

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«МАГНИТОГОРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ ИМ. Г.И. НОСОВА»

На правах рукописи



Гаврилова Татьяна Олеговна

**СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ
АЗОТИРОВАННЫХ ХРОМИСТЫХ СВС-ЛИГАТУР ДЛЯ
СПЕЦИАЛЬНЫХ СТАЛЕЙ И СПЛАВОВ ДЛЯ АДДИТИВНОГО
ПРОИЗВОДСТВА**

Специальность 2.6.2. Metallurgy of black, colored and rare metals

Диссертация
на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук, профессор
Бигеев Вахит Абдрашитович

Магнитогорск – 2025

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1 КЛАССИФИКАЦИЯ СПЕЦИАЛЬНЫХ СТАЛЕЙ И СПОСОБЫ УЛУЧШЕНИЯ ИХ СВОЙСТВ ПРИ АЗОТИРОВАНИИ	11
1.1. Область применения и классификация спецсталей.....	11
1.2. Механизм влияния азота на качество и свойства стали.....	17
1.3. Современные способы азотирования стали	21
1.4. Характеристика азотсодержащих лигатур и способов их производства	24
1.5. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез.....	31
1.6. Особенности использования порошковой металлургии для аддитивных технологий	32
Выводы по главе 1	37
ГЛАВА 2 ОСОБЕННОСТИ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА АЗОТИРОВАННЫХ ХРОМИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ СВС МЕТОДОМ	39
2.1. Особенности технологического процесса производства азотированных хромсодержащих материалов СВС-методом	39
2.2. Подготовка азота газообразного особой чистоты	48
2.3. Закономерности горения хрома и феррохрома	54
2.4. Подготовка шихты для СВС-процесса азотирования хрома и феррохрома	63
Выводы по главе 2.....	70
ГЛАВА 3 СВ-СИНТЕЗ АЗОТИРОВАННОГО ХРОМА ОСОБОЙ ЧИСТОТЫ ДЛЯ СПЕЦИАЛЬНЫХ СТАЛЕЙ.....	72
3.1. Особенности проведения СВС.....	72
3.2. Получение готовой продукции	81
3.3. Методика проведения эксперимента на лабораторной СВС – установке....	82

3.4 Рабочий план проведения исследовательской работы по получению низкоуглеродистого нитрида хрома в спутном потоке	84
3.5 Результаты экспериментального исследования	87
Выводы по главе 3	91
ГЛАВА 4 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАЛЛОИЗДЕЛИЙ С ПОМОЩЬЮ АДДИТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ	92
4.1. Особенности применения аддитивных технологий в металлургии.....	92
4.2. Модель эксперимента по получению металлоизделий на основе хрома азотированного особой чистоты	98
4.3. Технология производства металлических порошков для аддитивных технологий в АО «Полема».....	100
4.4. Технология селективного лазерного выращивания металлических деталей.....	101
Выводы по главе 4.....	105
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	107
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	111
ПРИЛОЖЕНИЕ 1. План цеха по производству СВС-материалов.....	124
ПРИЛОЖЕНИЕ 2. Акт о внедрении НТПФ «Эталон»	125
ПРИЛОЖЕНИЕ 3. Акт о внедрении ООО «Кристалл» (г. Магнитогорск)	126

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. В настоящее время в металлургии происходят значительные качественные изменения: не только увеличивается объем производства и расширяется сортамент металлопродукции, но и увеличивается доля производства спецсталей, повышаются требования к их качеству и эксплуатационным свойствам.

Разработка новых марок сталей требует создания и применения новых технологий производства, повышения содержания легирующих элементов, таких как Cr, Cu, Ni, Mo, обеспечивающих повышение прочности и износостойкости, а также стойкости в агрессивных средах. Данный процесс сопряжен со значительным увеличением стоимости высоколегированных сталей, что снижает возможности их производства в современных экономических условиях. Значительно повысить как качество металла, так и его специальных характеристик возможно за счет введения более современных эффективных легирующих добавок, развития новых отраслей и интенсификации существующих физико-химических процессов.

Применение легирующих сплавов, состоящих из одного или нескольких тугоплавких компонентов, существенно отличающихся по плотности от металлической основы, позволяет точно дозировать и обеспечивать содержание в металле легирующих элементов в узких концентрационных пределах, что позволяет получать специальные стали и сплавы с уникальными характеристиками для различных областей применения, в том числе для аддитивных технологий.

Степень разработанности темы. Технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС-технология) начиная с конца XX века получила достаточно широкое распространение в промышленности. Ее уникальность заключается в том, что синтез горения происходит в условиях высокого давления, что позволяет получать в синтезируемых материалах новые свойства, при этом обеспечивая высокую энергоэффективность. Однако, до

настоящего времени в металлургии СВС-технологии не нашли широкого применения.

Разработкой «металлургического СВС процесса» занимались Амосов А.П., Бессмертных А.С., Бигеев В.А., Боровинская И.П., Гасик М.И., Дубровин А.С., Зиятдинов М.Х., Емлин Б.И., Игнатъев В.С., Левашов Е.А., Леонтьев Л.И., Лякишев Н.П., Мержанов А.Г., Мизин В.Г., Мукасьян А.С., Рогачев А.С., Чирков Н.А., Шаривкер С.Ю., Шатохин И.М., Юхвид В.И. и другие исследователи.

Особый интерес вызывает технология получения азотсодержащих спецсталей, которая, несмотря на свою экономическую эффективность, не нашла широкого применения из-за необходимости процесса выплавки стали в условиях повышенного давления. Значительный вклад в исследование этой темы так же внесли Балдаев Б.Я., Болгару К.А., Климов С.В., Кольба А.В., Мыльников Р.М., Салаутин В.А., Чухломина Л.Н. и др.

Основной проблемой легирования нержавеющей сталей является то, что в большинстве случаев повышение прочности возможно только за счет пластичности и коррозионной стойкости. Растущие требования к качеству стали требуют одновременного улучшения всех этих свойств.

Решением данной проблемы может являться легирование азотом, который широко распространен в природе и достаточно дешев и, в определенных условиях, способен заменить дорогостоящие легирующие элементы. Азотистые нержавеющей стали при высокой прочности и коррозионной стойкости обладают стабильной аустенитной структурой в широком температурном диапазоне.

Данное направление активно развивается во всем мире. Интенсивно развивается легирование азотсодержащих сталей азотом, позволяющего увеличить растворимость азота в металле, при этом усилить его качественные характеристики.

Следовательно, актуальность разработки азотсодержащих лигатур для специальных сталей, в т.ч. для аддитивных технологий обусловлена

современными тенденциями в металлургии. Стратегия развития аддитивных технологий в РФ на период до 2030г. утверждена Распоряжением Правительства РФ от 14.07.2022 № 1913-р.

В диссертационной работе принята **научная гипотеза**, согласно которой, получение специальных сталей и сплавов с уникальными характеристиками для аддитивных и традиционных технологий может быть достигнуто в результате совершенствования применяемых при выплавке металла азотированных хромистых СВС-лигатур путем получения материала особой чистоты, строго регламентированного химического и гранулометрического состава.

Цель исследования. Определение основных параметров технологии получения азотированных хромистых СВС-лигатур для специальных сталей и сплавов, применяемых в аддитивном производстве и в выплавке азотистых сталей.

Объект исследования. Области применения, современные способы производства азотированных спецсталей и аддитивных сплавов.

Предметом исследования являются композиционные сплавы азотированного хрома и феррохрома для аддитивных технологий и выплавки азотистых сталей.

Задачи, необходимые для достижения поставленной цели

1. Изучить особенности применения и способы повышения служебных свойств современных спецсталей и сплавов путем их азотирования.
2. Выявить особенности технологии производства азотированных материалов СВС-методом для применения в аддитивном производстве.
3. Описать технологию СВ-синтеза особо чистых лигатур для специальных сталей.
4. Провести экспериментальные исследования получения металлоизделий с помощью аддитивных технологий.

Методология и методы исследования направлены на получение достоверных результатов при проведении исследований. В их основе лежат

методы исследования традиционного СВС процесса. Изучение закономерностей горения при СВ-синтезе дополняется исследованием процессов формирования состава и структуры получаемых композиционных порошков, а также взаимным влиянием этих процессов. Для обработки результатов эксперимента использованы методы математического анализа.

Научная новизна работы:

1. Впервые исследован процесс спутного горения порошков алюмотермического хрома и феррохрома в токе азота с его предварительным подогревом. Показано, что при одинаковом расходе реагирующего газа повышение его начальной температуры до 300-600 °С приводит к увеличению температуры СВС-процесса на 230-380°С, что в свою очередь положительно влияет на концентрацию в продуктах вредных примесей: S, C, O и др.

2. Предложены формулы для определения линейной и массовой скорости твердофазного горения хрома и феррохрома при повышенном давлении азота, средняя ошибка аппроксимации для хрома составляет – 1,73 %, для феррохрома – 4,38 % по отношению к экспериментальным данным. Получена зависимость линейной скорости горения от давления азота в диапазоне от 1 до 10МПа.

3. Математически описана зависимость растворимости азота в твердом хrome от температуры в интервале 1000÷1450°С. Доказана необходимость повышения давления при СВС-процессе до 8÷9 МПа.

4. Установлена и математически описана зависимость влияния давления азота на степень азотирования хрома и феррохрома в СВС-реакторе, средняя ошибка аппроксимации для хрома составляет – 1,41 %, для феррохрома – 2,85 % по отношению к экспериментальным данным. Данные формулы применены для определения массовой скорости горения.

Практическая ценность работы:

В рамках проведенного исследования: показана возможность получения на базе СВС-технологии азотированного хрома и феррохрома особой чистоты и точного состава; определены требования к исходным компонентам и

технологические параметры СВ-синтеза для промышленного производства азотированного хрома в спутном потоке азота; разработана технологическая карта производства азотированного хрома и феррохрома; разработан усовершенствованный лабораторный СВС-реактор, обеспечивающий более широкий диапазон исследований; доказана возможность получения плотных деталей с применением 3D-печати металлом по аддитивной технологии SLM (Селективного лазерного плавления) с применением металлического порошка азотистого никель-хромового сплава марки ПР-АН55Х45 при условии соблюдения требований к гранулометрическому составу данного порошка; доказана практическая целесообразность введения азота в сталь для снижения доли дорогостоящих легирующих элементов.

Разработана СВС-технология получения композиционных порошков азотированного хрома для применения в аддитивных технологиях и выплавки азотистых сталей. В результате исследований описаны структурные особенности и некоторые физико-механические свойства композиционных порошков азотированного хрома в зависимости от объемного содержания азотной связки в порошке.

Внедрение результатов исследования.

Полученные результаты исследования на данный момент внедрены в ООО «НТПФ «Эталон» г. Магнитогорска, ООО «Кристалл» г. Магнитогорска, что подтверждено соответствующими актами.

Положения, выносимые на защиту:

- классификация и способы повышения качества азотсодержащих сталей;
- особенности технологии производства азотированных материалов особой чистоты СВС-методом;
- методика проведения СВ-синтеза азотированного хрома особой чистоты;

– результаты промышленной апробации технологии получения металлоизделий с помощью 3D-печати по SLM-методу.

Степень достоверности результатов исследований и основных положений диссертации реализована за счет применения обоснованного выбора методов изучения СВС-лигатур с использованием сертифицированных приборов и статистических методик обработки данных, большим объемом экспериментальных исследований и положительными результатами промышленной апробации аддитивной технологии получения металлоизделий.

Апробация результатов работы. Основные положения и результаты диссертационной работы были доложены на:

- XV Международном конгрессе сталеплавильщиков и производителей металлов ISCON-2018 (г. Тула);

- Международной конференции огнеупорщиков и металлургов (МИСИС, 2019 г.);

- 80-й международной научно-технической конференции (Магнитогорск, 2022 г.);

- Международной научной конференции «Физико-химические основы металлургических процессов» им. А.М. Самарина (2020 г.);

- XVII Международном Конгрессе сталеплавильщиков и производителей металла "От руды до стали"(г. Магнитогорск, 2023 г.);

- 81-й международной научно-технической конференции «Актуальные проблемы современной науки, техники и образования» (г. Магнитогорск, 2023).

- 82-й международной научно-технической конференции «Актуальные проблемы современной науки, техники и образования» (г. Магнитогорск, 2024).

Публикации. По результатам диссертационного исследования опубликовано 11 научных работ, в том числе 6 статей в журналах, рекомендуемых ВАК РФ, получен 1 патент РФ на изобретение, 1 заявка на изобретение.

Личный вклад автора состоит в планировании и выполнении исследований, обработке и обобщении экспериментальных данных, в оптимизации и применении разработанного состава лигатур азотированного хрома особой чистоты и разработке требований к гранулометрическому составу металлического порошка для 3D-печати.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения и списка научно-технической литературы, состоящего из 121 наименований и 3 приложений. Работа изложена на 123 страницах машинописного текста, содержит 52 рисунка и 21 таблицу.

ГЛАВА 1 КЛАССИФИКАЦИЯ СПЕЦИАЛЬНЫХ СТАЛЕЙ И СПОСОБЫ УЛУЧШЕНИЯ ИХ СВОЙСТВ ПРИ АЗОТИРОВАНИИ

1.1. Область применения и классификация спецсталей

Промышленность ежегодно повышает требования к сталям, что обуславливает потребность в разработки и производстве новых видов сталей и совершенствование существующих. При этом необходимо, чтобы стали были экономически целесообразными при их производстве.

Под специальными сталями принято понимать – стали имеющие одну или несколько особых (специальных) характеристик.

Специальные стали (спецстали) – «это сплавы на основе железа, отличающиеся от обычных сталей особыми свойствами, обусловленными либо их химическим составом, либо особым способом производства, либо способом их обработки» (Э. Гудремон) [21, с.5].

В РФ на сегодняшний день выпускается более тысячи различных марок сталей, основным способом получения особых свойств которых является введение в химический состав легирующих элементов. При таком объеме производства и применения спецсталей, определяющим фактором при выборе легирующих элементов является их доступность и экономическая целесообразность применения. Классификация легирующих элементов в РФ по степени дефицитности представлена на рисунке 1.1.

Основные факторы, влияющие на технико-экономическую эффективность использования спецсталей для изготовления изделий:

- получение новых эксплуатационных и технологических свойств (например, жаропрочность, окислительная стойкость, штампуемость, свариваемость, износостойкость, и т.д.);
- сохранение свойств в агрессивной среде;
- сохранение свойств в широком диапазоне температур;
- повышение надежности и долговечности;

- снижение металлоемкости;
- обеспечение совместной работы с неметаллами за счет одинакового коэффициента температурного расширения;
- снижение производственных, транспортных и эксплуатационных расходов.

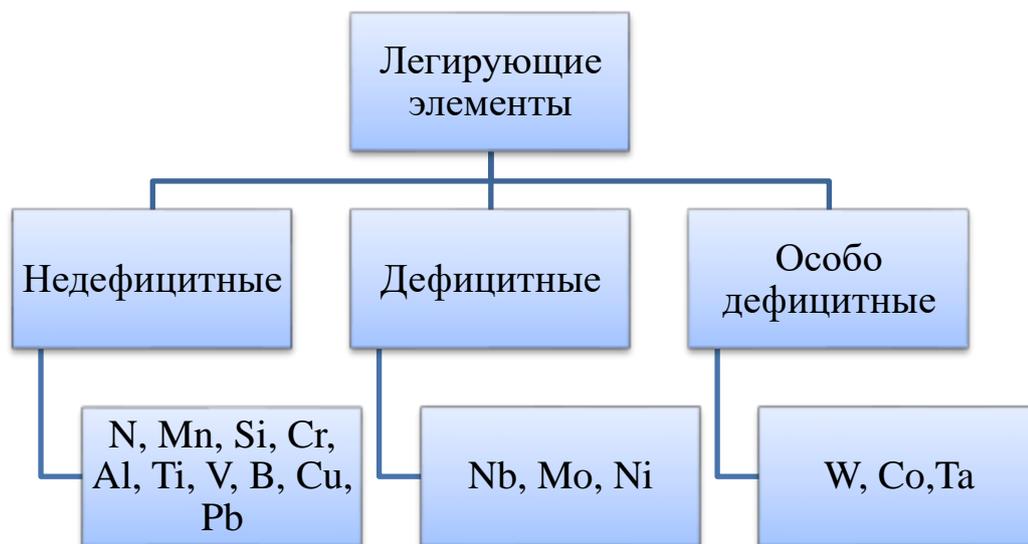


Рисунок 1.1 – Классификация легирующих элементов по степени дефицитности в РФ

Выбор марки стали производится на основании прочностных показателей при минимальном легировании, при этом повышение стоимости за счет легирования и/или изменения способа производства, экономически целесообразно лишь при положительном экономическом эффекте.

На данный момент не существует однозначной классификации спецсталей. Чаще всего пользуются классификацией специальных сталей М.И. Гольдштейна [16], которая включает в себя коррозионно-стойкие (нержавеющие) стали, инструментальные быстрорежущие стали, конструкционные износостойкие стали и машиностроительные стали. На сегодняшний день спектр спецсталей стал намного шире, и данная классификация несколько устарела.

Современным потребностям наиболее удовлетворяет разработанная нами классификация спецсталей по специальным свойствам, которая представлена на рисунке 1.2.

Согласно данной классификации, можно выделить следующие группы спецсталей:

- химически стойкие стали;
- стали работающие в особых температурных условиях;
- стали с особыми электрическими свойствами;
- стали с особыми физическими и механическими свойствами;
- Стали с особо точным химическим составом.



Рисунок 1.2 – Классификация сталей по специальным свойствам

К химически стойким сталям относим нержавеющие и кислотостойкие.

Кислотостойкие стали – это стали с увеличенной стойкостью в кислотах. С этой целью в аустенитные высокохромисто-никелевые стали добавляют Mo, Cu, Ti и Al для интерметаллидного упрочнения. Для образования прочной непрерывной оксидной пленки на поверхности стали, в ее состав для повышения электродного потенциала вводят Cr, Ni, Al, Si, тем самым увеличивают электроположительность стали.

Нержавеющие стали – стали, устойчивые к коррозии в атмосфере и агрессивных средах.

К сталям, работающим в особых температурных условиях, отнесем стали, предназначенные для работы как при экстремально высоких, так и при экстремально низких температурах.

Жаростойкие (окалиностойкие) стали – это стали, применяющиеся в условиях сопротивление металла окислению в газовой среде при температурах выше 550 °С, работают в ненагруженном или слабонагруженном состоянии. Данные стали легируют Cr, Al, Si для создания на поверхности оксидной пленки Cr₂O₃, Al₂O₃, SiO₂ и др.

Жаропрочные стали – это стали не деформирующиеся и не разрушающиеся при высоких температурах в условиях сложнапряженного состояния. Данные стали применяются для изготовления деталей паровых турбин, котлов. V и Nb измельчают зерно, Cr придает жаростойкость и жаропрочность.

Криогенные стали – это стали, предназначенные для эксплуатации в условиях низких температур в промышленности, ракетной и космической технике, в быту и для получения, хранения и перевозки сжиженных газов: метана, пропана, кислорода (- 183 °С), азота (- 196 °С), водорода (- 250 °С), гелия (- 269 °С) и других газов. Данные стали при высокой прочности, сохраняющейся при низких температурах, имеют высокое сопротивление хрупкому разрушению в диапазоне низких температур. Они не подвергаются полиморфным явлениям при разных диапазонах температур и сохраняют однородную γ -фазу. К таким

сталям причисляют: ОН6А, ОН9А, 10Х18Н10ТА, 07Х21Г7АН5А, 03Х20Н16АГ6А, 03Х19Г10Н7АМ2А, 03Х13Н9Д2ТМ и др.

К сталям с особыми электрическими свойствами относят электротехнические стали, часто в отдельную группу выделяют сплавы для электроники, сплавы с высоким омическим сопротивлением, полупроводниковые сплавы и др.

Электротехнические (динамная, трансформаторная) стали – это стали с улучшенными электромагнитными свойствами (повышенная магнитная проницаемость, низкая коэрцитивная сила – имеет минимальные потери на перемагничивание и вихревые токи, уменьшенная константа магнитной анизотропии и магнитострикции). Для повышения удельного электрического сопротивления сталь легируют кремнием, в редких случаях алюминием. Применяется для производства электротехнических изделий (электромагнитов, трансформаторов, генераторов, электродвигателей, дросселей, магнитопроводов реле, феррорезонансных стабилизаторов напряжения и др.) [85].

Значительную группу представляют спецстали с особыми физическими и механическими свойствами. К ним относят стали с заданным коэффициентом температурного расширения (с особенностями теплового расширения), с особыми магнитными свойствами, парамагнитные, инструментальные быстрорежущие, конструкционные износостойкие, машиностроительные стали.

Парамагнитные стали обладают низкой магнитной проницаемостью, низким пределом текучести, и благодаря высокому удельному электрическому сопротивлению плохо проводят электричество. К данной группе относят 17Х18Н9, 12Х18Н10Т, 55Х3Н9Г9, 50Х4Г18, 40Х14Н9ГЗЮФ2, 45Г18Х2ТЮЛ и др., Эти стали хорошо работают в условиях сильных электрических полей постоянного и переменного тока [86].

Стали с заданными температурным коэффициентом теплового расширения, который равен коэффициенту расширения других неметаллических

материалов. Это сплавы Fe, Ni, Co. Например, Инвар 36Н: $C \leq 0.05\%$, $Ni \leq 36\%$, основа – Fe; Ковар 29НК: $C \leq 0.05\%$, $Ni \leq 29\%$, $Co \leq 18\%$, остальное - Fe.

Стали с особыми магнитными свойствами – это стали имеющие высокую коэрцитивную силу (используется большое количество энергии на размагничивание и намагничивание). Данные стали делятся на магнитотвердые и магнитомягкие. Магнитную сталь используют для производства магнитопроводов, сердечников переменного магнитного поля и т.д. Данные стали в основном плавят в индукционных печах, льют в формы, термообрабатывают, мехобрабатывают и шлифуют, намагничивают в магнитном поле, при ≈ 1000 °С.

В отдельную группу выносят в последнее время прецизионные стали с высокоточным химическим составом, обеспечивающим строго определенные физико-механические свойства. Особо точный химический состав также требуется для материалов, применяемых в качестве сырья для аддитивных технологий в металлургии.

Иновационными в настоящее время являются аддитивные технологии. 3D-печать в некоторых случаях позволяет существенно сократить трудозатраты, временные, а также материальные издержки при производстве.

В последнее время широкое распространение в аддитивных технологиях печати металлами находит технология селективного лазерного плавления, позволяющая создавать металлические изделия сложной пространственной формы без механической обработки на основе математических моделей, при этом управлять физико-механическими свойствами изделий. Данная технология широко используется от ювелирной до космической промышленности и на данный момент уже изготавливает более 20 сталей и сплавов на основе композитных металлических порошков.

Трудность применения аддитивных технологий в металлургии заключается в необходимости проведения научных исследований и глубоком

изучении свойств получаемых металлоизделий, а также в необходимости применения специальных особо чистых лигатур для их производства.

1.2. Механизм влияния азота на качество и свойства стали

Основной задачей последних десятилетий является поиск вариантов замены дорогостоящих дефицитных легирующих материалов на экономически целесообразные дешевые компоненты без потери специальных свойств. Одним из таких материалов является азот.

Разработки по замене никеля на азот при легировании нержавеющей сталей начались с середины XX века. Доказана способность азота стабилизировать аустенитную структуру, повышать прочность и износостойкость хромоникелевых, хромоникельмолибденовых и марганцовистых сталей. Введению азота также способствует упрочнению стали при пластической деформации.

Азотистые стали широко используются во всех сферах, где необходимы сплавы, способные сопротивляться коррозионному растрескиванию в химических средах (в т.ч. в смесях азотной и соляной кислот, растворах хлорного железа, других хлоридов, а также галогенидов, в морской среде), и, кроме того проявлять стойкость к питтинговой коррозии.

Азотсодержащие стали по концентрации азота подразделяют на микролегированные азотом (до 0,022 % N); азотистые стали с равновесным содержанием азота (кристаллизующиеся в условиях атмосферного давления, 0,03÷0,046% N); высокоазотистые стали со сверхравновесным содержанием азота (плавку и кристаллизацию проводят в условиях высокого давления) [79].

В настоящее время азотистые стали являются перспективным конструкционным материалом, они могут являться эффективной альтернативой дорогостоящих сплавов на основе молибдена и никеля.

Виды азотистых сталей представлены на рисунке 1.3.

Азот является уникальным, доступным и дешевым природным химическим элементом, что позволяет использовать его в качестве легирующего элемента в металлургии. Исследования по влиянию содержания азота в стали на ее характеристики начались Н.П. Чижевским и И.И. Жуковым и продолжаются до настоящего времени.



Рисунок 1.3 – Классификация азотистых сталей по применению

Влияние азота на физико-механические свойства сталей имеет двойственный характер. Для углеродистых и низколегированных сталей характерно снижение механических и прочностных характеристик, вызывает деформационное старение металла.

В качестве легирующего элемента азот начали рассматривать в 40-е годы XX века. Изучением влияния азота на свойства сталей, способах его растворения и поведения в металле занимались как советские, так и зарубежные ученые [3,70, 98]. На сегодняшний день разработано порядка 200 легированных азотом марок сталей.

Перспективными, с точки зрения легирования азотом, являются следующие спецстали [107]:

- дисперсионно-твердеющие стали, легированные ванадием, ниобием и титаном;
- высокопрочные коррозионно-стойкие, аустенитные стали;
- стали со структурой азотистого феррита и мартенсита» [74].

Мелкозернистая структура дисперсно-твердеющих сталей способствует увеличению предела текучести и ударной вязкости металла [98].

Высокая концентрация N в высокопрочных коррозионностойких, аустенитных сталях способствует существенному снижению доли Ni и Mn в сплавах. Эти стали имеют более высокие прочностные, вязкостные и коррозионностойкие характеристики по сравнению с классическими нержавеющими сталями. К этой группе относят также медицинские азотсодержащие безникелевые стали, которые не вызывают аллергических реакций и реакций отторжения в живом организме.

Для повышения прочности и пластичности нержавеющих мартенситных и ферритных сталей, легированных азотом, применяют специальные способы термической и термопластической обработки как при высоких, так и при низких температурах.

М.В. Приданцев, Н.П. Талов и Ф.Л. Левин [69] при структурном анализе азотсодержащих нержавеющих сталей выявили закономерности влияния растворимости азота в стали на ее свойства, выявили зависимости концентраций примесей и легирующих элементов от температур, давления, параметров диффузии в термодинамических процессах.

Благодаря азоту увеличивается количество аустенита в сплавах, увеличивается предельная растворимость Ni и Cr, увеличивается деформационная способность аустенита. А горячая пластическая деформация и закалка позволяют в значительной мере избежать искажений кристаллической решетки γ - и α -железа [18, 37, 46, 81, 113]. Азот имеет меньший коэффициент

диффузии по отношению к углероду при $T \geq 400$ °С [21]. Сильные межатомные связи N-Cr обеспечивают более равномерное распределение хрома в сплавах. Кроме того, азот имеет более высокую энергию взаимодействия с дислокациями.

Введение азота в сплавы позволяет:

- сохранить структуру и ферромагнитные свойства электротехнических сплавов при снижении расхода таких легирующих элементов, как Ni, Mn, Co, Cu и другие дорогостоящие аустенитобразующие элементы;

- улучшить коррозионную стойкость и механические характеристики сталей за счет повышения содержания в сплавах ферритообразователей (Cr, Al, Si и др.);

- расширить интервал существования γ -железа (аустенита) в высокотемпературной области выше 1539°С, тем самым улучшив пластичность стали [36, 105, 106].

Такие элементы, как Cr, Ni, Mn влияют на растворимость азота в сплавах на основе Fe. На рисунке 1.4 отражена зависимость растворимости азота от концентрации этих легирующих добавок при $T=1600$ °С и атмосферном давлении [115].

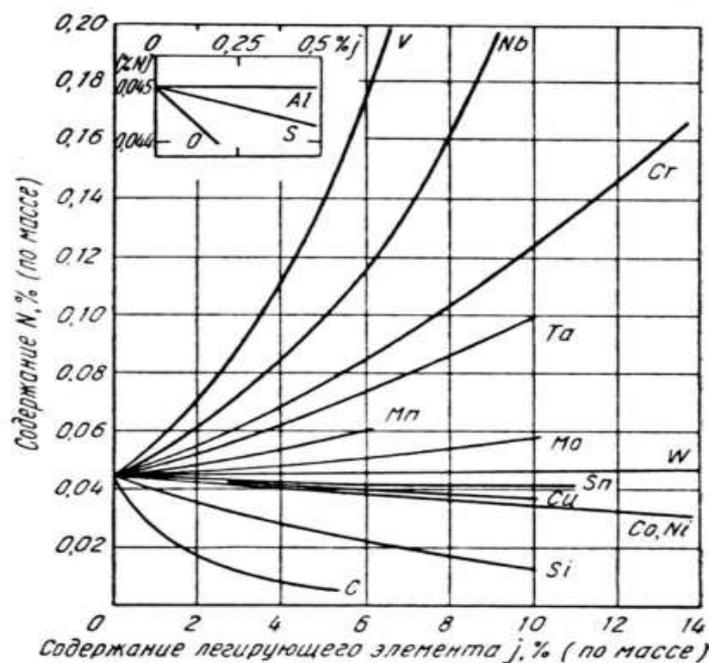


Рисунок 1.4 – Зависимость концентрации N в сплавах от содержания легирующих добавок при 1600°С [115]

Основным нитридообразующим элементом в данной группе является Cr, имеющий ощутимо более низкую стоимость и доступность по сравнению с V и Nb. В меньшей степени растворимость N повышает Mn. Такие элементы, как Cu, Ni, Co, Si, C, которые расположены в нижней части графика на рисунке 1.4, наоборот, препятствуют растворению N, их не рекомендуется использовать в качестве легирующих добавок совместно с азотом.

1.3. Современные способы азотирования стали

С целью легирования сталей вводится азот для улучшения их свойств, таких как прочность, твердость, износостойкость и коррозионная стойкость, трибологические характеристики и т.д.

Существуют различные способы легирования стали азотом, основные из них:

- насыщение азотом расплавов, при этом для сохранения азота, в связи с обратным переходом γ -железа в α -форму при остывании расплава и кристаллизации, необходимо этот процесс проводить в условиях высокого давления при плавке;

- твердофазное насыщение азотом, которое в основном применяется для поверхностного упрочнения готовых деталей, при термической обработке которых необходимо создать условия для исключения выделения нитридов и карбонитридов.

Легирование азотом является сложным технологическим процессом, который включает в себя некоторые особенности:

1. При избыточном введении азота в сплав могут значительно измениться структура и свойства стали. Удаление излишнего азота является энергозатратным и труднореализуемым процессом, позволяющим регулировать содержание N% только в сторону увеличения в микродозах $\pm 0,001$ %. [9, 92].

2. Повышенная концентрация азота может привести к его неравномерному распределению по объему сплава, в результате чего

проявляются анизотропные свойства изделий, образуются дефекты в структуре [30, 33, 51, 89].

3. Нарушение технологических параметров при выплавке стали с содержанием азота выше равновесного может привести к выделению газообразного азота $N_2\uparrow$, что помимо структурных дефектов, может спровоцировать аварию при разливке металла [62, 99].

Современные исследования в области производства азотированных сталей в большинстве случаев направлены на способы введения газообразного азота в жидкий металл (посредством пористых пробок в днище ковша, либо при помощи дутьевых устройств), а также на обеспечение технологических параметров (давления, температура, дозирование), влияющих на стабильность и равномерность сверхравновесного насыщения сплава азотом).

Перспективным направлением является исследование азотсодержащих материалов, которые могут растворяться в расплавах, или выделять азот при взаимодействии с ними [59].

При введении азота через специальные дутьевые устройства [39], скорость процесса насыщения зависит от объема и скорости подачи газа, а также от площади контактируемой поверхности [65, 75]. Протяженность процесса азотирования по времени приводит к сильному охлаждению металла и требует дополнительного подогрева, что приводит к повышению энергетических затрат и увеличению необходимого количества раскислителей [23]. Кроме того, в зимнее время при транспортировке газообразного азота в системе появляется конденсат влаги, что требует дополнительных технических и технологических решений для его удаления.

Химические способы азотирования стали с применением азотсодержащих химикатов (аммиачная селитра NH_4NO_3 и карбамид $CO(NH_2)_2$) не находят широкого применения из-за токсичности веществ, образующихся в процессе растворения в металле.

Плазменно-дуговой способ легирования стали азотом позволяет насыщать им расплав до сверхравновесного состояния при атмосферном давлении, но процесс кристаллизации все равно должен проходить при повышенном давлении, что требует дополнительного оборудования и производственных издержек [19, 56].

Данные способы легирования азотом не влияют на конечную концентрацию азота в сплавах. Для получения сталей со сверхравновесным содержанием N необходимо проводить процесс плавки под давлением азота 4÷10 МПа. В этом случае, для получения 1% концентрации азота в Болгарии применяют индукционные печи [71, 25], а США, Япония и Германия с помощью электрошлакового переплава получают слитки с концентрацией более 1 % азота [108].

Применение азотсодержащих ферросплавов, которые вводятся в расплав на стадии раскисления, позволяет получать азотсодержащие стали с равновесным содержанием азота, которые являются преимущественным сортаментом в России. Данный способ позволяет осуществлять плавку при атмосферном давлении традиционными методами [76]. В качестве лигатур используют композиционные материалы, содержащие производные Cr, V, Mn, Si, их нитриды и их комбинации с железом и алюминием [100, 65].

Для обеспечения полной диссоциации и молекулярного переноса азота в аустенит необходимо использовать азотсодержащие лигатуры высокого качества со строго нормируемым химическим и гранулометрическим составом, минимальным количеством примесей.

Введение в расплав азотированных лигатур позволяет решить ряд технологических проблем:

1. Сбалансировать состав стали металла по азоту и другим легирующим элементам, обеспечить равномерное их распределение по всему объему плавильной ванны.
2. Обеспечить максимальную растворимость азота в расплаве.

3. Значительное сокращение времени сталеплавильного процесса после легирования сплава.
4. Минимальное загрязнение стали примесями и неметаллическими включениями, исключение вероятных структурных дефектов.
5. Минимальное остывание металла при легировании [13].

Реализация перечисленных требований возможно при использовании особо чистых лигатур с высоким содержанием азота. Достижение этих условий зависит от способа производства азотсодержащих ферросплавов, чистоты поставляемого для их производства сырья. Обоснованность выбора технологии производства напрямую зависит от технико-экономических показателей выбранного процесса.

Исходя из анализа научной литературы, можно сделать вывод, что изучение процессов кристаллизации и структурообразования в сложнелегированных расплавах с высоким содержанием азота, при повышенном давлении, требует проведения дальнейших исследований.

Дальнейшее изучение вопросов производства азотсодержащих сталей, разработка технологий производства особо чистых азотсодержащих лигатур сложного состава, позволит снизить затраты на их производство по сравнению с традиционными конструкционными материалами.

1.4. Характеристика азотсодержащих лигатур и способов их производства

Способность таких элементов, как ванадий, хром, марганец, кремний, титан образовывать термически устойчивые соединения нитридов, карбонитридов и твердые растворы с азотом, позволяет создавать композиционные азотсодержащие материалы для легирования азотсодержащих сталей.

На текущем этапе в мире преобладает использование печных методов производства азотированных сплавов. В этом случае, в зависимости от способа

производства, азотированные ферросплавы подразделяются на плавленные и спеченные. Классификация использования азотсодержащих материалов для легирования стали азотом представлена на рисунке 1.5.



Рисунок 1.5 – Современные азотсодержащие материалы

Азотированный феррованадий, марганец, ферромарганец в основном используется для производства низколегированных и микролегированных высокопрочных сталей. В последние 40 лет микролегирование низкоуглеродистых сталей небольшим количеством около 1 % карбидных и нитридообразующих элементов (Ti, Nb и особенно V) с добавлением азота дает упрочнение после горячей прокатки, измельчение зерна и значительное повышение прочности. Азотированные хром и феррохром являются основными дополнительными азотирующими агентами для производства высококачественных азотсодержащих нержавеющей сталей с повышенными механическими свойствами, а также коррозионной стойкостью. Азотированный ферросилиций и нитрид кремния используется для производства трансформаторных сталей. Азотированные ферросплавы позволяют получить

мелкозернистую структуру литья с повышенной износостойкостью и другими эксплуатационными характеристиками. Одним из основных факторов для производства азотистых сталей является качество высокоазотированных ферросплавов, содержание в них азота и формы состояния азота в структуре. Классификация технологий азотирования ферросплавов представлена на рисунке 1.6.

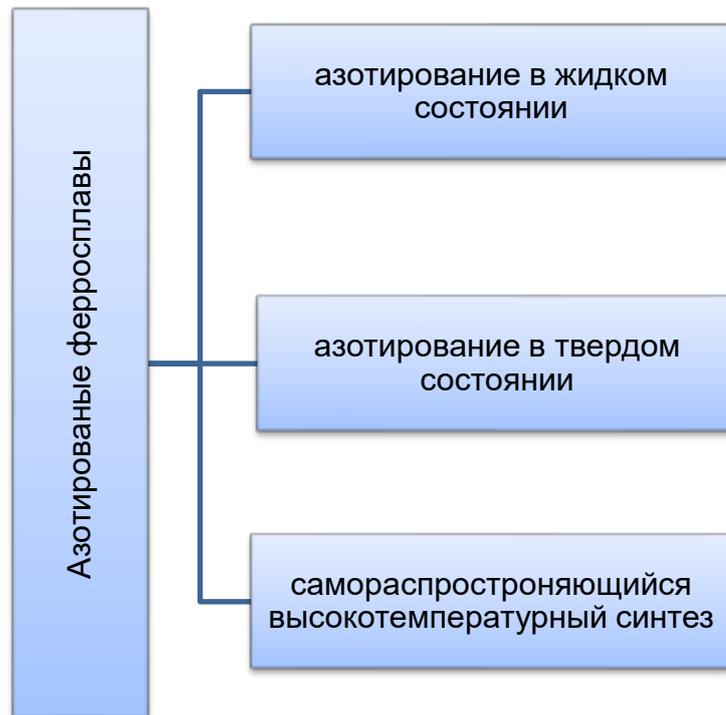


Рисунок 1.6 – Способы производства азотированных ферросплавов

Азотированные в жидком состоянии ферросплавы имеют ограниченное практическое применение из-за низкой растворимости азота. В большинстве случаев в данных ферросплавах получается 2 % азота, самое высокое содержание азота 4-5 % может быть получено в жидком азотированном феррованадии. Плазменное азотирование ферросплавов в жидком состоянии дает некоторое ускорение процесса азотирования, но увеличение содержания азота незначительно, и из-за ряда недостатков, таких как низкая контактная прочность по сравнению с цементированными деталями, высокая хрупкость поверхностного слоя этот процесс также не применяется.

При азотировании жидкого металла получают плавные сплавы, в которых максимально возможная концентрация азота определяется его растворимостью в расплаве и зависит от температуры жидкого металла, процентного соотношения компонентов в азотируемом сплаве, парциального давления газа и других параметров [13].

На данный момент различают следующие способы получения плавных азотсодержащих сплавов:

1. Азотирование из газовой фазы над расплавом.
2. Продувка жидкого металла азотсодержащим газом в вакууме.
3. Азотирование при помощи низкотемпературной плазмы.
4. Азотирование во время алюминотермического процесса.
5. Переплав высокоазотистых спеченных сплавов [13].

Для производства плавных азотсодержащих лигатур на основе хрома преимущественно применяется способ азотирования из газовой фазы над расплавом [87]. Особенностью этого процесса является необходимость исключения углерода, или максимальное снижение его концентрации в исходном сырье, так как он отрицательно влияет на растворимость азота в расплаве. Реализация процесса при атмосферном давлении и $T=1600\text{ }^{\circ}\text{C}$, позволяет получить хромсодержащую лигатуру, с концентрацией $\leq 6,5\%N$, и $\leq 3\%N$ при растворении азота в феррохроме (при $70\%Cr$) [17, 95].

Продувка жидкого расплава феррохрома азотсодержащим газом в вакууме на практике осуществляется в вакуумной индукционной печи, герметичность которой позволяет увеличить скорость поглощения азота в 4÷6 раз, а индукционный метод позволяет стабилизировать температурный режим и перемешать расплав во всем объеме печи. Благодаря процессу вакуумирования, снижается концентрация вредных примесей в готовой лигатуре. Соблюдение технологии азотирования требует обеспечения подачи чистого азота с содержанием $\geq 99\%N$. В составе газовой смеси необходимо максимально исключить кислород, который провоцирует появление окисной пленки на

поверхности металла, а также снижает скорость протекания процесса. При этом полный цикл плавки составляет 6,5 часов, а насыщение сплава азотом составляет $1,8 \div 2,2\% \text{ N}$ и не нормируется в более строгих пределах. [4].

В кислородном конвертере с боковой подачей азота можно получить азотированный среднеуглеродистый феррохром с содержанием азота $2 \div 2,6\% \text{ N}$, а гарнисажная плазменно-дуговая плавка - с содержанием $1 \div 2\% \text{ N}$. Но эти способы являются неэффективными, т.к. при них теряется $65 \div 95\% \text{ N}$ по массе [87].

Азотированный феррованадий с концентрацией азота до 5,3% удается получать жидкофазным методом при температуре около $1900\text{ }^{\circ}\text{C}$ и атмосферном давлении [32]. Данный способ не нашел широкого применения из-за высоких температур и вязкости расплава, которая затрудняет продувку азотом.

Описанные способы выплавки позволяют получать лигатуры достаточно высокой плотности $7,2-7,3 \text{ г/см}^3$, но они позволяют достичь концентрации до $2,5\% \text{ N}$, что ограничивает их применение. Для увеличения концентрации азота необходимо повышенное давление при плавке, что реализовать в промышленных масштабах не удастся.

Твердофазное азотирование порошкообразных материалов при спекании позволяет получить азотированные ферросплавы со значительно более высокой концентрацией азота.

Азотирование в твердом состоянии дает возможность получить в структуре азотированных ферросплавов нитриды ванадия, марганца, хрома, кремния и, следовательно, содержание азота вблизи верхнего предела для разных ферросплавов, что на практике дает возможность широко использовать данную технологию. Процесс осуществляется в печах с косвенным электрическим или индукционным нагревом порошков ферросплавов в атмосфере азота при нормальном или повышенном до $1,0 \text{ МПа}$.

Основные характеристики азотированных ферросплавов в твердом состоянии представлены в таблице 1.1.

Продолжительность процесса обычно составляет 6-18 часов, а максимальную концентрацию азота возможно получить при повышенном давлении в печи.

Таблица 1.1 – Характеристики азотированных ферросплавов, полученных в твердом состоянии

Азотированные ферросплавы	Температура при азотировании	Содержание азота, %	Получаемая форма нитрида
Азотированный марганец	800-1000	5-8	Mn_4N , $(Mn, Fe)_4N$
Азотированный ферромарганец			Mn_2N , $(Mn, Fe)_4N$
Азотированный хром	1000-1200	6-12	Cr_2N , CrN ,
Азотированный феррохром			$(Cr, Fe)_2N$ $(Cr, Fe) N$
Азотированный феррованадий	1000-1150	7-14	V_2N , VN
Нитрид кремния	1300-1400	30-38	Si_3N_4

Для производства низколегированных и микролегированных ванадиевых и азотных высокопрочных сталей успешно применяется в последние 35 лет карбонитрид ванадия. Он был разработан под названием NITROVAN (США, производится в США, КНР и Южной Корее), получен путем комбинированного восстановления оксида ванадия и азотирования в вакуумных печах. Характеристики NITROVAN представлены в таблице 1.2. Применение этих ферросплавов ограничено из-за высокого содержания углерода и небольшой плотности.

Таблица 1.2 – Химический состав NITROVAN

Марка	Ванадий, %	Азот, %	Углерод, %	Алюминий, %
NITROVAN 12	77-81	10-14	Макс. 10	До 0,15
NITROVAN 16	76-81	14-18	Макс. 6	До 0,15

Альтернативой производству в печи азотированных ферросплавов является прямое электрическое нагревание в электротермической камере (ЭТРБ). Этот процесс основан на электропроводности нитридов, карбидов и сырья для их получения (металлические порошки, смеси металлических порошков и графита или оксиды металлов и графит). Процесс использует прямое нагревание путем пропускания электрического тока через вращающийся слой металлических порошков или порошковых смесей в атмосфере азота или аргона. Прямое нагревание – лучший способ нагревать электрически, когда это практически возможно. Азотирование ферросплавов с использованием данного метода обеспечивает преимущество плазмохимических процессов и осуществляется высокой скоростью нагрева и меньшей продолжительностью. Исследования показывают значительное ускорение процессов в результате активации реагентов в электрических разрядах между частицами порошка и влияния приложенного электрического поля на диффузию. ЭТРБ разработан как метод термической обработки сталей, азотирования ферросплавов и синтеза нитридов и карбидов [110,117].

Концентрацию до 8%N в азотированном феррохроме на сегодняшний день возможно получить только методами твердофазного азотирования мелкодисперсных хромсодержащих порошков при температуре 1000÷1100 °С при высокой степени чистоты применяемого азота [87].

В связи с тем, что нитриды хрома Cr_2N имеют достаточно рыхлую структуру, при твердофазном азотировании хрома удастся обеспечить стабильную скорость поглощения азота и достичь полного преобразования хрома в нитрид [52]. Данная особенность процесса дает возможность использовать при азотировании более дешевое хромсодержащее сырье.

Для обеспечения полного азотирования хрома и феррохрома необходимо исключить (или максимально снизить) содержание углерода в исходном сырье, т.к. углерод препятствует насыщению сплавов азотом. Так, например, содержание 1,25%С в феррохроме не позволяет достичь концентрации выше 6 %

в готовом продукте [52]. Поэтому для полного азотирования углеродистого феррохрома, необходимо предварительно провести его обезуглероживание. Для этого применялся печной силикотермический или алюминотермический процесс [5]. В СССР был разработан способ рафинирования феррохрома в твердом состоянии в вакуум-термических печах [29]. Данный процесс имеет существенные недостатки: энергозатратность (около 9500 кВтч/т), длительность (более 9 суток), высокая чувствительность к перепадам температуры и давления [87].

В настоящее время для производства азотсодержащих суперсплавов в основном применяют электролитический нитрид хрома (США) или металлотермический (Франция, Великобритания) со сходными химическими составами.

Исходя из вышесказанного, актуальной задачей является разработка новых материалов на основе железа, хрома и азота с различным соотношением C/N.

1.5. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез

Одним из наиболее перспективных методов получения специальных лигатур является самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС). СВС позволяет решить ряд задач: снижение стоимости исходного сырья, создание методов синтеза порошков и продукции со специальными заданными свойствами, создание и внедрение новых технологических процессов.

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез – процесс образования конечных твердых продуктов в результате самопроизвольного волнового распространения химической реакции в толще порошкообразных реагентов. Точечно инициируют СВС в смеси порошков различных химических веществ. При прохождении реакции выделяется тепло, которое передает тепло более холодным слоям веществ и инициирует в них реакцию. Самораспространяющийся процесс представляет собой протекание химической реакции в узком слое (фронте), перемещающийся по смеси порошков с

определенной скоростью с выделением большого количества тепла. Температура в зоне химической реакции достигает температуры близкой к температуре плавления веществ, участвующих в реакции. Реакции СВС характеризуется ярким свечением. Данный процесс считается одним из видов горения.

СВС-процесс происходит в специальных реакторах. В связи с экстремальными условиями работы СВС-реакторов для обеспечения безопасности необходимо исключить аварийную разгерметизацию с последующими выбросом и взрывом шихты в окислительной атмосфере.

Одним из достоинств СВС является способность к самоочистке – термодесорбция летучих примесей при температуре синтеза. В следствие этого, продукты, получаемые методом СВС, являются более чистыми по примесям, чем исходные.

Схематично реакцию СВС можно представить так:

СВС-топливо + окислитель = продукт реакции + тепловой эффект,

где:

СВС-топливо – это преимущественно цветные металлы в порошкообразной форме, например, Ti, Zr, V, Nb, Ta, Mo, W и др.,

окислитель – C, B, Si, N₂, H₂, O₂, S, Se и др.,

продукты реакции – карбиды, бориды, силициды, нитриды и другие соединения [13].

1.6. Особенности использования порошковой металлургии для аддитивных технологий

В настоящее время изделия, изготовленные с помощью металлических порошков, широко распространены. Изделия, изготовленные данным методом, являются экономически выгодными, т.к. их получают без дополнительной механической обработки.

Аддитивные технологии в металлургии, машиностроении имеют огромный потенциал для снижения энергетических и материальных затрат при разработке новых видов продукции. Степень их применения определяет уровень инновационного развития страны. На данном этапе в нашей стране применяются импортные металлические порошки для аддитивных технологий.

Серийные технологии по производству металлических порошков для аддитивных технологий в РФ практически отсутствуют.

Преимущества аддитивных технологий в сравнении с традиционным производством представлены на рисунке 1.7.

При использовании аддитивных технологий, возможно, изготавливать изделия, создавать материалы с особыми, зачастую уникальными составами, структурой и свойствами, зачастую, которых невозможно достичь с помощью традиционного производства, либо с обычными характеристиками, но при существенно экономически выгодных изделиях из металлических порошков.

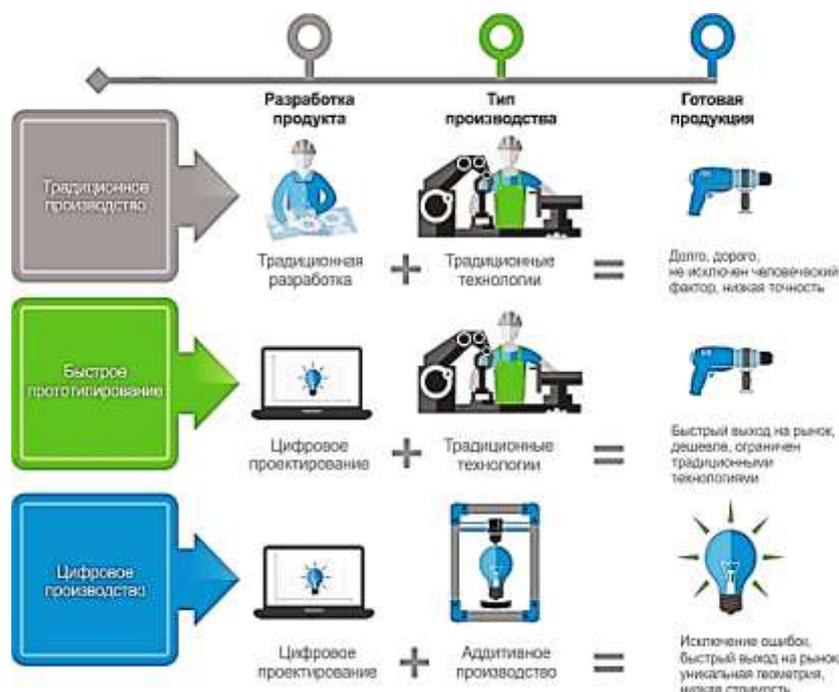


Рисунок 1.7 – Преимущества аддитивных технологий

Порошки для аддитивных технологий различаются по химическим (содержанию основного элемента, примесям, токсичности), физическим (форма, структура, размер, удельная поверхность, истинная плотность, микротвердость

частиц) и технологическим (насыпная плотность, текучесть, уплотняемость, формируемость и прессуемость порошка) свойствам [1].

Главным преимуществом аддитивных технологий с точки зрения вариации составов получаемых изделий является то, что с их помощью, возможно, получать продукцию из тугоплавких изделий (керамики) или из смесей металлических порошков с порошками тугоплавких соединений (металлокерамика). Аддитивные технологии позволяют изготавливать изделия из металлов, несмешивающихся в расплавленном виде, в том числе из-за высокой разницы температуры плавления. В том числе порошковая металлургия оказывается эффективной при получении композитов металл-неметалл [31].

Одним из преимуществ аддитивных технологий является их однообразие по микро- и макроструктуре. Опытным путем выявлено, что при использовании чистых порошков возможно получение материалов особо чистых по примесям по сравнению литым материалом. Это связано с тем, что спекание осуществляется в инертной среде или вакууме, что препятствует образованию оксидов, нитридов или других вредных примесей в составе получаемого материала. Поэтому, наиболее существенным является, что состав и распределение химических элементов в готовой продукции, изготовленных с помощью аддитивных технологий, остаются прежними, такими же какими они были на этапе смешивания порошков и приготовления шихты.

Аддитивные технологии позволяют изготавливать продукцию из прецизионных сплавов, а также применяются для получения материалов, обладающих особыми свойствами или заданными характеристиками, которые невозможно или экономически невыгодно получить традиционными методами.

Получение металлических порошков является первоочередным процессом при производстве изделий с помощью аддитивных технологий. Их химический состав, структура и другие свойства напрямую зависят от способа их получения.

В аддитивных лазерных технологиях наибольшее распространение нашли методы прямого лазерного выращивания (ПЛВ) и селективного лазерного

плавление (СЛП), при которых спрессованные заготовки из порошкового материала подвергаются лазерной перекристаллизации. Перспективной также считается комплексная технология прямого лазерного выращивания и селективного лазерного плавления в сочетании с химико-термической обработкой сложнопрофильных деталей с дополнительным поверхностным упрочнением [96]. Успешные эксперименты проведены при помощи процесса азотирования в тлеющем разряде при температуре 540 °С в течение 24 ч мартенситной стали 25Х13Н2 [121], проводились исследования влияния сильного энергетического воздействия методами плазменной или дуговой наплавки [47, 109], лазерной закалки [97], которые показали избыточное количество дефектов кристаллического строения в диффузном слое. Успешно проведены эксперименты с применением аддитивных лазерных технологий и последующей комплексной химико-термической обработкой сталей марок: аустенитной 03Х17Н14М3, бейнитной 09ХН2МД, мартенситной 25Х13Н2 [96]. Данные методы позволяют упрочнить только поверхностный слой деталей, а также значительно повышают стоимость изделий из-за трудоемкой постобработки изделий.

Основными проблемами аддитивных технологий является формирование в образцах дефектов кристаллического строения [103] (рисунок 1.8).

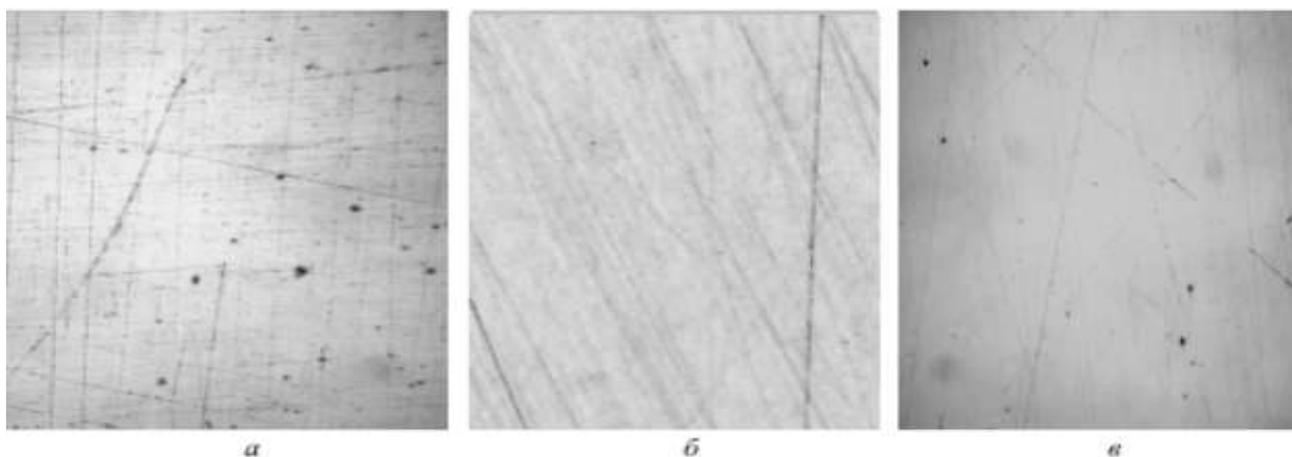


Рисунок 1.8 – Дефекты кристаллического строения: а) при СМТ-наплавке; б) при плазменной наплавке током обратной полярности; в) при плазменной наплавке плавящимся электродом.

В качестве основных проблем при 3D-печати металлом по технологии SLM можно выделить следующие:

1) Образование пор с формой замочной скважины (рисунок 1.9), которые возникают при слишком высокой плотности энергии печати в результате чрезмерного испарения материала и образования брызг.

Причем, при низкой плотности энергии лазера также образуются и вкрапления непропеченного металлического порошка.

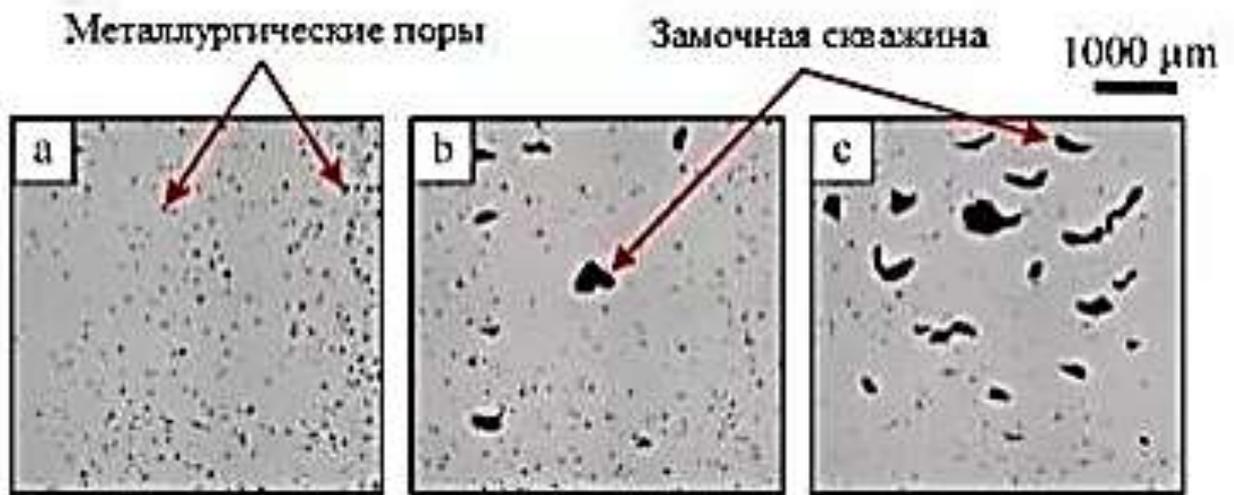


Рисунок 1.9 – Поры, возникающие в процессе печати: а) металлургические поры при классическом плавлении; б) при слишком высокой плотности энергии лазера; в) при низкой плотности энергии лазера.

2) Остаточные напряжения, возникающие во время процесса SLM, из-за разницы температур между слоями печати, что может привести к расслоению и трещинам заготовок, а также к их деформации.

3) Необходимость дальнейшей постобработки деталей: удаление порошка, термообработку, удаление поддерживающих структур, финишную обработку [84].

Вероятно, данные дефекты могут быть снижены за счет:

- применения высокочистых лигатур с точно подобранным химическим составом;

- подбора гранулометрического состава исходного металлического порошка;
- сферической формы частиц металлического порошка;
- подбора оптимальных режимов работы лазера (скорость, мощность лазера, расстояние между треками и т.д.).

Выводы по главе 1

1. Предложена обновленная классификация спецсталей.
2. Для производства сталей различного назначения легирующим элементом применяется азот. Он все чаще применяется в производстве экономно легированных нержавеющей сталей для полной или частичной замены никеля азотом, что позволяет повысить механические свойства и коррозионную стойкость металла.
3. Основными проблемами производства азотированных спецсталей являются: строгое нормирование химического состава стали; дополнительное введение азота при плавке; особые требования к технологическим параметрам плавки.
4. Применение азотсодержащих лигатур позволяет получать легированные стали с высоким содержанием азота по современным, в том числе аддитивным, технологиям, что способствует повышению технико-экономических показателей производства специальных сталей. Современное производство азотированных ферросплавов дает возможность получения лигатур высокой чистоты и строго нормированного состава.
5. Технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза позволяет получать азотированные хромсодержащие лигатуры особой чистоты при сравнительно небольших затратах.
6. При проведении исследования необходимо решить следующие задачи:

- сформулировать требования к исходному сырью для производства азотированных хромсодержащих лигатур СВС-методом;
- определить оптимальные технологические параметры синтеза особо чистых азотированных хромсодержащих лигатур в промышленных реакторах;
- разработать состав лигатур для дальнейшего их применения в аддитивных технологиях производства специальных сталей;
- провести промышленные испытания новых лигатур для производства металлических порошков, применяемых в аддитивных технологиях.

ГЛАВА 2 ОСОБЕННОСТИ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА АЗОТИРОВАННЫХ ХРОМИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ СВС МЕТОДОМ

2.1. Особенности технологического процесса производства азотированных хромсодержащих материалов СВС-методом

Благодаря СВС-технологии осуществляется синтез горением для получения тугоплавких неорганических соединений смеси порошков в инертной или реагирующей среде. Для получения нитридов хромсодержащих материалов исходные порошки хрома или феррохрома сжигаются в азотной среде при высоких температурах и избыточном давлении до 15МПа. Синтез горения происходит в результате обменных экзотермических реакций в бескислородных системах.

СВС-технология позволяет получать азотированный хром с содержанием азота 18-21% и азотированный феррохром с содержанием азота 11-13% с низкими затратами энергии. Процесс получения заключается в насыщении порошка хрома или феррохрома азотом при высокой температуре и давлении. Получаемый продукт благодаря композиционной структуре быстро растворяется в стальном расплаве, тем самым обеспечивает высокую степень усвояемости.

Для получения экспериментальных данных был использован лабораторный реактор, схема которого приведена на рисунке 2.1. В установке применяются дополнительные приборы (манометр, вакуумметр, термопары), что позволяет контролировать протекающий синтез.

Управлять СВС процессом возможно с помощью таких параметров, как состав исходной шихты, соотношение содержащихся элементов и степень их чистоты; дисперсность и насыпная плотность исходного сырья, пористость загружаемой шихты, давление и чистота подаваемого азота и/или инертного газа, начальная температура шихты.

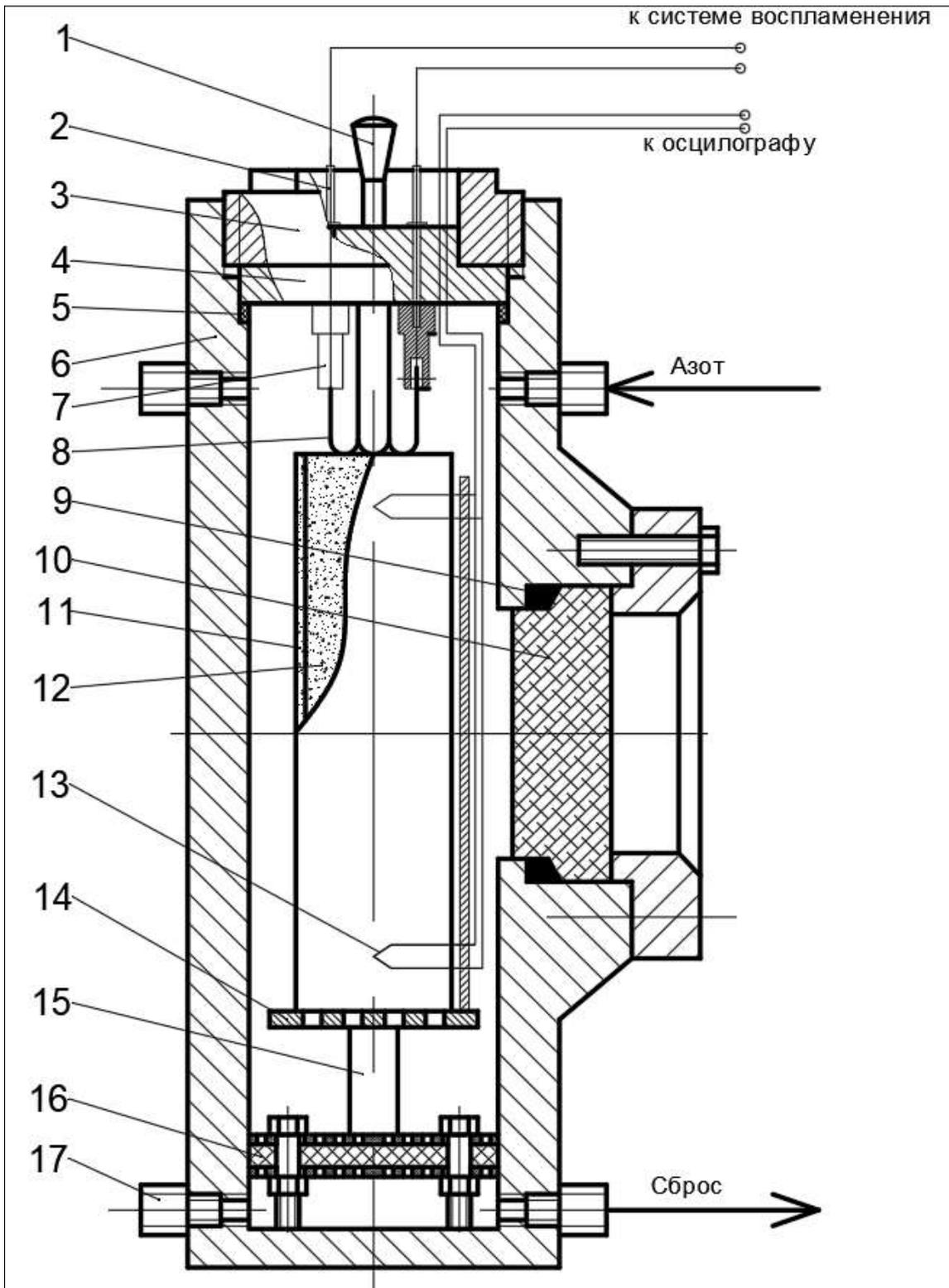


Рисунок 2.1 – Устройство лабораторного СВС-реактора: 1- ручка крышки; 2 – электроконтакты воспламенителя; 3 - опорная гайка; 4 - грибовый затвор; 5 - уплотнительное кольцо; 6 - корпус; 7 - держатель спирали; 8 - инициирующая спираль; 9 - уплотнительное кольцо; 10 - смотровое окно; 11 – тигель; 12 - образец исходной смеси; 13 - термопара; 14 - подвижная предметная полочка с перфорацией; 15 - направляющая стойка; 16 - фильтр; 17 - штуцер (для ввода и сброса газа)

Основной характеристикой СВС процесса является массовая скорость горения:

$$U_m = u \cdot S \cdot \rho, \quad (2.1)$$

где U_m – массовая скорость горения;

u – линейная скорость горения;

S – площадь горения;

ρ – плотность шихты.

На практике измерение скорости горения в металлургическом СВС-процессе осуществляется оптическим методом. При этом структура и свойства синтезируемого материала во многом зависят от температуры горения, которая измеряется термопарным методом.

Экспериментальным путем получена зависимость линейной скорости горения от давления подаваемого в реактор азота для хрома и феррохрома (рисунок 2.2).

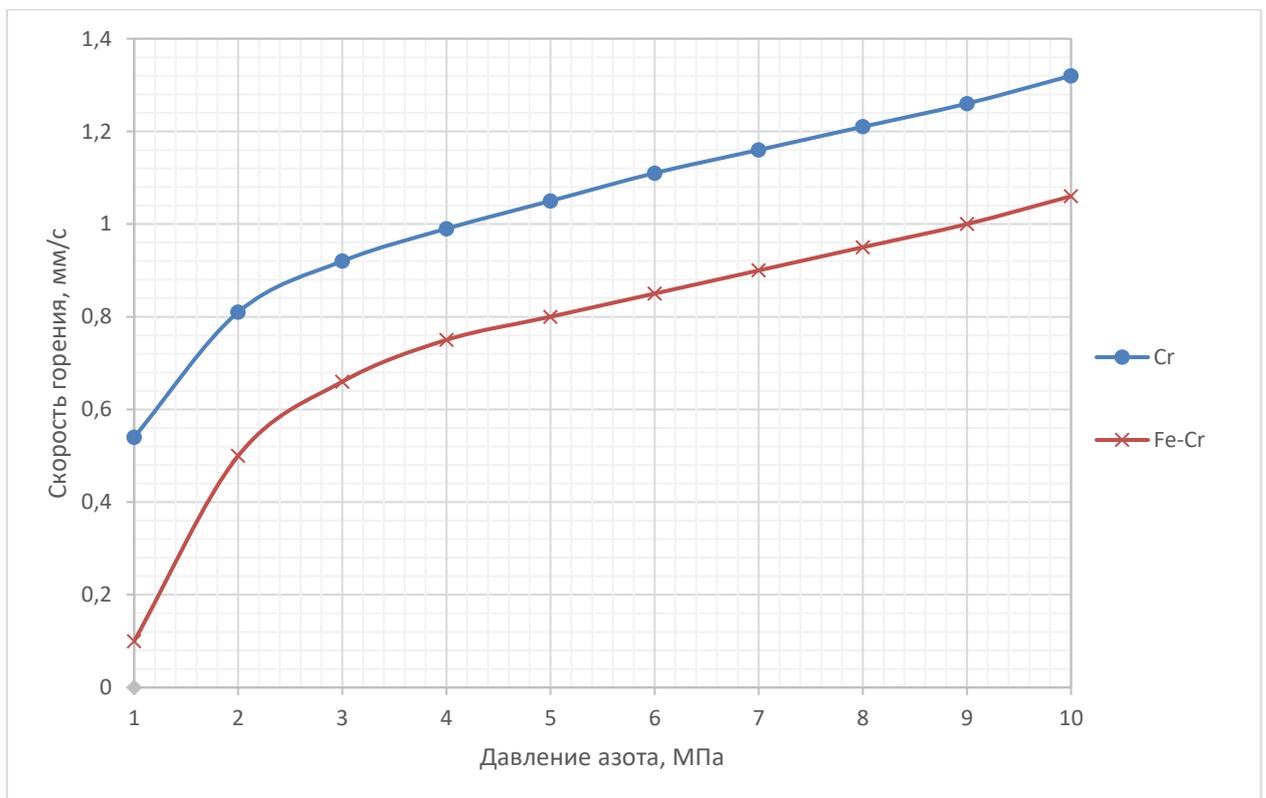


Рисунок 2.2 – Экспериментальная зависимость линейной скорости горения от давления азота

Методом математической регрессии для аппроксимации функции одной переменной получена формула расчета линейной скорости горения (мм/с):

- Для хрома:

$$u = 0.56 + 0.32 \cdot \ln P_N, \quad (2.2)$$

где P_N – давление подаваемого в реактор особо чистого азота (МПа).

При этом для данного уравнения коэффициент корреляции – 0,99; коэффициент детерминации – 0,99; средняя ошибка аппроксимации - 1.73 % по отношению к экспериментальным данным.

- Для феррохрома:

$$u = 0.18 + 0.38 \cdot \ln P_N, \quad (2.3)$$

Для уравнения (2.3) коэффициент корреляции – 0.99; коэффициент детерминации – 0.98; средняя ошибка аппроксимации – 4.38 %.

В общем случае зависимость приобретает вид:

$$u = k_1 + k_2 \cdot \ln P_N, \quad (2.4)$$

где k_1, k_2 – эмпирические коэффициенты скорости горения в СВС-реакторе, полученные экспериментальным путем (таблица 2.1).

Таблица 2.1 – Эмпирические коэффициенты скорости горения в СВС-реакторе

Порошок исходного материала	Насыпная плотность шихты, г/см ³	k_1	k_2
Cr	1,7	0.56	0.32
Fe-Cr	3,5	0.18	0.38

Массовая скорость горения может быть определена по формуле:

$$U_m = (k_1 + k_2 \cdot \ln P_N) \cdot S \cdot \rho \quad (2.5)$$

Т.к. линейная скорость горения в азоте хрома выше, чем феррохрома примерно на 20%, то синтеза феррохрома увеличится на ту же величину при прочих равных условиях.

Структурная схема для реализации метода СВС представлена на рисунке 2.3.



Рисунок 2.3 – Структурная схема для реализации метода СВС

Для реализации синтеза азотированных хромистых СВС-лигатур в условиях НТПФ «Эталон» разработана технологическая карта (таблица 2.2) с привязкой к производственным помещениям (приложение 1).

Таблица 2.2 – Технологическая карта производства азотированных хромистых СВС-лигатур

Стадии производст	Технологические операции	Отделение цеха	Оборудова- ние	Исполни- тель	Время операции	
					хром	ферро хром
1	2	3	4	5	6	7
Подготовка шихты	Отбор проб сырья	Участок хранения сырья	Пробоотборник	Лаборант	30 мин	30 мин
	Входной контроль качества сырья и материалов	Лаборатория контроля качества	Анализатор частиц Fritsch Analysette 22	Химик-технолог	1 час 30 мин	1 час 30 мин
	Получение мелкодисперсных порошков ферросплавов	Дробильно-помольное отделение	Вибромельница ВМ-500К Вибросито ВС-600	Дробильщик	120 мин	100 мин
	Смешивание компонентов реакционной шихты		Вакуумное загрузочное устройство; Лопастной смеситель обогреваемы й	Дробильщик	60 мин	60 мин
	Сушка шихты					
	Дозирование шихты и загрузка в тигли	Отделение подготовки шихты	Кран-балка	Аппаратчик	45 мин	45 мин
Подготовка особо чистого газообразного азота	Получение азота методом жидкой ректификации	Станция производства азота	АжКж 0,06; Газификационная установка Г1.6	Аппаратчик	280 мин	280 мин
	Газификация и компримирование азота	Станция газификации и компримирования азота		Аппаратчик	30 мин	30 мин
	Отбор проб газообразного азота		Устройство для отбора проб	Лаборант	15 мин	15 мин
	Лабораторный анализ газообразного азота	Лаборатория контроля качества	Гемпель; хроматограф	Химик-технолог	70 мин	70 мин
	Подготовка (подогрев) газообразного азота высокого давления	Станция газификации и комприми-	Проточный нагреватель азота;	Аппаратчик	15 мин	15 мин

Стадии производства	Технологические операции	Отделение цеха	Оборудова- ние	Исполни- тель	Время операции	
					хром	ферро хром
1	2	3	4	5	6	7
		рования азота	Безмасля- ный компрессор			
	Продувка и подача азота газообразного к реакторам	Транспорт- ные трубопро- воды	азотопровод	Механик цеха	10 мин	10 мин
Синтез лигагур горением	Установка реакционного тигля в СВС реактор	Реакторное отделение	Кран-балка	Аппаратчик	10 мин	10 мин
	Герметизация СВС реактора		Рабочий инструмент	Аппаратчик	7 мин	7 мин
	Вакуумирование и заполнение рабочим газом		Жидкостно- кольцевой насос	Аппаратчик	15 мин	15 мин
	Зажигание – инициирование горения		Пульт управления; понижа- ющий трансформа- тор	Аппаратчик	10 мин	10 мин
	СВС в режиме послойного горения		СВС- реактор	Аппаратчик	130 мин	156 мин
	СВС в режиме объемного горения				30 мин	36 мин
	Охлаждение		Система охлаждения реактора; система водо- подготовки	Аппаратчик	45 мин	45 мин
Переработка продукта	Разгерметизация СВС реактора и сброс давления	Реакторное отделение	Рабочий инструмент	Аппаратчик	45 мин	45 мин
	Извлечение тигля из реактора		Кран-балка	Аппаратчик	10 мин	10 мин
	Извлечение продукта из тигля, зачистка спека	Участок выталкива- ния спеков		Дробильщик	60 мин	60 мин
	Дробление продукта	Дробильно- помольное отделение	Дробилки щечковые ДЩ 360х400 ДЩ 160х240	Дробильщик	60 мин	60 мин

Стадии производст	Технологические операции	Отделение цеха	Оборудова- ние	Исполни- тель	Время операции	
					хром	ферро хром
1	2	3	4	5	6	7
			Виброгрохот Конусно- инерционная дробилка			
	Помол продукта		Вибрацион- ная мельница; пневмо- циркуляр- ный измельчи- тель	Дробильщик	60 мин	60 мин
	Отбор проб		пробоотборн ик	Лаборант	15 мин	15 мин
	Контроль качества лигатур	Лаборатор ия контроля качества	Анализатор частиц Fritsch Analysette 22	Химик- технолог	45 мин	45 мин
	Упаковка продукта и маркировка	Участок хранения готовой продукции	Вакуумное загрузочное устройство	Дробильщик	20 мин	20 мин
	Складирование готовой продукции		Фронтальны й погрузчик	Дробильщик	10 мин	10 мин
ИТОГО					1037 мин	899 мин

Технологическая схема СВС-процесса приведена на рисунке 2.4. В качестве сырья для производства огнеупорных и легирующих материалов могут применяться дисперсные отходы ферросплавного производства, содержащие большое количество раскислителей, лигатур и чистых металлов. Источником сырья также может являться циклонная пыль, которая в больших количествах накапливается при производстве железокремнистых ферросплавов. Металлургический СВС-процесс позволяет утилизировать данные отходы при минимальном расходе электроэнергии, в результате которого получают высококачественные композиционные материалы [50].

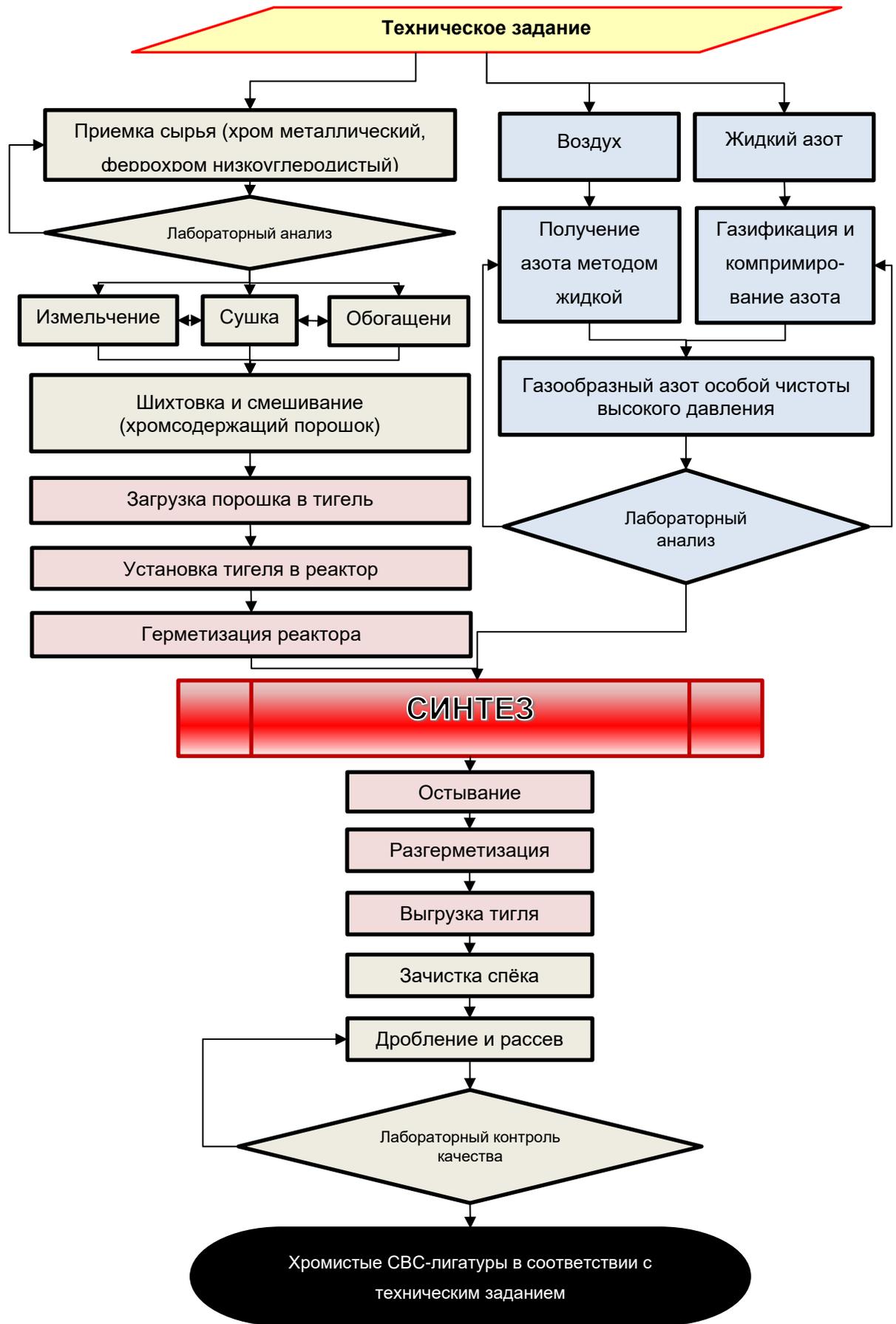


Рисунок 2.4 – Технологическая схема производства СВС-лигатур

В процессе СВ-синтеза азотированного феррохрома высокая концентрация азота (не менее 20%) позволяет снизить расход легирующего материала.

В настоящее время для легирования азотистых нержавеющей и хромсодержащих сталей в основном применяется нитрид хрома или нитрид феррохрома. СВС способ исключает возможность окисления материала, а также позволяет получать плотную лигатуру с высоким содержанием азота. Химический состав легирующих материалов на основе нитрида хрома приведен в таблице 2.3.

Таблица 2.3 – Химический состав легирующих материалов на основе нитрида хрома и нитрида феррохрома [42]

Марка материала	N	Cr	Al	C	Si	S	P	Fe	O
	Не менее, %		Не более, %						
ЭРХН15	15	78	0,04	0,02	0,1	0,003	0,005	0,5	0,5
ХН15	15	78	0,7	0,1	0,5	0,018	0,018	0,7	-
ФХН10	8	60	0,2	0,1	1,5	0,02	0,03	-	-
ФХН7	6	60	0,2	0,15	1,5	0,02	0,03	-	-

2.2. Подготовка азота газообразного особой чистоты

Для производства высокого качества азотированных материалов используется газообразный азот по ГОСТ 9293-74 особой чистоты, 1-й сорт. Содержание азота должно быть не менее 99,9999%. Для получения газообразного азота могут применяться воздухоразделительные установки криогенного, мембранного или адсорбционного типа.

При криогенном способе выделение азота из воздуха происходит благодаря разницы температуры кипения основных компонентов воздушной смеси, получаемой из атмосферы. Первичное сжижение воздуха происходит при воздействии низких температур. Воздушная смесь сжимается компрессорами, при этом тепловая энергия отводится через теплообменники. Процесс

поэтапного разделения азота и кислорода многократно повторяется, в результате получаются аргон, кислород и азот особой степени чистоты. Преимущества криогенной технологии заключаются в высокой производительности при низких энергозатратах, возможности одновременного производства газообразного и жидкого азота и кислорода. Основными недостатками являются необходимость отдельного значительного по объему помещения для криогенной установки, а также длительный цикл подготовки установки к запуску.

В ООО «НТПФ «Эталон» применяется установка криогенного типа АЖКЖ-0,06. Технические характеристики данной установки представлены в таблице 2.4.

Таблица 2.4 – Технические характеристики азотно-кислородной станции

Наименование установки	Тип установки	Вид получаемого азота	Производительность	Расход электроэнергии	Чистота получаемого продукта, %
АЖКЖ-0,06	Криогенная	Азот жидкий	60 кг/час	1,5 кВтч/кг	99.99
		Азот газообразный высокого давления (150 кг/см ²)	60 м ³ /час	1,33 кВтч/м ³	99.999

Непрерывный цикл работы установки АЖКЖ-0,06 составляет 120 суток с последующим техническим обслуживанием. При потреблении газообразного азота ниже 60 м³/час, целесообразно коммерческое приобретение жидкого азота. Доставка до азотокомпрессорной станции осуществляется в жидком виде в специальных криогенных емкостях, с последующими газификацией и компремированием азота на газификационной установке типа Г1.6.

В мембранной технологии разделение воздуха на отдельные компоненты происходит при многократной фильтрации через специальные полимерные волокна мембраны, намотанные на катушку, на которые нанесен слой абсорбционного вещества. В результате того, что на её внешней и внутренней поверхности мембраны создаются разные парциальные давления, происходит

осаживание молекул азота на фильтрационном слое. Достоинством данной технологии является надежность и долговечность. Оборудование может проработать без поломок длительный период времени до нескольких десятилетий. Основные недостатки мембранной технологии заключаются в том, что процесс происходит при более высоком давлении и подогретым до температуры $+40^{\circ} \div +55^{\circ}\text{C}$ воздухом, поэтому является более энергозатратным. Кроме того, недостаточной для СВ-синтеза является чистота получаемого азота (не выше 2-го сорта), что требует дополнительного оборудования для доочистки.

На сегодняшний день наиболее перспективным является адсорбционный способ получения азота. Основой метода является применение углеродных молекулярных сит, имеющих значительный объем пор с входным размером порядка 0,3 нм. Принцип действия адсорбционной установки заключается в том, что молекулы кислорода, имеющие больший диаметр, проникают в поры адсорбера и задерживаются ими, а молекулы азота с меньшим диаметром беспрепятственно проходят через слой адсорбента. Цикл повторяется многократно до получения требуемой чистоты азота. Для обеспечения более длительного срока службы установки на вход адсорбционного генератора подают осушенный сжатый воздух. После стадии компрессорного сжатия воздушной смеси происходит ее фильтрация для удаления примесей и водяного пара. Далее смесь в жидком виде подается в колонны с адсорбентами и происходит разделение на азот, кислород и аргон. Применение в адсорбирующих колоннах высокоэффективных углеродных молекулярных сит с развитой специфической микро-пористой структурой позволяет получать азот чистотой до 99,9999%. В адсорбционных установках реализован режим ожидания. После перерыва в работе, они сразу же готовы к новому циклу. Производительность адсорбционных установок варьируется от нескольких литров до сотен кубических метров в час. Срок эксплуатации установок без замены адсорбента составляет не менее 10-15 лет. Для обеспечения технологического СВС-процесса в ООО «Кристалл» предложена установка «Оксимат-640 X2»

производительностью 61,88 м³/час при производстве азота 99.9999% чистоты (рисунок 2.5) российского производства.



Рисунок 2.5 – Установка «Оксимат-640 X2»

По физико-химическим показателям азот особой чистоты для СВС-процесса должен соответствовать нормам, представленным в таблице 2.5.

Таблица 2.5 – Физико-химические показатели азота особой чистоты

№ п/п	Наименование показателя	Норма для газообразного и жидкого азота особой чистоты	
		1-й сорт	2-й сорт
1	Объемная доля азота, %, не менее	99,999	99,996
2	Объемная доля кислорода, %, не более	0,0005	0,001
3	Объемная доля водяного пара в газообразном азоте, %, не более	0,0007	
4	Содержание масла в газообразном азоте	Не определяется	
5	Содержание масла, механических примесей и влаги в жидком азоте	Выдерживает испытания по п. 3.8 ГОСТ 9293-74	
6	Объемная доля водорода, %, не более	0,0002	0,001
7	Объемная доля суммы углеродсодержащих соединений в пересчете на CH ₄ , %, не более	0,0003	0,001

Проверка качества газообразного и жидкого азота осуществляется в собственной лаборатории ООО «НТПФ «Эталон» согласно ГОСТ 9293-74.

Проведенные на базе НТПФ «Эталон» эксперименты доказали целесообразность подогрева газообразного азота до температуры 350⁰С при синтезе нитрида феррохрома [13] и нитрида хрома (рисунок 2.6).

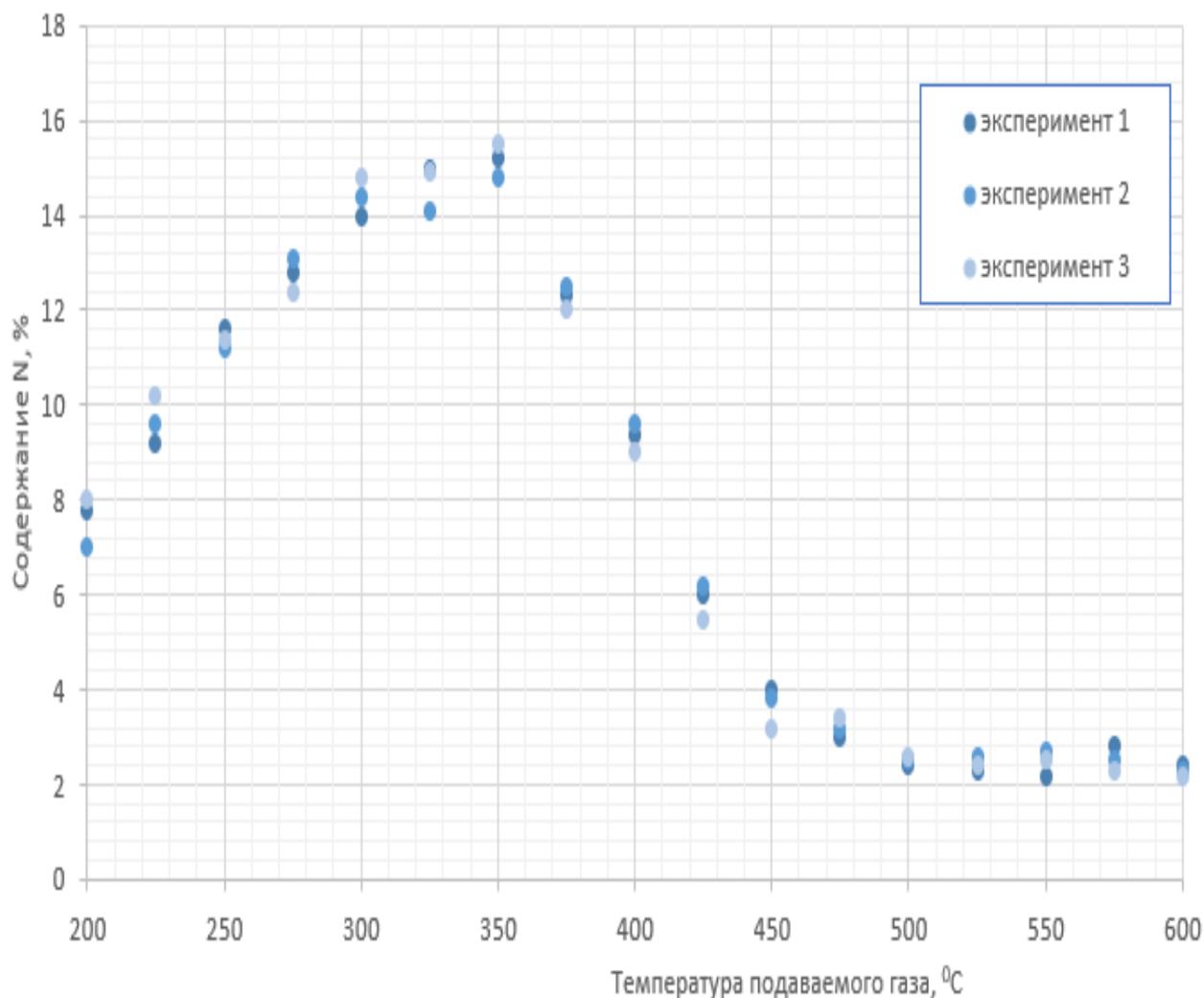


Рисунок 2.6 – Содержание азота в хrome при СВС-процессе в зависимости от температуры реагирующего газа.

Подогрев азота может осуществляться как с помощью электроэнергии, так и химическим путем. Для подогрева использовался проточный нагреватель азота мощностью 30кВт (рисунок 2.7). Эксперименты, проведенные при постоянном давлении 7МПа и постоянном расходе азота 2л/с·см², что показали, что повышение начальной температуры реагирующего газа до 300-600 °С приводит

к увеличению температуры СВС-процесса на 230-380°C (рисунок 2.8), что снижает концентрацию в продуктах вредных примесей: S, C, O и др.



Рисунок 2.7 – Проточный нагреватель азота мощностью 30 кВт

При подогреве азота свыше 350°C происходит снижение содержания азота в лигатуре, в продукте появляется жидкая фаза, а концентрация азота снижается. При 400÷600°C в реакторе получается литой продукт с содержанием азота не более 3,5%.

Таким образом, при подаче подогретого азота до температуры 350°C в шихту различной фракции, удалось реализовать СВС-процесс с получением лигатуры особо чистого нитрида хрома с использованием порошка фракции 0÷63мкм марки ПХМ. На рисунке 2.8 показаны продукты азотирования хрома, полученные в результате СВС-процесса при подогреве реагирующего газа.

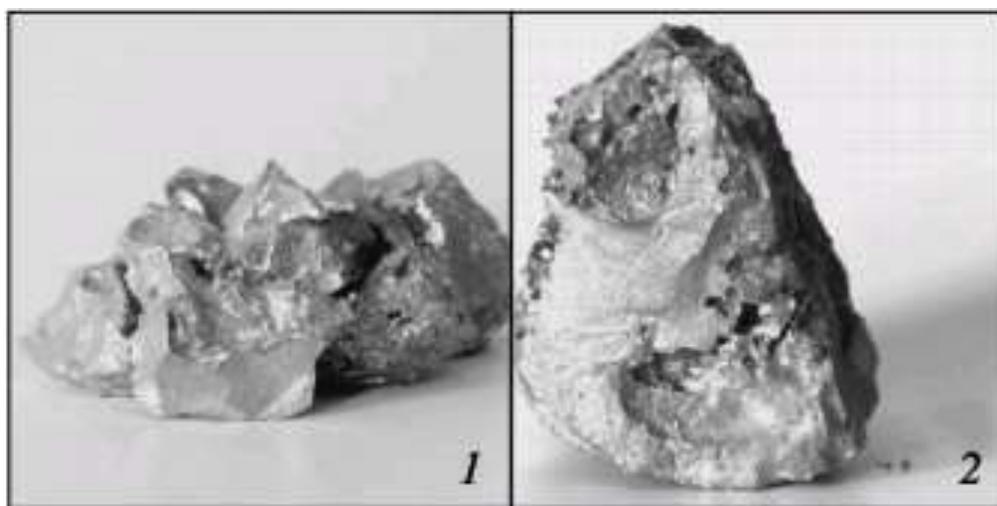


Рисунок 2.8 – Азотированный хром: 1- литой; 2- спеченный

2.3. Закономерности горения хрома и феррохрома

Для обеспечения процесса синтеза СВС-методом процесс горения должен проходить без подвода внешней тепловой энергии. В этом случае уравнение теплового баланса (закона сохранения энергии) показывает, что энтальпии загружаемого в реактор сырья при начальной температуре T_0 должны быть равны энтальпиям получаемого в результате синтеза продукта при адиабатической температуре $T_{ад}$, а выделяемое в процессе реакции тепло Q (тепловой эффект реакции) полностью расходуется на нагрев продуктов до температуры горения за вычетом тепловых потерь $Q_{п}$.

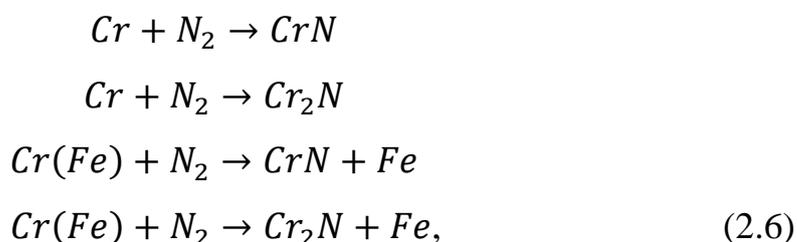
$$\sum_{i=1}^n [H(T_{ад}) - H(T_0)]_i = Q - Q_{п}, \quad (2.5)$$

где i – количество загружаемых материалов, по которым ведется расчет;

$H(T_{ад})$ – энтальпия продуктов горения при адиабатической температуре;

$H(T_0)$ – энтальпия продуктов горения на начальной температуре.

При расчете учитываем реакции нитридообразования:



при этом $\Delta H_{CrN}^0 = 118$ кДж/моль; $\Delta H_{Cr_2N}^0 = 106$ кДж/моль.

Причем, в случае феррохрома так же в уравнении теплового баланса необходимо учитывать затраты тепла на полиморфные превращения и плавление железа.

Термодинамическое равновесие системы СВ-синтеза нитрида хрома выразится уравнением:

$$\begin{aligned} &\mu_{CrN} [H(T_{ад}) - H(T_0)]_{CrN} + \mu_{Cr_2N} [H(T_{ад}) - H(T_0)]_{Cr_2N} = \\ &= \mu_{CrN} (Q_{CrN} - \nu_{CrN} \cdot L_{CrN}) + \mu_{Cr_2N} (Q_{Cr_2N} - \nu_{Cr_2N} \cdot L_{Cr_2N}) - Q_{п} \end{aligned} \quad (2.7)$$

Термодинамическое равновесие системы СВ-синтеза нитрида феррохрома выразится уравнением:

$$\begin{aligned} & \mu_{CrN} [H(T_{ад}) - H(T_0)]_{CrN} + \mu_{Cr_2N} [H(T_{ад}) - H(T_0)]_{Cr_2N} + \mu_{Fe} [H(T_{ад}) - H(T_0)]_{Fe} = \\ & = \mu_{CrN} (Q_{CrN} - \nu_{CrN} \cdot L_{CrN}) + \mu_{Cr_2N} (Q_{Cr_2N} - \nu_{Cr_2N} \cdot L_{Cr_2N}) - \mu_{Fe} \cdot (\nu_{Fe} \cdot L_{Fe} + \\ & + L_{\alpha \rightarrow \gamma} + L_{\gamma \rightarrow \delta}) - Q_{п}, \end{aligned} \quad (2.8)$$

где μ_{CrN} – доля нитрида хрома в продукте;

μ_{Cr_2N} – доля полунитрида хрома в продукте;

μ_{Fe} – доля железа в продукте;

Q_{CrN} – тепловой эффект образования нитрида хрома;

Q_{Cr_2N} – тепловой эффект образования полунитрида хрома;

$H(T_{ад})$ – энтальпии продуктов горения при адиабатической температуре;

$H(T_0)$ – энтальпии продуктов горения при начальной температуре;

L_{CrN} , L_{Cr_2N} , L_{Fe} – теплота плавления нитридов хрома и железа;

$L_{\alpha \rightarrow \gamma}$, $L_{\gamma \rightarrow \delta}$ – теплота полиморфного превращения железа;

ν_{CrN} , ν_{Cr_2N} , ν_{Fe} – степень оплавления нитридов хрома и железа.

Потери теплоты в СВС- реакторе складываются из потерь на водяное охлаждение реактора $Q_{вод}$, потерь на стенках реактора $Q_{реакт}$ и потерь теплоты отводящихся газов (азота) $Q_{газ}$:

$$Q_{п} = Q_{вод} + Q_{реакт} + Q_{газ} \quad (2.9)$$

Потери тепла при водяном охлаждении:

$$Q_{вод} = G_{H_2O} \cdot c_{H_2O} \cdot (T_{кон} - T_{нач}), \quad (2.10)$$

где G_{H_2O} – количество воды, подаваемой в систему охлаждения в процессе синтеза;

c_{H_2O} – удельная теплоемкость подаваемой в систему охлаждения воды;

$T_{нач}$ – температура воды, подаваемой в систему охлаждения (на практике 15°C);

$T_{\text{кон}}$ – температура отработанной воды на выходе из реактора (на практике $50 \div 60^{\circ}\text{C}$).

Теплопотери в стенках реактора:

$$Q_{\text{реакт}} = k_T \cdot \pi \cdot D_{\text{вн}} \cdot (h_p + D_{\text{вн}}/2) \cdot (T_{\text{ад}} - T_0) \cdot \tau, \quad (2.11)$$

где k_T – коэффициент теплопередачи стенок реактора;

$\pi = 3,14$ – математическая константа;

$D_{\text{вн}}$ – внутренний диаметр реактора;

h_p – внутренняя загрузочная высота реактора;

τ – время реакции.

Потери теплоты отводящихся газов (газообразного азота):

$$Q_{\text{газ}} = \alpha \cdot G_N \cdot c_N \cdot (T_{\text{ад}} - T_N), \quad (2.12)$$

где $\alpha = 1,3 \div 1,7$ – коэффициент избытка азота;

G_N – расход азота (кг);

c_N – удельная теплоемкость азота;

T_N – температура подаваемого азота.

Из формулы (2.8) видно, что повышение температуры подаваемого азота снижает количество теплопотерь при отводе непрореагировавшего азота.

На основании термодинамического расчета азотного горения порошка хрома металлического (ГОСТ 5905-2004) определена максимальная адиабатическая температура образования Cr_2N , которая составила $T_{\text{ад}}^{\text{Cr}_2\text{N}} = 1560^{\circ}\text{K} = 1287^{\circ}\text{C}$, максимальная адиабатическая температура образования CrN составила $T_{\text{ад}}^{\text{CrN}} = 2336^{\circ}\text{K} = 2063^{\circ}\text{C}$. При этом температура плавления нитрида хрома 1740°C . Термодинамический расчет азотного горения феррохрома марки ФХ003 с содержанием хрома 72,5% показал, что максимальная адиабатическая температура образования $T_{\text{ад}}^{\text{CrN}} = 1867^{\circ}\text{K} = 1594^{\circ}\text{C}$. Результат математического моделирования зависимости адиабатической температуры горения Cr и Fe-Cr приведен на рисунке 2.9.

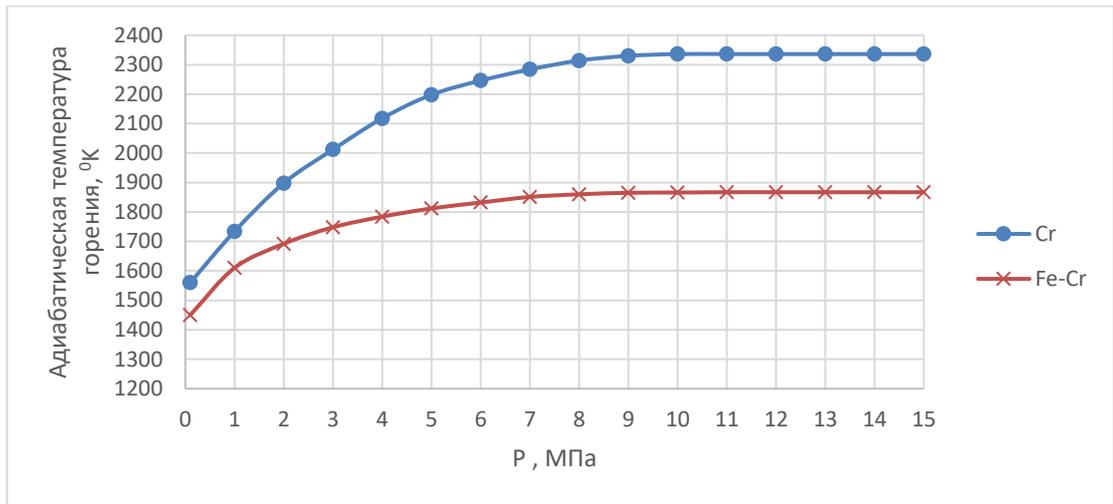


Рисунок 2.9 – Зависимость адиабатической температуры горения Cr и Fe-Cr от давления

В рамках исследования технологии СВ-синтеза систем хром - азот и феррохром - азот изучены закономерности горения хрома и феррохрома в спутном потоке, а также возможность увеличения скорости СВС процесса по принципу принудительной фильтрации.

На рисунке 2.10 приведена диаграмма состояния системы хром-азот при давлении 98,1 кПа [22], где отмечен процесс образования нитридов Cr_2N , CrN и CrN_2 . Параметры образования нитридов хрома систематизированы в таблице 2.6.

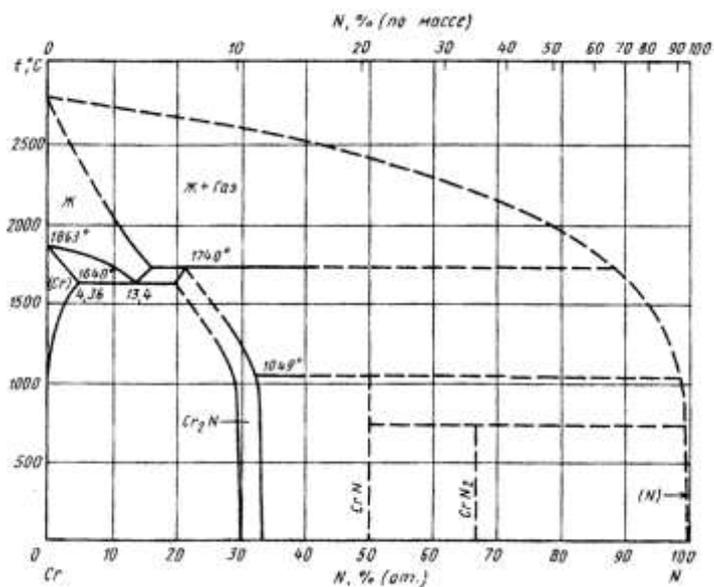


Рисунок 2.10 – Диаграмма состояния Cr-N [22].

Таблица 2.6 – Параметры образования нитридов хрома

Нитриды хрома	Температура образования, °С	Температура разложения, °С	Область гомогенности, N, % (ат)
Cr ₂ N	1740	1049	23,3-33,6
CrN	1049	1770	49,5-49,9
CrN ₂	750-800	Нет данных	

Экспериментально доказано, что растворимость азота в твердом хrome имеет низкие значения, но при повышении температуры значительно увеличивается [8]. Результаты экспериментов, проводимых разными авторами [8, 112, 119] несколько отличаются, но подтверждают общую тенденцию повышения растворимости азота с увеличением температуры (рисунок 2.11).

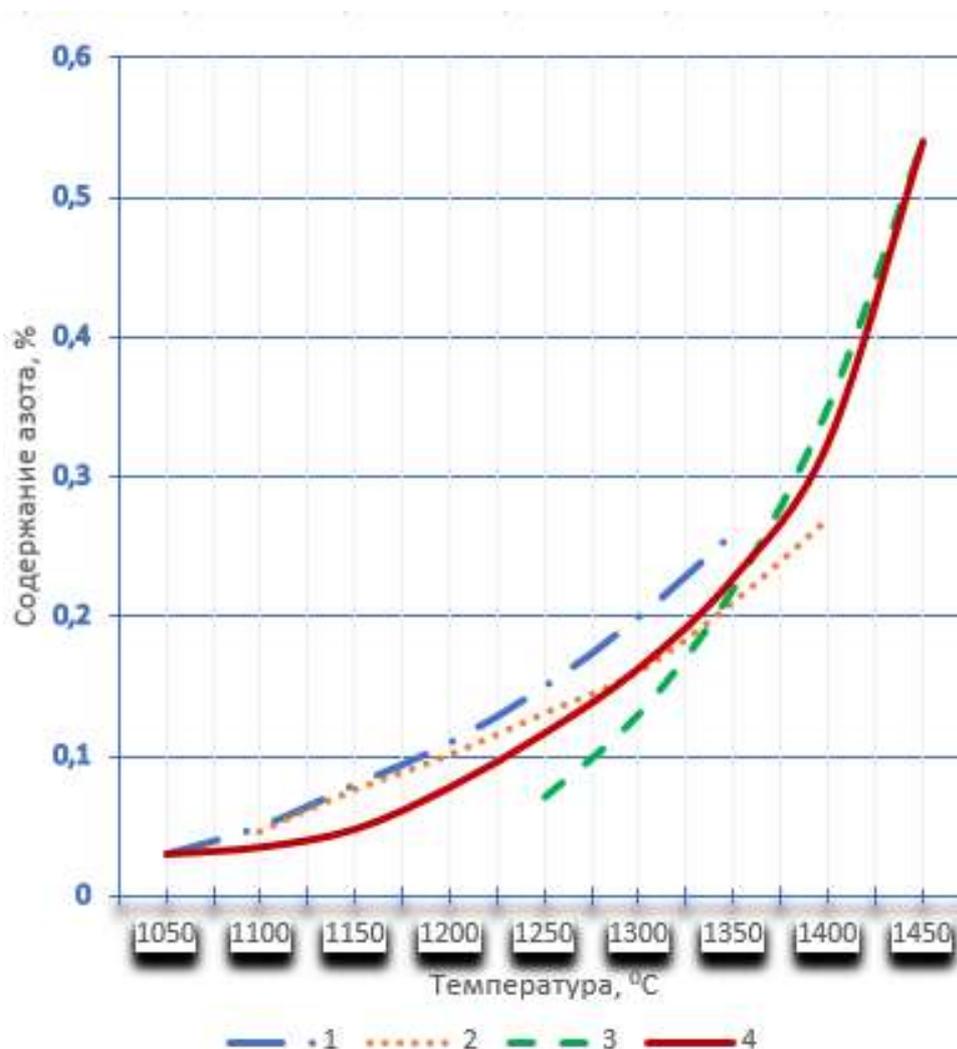


Рисунок 2.11 – Влияние температуры на растворимость азота в твердом хrome. 1 - [8], 2 - [112], 3 - [119], 4-обобщенная зависимость.

На основе графиков 1÷3 методом интерполяции построена обобщенная зависимость (4, рисунок 2.8) растворимости азота в твердом хrome от температуры в интервале 1000÷1450⁰С, которую можно определить экспоненциальной регрессией:

$$[N]=e^{-11.3890+0.0074T}, \quad (2.13)$$

где [N] – содержание азота в твердом хrome;

T – температура проведения реакции.

Для полученной зависимости коэффициент корреляции - 0.9943; коэффициент детерминации - 0.9886; средняя ошибка аппроксимации - 4.8335 %.

На растворимость азота в твердом хrome также влияет давление, при котором подается азот. На рисунке 2.12 представлены зависимости растворимости азота в твердом хrome при постоянной температуре реакции $T_{\text{conct}}=1100\div1400^{\circ}\text{C}$, проведенные с интервалом 100⁰С [119]. Полученные линейные участки графиков подтверждают образование твердого раствора в интервале 0,1÷0,3% содержания N. При дальнейшем увеличении содержания азота в продуктах реакции выделяется нитрид Cr₂N.

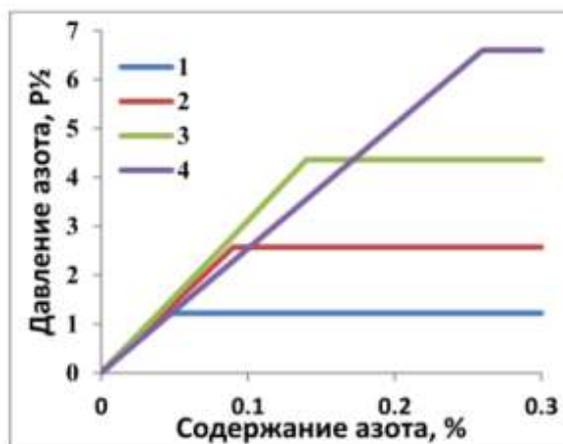


Рисунок 2.12 – Влияние давления на растворимость N в твердом Cr. 1 - 1100° С, 2 - 1200° С, 3 - 1300° С, 4 - 1400° С. [119]

Закономерности растворения азота в жидком хrome представлены в [54]. Экспериментально доказано, что азот снижает температуру плавления хрома с 1856÷1907⁰С до 1580÷1630⁰С при содержании в расплаве 2,1% N.

Согласно закону Сивертса, растворимость газа в жидком металле происходит за счет диссоциации молекул газа на атомы металла и пропорциональна квадратному корню из парциального давления газа P_{N_2} , увеличивается с повышением температуры.

$$[N] = k\sqrt{P_{N_2}}, \quad (2.14)$$

где $[N]$ – растворимость азота;

k – постоянная величина, зависящая от температуры;

P_{N_2} – парциальное давление азота.

Однако, практические эксперименты показали, что при повышенном давлении азота, растворимость в жидком хrome имеет значительное отклонение от закона Сивертса (рисунок 2.13) [68].

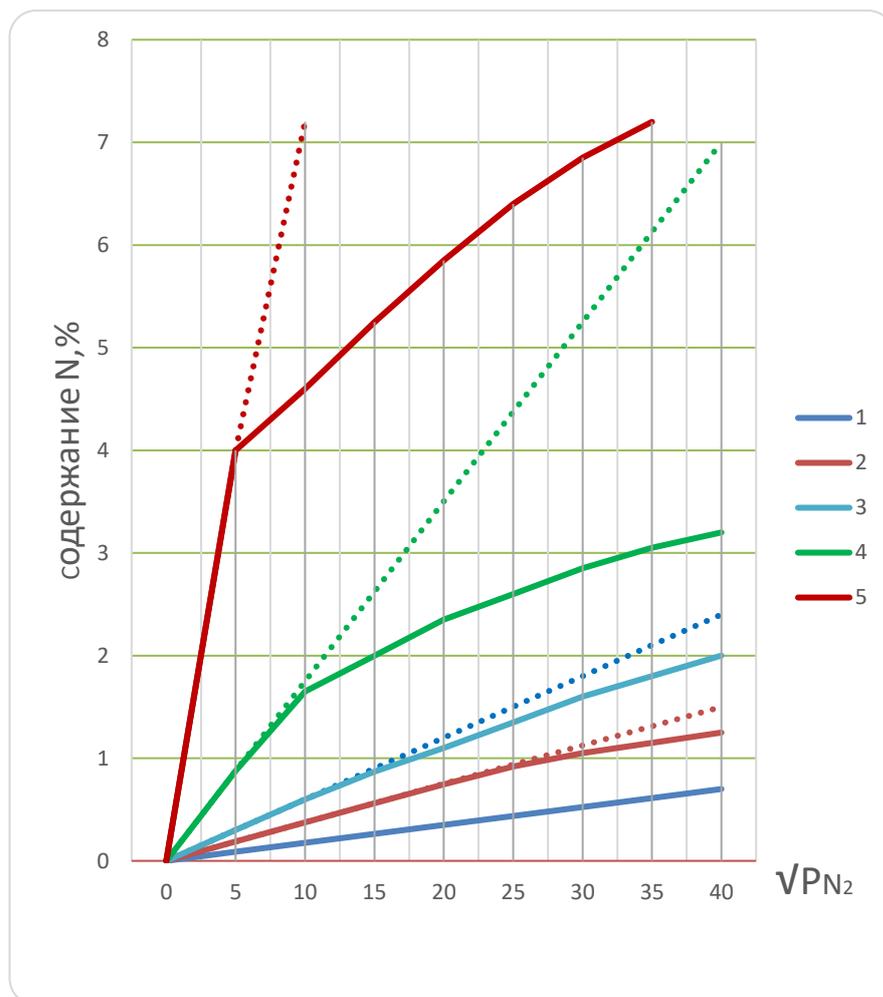


Рисунок 2.13 – Влияние парциального давления N_2 в газовой фазе (КПа) при 1800°C на его растворимость в Cr-Fe (1-4) и Cr (5): 1 – 18,7% Cr; 2 – 29,5% Cr; 3 – 39,7% Cr; 4 – 60% Cr

При этом сохраняется возможность растворения азота в жидком хроме до 7,2 % N при парциальном давлении азота 1 МПа и температуре в пределах 1800°C.

Отмечается, что присутствие в расплаве Si, C, Fe снижают растворимость N в жидком Cr [57, 58] до 0,30%÷0,12%. Следовательно, необходимо минимизировать содержание Si и C при производстве хромосодержащих азотированных лигатур.

При изучении закономерностей растворимости азота в жидком феррохроме [6] использовался промышленный сплав состава 68,8 % Cr; 30,68% Fe; 0,02 % C; 0,35 % Si, а также модельные сплавы из реактивного особо чистого Fe и электролитического хрома (20÷90 % Cr). Азотирование проводилось при $T=1600^{\circ}\text{C}$ особо чистым азотом при повышенных давлениях.

Результаты экспериментов доказывают возможность увеличения концентрации азота в сплавах за счет высокого давления (рисунок 2.14) для давлений в интервале 0,1÷5,0 МПа.

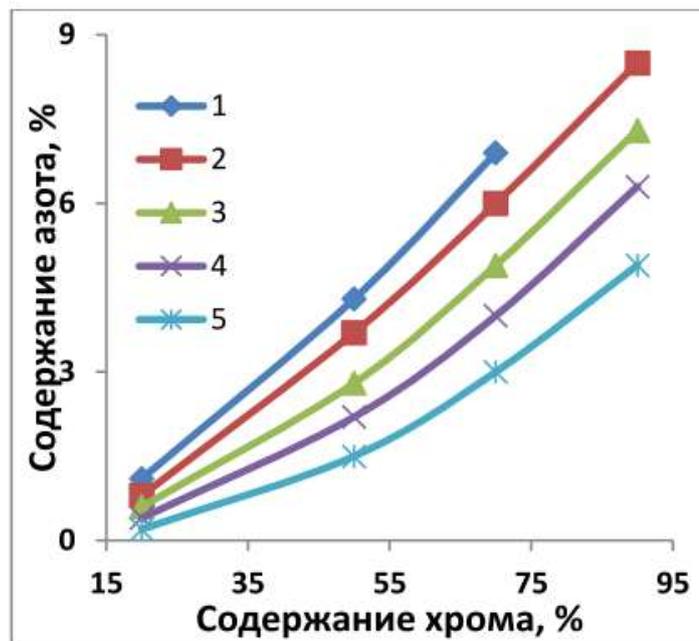


Рисунок 2.14 – Влияние концентрации Cr на растворимость азота в Fe-Cr: 1 – 5,0 МПа, 2 – 2,5 МПа, 3 – 0,9 МПа, 4 – 0,4 МПа, 5 – 0,1 МПа [6].

С помощью экспериментальных исследований установлена зависимость влияния давления в реакторе на степень азотирования в СВС-реакторе (рисунок 2.15).

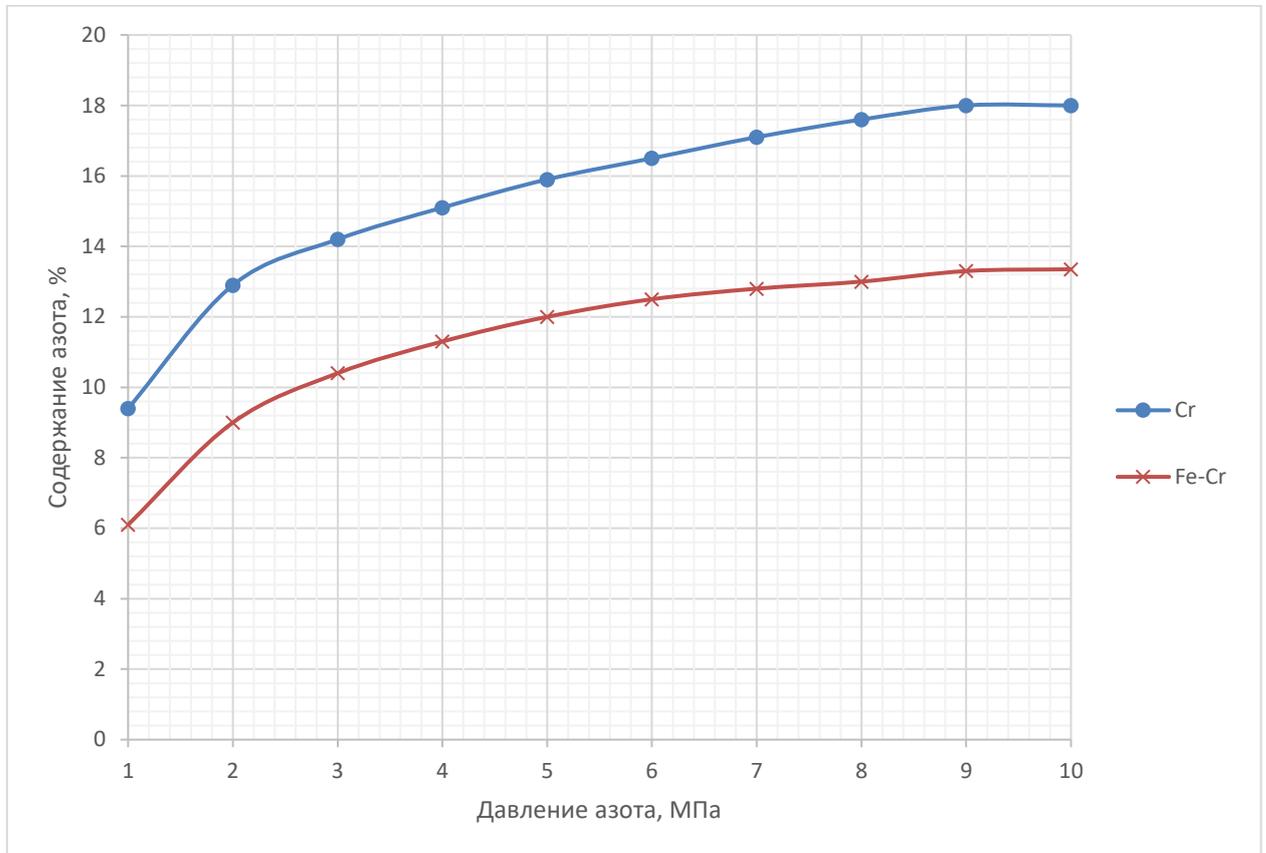


Рисунок 2.15 – Влияние давления на степень азотирования

Методом математической регрессии для аппроксимации функции одной переменной получены уравнения:

- для хрома:

$$[N_{Cr}] = 9.9 + 3.69 \cdot \ln P_N, \quad (2.15)$$

где коэффициент корреляции 0.99; коэффициент детерминации 0.99; средняя ошибка аппроксимации 1.41 %.

-для феррохрома:

$$[N_{Fe-Cr}] = 6.65 + 3.13 \cdot \ln P_N \quad (2.16)$$

Коэффициент корреляции 0.99; коэффициент детерминации 0.98; средняя ошибка аппроксимации 2.85 %, что находится в пределах погрешности.

Проведенные исследования показали, для получения результатов с максимальным насыщением азотом хрома и феррохрома, необходимо при СВС-процессе поддерживать давление $8\div 10$ МПа.

2.4. Подготовка шихты для СВС-процесса азотирования хрома и феррохрома

Для СВС процесса всех типов подготовка шихты практически одинакова. Стадия шихтоподготовки начинается с химического и фракционного анализа сырья. Это необходимо для реализации СВС процесса в оптимальных условиях и для получения требуемых свойств готовой продукции. В качестве исходного сырья применяются, в основном, продукты улавливания от дробления (ПУД) и пыли ферросплавов на ферросплавных заводах. Фракционный состав данных продуктов: 0-50 мкм, 0-63 мкм, 0-315 мкм и 0-5 мм. В СВС процессе используются фракции ферросплавов 0-63 мкм и менее и 0-315 мкм и менее.

При невозможности получения исходного сырья требуемой фракции производится, при необходимости, его дробление и помол с использованием собственного дробильно-помольного комплекса ООО «НТПФ «Эталон». Дополнительно предъявляется требование к влажности ферросплавов, важность должна быть не более 0,5 %. Указанные физические параметры исходного сырья потребовали разработки специализированного оборудования для подготовки шихты, исключающего пылевыведение в атмосферу рабочей зоны.

Номенклатура и технические характеристики дробильно-помольного оборудования представлены в таблице 2.7.

Технологическая схема дробления ферросплавов представлена на рисунке 2.16. Ферросплавы с размером частиц $100\div 300$ мм загружаются в бункер на приемной площадке, далее, при помощи питателя транспортируются в рабочее пространство щековой дробилки ДЩ 380х400, в которой осуществляется крупное дробление до фракции $0\div 65$ мм.

Таблица 2.7 – Технические характеристики дробильно-помольного оборудования

Категория оборудования	Наименование оборудования	Потребл. мощность, кВт	Размер загружаемых кусков, мм	Размер кусков (частиц) на выходе, мм	Производительность, т/ч
Дробильное	Дробилка щековая ДЩ 380х400	75	330	0-65	2,5-5,0
	Дробилка щековая ДЩ 180х340	18,5	150	0-35	2,5-4,0
	Дробилка щековая ДЩ 160х240	15	100	0-20	0,8-1,5
	КИД -300А	13,8	25-36	0-2	0,6-1,0
Помольное	Вибромельница ВМ-500	62,1	0-20	0-1	0,8-2,0
	Шаровая мельница СМ6008А	18,5	0-20	0-1	0,2-1,5
	Вибрационная мельница 0,5х6	2,2	2	0,04	0,06-0,4

Средний помол осуществляется на щековой дробилке ДЩ 180х340 до фракции 0÷35мм, затем на более мелкую фракцию дробление осуществляется на ДЩ 160х240 до фракции 0÷20мм. Далее этот материал направляется на стадию помола.

Следующей стадией является помол на вибромельнице ВМ-500 непрерывного действия, либо шаровой мельнице СМ6008А. Конструкция ВМ-500 защищена патентом РФ № 92812. Исходный материал фракцией менее 20 мм подается шнековым питателем на вибромельницу ВМ-500 или шаровую мельницу, при необходимости для доведения ферросплавов до необходимой фракции может осуществляться комбинированный помол.

После помола осуществляется загрузка шихтовых материалов для СВС в тигли. В качестве материала для изготовления тиглей могут быть использованы керамические огнеупорные материалы, тугоплавкие соединения, стальной нержавеющей металлопрокат.

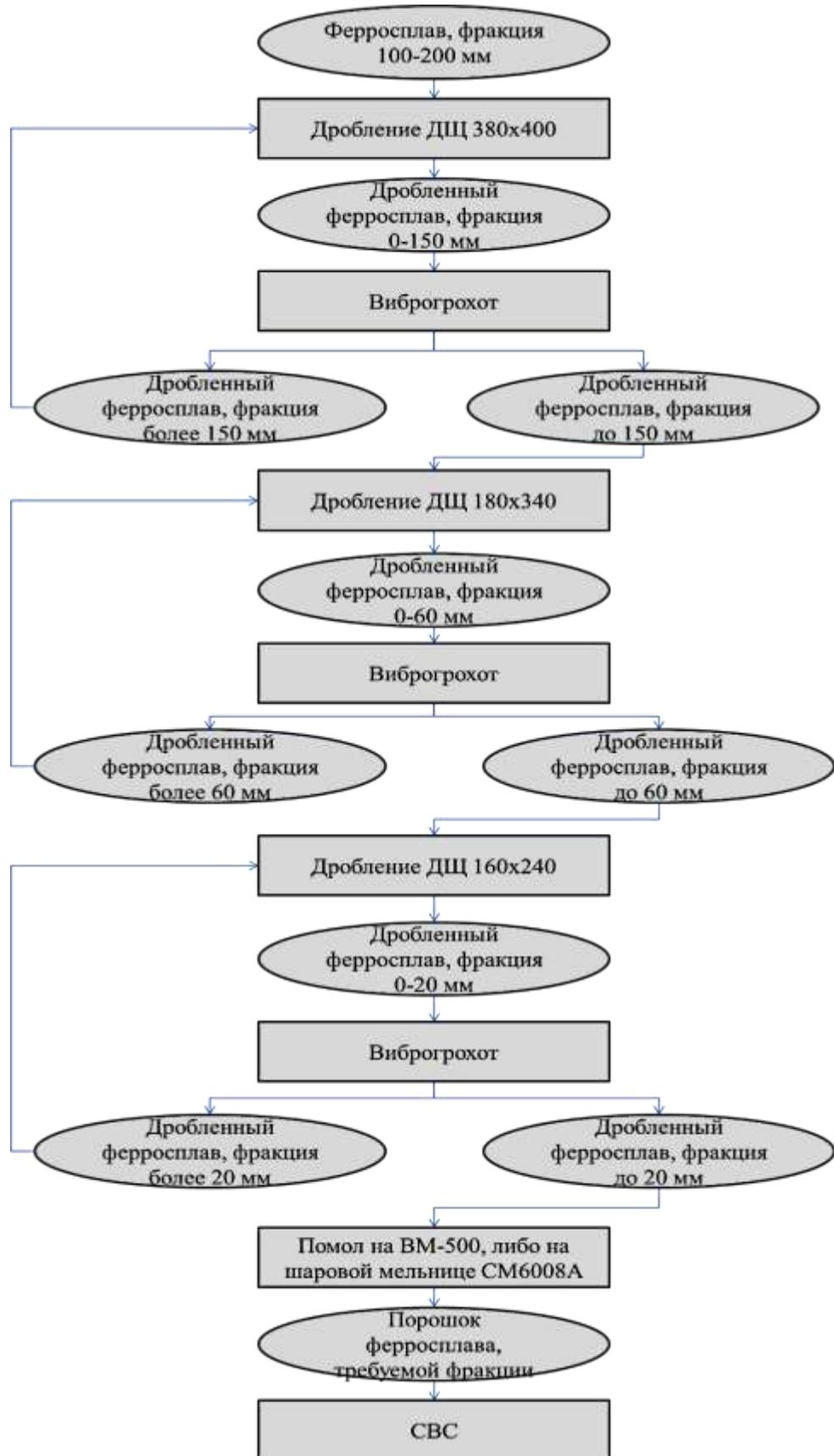


Рисунок 2.16 – Технологическая схема подготовки шихты для СВС

Применение углеродсодержащих материалов недопустимо, т.к. в процесс синтеза возможно науглероживание готовой продукции. Средний срок службы тигля ориентировочно 500-1000 синтезов. Для лучшего обеспечения фильтрации азота через шихту используют перфорированные тигли.

Для эксперимента были подготовлены партии:

- с фракцией порошка 0÷63мкм;
- с фракцией порошка 0÷150мкм;
- с фракцией порошка 0÷315мкм;

Задачей эксперимента являлся подбор оптимальной фракции порошка для получения наиболее чистого азотированного хрома.

В связи с тем, что при твердофазном азотировании не могут быть удалены примеси из шихты, к исходному составу сырья предъявляются высокие требования по чистоте и дисперсности материалов, наличие примесей допускается в минимальных количествах. Данные по химическому составу сырья приведены в таблице 2.8.

Таблица 2.8 – Характеристика хромсодержащего сырья для получения лигатур на основе нитридов хрома

Наименование материала	Марка	Химический состав, %							Фракция, мм	Стоимость хрома в 1 кг материала, руб/кг
		Cr	C	Si	Al	Fe	S	P		
Феррохром низкоуглеродистый (ГОСТ 4757-91)	ФХ003А - ФХ010А	> 65	< 0,10	< 1,5	< 0,5	< 24	< 0,030	< 0,030	50 - 200	140 - 160
Хром металлический (ГОСТ 5905-2004)	X98,5;X99; X99Н1- X99Н5	> 98,5	< 0,03	< 0,4	< 0,7	< 0,6	< 0,020	< 0,020	2-20	400 - 600
Порошок хрома восстановленного (ТУ 14-1- 1474-75)	ПХ1С	> 99	< 0,07	< 0,1	-	< 0,2	-	-	0 – 0,15	2600 - 3400
	ПХ2С	> 99	< 0,15	< 0,15	-	< 0,4	-	-		
	ПХ1М	> 99	< 0,07	< 0,1	-	< 0,2	-	-	0 – 0,1	
	ПХ2М	> 99	< 0,15	< 0,15	-	< 0,4	-	-		

Наименование материала	Марка	Химический состав, %							Фракция, мм	Стоимость хрома в 1 кг материала, руб/кг
		Cr	C	Si	Al	Fe	S	P		
Порошок хрома рафинированного электролитического (ТУ 14-22-225-2006)	ПМ ЭРХ 99,6	> 99,6	< 0,02	< 0,04	< 0,007	< 0,15	< 0,003	-	0 – 0,63	4000- 5500
Порошок хрома металлического (ГОСТ 5905-2004)	ПХМ	>99,40	<0,01	<0,03	-	0,028	< 0,010	< 0,010	0-0,315	3600-4800

Анализ таблицы 2.8 показывает, что в качестве исходного сырья предпочтителен порошок хрома металлического (ГОСТ 5905-2004), как наиболее чистый и дисперсный.

Загрузка шихты в тигли осуществляется на участке подготовки шихты. В соответствии с объемами и номенклатурой производимой продукции предусмотрено два участка подготовки шихты. В соответствии с объемами и номенклатурой выпускаемой продукции предусмотрено два участка подготовки шихты. Компоновка оборудования на них представлена на рисунке 2.17, общий вид представлен на рисунке 2.18.

Смеситель был разработан и изготовлен в условиях ООО «НТПФ «Эталон». Он представляет собой специально сконструированный лопастной агрегат с возможностью сушки шихты, не имеет аналогов. Корпус смесителя оснащен обогреваемой водяной рубашкой, тепло от стенки смесителя передается шихтовым материалам, и во время перемешивания осуществляется их сушка. Конечная влажность готовой шихты в соответствии с требованиями разработанной технологии не превышает 0,5 %.

Стадии подготовки шихты:

1. вакуумная загрузка исходного сырья в смесители, где производится окончательная сушка и перемешивание шихтовых материалов под разряжением;

2. вакуумную перегрузку подготовленной шихты в реакционные корзины, предназначенные для ее транспортировки к СВС-реакторам и последующего проведения СВС-процесса.

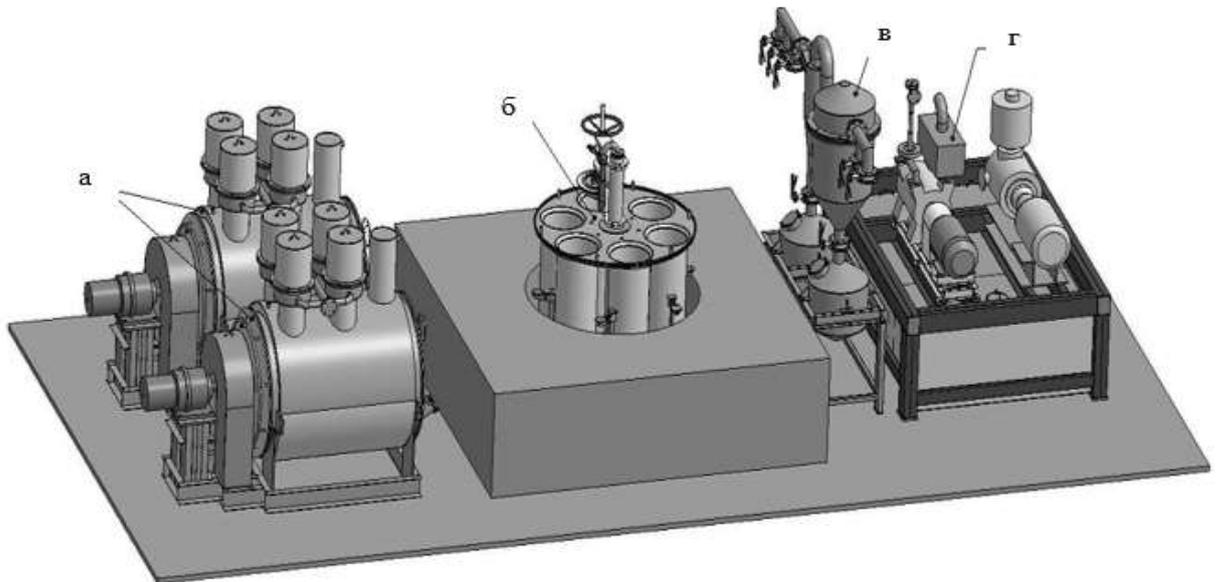


Рисунок 2.17 – Компоновка оборудования на участке подготовки шихты: а) смеситель лопастной; б) устройство револьверной загрузки; в) блок очистки воздуха; г) вакуумная насосная станция

В смеситель шихтовые материалы из контейнеров через загрузочный рукав, погружаемый в материал, загружаются поочередно с помощью разрежения, создаваемого системой вакуумных водокольцевых насосов в составе вакуумной насосной станции. Создаваемое разрежение способствует и более полному удалению влаги из шихты в процессе перемешивания. Для более полной очистки удаляемого воздуха смеситель оборудован циклоном и блоком тканевых фильтров.

Готовая шихта из смесителя вакуумом перемещается в тигли, представляющие собой стальные перфорированные гильзы высотой 1280 мм и верхним диаметром 315 мм с небольшой обратной конусностью. Подвижное доньшко корзины обеспечивает извлечение готового спека после проведения СВС-процесса.

Для реализации процесса загрузки в реакционную корзину закладывается тканевый фильтр в виде рукава длиной 1400 мм и диаметром 315 мм.



Рисунок 2.18 – Общий вид участка загрузки сырья в тигли для СВС

Для перегрузки готовой шихты из смесителя в тигли используется система загрузки револьверного типа. Основной ее частью является барабан с шестью загрузочными емкостями, куда и помещаются реакционные корзины. Загрузка тиглей производится поочередно. Загрузочная емкость с помещенной в нее тиглем плотно закрывается крышкой с всасывающим рукавом, по которому и производится передача шихты из смесителя в тигель. В процессе перегрузки загрузочная емкость находится под разрежением, чем достигается очень плотная упаковка шихты в тигли. Это обеспечивает высокую скорость СВС процесса. Загрузка шихтовых материалов в смеситель и перегрузка готовой шихты в корзины производится с помощью одной вакуумной системы, поочередно подключаемой к соответствующему агрегату. Разрежение создается насосной станцией, состоящей из двух водокольцевых насосов, питающего их циркуляционного насоса и емкости с водой оборотного цикла. Один из

водокольцевых насосов дополнительно оснащен эжекторной ступенью, включаемой при отклонении влажности поступившего сырья от требований технологии.

Перед насосами очистка воздуха, удаляемого из смесителей и револьверного устройства, производится двухступенчато. Блок очистки воздуха состоит из циклона грубой очистки и блока тканевых фильтров тонкой очистки. Все агрегаты участка подготовки шихты объединены между собой системой вакуумпроводов.

Таблица 2.9 – Показатели опытных партий азотированного хрома

№ партии	Фракция, мкм	Химический состав, %									Плотность, г/см ³
		N	Si	C	S	P	Al	Cr	Fe	O	
1	0÷63	15,1	0,08	0,011	0,014	0,026	0,18	82,7	1,689	0,2	5,6
2	0÷150	13,2	0,082	0,014	0,014	0,03	0,182	84,52	1,753	0,205	5,2
3	0÷315	11,4	0,09	0,015	0,016	0,039	0,186	86,3	1,901	0,22	4,8

Наилучшие результаты по чистоте нитрида хрома получились при синтезе порошка марки ПХМ фракции 0÷63мкм, которая использовалась для дальнейших испытаний.

Выводы по главе 2

1. Разработана модифицированная лабораторная установка СВС-реактора, обеспечивающая более широкий диапазон экспериментов.

2. Получена зависимость линейной скорости горения от давления азота, предложены формулы для определения линейной и массовой скорости твердофазного горения хрома и феррохрома при повышенном давлении азота.

3. Построена и математически описана обобщенная зависимость растворимости азота в твердом хrome от температуры в интервале 1000÷1500⁰С.

Показано, что за счет высокого давления до 5÷10 МПа увеличивается концентрация азота в сплавах.

4. Технология производства азотированных лигатур для спецсталей СВС-методом включает в себя следующие стадии:

– Подготовка шихты для СВС (химический и фракционный анализ сырья; дробление и помол сырья до необходимой фракции; загрузка шихтовых материалов для СВС в тигли вакуумным способом).

– Подготовка газообразного азота особой чистоты на воздухоразделительных установках криогенного, мембранного или адсорбционного типа (газификация и компремирование азота; проверка качества газообразного и жидкого азота).

– Проведение СВС в реакторном отделении с системами охлаждения реактора и обеспечения необходимой для СВС процесса газовой среды.

5. Разработана технологическая карта СВС-технологии получения нитридов хрома и феррохрома.

6. СВС способ производства нитридов хрома и феррохрома, применяемых для легирования азотистых нержавеющей и хромсодержащих сталей, позволяет исключить возможность окисления материала и получить плотную лигатуру с высоким содержанием азота.

7. Реализация СВС-процесса с подогревом азота до 350⁰С при применении мелкодисперсной фракции 0÷63мкм порошка ПХМ, позволяет получить в результате нитрид хрома особой чистоты с содержанием азота до 15%.

ГЛАВА 3 СВ-СИНТЕЗ АЗОТИРОВАННОГО ХРОМА ОСОБОЙ ЧИСТОТЫ ДЛЯ СПЕЦИАЛЬНЫХ СТАЛЕЙ

3.1. Особенности проведения СВС

В 2005 г. на производственной базе ООО «НТПФ «Эталон» была введена в эксплуатацию производственная линия по получению композиционных легирующих и огнеупорных материалов. Уникальность технологии состоит в том, что впервые в РФ разработано и реализовано многотоннажное производство [99, 100, 102], базирующееся на принципах самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. На базе ООО «Кристалл» в 2022 г. разработана и внедрена СВС-технология азотирования хрома и феррохрома в спутном потоке подогретого азота особой чистоты.

Производство композиционных материалов методом СВС осуществляется в реакторном отделении. Основным оборудованием этого отделения являются СВС реакторы с системами охлаждения и обеспечения необходимой для СВС процесса газовой среды. Реакторы дополнительно оснащены контрольно-измерительными приборами и запорно-регулирующей арматурой для подачи газообразного азота (аргона), а также для регулирования параметров системы охлаждения. Общий вид реакторного отделения представлен на рисунке 3.1, на рисунке 3.2 – пульт управления реакторным отделением.



Рисунок 3.1 – Общий вид реакторного отделения



Рисунок 3.2 – Пульта управления реакторного отделения

Пульт управления осуществляет:

1. инициирование СВС процесса;
2. управление СВС-процессом;
3. мониторинг технологических параметров: температуры и расхода охлаждающей воды, давления в реакторах, работы систем охлаждения и газоснабжения и др.;
4. аварийную сигнализацию при неисправностях.

В зависимости от технического задания на производство, СВС-процесс может быть проведен в безгазовом или газовом режимах (рисунок 3.3).



Рисунок 3.3 – Классификация режимов СВС-процесса

При безгазовом СВС-процессе используется нейтральный газ, чаще всего аргон, являющийся побочным продуктом при получении азота. Для особо чистых композиций с высоким тепловым эффектом образования используется вакуум. СВС-процесс управляется путем подбора по химическому и гранулометрическому составу, плотности смеси, диаметру тигеля.

На рисунке 3.4 представлены тепловые эффекты образования нитридов, получаемых СВ-синтезом. Как видно из диаграммы, нитриды хрома имеют сравнительно низкий тепловой эффект образования, что затрудняет их синтез. Данные технологические проблемы решаются применением в синтезе тонкодисперсных порошков хрома и феррохрома (менее $50\div 60$ мкм); подогревом подаваемого газообразного азота до температуры $300\div 350^{\circ}\text{C}$; электроподогревом исходной шихты до $300\div 600^{\circ}\text{C}$; а также путем применения «доноров тепла» по принципу «химической печи» в условиях СВС-процесса и при синтезе в условиях спутного потока с использованием собственной теплоты экзотермической реакции.



Рисунок 3.4 – Тепловой эффект образования нитридов

При синтезе сплавов на основе нитридов применяется газовый режим технологии. В качестве рабочего газа используют азот особой чистоты.

В качестве материала-источника тепла «химической печи» может быть использован разработанный НТПФ «Эталон» азотированный ферросилиций NITRO-FESIL® [60], что позволяет при минимальных энергетических затратах провести двухкомпонентный СВС-процесс, параллельно получить две лигатуры. Последовательность загрузки в «химическую печь» приведена на рисунке 3.5.

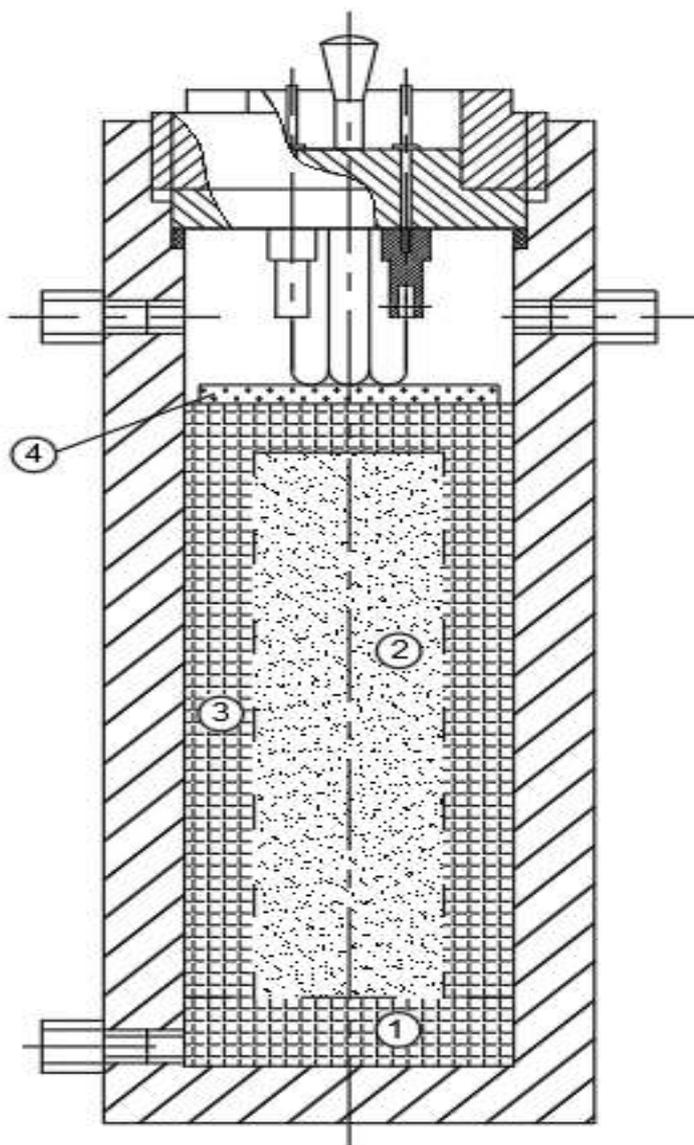


Рисунок 3.5 – Последовательность загрузки сырья в «химическую печь» для реализации двухкомпонентного СВС-процесса: 1- засыпка дна материалом «донором тепла»; загрузка и центрирование в фильтрующем рукаве материала «акцептора тепла»; 3 – загрузка материала «донора тепла»; 4 – загрузка запальной смеси

В качестве материала-«акцептора тепла» применяем порошок хрома или феррохрома фракции до 63мкм; в качестве материала-«донора тепла» применяем азотированный ферросилиций NITRO-FESIL®. Фильтрующий рукав изготавливается из плотной хлопчатобумажной ткани, которая полностью сгорает в результате СВС-процесса.

После реакции получаем спеченный продукт – нитрид феррохрома (или нитрид хрома) в оболочке более рыхлого нитрида ферросилиция (рисунок 3.6)



Рисунок 3.6 – Результат СВС-процесса в химической печи

Режим фильтрационного горения может быть применен для порошков феррохрома дисперсностью 0,02÷0,08 мм. При применении принудительной фильтрации существенно возрастает скорость волны горения. При проведении СВС-процесса в спутном потоке с удельным расходом особо чистого азота 0,083÷2,5 л/с·см² удается достигнуть режима сверхадиабатического разогрева.

Разработанная в НТПФ «Эталон» конструкция промышленного реактора (рисунки 3.7; 3.8) позволяет осуществлять различные режимы СВС-процесса.

Основными элементами реактора являются: водоохлаждаемый корпус, кожух, крышка и упор. Реактор установлен в вертикальном положении на

стойках, опирающихся на станину. Корпус реактора охлаждается водой, движущейся между корпусом и кожухом. Вода и азот подаются и отводятся через специальные патрубки. В системе охлаждения используется вода с малой концентрацией нерастворимых веществ – не более 2 мг-экв/л. Эффективным способом умягчения воды является применение натрий-катионитовых фильтров. Это простой и надежный способ подготовить воду для системы охлаждения реактора. Крышка реактора защищена от высоких температур теплоотражателем и диском из теплоизоляционного материала.

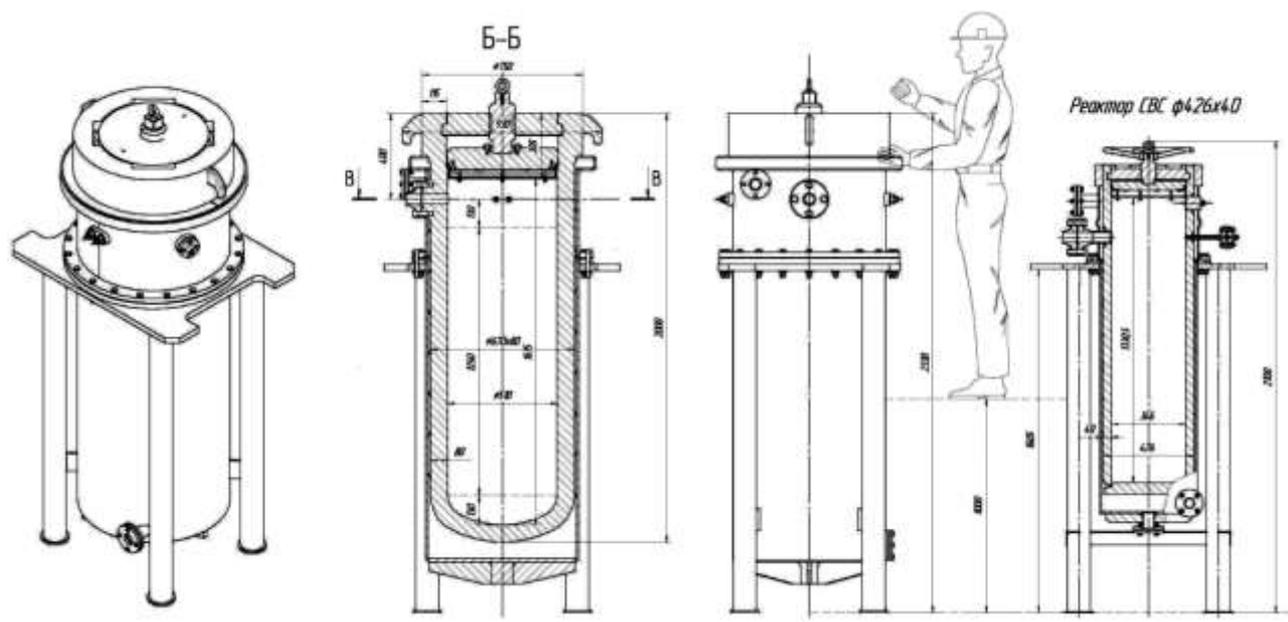


Рисунок 3.7 – Общий вид промышленного СВС реактора

Принципиальная схема реактора для производства азотированных ферросплавов представлена на рисунке 3.8.

Данный вид реактора позволяет проводить процесс СВ-синтеза как в спутном, так и во встречном потоке инертного газа. В режиме спутного потока могут достигаться сверхадиабатические температуры, что обеспечивает возможность получения продуктов с низким тепловым эффектом образования.

Герметичность запираания реактора обеспечивается уплотнительным кольцом, зажимаемым между крышкой и стенками реактора нажимным винтом.

Для инициирования процесса СВС подается на электрод кратковременно электрический импульс. Часть поверхности шихты нагревается и запускается

автоволновой процесс горения (послойный). Рабочая температура горения при СВС-процессе составляет $1300\div 2500\text{ }^{\circ}\text{C}$.

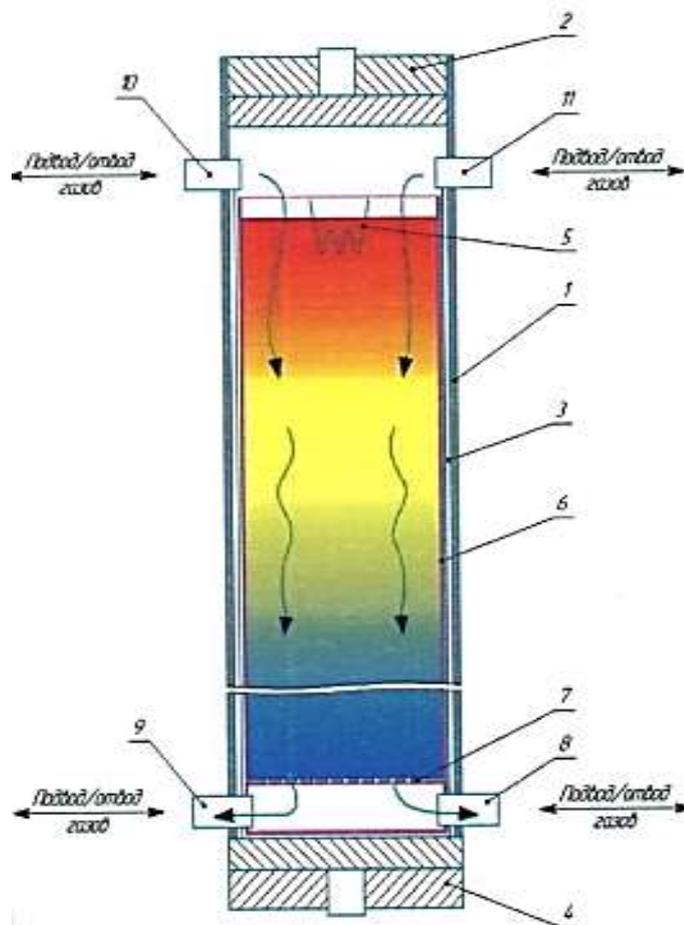


Рисунок 3.8 – Принципиальная схема СВС реактора для производства азотированных ферросплавов: 1 – корпус; 2 – крышка; 3 - рубашка охлаждения; 4 – дно; 5 – инициирующее устройство; 6 – контейнер для реакционной шихты; 7 - перфорированное дно; 8,9 – нижние патрубки для подвода/отвода газа; 10,11 – верхние патрубки для подвода/отвода газа.

Азотированные лигатуры синтезируются в режиме послойного горения и далее, для максимального превращения шихты в готовый продукт материал выдерживается в рабочем пространстве реактора в режиме объемного горения. Объемное горение отсутствует при СВС процессе в фильтрационном режиме с образованием газонепроницаемых продуктов. Для исключения окисления по завершению объемного горения продукт охлаждается до необходимой температуры без доступа воздуха.

Технические характеристики СВС реактора представлены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Технические характеристики СВС-реактора

Объем рабочей камеры, м ³	0,15
Диаметр рабочей камеры, мм	350
Номинальная рабочая температура в камере, °С	2500
Номинальное рабочее давление, МПа	15

Охлаждение реакторов осуществляется по замкнутой водяной системе, основными элементами которой являются водонапорная башня, установка умягчения воды, две насосных станции, демпферная емкость, узел регулирования, сухая градирня и два блока узлов теплообмена, расположенных в реакторном и дробильно-помольном отделениях цеха.

Установка умягчения воды управляется специальной электрической схемой программирования ее рабочих параметров. Снижение температуры воды, отводимой от работающих реакторов в летнее время, осуществляется в «сухой градирне», расположенной за зданием цеха и представляющей собой комплекс из восьми трубчатых теплообменников, по которым циркулирует горячая вода. Теплообменники с помощью вентиляторов обдуваются мощным потоком уличного воздуха. Включение определенного количества теплообменников в работу определяется автоматикой в зависимости от температуры поступающей воды. Охлажденная вода далее поступает обратно в систему охлаждения реакторов.

Градирня эксплуатируется при температуре наружного воздуха более +5°С. На зимний период проводится ее консервация. Охлаждение воды в этот период производится двумя узлами теплообмена, расположенными в реакторном и дробильно-помольном отделениях. Каждый узел теплообмена состоит из трех трубчатых теплообменников, снабженных мощными вентиляторами. Создаваемые вентиляторами потоки внутрицехового воздуха омывают трубы теплообменников с циркулирующей в них водой, охлаждая воду и одновременно обогревая цех.

Для создания нейтральной атмосферы в вакуумно-аргонных реакторах используется газообразный аргон, доставляемый в баллонах при давлении 15 МПа. В реакторы он подается через понижающий редуктор с давлением до 0,3-0,4 МПа.

Разрежение в вакуумно-аргонных реакторах создается системой, состоящей из одного водокольцевого насоса АВВА с эжекторной ступенью, коллектора на четыре реактора с арматурой, вакуумного затвора, блока очистки воздуха с циклоном и блоком тканевых фильтров, циркуляционного насоса и емкости с водой оборотного цикла.

Выбор нейтральной аргонной среды или вакуума в реакторах обусловлен технологией изготовления определенного композиционного материала.

Готовые СВС-материалы в виде спеков (рисунок 3.9) в тиглях поступают из реакторных отделений на участок выталкивания спеков.



Рисунок 3.9 – Промышленные образцы спеченного нитрида хрома

В состав участка входит следующее оборудование: гидровыталкиватель с номинальным усилием 50т, смонтированный на раме с посадочным местом для укладки корзин, маслостанция, приемный стол для спеков, система аспирации с циклоном и блоком тканевых фильтров, кантователь корзин с пневмоприводом на основе пневмомускула фирмы «Festo» и консольно-поворотный кран $Q=0,5$

тн для передачи спеков на передаточную тележку. Все оборудование, кроме крана, спроектировано и изготовлено в ООО «НТПФ «Эталон». План цеха приведен в приложении 1.

3.2. Получение готовой продукции

Тигли с продуктами взвешиваются. При безгазовом горении вес тиглей практически остается прежним. При фильтрационном горении вес тиглей увеличивается, по привесу возможно оценить ориентировочное содержание азота в продуктах горения. Извлеченные из тигля на специальном стенде продукты горения направляются на дробление и при необходимости на помол.

Кусковой материал в основном используют для традиционного введения в расплав азота, бора, хрома, ванадия и других легирующих элементов.

Для использования СВС материалов в качестве наполнителей для порошковой проволоки используется молотый материал фракцией 0-2 мм, при минимальном содержании пылевидных фракций.

Для огнеупорных материалов СВС-материалы используются в основном фракциями 0-63 мкм и 0-315 мкм.

Далее готовая продукция подвергается анализу химическому и фракционному составу.

Гранулометрический состав и влажность шихтовых материалов и готовой продукции определяют в лаборатории физико-механических испытаний, оборудованной автоматическим прибором по определению влажности OHAUS MB-45, фотоседиментографом СФ-2 и ситовым анализатором производства «Литмашприбор». Химический анализ материалов проводят в аналитической лаборатории методами «мокрой» химии, а также на анализаторах LECO CS-230 (анализ содержания углерода и серы), LECO TCH-600 (анализ азота, кислорода и водорода). Лаборатории аттестованы для контроля качества сырья и выпускаемой продукции.

Хранение и транспортировка готовой продукции осуществляется согласно техническим условиям и не отличается от требований к хранению исходных ферросплавов.

Данная технология позволяет обеспечить высокую точность химического и фракционного составов.

3.3. Методика проведения эксперимента на лабораторной СВС – установке

Для проведения опытов была разработана лабораторная СВС-установка, изображенная на рисунке 3.10, представляющая собой толстостенный металлический сосуд объемом 15 л, способный выдерживать как высокие давления (до 20 МПа), так и работать в условиях вакуума (0,001 МПа). В отличие от традиционных лабораторных установок, новый экспериментальный СВС-реактор имеет больший объем и позволяет проводить опыты с образцами до 3 кг, в том числе проводить испытания в спутном потоке инертных газов. Принципиальная схема новой установки представлена на рисунке 3.11. Установка снабжена окнами из кварцевого стекла, позволяющими визуально наблюдать за процессом горения, а также фиксировать его на фото и видеоаппаратуру.



Рисунок 3.10 – Лабораторная СВС-установка «Бомба постоянного давления» объемом 15 л

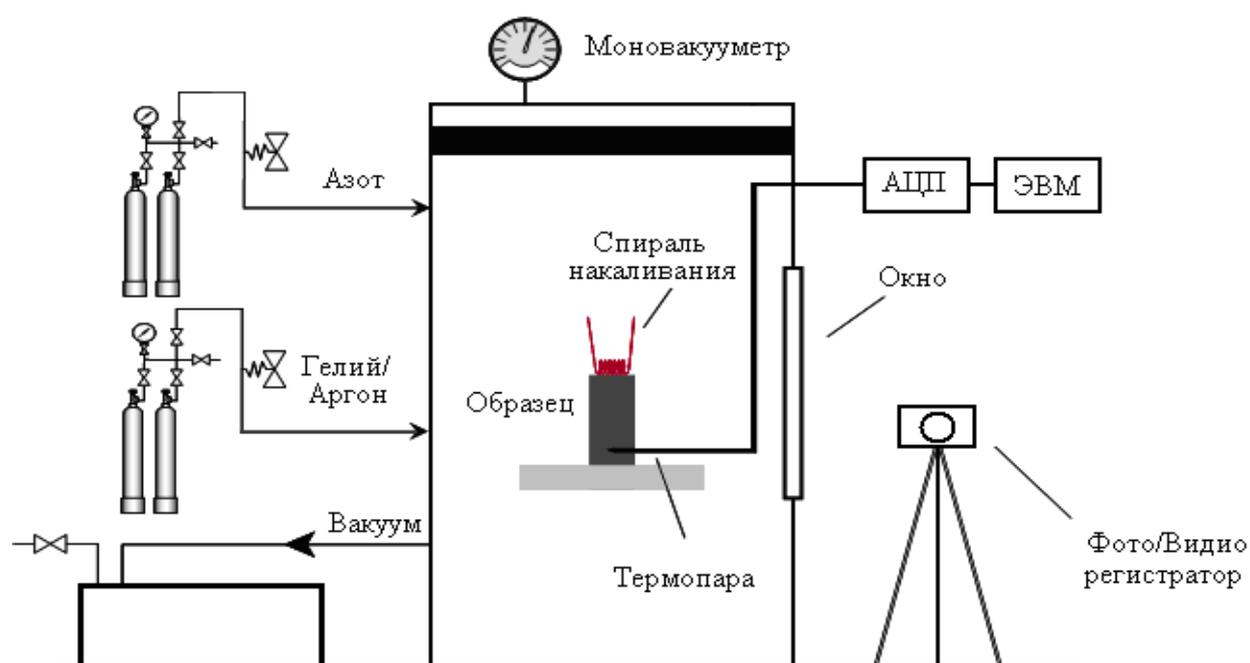


Рисунок 3.11 – Принципиальная схема лабораторной СВС-установки

Кроме того, она оснащена системами газоснабжения, вакуумирования, сброса давления, зажигания и измерения температур горения. Контроль давления осуществляли при помощи моновакуумметра с точностью 0,001 МПа. Замеры температур горения проводили с помощью термопар ВР5-ВР20, подключенных к персональному компьютеру посредством высокоскоростного аналого-цифрового преобразователя RL-16AIF.

В качестве шихтовых компонентов могут использоваться различные хромсодержащие химические соединения, а также металлы и ферросплавы, выпускаемые промышленностью.

Перед проведением эксперимента исходные порошки высушивались в вакуумном шкафу при температуре 105-115 °С. Исходные реакционные смеси готовили посредством смешения исходных порошков в определённых пропорциях в лабораторном смесителе «Eirich R02» в течение 30-40 мин.

Готовые смеси засыпали в цилиндрические образцы и прессовали. Для проведения СВ синтеза использовали смесь порошков хрома металлического.

Дозированное количество воспламеняющей смеси формовали в «таблетку» высотой ~5 мм. В качестве воспламенителя использовали спираль из молибденовой проволоки толщиной 0,1 мм.

3.4 Рабочий план проведения исследовательской работы по получению низкоуглеродистого нитрида хрома в спутном потоке

План проведения работы.

1. Провести опрессовку реактора спутного потока азотом давлением 65 атм.

К дну реактора подключить подвод и отвод охлаждающей воды к штатным патрубкам (на сварку).

На фланец внутри реактора установить уплотнительное кольцо из вакуумной резины (белого цвета), после чего установить пустую штатную корзину. Снаружи в дне реактора установить сальниковую набивку в пространство между трубкой корзины и дном реактора, затем закрутить до упора уплотнительную гайку. На выходную резьбу трубки корзины закрутить металлорукав высокого давления, обратный конец которого закрутить к крану сбросной свечи. Установить крышку и провести герметизацию реактора. Подать в реактор азот давлением 65 атм. из общего реципиента. Обмыть все резьбовые и сварные соединения, при необходимости устранить утечки.

2. Опробовать продувку (просасывание) азота через корзину с загруженной шихтой (без поджига)

Порошок хрома с повышенным содержанием железа (бункер Ду100 на третьем ярусе) перемолоть на ВМ500 №2 с целью активации и разрушения окисной плёнки.

Сбросной кран реактора отсоединить от свечного коллектора, присоединить к нему еще один металлорукав высокого давления и погрузить его в ёмкость с водой для визуального контроля протока газа. Надёжно закрепить.

Не вынимая корзину из реактора на дно уложить сетку с ячейкой 0,5мм и засыпать слой ~10см ФХН10 фракции 1-5мм (предварительно отсеять из отсева ФХН10), сверху также уложить сетку 0.315мм и засыпать перемолотый хром на высоту 8-10см от верха корзины.

Установить крышку и провести герметизацию реактора. Подать в реактор азот давлением 65 атм. из общего реципиента. После набора давления приоткрыть на пол-оборота сбросной кран и контролировать проток по выделяющимся пузырькам, опробовать плавное увеличение расхода газа (для оценки возможности при синтезе). По окончании сбавить давление и провести разгерметизацию реактора.

3. Проведение СВС-синтеза в спутном потоке азота.

Сверху основной шихты – хрома засыпать слой 3-4см смеси (70%ТПП8+30%Cr), а на него такой же слой смеси состава (90%ТПП8+10%Cr). Смеси готовить в смесителе турбула 2.0 с загрузкой $\frac{1}{2}$ объёма шаров. Схема расположения слоев шихты в реакторе представлена на рисунке 3.12.

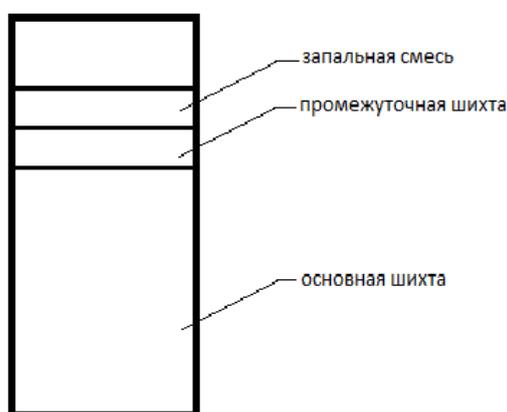


Рисунок 3.12 – Схема расположения слоев шихты

На верхнюю промежуточную смесь засыпать по центру ~50г. зап. смеси обычного состава (для ферросилиция азотированного).

Установить крышку и провести герметизацию реактора. Подать в реактор смесь аргонно-азотного газа давлением 65 атм. из общего реципиента. После

набора давления 31 атм. приоткрыть сбросной кран на требуемый расход азота, контролировать проток по выделяющимся пузырькам.

Произвести поджиг, контролировать разницу температуры охлаждающей воды реактора и давление азота. После охлаждения спёка и разнице температуры охлаждающей воды менее $0,5^{\circ}\text{C}$ перекрыть подачу азота, сравить давление и провести разгерметизацию реактора. В случае не спекания шихты повторить опыты с большим расходом азота.

Азотирование хрома проводим в фильтрационном режиме, в спутном потоке аргонно-азотной смеси при давлении свыше 30атм. Режим горения при азотировании хрома осуществляется в твердой фазе, при этом температура горения ограничивается температурой диссоциации нитрида хрома. Температура плавления низкоуглеродистого хрома составляет $1550-1670^{\circ}\text{C}$. [49] При давлении выше 30 атм. Температура горения составила $1220-1300^{\circ}\text{C}$. На рисунке 3.13 представлен типичный температурный профиль азотирования хрома.

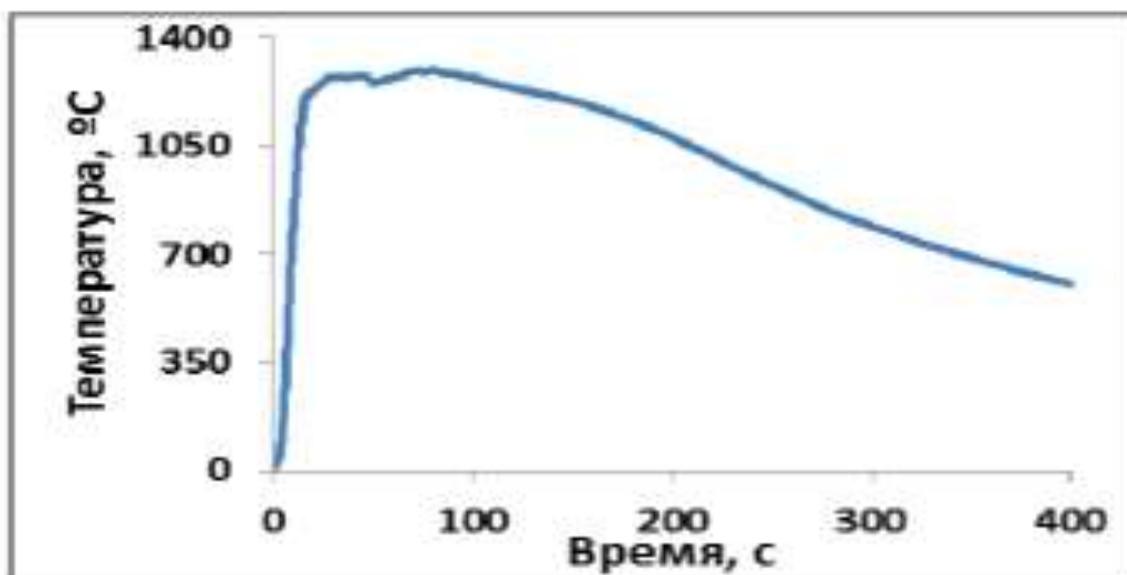


Рисунок 3.13 – Температурный профиль азотирования хрома

Благодаря твердофазному механизму азотирования хрома можно получить нитрид с 8,8-14,2% N.

3.5 Результаты экспериментального исследования

В экспериментах исследовали процесс горения порошка хрома в спутном потоке азотсодержащего газа при удельном его расходе $20 \text{ см}^3/\text{см}^2$. Для интенсификации процесса распространения волны горения в системе Cr-N₂ применяется принудительная фильтрация. В данном случае происходит снижение степени азотирования при увеличении скорости горения. При продувке чистым азотом и азото-аргонной смесью наблюдаются режимы сверхадиабатического разогрева. При спутном потоке использование газовой смеси способствует формированию инверсной волны горения.

В опытах использовали порошок хрома фракции 0-315 мкм. Вид исходного порошка хрома металлического представлен на рисунке 3.14.



Рисунок 3.14 – Порошок хрома металлического (Нормативный документ ГОСТ 5905-2004)

Внешний вид: мелкодисперсный порошок серого цвета, получаемый из хрома металлического путем двухстадийного измельчения. Минимальное содержание хрома составляет 97,5% (в зависимости от марки), крупность порошка хрома составляет 0-315 мкм.

Назначение:

- изготовление изделий порошковой металлургии;

- производство сварочных электродов, наплавочной проволоки, ленты;
- нанесение хромовых покрытий газопламенным или диффузионным способом;
- изготовление хромовых катодов и мишеней, используемых в установках вакуумного напыления.

В таблице 3.2 приведен химический состав хрома металлического.

Опыты проводили в опытно-экспериментальном СВС реакторе с образцами диаметром 187 мм и высотой 575 мм при разном давлении.

Таблица 3.2 – Химический состав хрома металлического

Массовая доля элемента, %								
Cr	Fe	P	Cu	Si	C	S	N	O
99,4	0,028	0,002	<0,002	<0,03	<0,01	0,002	0,002	0,031

В результате проведённых экспериментов установили, что химический состав получаемого продукта зависит от подаваемого давления в реактор.

В таблице 3.3 представлена зависимости химического состава от подаваемого давления в реактор.

Таблица 3.3 – Зависимость химического состава продукта от подаваемого давления

Давление, подаваемое в реактор	Азот	Кремний	Углерод	Сера	Фосфор	Алюминий	Хром	Железо	Кислород
10 атм	11,8	0,10	0,019	0,011	<0,002	0,14	86,1	1,28	0,2
15 атм	15,1	0,08	0,011	0,014	0,026	0,18	82,7	1,27	0,2
20 атм	16,5	0,09	0,026	0,011	<0,002	0,08	81,3	1,33	0,3
30 атм	16,3	0,06	0,040	0,013	<0,002	0,10	81,5	1,45	0,3

В таблице 3.4. представлены результаты проведенного опыта при начальном подаваемом давлении азота в реактор 30 атм.

Таблица 3.4 – Результаты опыта при изменении давления в реакторе свыше 30 атм

Время реакции, мин	Δ охлаждающей воды, °С	Температура отходящих газов, °С	Давление в реакторе, атм
10	-0,1	27,0	31,2
20	0	27,0	31,8
30	-0,4	27,0	32,2
60	-0,2	24,7	32,8
70	+1,1	25,0	31,7
80	+2,6	27,1	31,8
90	+1,0	27,8	32,2
100	+1,0	28,5	32,7
110	+1,1	28,6	32,8
120	+1,0	28,8	33,0
130	+0,7	29,4	33,2
140	+0,6	29,5	33,1
150	+0,7	29,4	32,8
160	+0,5	29,6	33,1

На рисунке 3.15 представлена зависимость расхода азота от скорости горения и степени азотирования хрома.

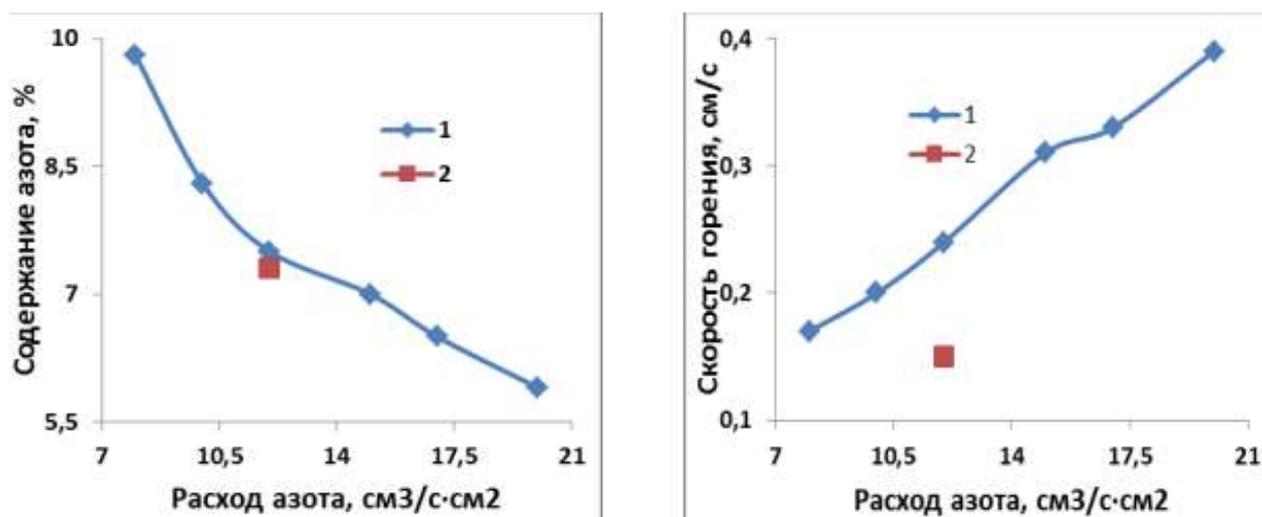
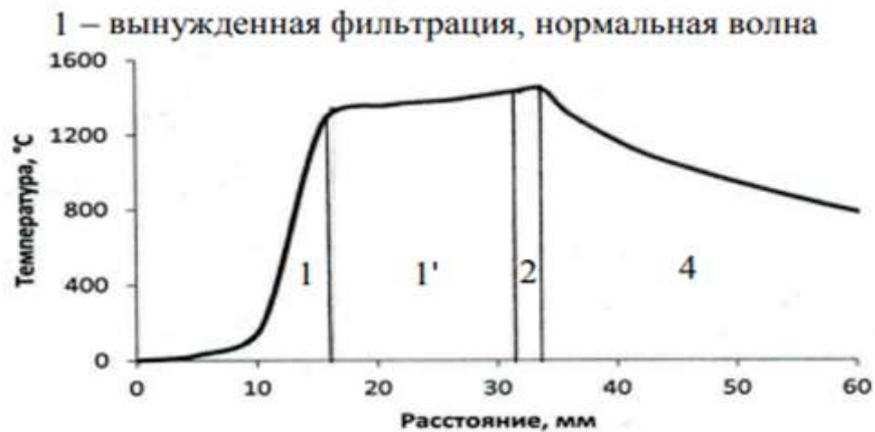
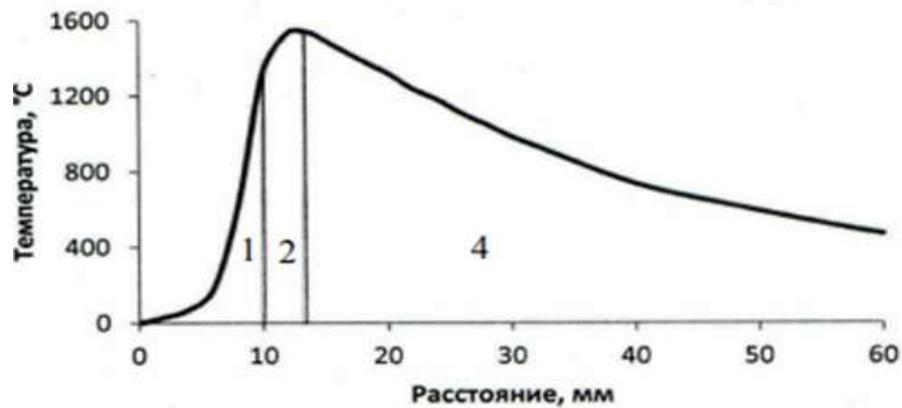


Рисунок 3.15 – Зависимость скорости горения и степени азотирования хрома от удельного расхода азота. 1 – горение в азоте, 2 – горение в смеси азота и аргона

В спутном потоке азота и смеси продукты горения хрома однофазны (Cr_2N). Результаты исследования горения хрома в спутном потоке представлены в таблице 3.5.

Таблица 3.5 – Горение хрома в спутном потоке

Параметры горения	Нормальная волна		Инверсная волна
	Дисперсность, мкм	63-80	
Пористость, %	80	80	80
Состав газа	азот	азот	Азот + 7% аргон
Давление, МПа	<0,2	<0,2	<0,2
Расход газа, $\text{см}^3/\text{с}\cdot\text{см}^2$	8	12	12
Скорость горения, мм/с	1,7	2,4	1,3



2 - вынужденная фильтрация, инверсная волна

Рисунок 3.16 – Температурные профили горения хрома в спутном потоке: 1 – нормальная волна, 2 – инверсная

На рисунке 3.17 представлен образец хрома, азотированного особой чистоты полученного в спутном потоке.



Рисунок 3.17 – Хром азотированный, полученный методом СВС в спутном потоке

Выводы по главе 3

1. В данной главе описан СВ-синтез лигатур для специальных сталей, который с помощью подбора технологических параметров проведения высокотемпературного синтеза позволяет обеспечить высокую точность химического состава синтезируемых лигатур.
2. Формирование инверсной волны горения хрома происходит в спутном потоке азотно-аргонной смеси с образованием нитрида азота Cr_2N при расходе газа $12 \text{ см}^3/\text{с}\cdot\text{см}^2$, скорость горения составляет $1,3 \text{ мм/с}$.
3. В результате экспериментов показана возможность получения на базе СВС-технологии азотированного хрома требуемых составов. Определены требования к исходным компонентам и технологические параметры СВ-синтеза для промышленного производства азотированного хрома в спутном потоке.
4. Доказана возможность получения на базе СВС-технологии порошка азотированного хрома заданного состава и особой чистоты: хром -82,7%, азот – 15,1%, кремний – 0,08%, углерод – 0,011%, сера – 0,014%, фосфор – 0,026%, алюминий – 0,18%, железо – 1,67% и кислород – 0,2%. Фракция – 0-63 мкм. Таким образом, твердофазный механизм азотирования хрома на практике позволяет достичь 15,2% концентрации азота в нитриде хрома.

ГЛАВА 4 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАЛЛОИЗДЕЛИЙ С ПОМОЩЬЮ АДДИТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

4.1. Особенности применения аддитивных технологий в металлургии

В общем случае под аддитивными технологиями или Additive Manufacturing (AM-технологии) понимают технологии лазерной печати изготовления изделий по их цифровой модели методом послойного добавления (add в переводе с английского – добавлять). В металлургии сырьем для AM-технологии являются металлопорошковые композиции со средним диаметром частиц $10\div 100\text{мкм}$. Единых требований к качеству таких порошков нет, на данный момент они устанавливаются производителями AM-машин (таблица 4.1).

Таблица 4.1 – Требования производителей AM-машин к сырью для аддитивных технологий

№ п/п	Компания-производитель AM-машин для лазерной печати	Средний диаметр частиц	Особые требования
1	Phenix (3D Systems), Франция	10 мкм	Только металлические порошки, поставляемые самой компанией
2	Concept Laser, Германия	$25\div 52$ мкм	Металлические порошки LaserCUSING,
3	Arcam, Великобритания	$45\div 100$ мкм	Температура плавления, пористость, влажность, сферическая форма частиц
4	SLM Solutions, Германия	$10\div 30$ мкм	Химический состав, пористость, влажность, текучесть в условиях гравитации
5	ИЛИСТ СПбГМТУ, Россия, Санкт-Петербург	$45\div 100$ мкм	Химический состав, температура плавления, пористость, влажность, сферическая форма частиц

В 2021 году введен в действие ГОСТ Р 59035-2020 «Аддитивные технологии. Металлопорошковые композиции. Общие требования»

Можно выделить следующие общие требования к металлопорошковым композициям:

- сферическая форма частиц, обеспечивающая более плотную «упаковку» частиц порошка в определенный объем;
- «текучесть» порошковой композиции в системах подачи материала с минимальным сопротивлением;
- влажность, которая может вызвать повышенное комкование мелкодисперсного порошка;
- насыпная плотность;
- плотность после утряски;
- уплотняемость.

Конкретные значения этих показателей варьируются в большом диапазоне в зависимости от состава порошка и требуемой точности при лазерной печати.

Ведущим производителем металлических порошков в России является АО «Полема» г. Тула. Металлические порошки в зависимости от химического состава могут производиться различными методами порошковой металлургии (таблица 4.2).

Таблица 4.2 – Методы порошковой металлургии для производства металлических порошков

№ п/п	Метод порошковой металлургии	Состав, вид порошков
1	Восстановление водородом	порошки вольфрама, молибдена
2	Восстановление гидридом кальция оксидов металлов	титан, хром, титан-цирконий, нержавеющие прессуемые стали и жаростойкие сложнолегированные сплавы, интерметаллиды
3	Распыление расплава газом и водой высокого давления	сплавы на основе хрома, никеля, железа, кобальта, меди, олова, цинка
4	Механическое измельчение	хром электролитический, никель-алюминиевые сплавы для катализаторов гидрирования, марганец-никелевый катализатор синтеза алмазов
5	Агломерирование	композиционные терморреагирующие порошки

Для АМ-технологий наибольшее применение нашел метод распыления (атомизации), который обеспечивает равномерный состав металлопорошковой композиции. Основными технологиями данного метода являются: газовая; вакуумная; центробежная.

При газовой атомизации металл расплавляется в плавильной камере VIM-атомайзера (Vacuum Induction Melting) в вакууме или инертной газовой среде. С помощью управляемого режима расплавленный металл подается в распылитель, где поток жидкого металла разбивается струей инертного газа под давлением (рисунок 4.1). Технологию получения порошков с использованием машин для вакуумного плавления называют VIGA – Vacuum Induction Melt Inert Gas Atomization, т. е. «технология газового распыления металла, расплавленного в вакуумной камере, методом индукционного нагрева» [28].

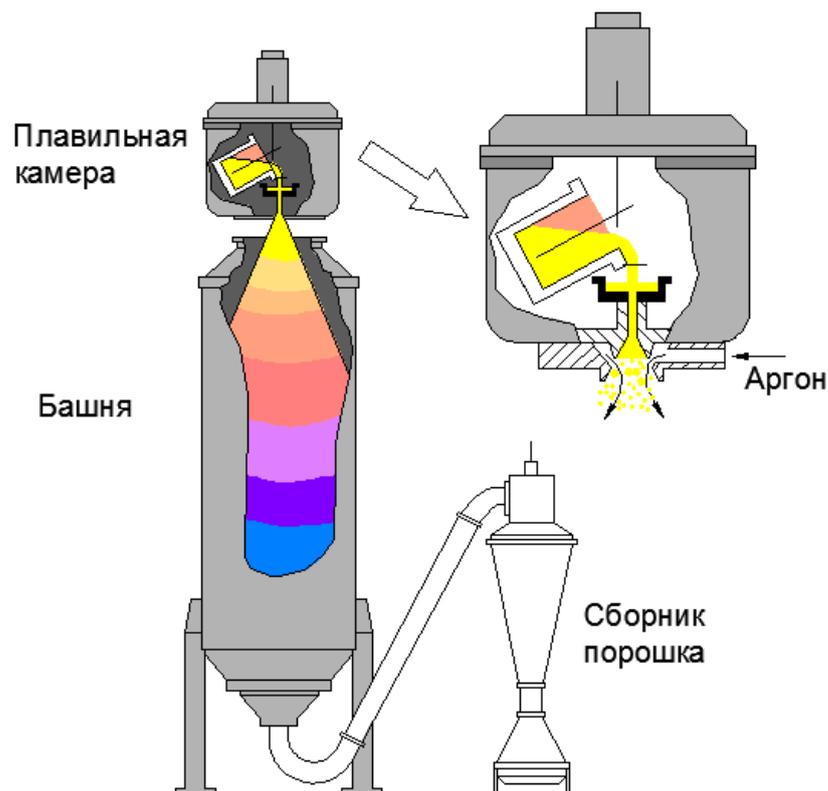


Рисунок 4.1 – Схема атомайзера VIGA [28]

Кондиционный порошок для металлов с температурой плавления не выше 1900°C получается только в рабочей стадии процесса, когда подача

распылительного газа происходит в строго определенном соотношении между количеством металла и объемом этого газа.

Порошки реактивных металлов – Ti, Zr, Hf, V, Pt, Ir, Nb, Mo и т. д. получают при помощи технологии EIGA (Electrode Induction Guide Inert Gas Atomization – индукционная плавка электрода с распылением газом). В качестве распыляющего газа применяют аргон [28]. При данной технологии выплавленные в форме электродов прутки металла при медленном вращении опускаются в кольцевой индуктор, расплавляются каплями и распыляются инертным газом в системе форсунок.

По технологии Plasma Atomization, получают особо чистые металлопорошковые композиции на основе Mo, Ti, Ni, Ta и Co-Cr. Плавление происходит в плазмотроне. Металл подводится в виде прутка диаметром 1-5мм.

Процесс вакуумной атомизации происходит при введении в расплав в плавильной камере водорода, гелия или азота при повышенном давлении, которое выталкивает расплав вверх к соплу вакуумной распылительной камеры. Растворенный газ за счет перепада давлений «взрывает» капли металла изнутри, придавая им сферическую мелкодисперсную форму.

При центробежной атомизации расплав распыляется электрической дугой между прутком материала Ø15-75 мм и вольфрамовым электродом.

В настоящее время основными видами аддитивных считаются Bed Deposition и Direct Deposition. Принципиальным отличием данных технологий является способ подачи металлопорошковой композиции. В технологии Bed Deposition слой порошка формируется на рабочей платформе, а затем с помощью лазера частички порошка сплавляются по заданной программе САD-модели. Разравнивание порошка осуществляется с помощью ролика. Излишки порошка удаляются с платформы построения или выжигаются лазером. Далее формируется следующий слой (рисунок 4.2).

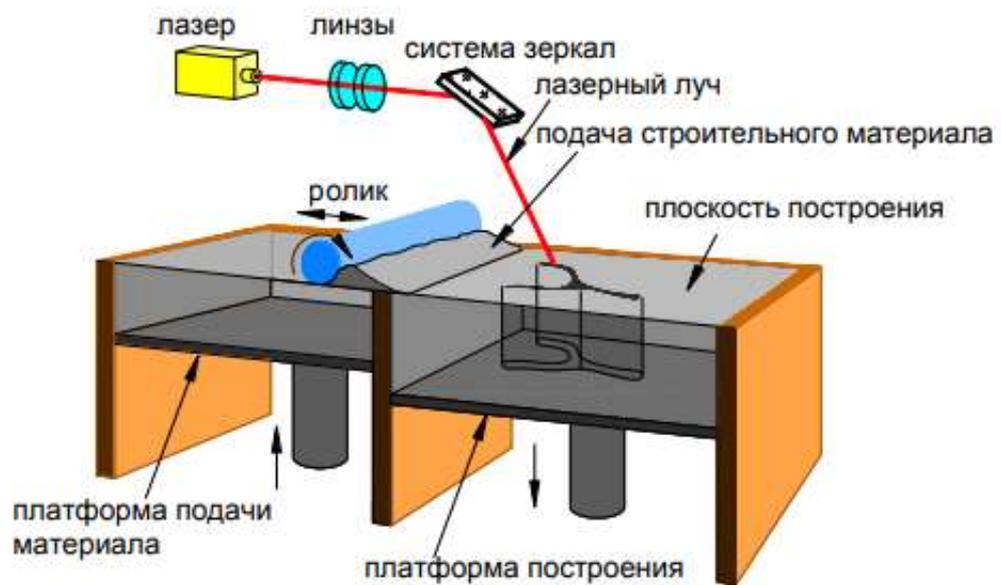


Рисунок 4.2 – Принципиальная схема технологии Bed Deposition [28]

К данному виду технологий относятся технологии:

- SLS - «селективного лазерного спекания» (SLS – Selective Laser Sintering), Германия. Лазер при этом является источником тепловой энергии и нагревает металлический порошок до полного растворения в сплав;
- DMLS - Direct metal laser sintering – «прямое металлическое лазерное спекание», Германия, при которой лазер нагревает частицы порошка так, чтобы их поверхности сварились друг с другом.

Различие процессов состоит в степени нагрева металлов. DMLS-процесс протекает при более низких температурах и требует меньшего количества энергии. При SLM-процессе получаемая деталь имеет более высокие прочностные характеристики.

В технологии Direct Deposition («прямое осаждение») металлопорошковая композиция через специальное сопло подается непосредственно в точку построения детали одновременно с энергией лазера (рисунок 4.3).

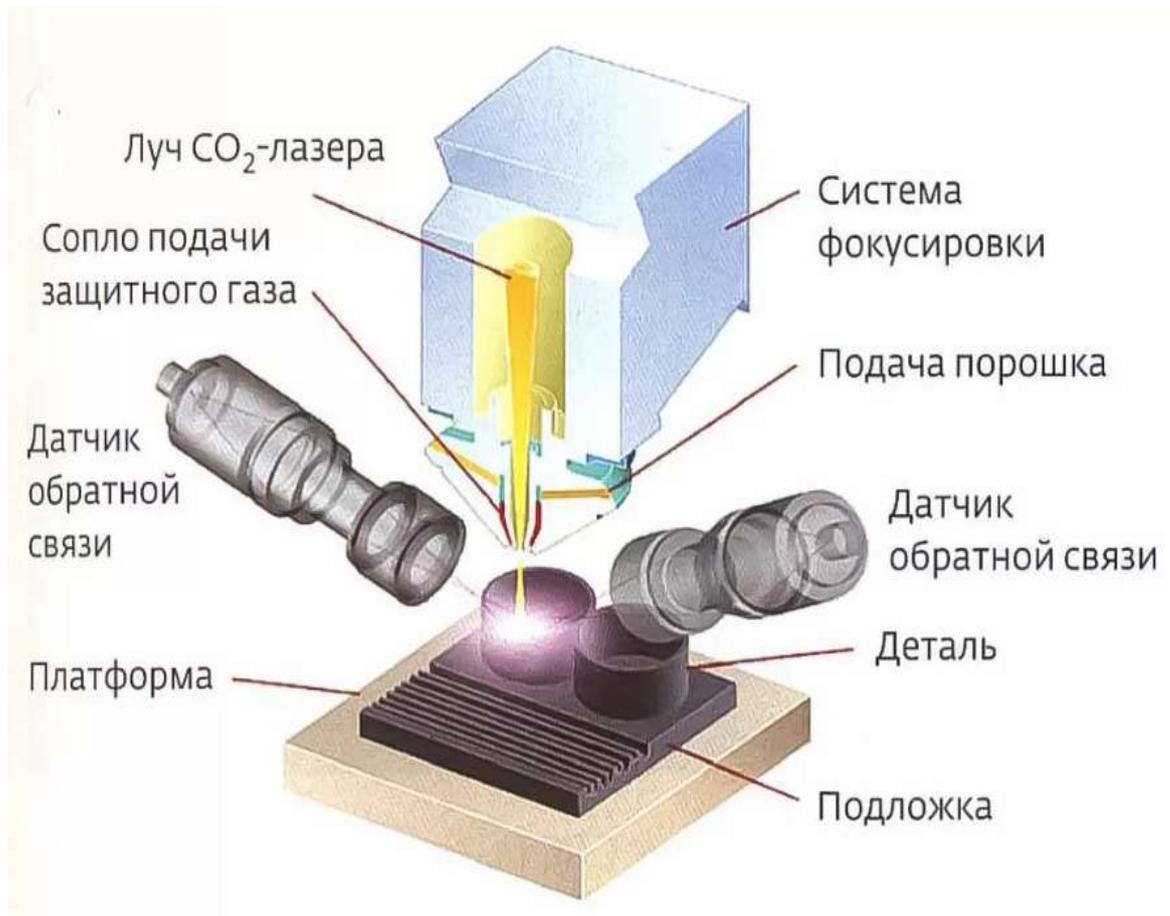


Рисунок 4.3 – Принципиальная схема технологии Direct Deposition [28]

К этому виду относится технология DMD - Direct Metal Deposition (США). При этом луч лазера фокусируется на заготовку для образования зоны расплавленного металла. Металлический порошок подводится из подающего лотка с помощью инертного газа в форсунку и тонкой струей впрыскивается в динамическую область расплава для увеличения ее объема. Луч лазера, управляемый компьютером, перемещается в соответствии с геометрией детали, послойно выращивает металлическую деталь.

WAAM-технология (Wire arc additive manufacturing) -это ростовая технология печати металлической проволокой на базе метода дуговой сварки (рисунок 4.4). Технология позволяет в сочетании с высокой производительностью получать образцы с высокими механическими характеристиками. Основной недостаток – неровность получаемой поверхности в результате электродуговой наплавки.



Рисунок 4.4 – Принципиальная схема WAAM-технологии печати [28]

Особенностью всех аддитивных технологий в металлургии является текучесть получаемого расплава при лазерной печати, что требует дополнительного создание поддерживающих структур при печати с последующим их удалением, или использования предварительно напечатанных керамический SLA-форм.

4.2. Модель эксперимента по получению металлоизделий на основе хрома азотированного особой чистоты

Задачей эксперимента является доказательство возможности получения металлоизделий высокой чистоты и качества с применением азотированного хрома. Эксперимент проводится в три этапа (рисунок 4.5).

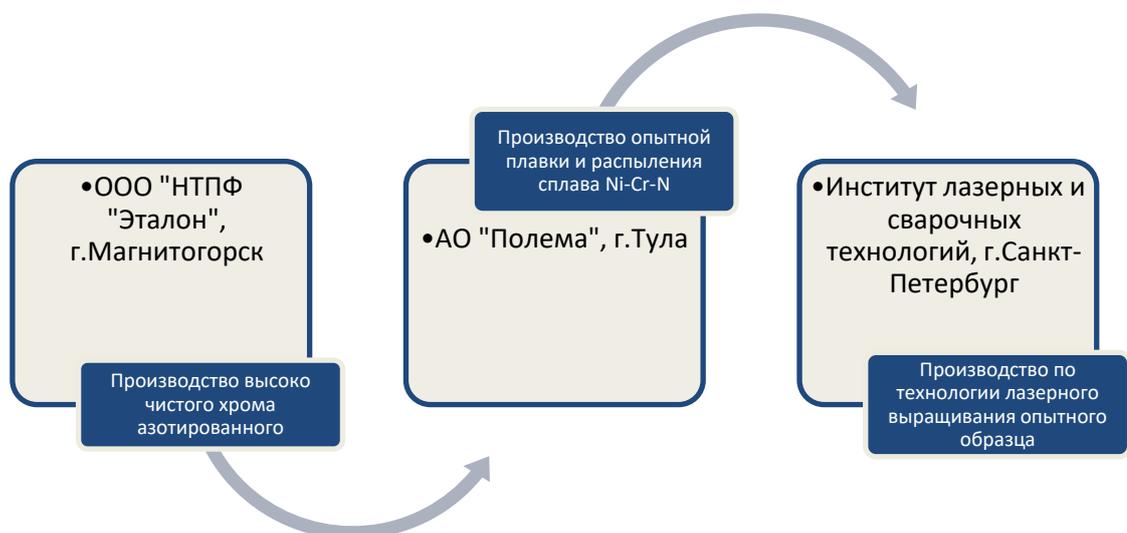


Рисунок 4.5 – Схема производства опытного изделия

Первый этап проводится на базе ООО «НТПФ «Эталон» (г. Магнитогорск). Задачей его являлось разработка технологии получения азотированного хрома особой чистоты с помощью СВС технологии и дальнейшая апробация технологии в производственных условиях (см. Глава 3). На данном этапе получен порошок особой чистоты следующего состава: азот – 15,1%, кремний – 0,08%, углерод – 0,011%, сера – 0,014%, фосфор – 0,026%, алюминий – 0,18%, хром – 82,7%, железо – 1,27% и кислород – 0,2%. Фракция – 0-63 мкм. Было произведено 20 кг.

Второй этап проводился на базе АО «Полема» (г. Тула). Его задачей являлось получение металлического порошка азотистого никель-хромового сплава марки ПР-АН55Х45. Выбор материала обусловлен жаростойкостью хром-никелевых сплавов, их высокой стойкостью к окислению, способностью длительной работы при температурах 1100-1200⁰С. Введение в сплав азота позволяет повысить прочность при высокой вязкости и износостойкость сплава. Азот выступает в качестве стабилизатора γ -фазы системы Cr-Ni-N, что позволяет расширить область применения сплава от деталей газотурбинных установок, колосников печей до авиастроения и космических технологий.

Технология данного этапа описана далее в параграфе 4.3. Было произведено металлического порошка сферической формы в количестве 200 кг.

Порошок был разделен на две партии по гранулометрическому составу: Партия 1 (фракция 100-160мкм); Партия 2 (30% фракция 40-60мкм; 30% 60-100мкм; 40% 100-160мкм).

Третий этап проводился на базе Института лазерных и сварочных технологий (г. Санкт-Петербург). Его задачей было получение металлических образцов для оценки их качества и дальнейшей возможности использования в промышленном производстве. Было изготовлено 9 образцов.

4.3. Технология производства металлических порошков для аддитивных технологий в АО «Полема»

Для производства металлического порошка марки ПР-АН55Х45 использовалась установка газового распыления расплавов металла с вакуумной камерой, представленная на рисунке 4.6.

Данная установка позволяет выпускать металлические порошки для селективного лазерного сплавления со сферической формой частиц, размер 40-200 мкм.

Технологическая схема получения металлического порошка представлена на рисунке 4.7.



Рисунок 4.6 – Установка распыления с вакуумной камерой

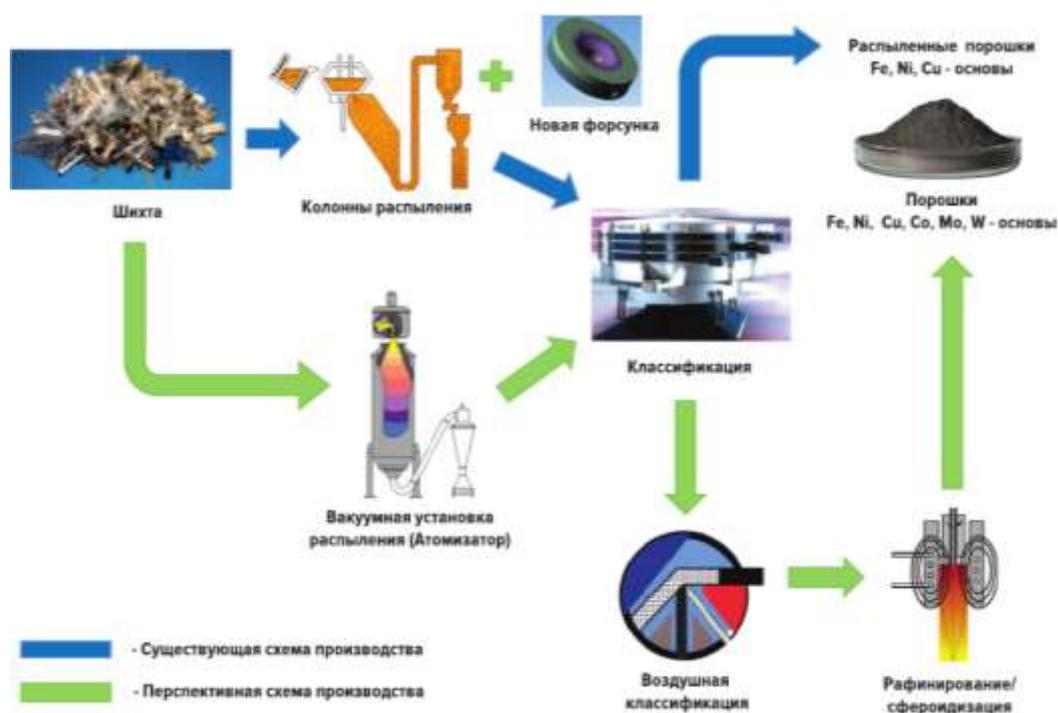


Рисунок 4.7 – Схема производства металлических порошков

Опытная партия порошка никель-хромового азотсодержащего сплава распылена в среде инертного газа - азота, фракция 40-160 мкм.

Химический состав порошка ПР-АН55Х45 представлен в таблице 4.3.

Таблица 4.3 – Химический состав опытного порошка ПР-АН55Х45

Массовая доля, %						
Ni	Cr	N	C	Fe	Al	Другие
основа	43-47	0.5-0.7	<0.1	<0.2	<0.3	S<0.01; P<0.01; O<0.5; Si<0.2/

4.4. Технология селективного лазерного выращивания металлических деталей

Технология лазерного выращивания металлических деталей является одним из новейших направлений аддитивных технологий. С ее помощью можно реализовать производство деталей для сложных узлов аэрокосмической и

оборонной техники. На рисунке 4.8 представлена установка лазерного выращивания.



Рисунок 4.8 – Установка лазерного выращивания металлических деталей ИЛИСТ

Процесс начинается с формирования на подложке равномерного слоя металлического порошка и дальнейшего его сплавления при помощи лазера.

Выращивание образцов проводилось на установке прямого лазерного выращивания ИЛИСТ-А3 (технология Bed Deposition, SLM (Selective Laser Melting, селективное лазерное плавление). Выращивание образцов проходило при локальной защите зоны обработки. В качестве защитного газа использовался аргон высокой чистоты. Лазерный луч фокусировался в точку диаметром 0,9 мм. В ходе эксперимента варьировалось энерговложение в выращиваемый материал путём изменения скорости перемещения рабочего инструмента и расхода присадочного материала. Расход порошка подбирался таким образом, чтобы обеспечивались заданные толщины слоёв 0,15 мм; 0,3 мм и 0,45 мм для каждой скорости перемещения. Мощность лазерного излучения при этом оставалась неизменной. Соответствие номеров образцов и изменяемых параметров приведено в таблице 4.4. Типичная форма выращенного образца приведена на рисунке 4.9.

Таблица 4.4 – Варьируемые параметры при выращивании из материала ПР-АН55Х45

№ образца	Скорость перемещения рабочего инструмента, мм/с	Расход порошка, г/мин
1	10	2,65
2		5,30
3		7,95
4	15	3,98
5		7,95
6		11,92
7	20	5,30
8		10,61
9		15,91

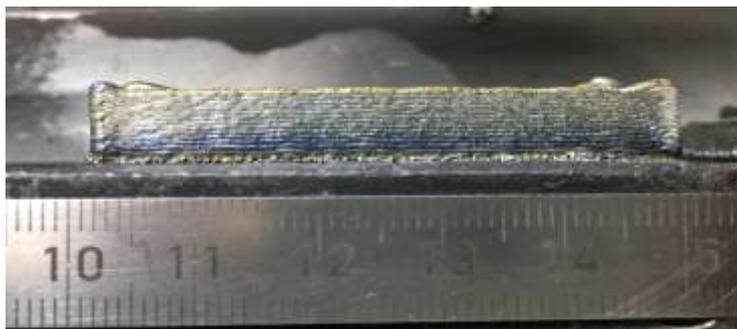


Рисунок 4.9 – Образец из материала ПР-АН55Х45, полученный методом прямого лазерного выращивания

Во время выращивания было установлено, что существует принципиальная возможность формирования образцов во всех диапазонах исследованных параметров. Образцы имеют равномерную геометрию наносимого слоя. Отсутствуют такие внешние дефекты как, наплывы, утонения и пр. Данный факт свидетельствует об устойчивости процесса прямого лазерного выращивания.

По результатам металлографического исследования установлено, что уменьшение погонной энергии приводит к образованию трещин и несплавлений между частицами присадочного материала. Практически во всех образцах

обнаружена пористость. Типичные фотографии структуры выращенных образцов приведены на рисунке 4.10.



а)



б)

Рисунок 4.10 – Фотографии микрошлифов материала полученного методом прямого лазерного выращивания из порошка ПР-АН55Х45. а) Образец №5 с отсутствием макродефектов; б) Образец №4 с трещиной и порами

Эксперимент проводился в три этапа:

1) использовался порошок с однородным гранулометрическим составом – Партия 1;

2) использовался порошок с разнородным гранулометрическим составом – Партия 2;

3) использовался порошок с разнородным гранулометрическим составом – Партия 2, дополнительно применен подогрев до 200⁰С платформы построения.

Результаты металлографической исследований образцов представлены в таблице 4.5.

Таблица 4.5 – Результаты металлографического исследования

№ образца	Дефекты, выявленные по результатам металлографического контроля		
	Партия 1	Партия 2	Партия 2 + подогрев платформы построения до 200°C
1	-	-	-
2	поры	поры	поры
3	-	поры	-
4	поры, трещина	поры	-
5	-	-	-
6	поры	-	-
7	поры	поры	-
8	несплавления между частицами	несплавления между частицами	-
9	поры, несплавления между частицами	несплавления между частицами	несплавления между частицами

Аналогичные исследования структуры и свойств изделий из жаростойких сплавов на основе Ni–Cr–CrN с высоким содержанием азота, полученных с применением аддитивной технологии методом DMLS прямого лазерного сплавления порошковых материалов проводились на базе НИЦ «Курчатовский институт» – ЦНИИ КМ «Прометей» [26]. Эти исследования косвенно подтверждают результаты проведенного эксперимента.

Выводы по главе 4

1. Существует принципиальная возможность использования порошка марки ПР-АН55Х45 при аддитивном производстве изделий методом прямого лазерного выращивания. Процесс происходит с устойчивым формированием наносимого слоя, что свидетельствует о равномерности распределения присадочного материала относительно лазерного луча и зоны обработки. Во всех девяти образцах не обнаружено дефектов, выходящих на поверхность.

2. Образцы, выполненные на режимах с большей погонной энергией (скорость перемещения рабочего инструмента 20 мм/с), обладают меньшим количеством дефектов. Оптимальным является расход порошка 5÷10 г/мин. При уменьшении погонной энергии прослеживается тенденция к образованию несплавлений между частицами порошка и трещинам.

3. Дополнительный подогрев платформы построения до 200⁰С обеспечивает лучшее качество образцов.

4. Имеется целесообразность продолжения исследований структуры и свойств материала из сплава ПР-АН55Х45, полученного методом прямого лазерного выращивания.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований предложена технология получения композиционных сплавов на основе нитридов хрома в режиме спутного горения с предварительным подогревом реагирующего газа. Усовершенствованная технология позволяет осуществлять СВС-процесс при повышенной температуре и синтезировать сплавы повышенной чистоты для производства уникальных специальных сталей и сплавов; определены основные параметры технологии получения СВС-лигатур на основе нитридов хрома для выплавки специальных сталей и сплавов, применяемых в аддитивном и традиционном производствах. Усовершенствована конструкция СВС-реактора, позволяющая осуществлять СВС-процесс в условиях спутного горения с предварительным подогревом реагирующего газа и/или тигля с шихтой (заявка на изобретение № 2024 130 220 от 07.10.2024г.). Подтверждена **научная гипотеза**, согласно которой, получение специальных сталей и сплавов с уникальными характеристиками для аддитивных и традиционных технологий может быть достигнуто в результате совершенствования применяемых при выплавке металла легирующих материалов, а именно СВС-лигатур на основе нитридов хрома путем снижения в них концентрации вредных примесей и получения строгого регламентированного химического и гранулометрического состава материалов.

Для получения металлических порошков сферической формы азотистых никель-хромовых сплавов синтезирована и успешно опробована лигатура нитрида хрома особой чистоты следующего состава: хром – 82,7%, азот – 15,1%, кремний – 0,08%, углерод – 0,011%, сера – 0,014%, фосфор – 0,026%, алюминий – 0,18%, железо – 1,67% и кислород – 0,2%, фракции 0÷63 мкм. Показано, что твердофазный механизм азотирования хрома при СВС-процессе позволяет достичь 15,2% концентрации азота в нитриде хрома.

В ходе исследования решены следующие задачи:

1. Проанализированы особенности применения и способы повышения качества современных спецсталей и сплавов. Предложена классификация спецсталей по специальным свойствам. Обоснована возможность и целесообразность применения азота в качестве легирующего элемента в ряде современных спецсталей. Установлена и математически описана зависимость влияния давления азота на степень азотирования хрома и феррохрома в СВС-реакторе. Раскрыты проблемы, связанные с получением азотсодержащих сталей по классическим технологиям. Решение многих проблем может быть применено в рамках современных аддитивных технологий.

2. Технология производства азотированных материалов СВС-методом разработана и апробирована в условиях предприятия НТПФ «Эталон» и ООО «Кристалл» (приложения 2, 3). В рамках данной технологии определены оптимальные технологические параметры синтеза азотированных хромсодержащих лигатур особо чистых по примесям в промышленных СВС-реакторах и разработан требуемый состав лигатур. Описаны требования, предъявляемые к исходному сырью. Применяемый в технологическом процессе азот должен иметь особую степень чистоты с объемной долей не менее 99,999%. Доказана целесообразность подогрева газообразного азота до температуры 350⁰С при синтезе нитрида феррохрома и нитрида хрома. Впервые исследован процесс спутного горения порошков алюмотермического хрома и феррохрома в токе азота с его предварительным подогревом. Показано, что при одинаковом расходе реагирующего газа повышение его начальной температуры до 300-600 °С приводит к увеличению температуры СВС-процесса на 230-380⁰С, что в свою очередь положительно влияет на концентрацию в продуктах вредных примесей: S, C, O и др.

Математически описана зависимость растворимости азота в твердом хrome от температуры в интервале 1000÷1450⁰С. Показано, что для увеличения концентрации азота в хромсодержащих сплавах, необходимо повысить давление при СВС-процессе до 8÷9 МПа.

3. В качестве исходного сырья для СВС-синтеза лигатур на основе нитридов хрома в режиме спутного горения предпочтительны порошки хрома металлического марки Х99 (ГОСТ 5905-2004) и феррохрома марки ФХ002А (ГОСТ 4757-91), как наиболее чистые по примесям и дисперсные. Разработаны технологические карты производства азотированного хрома и феррохрома. Предложены формулы для определения линейной и массовой скорости твердофазного горения хрома и феррохрома при повышенном давлении азота. С учетом проведенного математического анализа выполнен хронометраж основных операций технологического процесса получения особо чистого хрома и феррохрома. Длительность технологических процессов составляет 1037 мин и 899 мин соответственно.

В результате проведенного эксперимента получен порошок особо чистого нитрида хрома (хром – 82,7%; азот – 15,1%), фракции $0 \div 63$ мкм, который обеспечивает производство металлических порошков со сферической формой частиц. Доказана возможность применения СВ-синтеза лигатур для специальных сталей. Показана возможность получения лигатур со строго заданным химическим составом. Успешно проведен эксперимент на базе АО «Полема» (г. Тула) по получению металлического порошка уникального азотистого никель-хромового сплава марки ПР-АН55Х45. Выбор материала обусловлен жаростойкостью хром-никелевых сплавов, их высокой стойкостью к окислению, способностью длительной работы при температурах 1100-1200⁰С. Введение в сплав азота позволяет повысить прочность при высокой вязкости и износостойкость сплава. Азот выступает в качестве стабилизатора γ -фазы системы Cr–Ni–N, что позволяет расширить область применения сплава от деталей газотурбинных установок, колосников печей до авиастроения и космических технологий.

4. Успешно проведен эксперимент получения металлоизделий при аддитивном производстве изделий методом прямого лазерного выращивание образцов на установке прямого лазерного выращивания ИЛИСТ-А3 на базе

Института лазерных и сварочных технологий (г. Санкт-Петербург). Проводимый эксперимент показал устойчивое формирование наносимого слоя высокого качества без выходящих на поверхность дефектов, причем оптимальными оказались режимы с большей погонной энергией (скорость перемещения рабочего инструмента 20 мм/с) и расходом порошка 5÷10 г/мин при подогреве платформы построения до 200⁰С.

На данный момент целесообразно продолжение исследований по влиянию технологических параметров СВС-технологии на качество азотированных материалов, а также дальнейшее изучение структуры и свойств материала из сплава ПР-АН55Х45, полученного методом прямого лазерного выращивания.

Область практического применения достаточно широка, технология может быть использована в порошковой металлургии, в аддитивных технологиях, при выплавке азотистых сталей. Данный проект обладает высокой ресурсоэффективностью и является ресурсосбережливым.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Анциферов, В.Н. Порошковая металлургия и напыленные покрытия / В.Н. Анциферов, Г.В. Бобров, Л.К. Дружин. – М. : Металлургия, 1987. –791 с.
2. Банных, И.О. Влияние легирования на прочностные свойства и механизмы упрочнения азотсодержащих аустенитных сталей после горячей деформации и отжига / И.О. Банных // Металлы. – 2017. – № 6. – С. 74-80.
3. Банных, О.А. Дисперсионно-твердеющие немагнитные ванадий содержащие стали / О.А. Банных, В.М. Блинов. – М.: Наука, 1980. – 192 с.
4. Безобразов, С.В. Выплавка азотированного феррохрома в промышленной вакуумной индукционной печи / С.В. Безобразов, Железнов Д.Ф., Чарушникова Г.В. [и др.] // Производство ферросплавов. – Челябинск: Юж.-Урал. кн. изд-во, 1973. – Вып.2. – С. 83-88.
5. Безобразов, С.В. Качество хромистых ферросплавов / С.В. Безобразов, А.С. Дубровин, В.Л. Кузнецов [и др.]. – М.: Металлургия. – Вып.2. – 1973. – С. 104 -117.
6. Безобразов, С.В. Растворимость азота в высокохромистых расплавах системы железо-хром / С.В. Безобразов, А.Г. Пономаренко, Е.Н. Иноземцева // Металлы. – 1980. – № 3. – С. 53-59.
7. Блинов, В.М. Влияние термической обработки на структурные превращения и свойства высокоазотистых хромистых сталей / В.М. Блинов, А.В. Елистратов, Е.И. Морозова [и др.] // Металловедение и термообработка. – 2000. – № 6. – С. 19-24.
8. Болгар, А.С. Термодинамические свойства нитридов / А.С. Болгар, В.Ф. Литвиненко. – Киев : Наумова думка, 1980. – 284 с.
9. Борнацкий, И.И. Производство стали / И.И. Борнацкий, В.Ф. Михневич, С.А. Яргин. – М.: Металлургия, 1991. – 400 с.
10. Браверман, Б.Ш. Горение хрома в азоте / Б.Ш. Браверман, М.Х. Зиатдинов, Ю.М. Максимов // Физика горения и взрыва. – 1999. – Т. 35. – №5 – С. 40-45.

11. Братковский, Е.В. Специальные стали : учеб. Пособие для вузов / Е.В. Братковский [и др.]. – Новотроицк : НФ НИТУ «МИСиС», 2013 – 87 с.

12. Брауэр, Г.Б. Закономерности горения "безгазовых" систем в спутном потоке инертного газа : дис. ... канд. физ.-мат. наук / Г.В. Брауэр. – Черноголовка, 2010. – 149 с.

13. Букреев, А.Е. Разработка технологии получения азотированных хромсодержащих лигатур методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза : дис. ... канд. техн. наук / А.Е. Букреев. – Магнитогорск, 2010. – 139 с.

14. Гаврилюк, В.Г. Влияние азота на структуру и свойства γ - и α -железа и перспективные направления разработки высокоазотистых сталей / В.Г. Гаврилюк, С.П. Ефименко // Труды I Всесоюзной конференции «Высокоазотистые стали». – Киев. – 1990. – С. 5-26.

15. Гасик, М.И. Газы и примеси в ферросплавах / И.М. Гасик, В.С. Игнатъев, А.Ф. Каблуковский [и др.]. – М. : Metallurgia, 1970. – 149 с.

16. Гольдштейн, М.И. Специальные стали: учеб. для вузов / М.И. Гольдштейн, С.В. Грачев, Ю.Г. Векслер. – М.: Metallurgia, 1985. – 408 с.

17. Григоренко, Г.М. Влияние углерода на растворимость азота в жидком феррохроме / Г.М. Григоренко, А.В. Рабинович, В.В. Ярошенко // Проблемы спецэлектрометаллургии. – 1986. – №3 – С. 72-74.

18. Григоренко, Г.М. Исследование процессов взаимодействия азота с металлом при ПДП / Г.М. Григоренко, Г.Ф Торхов, В.И Лакомский. // Доклады Академии наук СССР. – 1970. – №1. – С. 194-201.

19. Григорьев, О.И. Плазменно-дуговая плавка легированных азотом сталей / О.И. Григорьев, А.Б. Шалькевич, О.С. Мурадян [и др.] // Сталь. – 1990. – № 12. – С. 35-36.

20. Григорян, В.А. Теоретические основы электросталеплавильных процессов / В.А. Григорян, Л.И. Белянчиков, А.Я. Стомахин. – М. : Metallurgia, 1987. – 272 с.

21. Гудремон, Э. Специальные стали: учеб. для вузов / Э. Гудремон. – М. : Metallurgia, 1966. – 1275 с.

22. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: В 3 т.: Т.2 / Под общей редакцией Н.П. Лякишева. – М. : Машиностроение, 1997. – 1024 с.

23. Дюдкин, Д.А. Технологические и энергетические аспекты эксплуатации агрегата ковш-печь / Д.А. Дюдкин // Сталь. – 2005. – №8. – С. 30-33.

24. Ефименко, С.П. Коррозионно-стойкая немагнитная износостойкая сталь / С.П. Ефименко, В.М. Пановко, Е.М. Лещинская [и др.]. – Киев, 1996.

25. Жекова, Л.Ц. Исследование возможности создания высокоазотистых сталей с использованием метода плавки во взвешенном состоянии под высоким давлением / Л.Ц. Жекова, Ц.В. Рашев // Metallurg. – 2007. – № 02 – С. 37-41.

26. Зиатдинов, М.Х. Исследование структуры и свойств изделий из жаростойких сплавов на основе Ni–Cr–CrN с высоким содержанием азота, полученных с применением аддитивной технологии прямого лазерного сплавления порошковых материалов / М.Х. Зиатдинов, А.С. Жуков, Н.С. Евсеев [и др.]. // Вестник Томского государственного университета. Математика и механика. – 2022. – № 76. – С. 118-130.

27. Зиатдинов, М.Х. Развитие теоретических и технологических основ самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) при разработке промышленной технологии производства материалов для сталеплавильного и доменного производств: дис. ... д-ра техн. наук / М.Х. Зиатдинов. – Томск, 2016. – 270 с.

28. Зленко, М.А. Аддитивные технологии в машиностроении / М.А. Зленко, А.А. Попович, И.Н. Мутылина. – Санкт-Петербург : Изд-во Политех. университета, 2013. – 222 с.

29. Игнатенко, Г.Ф. Технология выплавки высокоазотированного безуглеродистого феррохрома алюминотермическим методом / Г.Ф. Игнатенко, Ю.Л. Плинер, С.И. Лаппо [и др.] // Сталь. – 1960. – №9. – С. 817-818.

30. Измайлов, В.А. К вопросу о растворимости азота в железе при плазменно-дуговом нагреве / В.А. Измайлов, В.А. Истомин, А.В. Измайлов // Электрометаллургия. – 2004. – №1 – С. 3-7.

31. Кипарисов, С.С. Порошковая металлургия / С.С. Кипарисов, Г.А. Либенсон. – М.: Металлургия, 1972. – 496 с.

32. Королев, Л.Г. Растворимость азота в жидких сплавах железа с ванадием / Л.Г. Королев, А.Н. Морозов // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. – 1962. – № 7. – С. 27-29.

33. Корчинский, М. Передовые металлические конструкционные материалы и новая роль микролегированных сталей / М. Корчинский // Сталь. – 2005. – № 6. – С. 124-130.

34. Костина М.В. Особенности сталей легированных азотом / М.В. Костина, О.А. Банных, В.М. Блинов. // Металловедение и термообработка. – 2000. – №12. – С. 3-6.

35. Костина, М.В. Развитие принципов легирования Cr-N сталей и создание коррозионно-стойких сталей нового поколения со структурой азотистого мартенсита и аустенита для высоконагруженных изделий современной техники : автореф. дис. ... д-ра техн. наук / М.В. Костина. – Москва, 2003. – 42 с.

36. Костина, М.В. Развитие принципов легирования Cr-N сталей и создание коррозионно-стойких сталей нового поколения со структурой азотистого мартенсита и аустенита для высоконагруженных изделий современной техники : диссертация ... доктора технических наук / М.В. Костина. - Москва, 2003. – 237 с.

37. Латаш, Ю.В. Растворимость азота в жидких меди, никеле и сплавах Cu-Cr, Ni-Cr / Ю.В Латаш, Г.Ф Торхов, Ю.И. Костенко // Известия АН СССР. Металлы. – 1986. – №1. – С. 45
38. Левин Ф.Л. Высокопрочные аустенитные стали / Ф.Л. Левин, М.В. Приданцев, Н.П. Талов. – М. : Metallurgiya, 1969. – 248 с.
39. Легирование стали азотом при электрошлаковых процессах / Б.Е. Патон, Б.И. Медовар, В.Я. Саенко, В.А. Тихонов // Высокоазотистые стали: Труды I всесоюзной конференции – Киев : Изд-во Института металлофизики АН УССР, 1990. – С. 258-260.
40. Легирование стали газообразным азотом в ковше / В.П. Немченко, В.А. Козьмин, В.И. Довгопол [и др.] // Черная металлургия: Бюл. института «Черметинформация». – 1975. – №3. – С. 37.
41. Легирующий материал : NITRO-FESIL A : ТУ 0821-056-21600649-2016. – М. : Стандартиформ, 2016. – 12 с.
42. Легирующий материал на основе нитрида хрома : ТУ 0840-053-21600649-2016. – М. : Стандартиформ, 2016. – 10 с.
43. Легирующий материал нитрид феррованадия FERVANIT : ТУ 0857-054-21600649-2016. – М. : Стандартиформ, 2016. – 14 с.
44. Легирующий материал: Ферросиликомарганец азотированный.: ТУ 0830-057-21600649-2016. – М. : Стандартиформ, 2016. – 14 с.
45. Линчевский, Б.В. Вакуумная металлургия стали и сплавов / Б.В. Линчевский. – М. : Metallurgiya, 1970. – 258 с.
46. Линчевский, Б.В. Техника металлургического эксперимента. / Б.В. Линчевский – М.: Metallurgiya, 1979. – 256 с.
47. Малущин, Н.Н. Плазменная наплавка и азотирование наплавленных деталей горно- металлургического комплекса / Н.Н. Малущин, Д.В. Валуев // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2012. – № 12. – С. 105-108.

48. Манашев, И.Р. Разработка СВС-технологии получения композиционной борсодержащей лигатуры для микролегирования стали : дис. ... канд. техн. наук / И.Р. Манашев. – Магнитогорск, 2010. – 113 с.

49. Манашев, И.Р. Технология производства азотированных ферросплавов методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. / И.Р. Манашев, Т.О. Гаврилова, И.М. Шатохин [и др.] // Теория и технология металлургического производства. – 2019. – № 4(31). – С. 4-12.

50. Манашев, И.Р. Утилизация дисперсных отходов ферросплавного производства на базе металлургического СВС-процесса / И.Р. Манашев, Т.О. Гаврилова, И.М. Шатохин [и др.] // Известия высших учебных заведений. Черная Металлургия. – 2020 – №63(8). – С. 591-599.

51. Медведев, М.Г. Структурообразование и формирование функциональных свойств при термомеханическом упрочнении азотсодержащих сталей : автореф. дис. ... канд. техн. наук.: 05.16.01 / М.Г. Медведев. – Москва, 2010. – 25 с.

52. Меньшенин, В.М. Кинетика азотирования твердого феррохрома / В.М. Меньшенин, С.В. Безобразов, А.Г. Понаморенко // Производство ферросплавов. – Челябинск : Юж.-Урал. кн. изд-во, 1972. – Вып.1. – С.31-35.

53. Меньшенин, В.М. Продувка жидкого феррохрома газообразным азотом / В.М. Меньшенин, С.В. Безобразов // Производство ферросплавов. – Челябинск : Юж.-Урал. кн. изд-во, 1973. – Вып.1. – С. 33-36.

54. Металлотермия // НИИМ. Тематический сборник научных трудов. – 1991. – № 17. 192 с.

55. Мизин, В.Г. Ферросплавы. / В.Г. Мизин, Н.А. Чирков, В.С. Игнатъев [и др.] // Справочное изд. – М.: Металлургия, 1992. – 415 с.

56. Моделирование поведения азота при плазменно-дуговом переплаве / М.П. Шалимов, В.Н. Бороненков, Н.Д. Афанасьев // Высокоазотистые стали : Труды I всесоюзной конференции – Киев : Изд. Института металлофизики АН УССР, 1990. – С. 258-260.

57. Мозговой, В.С. Растворимость азота в жидком хrome и расплавах хрома и кремния / В.С. Мозговой, А.М. Самарин // Изв. АН СССР. ОТН. – 1950. – № 10. – С. 1529-1536.

58. Мозговой, В.С., Самарин А.М. Растворимость азота в расплавах хрома и углерода, хрома и железа, хрома, железа и углерода / В.С. Мозговой, А.М. Самарин // Физико-химические основы производства стали. – М. : Изд-во АН СССР, 1957. – С. 586-589.

59. Моисеев, В.В. Азотирование коррозионно-стойкой стали на установке ВКО / В.В. Моисеев, А.В. Сушников, М.И. Махнев [и др.] // Электрoметаллургия. – 2007. – № 9 – С. 11-13.

60. Набивная желобная масса / И.Р. Манашев, М.Х. Зиатзидинов, Э.М. Манашева [и др.] // Патент № 2 731 749 РФ: заявлен 27.01.2020г. – МПК С04В 35/66, 35/103, 35/528.

61. Некоторые физико-химические аспекты проблемы производства легированных азотом сталей плавильными методами / С.П. Ефименко, В.И. Алексеев // Металлы. – 2002. – №1. – С. 10-17.

62. Носов, А.Д. Технология производства в кислородно-конвертерном цехе ОАО «ММК» металла для получения анизотропной трансформаторной стали нитридным способом: дис. ... канд. техн. наук / А.Д. Носов. – Магнитогорск, 2005. – 142 с.

63. Огнеупорные материалы на основе нитрида кремния : ТУ 1517-059-21600649-2016. – М. : Стандартиформ, 2016. – 14 с.

64. Опыт и перспективы легирования стали газообразным азотом / В.П. Немченко, В.А. Козьмин, В.И. Довгопол [и др.] // Сталь. – 1976. – № 10. – С. 892-896.

65. Освоение технологии выплавки в дуговых электропечах коррозионностойкой немагнитной стали с высоким содержанием азота / В.В. Войнов, Г.Б. Волинский, Ю.Н. Борисов [и др.] // Сталь. – 1999. – № 9. – С. 30-31.

66. Панфилова, Л.М. Использование комплексных V-содержащих лигатур, полученных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, для производства сталей различного назначения / Л.М. Панфилова, Л.А. Смирнов, А.А. Филиппенков // Проблемы производства и применения сталей с ванадием: Материалы Международ. научно-техн. семинара, 1995. – С. 127-143.

67. Петров, А.К. Выплавка азотсодержащей стали с использованием азотированного феррованадия / А.К. Петров, И.Х. Кутуев, А.И., Хитрик [и др.] // Сталь. – 1979. – №7. – С. 508-510.

68. Помарин, Ю.М. Абсорбция азота высокохромистыми расплавами и жидким хромом при повышенном давлении / Помарин Ю.М., Григоренко Г.М., Шеревера А.В. // Металлы. – 1990. – № 5. – С. 40-45.

69. Приданцев, М.В. Высокопрочные аустенитные стали / М.В. Приданцев, Н.П. Талов, Ф.М. Левин. – М.: Металлургия, 1969. – 247 с.

70. Рашев, Ц.В. Высокоазотистые стали / Ц.В. Рашев // Металлургия под давлением. – София: Изд-во Болгарской академии наук "Проф. Марин Дринов", 1995. – 218 с.

71. Рашев, Ц.В. Производство легированной стали / Ц.В. Рашев – М. : Металлургия, 1981. – 248 с.

72. Рашев, Ц.В. Производство легированной стали / Ц.В. Рашев. – М. : Металлургия, 1981. – 246 с.

73. Рашев, Ц.В. Создание лабораторных и промышленных установок для одностадийного производства высокоазотистой стали / Ц.В. Рашев // Электрометаллургия. – 2004. – № 2 – С. 6-10.

74. Ригина, Л.Г. Исследование и разработка технологии ЭШП и ЭШПД хромомарганцевых сталей, легированных азотом : дис. ... канд. техн. наук : 05.16.02. / Л.Г. Ригина. – М., 2005. – 149 с.

75. Ригина, Л.Г. Легирование стали азотом / Л.Г. Ригина // Электрометаллургия. – 2005. – № 2 С. 14-21.

76. Свяжин А.Г. Легирование стали азотом // Черная металлургия: Бюл. НТИ. – 1990. – № 6. – С. 23-32.

77. Свяжин А.Г., Ефименко С.П., Капуткина Л.М. Анализ перспективных технологий производства азотсодержащих сталей // Сталь. – 1997. – №9. – С. 14-18.

78. Свяжин, А.Г. Исследование физикохимических свойств жидкого железа и сплавов железо-углерод с применением плавки во взвешенном состоянии (упругость пара, растворимость азота) : дис. ... канд. техн. наук : 05.16.02. / А.Г. Свяжин. – М., 1966. – 116 с.

79. Свяжин, А.Г. Стали, легированные азотом / А.Г. Свяжин, Л.М. Капуткина // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. – 2005. – №10. – С. 36-46.

80. Сеничев, Г.С. Совершенствование технологии выплавки трансформаторной стали в конвертерном цехе ОАО ММК / А.Г. Свяжин, Л.М. Капуткина // Сталь. – 2006 – №3. – С. 17-22.

81. Серьезнов, В.Н. Нитридообразование в расплавах железа с титаном и ванадием и оптимизация микролегирования сталей нитридообразующими элементами : дис. ... канд. техн. наук / В.Н. Серьезнов // М. : МИСиС, 1982. – 127 с.

82. Симонян, Л.М. Взаимодействие азота с расплавом железа при обдуве его азотом и азото-кислородными смесями / Л.М. Симонян, В.А. Григорян // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. – 1986. – № 1. – С. 36-39.

83. Слитки коррозионностойкой маломагнитной стали марок ННЗ, ННЗБ, ННЗФ, ННЗБФ : ТУ 14-1-853-74. – М. : 1974. – 17 с.

84. Смирнов, В.В. Перспективы развития аддитивного производства в российской промышленности. Опыт ФГБОУ УГАТУ / В.В. Смирнов, В.В. Барзали, П.В. Ладнов // Новости материаловедения. Наука и техника. – 2015. – Т.14, №2. – С. 23-27.

85. Специальные стали : учеб. для вузов / М. И. Гольдштейн, С. В. Грачев, Ю. Г. Векслер. – М.: Металлургия, 1985. – 408 с.

86. Стали высоколегированные и сплавы коррозионностойкие, жаростойкие и жаропрочные : Марки : ГОСТ 5632-2014 Введ. 01.01.2015. – М. : Стандартиформ, 2015. – 112 с.

87. Теория и технология производства ферросплавов. / М.И. Гасик, Н.П. Лякишев, Б.И. Емлин. – М. : Металлургия, 1988. – 568 с.

88. Тимофеев, П.В. Совершенствование технологии производства высоколегированной азотсодержащей стали с целью ресурсосбережения: автореф. дис. ... канд. техн. наук. / П.В. Тимофеев – М.: 2006. – 26 с.

89. Тишаев, С.И. Низколегированные стали нового поколения для металлических конструкций / С.И. Тишаев, П.Д. Одесский // Металлы. – 2001. – № 6. – С. 56-64.

90. Томилин, И.А. Определение растворимости азота в хrome : Исследование растворимости азота в хrome / И.А. Томилин, Н.А. Савостьянова // Исследования по жаропрочным сплавам. – М. : 1963. – Т. 10. – С. 283-289.

91. Трубин, К.Г. Металлургия стали / К.Г. Трубин, Г.Н. Ойкс– М. : Металлургия, 1970. – 616 с.

92. Федорченко В.И., Аверин В.В. Взаимодействие металлов и газов в современных процессах производства стали и методы ее дегазации. – М.: Металлургия, 1973. С. 87-89.

93. Федорченко, В.И. Взаимодействие металлов и газов в современных процессах производства стали и методы её дегазации / В.И. Федорченко, В.В. Аверин. – М.: Металлургия, 1973. – С. 87-89.

94. Химушин, Ф.Ф. Нержавеющие стали / Ф.Ф. Химушин. – М.: Металлургия, 1987.

95. Хяккинен, В.И. Влияние углерода на растворимость азота в жидком феррохроме / В.И. Хяккинен, С.В. Безобразов, А.Г. Понаморенко // Производство ферросплавов. – 1980. – №8. – С. 24-27.

96. Цветкова, Е.В. Азотирование сталей различных структурных классов, полученных методами лазерных аддитивных технологий / Е.В. Цветкова, К.О. Базалеева, И.С. Чекин [и др.] // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. – 2020. – Том 63. – № 1. – С. 63-70.

97. Цих, С.Г. Исследование закономерностей комбинированного упрочнения структуры поверхностного слоя стали 25Х1МФ / С.Г. Цих, М.Е. Щеглов, В.И. Гришин // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. – 2002. – № 3. – С. 14 – 17.

98. Чижевский, Н.П. Железо и азот / Н.П. Чижевский. – Томск, 1914.

99. Чурсин, Г.М. Исследование термодинамики и кинетики растворения азота в расплавах железо-кислород и железо-углерод : дис. ... канд. техн. наук. : 05.00.00. / Г.М. Чурсин. – Москва, 1972. – 143 с.

100. Шатохин, И.М. Перспективы получения легирующих материалов нового поколения методом СВС / И.М. Шатохин, М.Х. Зиятдинов, А.В. Кутищев [и др.] // Вестник МГТУ им. Г.И. Носова. – 2005. – № 3(11). – С. 16-19.

101. Шатохин, И.М. Технология получения азотированного ферросилиция и результаты его применения его в металлургическом производстве / И.М. Шатохин, М.Х. Зиятдинов, А.С. Бессмертных // Бюллетень Черная металлургия. Черметинформация. – 2007. – № 6. – С. 47-50.

102. Шевченко, А.Д. Продувка металла в ковше газообразным азотом / А.Д. Шевченко, В.И. Явойский, А.Г. Свяжин. // Сталь, 1980. – №6. – С. 481-484.

103. Щицын, Ю.Д. Формирование структуры и свойств стали 04Х18Н9 при аддитивном производстве заготовок / А.Д. Щицын, С.А. Терентьев, С.Д. Неулыбин [и др.] // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета : Машиностроение, материаловедение. – 2018. – Т.20. – №3. – С. 55-62.

104. Юрьев, А.Б., Использование сплава Нитрован в производстве рельсовой стали низкотемпературной надежности / А.Б. Юрьев, Л.А. Годик, Н.А. Козырев // Сталь. – 2008. – № 9. – С. 30-34.

105. Явойский, В.И. Газы в ваннах сталеплавильных печей / В.И. Явойский. – М. : Metallurg-izdat, 1952. – 246 с.
106. Явойский, В.И. Metallurgy of steel / В.И Явойский, Ю.В Кряковский., В.П. Григорьев и др. – М. : Metallurgy, 1983. – 584 с.
107. Berns, H. Alloy development and processing /H. Berns // Int. Conf. High Nitrogen Steels. HNS,2004. – P. 271-281.
108. Creation of High Nitrogen – bearing Stainless Steel by Pressurised ESR Method / Y. Katada // Zairyo to Prosesu. – 2000. – № 3. – P. 356-357.
109. Gronostajski, Z. Influence of both hardfaced and nitrided layers on the durability of hot forging tools / Z. Gronostajski, P. Widomski, M. Kaszuba // Surface Innovations. – 2018. – Vol. 6. – No. 4-5. – P. 301-310.
110. Krastev, D. Nitriding of ferrovanadium in electrothermal rotary bed / D. Krastev, V. Tsochev, N. Rashkov // Metalurgiya. – 1997. – № 1-2. – P. 3-8.
111. Krastev, D. Method for obtaining of carbides / D. Krastev, B. Yordanov. – Patent BG 104804. – 2006.
112. Mills, T. The Solubility of Nitrogen in Solid Chromium / T. Mills // J. of the Less-common Metals. – 1971. – V. 23. – № 4. – P. 317-324.
113. Mittemeier, E.J. Lin Cheng et al / E.J. Mittemeier // Metallurgical Transactions A. – 1988. –v.19. –P. 925.
114. Nakamura, N., Effect of structural factors of the mechanical properties of the high nitrogen austenitic steels / N. Nakamura, T. Tsuchiyama, S.Takaki // HNS-98. Book of Abstracts. – P. 209-214.
115. Pehlke, R.D. Trans / R.D. Pehlke, J.F. Elliott // AIME. – 1960. – v. 218. – P. 1088.
116. Rashkov, N. Nitriding of manganese powders in electrothermal rotary bed / N. Rashkov, D. Krastev // Proc. of Int. Conf. High Nitrogen Steels'89 Varna, Bulgaria, 1989. – P. 75-78.
117. Rashkov, N. Method for nitriding of metals and alloys / N. Rashkov, D. Krastev. – Patent BG 48037. – 1989.

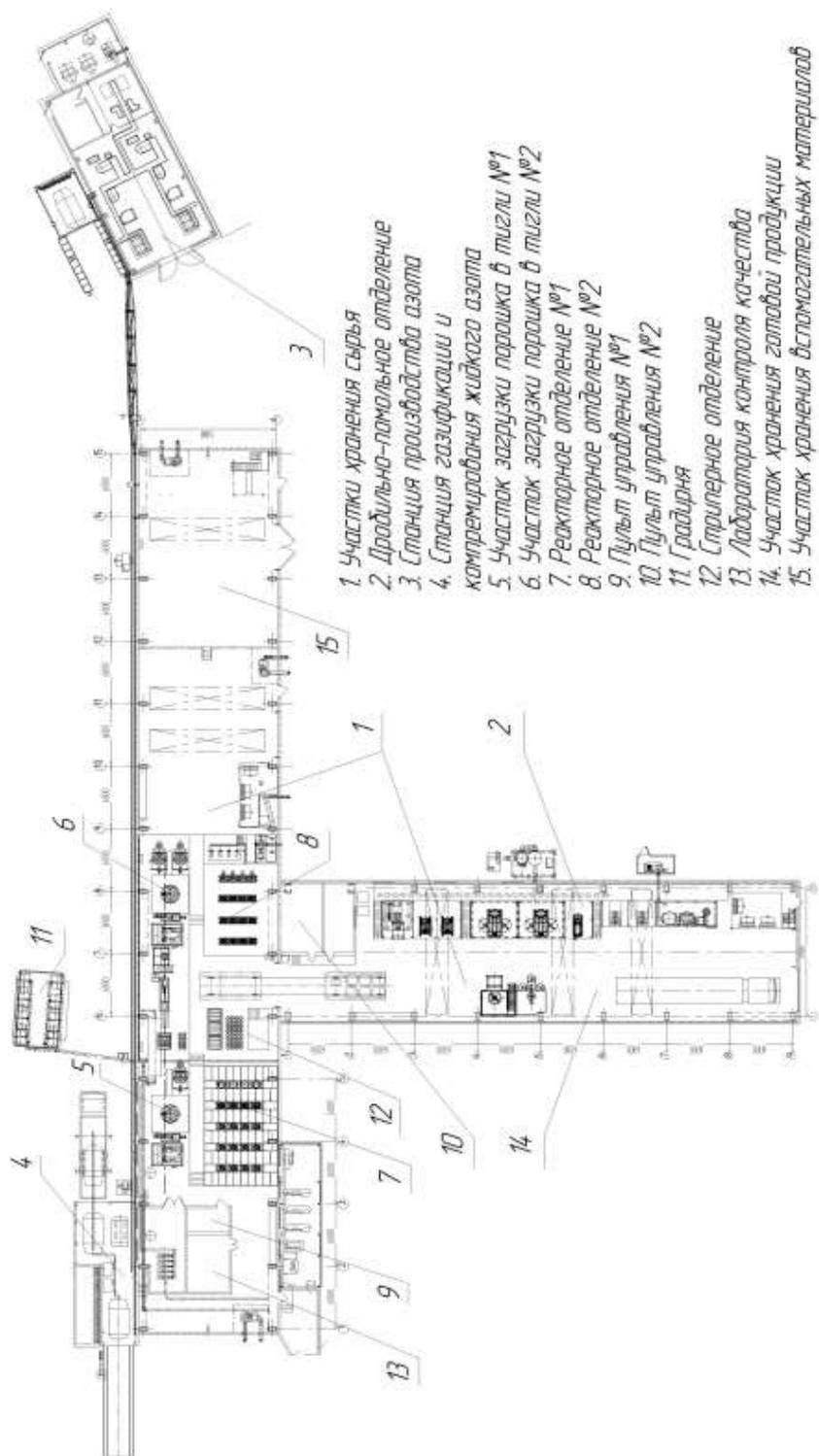
118. Rashkov, N. Furnace for thermochemical treatment of metals and alloys / N. Rashkov, D. Krastev. – Patent BG 51408. – 1991.

119. Seybolt, A.U. Pressure – Temperature – Composition Relation in The Cr-N Terminal Solid Solution / A.U. Seybolt, R.A. Oriani //J. of Metals. – 1956. – № 5. – P. 556-562.

120. Shuji Hamano. High nitrogen austenitic corrosion resistant steel for high temperature application / Hamano Shuji // Materials of Int. Conf. High Nitrogen Steels – 2004. – 19–21 Sept. 2004. – Belgium, Ostende.

121. Tsvetkova E., Bazaleeva K., Smirnov A., Chekin I. Nitriding of martensitic steel after laser melting deposition / E. Tsvetkova, K. Bazaleeva, A. Smirnov, I. Chekin // IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series. – 2018. – Vol. 1109. – Article 012054.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1. ПЛАН ЦЕХА ПО ПРОИЗВОДСТВУ СВС-МАТЕРИАЛОВ



ПРИЛОЖЕНИЕ 2. АКТ О ВНЕДРЕНИИ НТПФ «ЭТАЛОН»



ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ
НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ПРОИЗВОДСТВЕННАЯ ФИРМА



«ЭТАЛОН»

455030, Челябинская область, г. Магнитогорск, Западное шоссе, 15
 тел. (3519) 580-155, ф. 499-195, mail@ntrpf-etalon.ru
 Р/с 40702810500000103346 в ОАО «Кредит Урал Банке» г. Магнитогорска. К/с 30101810700000000949
 ИНН 7446004950. КПП 744601001. БИК 047516949. ОКПО 21600649. ОКОНХ 14811
 ОГРН 1027402233110. ОКВЭД 73.10.28.11.28.12.

Генеральный директор
 ООО НТПФ «ЭТАЛОН»
 И.М. Шагохин
 22 2019



Акт

Внедрения технологии производства хромистых азотсодержащих лигатур методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС)

В условиях ООО «Научно-техническая производственная фирма «Эталон» создано производство хромистых азотсодержащих лигатур. Технология производства указанных материалов разработана при непосредственном участии заместителя генерального директора ООО НТПФ «Эталон» Гавриловой Т.О. на базе метода самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Основные положения и результаты, представленные в диссертационной работе Гавриловой Т.О., нашли отражение в производственно-технических и технологических инструкциях предприятия. С 2015 года Гаврилова Т.О. принимала непосредственное участие в организации данного производства: разработан технологический процесс изготовления хромистых СВС-лигатур, предложены составы новых материалов. За период 2015-2021 гг. реализовано продукции цеха по производству композитных материалов на сумму около 1,1 млрд. руб. без НДС, экономический эффект составил более 70 млн. руб.

До настоящего времени рекламаций по качеству производимых лигатур нет.

Заместитель директора
 по развитию производства
 композиционных материалов

Манашев И.Р.

« 4 » февраля 2019 года

**ПРИЛОЖЕНИЕ 3. АКТ О ВНЕДРЕНИИ ООО «КРИСТАЛЛ»
(Г. МАГНИТОГОРСК)**

Акт

Внедрения технологии производства азотированных лигатур методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС)

В условиях ООО «Кристалл» создано производство композитных материалов на основе тугоплавких неорганических соединений: нитридов кремния, ванадия, хрома, феррохрома, марганца, алюминия. Технология производства указанных материалов разработана и внедрена при непосредственном участии аспиранта кафедры металлургии и химических технологий ФГБОУ ВО «МГТУ им. Г.И. Носова» Гавриловой Т.О. на базе метода самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. При ее непосредственном участии разработана конструкция лабораторного СВС-реактора с возможностью проведения экспериментов по синтезу материалов в условиях вакуума, повышенного давления до 15 МПа и спутного потока газов. С 2021 года Гаврилова Т.О. принимала непосредственное участие в организации данного производства: разработан технологический процесс изготовления азотированных СВС-лигатур, предложены составы новых материалов, разработаны производственно-технические и технологические инструкции. В настоящий момент цех по производству композитных материалов запущен в работу.

Директор ООО «Кристалл»



Котышев В.Е.