

УДК 669.15-198

ИЗ ИСТОРИИ АЗОТИРОВАННЫХ ФЕРРОСПЛАВОВ

*Зиатдинов М.Х., д.т.н., ведущий научный сотрудник лаборатории
высокоэнергетических материалов (ziatdinovm@mail.ru)*

Национальный исследовательский Томский государственный университет
(634050, Россия, Томск, пр. Ленина, 36)

Аннотация. Приведены результаты исследования истории появления азотированных ферросплавов и развития технологий азотсодержащих сталей и лигатур. Важнейшими достоинствами азота как легирующего элемента являются его доступность и практически неограниченные запасы в природе. Технология добычи азота не причиняет окружающей среде никакого вреда и не сопровождается образованием отходов. Новые технологии азотированных ферросплавов и новые составы азотсодержащих лигатур возникали как ответ на создание новых марок сталей, легированных азотом. При этом наибольший вклад в развитие технологии азотированных сталей и ферросплавов внесли исследователи Европы, США и Советского Союза. Азотированный феррохром появился из необходимости легирования нержавеющей сталей различного класса. Азотированный феррованадий был создан для микролегирования высокопрочных низколегированных сталей. Для легирования азотом трансформаторной стали был разработан легирующий материал на основе нитрида кремния. Азотсодержащие композиции на основе марганца являются универсальными легирующими материалами широкого спектра применения. Технологии азотированных ферросплавов развивались в направлении создания составов с максимальным содержанием азота при минимальном расходе материальных ресурсов. Сейчас успешно развиваются технологии непосредственного введения газообразного азота в жидкий металл при выпечной обработке, легирование при помощи его твердых носителей остается универсальным способом выплавки азотсодержащих сталей. Азот в природе встречается исключительно в газообразном виде, поэтому для введения в сталь возникает необходимость его фиксации в составе какого-либо твердого вещества. При этом такой азотсодержащий материал должен быть совместим со стальным расплавом и технологичным при применении. Эту задачу полностью решает технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), позволяющая получать композиционные ферросплавы на основе нитридов со свойствами, недостижимыми для печного процесса.

Ключевые слова: азотированные ферросплавы, история ферросплавов, азотсодержащие стали, феррохром азотированный, феррованадий азотированный, марганец азотированный, композиционные ферросплавы, самораспространяющийся высокотемпературный синтез.

DOI: 10.17073/0368-0797-2020-10-773-781

Азот и железо. Их взаимодействие началось с первым куском металла, полученным человеком. Выплавка железа всегда осуществлялась в непосредственном контакте с воздухом, более чем на три четверти состоящем из азота. Поэтому не взаимодействовать они не могли. Степень влияния азота на свойства металла зависела от конкретных условий плавки и состава используемого сырья. Однако в течение веков металлургия железа развивалась, не предполагая и не учитывая такого взаимодействия.

Первые знания о наличии воздействия азота на свойства чугуна и стали начали появляться в середине XIX века в эпоху промышленных революций в Европе. Проведенные во второй половине XIX и начале XX веков исследования вынесли суровый приговор азоту как нежелательному компоненту стали, поставив его в один ряд с такими, уже ставшими классическими, вредными примесями, как сера, кислород и фосфор. К тому времени уже были изобретены различные способы выплавки стали: томасовский, бессемеровский и конверторный. Были разработаны методики химическо-

го определения азота в металлах различного способа выплавки, что позволяло проанализировать пути его попадания в расплав. Полученные знания использовались для разработки методов борьбы с вредным влиянием азота. Накопленная информация стала отражаться в нормативных документах в виде предельно допустимых концентраций азота в металлах различного назначения. Чем ответственнее было предназначение чугуна и стали, тем более жесткие ограничения накладывались на их состав. Минимальное количество азота должно было быть в металле, предназначенном для изготовления орудий, инструментов и деталей вагонов [1 – 7].

Следует, однако, отметить, что отрицательное отношение к азоту, сложившееся к началу XX века, было оправдано. Тогда металлургия только начинала осваивать легированные стали. Еще не был известен механизм дисперсионного упрочнения металла и не была открыта нержавеющая сталь. Следовательно, не было материальной основы для проявления азота с положительной стороны. В аналогах тех составов углеродистых сталей, которые выплавлялись до Первой мировой

войны, азот и сейчас обычно является нежелательной примесью.

Начало радикальному изменению отношения к азоту было положено с наступлением эры нержавеющей стали в 20-е годы XX века. Для производства стойкого к коррозии металла потребовался в больших количествах феррохром, а в последующем и металлический хром. Появились исследования по взаимодействию сплавов хром – железо с азотом. Обнаружилось большое сродство их к азоту. Были получены сведения о положительном влиянии азота на макроструктуру некоторых промышленных железохромистых сплавов.

Впервые влияние азота на свойства сплавов Cr–Fe было исследовано Фрэнком Адкоком (Adcock Frank) в 1926 г. [8]. Он изучал растворение азота в сплавах, содержащих 0,21 – 58,5 % Cr, а также в хроме металлическом. После 30-минутной обработки расплава в атмосфере азота в индукционной печи и последующей быстрой закалки в хроме фиксировалось 3,9 % N. Близкие к этой величине значения растворимости были получены и многочисленными последующими исследователями. Азот значительно снижал температуру плавления хрома: сплав с 2,1 % N плавился в интервале 1580 – 1630 °С. Феррохром (54,0 % Cr) при тех же условиях растворял 1,83 % N. Растворенный азот повышал твердость сплавов и положительно воздействовал на их структуру.

По масштабам производства все ферросплавы и лигатуры делятся на три основные группы. К первой относятся сплавы на основе марганца (Fe–Mn, Mn–Si), кремния (Fe–Si, Si–Ca) и хрома (Fe–Cr, Fe–Cr–Si). Объемы их производства составляют многие миллионы тонн. Малая группа ферросплавов включает сплавы с объемом выплавки от десятков до сотен тысяч тонн в год (Fe–Mo, Fe–Ti, Fe–V, Fe–Nb и др.). В отдельную группу можно выделить сплавы с объемом производства от сотен до нескольких тысяч тонн в год. К этой самой многочисленной по номенклатуре группе и относятся лигатуры с азотом. Она включает также и сплавы с бором, серой, селеном, теллуром, редко- и щелочноземельными элементами и др. Часто такие лигатуры получают дополнительной обработкой традиционных ферросплавов в электропечах и отдельная статистика по объемам их производства и торговли не ведется. Для их выплавки используют металлургический процесс или вакуумтермическую технологию. Если составы ферросплавов первых двух групп стандартизированы и носят универсальный характер для производителей и потребителей всех стран, то сплавы третьей группы имеют весьма различающийся состав у различных производителей. Потребителями их являются металлургические заводы, специализирующиеся в выпуске уникальной продукции: металла для трансформаторов, рельсовой стали, высокопрочного крепежа и др.

Эпоха азотированных ферросплавов началась естественным образом с азотсодержащих легирующих спла-

вов на основе хрома. В одной из самых первых работ, посвященных исследованию влияния азота на свойства нержавеющей стали, для достижения требуемой его концентрации начал использоваться азотированный феррохром [9]. Автор не приводит его химического состава. Однако по количеству азота, введенного в сталь, этот материал должен был содержать 1,0 – 1,5 % N. Для достижения высокой степени усвоения азота автор рекомендовал вводить азотированный феррохром при возможно более низкой температуре. Было исследовано два сорта стали, чисто хромистая (1) и хромоникелевая с различным содержанием никеля (2 – 4):

1. Cr 19,37 – 26,08; C 0,10 – 0,12; N 0,27 – 0,28.
2. Cr 24,21 – 27 – 35; Ni 0,15 – 1,51; C 0,32 – 0,56; N 0,20 – 0,32.
3. Cr 18,13 – 18,25; Ni 8,67 – 8,71; C 0,075 – 0,18; N 0,21 – 0,20.
4. Cr 17,33 – 22,58; Ni 9,04 – 34,42; C 0,23 – 0,27; N 0,12 – 0,25.

Во всех случаях было достигнуто измельчение зерна, улучшение микроструктуры отливок и повышение механических свойств металла. Новые марки нержавеющей стали с азотом рекомендовались для изготовления изделий методом литья иковки. В 1931 г. автором этой публикации (Russell Franks) были поданы первые заявки на патенты на азотсодержащую нержавеющую хромистую сталь и способ ее выплавки с использованием нитридов хрома и азотированного феррохрома [10, 11]. Содержание азота в такой стали могло варьироваться в пределах 0,20 – 0,65 % при концентрации хрома 15 – 35 %.

В 1941 г. Franz Rapatz опубликовал первый обзор работ по влиянию азота на свойства коррозионностойких сталей различного состава: хромистых, марганцовистых, хромоникелевых и хромомарганцевых и впервые предложил считать стали легированными азотом, если его содержание в них превышает 0,05 % N [12]. В работе дается представление о химическом составе, технологии производства, способах термомеханической обработки и перспективах применения легированных азотом сталей. Подчеркивается, что азот расширяет диапазон устойчивости аустенита, а также дает ему более высокую вязкость, прочность, термостойкость и долговечность. Коррозионностойкую Cr – Ni – N сталь рекомендовано использовать для экономии никеля. Было отмечено, что Cr – Mn – N сталь имеет большую прочность по сравнению с хром- и хромомарганцевыми сталями при практически одинаковой коррозионной стойкости.

В России исследования по влиянию азота на железо и его сплавы были начаты в начале XX века Н.П. Чижевским [1 – 3, 13]. В 1910 г. были опубликованы первые результаты проведенных изысканий в Томском технологическом университете, определены основные причины загрязнения металла азотом и сформулированы принципы борьбы с ним [1]. Одним из путей

нейтрализации вредного воздействия азота на свойства стали Н.П. Чижевский видел в создании сплавов деазотаторов. Такие сплавы, по аналогии с уже хорошо зарекомендовавшими себя сплавами раскислителями, должны были при введении в расплав взаимодействовать с растворенным азотом с образованием нерастворимых его соединений – нитридов, которые впоследствии удалялись бы вместе со шлаком [2].

Чтобы определить сплавы – кандидаты на роль деазотирующих материалов, были проведены исследования по выявлению способности их насыщаться азотом. Среди выбранных материалов были как такие, уже хорошо зарекомендовавшие себя как раскислители, марганец и кремний, так и еще новые и экзотические для того времени сплавы, как феррованадий и ферротитан [2, 13]. Было определено, что феррованадий (33,5 % V) за 0,5 ч при 1200 – 1300 °С поглощал ~8 % N. Состав его близок к азотированному феррованадию, получаемому современным вакуумтермическим способом [14].

Изучая взаимодействие полученных азотированных сплавов с расплавом железа, Н.П. Чижевский обнаружил, что все они активно растворяются в стальной ванне и, следовательно, не могут быть использованы для удаления азота из металла. Впоследствии для борьбы с азотом Чижевским Н.П. была предложена вакуумная технология обработки расплава, являющаяся и в настоящее время одним из основных способов рафинирования стали. Однако результаты, полученные им при изучении процесса насыщения азотом металлов и ферросплавов с целью нейтрализации его вредного воздействия, были востребованы только через десятки лет уже для создания производств азотированных легирующих материалов.

Как только в 30-х годах возникла потребность введения азота в нержавеющие стали, начали разрабатываться и способы получения азотсодержащих лигатур хрома. Одним из первых для этих целей была адаптирована металлотермия. Например, после металлотермической реакции в шихте, состоящей из ферросиликохрома, нитрата натрия и извести, образовывался азотированный феррохром с ~1 % N [15]. В другом случае при производстве феррохрома в дуговой печи на завершающей стадии плавки предлагалось продувать азотсодержащий газ через образовавшийся металлический расплав. По такой технологии было возможно выплавлять азотированный углеродистый феррохром, содержащий примерно 60 % Cr, 5 % C и 2 % N [16].

Параллельно с использованием специально полученных лигатур разрабатывались способы непосредственного азотирования стального расплава. В работе [17] хромистую сталь предлагалось получать выдержкой расплава в атмосфере азота. После часа такой обработки в стали с 17,3 % Cr было достигнуто 0,09 % N при 0,10 % C. В работе [18] такую обработку рекомендовалось производить при повышенном давлении азота. При

этом ускорялся процесс насыщения расплава азотом и достигалось более высокое его содержание в слитке.

В работах [19, 20] азот в хромистую сталь предлагалось вводить с помощью порошков карбонитридов титана и циркония. Разброс степени усвоения азота был велик (31 – 93 %). Этот способ не нашел практического применения в металлургии, так как при высокой концентрации азота нитриды Ti и Zr выделяются в слитке в виде крупных частиц и отрицательно влияют на свойства металла.

Общим для создаваемых первых технологий было стремление приспособить уже существующие способы получения обычных сплавов для выплавки лигатур с азотом. Поэтому в 30 – 40-е годы производились исключительно плавленные лигатуры с низким содержанием азота. Специализированных технологий для получения высокоазотистых лигатур еще не было создано.

В Советском Союзе работы по получению азотированных сталей были начаты в начале 30-х годов. В 1935 г. появилась работа В.С. Емельянова, посвященная анализу влияния азота на свойства аустенитной хромоникелевой стали типа 18-8 [21]. Было показано, что добавка 0,2 % азота повышает пределы прочности и текучести стали, но при этом несколько снижает ее ударную вязкость. С февраля 1930 г. В.С. Емельянов проработал семь месяцев в Эссене на заводе Круппа, а затем с марта 1932 по 21 апреля 1935 г. на этом же заводе был руководителем советских инженеров и техников, направленных в Германию для изучения методов производства стали. За эти годы он посетил заводы не только Германии, но и других стран Европы. По возвращении в мае 1935 г. его назначили техническим директором только что построенного ферросплавного завода в Челябинске, где он проработал до 1937 г.

В 30 – 40-е годы работы по получению азотированных сталей и ферросплавов проводились под руководством А.М. Самарина [22 – 29]. В 1938 г. были опубликованы первые две его работы [22, 23]. В них приведены результаты опробования различных способов азотирования феррохрома, в частности обработка расплава азотсодержащими солями KNO_3 , NH_4NO_3 (0,049 – 0,063 % N) и продувка расплава азотсодержащими газами 0,061 – 0,120 % N (N_2); 0,081 – 0,260 % N (NH_3). При твердофазном азотировании стружки феррохрома аммиаком содержание азота достигло 0,48 % N.

В 1934 – 1936 гг. А.М. Самарин был направлен в Америку, где изучал процессы взаимодействия различных газов со стальным расплавом. Он ознакомился с работой металлургических заводов и лабораторий, прослушал курсы на химическом факультете Мичиганского университета. К тому времени там уже появились работы, посвященные положительному влиянию азота на свойства нержавеющих сталей [6, 9]. Возможно, исследования А.М. Самарина и В.С. Емельянова по азотированию были навеяны полученной в зарубежных командировках информацией.

Для выплавки хромистого сплава фурудит А.М. Самариным был использован азотированный хром [22]. А путем продувки аммиака через расплав углеродистого (58,59 % Cr, 4,28 % C) и безуглеродистого (58,94 % Cr, 0,11 % C) феррохрома были получены сплавы, содержащие до 0,60 и 0,64 % N [23].

Таким образом, уже первые исследования показали, что высокоазотистые сплавы на основе хрома, полученные различными способами, позволяют выплавлять нержавеющие стали, содержащие до 0,64 % N при высоком и стабильном коэффициенте его усвоения (66 – 89 %). Азот способствовал устранению транскристаллизации и получению мелкозернистой структуры. Чем выше содержание азота, тем мельче было зерно и выше прочность и ударная вязкость. Состав сплава фурудит и достигнутые в результате азотирования свойства близки к составу и свойствам сплава, исследованного в работе [9].

На важность работ по азотированию стали и ферросплавов указывает то, что они не прекращались и во время войны [24 – 26]. В частности, впервые было опробовано твердофазное азотирование низкоуглеродистого феррохрома и металлического хрома и использование азотированного ферротитана. Дробленный Cr, Fe–Cr или Fe–Ti помещали в трубчатую печь и выдерживали в токе азота в течение нескольких часов (соответственно 1200 – 1300 °C × 1,7 ч., 900 °C × 4 ч., 900 – 950 °C × 6 ч.). Азотированные Cr, Fe–Cr далее были переплавлены с получением слитков с 2,65 и (1,39 – 2 – 85) % азота, которые были использованы далее для выплавки аустенитной Cr–Ni стали. Азотированный ферротитан использовался непосредственно в виде порошка без предварительного переплава. В работе [26] для легирования высокохромистой стали азотом использовался уже сплав с ~5 % N. Такой сплав был, видимо, получен твердофазным азотированием дробленного хрома.

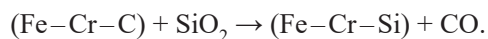
После войны были проведены более фундаментальные исследования по растворимости азота в хромистых сплавах и их свойствам. Разработан ГОСТ на азотированный феррохром [27 – 29]. Совершенствовалась технология металлургического азотированного феррохрома. В частности, хромистый концентрат в шихте был заменен на силикохром [30]. В 1949 г. на Ключевском ферросплавном заводе была освоена первая отечественная промышленная технология выплавки азотистого феррохрома. Производство базировалось на основе внепечного алюминотермического процесса.

Дальнейшее развитие металлургии азотсодержащих сталей во многом тормозилось отсутствием недорогих высокоазотированных лигатур. Оптимизация алюминотермической технологии позволила лишь незначительно повысить содержание азота в феррохроме. Безлигатурные способы выплавки оказались дорогими и нетехнологичными. Для экономически

приемлемой технологии высокоазотистых нержавеющих сталей требовался феррохром с большим содержанием азота.

В начале 50-х годов была изобретена клапанная сталь, широко применяемая до настоящего времени. Особенностью новой стали было высокое (до 0,60 %) содержание азота [31]. Массово стали выплавляться нержавеющие стали серии 200, в которых никель частично или полностью был заменен марганцем и азотом [32, 33]. Это послужило дополнительным импульсом для разработки технологий высокоазотистых лигатур. Наиболее простым путем достижения этой цели мог бы стать способ насыщения порошка низкоуглеродистого феррохрома в вакуумных печах. Однако из-за плохой дробимости сплава такой способ в то время был трудно реализуем.

Важную роль в технологии азотированных лигатур сыграло создание симплекс (simplex) процесса [34 – 36]. В первоначальном варианте этой технологии обезуглероживание феррохрома осуществлялось окисью кремния в вакуумной печи. При этом удалялась и большая часть серы [34]:



К недостатку такого способа можно отнести переход кремния в продукт: Cr 68,1; Fe 26,8; C 4,7; S 0,12; Si 1,46 → Cr 66,9; Fe 25,5; C 0,01; S 0,009; Si 6,2. Позже симплекс технология была модернизирована. В качестве окислителя стали пробовать оксиды железа, хрома и хромовую руду [35].

В работе [36] этот способ применили для азотирования. По окончании стадии обезуглероживания в вакуумную печь подавали азот при минимальном избыточном давлении. Продукт содержал до 7 % азота при минимальной концентрации углерода. При этом концентрация кремния достигала 6 %. Однако наиболее эффективным оказалось использование в качестве источника кислорода окисленного углеродистого феррохрома [37 – 39]:

1. $(\text{Fe}-\text{Cr}-\text{C}) + \text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}-\text{Cr}-\text{C}-\text{O}$ ($\text{O} \approx 8 - 13 \%$);
2. $(\text{Fe}-\text{Cr}-\text{C}) + \text{Fe}-\text{Cr}-\text{C}-\text{O} \rightarrow (\text{Fe}-\text{Cr}) + \text{CO}$;
3. $(\text{Fe}-\text{Cr}) + \text{N}_2 \rightarrow \text{Fe}-\text{Cr}-\text{N}$.

Этот вариант вакуумной термической технологии был освоен на Актюбинском заводе ферросплавов. Обезуглероживание – азотирование осуществлялось в вакуумной печи ОКБ-554А. Две марки такого сплава были включены в новый ГОСТ 4757-67 на феррохром. Новая технология позволяла получать лигатуры 4 – 8 % N и 0,01 – 0,06 % C [40]. При этом концентрация остаточного кислорода составляла 1 – 2 %.

В работе [41] был предложен способ получения высокоазотистого низкоуглеродистого феррохрома путем низкотемпературной (500 – 800 °C) обработки порошка углеродистого феррохрома аммиаком или смесью его с азотом. Способ позволяет производить сплав

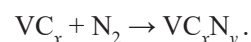
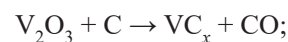
с ~15 % N в порошкообразной форме без применения вакуума. Однако он не нашел практического применения вследствие образования большого количества цианистоводородной кислоты.

Расширение производства содержащих марганец нержавеющей сталей с азотом сделало возможным использование для их выплавки лигатур на его основе. Росту применения таких лигатур способствовало и создание низколегированных сталей, упрочненных нитридами [42, 43]. Азотированный марганец (ферро-марганец, силикомарганец) в сравнении с феррохромом имеет ряд преимуществ. Марганец и его сплавы сравнительно легко дробятся в порошок и азотируются при более низких температурах (800 – 900 °С). Недостатками технологии азотированных марганцевых сплавов являются взрывоопасность и токсичность их тонких порошков и сравнительно низкая термостабильность высших нитридов Mn_6N_5 , Mn_3N_2 , Mn_5N_2 .

Впервые азотированный марганец опробован при выплавке клапанной стали [44]. Была разработана установка непрерывного азотирования порошка марганца в электропечи во вращающихся барабанах [45, 46]. Аналогичная установка использована при производстве азотированного марганца на Запорожском заводе ферросплавов [47].

Важным этапом в развитии технологии азотированных лигатур стало создание сплавов на основе ванадия. Способствовали этому разработка и широкое распространение высокопрочных низколегированных сталей, упрочнение в которых достигалось микродобавками ванадия и азота [42, 43]. Практически одновременно появились две технологии производства азотсодержащих лигатур на основе ванадия. В первом случае [48] источником ванадия являлась его пятиокись, во втором – трехокись [49]. Из V_2O_5 алюминотермическим способом получали сплав с 70 – 80 % V и 17 – 27 % Mn. Такой V–Mn материнский сплав измельчали в порошок и азотировали при температуре 900 – 1100 °С. Марганец позволял осуществлять азотирование при более низкой температуре, исключить плавление продукта и получать в нем до 17 % N. Перед введением в стальную расплав такой азотсодержащий порошкообразный материал брикетировался. Степень усвоения азота составляла 65 – 93 %. В работе [50] при азотировании порошка алюминотермического феррованадия (80,2 % V) дисперсностью –0,6 мм был получен продукт с 70,5 – 71,5 % V и 10,5 – 11,0 % N. Плотность спеков азотированного сплава составляла около 3,5 г/см³.

По другой технологии восстановление ванадия осуществляют углеродом в вакуумной печи при температуре 1200 – 1400 °С с использованием в качестве сырья трехокси, имеющей более высокую температуру плавления (1980 °С). По завершении реакции, которое фиксируется по отсутствию газовой выделения, в печь подается азот:



В результате такого азотирования образуются брикеты карбонитрида ванадия плотностью ~2,8 г/см³ [49].

С ростом объемов производства азотсодержащих сталей и расширением их сортамента изменялась и номенклатура лигатур для достижения повышенной концентрации азота. Наряду с усовершенствованием состава и структуры сплавов на основе Cr, Mn и V начали применяться азотсодержащие соединения из других областей промышленности. У химиков было заимствовано высокоазотистое соединение цианамид кальция $CaCN_2$ (~23 % N) [51, 52]. А с появлением технологии выплавки трансформаторной стали с нитридным ингибированием и технологии производства сверхвысокоазотистых сталей начали применять лигатуры на основе керамического соединения Si_3N_4 (~39 % N) [53, 54].

В настоящее время в мире производятся азотсодержащие лигатуры на основе Mn, Cr, V и Si. Для их производства обычно применяют вакуум-термическую технологию. Лигатуры на основе ванадия массово применяют при выплавке высокопрочных низколегированных сталей для строительства (~0,015 % N) и рельсовых сталей низкотемпературной надежности (~0,012 % N). Азотированный феррохром используют при выплавке нержавеющей сталей с особыми свойствами: для бандажных колец турбогенераторов (0,4 – 0,9 % N), клапанов для различных двигателей (0,3 – 0,6 % N), высокопрочные нержавеющей стали с пониженным содержанием никеля (0,08 – 0,45 % N) и др. Азотированный ферросилиций эффективен при производстве трансформаторной стали с нитридным ингибированием (~0,01 % N). Сплавы на основе марганца наиболее универсальные лигатуры с широким спектром применения.

Вместе с тем весь спектр современных азотсодержащих легирующих материалов можно производить принципиально новым способом, разработанным в 80-е годы [55]. На основе фундаментальных и прикладных исследований закономерностей и механизма бескислородного горения сплавов созданы научные основы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) композиционных материалов для металлургии и впервые в мире разработаны и освоены промышленные и опытно-промышленные СВС технологии композиционных ферросплавов и лигатур [56 – 63].

Основная научно-техническая идея, заложенная в новой технологии, заключается в разработке концепции «металлургического СВС» процесса. Впервые бескислородное горение было реализовано в системах с участием сплавов железа и создан новый класс материалов – композиционные ферросплавы на основе нитридов. Металлургические СВС технологии композиционных азотированных ферросплавов основаны на процессах фильтрационного горения при высоком дав-

лении, а также горения в режимах спутной фильтрации и термического сопряжения.

Созданное многотоннажное специализированное ресурсосберегающее экологически безопасное производство композиционных ферросплавов на основе нитридов решает проблему производства различных марок сталей, легированных азотом.

Мощность «металлургического СВС» производства составляет 5 тыс. т в год. Все технологии и материалы защищены патентами России, Европы, США, Японии и Китая. Metallургический СВС позволяет получать композиционные материалы с комплексом свойств, не достижимым для традиционных печных технологий и обеспечивает снижение удельного расхода лигатур.

Выводы. Таким образом, несмотря на то, что сейчас успешно развиваются технологии непосредственного введения газообразного азота в жидкий металл при внепечной обработке, легирование при помощи его твердых носителей остается универсальным способом выплавки азотсодержащих сталей. Важнейшими достоинствами азота как легирующего элемента являются его доступность и практически неограниченные запасы в природе. Технология добычи азота не причиняет окружающей среде никакого вреда и не сопровождается образованием отходов. Азот в природе встречается исключительно в газообразном виде, поэтому для введения в сталь возникает необходимость его фиксирования в составе какого-либо твердого вещества. При этом такой азотсодержащий материал должен быть совместим со стальным расплавом и технологичным при применении. Эту задачу полностью решает технология металлургического СВС.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Чижевский Н.П., Привалов И. Железо и азот // Вестник технологии химической и строительных материалов. 1910. № 5 – 6. С. 97 – 104.
2. Чижевский Н.П. Железо и азот. Экспериментальное исследование количества азота и причин содержания его в чугуне, стали и железе // Изв. Томского технологического института. 1913. Т. 31. № 3. С. 1 – 91.
3. Tschischewski N.P. The occurrence and influence of nitrogen on iron and steel // The Journal of the Iron and Steel Institute. 1915. Vol. 92. No. 2. P. 47 – 97.
4. Braune H. Über die Bedeutung des Stickstoffes im Eisen // Stahl und Eisen. 1906. No. 22. S. 1357 – 1363; No. 23. S. 1431 – 1437; No. 24. S. 1496 – 1499.
5. Свечников В.Н. Азот в техническом железе // Журнал Русского металлургического общества. 1928. № 1. Ч. 1. С. 36 – 58.
6. Scott F.W. Effect of nitrogen on steel // Industrial and Engineering Chemistry. 1931. Vol. 23. No. 9. P. 1036 – 1051.
7. Вейнберг Г.Я., Прошутинский С. Азот в стали // Metallург. 1938. № 2. С. 95 – 103.
8. Adcock F. The effect of nitrogen on chromium and some iron – chromium alloys // The Journal of the Iron and Steel Institute. 1926. Vol. 114. No. 11. P. 117 – 126.
9. Franks R. Chromium steels improved by nitrogen // The Iron Age. 1933. No. 7. P. 10 – 13.
10. Pat. 1990 589 US. Alloy steel / Franks R., Heighs J. Publ. 12.02.1935.
11. Pat. 1990 591 US. Method of producing chromium steel castings / Franks R., Heighs J. Publ. 12.02.1935.
12. Rapatz F. Verwendungsmöglichkeiten von nichtrostenden und hitzebeständigen Stählen mit Stickstoffzusatz // Stahl und Eisen. 1941. B. 61. No. 48. S. 1073 – 78.
13. Чижевский Н.П., Блинов Н. Титан, ванадий и азот. Влияние титана и ванадия на содержание азота в железе и его сплавах // Журнал Русского металлургического общества. 1914. № 5. Ч. 1. С. 636 – 646.
14. Грищенко С.Г., Матвиенко В.А., Саранкин В.А. и др. Разработка и освоение технологии производства азотированного феррованадия на Запорожском заводе ферросплавов // Сталь. 1982. № 7. С. 42 – 44.
15. Pat. 2027837 US. Process for making alloys / Read W.C. Publ. 14.01.1936.
16. Pat. 2058494 US. Production of ferroalloy / Ostrofsky J.N. Publ. 27.10.1936.
17. Pat. 2069205 US. Method of producing iron chromium alloys of appreciable nitrogen content / Arness W.B. Publ. 2.02.1937.
18. Pat. 2745740 US. Process of preparing an iron base melt / Jackson P.L., Zackay V.F. Publ. 15.05.1956.
19. Pat. 2098567 US. Method of incorporating nitrogen in alloy steels / Comstock G.F. Publ. 9.11.1937.
20. Comstock G.F. Incorporating nitrogen in chromium steels by titanium cyanonitride // Metal Progress. 1938. Vol. 33. No. 3. P. 269 – 274.
21. Емельянов В.С. Влияние азота на свойства стали // Качественная сталь. 1935. № 5. С. 40 – 48.
22. Самарин А.М., Королев М.Л. Опыты насыщения азотом феррохрома // Metallург. 1938. № 2. С. 77 – 84.
23. Самарин А. М., Королев М. Л., Паисов И. В. Влияние азота на хромсодержащие сплавы // Metallург. 1938. № 11. С. 80 – 85.
24. Самарин А.М., Яскевич А., Паисов И.В. Влияние азота на свойства нержавеющей стали // Изв. АН СССР. Отделение технических наук. 1943. № 5 – 6. С. 71 – 77.
25. Самарин А.М. Замена никеля азотом в жароупорной стали // Изв. АН СССР. Отделение технических наук. 1944. № 1 – 2. С. 54 – 57.
26. Самарин А.М. О свойствах азотсодержащей нержавеющей стали // Изв. АН СССР. Отделение технических наук. 1944. № 12. С. 858 – 863.
27. А. с. 71095 СССР. Класс 18b. Способ внепечной выплавки азотистого феррохрома / Самарин А.М., Филиппов С.И. Заявлено 8.02.1946.
28. Мозговой В. С., Самарин А. М. Растворимость азота в жидком хrome и расплавах хрома и кремния // Изв. АН СССР. Отделение технических наук. 1950. № 10. С. 1529 – 1536.
29. Мозговой В. С., Самарин А. М. Растворимость азота в расплавах хрома и углерода, хрома и железа, хрома, железа и углерода // Физико-химические основы производства стали. – М.: Из-во АН СССР, 1957. С. 586 – 589.
30. Игнатенко Г.Ф., Плинер Ю.Л., Лаппо С.И. и др. Технология выплавки высокоазотированного безуглеродистого феррохрома алюминотермическим методом // Сталь. 1960. № 9. С. 817 – 818.
31. Pat. 2602738 US. High-temperature steel / Jennings P.A. Publ. 08.07.1952.
32. Zackay V.F., Carlson J.F., Jackson P.L. High nitrogen austenitic Cr-Mn steels // Transaction ASM. 1955. Vol. 48. P. 509 – 523.
33. Виткина Э.И. Некоторые стали и сплавы новых марок, применяемые за рубежом в послевоенные годы // Черная металлургия капиталистических стран. Часть V. – М.: Металлургиздат, 1957. С. 5 – 58.
34. Pat. 2473019 US. Production of ferrochromium / Erasmus H. de W. Publ. 14.06.1949.
35. Pat. 2831761 US. Method for producing low-carbon ferrochromium / Cooper H.S. Publ. 22.04.1958.
36. Pat. 2797156 US. Nitrogen-bearing ferrochromium / Saunders E.R., Harbrecht W.L. Publ. 25.06.1957.

37. А. с. 108953 СССР. Класс 18d. Способ получения малоуглеродистого и безуглеродистого феррохрома с азотом / Кириченко И.Д. Заявлено 26.12.1956.
38. Кириченко И.Д. Новый способ получения безуглеродистого феррохрома // *Сталь*. 1958. № 2. С. 131 – 137.
39. Chadwick C.G. Manufacture of simplex ferrochrome by the vacuum process // *JOM*. 1961. Vol. 13. No. 11. P. 806 – 808.
40. Безобразов С.В., Дубровин А.С., Кузнецов В.Л. и др. Качество хромистых ферросплавов // *Производство ферросплавов*. – Челябинск: Южно-Уральское книжное издательство, 1973. Вып. 2. С. 104 – 117.
41. Pat. 3595709 US. Process for production ferrochrome alloys with high nitrogen content and low carbon content / Sordillo G., Cassaro F. Publ. 27.07.1971.
42. Wiester H.-J., Vogels H.A., Ulmer H. Legierungselement in Mangan-Vanadin-Baustählen aus dem Siemens-Martin – Ofen // *Stahl und Eisen*. 1959. Bd. 79. No 16. S. 1120 – 1129.
43. Гольдштейн М.И., Гринь А.В., Блюм Э.Э., Панфилова Л.М. Упрочнение конструкционных сталей нитридами. – М.: Металлургия, 1970. – 224 с.
44. Pat. 2696433 US. Production of high nitrogen manganese alloy / Tanczyn H. Publ. 07.12.1954.
45. Pat. 2860080 US. Method for continuously producing thermally stable nitratedmanganese / Wanamaker E.M., Forbes D.D. Publ. 11.11.1958.
46. Перепелкин В.П., Боголюбов В.А. Высокоазотистые легирующие сплавы // *Сталь*. 1960. № 9. С. 813 – 816.
47. Перепелкин В.П., Матюшенко Н.К., Зельдин В.С., Проценко И.Г. Производство азотированного марганца на Запорожском заводе ферросплавов // *Сталь*. 1971. № 7. С. 616.
48. Pat. 3304175 USA. Nitrogen-containing alloy and its preparation / Madsen S.W., Payer E.L. Publ. 14.02.1967.
49. Pat. 3334992 USA. Vanadium-containing addition agent and its process for producing same / Downing G.H., Merkert R.F. Publ. 8.08.1967.
50. Pat. 1558500 Germany. Gesinterte stickstoffhaltige Vorlegierungen für das Legieren von Stähle / Fichte R., Franke H., Reteistorf H.G. Publ. 01.07.1971.
51. Пиньес П., Зезулова З. Легирование стали азотом с помощью органических веществ // *Сталь*. 1959. № 7. С. 625 – 626.
52. Franke H., Fuchs A. Stickstoffhaltige geschmolzene Legierungen und Sinter Produkte // *Nene Hutte*. 1966. No. 10. S. 604 – 606.
53. 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.
54. Сеничев Г.С., Тахаутдинов Р.С., Бодяев Ю.А. и др. Совершенствование технологии выплавки трансформаторной стали в конверторном цехе ОАО ММК // *Сталь*. 2006. № 3. С. 17 – 22.
55. Pat. 2080785 GB. Int. cl. C22C 1/04. B22F 3/12. Production of metallic composition / M.Kh. Ziatdinov, J.M. Maksimov, A.D. Kolmakov etc. Publ. 24.04.1985.
56. Зиятдинов М.Х., Шатохин И.М. Перспективы производства и применения СВС-нитрида ферросилиция // *Сталь*. 2008. № 1. С. 26 – 31.
57. Зиятдинов М.Х., Шатохин И.М. Опыт разработки, производства и применения СВС-материалов для металлургии // *Металлург*. 2008. №12. С. 50 – 55.
58. Зиятдинов М.Х., Шатохин И.М. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез азотированного феррохрома // *Сталь*. 2009. № 9. С. 48 – 53.
59. Зиятдинов М.Х., Шатохин И.М. Производство СВС-нитрида феррованадия для выплавки высокопрочных низколегированных сталей // *Сталь*. 2009. № 11. С. 39 – 46.
60. Зиятдинов М.Х. Горение хрома в спутном потоке азота // *Физика горения и взрыва*. 2016. Т. 52. № 4. С. 51 – 60.
61. Зиятдинов М.Х., Шатохин И.М., Леонтьев Л.И. Технология СВС композиционных ферросплавов. Часть I. Металлургический СВС процесс. Синтез нитридов феррованадия и феррохрома // *Изв. вуз. Черная металлургия*. 2018. Т. 61. № 5. С. 339 – 347.
62. Зиятдинов М.Х., Шатохин И.М., Леонтьев Л.И. Технология СВС композиционных ферросплавов. Часть II. Синтез нитрида ферросилиция и борида ферротитана // *Изв. вуз. Черная металлургия*. 2018. Т. 61. № 7. С. 527 – 535.
63. Ziatdinov M.Kh. Metallurgical SHS processes as a route to industrial-scale implementation: An autoreview // *Int. Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*. 2018. Vol. 27. No. 1. P. 1 – 13.
64. Shatokhin I.M., Ziatdinov M.Kh., Manashev I.R. etc. Self-propagating high-temperature synthesis (SHS) of composite ferroalloys // *CIS Iron and Steel Review*. 2019. Vol. 18. P. 52 – 57.

Поступила в редакцию 4 сентября 2020 г.

После доработки 9 сентября 2020 г.

Принята к публикации 20 октября 2020 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2020. VOL. 63. NO. 10, pp. 773–781.

FROM THE HISTORY OF NITRIDED FERROALLOYS

M.Kh. Ziatdinov

National Research Tomsk State University, Tomsk, Russia

Abstract. The article considers research on the history of nitrided ferroalloys appearance and development of technologies for nitrogen-containing steels and ligatures. The most important advantages of nitrogen as an alloying element are its availability and almost unlimited reserves in nature. The technology of nitrogen extraction does not cause any harm to the environment and is not accompanied by the formation of waste. New technologies of nitrided ferroalloys and new compositions of nitrogen-containing ligatures emerged as a response to the creation of new grades of nitrogen-alloyed steels. At the same time, researchers in Europe, the United States, and the Soviet Union made the greatest contribution to the development of nitrided steel and ferroalloys technology. Nitrided ferrochrome emerged from the need for alloying stainless steels of various classes. Nitrided ferrovanadium was created for microalloying high-strength low-alloy steels. For nitrogen alloying of transformer steel, an alloying material based on silicon nitride was developed. Nitrogen-containing compositions based on manga-

nese are universal alloying materials for a wide range of applications. Technologies of nitrided ferroalloys developed in the direction of creating compositions with the maximum nitrogen content with minimal consumption of material resources. Currently, technologies for direct introduction of nitrogen gas into liquid metal during out-of-furnace processing are being successfully developed. Alloying with its solid carriers remains a universal method for smelting nitrogen-containing steels. Nitrogen in nature occurs exclusively in a gaseous form, so for introduction to steel, it is necessary to fix it in the composition of a solid substance. At the same time, such a nitrogen-containing material must be compatible with the steel melt and technological in use. This problem is completely solved by the technology of self-propagating high-temperature synthesis (SHS), which allows obtaining composite ferroalloys based on nitrides, with properties that are unattainable for the furnace process.

Keywords: nitrided ferroalloys, history of ferroalloys, nitrogen-containing steels, nitrided ferrochrome, nitrided ferrovanadium, nitrided manganese, composite ferroalloys, self-propagating high-temperature synthesis.

DOI: 10.17073/0368-0797-2020-10-773-781

REFERENCES

1. Chizhevskii N.P., Privalov I. Iron and nitrogen. *Vestnik tekhnologii khimicheskoi i stroitel'nykh materialov*. 1910, no. 5-6, pp. 97–104. (In Russ.).
2. Chizhevskii N.P. Iron and nitrogen. Experimental study of the amount of nitrogen and the causes of its content in cast iron, steel and iron. *Izv. Tomskogo tekhnologicheskogo instituta*. 1913, vol. 31, no. 3, pp. 1–91. (In Russ.).
3. Tschischewski N.P. The occurrence and influence of nitrogen on iron and steel. *The Journal of the Iron and Steel Institute*. 1915, vol. 92, no. 2, pp. 47–97.
4. Braune H. Über die Bedeutung des Stickstoffes im Eisen. *Stahl und Eisen*. 1906, no. 22, S. 1357–1363; no. 23, S. 1431–1437; no. 24, S. 1496–1499. (In Germ.).
5. Svechnikov V.N. Nitrogen in the technical iron. *Zhurnal Russkogo metallurgicheskogo obshchestva*. 1928, no. 1, Part 1, pp. 36–58. (In Russ.).
6. Scott F.W. Effect of nitrogen on steel. *Industrial and Engineering Chemistry*. 1931, vol. 23, no. 9, pp. 1036–1051.
7. Veinberg G.Ya., Proshutinskii S. Nitrogen in steel. *Metallurg*. 1938, no. 2, pp. 95–103. (In Russ.).
8. Adcock F. The effect of nitrogen on chromium and some iron – chromium alloys. *The Journal of the Iron and Steel Institute*. 1926, vol. 114, no. 11, pp. 117–126.
9. Franks R. Chromium steels improved by nitrogen. *The Iron Age*. 1933, no. 7, pp. 10–13.
10. Franks R., Heighs J. *Alloy Steel*. Pat. 1990 589 US. Publ. 12.02.1935.
11. Franks R., Heighs J. *Method of Producing Chromium Steel Castings*. Pat. 1990 591 US. Publ. 12.02.1935.
12. Rapatz F. Verwendungsmöglichkeiten von nichtrostenden und hitzebeständigen Stählen mit Stickstoffzusatz. *Stahl und Eisen*. 1941, B. 61, no. 48, S. 1073–78. (In Germ.).
13. Chizhevskii N.P., Blinov N. Titanium, vanadium, and nitrogen. Effect of titanium and vanadium on nitrogen content in iron and its alloys. *ZhRMO*. 1914, no. 5, Part 1, pp. 636–646. (In Russ.).
14. Grishchenko S.G., Matvienko V.A., Sarankin V.A. etc. Development of technology for the production of nitrided ferrovanadium at the Zaporozhye Ferroalloy Plant. *Stal'*. 1982, no. 7, pp. 42–44. (In Russ.).
15. Read W.C. *Process for Making Alloys*. Pat. 2027837 US. Publ. 14.01.1936.
16. Ostrofsky J.N. *Production of Ferroalloy*. Pat. 2058494 US. Publ. 27.10.1936.
17. Arness W.B. *Method of Producing Iron Chromium Alloys of Appreciable Nitrogen Content*. Pat. 2069205 US. Publ. 2.02.1937.
18. Jackson P.L., Zackay V.F. *Process of Preparing an Iron Base Melt*. Pat. 2745740 US. Publ. 15.05.1956.
19. Comstock G.F. *Method of Incorporating Nitrogen in Alloy Steels*. Pat. 2098567 US. Publ. 9.11.1937.
20. Comstock G.F. Incorporating nitrogen in chromium steels by titanium tyanonitride. *Metal Progress*. 1938, vol. 33, no. 3, pp. 269–274.
21. Emel'yanov V.S. Effect of nitrogen on steel properties. *Kachestvennaya stal'*. 1935, no. 5, pp. 40–48. (In Russ.).
22. Samarin A.M., Korolev M.L. Experiments on nitrogen saturation of ferrochrome. *Metallurg*. 1938, no. 2, pp. 77–84. (In Russ.).
23. Samarin A.M., Korolev M.L., Paisov I.V. Effect of nitrogen on chromium-containing alloys. *Metallurg*. 1938, no. 11, pp. 80–85. (In Russ.).
24. Samarin A.M., Yaskevich A., Paisov I.V. Effect of nitrogen on the properties of stainless steel. *Izv. AN SSSR, OTN*. 1943, no. 5-6, pp. 71–77. (In Russ.).
25. Samarin A.M. Replacing nickel with nitrogen in heat-resistant steel. *Izv. AN SSSR, OTN*. 1944, no. 1-2, pp. 54–57. (In Russ.).
26. Samarin A.M. Properties of nitrogen-containing stainless steel. *Izv. AN SSSR, OTN*. 1944, no. 12, pp. 858–863. (In Russ.).
27. Samarin A.M., Filippov S.I. *Sposob vnepechnoi vyplavki azotistogo ferrokroma* [Method of extra-furnace smelting of nitrogenous ferrochrome]. Certificate of authorship SSSR no. 71095. Publ. 08.02.1946. (In Russ.).
28. Mozgovoi V.S., Samarin A.M. Solubility of nitrogen in liquid chromium and melts of chromium and silicon. *Izv. AN SSSR, OTN*. 1950, no. 10, pp. 1529–1536. (In Russ.).
29. Mozgovoi V.S., Samarin A.M. Solubility of nitrogen in melts of chromium and carbon, chromium and iron, chromium, iron and carbon. In: *Fiziko-khimicheskie osnovy proizvodstva stali* [Physicochemical Basics of Steel Production]. Moscow: Iz-vo AN SSSR, 1957, pp. 586–589. (In Russ.).
30. Ignatenko G.F., Pliner Yu.L., Lappo S.I. etc. Technology for smelting high-nitrogen carbon-free ferrochrome using the aluminothermic method. *Stal'*. 1960, no. 9, pp. 817–818. (In Russ.).
31. Jennings P.A. *High-Temperature Steel*. Pat. 2602738 US. Publ. 08.07.1952.
32. Zackay V.F., Carlson J.F., Jackson P.L. High nitrogen austenitic Cr–Mn steels. *Transaction ASM*. 1955, vol. 48, pp. 509–523.
33. Vitkina E.I. Some steels and alloys of new grades used abroad in the post-war years. In: *Chernaya metallurgiya kapitalisticheskikh stran* [Ferrous Metallurgy of Capitalistic Countries]. Part V. Moscow: Metallurgizdat, 1957, pp. 5–58. (In Russ.).
34. Erasmus H. de W. *Production of Ferrochromium*. Pat. 2473019 US. Publ. 14.06.1949.
35. Cooper H.S. *Method for Producing Low-Carbon Ferrochromium*. Pat. 2831761 US. Publ. 22.04.1958.
36. Saunders E.R., Harbrecht W.L. *Nitrogen-Bearing Ferrochromium*. Pat. 2797156 US. Publ. 25.06.1957.
37. Kirichenko I.D. *Sposob polucheniya malouglerodistogo i bezuglerodistogo ferrokroma s azotom* [Method for producing low-carbon and carbon-free ferrochrome with nitrogen]. Certificate of authorship SSSR no. 108953. Publ. 26.12.1956. (In Russ.).
38. Kirichenko I.D. New method for producing carbon-free ferrochrome. *Stal'*. 1958, no. 2, pp. 131–137. (In Russ.).
39. Chadwick C.G. Manufacture of simplex ferrochrome by the vacuum process. *JOM*. 1961, vol. 13, no. 11, pp. 806–808.
40. Bezobrazov S.V., Dubrovin A.S., Kuznetsov V.L. etc. Quality of chromium ferroalloys. In: *Proizvodstvo ferrosplavov. Issue 2* [Production of Ferroalloys]. Chelyabinsk: Yuzhno-Ural'skoe knizhnoe izdatel'stvo, 1973, pp. 104–117. (In Russ.).
41. Sordillo G., Cassaro F. *Process for Production Ferrochrome Alloys with High Nitrogen Content and Low Carbon Content*. Pat. 3595709 US. Publ. 27.07.1971.
42. Wiester H.-J., Vogels H.A., Ulmer H. Stickstoff als Legierungselement in Mangan–Vanadin – Baustählen aus dem Siemens – Martin – Ofen. *Stahl und Eisen*. 1959, Bd. 79, no. 16, S. 1120–1129. (In Germ.).
43. Gol'dshtein M.I., Grin' A.V., Blyum E.E., Panfilova L.M. *Uprochnenie konstruktsionnykh staley nitridami* [Hardening Construction Steels by Nitrides]. Moscow: Metallurgiya, 1970, 224 p.
44. Tanczyn H. *Production of High Nitrogen Manganese Alloy*. Pat. 2696433 US. Publ. 07.12.1954.
45. Wanamaker E.M., Forbes D.D. *Method for Continuously Producing Thermally Stable Nitrided Manganese*. Pat. 2860080 US. Publ. 11.11.1958.
46. Perepelkin V.P., Bogolyubov V.A. High-nitrogen doping alloys. *Stal'*. 1960, no. 9, pp. 813–816. (In Russ.).
47. Perepelkin V.P., Matyushenko N.K., Zel'din V.S., Protsenko I.G. Production of nitrided manganese at the Zaporozhye Ferroalloy Plant. *Stal'*. 1971, no. 7, p. 616. (In Russ.).
48. Madsen S.W., Payer E.L. *Nitrogen-containing Alloy and its Preparation*. Pat. 3304175 USA. Publ. 14.02.1967.
49. Downing G.H., Merkert R.F. *Vanadium-containing Addition Agent and its Process for Producing Same*. Pat. 3334992 USA. Publ. 8.08.1967.
50. Fichte R., Franke H., Reteistorf H.G. *Gesinterte stickstoffhaltige Vorlegierungen für das Legieren von Stähle*. Pat. 1558500 Germany. Publ. 01.07.1971. (In Germ.).

51. Pin'es P., Zezulova Z. Alloying of steel with nitrogen using organic substances. *Stal'*. 1959, no. 7, pp. 625–626. (In Russ.).
52. Franke H., Fuchs A. Stickstoffhaltige geschmolzene Legierungen und Sinter Produkte. *Nene Hutte*. 1966, no. 10, S. 604–606. (In Germ.).
53. 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.
54. Senichev G.S., Takhautdinov R.S., Bodyaev Yu.A. etc. Improving the technology of smelting transformer steel in the BOF shop of OJSC MMK. *Stal'*. 2006, no. 3, pp. 17–22. (In Russ.).
55. Ziatdinov M.Kh., Maksimov J.M., Kolmakov A.D., etc. *Production of Metallic Composition*. Pat. 2080785 GB. Int. cl. C22C 1/04. B22F 3/12. Publ. 24.04.1985.
56. 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.
57. 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, pp. 705–713.
58. Ziatdinov M.Kh., Shatokhin I.M. Self-propagating high-temperature synthesis of ferrochromium nitride. *Steel in Translation*. 2009, vol. 39, no. 9, pp. 789–794.
59. Ziatdinov M.Kh., Shatokhin I.M. Self-propagating high-temperature synthesis of ferrovanadium nitride for use in smelting high-strength low-alloy steels. *Steel in Translation*. 2009, vol. 39, no. 11, pp. 1005–1011.
60. Ziatdinov M.Kh. Chromium combustion in a coflow nitrogen. *Combustion, Explosion and Shock Waves*. 2016, vol. 52, no. 4, pp. 462–469.
61. Ziatdinov M.Kh., Shatokhin I.M., Leont'ev L.I. SHS Technology of composition ferroalloys. Part I. Metallurgical SHS process. Synthesis of ferrovanadium and ferrochromium nitrides. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2018, vol. 61, no. 5, pp. 339–347. (In Russ.).
62. Ziatdinov M.Kh., Shatokhin I.M., Leont'ev L.I. SHS Technology of composition ferroalloys. Part II. Synthesis of ferrosilicon nitride and ferrotitanium boride. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2018, vol. 61, no. 7, pp. 527–535. (In Russ.).
63. Ziatdinov M.Kh. Metallurgical SHS processes as a route to industrial-scale implementation: An autoreview. *Int. Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*. 2018, vol. 27, no. 1, pp. 1–13.
64. Shatokhin I.M., Ziatdinov M.Kh., Manashev I.R., Shiryayev O.P., Kartunov A.D. Self-propagating high-temperature synthesis (SHS) of composite ferroalloys. *CIS Iron and Steel Review*. 2019, vol. 18, pp. 52–57.

Information about the author:

M.Kh. Ziatdinov, Dr. Sci. (Eng.), Leading Researcher of the Laboratory of High-Energy Materials (ziatdinovm@mail.ru)

Received September 4, 2020

Revised September 9, 2020

Accepted October 20, 2020