfC}$	$\text{FeB} + \text{Ti} \rightarrow \text{TiB}_2 + \text{Fe}$
Газопоглощающие	$\text{B} + \text{N}_2 \rightarrow \text{BN}$	$\text{FeTi} + \text{N}_2 \rightarrow \text{TiN} + \text{Fe}$
Газовыделяющие	$\text{Mo} + \text{S} \rightarrow \text{MoS}_2$	$\text{CrN} + \text{Ti} \rightarrow \text{TiN} + \text{Cr}$

**Термическое сопряжение при металлургическом СВС процессе.** Мержанов А.Г., классифицируя химические маршруты СВС реакций, один из них назвал «химически независимый маршрут в термически сопряженных системах» или «химическая печь» [1]. В этих случаях химические реакции протекают независимо друг от друга, а тепло от сильно экзотермичной реакции способствует реализации другой, менее экзотермичной. Для организации СВС процесса в слабо экзотермичных смесях употребляют внешнюю энергию или рекуперируют имеющуюся. В первом случае энергия может вводиться в виде физического или химического тепла. Для физического нагрева СВС шихты обычно используют электропечь [7]. Предварительный нагрев шихты широко применяется и при металлотермическом производстве [8]. Для повышения экзотермичности СВС шихты в нее можно ввести дополнительное химическое тепло. В алюминотермии этот прием используется при получении комплексных ферросплавов [9].

Впервые внешняя «химическая печь» была использована при синтезе интерметаллидов в системах Nb–Al и Nb–Ge в режиме безгазового горения [10]. При фильтрационном горении «химическая печь» была предло-

жена для систем металлургического СВС процесса при получении комплексных лигатур на основе хрома и марганца [11]. Тепловыделение при образовании их нитридов много меньше, чем при синтезе нитридов металлов III – V групп Периодической системы (рис. 2). Поэтому для повышения теплового эффекта порошки феррохрома и ферромарганца смешивают с порошками алюминия, титана, ванадия и другими или их сплавами с железом. Здесь, в отличие от внешней «химической печи», применяется «внутренняя химическая печь»: шихта целевого продукта и шихта «химической печи» пространственно не разделены. Такой прием для производства лигатур становится возможным, если продукты горения «химической печи» совместимы с составом выплавленной стали. Нитриды алюминия, ванадия и других металлов-доноров химического тепла являются такими же источниками азота для стали, как и нитриды хрома и марганца металлов-акцепторов тепловой энергии. Принцип «внутренней химической печи» эффективен для синтеза комплексных азотсодержащих лигатур. Он позволяет получать композиции с различным уровнем концентрации азота с возможностью варьирования других компонентов в широком диапазоне [12]. Новый прием внутренней «химической печи» был успешно применен и при реализации безгазового варианта металлургического СВС процесса для получения композиционных борсодержащих лигатур [13]. Здесь он позволяет осуществлять синтез в смесях со сплавами с низкой концентрацией бора. Внешняя «химическая печь» при металлургическом СВС используется при несовместимости продуктов горения донорской смеси с синтезируемыми материалами-акцепторами (табл. 3).

**Азотирование стали.** Несомненным преимуществом азота является то, что положительное влияние его на свойства стали проявляется при минимальной концентрации [14 – 17]. При этом запасы азота в природе велики, он экологически безопасен. Регламентированное содержание азота в сталях может изменяться от десятков ppm

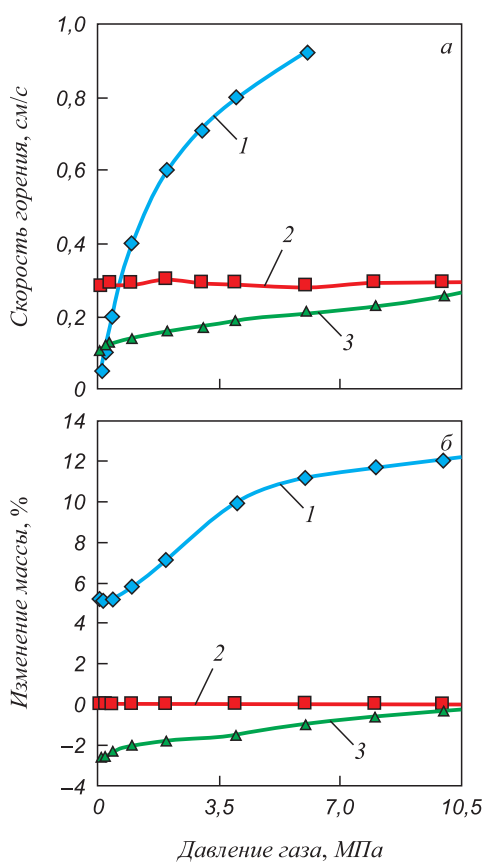


Рис. 1. Влияние давления на скорость горения (а) и изменение массы образцов (б):

1 – (Fe–B) + Ti(Ar); 2 – (Fe–Ti) + N<sub>2</sub>; 3 – CrN + Ti(Ar)

Fig. 1. Burning velocity (a) and mass change (b) as a function of gas pressure for the following systems:

1 – (Fe–B) + Ti(Ar); 2 – (Fe–Ti) + N<sub>2</sub>; 3 – CrN + Ti(Ar)

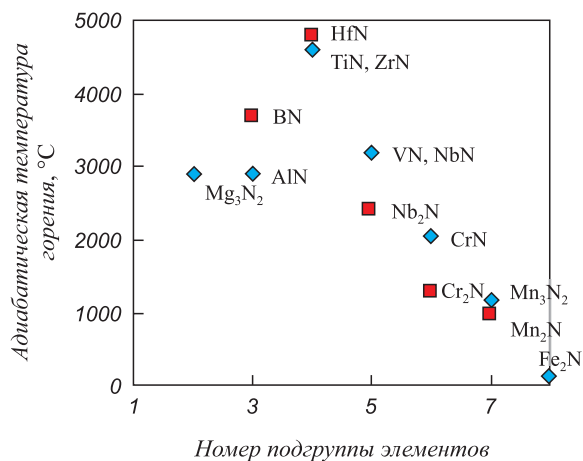


Рис. 2. Адиабатическая температура горения нитридов

Fig. 2. Adiabatic temperature of nitrides combustion reactions

Таблица 3

Примеры синтеза в «химической печи»

Table 3. Syntheses in “chemical furnace”

СВС процесс	Внутренняя «химическая печь»	Внешняя «химическая печь»
Традиционный	$(Ti + C)^* + (W + C) \rightarrow TiC + WC$	$[Ti + B \rightarrow TiB_2] + [B + C \rightarrow B_4C]$ $[Ti + C \rightarrow TiC] + [Nb + C \rightarrow NbC]$
Металлургический	$(Ti + Si) + (FeTi + FeB) \rightarrow TiB_2 + Ti_5Si_3 + Fe$ $FeTi + FeMn + N_2 \rightarrow TiN + Mn_4N + Fe$	$[FeTi + C \rightarrow TiC + Fe] + [FeTi + FeB \rightarrow TiB_2 + Fe]$ $[FeSi + N_2 \rightarrow S_3N_4 + Fe] + [(Fe-Cr) + N_2 \rightarrow CrN + Fe]$

\* Курсивом выделен состав «химической печи»

до ~1 % N. В настоящее время эффективно используются высокоазотистые нержавеющие стали в энергетическом машиностроении, двигателестроении, химической технологии и других отраслях промышленности, а высокобористые нержавеющие стали незаменимы в атомной энергетике. Большое распространение получили стали с микродобавками азота и бора [18 – 20].

Азот в природе встречается в основном в газообразном виде, поэтому для введения в сталь необходимо его фиксирование в составе твердого вещества. Такой азотсодержащий материал должен быть совместим со стальным расплавом и технологичным при применении. Поэтому в качестве источника азота обычно используют азотированные ферросплавы и металлы. Достоинством технологии азотирования стали при помощи легирующих сплавов является ее универсальность. Такие лигатуры можно применять при выплавке стали на всех типах сталеплавильных агрегатов на металлургических заводах с различной степенью технологической оснащенности. Посредством азотсодержащих сплавов можно производить весь спектр сталей: и микролегируемых азотом, и с максимальным его содержанием. Металлические лигатуры экологически безопасны. Поэтому в настоящее время легирование азотом с их помощью остается основным технологическим приемом

при азотировании стали. Азотированию подвергают сплавы марганца, хрома, ванадия и кремния.

Далее на нескольких примерах рассматривается реализация технологии композиционных ферросплавов на базе металлургического СВС процесса.

**Самораспространяющийся высокотемпературный синтез азотированного феррованадия.** Для азотирования феррованадия в режиме горения использовались промышленные (FeV80 (78,8 % V), FeV60 (59,2 % V), FeV50 (52,4 % V) и FeV40 (41,6 % V) по ГОСТ 27130-94) и модельные сплавы. Последние изготавливались сплавлением в вакуумной печи порошков электролитического ванадия марки ВЭЛ-1 чистотой 99,8 % V по ТУ 48-05-33-71 и особо чистого карбонильного железа марки ОСЧ 13-2 чистотой 99,98 % Fe по ТУ 6-09-05808009-262-92. Для гомогенизации состава сплавы переплавлялись дважды. Были получены сплавы с расчетным содержанием 80,0, 70,0, 60,0, 55,0, 48,0, 40,0 и 35,0 % V. По результатам рентгенофазового анализа все они были однофазными. Сплавы с 60 – 80 % V представляли собой твердый раствор на основе α-V, сплавы с 35,0 – 55,0 % V – σ-интерметаллид.

Скорости горения модельных и промышленных сплавов оказались близкими (рис. 3, а). Феррованадий азотируется в режиме горения при концентрации в нем

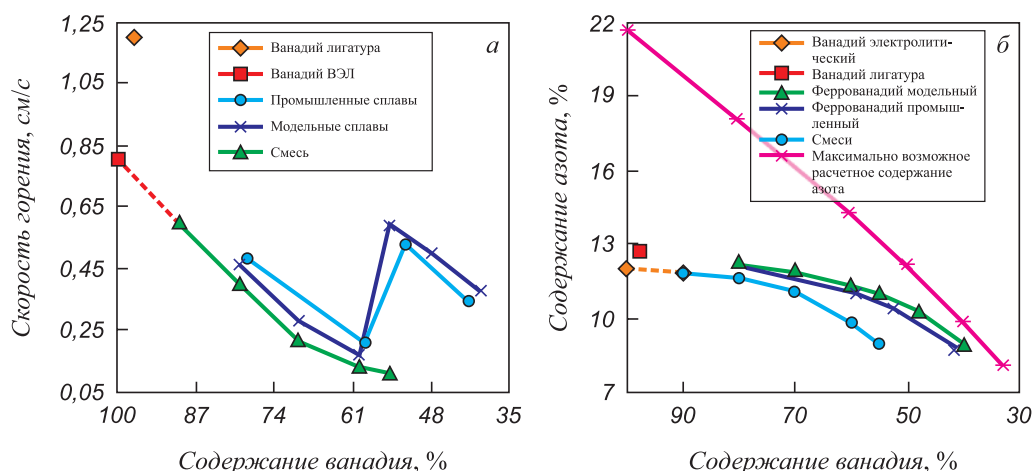


Рис. 3 Влияние концентрации ванадия на скорость горения феррованадия (а) и содержание азота в феррованадии (б)

Fig. 3. Burning velocity (a) and the nitrogen content of SHS-produced Fe–V alloys (b) as a function of the V content of starting Fe–V alloy



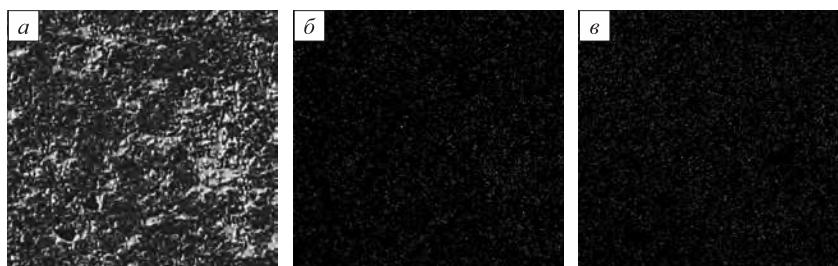


Рис. 4. Микроструктура и микроанализ продуктов горения  $\sigma$ -(Fe-V):  
а –  $\times 500$ ; б – Fe; в – V

Fig. 4. Microstructure and elemental maps for combustion products of  $\sigma$ -(Fe-V) :  
а –  $\times 500$ ; б – Fe; в – V

свыше  $\sim 40\%$  V. Скорость горения сплавов, аналогично смесям порошков ванадия и железа, при снижении в них концентрации ванадия с 80 до 60 % значительно уменьшается. При переходе от сплава с  $\sim 60\%$  V к сплаву с  $\sim 55\%$  V скорость горения скачкообразно увеличивается. Далее она вновь снижается. При этом концентрация азота в продуктах горения уменьшается (рис. 3, б).

Температура горения ( $T_r$ ) при азотировании феррованадия была измерена микротермопарным методом с использованием W-Re термопар BP5/BP20. Максимальные температуры горения, в зависимости от условий процесса, изменяются для FeV80 от 1780 до 2060 °C, для FeV60 от 1630 до 1830 °C, для FeV50 от 1480 до 1560 °C и для FeV40 от 1420 до 1490 °C. При этом, чем больше азота поглощается сплавом, тем более высокий разогрев фиксируется при горении.

Послойный металлографический и рентгенофазовый анализ образцов с остановленным закалкой фронтом горения показал, что при азотировании  $\sigma$ -(Fe-V) происходит активация процесса, связанная с превращением интерметаллида в твердый раствор по достижении температуры фазового перехода ( $\sim 1200$  °C) [21, 22]. Такая активация является причиной роста скорости горения сплавов с 35 – 55 % V (см. рис. 3). Подтверждением этому служат и результаты послойного рентгенофазового анализа зоны горения закаленных образцов. Исходный порошок является интерметаллидной  $\sigma$ -фазой. В области, непосредственно прилегающей к фронту горения, обнаруживается слой частиц, который рентгенографически проявляется как  $\alpha$ -твердый раствор. В последующих слоях, наряду с твердым раствором, появляются  $\delta$ -VN и  $\alpha$ -Fe, количество которых быстро нарастает. Конечный продукт является двухфазным ( $\delta$ -VN +  $\alpha$ -Fe). За счет тепла, выделяющегося при нитридообразовании, частицы разогреваются и, по достижении температуры плавления эвтектики V-Fe-N, появляется жидкая фаза. С ростом концентрации жидкости формируется твердо-жидкая частица-капля, состоящая из расплавленного железа и твердого нитрида ванадия. Совокупность таких полужидких частиц образуют в образце твердо-жидкий слой, который расположен параллельно фронту горения. Этот слой в последующий

момент времени стягивается за счет сил поверхностного натяжения. Далее сливающаяся таким образом масса кристаллизуется с образованием плотного материала с композиционной микроструктурой (рис. 4).

Для промышленного использования были разработаны два типа СВС-нитрида феррованадия: плавленный и спеченный. Первый предназначен для кускового легирования сталей в ковше, либо в печном агрегате (рис. 5). Второй – в качестве наполнителя порошковой проволоки для доводки концентрации азота перед разливкой. В табл. 4 приведены основные характеристики СВС нитрида феррованадия. Здесь же для сравнения представлены данные для сплава типа NITROVAN [23]. Плавленный нитрид феррованадия был использован при выплавке различных марок высокопрочных низколегированных сталей, а также рельсовой и быстрорежущей стали. Степень усвоения азота составила 86 – 98 %, ванадия – более 95 %.

**СВ-синтез азотированного феррохрома.** При выплавке нержавеющей и других марок хромистых сталей применяют азотированный феррохром. При производстве Cr-Ni суперсплавов используют азотиро-



Рис. 5. Промышленные образцы плавленного нитрида феррованадия

Fig. 5. Lumps of melted SHS ferrovanadium nitride produced on an industrial scale

Таблица 4

Состав и свойства азотсодержащих сплавов ванадия

Table 4. Composition (wt. %) and properties of commercial nitrogen-containing vanadium alloys

Свойства	Сплав	Сплав типа NITROVAN	СВС-нитрид феррованадия	
			плавленный	спеченный
Сырье		$V_2O_5$ , $V_2O_3$ , C	FeV40, FeV50	FeV60, FeV80
Состав, %:				
V		76 – 81	44 – 48	55 – 75
N		10 – 18	9 – 11	13 – 17
C		1 – 10	<0,5	<0,5
O		<1,5	<0,5	<0,5
S		<0,5	<0,1	<0,05
N:V (по массе)		1:5,0 – 1:6,5	1:4,5 – 1:5,5	1:4,5 – 1:6,5
Фазовый состав		VCN	VN, $\alpha$ -Fe(Mn)	$V_2N$ , VN, $\alpha$ -Fe
Плотность, г/см <sup>3</sup>		2,5 – 3,0	6,0 – 6,5	4,5 – 5,5
Пористость, %		~50	<5	~40
Размер кусков, мм		33×28×23	10 – 60	<100, <2,5
Количество пыли, %		До 5	Отсутствует	До 5
Прочность, МПа		<10	>100	<10
Температура плавления, °C		>2400	~1450	~1650
Усвоение азота, %		>60	>85	>85
Усвоение ванадия, %		>75	>95	>90

ванный хром. Для азотирования применялся порошок феррохрома алюминотермического марки ПФН. Такой феррохром (75,6 % Cr) плавится при 1550 – 1670 °C [3]. В диапазоне давлений азота 2 – 10 МПа температура горения составила 1220 – 1300 °C при  $T_{ад} \approx 1680$  °C. Следовательно азотирование реализуется по твердофазному механизму. Чем мельче порошок феррохрома, тем с большей скоростью он азотируется и поглощает большее количество азота (рис. 6). Более крупный порошок сплава удастся проазотировать в режиме горения с использованием двух приемов. Первый – повышение температуры исходной шихты (рис. 7). Другой – использование метода принудительного нагнетания в зону горения спутного потока инертного и/или реагирующего газа. Горение при принудительной фильтрации газа было подробно исследовано на примере азотирования хрома [24]. Феррохром в спутном потоке азота горит при больших значениях расхода газа (рис. 8). Скорость горения феррохрома, также как и хрома, возрастает с увеличением расхода азота. При этом степень азотирования феррохрома (4,7 – 7,5 % N)

меньше степени его азотирования при естественной фильтрации (8,8 – 14,2 % N). Причиной этого является отсутствие стадии дореагирования при принудитель-

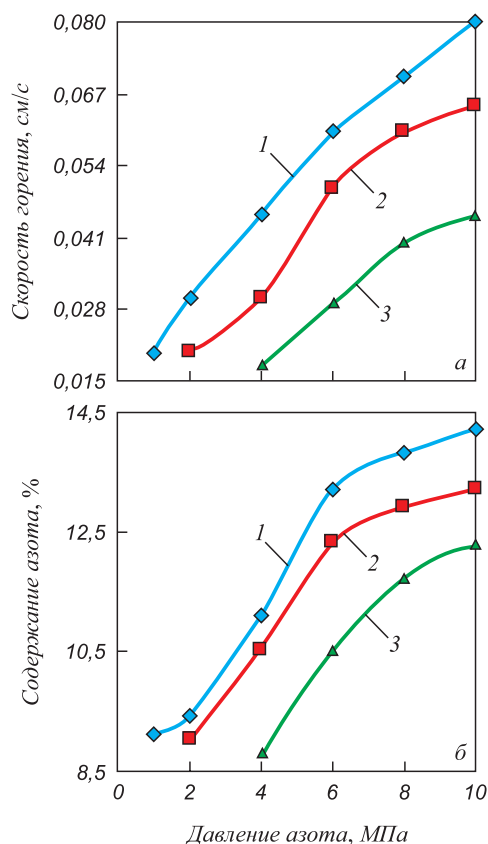


Рис. 6. Влияние давления азота на скорость горения (а) и степень азотирования (б) феррохрома, мм: 1 – 0,02; 2 – 0,04; 3 – 0,08

Fig. 6. Burning velocity (a) and the nitrogen content of SHS-produced Fe–Cr alloy (б) as a function of the nitrogen pressure at mm: 1 – 0.02; 2 – 0.04; 3 – 0.08

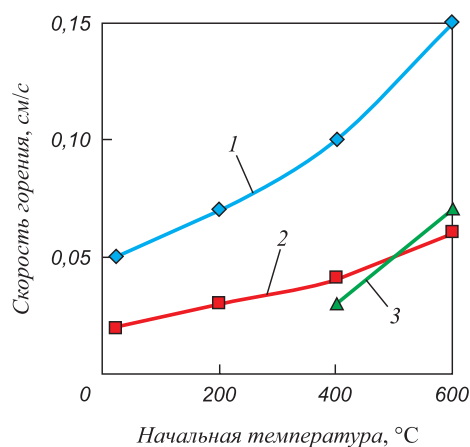


Рис. 7. Влияние начальной температуры на скорость горения феррохрома: 1 и 2 – 0,04 мм; 3 – 0,2 мм; 1 и 3 – 6 МПа, 2 – 2 МПа

Fig. 7. Burning velocity of SHS-produced Fe–Cr alloys as a function of the initial temperature ( $T_0$ ): 1 and 2 – 0.04 mm, 3 – 0.2 mm; 1 and 3 – 6 MPa, 2 – 2 MPa

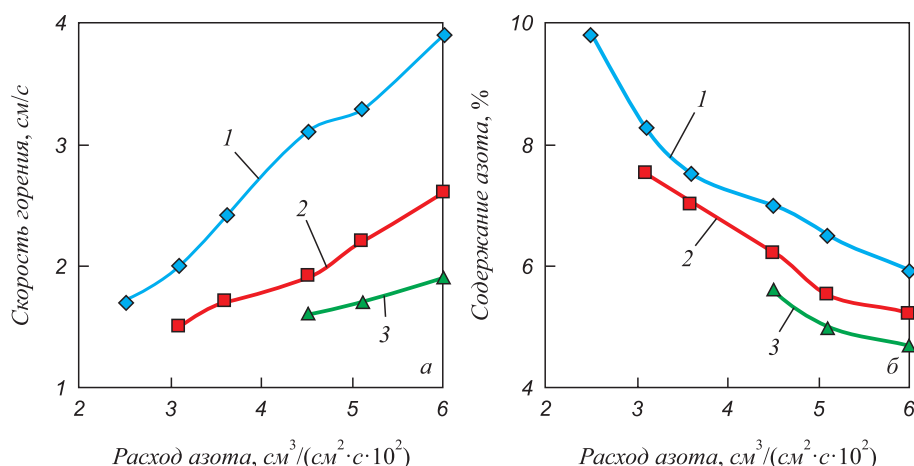


Рис. 8. Влияние удельного расхода азота на скорость горения и степень азотирования:  
1 – Cr, 2 и 3 – Fe–Cr; 1 и 2 дисперсность 63 – 80 мкм, 3 – 63 – 200 мкм

Fig. 8. Effect of the specific flow rate of nitrogen on the combustion rate (a) and the degree of nitridation of Fe–Cr alloy (b):  
1 – Cr, 2 and 3 – Fe–Cr; 1 and 2 дисперсность 63 – 80 μm, 3 – 63 – 200 μm

ном продуве азотом. Закалка продуктов азотирования натекающим потоком газа фиксирует в продуктах синтеза то количество азота, которое было поглощено непосредственно в зоне горения.

Металлографический анализ продуктов горения подтвердил отсутствие в них следов плавления. Твердофазный механизм способствует достижению высокой степени азотирования феррохрома. При его горении не удается достичь максимального значения степени азотирования. Для сплава с 75,6 % Cr предельная концентрация азота составляет ~16,8 % N, а достигнутое ~13,0 % N, степень азотирования ~77 %. Основными фазами в продуктах горения феррохрома, также как

и в печном сплаве [25], являются CrN, Cr<sub>2</sub>N, (CrFe)<sub>2</sub>N и Fe. Для промышленного использования в сталеплавильном производстве разработаны четыре марки лигатур на основе хрома (табл. 5).

На рис. 9 представлена промышленная партия спеченного азотированного феррохрома. Новые азотсодержащие лигатуры на основе хрома были использованы на предприятиях России и за рубежом при производстве различных марок сталей. Были выплавлены стали 12X18AG18, 35X2AF, 55X21G9AH4, 110Г13ХФАЛ и другие, а также хромоникелевый сплав с ~0,5 % N. Металл выплавлялся в электропечах с использованием различных марок нитридов хрома и феррохрома,

Таблица 5

**Промышленные марки СВС азотированного феррохрома/хрома**

Table 5. Composition (wt %) and properties of commercial nitrogen-containing chromium alloys

Свойства	Нитрид феррохрома		Нитрид хрома	
	плавле- ный	спечен- ный	плавле- ный	спечен- ный
Химический состав, %				
N	6 – 8	8 – 13	8 – 12	16 – 20
Cr	62 – 76	60 – 72	87 – 91	79 – 82
C	0,05 0,10	0,05 0,10	0,03 0,06	0,03 0,06
O	0,3	0,3	0,2	0,2
Фазовый состав	(Fe,Cr) <sub>2</sub> N, Fe	(Fe,Cr) <sub>2</sub> N, CrN, Fe	Cr <sub>2</sub> N	CrN, Cr <sub>2</sub> N
Плотность, г/см³	6,0 – 7,0	4,3 – 5,3	5,5 – 6,6	3,4 – 4,6



Рис. 9. Промышленные образцы спеченного нитрида феррохрома

Fig. 9. SHS-produced lumps of ferrochromium nitride



содержащих от 9,0 до 19,5 % N. Степень усвоения азота составила свыше 90 %.

# БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Мержанов А.Г., Мукасян А.С. Твердопламенное горение. – М.: ТОРУС ПРЕСС, 2007. – 336 с.
2. Мержанов А.Г. Научные основы, достижения и перспективы развития процессов твердопламенного горения // Известия РАН. Серия химическая. 1997. Т. 46. № 1. С. 7 – 31.
3. Merzhanov A.G., Borovinskaya I.P. A new class of combustion processes // Combust. Sci. And Technol. 1975. Vol. 10. No. 5 – 6. P. 195 – 201.
4. Merzhanov A.G. SHS on the pathway to industrialization // Int. J. SHS. 2001. Vol. 10. No. 2. P. 237 – 256.
5. Гасик М.И., Лякишев Н.П., Емлин Б.И. Теория и технология производства ферросплавов. – М.: Металлургия, 1988. – 784 с.
6. Ферросплавы: Справочное издание // В.Г. Мизин, Н.А. Чирков, В.С. Игнатьев и др. – М.: Металлургия, 1992. – 415 с.
7. А.с. 420394 СССР. Способ обработки порошкообразных материалов / Ю.С. Найборошенко, В.И. Итин, А.Г. Ушаков и др.; опубл. 25.03.1974. Бюл. № 11.
8. Дубровин А.С. Металлотермические процессы в черной металлургии: Сб. «Процессы горения в химической технологии и металлургии». – Черноголовка, 1975. С. 29 – 42.
9. Аллюминотермия // Н.П. Лякишев, Ю.П. Плинер, Г.Ф. Игнатенко, С.И. Лаппо. – М.: Металлургия, 1978. – 424 с.
10. Маслов В.М., Боровинская И.П., Зиятдинов М.Х. Горение систем ниобий-алюминий и ниобий-германий // Физика горения и взрыва. 1979. Т. 15. № 1. С. 49 – 57.
11. Ziatdinov M.Kh., Shatokhin I.M. SHS technology of ferroalloys nitriding // Proc. Int. Congress INFACON XII, Helsinki. 2010. P. 899 – 909.
12. Pat. 2080785 GB. Pat.3011962 DE. Int. cl. C22C 1/04. B22F 3/12. C22C29/00. Metallic composition and method of its manufacture / M.Kh. Ziatdinov, Yu.M. Maksimov, A.D. Kolmakov etc. Publ. 24.04.1983.
13. Манашев И.Р., Шатохин И.М., Зиятдинов М.Х., Бигеев В.А. Особенности микролегирования стали бором и новый материал для его осуществления // Сталь. 2009. № 10. С. 34 – 38.
14. Zajac S., Lagneborg R., Siwecki T. The role of nitrogen in microalloyed steels // Proceedings of the International Conference on «Microalloying 95», Pittsburgh, 11 – 14 June 1995. P. 321 – 340.
15. Berns H. Manufacture and application of high nitrogen steels // ISIJ International. 1996. Vol. 36. No. 7. P. 909 – 914.
16. Liimatainen J. Powder metallurgically produced high nitrogen steels // Material Science Forum. 1999. Vols. 318–320. P. 629 – 634.
17. Hanninen H.E. Application and performance of high nitrogen Steels // Steel GRIPS. 2004. No. 2. P. 371 – 380.
18. GanYong, Dong Han. Review of application of vanadium in steel // Proceedings of International Seminar on Production and Application of High Strength Seismic Grade Rebar Containing Vanadium. Beijing, China. June. 2010. P. 1 – 11.
19. Heckmann C.J., Ormston D., Grimpe F. etc. Development of low carbon Nb-Ti-B microalloyed steels for high strength large diameter linepipe // Iron and Steelmaking. 2005. No. 4. P. 57 – 60.
20. Tsuji N., Matsubara Y., Sakai T., Saito Y. Effect of boron on the microstructure of hot-deformed Ti-added interstitial free steel // ISIJ International. 1997. Vol. 37. No. 8. P. 797 – 806.
21. Kitchingman W.J., Bedford G.M. Mechanism and transformation kinetics of the  $\alpha \rightarrow \sigma$  phase transformation in iron-vanadium alloys // Metal Science Journal. 1971. Vol. 5. No. 1. P. 121 – 125.
22. Jun Ichi Seki, Masuo Hagiwara, Tomoo Suzuki. Metastable order-disorder transition and sigma phase formation in Fe-V binary alloys // Journal of Materials Science. 1979. Vol. 14. No. 10. P. 2404 – 2410.
23. www.nitrovan.com.
24. Зиятдинов М.Х. Горение хрома в спутном потоке азота // Физика горения и взрыва. 2016. Т. 52. № 4. С. 51 – 60.
25. Krastev D. Nitriding of ferroalloys // VI-th International Metallurgical Congress, Ohrid. Macedonia. May 2014. P. 1 – 6.

Поступила 22 февраля 2018 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2018. VOL. 61. NO. 5, pp. 339–347.

## SHS TECHNOLOGY OF COMPOSITION FERROALLOYS PART I. METALLURGICAL SHS PROCESS. SYNTHESIS OF FERROVANADIUM AND FERROCHROMIUM NITRIDES

*M.Kh. Ziatdinov<sup>1</sup>, I.M. Shatokhin<sup>2</sup>, L.I. Leont'ev<sup>3,4,5</sup>*

<sup>1</sup>National Research Tomsk State University, Tomsk, Russia

<sup>2</sup>LLC “NTPF “Etalon”, Magnitogorsk, Chelyabinsk Region, Russia

<sup>3</sup>Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, RAS, Moscow, Russia

<sup>4</sup>Scientific Council on Metallurgy and Metal Science of Russian Academy of Sciences (Department of Chemistry and Material Sciences), Moscow, Russia

<sup>5</sup>National University of Science and Technology “MISIS” (MISIS), Moscow, Russia

**Abstract.** The article presents research findings in the development of a specialized SHS technology for composite ferrous alloys for steel melting and blast furnace iron-making. To resolve the principle goal of creating metallurgical production lines it was developed a new approach to practical implementation of the SHS method – a metallurgical SHS process. The metallurgical version of SHS is based on using different metallurgical alloys as the main raw stock; those include dust-type wastes of ferrite alloys production. In this case, the process of synthesis by combustion is implemented via exothermic exchange reactions. Here, composite materials form; they are based on inorganic compositions bound with iron and/or an alloy based

on iron. It has been shown that depending on the aggregate state of source reagents, metallurgical SHS processes can be gasless, gas-absorbing or gas-yielding. Combustion modes for these processes largely differ. To arrange for metallurgical SHS process in weakly exothermic systems, one can use different versions of the thermal bonding principle. The authors have investigated self-propagating high-temperature synthesis of nitrided ferrovanadium and ferrochrome. It has been shown that the phase composition of the source alloy has strong impact on the consistent behaviors of the combustion flow and the combustion mechanism of ferrovanadium (if combustion is taking place in nitrogen atmosphere). In the course of nitriding  $\sigma$ -(Fe–V), process activation takes place; the activation is related to the transformation of the intermetallide into  $\alpha$ -solid solution when the phase transition temperature is reached ( $\sim 1200^\circ\text{C}$ ). The composition structure of ferrovanadium nitride products is formed by the confluence of solid-liquid droplet-particles that consist of molten Fe and solid vanadium nitride. A 3-phase mechanism of ferrochrome interaction with nitrogen facilitates the achievement of a high degree of nitriding. It was shown that the combustion rates of ferrochrome (and chrome) during nitriding in coflow filtration mode increase as the nitrogen flow rate is increased. Here, the degree of ferrochrome nitriding during forced filtration (4.7 – 7.5 % N) is much less than that during non-forced filtration (8.8 – 14.2 % N).



**Keywords:** self-propagating high temperature synthesis, composition ferroalloys, nitrided alloyings, nitrides, borides, filtration combustion, gasless combustion, coflow filtration, thermally conjugation, of ferrovanadium nitride, ferrochromium nitride, ferrosilicon nitride, ferrotitanium boride, ferrosilicotitanium.

**DOI:** 10.17073/0368-0797-2018-5-339-347

## REFERENCES

1. Merzhanov A.G., Mukas'yan A.C. *Tverdoplamennoe gorenie* [Solid-flame combustion]. Moscow: TORUS PRESS. 2007, 336 p. (In Russ.).
2. Merzhanov A.G. Fundamentals, achievements, and perspectives for development of solid-flame combustion. *Russian Chemical Bulletin*. 1997, vol. 46, no. 1, pp. 1–27.
3. Merzhanov A.G., Borovinskaya I.P. A new class of combustion processes. *Combust. Sci. And Technol.* 1975, vol. 10, no. 5–6, pp. 195–201.
4. Merzhanov A.G. SHS on the pathway to industrialization. *Int. J. SHS*. 2001, vol. 10, no. 2, pp. 237–256.
5. Gasik M.I., Lyakishev N.P., Emlin B.I. *Teoriya i tekhnologiya proizvodstva ferrosplavov* [Theory and process engineering of ferroalloys]. Moscow: Metallurgiya, 1988, 784 p. (In Russ.).
6. Mizin V.G., Chirkov N.A., Ignat'ev V.S. etc. *Ferrosplavy: Spravochnoe izdanie* [Ferroalloys: Handbook]. Moscow: Metallurgiya, 1992, 415 p. (In Russ.).
7. Naiborodenko Yu.S., Itin V.I., Ushakov A.G., Merzhanov A.G., Borovinskaya I.P., Maslov V.M. etc. *Sposob obrabotki poroshkovykh materialov* [A method for powder materials processing]. Certificate of authorship USSR no. 420394 SSSR. *Byulleten' izobretenii*. 1974, no. 11. (In Russ.).
8. Dubrovin A.S. Metallothermic processes in ferrous metallurgy. In: *Sb.: Protessy goreniya v khimicheskoi tekhnologii i metallurgii* [Combustion processes in chemical technology and metallurgy]. Chernogolovka, 1975, pp. 29–42. (In Russ.).
9. Lyakishev N.P., Pliner Yu.R., Ignatenko G.F., Lappo S.I. *Alyuminotermya* [Aluminothermy]. Moscow: Metallurgiya, 1978, 424 p. (In Russ.).
10. Maslov V.M., Borovinskaya I.P., Ziatdinov M.Kh. Combustion of the systems niobium–aluminum and niobium–germanium. *Combust. Explos. Shock Waves*. 1979, vol. 15, no. 1, pp. 41–47.
11. Ziatdinov M.Kh., Shatokhin I.M. SHS technology of ferroalloys nitriding. In: *Proc. Int. Congress INFACON XII, Helsinki*, 2010, pp. 899–909.
12. Ziatdinov M.Kh., Maksimov Yu.M., Kolmakov A.D. etc. *Metallic composition and method of its manufacture*. Pat. 2080785 GB. Pat.3011962 DE. Int. cl. C22C 1/04. B22F 3/12. C22C29/00. Publ. 24.04.1983
13. Manashev I.R., Shatokhin I.M., Ziatdinov M.Kh., Bigeev V.A. Microalloying of steel with boron and the development of ferrotitanium boride. *Steel in Translation*. 2009, vol. 39, no. 10, pp. 896–900.
14. Zajac S., Lagneborg R., Siwecki T. The role of nitrogen in microalloyed steels. In: *Proceedings of the International Conference on "Microalloying 95", Pittsburgh, 11–14 June 1995*, pp. 321–340.
15. Berns H. Manufacture and application of high nitrogen steels. *ISIJ International*. 1996, vol. 36, no. 7, pp. 909–914.
16. Liimatainen J. Powder metallurgically produced high nitrogen steels. *Material Science Forum*. 1999, vols. 318–320, pp. 629–634.
17. Hanninen H.E. Application and performance of high nitrogen steels. *Steel GRIPS*. 2004, no. 2, pp. 371–380.
18. Gan Yong, Dong Han. Review of application of vanadium in steel. In: *Proceedings of International Seminar on Production and Application of High Strength Seismic Grade Rebar Containing Vanadium*. Beijing, China. June. 2010, pp. 1–11.
19. Heckmann C.J., Ormston D., Grimpe F. etc. Development of low carbon Nb–Ti–B microalloyed steels for high strength large diameter linepipe. *Iron and Steelmaking*. 2005, no. 4, pp. 57–60.
20. Tsuji N., Matsubara Y., Sakai T., Saito Y. Effect of boron on the microstructure of hot-deformed Ti-added interstitial free steel. *ISIJ International*. 1997, vol. 37, no. 8, pp. 797–806.
21. Kitchingman W.J., Bedford G.M. Mechanism and transformation kinetics of the  $\alpha \rightarrow \sigma$  phase transformation in iron–vanadium alloys. *Metal Science Journal*. 1971, vol. 5, no. 1, pp. 121–125.
22. Jun Ichi Seki, Masuo Hagiwara, Tomoo Suzuki. Metastable order-disorder transition and sigma phase formation in Fe–V binary alloys. *Journal of Materials Science*. 1979, vol. 14, no. 10, pp. 2404–2410.
23. www.nitrovan.com.
24. Ziatdinov M.Kh. Chromium combustion in a nitrogen coflow. *Combust. Explos. Shock Waves*. 2016, vol. 52, no. 4, pp. 418–426.
25. Krastev D. Nitriding of ferroalloys. In: *VI-th International Metallurgical Congress, Ohrid, Macedonia. May 2014*, pp. 1–6.

## Information about the authors:

**M.Kh. Ziatdinov**, Dr. Sci. (Eng.), Senior Researcher  
(ziatdinovm@mail.ru)

**I.M. Shatokhin**, Dr. Sci. (Eng.), General Director  
(mail@ntpf-etalon.ru)

**L.I. Leont'ev**, Dr. Sci. (Eng.), Professor, Academician, Adviser of the Russian Academy of Sciences, Chief Researcher  
(lleontev@imet.ac.ru; leo@presidium.ras.ru)

Received February 22, 2018