



УДК 669.168

## Лигатура на основе СВС-нитрида хрома и опыт ее использования

И. М. Шатохин<sup>1</sup>, А. Е. Букреев<sup>1</sup>, А. Б. Никифоров<sup>2</sup>,В. В. Бахметьев<sup>3</sup>, В. Ф. Коротких<sup>3</sup><sup>1</sup> ООО «НТПП «Эталон» (г. Магнитогорск, Россия),<sup>2</sup> Магнитогорский государственный технический

университет (г. Магнитогорск, Россия),

<sup>3</sup> ОАО «Магнитогорский металлургический комбинат» (г. Магнитогорск, Россия)

*Показаны перспективность и целесообразность применения азота в качестве легирующего элемента при производстве сталей, различных по химическому составу и структуре. Для этой цели предложена лигатура на основе нитрида хрома, производимая по технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Приведены некоторые ее характеристики — содержание азота и плотность, а также результаты использования.*

Постоянный качественный и количественный рост современного машиностроения требует увеличения объемов производства и расширения номенклатуры легированных сталей. При этом наблюдаются две основные тенденции в разработке состава новых сталей. С одной стороны, в связи с резким возрастанием рабочих нагрузок и агрессивности сред необходимо значительное повышение степени легированности сталей основными легирующими элементами: Cr, Ni, Mo, Mn, Cu и др. С другой стороны, приходится учитывать возможности удовлетворения роста потребности в легирующих элементах за счет их природных запасов, которые, вообще говоря, небеспредельны и невосполнимы.

Многие исследования последних десятилетий направлены на поиски новых составов экономнолегированной стали с уменьшением содержания дорогостоящих компонентов путем ее легирования азотом. Первые исследования по взаимодействию азота с расплавленным железом были проведены русским академиком Н. П. Чижевским еще в 1905—1914 гг., однако в то время они оказались невостребованными. Лишь в 1930-х годах в СССР и Германии были осуществлены работы, которые показали, что азот благотворно влияет на структуру и свойства austенитных и austenitно-ферритных сталей: стабилизирует austenит, повышает пределы текучести и прочности металла [1].

В работе [2] указано, что упрочнение austenитной коррозионно-стойкой стали возможно лишь путем ее легирования азотом, образующим твердый раствор внедрения.

Исследования [3] показали, что азот с марганцем может образовывать стабильную структуру austenита в стали, вообще не содержащей никеля, увеличивая ее прочность, износостойкость и ударную вязкость. В результате легирования азотом повышаются и антикоррозионные свойства austenита, о чем и свидетельствует опыт болгарских специалистов в разработке безникелевых austenитных коррозионно-стойких сталей, содержащих 0,5—1,0 % N [3].

Азот в стали, кроме твердого раствора внедрения, при наличии в ее составе соответствующих элементов образует и дисперсионную нитридную фазу, что способствует измельчению зерна и дисперсионному упрочнению металла, в том числе ферритных [4] и ферритно-перлитных сталей [5].

Положительное влияние легирования азотом обнаружено и для углеродистых литейных сталей с содержанием до 0,15 %: увеличивается количество карбонитридов и измельчается зерно, а вследствие выделения нитридной фазы происходит дисперсионное упрочнение, что способствует повышению прочности металла огливок, его износостойкости и ударной вязкости [6].

Не обошли своим вниманием преимущество легирования азотом и производители коррозионно-стойкой немагнитной стали, используемой для изготовления бандажных колец турбогенераторов электростанций [7]. Имеется в этом положительный опыт и при выплавке рельсовой стали [8, 9]. По мнению автора работы [10], коррозионно-стойкие азотистые стали могут рассматриваться в качестве заменителей легких сплавов.

Как следует из приведенного краткого и далеко не полного анализа, сортамент сталей, в разной степени легированных азотом, весьма широк. Поэтому вопрос получения требуемых его содержаний в жидкой стали

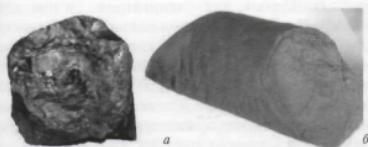


Рис. 1. Азотированый хром СВС (а — проплавленный, б — спеченный)

Таблица 1. Химический состав и свойства азотсодержащих лигатур на основе нитрида хрома

Лигатура	Cr, % (не менее)	Массовое содержание, % (не более), или разбег					Плотность, г/см <sup>3</sup>	
		C	Si	P	S	Al		
ФХН600А	60	0,03	1,0	0,030	0,040	0,2	6 – 8	3,5 – 4
Спеченный азотированный CBC-феррохром	60	0,10	1,0	0,030	0,020	0,2	8 – 12	4 – 5,5
Плавленый азотированный CBC-феррохром	60	0,10	1,0	0,030	0,020	0,2	6 – 8	5,5 – 6,5
Спеченный азотированный CBC-хром	75	0,03	0,05	0,015	0,015	0,05	16 – 20	4 – 4,5
Плавленый азотированный CBC-хром	80	0,03	0,05	0,015	0,015	0,05	8 – 12	5,5 – 6,5

представляет определенный интерес. Для легирования стали азотом можно использовать любой материал, содержащий азот в достаточном количестве и способный растворяться в жидком металле или взаимодействовать с ним, выделяя азот [11]. Авторами настоящей работы предлагаются специальные азотсодержащие лигатуры на основе нитрида хрома.

Ранее довольно полно были изложены теоретические основы и технологии производства азотированного ферросилиция с использованием самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (CBC), разработанная ООО "НТИФ "Эталон", и приведены результаты применения CBC нитрида ферросилиция в практике ОАО ММК [12, 13]. Технология производства лигатур на основе нитрида хрома разработана этой же фирмой с помощью CBC-метода. Используется то же оборудование, что и при изготовлении азотированного ферросилиция, подготовка шихты и разделка готового продукта также идентичны.

Отличие технологии производства новой лигатуры по сравнению с предыдущей заключается в затрудненном осуществлении CBC-процесса. Это связано с низкой энтальпией реакций [14]:



Эта проблема может быть решена несколькими способами [15 – 17]: смешиванием исходной шихты с веществами, имеющими высокую температуру горения в среде азота (кремний, алюминий, титан и др.), повышение давления азота в реакторе, предварительный подогрев шихты перед синтезом. Первый из перечисленных вариантов требует по вполне понятным причинам тщательного смешивания шихтовых материалов. Кроме того, полученный продукт в виде смеси нитридов хрома и подмешиваемого элемента не всегда удобен при использовании: он будет пригоден только при выплавке конкретной стали и потеряет универсальность. Повышение давления до 10 МПа, как указано в работе [17], требует дополнительных мер для обеспечения надежности оборудования. Для предварительного подогрева порошкообразной шихты, конечно же, потребуются дополнительные перемешивающие оборудование и энергетические затраты, что приведет к удороожанию продукции и уменьшению преимущества CBC-технологии по сравнению с печными способами производства азотированных ферросплавов.

Разработанный авторами настоящего исследования способ получения азотированного хрома в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза без применения рассмотренных мероприятий вначале был опробован при производстве азотированного хрома. Одно из достоинств этого способа — возможность существенного изменения теплового режима горения хрома, обеспечивающая различную структуру продукта (рис. 1). Азотированный хром проплавленный содержит до 12 % N и имеет высокую плотность — до 6,5 г/см<sup>3</sup>, спеченный — 20 % N при плотности 4,5 г/см<sup>3</sup>. Его можно использовать в качестве наполнителя порошковой проволоки для легирования стали азотом.

Одновременно успешно опробована технология получения азотированного феррохрома. В качестве шихтового хромосодержащего материала использовали тонкоколотый феррохром ФХ003 (ГОСТ 4757–91). В табл. 1 приведены химический состав и плотность азотированного феррохрома, полученного вакуум-термическим способом [18], и азотсодержащих CBC-лигатур производства ООО "НТИФ "Эталон".

Плавленый феррохром и хром отличаются от "стандартного" феррохрома марки ФХН600А повышенной плотностью. Такие материалы эффективно применяются в традиционном кусковом виде для легирования непосредственно в печи либо в ковше при переливе в него расплава. Спеченные лигатуры наряду с традиционным способом введения целеосообразно использовать в виде порошковой проволоки. Вследствие высокой концентрации азота расход такой проволоки будет минимальным при высоком и стабильном усвоении азота расплавом.

Несмотря на то, что новая технология создана недавно, ее продукция применяется в довольно широком объеме. Так, опытные партии азотированного феррохрома были поставлены в ЗАО "Электродный завод" (г. Санкт-Петербург) для производства электродов марки ЭЛЗ – НВ1, ОАО "Металлургический завод им. Серова" (г. Серов) для легирования азотом стали 35Х2АФ. Наиболее объемное испытание азотированного CBC-феррохрома осуществлено в ЗАО "Механоремонтный комплекс" (ЗАО МРК) на ММК при легировании литейной стали 110Г13ХФАЛ по ТУ ЛС-105–2004. Ее используют при отливке зубьев ковшей экскаваторов, добывающих щековые сырье на рудниках ММК, и элементов щековых дробилок.

Ранее для изготовления высоконагруженных деталей горнодобывающего и дробильного оборудования в ЗАО

Таблица 2. Химический состав и механические свойства износостойких сталей, используемых для отливки зубьев ковшей экскаваторов в ЗАО МРК

C	Si	Mn	S	P	Cr	Ni	N	V	Твердость HB	Ударная вязкость, Дж/см <sup>2</sup>
110Г13Л ГОСТ 977 – 88										
1,1 – 1,5	0,30 – 1,0	12,0 – 5,0	0,030 – 0,060	0,065 – 0,120	0,10 – 0,50	0,10 – 0,30	0,010 – 0,020	0,01	170 – 210	160 – 180
110Г13Л ТУ ЛС-105 – 2004										
0,91 – 1,20	0,30 – 0,60	11,35 – 12,65	0,002 – 0,012	0,041 – 0,051	0,11 – 0,56	0,11 – 0,30	0,010 – 0,020	0,01	170 – 210	180 – 220
110Г13ХФАЛ ТУ ЛС-105 – 2004 (изм. с 11.04.08)										
0,96 – 1,20	0,30 – 0,55	11,45 – 12,70	0,002 – 0,010	0,042 – 0,050	0,90 – 1,0	0,10 – 0,30	0,038 – 0,043	0,17 – 0,19	170 – 210	300 – 440

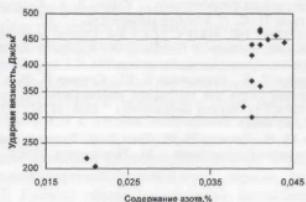


Рис. 2. Влияние содержания азота на ударную вязкость стали 110Г13ХАФЛ

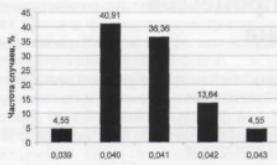


Рис. 3. Частотное распределение содержания азота перед разливкой

МРК использовали аустенитную высокомарганцовистую сталь 110Г13Л по ГОСТ 977 – 88. Однако при этом не была обеспечена достаточная надежность оборудования. Зачастую срок службы зубьев ковшей экскаваторов не превышал 7 дней. Как показал анализ, основная причина поломки зубьев ковшей экскаваторов заключается в ударно-абразивном износе. В связи с этим авторами была проведена исследовательская работа по повышению механических свойств высоколегированной стали 110Г13Л.

Для реализации поставленной задачи на первом этапе выплавляли марганцовистую сталь с сульфидными пределами по содержанию углерода и кремния и пониженным содержанием серы и фосфора (табл. 2). В результате ударная вязкость возросла от 160 – 180 до 180 – 220 Дж/см<sup>2</sup>. На втором этапе была отработана технология нитридного упрочнения марганцовистой стали. Для этого в металл дополнитель но вводили ванадий и СВС-азотированный феррохром марки ФХН10 производства ООО «НТПФ «Эталон». Выделение в структуре металла мелкодисперсных нитридов ванадия позволило получать аустенитное зерно, соответствую-

Таблица 3. Средняя стойкость зубьев ковшей экскаваторов, эксплуатируемых на руднике Малый Куйбас в период с 01.04 по 30.09.2008 г.

Производитель	Материал	Средняя стойкость, сут
ЗАО МРК	110Г13ХФАЛ	38
	110Г13Л	13
ОАО «Уральский завод тяжелого машиностроения», г. Екатеринбург	110Г13Л	28
ОАО «Металлист», г. Качканар	110Г13Л	24

щее баллу 2 – 3 по ГОСТ 5639 – 82, что положительно сказалось на ударной вязкости стали — она увеличилась до 300 – 440 Дж/см<sup>2</sup>.

Содержание азота в усовершенствованной стали 110Г13ХФАЛ регламентируется в интервале от 0,025 до 0,045 %. Однако, как показали исследования, механические свойства марганцовистой стали существенно возрастают с увеличением концентрации азота при равной степени легирования другими элементами (рис. 2). В то же время при концентрации азота выше 0,043 % при выпуске металла в ковш наблюдалось его интенсивное бурление и возрастал риск получения в отливках газовых раковин. По этим причинам в заключительный период плавки в металл стремились получать содержание азота ближе к указанному значению, но не выше.

Благодаря стабильному усвоению азота металлом из азотированного феррохрома марки ФХН10 во всех плавках высокомарганцовистых сталей, произведенных в ЗАО МРК в период с 1 апреля по 30 сентября 2008 г., было получено содержание азота в узких пределах (рис. 3). Это положительно сказалось на сроке службы зубьев ковшей экскаваторов, работающих в карьере Малый Куйбас ОАО ММК: он увеличился от 13 до 38 сут (табл. 3).

Таким образом, можно утверждать, что целесообразность использования азота в качестве легирующего элемента в настоящем время не вызывает сомнения. И как показали опыты, проведенные в ОАО ММК, разработанная литература на основе СВС-нитрида хрома вполне пригодна для этих целей.

#### Библиографический список

- Кривонос В. Экономнолегированные стали : проблемы и перспективы // Металлоснабжение и сбыт. 1999. № 6. С. 56 – 59.
- Шапиро М. Б., Барсукова И. М. Эффективность применения коррозионно-стойких сталей в химическом машиностроении

- // Технология химического и нефтяного машиностроения и новые материалы. ЦИНТИХИМинфетмаш. Серия ХМ-9, М., 1989. — 43 с.
3. Рашев Ц. Высокоизотистые стали. Металлургия под давлением. — София : Изд. Болгарской АН "М. Дринов", 1995. — 268 с.
  4. Панфилова Л. М., Смирнов Л. А., Махнев М. И. Особенности микролегирования ванадием и азотом арматурного и полосового проката // Черная металлургия : Бюл. НТИ. 2005. № 11. С. 41 — 43.
  5. Гольдштейн М. И. Пути повышения прочности и хладостойкости конструкционных сталей // Металловедение и термообработка металлов. 1987. № 11. С. 6 — 11.
  6. Арсов Я., Иванов Г. К вопросу о влиянии азота на структуру и свойства углеродистых литьевых сталей, легированных ванадием // Материаловедение и технология. 1980. № 9. С. 41 — 49.
  7. Войнов В. В., Волынский Г. Б., Борисов Ю. И., Итии З. И. Освоение технологии выплавки в дуговых электропечах коррозионно-стойкой немагнитной стали с высоким содержанием азота // Сталь. 1999. № 9. С. 30 — 31.
  8. Ворожениев В. И., Девяткин Ю. Д., Шур Е. А. и др. // Сталь. 2003. № 8. С. 64 — 70.
  9. Ворожениев В. И., Павлов В. В., Шур Е. А. и др. // Изв. вузов. Черная металлургия. 2005. № 8. С. 41 — 44.
  10. Баниных О. А. Экономные нержавеющие азотистые стали как перспективный заменитель легких сплавов // Металловедение и термообработка металлов. 2005. № 7. С. 9 — 13.
  11. Свяжки А. Г. Легирование стали азотом // Черная металлургия : Бюл. НТИ. 1990. № 6. С. 23 — 32.
  12. Знатдинов М. Х., Шатохин И. М. Перспективы производства и применения СВС-нитрида ферросилиция // Сталь. 2008. № 1. С. 26 — 31.
  13. Шатохин И. М., Знатдинов М. Х., Бессмертных А. С. и др. Технология получения азотированного ферросилиция и результаты его применения в металлургическом производстве // Черная металлургия : Бюл. НТИ. 2007. № 6. С. 23 — 32.
  14. Вератин У. Д. Термодинамические свойства неорганических веществ : спр. ; под ред. А. П. Зефирова. — М. : Атомиздат, 1965. — 460 с.
  15. Пат. 2184170 РФ, МКИ С 22 С 33/00. Способ получения азотированных ферросплавов // Каиреев В. А., Кердан В. И., Машкин И. С. // <http://er.espacenet.ru>.
  16. Пат. 1732693 РФ, МКИ С 22 С 3 3/0. Способ получения азотированных литья // Павлов В. А., Каиреев В. А., Луценко В. Т. и др. // <http://er.espacenet.com>.
  17. Гальченко Н. К., Браверман Б. Ш., Сухоров В. Ф. и др. Легирующий сплав для получения высокоизотистых austenитных сталей // Черная металлургия : Бюл. НТИ. 1987. Вып. 21. С. 40 — 41.
  18. Гасик М. И., Лякинцев Н. П., Емин Б. И. Теория и технология производства ферросплавов. — М. : Металлургия, 1988. — 596 с.