

УДК 669.168

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА КОМПЛЕКСНОГО МИКРОЛЕГИРОВАНИЯ СТАЛИ ВАНАДИЕМ И АЗОТОМ

*Нохрина О.И., д.т.н., профессор (kafamsf@sibsiu.ru)*

*Рожихина И.Д., д.т.н., профессор*

*Дмитриенко В.И., к.т.н., доцент*

*Голодова М.А., к.т.н., доцент*

*Осипова Ю.А., ст. преподаватель*

Сибирский государственный индустриальный университет  
(654007, Россия, Кемеровская обл., Новокузнецк, ул. Кирова, 42)

**Аннотация.** Представлены результаты экспериментального исследования процесса микролегирования стали ванадием и азотом. Цель исследования – сравнение результатов легирования стали ванадием при использовании стандартного феррованадия, конвертерного ванадиевого шлака с продувкой газообразным азотом, а также азотированного феррованадия. Результаты исследований показали равнозначность рассмотренных способов микролегирования в достижении требуемых концентраций ванадия и азота в стали; все образцы выплавленной стали имеют мелкозернистую структуру, это означает, что способы введения ванадия и азота в металл не оказывают значительного влияния на его структуру.

**Ключевые слова:** микролегирование, ванадий, газообразный азот, углеродотермическое восстановление.

В настоящее время одним из наиболее востребованных микролегирующих элементов является ванадий. Эта востребованность обусловлена эффективностью легирования ванадием с целью получения металла с высокими служебными свойствами.

Ванадий как и большинство модифицирующих элементов влияет на свойства стали через измельчение зерна и дисперсионное твердение, в меньшей мере – через упрочнение твердого раствора. Измельчение зерна улучшает прочность и вязкость стали, мелкодисперсные выделения увеличивают прочность за счет некоторой потери вязкости, но при измельченном зерне улучшается свариваемость сталей. Образование карбонитридов ванадия, обладающих высокой растворимостью в сталях, позволяет нейтрализовать негативное влияние азота и перевести его в разряд микролегирующих элементов, играющего решающую роль при легировании ванадием сталей для усиления их дисперсионного упрочнения. Кроме того, размер рекристаллизованного аустенитного зерна сталей, легированных ванадием, является постоянным в широком спектре температур, поэтому свойства таких сталей нечувствительны к изменениям температуры прокатки. По сравнению с ниобием и титаном (как легирующими элементами) ванадий имеет следующие преимущества: более высокую растворимость карбонитридов в аустените; возможность получения мелкого аустенитного зерна без торможения процессов рекристаллизации, так как выделение ванадиевых фаз происходит ниже температуры окончания прокатки; возможность применения менее затратной высокотемпературной контролируемой прокатки; легированные ванадием стали в значительно меньшей степени подвержены горячему

растрескиванию в процессе изгиба и распрямления непрерывнолитой заготовки; ванадиевая сталь даже с высоким содержанием азота имеет хорошую прочность и вязкость в зоне термического влияния сварки при правильном подборе параметров последней [1].

Ценность ванадия, как измельчающего зерно и вызывающего дисперсионное твердение элемента, усиливается в присутствии азота, превращая последний из вредной примеси в легирующий элемент, что особенно важно для сталей, выплавляемых в электродуговых печах.

В основном легирование ванадием осуществляют с использованием феррованадия, а также сплавов и лигатур, получаемых непосредственно из ванадиевого шлака. Кроме того, используют также ванадиевый чугун, ванадиевый шлак стандартного и специального состава, ванадийсодержащий металлопродукт, получаемый при дроблении ванадиевого шлака, металлизированные окатыши и экзотермические брикеты. Последние материалы, как правило, применяют при выплавке низколегированных марок сталей [2, 3].

Основные методы ввода азота в металл связаны с использованием материалов с высоким содержанием растворенного азота, его соединений, легко разлагающихся при температурах металлургических процессов, с активацией молекулярного азота и растворением его в жидком металле.

Недостатками первых двух методов является необходимость производства специальных ферросплавов или химических соединений, нестабильность усвоения азота из них в процессе легирования и довольно высокая неоднородность его содержания в готовом металле.

Очевидно, экологически и экономически целесообразно использовать газообразный азот для легирования

металла. Однако сложности, возникающие из-за затрат энергии на активацию межмолекулярных связей газообразного азота, препятствуют широкому распространению легирования азотом из газовой фазы. Работы по освоению способов легирования металла азотом из газовой фазы активно ведутся уже не одно десятилетие как у нас в стране, так и за рубежом [4].

Для определения режима продувки стали газообразным азотом и предварительной оценки его усвоения были проанализированы данные, полученные в электросталеплавильном цехе ОАО «ЕВРАЗ ЗСМК» при выплавке стали марок СтЗсп, 09Г2С, НЭ76Ф с продувкой газообразным азотом через донные фурмы на установке АКОС.

На рис. 1 представлена зависимость количества усвоенного азота от времени продувки, на рис. 2 – зависимость прироста содержания азота в стали от общего количества введенного газообразного азота.

Из представленных зависимостей следует, что при увеличении времени продувки с 30 до 60 мин усвоение азота сталью увеличивается с 20 до 37 %. При повышении расхода газообразного азота увеличивается его содержание в стали и за время продувки может изменяться от 0,002 % при расходе 10 м<sup>3</sup> газообразного азота до 0,005 % – при расходе 20 – 22 м<sup>3</sup>.

Высокий коэффициент корреляции, полученный при математической обработке результатов промышленных плавок (рис. 2), свидетельствует о стабильности процесса усвоения азота расплавом, что позволяет довольно точно регулировать его конечное содержание в стали с целью ее микролегирования.

В лабораторных условиях была проведена серия экспериментов по изучению комплексного легирования стали ванадием и азотом. Цель исследований – сравнение результатов легирования стали ванадием при использовании стандартного феррованадия с продувкой азотом, азотированного феррованадия, а также ванадиевого шлака (КВШ) с продувкой газообразным азотом. Химический состав легирующих материалов приведен ниже:

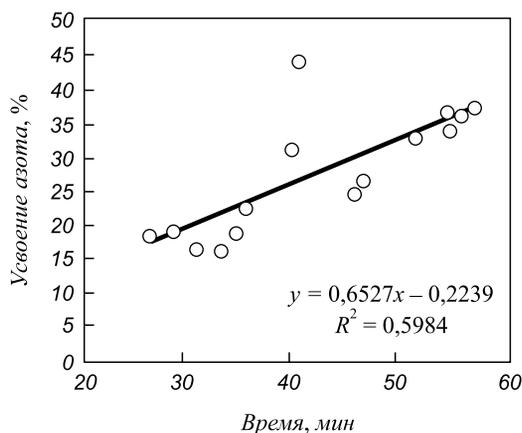


Рис. 1. Зависимость количества усвоенного азота от времени продувки

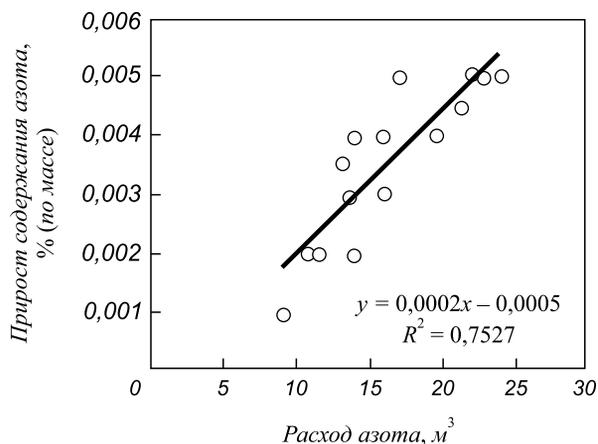


Рис. 2. Зависимость прироста содержания азота в стали от общего количества введенного газообразного азота через донную фурму

Феррованадий	Содержание, %						
	V	Si	Al	C	S	P	N
FeV40	37,8	1,8	2,1	0,3	0,08	0,07	–
ВД1	38,1	1,7	1,6	0,3	0,07	0,07	4,38

Химический состав ванадиевого шлака следующий: 16,0 % V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 20 % SiO<sub>2</sub>, 5 % TiO<sub>2</sub>, 10 % MnO, 30 % FeO.

Для проведения экспериментов были выплавлены исходные образцы, химический состав которых приведен в табл. 1. Методика экспериментов заключалась в следующем. В печь сопротивления с трубчатым нагревателем помещали тигель с шихтовыми материалами, печь закрывали графитовой пробкой с отверстиями, в которые были вставлены две трубки из высокоглиноземистого огнеупорного материала: по одной трубке азот поступал в печь для создания газовой среды, по другой газ выходил из печи. Температура фиксировалась вольфрамиевой термопарой типа ВР 5/20.

Были проведены три серии плавок. В первой серии осуществлялось легирование стали стандартным фер-

Таблица 1

**Химический состав исходных образцов**

Проба	Массовая доля элементов, %							
	C	Si	Mn	Cr	Ni	Cu	V	N
1	0,23	0,50	0,50	0,05	0,09	0,12	0,001	0,006
2	0,16	0,54	0,54	0,05	0,08	0,11	0,001	0,005
3	0,22	0,46	0,51	0,06	0,09	0,12	0,001	0,006
4	0,20	0,48	0,48	0,06	0,10	0,14	0,001	0,007
5	0,19	0,43	0,41	0,05	0,08	0,13	0,001	0,005
6	0,21	0,51	0,58	0,06	0,12	0,08	0	0,004
7	0,24	0,38	0,54	0,05	0,09	0,12	0,001	0,006
8	0,22	0,31	0,48	0,06	0,08	0,13	0,001	0,004
9	0,19	0,60	0,41	0,05	0,09	0,12	0,0003	0,005
10	0,24	0,39	0,50	0,04	0,05	0,09	0,001	0,006

Химический состав полученного металла

Серия плавков	Номер исх. образца	Массовая доля элементов, %							
		C	Si	Mn	Cr	Ni	Cu	V	N
1	4	0,19	0,37	0,45	0,05	0,10	0,14	0,13	0,012
	7	0,23	0,27	0,48	0,05	0,09	0,12	0,12	0,011
	10	0,23	0,27	0,45	0,04	0,05	0,09	0,13	0,010
2	5	0,19	0,44	0,39	0,06	0,08	0,13	0,13	0,010
	6	0,20	0,50	0,55	0,05	0,12	0,08	0,13	0,009
	9	0,19	0,59	0,39	0,04	0,05	0,09	0,12	0,011
3 (азотированный феррованадий)	1	0,22	0,37	0,39	0,06	0,09	0,12	0,12	0,010
	2	0,24	0,39	0,41	0,05	0,08	0,11	0,13	0,009
	3	0,20	0,30	0,34	0,06	0,09	0,12	0,13	0,011

рованадием марки FeV40 с одновременной продувкой азотом.

В расплавленный при температуре 1823 К исходный образец стали (табл. 2) присаживали феррованадий; после изотермической выдержки в течение 5 мин начинали продувку азотом продолжительностью 30 мин.

Во второй серии плавков после расплавления исходного образца стали тигель накрывали крышкой с газоподводящими трубками: по одной трубке газ поступал в металл, а по другой отводился из тигля, затем начинали продувку металла азотом. Длительность продувки составляла 20 мин, после чего на поверхность стали вводили брикеты, изготовленные из конвертерного ванадиевого шлака, смеси восстановителей (кокшика и ферросилиция), извести. Составы брикетов были выбраны в соответствии с результатами<sup>1</sup> термодинамического моделирования процесса углеродотермического восстановления ванадия из пентаоксида ванадия конвертерного ванадиевого шлака [5]. После изотермической выдержки в течение 5 мин при температуре 1823 К продолжали продувку стали азотом, длительность которой составляла 10 мин.

В третьей серии плавков микролегирование образцов металла осуществляли азотированным феррованадием марки ВД1. Результаты химического анализа полученных образцов приведены в табл. 2.

Количество феррованадия рассчитывали исходя из условия содержания ванадия в стали 0,15 % и усвоения ванадия из феррованадия 95 %, а из конвертерного шлака – 90 % и содержания азота в стали 0,01 и 0,015 %.

Анализ результатов исследований показал, что содержание азота в готовом металле колеблется от 0,009 % до 0,012 %. Прирост содержания азота составляет в среднем 0,005 % и не зависит от способа азотирования стали.

Содержание ванадия в готовом металле при всех способах его введения в сталь составило 0,12 – 0,13 %.

На рис. 3 приведена микроструктура образцов металла, полученного в ходе исследований. Видно, что все образцы выплавленной стали имеют мелкозернистую структуру.

**Выводы.** Результаты исследований показали, что все рассмотренные способы микролегирования стали равнозначны в достижении требуемых концентраций ванадия и азота в металле.

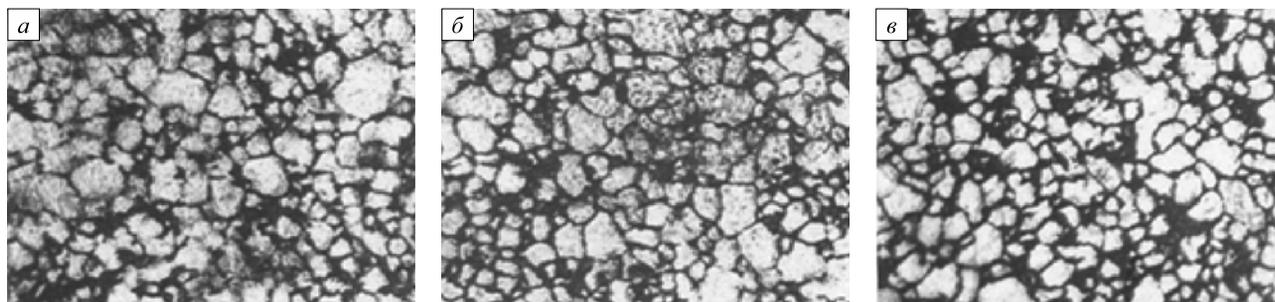


Рис. 3. Микроструктура полученных образцов металла:

*a* – при обработке металла азотом с присадкой феррованадия; *б* – при обработке металла азотом с присадкой КВШ; *в* – с присадкой азотированного феррованадия

<sup>1</sup> Голодова М.А. Исследование процессов восстановления ванадия и оптимизация технологии обработки стали конвертерным ванадиевым шлаком: Автореф. канд. техн. наук. – Новокузнецк, 2012. – 25 с.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Зайко В.П., Жучков В.И., Леонтьев Л.И. и др. Технология ванадийсодержащих материалов / – М.: ИКЦ «Академкнига», 2004. – 515 с.
2. Ровнушкин В.А., Смирнов Л.А. // Проблемы производства и применения стали с ванадием: материалы Международного семинара. – Екатеринбург: УрО РАН, 2007. С. 95 – 121.
3. Соловьев М.А., Толстогузов Н.В. // Изв. вуз. Черная металлургия. 1996. № 2. С. 8 – 12.

4. Гизатулин Р.А., Нохрина О.И., Козырев Н.А. // Изв. вуз. Черная металлургия. 2010. № 6. С. 30 – 33.
5. Голодова М.А., Дмитриенко В.И., Рожихина И.Д., Нохрина О.И., Рыбенко И.А. // Изв. вуз. Черная металлургия. 2011. № 4. С. 3 – 5.

© 2014 г. Нохрина О.И., Рожихина И.Д.,  
Дмитриенко В.И., Голодова М.А.,  
Осипова Ю.А.

Поступила 2 июля 2014 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA – FERROUS METALLURGY. 2014. No. 10. Vol. 57, pp. 29–32.

THE EXPERIMENTAL RESEARCH OF PROCESS OF INTEGRATED  
MICROALLOYING OF STEEL BY VANADIUM AND NITROGEN

*Nokhrina O.I., Dr. Sci. (Eng.), Professor (kafamsf@sibsiu.ru)*

*Rozhikhina I.D., Dr. Sci. (Eng.), Professor*

*Dmitrienko V.I., Cand. Sci. (Eng.), Assist. Professor*

*Golodova M.A., Cand. Sci. (Eng.), Assist. Professor*

*Osipova Yu.A., Senior Lecturer*

Siberian State Industrial University (42, Kirova str., Novokuznetsk, Kemerovo Region, 654007, Russia)

**Abstract.** The article deals with the results of experimental research of steel microalloying process by vanadium and nitrogen. The purpose of the research is the comparison of results of vanadium steel alloying with the use of standard ferrovanadium, converter vanadium slag with compressed gaseous nitrogen and nitrogen ferrovanadium. The analysis of the received results showed that all the samples of melted steel have fine-grained structure; it means that the ways of introduction of vanadium and nitrogen in metal does not have a significant influence on its structure.

**Keywords:** microalloying, vanadium, nitrogen gas, carbonthermal reduction.

REFERENCES

1. Zaiko V.P., Zhuchkov V.I., Leont'ev L.I., Karnoukhov V.N., Voronov Y.I. *Tehnologiya vanadiisoderzhashchikh materialov* [The

technology of vanadium-containing materials]. Moscow: IKC «Akademkniga», 2004, 515 p. (In Russ.).

2. Rovnushkin V.A., Smirnov L.A. Steel alloying by intermediate products of vanadic redivision. *Problemy proizvodstva i primeniya stali s vanadiem: materialy Mezhdunarodnogo seminara* [Problems of production and use of steel with vanadium: Proceedings of the International Seminar]. Ekaterinburg: UrO RAN, 2007, pp. 95–121. (In Russ.).
3. Solov'ev M.A., Tolstoguzov N.V. Pellet development for semidirect steel alloying by vanadium. *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya – Ferrous Metallurgy*. 1996, no. 2, pp. 8–12. (In Russ.).
4. Gizatulin R.A., Nokhrina O.I., Kozyrev N.A. Steel microalloying by nitrogen during blasting in the ladle through bottom and submersible tuyeres. *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya – Ferrous Metallurgy*. 2010, no. 6, pp. 30–33. (In Russ.).
5. Golodova M.A., Dmitrienko V.I., Rozhikhina I.D., Nokhrina O.I., Rybenko I.A. Steel microalloying by nitrogen during blasting in the ladle through bottom and submersible tuyères. *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya – Ferrous Metallurgy*. 2011, no. 4, pp. 3–5. (In Russ.).

Received July 2, 2014