

УДК 669:512.56.168.5

АЛЮМИНОБАРОТЕРМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ВЫСОКОАЗОТИСТОЙ СТАЛИ*

Ладьянов В.И., д.ф.-м.н., заведующий отделом структурно-фазовых
превращений (las@ftiudm.ru)

Дорофеев Г.А., д.ф.-м.н., главный научный сотрудник отдела структурно-фазовых
превращений (gadorofeev@mail.ru)

Кузьминых Е.В., ведущий инженер-технолог

Карев В.А., ведущий инженер-технолог

Лубнин А.Н., к.ф.-м.н., научный сотрудник отдела структурно-фазовых
превращений (qrcad@mail.ru)

Удмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН
(426067, Россия, Республика Удмуртия, Ижевск, ул. им. Тагьяны Барамзиной, 34)

Аннотация. Высокоазотистые аустенитные стали являются перспективными материалами, обладающими высокими прочностью, пластичностью и коррозионной стойкостью. Однако для производства высокоазотистой стали традиционными методами (под высоким давлением азота) требуется энергоемкое и сложное металлургическое оборудование. С точки зрения энергосбережения альтернативным и более простым в исполнении методом получения высокоазотистых сталей может являться алюминотермия (восстановление оксидов металлов металлическим алюминием) под давлением азота. В настоящей работе проведено термодинамическое моделирование алюминотермических реакций в атмосфере азота. Методом алюминотермии под давлением азота выплавлены высокоазотистые безникелевые (Cr–N и Cr–Mn–N) нержавеющие стали с содержанием азота около 1 %. Исследованы их структура (методами рентгеновской дифракции, металлографии и просвечивающей электронной микроскопии) и механические свойства. Термодинамический анализ показал, что алюминотермические реакции восстановления не идут до конца. Наиболее важным параметром синтеза является соотношение количеств алюминия и кислорода в шихте, правильным выбором которого обеспечивается компромисс между полнотой восстановления оксидов, содержанием алюминия и кислорода в стали (степенью раскисления), а также загрязненностью ее нитридом алюминия. Слитки (Cr–N) стали в литом состоянии имели структуру азотистого перлита (феррито-нитридная смесь), а Cr–Mn–N стали – феррито-аустенитную структуру с признаками прерывистого распада аустенита с выделением нитрида Cr_2N . Закалка приводила к полной аустенитизации обеих сталей. Согласно полученному из дифрактограмм параметра решетки аустенита закаленной Cr–Mn–N стали с ожидаемым параметром по известной концентрационной зависимости для Cr–Mn–N сталей свидетельствовало о том, что все легирующие элементы (включая азот) растворены в аустените в результате выдержки при температуре закалки и зафиксированы в твердом растворе закалкой. Исследование механических свойств закаленной Cr–Mn–N стали показало сочетание высоких значений прочности и пластичности. Сделан вывод, что методом алюминотермии может быть получена высокоазотистая сталь, по механическим свойствам не уступающая промышленным сталям-аналогам, полученным электрошлаковым переплавом под давлением азота.

Ключевые слова: высокоазотистые стали, алюминотермия под давлением азота, термодинамика, структура, механические свойства.

DOI: 10.17073/0368-0797-2019-2-154-162

ВВЕДЕНИЕ

Разработка сталей с повышенным содержанием азота (высокоазотистых сталей (ВАС)) открыла перспективное направление в создании экономнолегированных высокопрочных, износо- и коррозионностойких материалов. Азот дает значительное твердорастворное упрочнение аустенита, а его сильная аустенитообразующая способность позволяет снизить или даже исключить никель из состава аустенитной стали. Эти два момента определяют преимущества ВАС по сравнению с классическими нержавеющими сталями [1 – 3].

Однако введение азота в сталь в требуемых сверхравновесных концентрациях представляет сложную металлургическую задачу, требующую дорогостоящего оборудования и больших затрат энергии [4].

Известен намного менее затратный способ получения металлов и сплавов – металлотермия или, как частный случай, алюминотермия [5]. Продуктами реакции между исходными компонентами порошковой смеси, состоящей из оксидов металлов и металла-восстановителя, например алюминия, являются металл, восстановленный из оксидов, и оксид алюминия. Различают объемную алюминотермию (смесь нагревается в печи и реакция происходит одновременно во всем объеме) и самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС)-алюминотермию (реакция про-

* Авторы выражают благодарность сотрудникам ФТИ УрО РАН И.В. Сапегинной и М.И. Мокрушиной за проведение структурных исследований и испытание механических свойств.

исходит в самораспространяющемся режиме). При СВС-алюминотермии смесь поджигается локально, и реакция распространяется в виде волны, постепенно продвигаясь через весь объем смеси – самораспространяющийся высокотемпературный синтез. Процесс СВС расплавов получил общее название СВС-металлургии [6]. Известен эмпирический критерий Мержанова, согласно которому реакция горения может протекать в самораспространяющемся режиме (волна горения стабильна) при адиабатической температуре горения экзотермической смеси выше 1800 К [7]. Возможность получения нитридов переходных металлов с помощью СВС под давлением азота изучена в работах [8 – 10]. При азотировании металлического хрома продуктом синтеза обычно является смесь фаз Cr_2N и CrN в виде спека. Доля высокоазотистой фазы CrN увеличивается при повышении давления азота [8]. Тот же эффект дает предварительная механоактивация хрома [9]. Процесс получения нитрида хрома из его оксида под давлением азота методом СВС-алюминотермии в работе [10] был представлен двумя реакциями: $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Al} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Cr}$ и $\text{Cr} + \text{N}_2 \rightarrow \text{Cr}_2\text{N}$. Показано, что главное выделение тепла происходит на стадии алюминотермического восстановления оксида металла. Нержавеющую сталь классического состава 18-8 с помощью СВС-алюминотермии на воздухе получали в работе [11]. Экспериментально показано, что химический состав стали очень чувствителен к количеству алюминия в смеси. Наиболее полное восстановление оксидов железа, хрома и никеля дает избыточное содержание алюминия. При избытке алюминия продукт представлял собой композит нержавеющей стали – частицы Al_2O_3 , имеющий показатели твердости и износостойкости, в три раза превышающие таковые обычной нержавеющей стали. К сожалению, в работе [11] не использовали термодинамическое моделирование СВС-алюминотермии, которое бы могло позволить более полно выявить закономерности процесса и сократить количество экспериментов для получения стали заданного состава.

Важно заметить, что азотирование в режиме горения в атмосфере азота таких нитридообразующих металлов, как Cr и Mn, происходит, в то время как смеси элементарных металлических порошков на основе железа состава Fe–Cr–Mn, близкого к составу стали, не способны гореть в атмосфере азота в режиме СВС из-за сильного разбавления смеси пассивным к азоту железом и, как результат, не удовлетворение критерию Мержанова. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез ВАС возможно реализовать за счет алюминотермии как основного процесса тепловыделения в этой реакции. Наиболее важные параметры СВС были рассмотрены в обзорных работах [12, 13]. Показано, что реализация стационарного или нестационарного режимов реакции СВС определяется соотношением термических параметров (начальной температуры,

температуры зажигания, адиабатической температуры горения и действительной температурой горения). Важными параметрами являются также форма, размер частиц исходного порошка и его плотность, теплопроводность и теплоемкость, стехиометрия реагентов, температура и теплота фазовых переходов и т.д. В случае СВС в реакционном газе следует учитывать давление. Таким образом, реакция СВС является многопараметрической, идущей с высокой скоростью и поэтому слабоуправляемой. Только выбор оптимальных параметров реакции может обеспечить успех СВС. Многие из перечисленных выше параметров возможно учесть либо спрогнозировать при термодинамическом моделировании реакций СВС. Моделирование позволяет выявить закономерности реакций еще до проведения целенаправленных экспериментальных исследований.

Целями настоящей работы является установление закономерностей СВС-алюминотермии высокоазотистой стали под давлением азота с помощью термодинамического моделирования, исследование структуры и свойств продуктов СВС-алюминотермии безникелевых аустенитных Cr–N и Cr–Mn–N сталей.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Чтобы получить аустенит при комнатной температуре, химический состав безникелевых ВАС систем Fe–Cr–N и Fe–Cr–Mn–N был выбран исходя из известной фазовой диаграммы Шеффлера–ДеЛонга (Schaeffler–DeLong diagram) для нержавеющей сталей [14]. В качестве реагентов при составлении термитных порошковых смесей использовали следующие материалы: оксиды железа Fe_2O_3 , хрома Cr_2O_3 , марганца MnO_2 , нитрид хрома (смесь состава 80 % CrN и 20 % Cr_2N) и порошок алюминиевый марки АСД-1. С целью удаления влаги и увеличения удельной поверхности оксидные компоненты смеси предварительно просушивали в электропечи при температуре 250 °С в течение 1 – 2 ч и измельчали в шаровой мельнице; взвешенные компоненты шихты смешивали в смесителе. Синтез проводили в СВС-реакторе для азотирования ферросплавов под давлением азота до 15 МПа. Продуктом синтеза являлся металлический слиток и шлак, легко отделяющийся от металла. Масса слитков после выплавки составляла от 0,9 до 1,4 кг. Методика и условия плавки представлены в работах [15, 16]. Составы исходных порошковых смесей и полученных ВАС представлены в таблице. Насыщение расплава азотом происходило из газовой фазы (плавка 1) или из двух источников – газ и нитриды хрома (плавка 2). После выплавки слитки ковались при температуре $T = 1150 - 1170$ °С до степени деформации 30 %, далее разрезали электроискровым методом и закаливали от 1200 °С с выдержкой 2 ч в воде. Исследования проводили следующими методами: рентгеновская дифракция (ДРОН-6 с монохроматизированным медным и кобальтовым K_α -излучением),

Состав исходной шихты и металла после выплавки

Composition of initial charge and metal after smelting

Плавка	Содержание в										
	шихтовой смеси, % (по массе)					металле, % (по массе)					
	Fe ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	MnO ₂	CrN	Al	Cr	Mn	N	C	O	Al
1	51	20	–	–	27	26	–	0,98	0,12	0,02	0,07
2	48	11	12	3	26	23	8,6	1,15	0,07	0,03	0,08

металлография (микроскоп НЕОРНОТ-21), просвечивающая электронная микроскопия (JEM-100C). Химический анализ на содержание газа и углерода проводили на анализаторе Метавак-АК, а на содержание металлов – на атомно-эмиссионном спектрометре Spectro-flame Modula S. Испытания на растяжение проводили на разрывной машине 1958-У10-1.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Уравнение реакции СВС-алюминотермии ВАС в атмосфере азота может быть представлено в следующем виде:



где x, y, z – стехиометрические коэффициенты; Me_xO_y – смесь оксидов металла-основы и легирующих металлов; $(3xMe - 2zN)$ – металлический сплав с растворенным азотом; ΔH – теплота реакции.

Продуктами реакции являются металлический сплав, насыщенный азотом, и шлак, состоящий в основном из оксида Al_2O_3 . Следовательно, стехиометрическое отношение масс алюминия и кислорода $\mu_s = \frac{m_{Al}}{m_O} = \frac{2Ar(Al)}{3Ar(O)} = 1,125$ (здесь Ar – относительная атомная масса). Для численной оценки влияния состава шихты на состав получаемого металла была разработана математическая модель, представляющая собой систему уравнений, в которую в исходном состоянии входят уравнения материального баланса по каждому химическому элементу, входящему в шихту, и уравнения констант равновесия окислительно-восстановительных реакций этих элементов. Константы равновесия представлены не через концентрации, а через количество молей участников реакции в равновесной системе металл–шлак. Такое представление константы равновесия позволило аналитически свести систему уравнений к одному уравнению, имеющему неизвестное количество молей кислорода в металлическом расплаве. Уравнение решается численно методом дихотомии. Имея количество молей кислорода в металле, по производным уравнениям модели вычисляется количество молей остальных компонентов металла и равновесного с ним шлака, т.е. определяется состав

и массы обеих фаз. Для вычисления содержания азота в металлическом расплаве используется уравнение Сиверта [17]. Отклонение металлического расплава от идеальности учитывается в математической модели с помощью параметров взаимодействия Вагнера [18], для вычисления активности компонентов шлакового расплава используется модель совершенного ионного раствора Темкина [19]. С учетом степени восстановления оксидов и всех тепловых эффектов реакции находится адиабатическая температура T_{ad} горения. Далее цикл всех вычислений повторяется до тех пор, пока приращение всех параметров на последней итерации не уменьшится до малого заданного значения. Таким образом, в результате получаем равновесные значения состава металла и шлака при температуре горения. Вычисления для температур ниже температуры горения дают представление об эволюции состава охлаждающегося металла из-за сдвига равновесия реакции при охлаждении от величины T_{ad} до температуры кристаллизации металлической фазы. Модель была подробно описана в работе [15].

В рамках термодинамической модели были получены наиболее важные для СВС-алюминотермии ВАС зависимости параметров модели от содержания хрома (Cr) в шихте и отклонения отношения масс ($\mu = m_{Al}/m_O$) алюминия и кислорода в шихте от стехиометрического отношения $\mu_s = 1,125$ на примере шихты состава плавки 1 (см. таблицу), давление азота $P_{N_2} = 5$ МПа. Содержание хрома в металле возрастало как при увеличении содержания оксида хрома в шихте, так и при росте величины μ вплоть до μ_s , т.е. степень восстановления увеличивается. Однако полного восстановления не происходит даже при достижении $\mu = \mu_s$. Следствием неполного восстановления является то, что шлак содержит остаточные оксиды хрома и железа. Существует остаточный алюминий, растворенный в восстановленном металле, причем содержание его при $\mu \rightarrow \mu_s$ достигает 1 – 2 %. Увеличение содержания хрома в шихте уменьшает, а рост параметра μ наоборот повышает температуру T_{ad} горения, значение которой остается в пределах 2600 – 2800 К, что значительно превышает критерий Мержанова (1800 К), т.е. горение шихты протекает в самораспространяющемся режиме. При увеличении параметра μ возрастает содержание азота в металле и может достигать 2 % при $\mu = \mu_s$. Обраща-

ет на себя внимание высокое (0,2 – 0,4 %) содержание кислорода в металле, что обусловлено малым сродством металлов к кислороду при высоких температурах.

При охлаждении металлического расплава от величины T_{ad} (2600 – 3000 К) до температуры кристаллизации (примерно 1800 К) из-за сдвига равновесия реакции происходит выделение избыточной неметаллической фазы и заметное изменение состава металла. Так при охлаждении до 1873 К концентрации алюминия и кислорода в металле резко уменьшаются соответственно от 0,734 и 0,467 % до 0,003 и 0,008 %, что объясняется усилением сродства алюминия к кислороду при охлаждении [20].

Таким образом, термодинамический анализ показывает, что для шихты состава $Fe_2O_3-Cr_2O_3-Al$ оптимальное значение μ лежит в интервале $\mu_{opt} = 0,94 - 1,04$, т.е. несколько ниже стехиометрического значения μ_s . Для этого интервала накануне кристаллизации содержание алюминия и кислорода в металле соответствует хорошо раскисленной стали. Если $\mu < \mu_{opt}$, температура горения низкая, тогда происходит недовосстановление оксидов, имеем низкое содержание азота и высокое содержание кислорода в металле. В результате получается недостаточно раскисненная сталь. При $\mu > \mu_{opt}$ сталь загрязнена включениями нитрида алюминия. Эти нитриды являются термически устойчивыми, не растворяются в стали при любых приемлемых для ВАС температурах нагрева под закалку и, поэтому, нежелательны в структуре.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Роль величины отношения масс алюминия и кислорода шихты в распределении азота в металлическом продукте СВС-алюминотермии ВАС показана на примере двух опытных плавок (рис. 1), выполненных с избытком ($\mu > \mu_{opt}$) и недостатком ($\mu < \mu_{opt}$) алюминия. Пики на кривых термодесорбции азота характеризуют выход азота из различных азотсодержащих фаз: при температуре 1250 – 1350 °С из твердого раствора, при 1650 – 1750 °С – разложение нитридов хрома и при 2150 – 2250 °С – разложение соединения AlN . Для величины $\mu > \mu_{opt}$ имеем слабый пик твердого раствора и интенсивные пики нитридов (рис. 1, кривая *a*), что свидетельствует о том, что практически весь азот стали находится в нитридах и лишь незначительное его количество растворено в металле. В случае $\mu < \mu_{opt}$ (рис. 1, кривая *б*) азот практически полностью содержится в твердом растворе $Fe-Cr$ и в виде нитрида хрома. Нитрид алюминия отсутствует. Примеры показывают важность выбора оптимального соотношения количеств алюминия и кислорода, которое должно быть выбрано исходя из анализа процесса СВС-алюминотермии ВАС.

Исследования структуры и свойств ВАС, полученных СВС-алюминотермией под давлением азота показали следующее. На рис. 2 представлены рентгеновские дифрактограммы ВАС системы $Fe-Cr-N$ (см. таблицу,

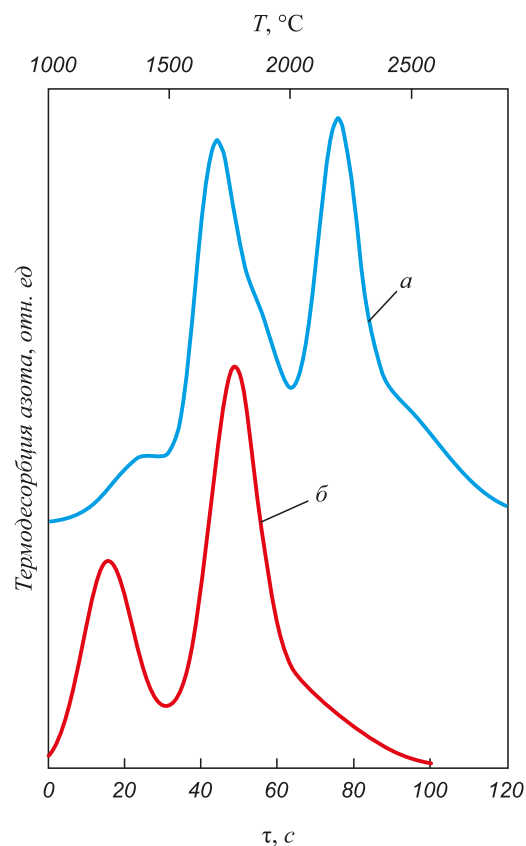


Рис. 1. Кривые термодесорбции азота из образцов высокоазотистой стали, полученных СВС-алюминотермией с избытком (*a*) и недостатком (*б*) алюминия в шихте

Fig. 1. Curves of nitrogen thermodesorption from high-nitrogen steel samples obtained by SHS-aluminothermy with excess (*a*) and deficit (*b*) of aluminum in charge mixture

плавка 1). В литом состоянии ВАС состоит из феррита и нитрида хрома Cr_2N (рис. 2, кривая *a*). После закалки в воду при температуре 1250 °С с выдержкой 2 ч в результате растворения нитрида хрома фиксируется единственная фаза – аустенит (рис. 2, кривая *б*). Параметр ГЦК решетки аустенита ВАС после закалки составляет $a = 0,361$ нм. Микроструктуры $Cr-N$ стали в литом состоянии и после закалки представлены на рис. 3. Литая сталь (рис. 3, *a*) имеет структуру азотистого перлита (феррито-нитридная смесь). Микроструктура стали после закалки (рис. 3, *б*) является типичной для аустенитной стали.

В работе [21] для параметра решетки (нм) аустенита $Cr-Mn-N$ сталей дается выражение:

$$a_{\gamma} = 0,3578 + 0,00006Cr + 0,000095Mn + 0,0033C + 0,0029N, \quad (2)$$

где Cr, Mn, C и N – содержание элемента в аустените, % (по массе).

Расчет по формуле (2) для химического состава ВАС системы $Fe-Cr-N$ (см. таблицу, плавка 1) дает $a_{\gamma} = 0,3626$ нм, т.е. несколько больше эксперимен-

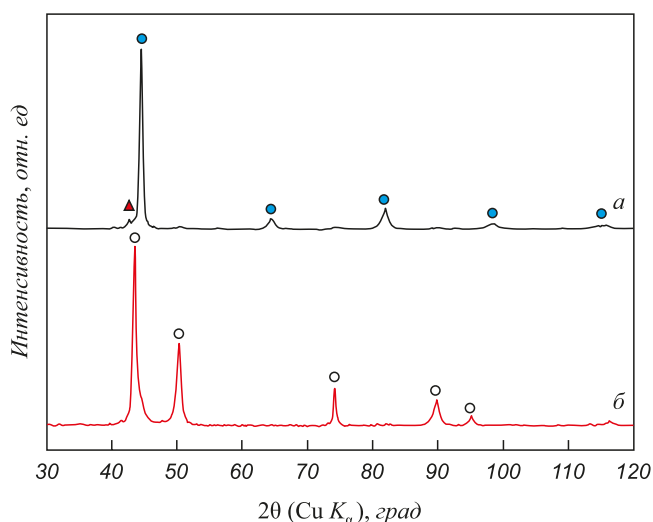


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы высокоазотистой стали (плавка 1) в литом (а) и закаленном (б) состояниях:
○ – аустенит; ● – феррит; ▲ – Cr_2N

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of high-nitrogen steel (melt No. 1) in cast (a) and quenched (b) states:
○ – austenite; ● – ferrite; ▲ – Cr_2N

тально полученного значения параметра аустенита $a = 0,361$ нм. Различие, по-видимому, вызвано недостаточно полной аустенитизацией стали в результате закалки. Аустенит со сверхравновесным содержанием азота метастабильный и даже в процессе закалки в воду может выделяться нитрид хрома, обедняя аустенит по азоту и хрому. Вероятно, нитриды выделяются в дисперсной форме, поэтому не выявляются на дифрактограммах и в микроструктуре.

Рентгенофазовый анализ шлама рассматриваемой плавки показал, что основной фазой является сложный оксид $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (железо-алюминиевая шпинель – герцинит). Присутствует также ОЦК фаза в количестве 15 % с параметром решетки, слегка отличающимся от параметра чистого $\alpha\text{-Fe}$ (вероятно твердый раствор хро-

ма в $\alpha\text{-Fe}$). Металлическая фаза в виде капелек была увлечена всплывающим на поверхность жидкого металла шлаком. Металлический блеск вкраплений ясно виден на поверхности шлифа шлама. Отметим также, что герцинит был обнаружен в шлаке алюминотермического восстановления окислы в работе [22].

Простейшая по химическому составу Cr-N высокоазотистая сталь не получила практического применения в основном из-за ее пониженной структурной стабильности. В промышленную безникелевую ВАС обычно вводят марганец, который увеличивает растворимость азота в аустените и повышает стабильность высокоазотистой стали относительно мартенситного превращения. Одной из таких ВАС является германская сталь марки P900 N (типа 07X18AG19). Подобная ВАС в настоящей работе была выплавлена методом СВС-алюминотермии под давлением азота (см. таблицу, плавка 2).

За счет легирования аустенитообразующим марганцем ВАС (плавки 2) уже в литом состоянии, как показывает дифрактограмма на рис. 4, кривая а, состоит на 50 % из аустенита. Присутствует также феррит (около 35 %) и нитрид хрома Cr_2N . Рассчитанный параметр решетки аустенита составляет 0,3597 нм. Послековки происходит увеличение, по сравнению с литой сталью, количества аустенита до 80 % с соответствующим уменьшением количества феррита (до 10 %) и нитрида хрома (рис. 4, кривая б). В результатековки параметр решетки аустенита возрастает до 0,3624 нм. В микроструктуре стали в литом состоянии (рис. 5, а) видны продукты прерывистого распада пересыщенного азотом аустенита в виде пластин (ламелей) нитридов Cr_2N , образующих колонии в аустенитной матрице. Такая структура высокоазотистой стали напоминает перлит в углеродистой стали, однако соединение Cr_2N не является продуктом эвтектоидного превращения, а является результатом прерывистого распада аустенита по реакции $\gamma_1 \rightarrow \gamma_2 + \text{Cr}_2\text{N}$ [21, 23]. Как результат обеднения аустенита по азоту и наличия ликвации легирующих

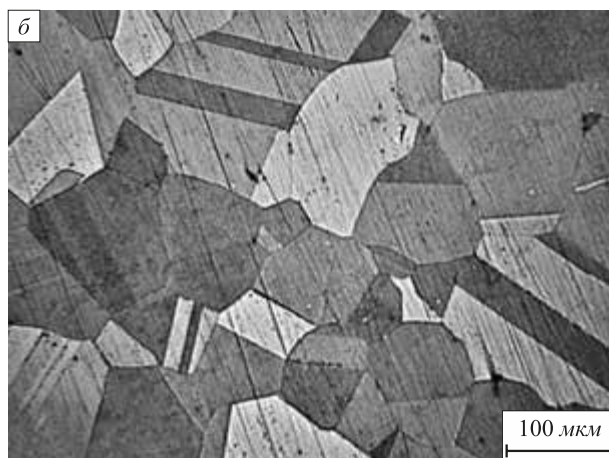
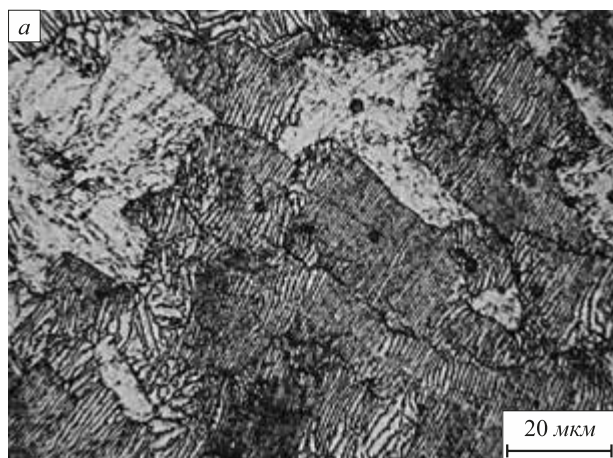


Рис. 3. Микроструктура высокоазотистой стали (плавка 1) в литом состоянии (а) и после закалки (б)

Fig. 3. Microstructure of high-nitrogen steel (melt No. 1) in the cast state (a) and after quenching (b)

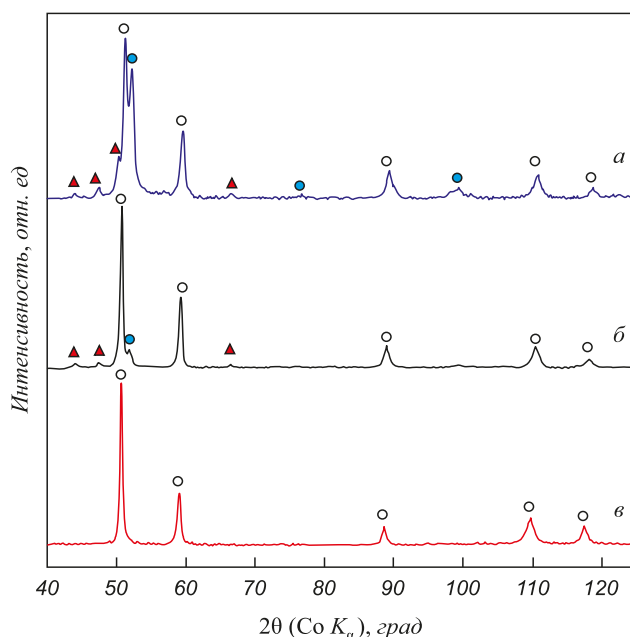


Рис. 4. Рентгеновские дифрактограммы высокоазотистой стали (плавка 2) в литом (а), ковном (б) и закаленном (в) состояниях:
○ – аустенит; ● – феррит; ▲ – Cr_2N

Fig. 4. X-ray diffraction patterns of high-nitrogen steel (melt No. 2) in cast (a), forged (b) and quenched (c) states:
○ – austenite; ● – ferrite; ▲ – Cr_2N

элементов в структуре присутствует α -феррит (возможно δ -феррит). Средний размер зерна стали в литом состоянии примерно 16 мкм. Структура стали после горячейковки похожа на структуру литой стали, только более дисперсная. На рис. 6 представлены микроструктуры прокованного образца, полученные в просвечивающем электронном микроскопе. Видны (рис. 6, а) продукты прерывистого распада – узкие вытянутые частицы Cr_2N , а на соответствующей дифракционной картине – две системы рефлексов от γ -матрицы и нитрида Cr_2N . В микроструктуре другой области образца

на рис. 6, б кроме частиц Cr_2N видны ферритные зерна разной формы и размера (100 – 200 нм). На электронограмме от этой области присутствуют системы рефлексов от аустенита и феррита.

После закалки кованого образца по результатам рентгеновской дифракции наблюдается единственная фаза – аустенит (рис. 4, кривая в). Рассчитанный параметр решетки аустенита закаленной стали составляет 0,3640 нм. При нагреве до температуры 1200 °С и выдержке в течение двух часов нитриды хрома растворились в аустените, что привело к увеличению параметра решетки по сравнению с параметрами для кованого образца. Аустенит закаленной стали имеет характерную для аустенита нержавеющей стали структуру полиэдральных зерен с двойниками (рис. 5, б).

По формуле (2) для химического состава Cr–Mn–N стали (см. таблицу, плавка 1) можно рассчитать прогнозируемое значение параметра решетки аустенита $a_\gamma = 0,3636$ нм. Как было показано выше, в цикле последовательных обработок: литое состояние,ковка и закалка фактическое значение параметра решетки аустенита возрастает в ряду 0,3597, 0,3624 и 0,3640 нм. Возрастание параметра свидетельствует о постепенном насыщении аустенита легирующими элементами за счет растворения в нем, прежде всего нитрида хрома, а также феррита в результате последовательных обработок. Фактическое значение параметра аустенита после закалки немного больше расчетного, что можно объяснить наличием в твердом растворе неучтенных в формуле (2) элементов, таких как кислород и алюминий, присутствующих в составе стали (см. таблицу). Близость фактических и расчетных параметров означает, что все легирующие элементы (включая азот) стали растворены в аустените в результате выдержки при температуре закалки и зафиксированы в твердом растворе закалкой. Механические свойства высокоазотистой стали (плавка 2) представлены ниже:

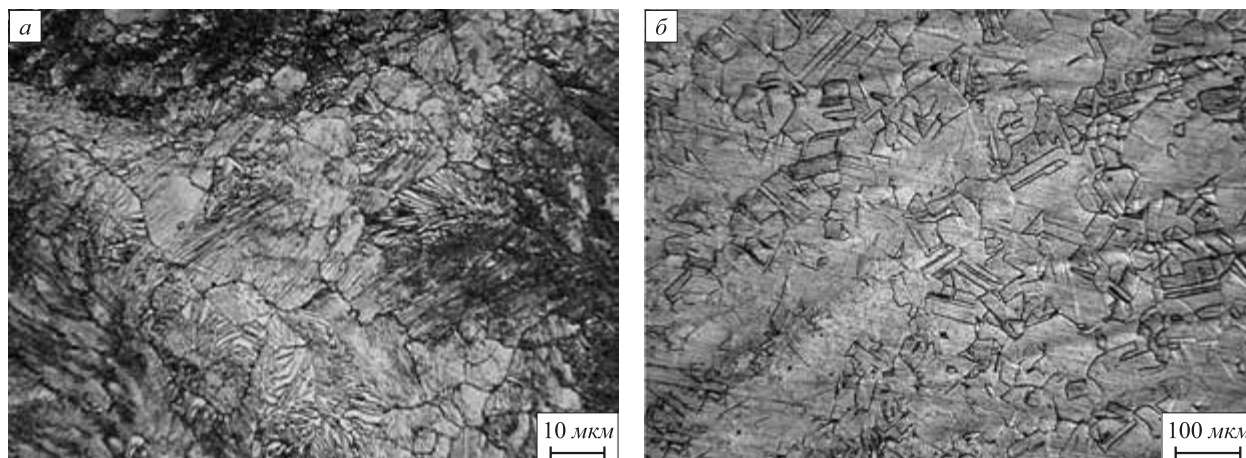


Рис. 5. Микроструктура высокоазотистой стали (плавка 2) в литом состоянии (а) и после закалки (б)

Fig. 5. Microstructure of high-nitrogen steel (melt No. 2) in the cast state (a) and after quenching (b)

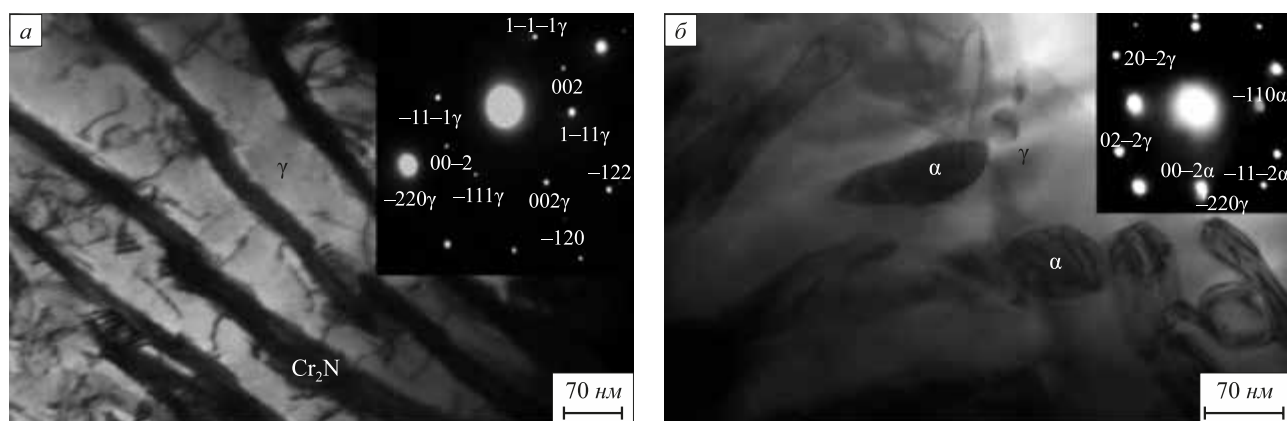


Рис. 6. ПЭМ-изображения микроструктуры и микродифракция ковanej высокоазотистой стали (плавка 2). Представлены две области одного образца, где присутствуют фазы аустенита (γ) и нитрида Cr_2N (а); аустенит (γ) и феррит (α) (б)

Fig. 6. TEM microstructure images and microdiffraction of forged high-nitrogen steel (melt No. 2). Two areas of the same sample with phases: a – austenite (γ) and nitride Cr_2N ; b – austenite (γ) and ferrite (α)

Состояние стали	HRC, ед.	σ_b , МПа	δ , %
Литое	43	–	–
Прокованное	50	1230	4,9
Закаленное	37	1324	27,0

Выше представлены данные по твердости HRC, а также пределу прочности σ_b и относительному удлинению δ Cr–Mn–N стали в литом (испытание на разрыв не проводили), ковном и закаленном состояниях (испытания проводили при комнатной температуре). Высокие значения твердости литой стали связаны с его мелкозернистой структурой и выделением соединения Cr_2N в процессе кристаллизации. При ковке происходит увеличения дисперсности структуры и деформационное упрочнение, что объясняет высокие прочностные свойства прокованной стали. В результате дальнейшей термической обработки (выдержка 2 ч при температуре 1200 °C) происходит полное растворение нитридов хрома, что приводит к существенному повышению пластичности после закалки. В то же время, увеличение количества азота в аустените ответственно за дополнительное твердорастворное упрочнение, что объясняет высокие значения твердости и предела прочности для аустенита в закаленной стали.

По данным предприятия-изготовителя [24] промышленная высокоазотистая сталь марки P900 N (типа 07X18AG19), полученная методом электрошлакового переплава под давлением азота, имеет следующие механические свойства при испытаниях на разрыв при комнатной температуре: предел прочности более 900 МПа, относительное удлинение 48 %. Из сравнения механических свойств системы Cr–Mn–N ВАС, полученной в настоящей работе методом СВС-алюминотермии, можно видеть, что модельная алюминотермическая сталь не уступает по свойствам промышленной стали.

Выводы

Метод алюминотермии под давлением азота (алюминобаротермия) может быть использован для получения высокоазотистых сталей. Термодинамический анализ показал, что для достижения компромисса между полнотой восстановления оксидов, содержанием алюминия и кислорода в стали (степенью раскисления) и загрязненностью ее нитридом алюминия требуется выбор оптимального соотношения количеств алюминия и кислорода в шихте. Выплавленные методом алюминобаротермии безникелевые Cr–N стали с содержанием азота около 1 % имели структуру азотистого перлита (феррито-нитридная смесь), а Cr–Mn–N стали – феррито-аустенитную структуру с признаками прерывистого распада аустенита. Закалка приводила к полной аустенитизации обеих сталей. Полученная Cr–Mn–N сталь обладала свойствами прочности и пластичности, не уступающими таковым промышленной высокоазотистой стали марки P900 N, полученной электрошлаковым переплавом под давлением азота.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Шпайдель М.О. Новые азотсодержащие аустенитные нержавеющие стали с высокими прочностью и пластичностью // Металловедение и термическая обработка металлов. 2005. № 11. С. 9 – 14.
2. Лякишев Н.П., Банных О.А. Новые конструкционные стали со сверхравновесным содержанием азота // Перспективные материалы. 1995. № 1. С. 73 – 82.
3. Gavriljuk V.G., Berns H. High nitrogen steel: structure, properties, manufacture, applications. – Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 1999. – 378 p.
4. Рашев Ц.В. Высокоазотистые стали, выплавляемые под давлением. – София: БАН, 1995. – 268 с.
5. Алюминотермия / Н.П. Лякишев, Ю.Л. Плинер, Г.Ф. Игнатенко, С.И. Лаппо – М.: Металлургия, 1978. – 424 с.
6. Yuhvid V.I. SHS-Metallurgy: Fundamental and applied research // Advanced Materials & Technologies. 2016. No. 4. P. 23 – 34.

7. Merzhanov A.G. Problems of combustion in chemical technology and in metallurgy // *Russ. Chem. Rev.* 1976. Vol. 45. No. 5. P. 409 – 420.
8. Yeh C.L., Liu E.W. Combustion synthesis of chromium nitrides by SHS of Cr powder compacts under nitrogen pressures // *J. Alloys Compounds*. 2006. Vol. 426. P. 131 – 135.
9. Дорофеев Г.А., Ладьянов В.И., Лубнин А.Н., Карев В.А., Пушкарев Б.Е., Мокрушина М.И. Влияние механоактивации на состав нитридов переходных металлов, полученных в процессе СВС под давлением азота // *Химическая физика и мезоскопия*. 2010. Т. 12. № 1. С. 5 – 12.
10. Mansurov Z.A., Fomenko S.M., Alipbaev A.N., Abdulkarimova R.G., Zarko V.E. Aluminothermic combustion of chromium oxide based systems under high nitrogen pressure // *Combustion, Explosion, and Shock Waves*. 2016. Vol. 52. No. 2. P. 184 – 192.
11. Feizabadi J., Khaki J.V., Sabzevar M.H., Sharifitabar M., Sani S.A. Fabrication of in situ Al_2O_3 reinforced nanostructure 304 stainless steel matrix composite by self-propagating high temperature synthesis process // *Mater. Design*. 2015. Vol. 84. P. 325 – 330.
12. Moore J.J., Feng H.J. Combustion synthesis of advanced materials: Part I. Reaction parameters // *Progress in Materials Science*. 1995. Vol. 39. P. 243 – 273.
13. Morsi K. The diversity of combustion synthesis processing: a review // *J. Mater. Sci.* 2012. Vol. 47. P. 68 – 92.
14. Balachandran G., Bhatia M.L., Ballal N.B., Krishna Rao P. Some theoretical aspects on designing nickel free high nitrogen austenitic stainless steels // *ISIJ Intern.* 2001. Vol. 41. No. 9. P. 1018 – 1027.
15. Дорофеев Г.А., Карев В.А., Кузьминых Е.В., Ладьянов В.И., Лубнин А.Н., Ваулин А.С., Мокрушина М.И. К вопросу получения высокоазотистой коррозионно-стойкой стали алуминотермическим методом в среде азота высокого давления // *Металлы*. 2013. № 1. С. 3 – 14.
16. Пат. № 2446215 РФ. Способ выплавки стали, легированной азотом / Кузьминых Е.В., Карев В.А., Дорофеев Г.А. и др. Опубл. 27.03.2012 г. Бюл. № 9.
17. Фромм Е., Гебхардт Е. Газы и углерод в металлах / Пер. с нем. – М.: Металлургия, 1980. – 711 с.
18. Вагнер К. Термодинамика сплавов. – М.: Металлургиздат, 1957. – 179 с.
19. Temkin M. Mixtures of fused salts as ionic solutions // *Acta Phys. Chim. U.R.S.S.* 1945. Vol. 20. P. 411 – 420.
20. Эллиот Д.Ф., Глейзер М., Рамакришна В. Термохимия сталеплавильных процессов. – М.: Металлургия, 1969. – 252 с.
21. Srinivas N.C.S., Kutumbarao V.V. On the discontinuous precipitation of Cr_2N in Cr–Mn–N austenitic stainless steels // *Scr. Mater.* 1997. Vol. 37. No. 3. P. 285 – 291.
22. Kallio M., Ruuskanen P., Maki J., Poylio E., Lahtenmaki S. Use of the aluminothermic reaction in the treatment of steel industry by-products // *J. Mater. Synthes. Proc.* 2000. Vol. 8. No. 2. P. 87 – 92.
23. Carvalho P.A., Machado I.F., Solorzano G., Padilha A.F. On Cr_2N precipitation mechanisms in high-nitrogen austenite // *Phil. Magaz.* 2008. Vol. 88. No. 2. P. 229 – 242.
24. Nitrogen-alloyed steels [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.energietechnik-essen.de/de-en/products-services/detail/nitrogen-alloyed-steels-135/> (Дата обращения: 01.09.2018 г.).

Поступила в редакцию 15 января 2018 г.

После доработки 7 сентября 2018 г.

Принята к публикации 6 октября 2018 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2019. Vol. 62. No. 2, pp. 154–162.

ALUMINOTHERMIC SYNTHESIS OF HIGH-NITROGEN STEEL

V.I. Lad'yanov, G.A. Dorofeev, E.V. Kuz'minykh, V.A. Karev, A.N. Lubnin

Udmurt Federal Research Centre, Ural Branch of RAS, Izhevsk, Udmurtian Republic, Russia

Abstract. High-nitrogen austenitic steels are promising materials, combining high strength, plasticity and corrosion resistance properties. However, to produce high-nitrogen steel by conventional metallurgical methods under high nitrogen pressure, powerful and complex metallurgical equipment is required. From energy-saving viewpoint, an alternative and simpler method for producing high-nitrogen steels can be aluminothermy (reduction of metal oxides by metallic aluminum) under nitrogen pressure. Thermodynamic modeling of aluminothermic reactions in a nitrogen atmosphere was carried out by the authors. Aluminothermy under nitrogen pressure was used to produce high-nitrogen nickel-free Cr–N and Cr–Mn–N stainless steels with a nitrogen content of about 1 %. Microstructure (X-ray diffraction, metallography and transmission electron microscopy techniques) and mechanical properties were examined. Thermodynamic analysis has shown that the aluminothermic reduction reactions do not go to the end. The most important parameter of the synthesis is the ratio of Al and oxygen in the charge, the correct choice of which provides a compromise between completeness of oxides reduction, content of aluminum and oxygen in steel (the degree of deoxidation), and its contamination with aluminum nitride. Cr–N steel ingots in the cast state had the structure of nitrogen perlite (ferrite-nitride mixture), and Cr–Mn–N steel – ferrite-austenite structure with attributes of austenite discontinuous decomposition with Cr_2N precipitations. Quenching resulted in complete austenization of both steels. The compliance of the austenite lattice parameter obtained from the diffractograms for quenched Cr–Mn–N steel with the parameter predicted from the known concentration de-

pendence for Cr–Mn–N austenitic steels indicated that all alloying elements (including nitrogen) were dissolved in austenite during aging at quenching temperature and fixed in the solid solution by quenching. Study of the mechanical properties of quenched Cr–Mn–N steel has shown a combination of high strength and ductility. It is concluded that by the aluminothermic method a high-nitrogen steel can be obtained, which, by mechanical properties, is not inferior to industrial steel – analog manufactured by electroslog remelting under nitrogen pressure.

Keywords: high-nitrogen steels, aluminothermy under nitrogen pressure, thermodynamics, structure, mechanical properties.

DOI: 10.17073/0368-0797-2019-2-154-162

REFERENCES

1. Speidel M.O. New nitrogen-bearing austenitic stainless steels with high strength and ductility. *Metal Science and Heat Treatment*, 2005, vol. 47, no. 11-12, pp. 489–493.
2. Lyakishev N.P., Bannykh O.A. New structural steels with super-equilibrium nitrogen content. *Perspektivnye materialy*. 1995, no. 1, pp. 73–82. (In Russ.).
3. Gavriljuk V.G., Berns H. *High nitrogen steel: structure, properties, manufacture, applications*. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 1999, 378 p.
4. Rashev Ts.V. *Vysokoazotistye stali, vyplavlyaemye pod davleniem* [High-nitrogen steels, melted under pressure]. Sofia: BAN, 1995, 268 p. (In Russ.).
5. Lyakishev N.P., Pliner Yu.L., Ignatenko G.F., Lappo S.I. *Aluminotermiya* [Aluminothermy]. Moscow: Metallurgiya, 1978, 424 p. (In Russ.).
6. Yukhvid V.I. SHS-Metallurgy: Fundamental and applied research. *Advanced Materials and Technologies*. 2016, no. 4, pp. 23–34.
7. Merzhanov A.G. Problems of combustion in chemical technology and in metallurgy. *Russ. Chem. Rev.* 1976, vol. 45, no. 5, pp. 409–420.

8. Yeh C.L., Liu E.W. Combustion synthesis of chromium nitrides by SHS of Cr powder compacts under nitrogen pressures. *J. Alloys Compounds*, 2006, vol. 426, pp. 131–135.
9. Dorofeev G.A., Lad'yanov V.I., Lubnin A.N., Karev V.A., Pushkarev B.E., Mokrushina M.I. Effect of mechanoactivation on the composition of nitrides of transition metals obtained in the SHS process under nitrogen pressure. *Khimicheskaya fizika i mezoskopiya*. 2010, vol. 12, no. 1, pp. 5–12. (In Russ.).
10. Mansurov Z.A., Fomenko S.M., Alipbaev A.N., Abdulkarimova R.G., Zarko V.E. Aluminothermic combustion of chromium oxide based systems under high nitrogen pressure. *Combustion, Explosion, and Shock Waves*. 2016, vol. 52, no. 2, pp. 184–192.
11. Feizabadi J., Khaki J.V., Sabzevar M.H., Sharifitabar M., Sani S.A. Fabrication of in situ Al_2O_3 reinforced nanostructure 304 stainless steel matrix composite by self-propagating high temperature synthesis process. *Mater. Design*. 2015, vol. 84, pp. 325–330.
12. Moore J.J., Feng H.J. Combustion synthesis of advanced materials: Part I. Reaction parameters. *Progress in Materials Science*. 1995, vol. 39, pp. 243–273.
13. Morsi K. The diversity of combustion synthesis processing: a review. *J. Mater. Sci.* 2012, vol. 47, pp. 68–92.
14. Balachandran G., Bhatia M.L., Ballal N.B., Krishna Rao P. Some theoretical aspects on designing nickel free high nitrogen austenitic stainless steels. *ISIJ Intern.* 2001, vol. 41, no. 9, pp. 1018–1027.
15. Dorofeev G.A., Karev V.A., Kuz'minykh E.V., Lad'yanov V.I., Lubnin A.N., Vaulin A.S. Mokrushina M.I. Manufacture of high-nitrogen corrosion-resistant steel by an aluminothermic method in a high-pressure nitrogen atmosphere. *Russian Metallurgy (Metally)*. 2013, no. 1, pp. 1–10.
16. Kuz'minykh E.V., Karev V.A., Dorofeev G.A. etc. *Sposob vyplavki stali, legirovannoi azotom* [Method for smelting of steel alloyed by nitrogen] Patent RF no. 2446215. *Byulleten' izobretenii*. 2012, no. 9. (In Russ.).
17. Fromm E., Gebhardt E. *Gase and kohlenstoff in metals*. Berlin: Springer-Verlag, 1976, 712 p. (Russ.ed.: Fromm E., Gebhardt E. *Gazy i uglerod v metallakh*. Moscow: Metallurgiya, 1980, 712 p.).
18. Wagner Carl. *Thermodynamics of alloys*. Cambridge, Addison-Wesley Press, 1952. (Russ.ed.: Wagner C. *Termodinamika splavov*. Moscow: Metallurgizdat, 1957, 179 p.).
19. Temkin M. Mixtures of fused salts as ionic solutions. *Acta Phys. Chim. U.R.S.S.* 1945, vol. 20, pp. 411–420.
20. Elliott John F., Gleiser Molly, Ramakrishna V. *Thermochemistry for Steelmaking*. Addison – Wesley Inc., 1963. (Russ.ed.: Elliott J., Gleiser M., Ramakrishna V. *Termokhimiya staleplavil'nykh protsessov*. Moscow: Metallurgiya, 1969, 252 p.).
21. Srinivas N.C.S., Kutumbarao V.V. On the discontinuous precipitation of Cr₂N in Cr–Mn–N austenitic stainless steels. *Scr. Mater.* 1997, vol. 37, no. 3, pp. 285–291.
22. Kallio M., Ruuskanen P., Maki J., Poylio E., Lahteenmaki S. Use of the aluminothermic reaction in the treatment of steel industry by-products. *J. Mater. Synthes. Proc.* 2000, vol. 8, no. 2, pp. 87–92.
23. Carvalho P.A., Machado I.F., Solorzano G., Padilha A.F. On Cr₂N precipitation mechanisms in high-nitrogen austenite. *Phil. Magaz.* 2008, vol. 88, no. 2, pp. 229–242.
24. *Nitrogen-alloyed steels*. Electronic resource. Available at URL: <https://www.energietechnik-essen.de/de-en/products-services/de-tail/nitrogen-alloyed-steels-135/> (Accessed: 01.09.2018).

Acknowledgements. The authors express gratitude to Sapegina I.V. and Mokrushina M.I. (Physical-Technical Institute of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences) for conducting structural studies and testing of mechanical properties.

Information about the authors:

V.I. Lad'yanov, Dr. Sci. (Phys.-Math.), Head of Department of Structural and Phase Transformations (las@udman.ru)

G.A. Dorofeev, Dr. Sci. (Phys.-Math.), Chief Researcher of Department of Structural and Phase Transformations (gadorofeev@mail.ru)

E.V. Kuz'minykh, Senior Engineer-Technologist

V.A. Karev, Senior Engineer-Technologist

A.N. Lubnin, Cand. Sci. (Phys.-Math.), Research Associate of Department of Structural and Phase Transformations (qrcad@mail.ru)

Received January 15, 2017

Revised September 7, 2018

Accepted October 6, 2018