

УДК 669.15-198

## ТЕХНОЛОГИЯ СВС КОМПОЗИЦИОННЫХ ФЕРРОСПЛАВОВ ЧАСТЬ II. СИНТЕЗ НИТРИДА ФЕРРОСИЛИЦИЯ И БОРИДА ФЕРРОТИТАНА

**Зиятдинов М.Х.**<sup>1</sup>, д.т.н., старший научный сотрудник (ziatdinovm@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.** Показано, что закономерности горения ферросилиция в азоте во многом схожи с горением металлического кремния. С увеличением в исходном ферросилиции концентрации кремния повышается интенсивность его взаимодействия с азотом, что проявляется в значительном росте скорости горения. Концентрация азота в продуктах горения при этом увеличивается. Во всем исследованном диапазоне изменения исходных параметров (давление азота, дисперсность порошка, состав шихты) основной фазой в продуктах горения является  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Заметных количеств  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  не обнаруживается. Для практического применения оптимальным является использование ферросилиция марок ФС75 и ФС90 для производства огнеупорных материалов, а для получения легирующих композиций стали – наиболее чистые по примесям марки сплава ФС65 и ФС75. Введение в систему  $\text{Ti}-\text{B}$  ( $T_{\text{ал}} = 3190 \text{ K}$ ) железа значительно сужает концентрационные пределы горения. Смесь со сплавом с 16,9 % В горит в узком диапазоне концентраций  $\text{Ti}:\text{B}$ , близком 0,86. При горении смеси  $(\text{Fe}-\text{B}) + \text{Ti}$  повышение начальной температуры горения значительно расширяет концентрационные пределы синтеза. Во всех случаях повышение исходной температуры приводит к значительному увеличению скорости горения. Разогрев до  $T_0 \geq 300 \text{ }^\circ\text{C}$  позволяет вовлечь в СВС процесс смеси с более крупными порошками титана ( $r_{\text{ср. Ti}} \geq 0,4 \text{ мм}$ ). Синтез реализуется в широком интервале изменения соотношения  $\text{B}:\text{Ti}$ . Горением таких смесей возможно получение сплава с 6 – 14 % В и 30 – 60 % Ti. Создано специализированное промышленное оборудование – ряд СВС реакторов с рабочим объемом 0,06, 0,15 и 0,3 м<sup>3</sup> для серийного производства продукции на основе тугоплавких неорганических соединений для металлургии. Освоено промышленное СВС производство композиционных материалов на основе бескислородных соединений.

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

DOI: 10.17073/0368-0797-2018-7-527-535

**Синтез нитрида ферросилиция.** В 1970-е годы металлургами стал использоваться новый огнеупорный материал – нитрид ферросилиция ( $\text{Si}_3\text{N}_4-\text{Fe}$ ) [1]. Сырьем для его производства служил порошок  $(\text{Fe}-\text{Si})$ , который азотировался в высокотемпературной печи сопротивления. Основным компонентом сплава был нитрид кремния  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , концентрация которого составляла 70 – 80 %. До этого нитрид кремния применялся исключительно как керамический материал [2 – 4]. Новый материал был разработан для применения в составе неформованных огнеупорных смесей в качестве упрочняющей добавки [5 – 8]. Позже нитрид ферросилиция был взят на вооружение сталеплавильщиками. Основным достоинством новой продукции было вы-

сокое содержание азота (25 – 30 %), что обеспечивало значительное сокращение расхода легирующего материала [9].

При синтезе нитридов температура процесса меньше расчетной вследствие неполноты превращения во время горения. Она возникает в результате плавления компонентов шихты и потери проницаемости или вследствие низкой температуры диссоциации нитрида. Оба эти явления проявляются при азотировании кремния [10 – 13]. Адиабатическая температура горения  $(\text{Fe}-\text{Si})$  в азоте ниже, чем температура горения кремния вследствие наличия в нем железа. Причиной меньшего тепловыделения является и то, что железо и кремний связаны в термически устойчивые силициды. Адиабатическая температура горения кремния в азоте выше, чем температура горения  $(\text{Fe}-\text{Si})$  в азоте, что обусловлено тем, что железо и кремний образуют тугоплавкие силициды, которые не участвуют в реакции с азотом.

тическая температура горения высока для сплавов с различным содержанием кремния (табл. 1). Следовательно, имеются реальные предпосылки для успешного осуществления СВ-синтеза в системе (Fe–Si)–N<sub>2</sub>.

Для азотирования использовалась циклонная пыль ферросилиция ФС90 (89,9 % Si), ФС75 (79,4 % Si), ФС65 (68,1 % Si) и ФС45 (48,25 % Si) марок ПУД-75, ПУД-65 и ПУД-45 (ТУ 14-142-15-2004, «Продукт улавливания от дробления и фракционирования ферросилиция»). Циклонная пыль представляет собой пылевидные фракции порошка ферросилиция, образующиеся при его дроблении и фракционировании и накапливающиеся в системе пылеулавливания [14]. Закономерности горения (Fe–Si) в азоте оказались во многом схожими с горением металлического кремния. Температура плавления сплавов системы Fe–Si ниже, чем температура плавления кремния. В сплавах с 40–80 % Si жидкая фаза появляется уже при температуре свыше 1210 °С [15]. Поэтому процессы, связанные с плавлением исходного материала при горении (Fe–Si), проявляются более ярко.

На рис. 1 представлены зависимости, иллюстрирующие влияние концентрации кремния в ферросилиции на скорость горения, степень азотирования сплава и максимальную температуру, развивающуюся в волне реакции. Данные получены в лабораторных условиях на порошках с размером частиц менее 0,08 мм. С увеличением в исходном сплаве кремния повышается интенсивность его взаимодействия с азотом, что проявляется в росте скорости и температуры горения. Концентрация

Т а б л и ц а 1

**Адиабатическая температура горения  
ферросилиция в азоте**

Table 1. Adiabatic temperature in Si–Fe–N system

Содержание Si в ферросилиции, %	Содержание Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> в продукте, %	T <sub>ад</sub> , °С
0	0	25
7,3	11,6	755
13,0	20,0	1275
16,7	25,1	1535
26,0	37,2	1535
37,5	50,0	2727
45,0	57,7	3080
58,3	70,0	3645
65,0	75,6	3790
70,6	80,0	3900
75,0	83,3	3930
84,4	90,0	3985
90,0	93,7	4000
100,0	100,0	4025

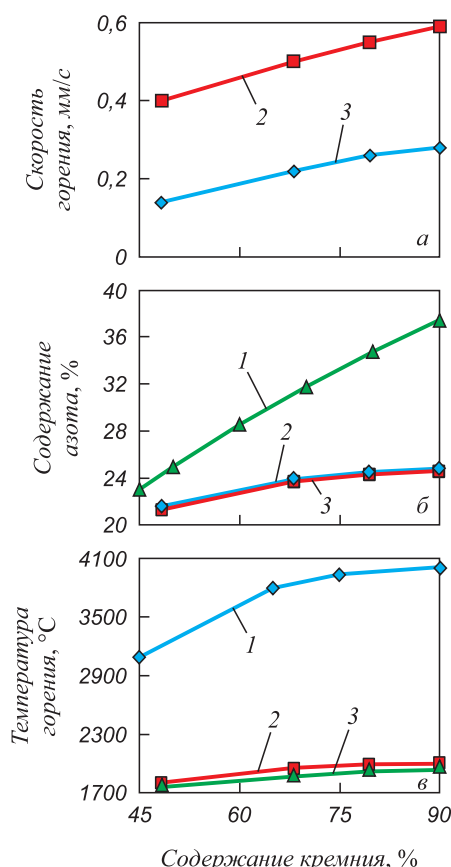


Рис. 1. Влияние концентрации кремния в ферросилиции на скорость горения (а); содержание азота (б); температуру горения (в): 1 – расчет; 2 – 12 МПа; 3 – 3 МПа

Fig. 1. Burning velocity (a), nitrogen content in product (б), and combustion temperature (в) – all as a function of Si content in ferrosilicon: (1) calculated and measured at P (N<sub>2</sub>) = 12 (2) and 3 MPa (3)

азота в продуктах горения при этом также увеличивается.

Исследования микроструктуры сгоревших образцов подтвердили, что в волне горения происходит коагуляция расплавленных частиц ферросилиция. Реакционная поверхность в результате этого уменьшается, что приводит к неполному превращению кремния в нитрид. Активному плавлению исходных частиц способствует высокая температура, развивающаяся в волне горения. Рентгенофазовый анализ продуктов горения ферросилиция в азоте показал, что во всем исследованном диапазоне изменения исходных параметров основной фазой в них является β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Заметных количеств α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> не обнаруживается, в то время как при печном синтезе образуется смесь этих фаз [16]. Связано это с тем, что α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> устойчив лишь до ~1400 °С и при более высокой температуре он необратимо переходит в β-модификацию [17, 18]. Температура горения ферросилиция в азоте более 1750 °С, поэтому образование α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> становится маловероятным. На фазовый состав продуктов азотирования ферросилиция наибольшее влияние оказывает степень превращения Si → Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

При максимальной глубине превращения продукт является двухфазным ( $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4 + \text{Fe}$ ). Непрореагировавший кремний проявляется в виде силицидов железа, при этом объемная доля нитрида превышает 90 %. Связано это с высокой концентрацией кремния в исходном ферросилиции и большой разницей в плотностях  $\text{Si}_3\text{N}_4$  и Fe. Энергодисперсионный анализ, осуществленный с помощью растрового электронного микроскопа, показал, что железо распределено по объему в виде отдельных островков размером до  $\sim 200$  мкм. Образование таких металлических включений происходит вследствие слияния расплава железа и его силицидов, выделяющихся при образовании нитрида при горении. Такие железосодержащие образования равномерно распределены по объему продуктов горения. На рис. 2 показана микроструктура нитрида ферросилиция, а в табл. 2 – результаты микроанализа.

Таким образом, металлургический вариант СВС метода позволяет синтезировать материал на основе  $\text{Si}_3\text{N}_4$  с использованием в качестве сырья ферросилиция. Основу такого материала составляет термостабильный  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ . Такая форма нитрида наиболее эффективна для применения в неформованных огнеупорных массах и в качестве компонента легирующих материалов. Для практического применения оптимальным является использование сплавов ФС75 и ФС90 для производства продукции для огнеупоров, а для легирования стали – наиболее чистые по примесям марки сплава ФС65 и ФС75 [19 – 21].

**СВ-синтез боридов ферротитана.** Микролегирование бором осуществляют для улучшения прокаливаемости термически обрабатываемых сталей и повышения их прочностных и пластических характеристик при контролируемой прокатке или после термической обработки [22, 23]. Основным легирующим материалом, используемым для введения бора в сталь, является ферробор. К достоинству ферробора следует отнести его относительную дешевизну при высокой концентрации бора в сплаве. Перспективным направлением выплавки борсодержащей стали является обработка ее комплексными лигатурами. В их состав, наряду с бором, входят элементы с сильным сродством к кислороду и азоту. В качестве нейтрализатора кислорода обычно используют алюминий, а азота – титан. Решить пробле-

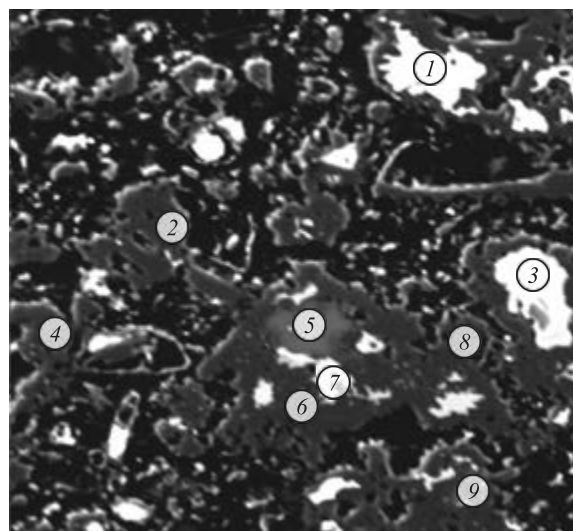


Рис. 2. Микроструктура и микроанализ СВС-нитрида ферросилиция

Fig. 2. Ferrosilicon nitride derived from FeSi75: SEM image (a) and elemental maps for Fe (b) and Si (c)

му создания таких лигатур позволяет технология СВС. Сплав необходимого состава можно синтезировать горением смесей порошков, содержащих бор, титан, алюминий и другие компоненты. Некоторые аспекты такого синтеза в режиме безгазового варианта металлургического СВС-процесса рассматриваются на примере горения смесей ферробор–титан. Продукты их синтеза представляют собой композиции на основе боридов титана.

Горение в системе (Fe–B)–Ti исследовалось с использованием стандартных сплавов ферробора. Применялись порошки титана различной дисперсности (табл. 3). Промышленные сорта ферробора были выплавлены электропечным алюминотермическим способом на Ключевском заводе ферросплавов (табл. 4). Исходные сплавы после измельчения на щековой и конусно-инерционной дробилках и помола на вибрационной мельнице были рассеяны с выделением целевых фракций. Порошки были использованы для проведения экспериментов и наработки опытно-промышленных партий сплавов для микролегирования стали бором и титаном взамен ферробора и ферротитана.

Таблица 2

Результаты микроанализа нитрида ферросилиция (рис. 2)

Table 2. Microanalysis of ferrosilicon nitride (Fig. 2)

Номер точки	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Si	27,9	49,1	23,2	52,4	87,5	50,3	46,4	50,9	82,1
Fe	65,7	0,3	70,7	0,4	0,3	0,2	44,5	0,4	0,2
N	6,4	50,6	6,1	47,2	12,1	49,5	9,1	48,6	17,6
Фазы	Fe–Si, $\text{Si}_3\text{N}_4$	$\text{Si}_3\text{N}_4$	Fe–Si, $\text{Si}_3\text{N}_4$	$\text{Si}_3\text{N}_4$	Si, $\text{Si}_3\text{N}_4$	$\text{Si}_3\text{N}_4$	Fe–Si, $\text{Si}_3\text{N}_4$	$\text{Si}_3\text{N}_4$	Si, $\text{Si}_3\text{N}_4$

Гранулометрический состав порошка титана

Table 3. Particle size of used titanium powder

Марка титана	ПТХ1	ПТХ2	ПТХ3	ПТХ4	ПТХ5	ПТХ6	ПТХ7	ПТХ7М
Фракция, мм	1 – 3	0,63 – 1	0,18 – 1	0,18 – 0,63	0,08 – 0,45	0 – 0,18	0 – 0,08	0 – 0,05

Таблица 4

Состав промышленного ферробора

Table 4. Composition of industrial ferroboron

Марка ферробора	Химический состав						
	B	Si	Al	C	S	P	Fe
ФБ20	21,7	0,14	1,98	0,04	0,005	0,020	Основа
ФБ12	16,9	1,29	2,82	0,13	0,005	0,036	Основа

тана. При исследовании закономерностей горения смесей с промышленными сплавами основное внимание уделялось определению возможности получения лигатур различного состава. Синтез горением в двойной системе Ti–B ( $T_{\text{ад}} = 3190$  К) возможен в интервале от (Ti + 0,4В) до (Ti + 5,65В) или ~8,3 – 56,0 % В (по массе). Введение в систему железа значительно сужает концентрационные пределы горения (рис. 3). Смесью со сплавом с 16,9 % В горит в узком диапазоне концентраций Ti/B, близком 0,86. Дальнейшие исследования проводились со сплавом с 21,7 % В. При горении смеси (Fe–В) + Ti повышение ее  $T_0$  значительно расширяет концентрационные пределы синтеза. Становится возможным получение новых композиций материалов при различном соотношении титана и бора и использование в качестве сырья более крупных порошков титана и ферробора. Такие порошки более экономичны и безопасны. Во всех случаях повышение исходной

температуры приводит к значительному увеличению скорости горения. Сравнительно небольшой разогрев ( $T_0 \geq 300$  °С) позволяет вовлечь в СВС процесс смеси с более крупными порошками титана ( $r_{\text{ср. Ti}} \geq 0,4$  мм).

Вид зависимости скорости горения смеси титана с ферробором ФБ20 от дисперсности качественно меняется при предварительном ее нагреве (рис. 4). Наряду со значительным расширением пределов горения по дисперсности порошка титана, обращает на себя внимание довольно необычный вид зависимости скорости горения смеси (Fe–В) + Ti от размеров частиц. В области минимальных размеров частиц (0,025 – 0,04 мм) их укрупнение приводит к заметному снижению скорости горения. При росте размеров частиц титана до  $r_{\text{ср. Ti}} = 0,265$  мм скорость горения увеличивается. Далее, вплоть до  $r_{\text{ср. Ti}} = 2$  мм, скорость горения вновь снижается. Образование расплава в зоне горения ускоряет процесс смешения компонентов, приводя к росту скорости тепловыделения, что, в конечном счете, проявляется в увеличении скорости горения.

Для промышленного производства в качестве источника бора целесообразно использование ферробора с максимальным его содержанием. Синтез реализуется в широком интервале изменения соотношения В:Ti. Горением таких смесей возможно получение сплава

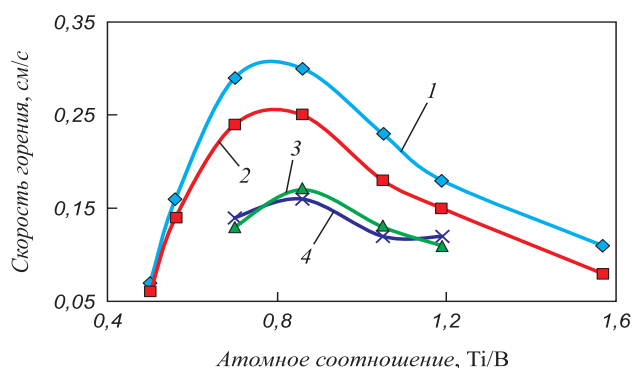


Рис. 3. Влияние соотношения компонентов на скорость горения смесей со сплавом ФБ20,  $T_0 = 20$  °С: 1 – ПТХ7М; 2 – ПТХ7; 3 – ПТХ6; 4 – ПТХ5

Fig. 3. Burning velocity as a function of Ti/B ratio for FB20 mixtures with Ti powders of different particle size,  $T_0 = 20$  °С: 1 – PTKh7M; 2 – PTKh7; 3 – PTKh6; 4 – PTKh5

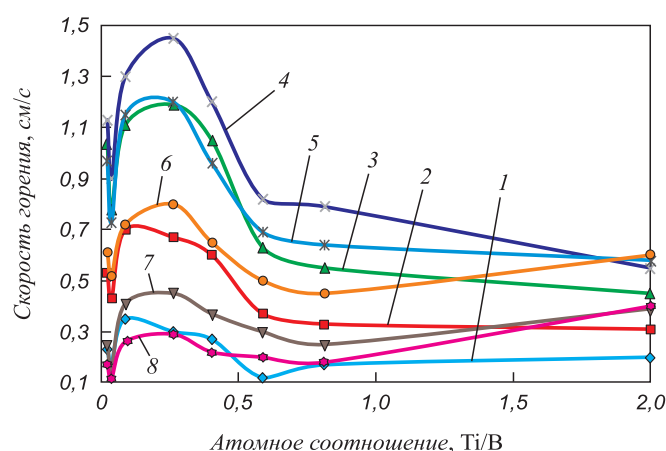


Рис. 4. Влияние дисперсности порошка Ti на скорость горения смеси с ферробором при  $T_0 = 500$  °С и  $Ti/B_{\text{ат}}$ : 1 – 0,35; 2 – 0,45; 3 – 0,70; 4 – 0,86; 5 – 1,05; 6 – 1,57; 7 – 2,44; 8 – 2,78

Fig. 4. Burning velocity of FB20–Ti mixtures vs. mean particle size of Ti particles  $T_0 = 500$  °С,  $Ti/B$ : 1 – 0.35; 2 – 0.45; 3 – 0.70; 4 – 0.86; 5 – 1.05; 6 – 1.57; 7 – 2.44; 8 – 2.78



с 6 – 14 % В и 30 – 60 % Ti [24, 25]. Результаты исследований, проведенных в лабораторных условиях, показали, что управление процессом горения при СВ-синтезе возможно путем выбора следующих параметров: состав исходной шихты; соотношение в ней ингредиентов; дисперсность порошка исходных материалов; пористость исходной шихты; давление азота и/или инертного газа; начальная температура (табл. 5).

Результаты лабораторных исследований были использованы для создания промышленной СВС технологии производства материалов на основе бескислородных соединений для металлургии. Технологический процесс включает стадии подготовки экзотермической шихты, синтеза горением композиционных сплавов и переработки продуктов синтеза. Синтез горением осуществляют в промышленных реакторах вертикального типа с рабочим объемом 0,15 м<sup>3</sup> (рис. 5). Цех Научно-технической производственной фирмы (НТПФ) «Эталон» по производству СВС материалов для металлургии включает участки по дроблению и тонкому помолу, сушке и загрузке тиглей, синтезу, диспетчерской с центральным пультом управления, лаборатории входного контроля сырья и анализа продукции, склада исходных материалов и готовых продуктов. На участке синтеза расположены 40 реакторов СВС, общая площадь цеха составляет ~3000 м<sup>2</sup>. Цех СВС имеет возможность производить до 10 т продукции в сутки. Промышленное использование СВС технологии в ме-

таллургии в настоящее время полностью вытеснило вакуумтермическую технологию производства азотированных лигатур. Производственная программа нового цеха включает выпуск специализированных составов композиционных легирующих материалов для выплавки стали и огнеупоров (табл. 6).

**Примеры промышленных испытаний.** Промышленные испытания композиционного легирующего сплава борид ферротитана проводили в условиях ЭСПЦ ОАО «Магнитогорский металлургический комбинат» (ММК) при выплавке стали 40Г1Р, используемой для изготовления узлов гусениц тракторов. Для проведения опытных плавов была наработана промышленная партия композиционного легирующего материала. Полученная композиция содержала 59,6 % Ti, 6,4 % В, 10,1 % Al, 1,9 % С, остальное Fe. Легирование бором осуществлялось параллельно в двух ковшах. В первый ковш было задано 25 кг FeВ с 16,3 % В и 200 кг FeTi с 33,1 % Ti из расчета получения 0,03 % Ti и 0,002 % В. Во второй ковш ввели 55 кг новой лигатуры из расчета получения 0,00176 % В и 0,0164 % Ti. В обоих случаях легирующие материалы вводили при выпуске плавки из печи в струю металла, параллельно с раскислением стали алюминием. Химический анализ полученной стали показал, что за счет использования новой лигатуры вдвое повысилось извлечение титана и в 1,4 раза бора, при этом расход легирующего материала снизился примерно вчетверо (табл. 7).

Таблица 5

### Параметры регулирования металлургического СВС процесса

Table 5. Parameters of regulating of metallurgical SHS process

Параметры		Шихта				
		(Fe – V) + N <sub>2</sub>	(Fe – Cr)/Cr + N <sub>2</sub>	(Fe – Si)/Si + N <sub>2</sub>	(Fe – B) + + (Fe – Ti)/Ti	(Fe – Ti)/Ti + + (Fe – Si)/Si
Содержание основного элемента, %		V: 40 – 85	Cr: 60 – 99,9	Si: 45 – 99	B: 17 – 25 Ti: 65 – 99	Ti: 65 – 99 Si: 45 – 99
Соотношение компонентов шихты, %		100 (Fe – V)	100 (Fe – Cr)/Cr	100 (Fe – Si)/Si	40 – 70 (Fe – Ti)/Ti 60 – 30 (Fe – B)	50 – 80 (Fe – Ti)/Ti 50 – 20 FeSi(Si)
Размер частиц, менее, мкм		0,04 – 0,60	0,04 – 0,30	0,04 – 0,20	0,04 – 2,50	0,04 – 5,0
Пористость шихты, %		40 – 60	40 – 55	45 – 75	35 – 55	35 – 55
Давление газа, МПа		N <sub>2</sub> : 0,1 – 15,0	N <sub>2</sub> : 0,1 – 15,0	N <sub>2</sub> : 0,1 – 15,0	Ar: 0,01 – 5,0	Ar: 0,01 – 5,0
Начальная температура шихты, °С		20 – 600	20 – 700	20 – 500	20 – 700	20 – 700
Температура горения, °С		1400 – 1900	1100 – 1450	1700 – 2100	1200 – 1800	1300 – 1700
Скорость горения, см/с		0,1 – 0,5	0,01 – 0,06	0,01 – 0,04	0,3 – 1,3	0,5 – 1,5
Продукты горения		Нитрид феррованадия	Нитрид феррохрома	Нитрид ферросилиция	Борид ферротитана	Ферросиликотитан
Состав продуктов горения	химический	V: 40 – 85 N: 8 – 12	Cr: 60 – 88 N: 8 – 19	Si: 40 – 75 N: 20 – 35	Ti: 50 – 70 B: 5 – 15	Ti: 45 – 75 Si: 15 – 35
	фазовый	VN, V <sub>3</sub> N, Fe	CrN, Cr <sub>2</sub> N, (CrFe) <sub>2</sub> N, Fe	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , Fe, FeSi	TiB <sub>2</sub> , TiB, FeTi, Fe	Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> , Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> , FeTi, Fe



Рис. 5. Промышленные СВС реакторы НТПФ «Эталон»

Fig. 5. Industrial SHS reactors at NTPF ETALON plant in Magnitogorsk

В настоящее время существует большое количество сталей, в которых титан используется как легирующий элемент, повышающий эксплуатационные свойства металла. Основные из них – это нержавеющие стали, IF-стали, применяемые для изготовления кузовов автомобилей и корпусов бытовой техники и HSLA-стали, используемые главным образом для производства труб и элементов металлоконструкций. Основной труд-

ностью при легировании стали титаном является его высокая активность к кислороду. Решить эту проблему можно заменой ферротитана на комплексные сплавы, содержащие помимо титана другие высокоактивные элементы (кремний, алюминий, кальций и др.).

Для проведения промышленных испытаний была наработана опытно-промышленная партия ферросилицида титана с использованием порошков титана и ферросилиция, из которой была выпущена опытная партия порошковой проволоки с наполнителем. Материал представлял собой композит на основе силицида  $Ti_5Si_3$ , связкой для которого служил сплав на основе железа. Разработаны технические условия «Легирующий материал ферросилицид титана», ТУ 0868-032-21600649-2011. Параллельно использовалась обычная порошковая проволока с наполнителем ферротитан марки ФТи70С05 ГОСТ 4761-91. Диаметр порошковой проволоки 14 мм, скорость ввода 180 м/мин. При практически одинаковом содержании титана новый сплав более чист по примесям (табл. 8). Плавки проводились в 370-т кислородных конвертерах в условиях ОАО «ММК» с последующей обработкой на установке ковш-печь и дегазации на установке вакуумирования стали ВЦ-385. Выплавлялась сталь 17Г1С-У, предназначенная для изготовления электросварных труб диаметром 530 – 1220 мм. Сталь

Таблица 6

### Производство СВС материалов для металлургии

Table 6. Production of SHS materials for metallurgy

СВС композиция	Потребители	Область применения	Объем производства 2008 – 2017 гг.
Азотированный феррованадий ФЕРВАНИТ®	ЕВРАЗ ЗСМК, ЕВРАЗ НТМК, ПАО «ЧМК», ПАО «МК «АЗОВСТАЛЬ»	Выплавка рельсовой и конструкционной стали ~500 тыс. т (оценка)	Серийное производство ~300 т
Азотированный феррохром ХРОМАНИТ	ОАО «Ижсталь», ОАО «Электросталь», ОАО «ММК», F.W.WinterInc&Co	Выплавка нержавеющей стали, изготовление электродов ~20 тыс. т (оценка)	Серийное производство ~200 т
Азотированный хром /нитрид хрома ХРОМАНИТ	НПО «Сатурн»	Выплавка нержавеющей стали, изготовление электродов	Серийное производство ~300 т
Азотированный ферросилиций НИТРОФЕСИЛ®А	ОАО «ММК», Группа НЛМК	Выплавка трансформаторной стали, 200 тыс. т/год (оценка)	Серийное производство ~300 т
Азотированный ферросилиций НИТРОФЕСИЛ®AL, AT	ОАО «ММК», TRB refractories	Производство леточных и желобных масс, 80 тыс. т/год (оценка)	Серийное производство ~2500 т
Азотированные марганец, ферромарганец и силикомарганец	ПАО «ЧМК», ОАО «ОЭМК»	Выплавка рельсовой и конструкционной стали	Серийное производство
Антиоксиданты	Группа Магнезит, ООО «Огнеупор»	Изготовление углеродистых огнеупоров	Опытно-промышленные партии
Ферросиликотитан, борид ферротитана	ОАО «ММК»	Выплавка конструкционной и трубной стали	Опытно-промышленные партии

Таблица 7

## Химический состав стали

Table 7. Chemical composition of the steel

Технология выплавки	Массовая доля, %							Степень усвоения, %	
	C	Si	Mn	S	P	Ti	B	Ti	B
Традиционная	0,40	0,22	1,18	0,021	0,016	0,009	0,0013	30	65
Опытная	0,39	0,24	1,15	0,022	0,017	0,010	0,0016	61	91

Таблица 8

## Химический состав лигатур с титаном

Table 8. Chemical composition of titanium alloying

Легирующий сплав	Содержание элементов, % вес.									Коэффициент заполнения, %
	Ti	Si	Al	C	S	P	N	O	H	
ФТи70С05	70,1	0,4	2,5	0,17	0,019	0,022	0,41	1,36	0,03	69,0
ФСТ70	69,8	14,3	9,8	0,12	0,005	0,008	0,10	0,05	0,005	72,0

разливалась на МНЛЗ в слябы сечением 250×2320 мм. Результаты опытных плавов приведены в табл. 9.

Таким образом, проведенные промышленные плавки показали, что использование для легирования стали ферросиликотитана повышает степень усвоения и уменьшает расход легирующего материала в 1,6 раза.

**Выводы.** Создана специализированная промышленная СВС технология получения материалов на основе бескислородных соединений для сталеплавильного и доменного производств.

Решена принципиальная задача – впервые создано многотоннажное СВС производство для металлургии.

Разработан новый подход к практической реализации СВС метода и показана возможность применения продуктов синтеза в металлургии путем вовлечения в исследование систем, содержащих ферросплавы. Ме-

таллургический вариант СВС процесса, основанный на использовании в качестве основного сырья различных металлургических сплавов, включая пылевидные отходы производства ферросплавов, значительно расширяет возможности синтеза горением.

Решена проблема микролегирования стали азотом, бором и титаном при выплавке современных высококачественных сталей путем создания нового класса лигатур – композиционных сплавов на основе нитридов, боридов и силицидов титана, ванадия, хрома и других переходных металлов.

Создано специализированное промышленное оборудование – ряд СВС реакторов с рабочим объемом 0,06, 0,15 и 0,3 м<sup>3</sup> для серийного производства продукции на основе тугоплавких неорганических соединений для металлургии.

Таблица 9

## Результаты промышленных испытаний СВС ферросиликотитана

Table 9. Results of industrial testing of SHS ferrosilicotitanium

Количество разлитой стали, т	Марка легирующего сплава	Общий расход, кг	Удельный расход, кг/т	Количество введенного титана, %	Количество титана в слитке, %	Степень усвоения титана, %
351,5	ФТи70С05	200	0,569	0,0398	0,019	37,7
374,2	ФТи70С05	178	0,476	0,0333	0,025	63,1
367,4	ФТи70С05	328	0,893	0,0623	0,019	25,7
374,2	ФТи70С05	198	0,529	0,0370	0,025	56,8
371,1	ФСТ70	120	0,323	0,0226	0,019	66,3
374,7	ФСТ70	118	0,315	0,0220	0,021	77,3
367,4	ФСТ70	123	0,335	0,0234	0,022	76,9

Освоено промышленное СВС производство композиционных материалов на основе бескислородных соединений на производственных площадях НТПФ «Эталон». Мощность нового производства до 5 тыс. т СВС продукции в год.

# БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Pat. 1461119, GB. Int. Cl. C01B21/06. Method for treatment of ferrosilicon nitride // Iwamoto S. Denki Kagaku Kogyo. Publ. 13.01.1977.
2. Hampshire S. Silicon nitride ceramics – review of structure, processing and properties. // J. of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering. 2007. Vol. 24. No. 9. P. 43 – 50.
3. Ziegler G., Heinrich J., Wotting G. Review. Relationships between processing, microstructure and properties of dense and reaction-bonded silicon nitride. // J. of Materials Science. 1987. Vol. 22. P. 3041 – 3086.
4. Mendendez-Martinez J.J., Dominguez-Rodriguez A. Creep of silicon nitride // Progress in material science. 2004. Vol. 49. P. 19 – 107.
5. SveinTonseth. Dusty by – product yield hard cash // GEMINI.1998. No. 1. P. 1 – 4.
6. Kometani K., Lizuka K., Kaga T. Behavior of ferro-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> in blast furnace tap hole mud // Taikabutsu. 1998. Vol. 50. No. 6. P. 326 – 330.
7. Muroi N. New taphole mud for blast furnaces // Taikabutsu. 1999. Vol. 51. No. 4. P. 192 – 196.
8. Lopes A.B. The influence of ferro silicon nitride on the performance of the modern taphole mud for blast furnace // Refractories Applications and News. 2002. Vol. 7. No. 5. P. 26 – 30.
9. Pant P., Dahlmann P., Schlump W., Stein G. A new nitrogen alloying technique – a way to distinctly improve the properties of austenitic steel // Steel research. 1987. No. 1. P. 18 – 25.
10. Мукасян А. С., Мержанов А. Г., Мартыненко В. М. и др. О механизме и закономерностях горения кремния в азоте // Физика горения и взрыва. 1986. № 5. С. 43 – 49.
11. Мукасян А.С., Степанов Б.В., Гальченко Ю.А., Боровинская И.П. О механизме структурообразования нитрида кремния при горении кремния в азоте // Физика горения и взрыва. 1990. № 1. С. 45 – 52.
12. Hirao K., Miyamoto Y., Koizumi M. Combustion reaction characteristics in the nitridation of the silicon // Adv. Ceram. Mater. 1986. Vol. 2. No. 4. P. 780 – 785.
13. Zakorzhievskii V.V., Borovinskaya I.P. Some regularities of  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> synthesis in a commercial SHS reactor // Int. J. SHS. 2000. Vol. 9. No. 2. P. 171 – 191.
14. Павлов С.В., Снитко Ю.П., Плюхин С.Б. Отходы и выбросы при производстве ферросилиция // Электрометаллургия. 2001. № 4. С. 22 – 28.
15. Boyer S.M., Moulson A.J. A mechanism for the nitridation of Fe-contaminated silicon // J. of Materials Science. 1978. Vol. 13. P. 1637 – 1646.
16. Vlasova M.V., Lavrenko V.A., DyubovaL.Yu. etc. Nitriding of ferrosilicon powders // J. of Materials Synthesis and Processing. 2001. Vol. 9. No. 3. P. 111 – 117.
17. Andrievski R.A. Melting point and dissociation of silicon nitride // Int. J. SHS. 1995. Vol. 4. No. 3. P. 237 – 244.
18. Messier D.R., Riley F.L., Brook R.J. The  $\alpha/\beta$  silicon nitride phase transformation // J. of Material Science. 1978. Vol. 13. P. 1199 – 1205.
19. Зиятдинов М.Х., Шатохин И.М. Перспективы производства и применения СВС- нитрида ферросилиция // Сталь. 2008. № 1. С. 26 – 31.
20. Ziatdinov M.Kh., Shatokhin I.M. Experience in the development, production, and use of self-propagating high-temperature synthesis materials in metallurgy // Metallurgist. 2008. Vol. 52. No. 11–12.
21. Ziatdinov M.Kh., Shatokhin I.M. Using ferrosilicon nitride of nitro-fesil grade in gate and spout components // Refractories and Industrial Ceramics 2008. Vol. 49. No. 5. P. 383 – 387.
22. Digges T.G., Irish C.R., Carwile N.L. Effect of boron on the hardenability of high-purity alloys and commercial steels // Part of the Journal of Research of the National Bureau of Standards, U.S. Department of Commerce, Research Paper RP 1938. 1948. Vol. 41. P.127 – 143.
23. Лякишев Н.П., Плинер Ю.Л., Лаппо С.И. Борсодержащие стали и сплавы. – М.: Металлургия, 1986. – 192 с.
24. Pat. 1071968 CN. Pat. 2681877 FR. Int cl. C22C 1/05, C22C 29/14. Method of making mixturealloy boron // M.Kh. Ziatdinov, Y.M. Maximov, A.G. Merzhanov. Publ. 12.05.1993.
25. А. с. 1830393 РФ. МПК C22C 33/00. Способ получения композиционных борсодержащих сплавов для легирования стали // А.В. Тугутов, М.Х. Зиятдинов, Ю.М. Максимов; опубл. 30.07.1993; бюл. изобр. № 28.

Поступила 22 февраля 2018 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2018. VOL. 61. No. 7, pp. 527–535.

## SHS TECHNOLOGY OF COMPOSITION FERROALLOYS. PART II. SYNTHESIS OF FERROSILICON NITRIDE AND FERROTITANIUM BORIDE

*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.** Consistent patterns in the combustion of ferrosilicium in nitrogen are rather similar to those of metal silicon. As the concentration of silicon in initial ferrosilicium is increased, the intensity of its interaction with nitrogen increases as well, resulting in a significant growth of the combustion rate. The concentration of nitrogen in the combustion products here increases as well. In the entire investigated range of

initial parameters (nitrogen pressure, powder fineness, burden mix), the main phase in the combustion products is  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. No considerable amounts of  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> have been observed. In practical applications, the use of FS75 and FS90 ferrosilicium is optimal for producing fire-resistant materials, while FS65 and FS75 (being the purest alloy grades) are optimal for obtaining alloying steel compositions. Introducing iron into the (Ti–B) ( $T_{ad} = 3190$  K) system significantly narrows down the concentration limits of combustion. ((Fe–B) + Ti) mixture with 16.9 % B alloy burns in a narrow range of Ti:B concentrations close to 0.86. When a ferroboron-titanium mixture burns, an increase in the initial temperature significantly expands the synthesis concentration limits. In all the cases, an increase in the initial temperature leads to a significant increase in the combustion rate. Heating up to  $T_0 \geq 300$  °C allows for involving mixtures with more coarse titanium powders ( $r_{av, Ti} \geq 0.4$  mm) into the SHS process. The synthesis is implemented in a wide range of B:Ti ratios. By burning such mixtures one can obtain alloys with 6 – 14 % B and 30 – 60 % Ti. Specialized industrial equipment has been built: a series of SHS reactors with the operation



volume of 0.06, 0.15 and 0.3 m<sup>3</sup> for the serial production of manufacturing items based on hard-melting inorganic compositions (nitrides, borides, silicides, etc.) for metallurgical applications. Industrial SHS production of composite materials based on oxygenless compositions has been set up.

**Keywords:** self-propagating high temperature synthesis, composition ferroalloys, nitrided alloyings, nitrides, borides, filtration combustion, gasless combustion, thermal conjugation, nitrided ferrovanadium, nitrided ferrosilicon, nitrided ferrochromium.

**DOI:** 10.17073/0368-0797-2018-7-527-535

## REFERENCES

- Iwamoto S. Denki Kagaku Kogyo. *Method for Treatment of Ferrosilicon Nitride*. Patent 1461119 GB. Int. Cl. C01B21/06. Publ. 13.01.1977.
- Hampshire S. Silicon nitride ceramics – review of structure, processing and properties. *J. of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*. 2007, vol. 24, no. 9, pp. 43–50.
- Ziegler G., Heinrich J., Wotting G. Review. Relationships between processing, microstructure and properties of dense and reaction-bonded silicon nitride. *J. of Materials Science*. 1987, vol. 22, pp. 3041–3086.
- Mendendez-Martinez J.J., Dominguez-Rodriguez A. Creep of silicon nitride. *Progress in material science*. 2004, vol. 49, pp. 19–107.
- Svein Tonseth. Dusty by – product yield hard cash. *GEMINI*. 1998, no. 1, pp. 1–4.
- Kometani K., Lizuka K., Kaga T. Behavior of ferro-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> in blast furnace tap hole mud. *Taikabutsu*. 1998, vol. 50, no. 6, pp. 326–330.
- Muroi N. New taphole mud for blast furnaces. *Taikabutsu*. 1999, vol. 51, no. 4, pp. 192–196.
- Lopes A.B. The influence of ferro silicon nitride on the performance of the modern taphole mud for blast furnace. *Refractories Applications and News*. 2002, vol. 7, no. 5, pp. 26–30.
- Pant P., Dahlmann P., Schlump W., Stein G. A new nitrogen alloying technique – a way to distinctly improve the properties of austenitic steel. *Steel research*. 1987, no. 1, pp. 18–25.
- Mukas'yan A.S., Martynenko V.M., Merzhanov A.G., Borovinskaya I.P., Blinov M.Yu. Mechanism and principles of silicon combustion in nitrogen. *Combust. Explos. Shock Waves*. 1986, no. 5, pp. 534–540.
- Mukas'yan A.S., Stepanov B.V., Gal'chenko Yu.A., Borovinskaya I.P. Mechanism of structure formation of silicon nitride with combustion of silicon in nitrogen. *Combust. Explos. Shock Waves*. 1990, no. 1, pp. 39–45.
- Hirao K., Miyamoto Y., Koizumi M. Combustion reaction characteristics in the nitridation of the silicon. *Adv. Ceram. Mater*. 1986, vol. 2, no. 4, pp. 780–785.
- Zakorzhevskii V.V., Borovinskaya I.P. Some regularities of  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Synthesis in a commercial SHS reactor. *Int. J. SHS*. 2000, vol. 9, no. 2, pp. 171–191.
- Pavlov S.V., Snitko Yu.P., Plyukhin S.B. Wastes and emissions in production of ferrosilicon. *Elektrometallurgiya*. 2001, no. 4, pp. 22–28. (In Russ.).
- Boyer S.M., Moulson. A J. A mechanism for the nitridation of Fe-contaminated silicon. *J. of Materials Science*. 1978, vol. 13, pp. 1637–1646.
- Vlasova M.V., Lavrenko V.A., Dyubova L.Yu., Gonzalez – Rodriguez, Kakasey M.G. Nitriding of ferrosilicon powders. *J. of Materials Synthesis and Processing*. 2001, vol. 9, no. 3, pp. 111–117.
- Andrievski R.A. Melting point and dissociation of silicon nitride. *Int. J. SHS*. 1995, vol. 4, no. 3, pp. 237–244.
- Messier D.R., Riley F.L., Brook R.J. The  $\alpha/\beta$  silicon nitride phase transformation. *J. of Material Science*. 1978, vol. 13, pp. 1199–1205.
- Ziatdinov M.Kh., Shatokhin I.M. Self-propagating high-temperature synthesis of ferrosilicon nitride. *Steel in Translation*. 2008, vol. 38, no. 1, pp. 39–44.
- Ziatdinov M.Kh., Shatokhin I.M. Experience in the development, production, and use of self-propagating high-temperature synthesis materials in metallurgy. *Metallurgist*. 2008, vol. 52, no. 11–12.
- Ziatdinov M.Kh., Shatokhin I.M. Using ferrosilicon nitride of nitro-fesil grade in gate and spout components. *Refractories and Industrial Ceramics*. 2008, vol. 49, no. 5, pp. 383–387.
- Digges T.G., Irish C.R., Carwile N.L. Effect of boron on the hardenability of high-purity alloys and commercial steels. *Part of the Journal of Research of the National Bureau of Standards, U.S. Department of Commerce, Research Paper RP1938*. 1948, vol. 41, pp. 127–143.
- Lyakishev N.P., Pliner Yu.L., Lappo S.I. *Borsoderzhashchie stali i splavy* [Boron-bearing steel and alloys]. Moscow: Metallurgiya, 1986, 192 p. (In Russ.).
- Ziatdinov M.Kh., Maximov Y.M., Merzhanov A.G. *Method of making mixture alloy boron*. Pat. 1071968 CN. Pat. 2681877 FR. Int. cl. C22C 1/05, C22C 29/14. Publ. 12.05.1993.
- Tugutov A.V., Ziatdinov M.Kh., Maksimov Yu.M. *Sposob polucheniya kompozitsionnykh borsoderzhashchikh splavov dlya legirovaniya stali* [A method for production of boron-containing composites for steel alloying]. Certificate of authorship RF no. 1 830 393. *Byulleten' izobretenii*. 1993, no. 28. (In Russ.).

## 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