

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. Metallургия черных, цветных и редких металлов

**Автореферат**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Магнитогорск – 2025

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова».

Научный руководитель: **Бигеев Вахит Абдрашитович**  
доктор технических наук, профессор кафедры металлургии и химических технологий, ФГБОУ ВО «Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова».

Официальные оппоненты: **Смирнов Леонид Андреевич**  
доктор технических наук, профессор, академик РАН, АО «Уральский институт металлов», научный руководитель института, г. Екатеринбург

**Бакин Игорь Валерьевич**  
кандидат технических наук, директор ООО «Центр исследований и Разработок» НПП», старший преподаватель кафедры материаловедения и физико-химия материалов, ФГАОУ «ЮУрГУ (НИУ)», г. Челябинск.

Ведущая организация: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет»

Защита состоится «22» апреля 2025 года в 16:00 на заседании диссертационного совета 24.2.324.01, на базе ФГБОУ ВО «Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова» по адресу: 455000, г. Магнитогорск, пр. Ленина, 38, малый актовзый зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова» и на сайте университета: <http://www.magtu.ru>.

Автореферат разослан «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2025г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета



Мезин Игорь Юрьевич

## **ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ**

### **Актуальность темы**

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 дорогостоящих легирующих элементов, таких как Cr, Cu, Ni, Mo, обеспечивающих повышение прочности, физико-механических свойств и износостойкости, а также стойкости в агрессивных средах. 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 исследования**

Технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС-технология) начиная с конца XX века получила достаточно широкое распространение в промышленности. Ее уникальность заключается в том, что синтез горением 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., Бигеев В.А., Боровинская И.П., Букреев А.Е., Гасик М.И., Дубровин А.С., Зиятдинов М.Х., Емлин Б.И., Игнатьев В.С., Левашов Е.А., Леонтьев Л.И., Лякишев Н.П., Манашев И.Р., Мержанов А.Г., Мизин В.Г., Мукасян 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 внесли Балдаев Б.Я., Болгару К.А., Климов С.В., Мыльников Р.М., Рашев Ц.В., Салаутин В.А., Чухломина Л.Н. и др.

Основной проблемой легирования нержавеющей сталей является то, что в большинстве случаев повышение прочности возможно за счет снижения 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 сталей азотом.

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.

**Предмет исследования** – композиционные сплавы азотированного хрома и феррохрома для аддитивных технологий.

**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<sup>0</sup>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); 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).

**Структура** и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения и списка научно-технической литературы, состоящий из 122 наименований и 3 приложений. Работа изложена на 123 страницах машинописного текста,

содержит 52 рисунка и 21 таблицу. Результаты исследования опубликованы в бти рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК РФ.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе проведен анализ современных подходов к классификации специальных сталей, на его основе предложена классификация легирующих элементов по степени дефицитности в РФ, предложена классификация большинства сталей по специальным свойствам.

В отдельную группу вынесены 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.

Среди спецсталей особое место занимают стали и сплавы, легированные азотом, в частности широко распространенные экономно легированные нержавеющие стали. Азотистые нержавеющие стали давно зарекомендовали себя в качестве эффективного заменителя традиционных нержавеющих сталей: 12X18H10T, AISI 304 и др. Наряду с повышенной прочностью, они не уступают последним по другим физико-механическим свойствам и коррозионной стойкости. Азот как известно является сильным аустенитообразующим элементом: 0,1 % N в составе металла способно заменить ~ 2% дорогостоящего никеля. В связи с этим доля выплавки азотистых сталей и сплавов в мире постоянно растёт. Для легирования их азотом востребованы лигатуры на основе нитридов хрома с низким содержанием углерода и других примесей.

Особое внимание в работе уделено азотистым сталям, обоснована целесообразность замены дорогостоящих дефицитных легирующих материалов на дешевые компоненты без потери специальных свойств. В настоящее время азотистые стали являются перспективным конструкционным материалом, они могут являться эффективной альтернативой дорогостоящих сталей и сплавов с молибденом и никелем. Азот является уникальным, доступным и дешевым природным химическим элементом, что позволяет использовать его в качестве легирующего элемента в металлургии. Виды азотистых сталей представлены на рисунке 1.

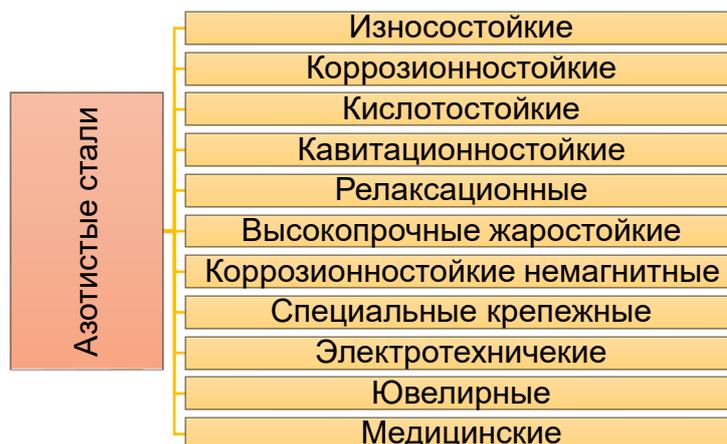


Рисунок 1 – Классификация азотистых сталей по применению

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.

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 лишнего азота является энергозатратным и труднореализуемым процессом, позволяющим регулировать содержание N% только в сторону увеличения в микродозах.

2. Повышенная концентрация азота может привести к его неравномерному распределению по объему сплава, в результате чего проявляются анизотропные свойства изделий, образуются дефекты в структуре.

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.

Современные исследования в области производства азотированных сталей направлены на способы введения газообразного азота в жидкий металл, а также на обеспечение технологических параметров (давление, температура, дозирование), влияющих на стабильность и равномерность сверхравновесного насыщения сплава азотом).

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. В качестве лигатур используют композиционные материалы, содержащие производные Cr, V, Mn, Si, их нитриды и их комбинации с железом и алюминием.

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.

Использование азотированных СВС-лигатур при выплавке металла позволяет решить ряд технологических проблем:

1. Сбалансировать состав 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.

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. Одним из основных факторов для производства азотистых сталей является качество высоко азотированных ферросплавов, содержание в них азота и формы состояния азота в структуре. Классификация технологий азотирования ферросплавов представлена на рисунке 2.



Рисунок 2 – Способы производства азотированных ферросплавов

Азотирование в твердом состоянии дает возможность получить в структуре азотированных ферросплавов высшие 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 МПа.

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. Азотистые хромсодержащие СВС-лигатуры могут быть использованы в качестве сырья для аддитивных технологий. Наличие дефектов кристаллического строения может быть снижено 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.).

**Во второй главе** рассмотрены особенности технологии производства азотированных хромистых материалов СВС-методом. СВС-технология позволяет получать азотированный хром с содержанием азота 15-20% и азотированный феррохром с содержанием азота 11-13% с низкими затратами энергии. Процесс получения заключается в насыщении порошка хрома или феррохрома азотом при высоких температуре и давлении. Получаемый продукт благодаря композиционной структуре быстро растворяется в стальном расплаве, тем самым обеспечивает высокую степень усвояемости.

Для проведения экспериментальных исследований был разработан специальный лабораторный реактор (подана заявка на изобретение № 2024 130 220 Российская Федерация, МПК В22F 3/23 Реактор для получения тугоплавких неорганических соединений и композиционных материалов на их основе: заявлена 07.10.2024г), схема которого приведена на рисунке 3. В таком реакторе имеется возможность осуществления процесса в режиме спутного горения с предварительным подогревом реагирующего/инертного газа и/или образца с шихтой. Установка оснащена съёмной перфорированной подставкой из тугоплавкого материала, обеспечивающей возможность тока реагирующего газа через слой азотируемого порошка в режиме спутного горения. Контрольно-измерительные приборы позволяют контролировать процесс синтеза, а подогреватели газа и образца обеспечивают необходимый температурный режим.

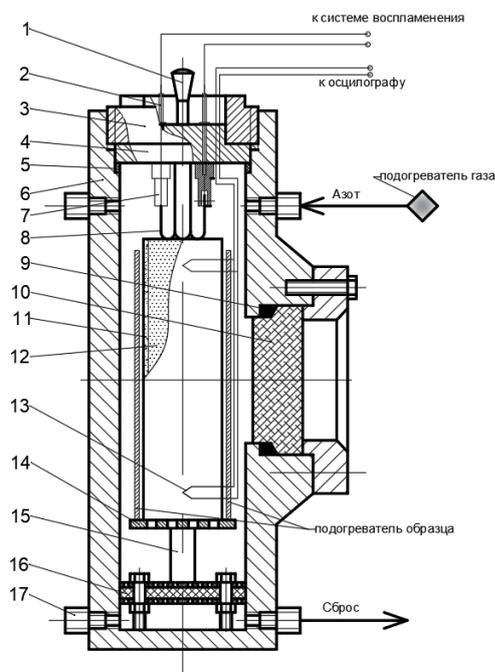


Рисунок 3 – Устройство лабораторного СВС-реактора: 1- ручка крышки; 2 - электроконтакты воспламенителя; 3 - опорная гайка; 4 - грибовый затвор; 5 - уплотнительное кольцо; 6 - корпус; 7 - держатель спирали; 8 - инициирующая спираль; 9 - уплотнительное кольцо; 10 - смотровое окно; 11 – тигель; 12 - образец исходной смеси;

13 - термopapa; 14 - подвижная предметная полочка с перфорацией; 15 - направляющая стойка; 16 - фильтр; 17 - штуцер (для ввода и сброса газа)

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, температура и чистота подаваемого азота, направление потока газа, начальная температура шихты.

Экспериментальным путем получена зависимость линейной скорости горения от давления, подаваемого в реактор азота для хрома и феррохрома (рисунок 4).

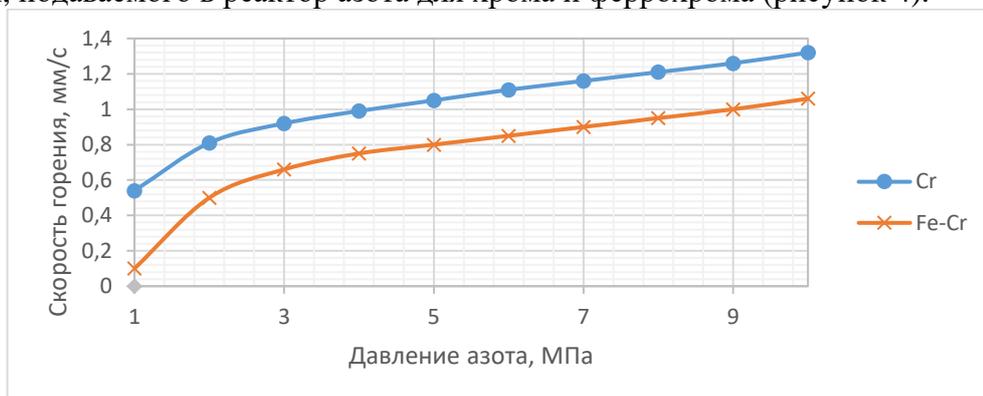


Рисунок 4 – Экспериментальная зависимость линейной скорости горения от давления азота

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

- Для хрома:

$$u = 0.56 + 0.32 \cdot \ln P_N, \quad (1)$$

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

- Для феррохрома:

$$u = 0.18 + 0.38 \cdot \ln P_N, \quad (2)$$

В общем случае зависимость приобретает вид:

$$u = k_1 + k_2 \cdot \ln P_N, \quad (3)$$

где  $k_1, k_2$  – эмпирические коэффициенты скорости горения в СВС-реакторе, полученные экспериментальным путем (таблица 1).

Таблица 1 – Эмпирические коэффициенты скорости горения в СВС-реакторе

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

Массовая скорость горения может быть определена по формуле:

$$U_m = (k_1 + k_2 \cdot \ln P_N) \cdot S \cdot \rho \quad (4)$$

Разработана технологическая схема СВС-процесса получения азотированных хромсодержащих лигатур высокой чистоты (рисунок 5).

Для производства азотированных хромистых СВС-лигатур высокой чистоты в НТПФ «Эталон» и ООО «Кристалл» разработаны структурная схема и технологическая карта, которые приведены в диссертации.

В качестве сырья для производства огнеупорных и легирующих материалов могут применяться дисперсные отходы ферросплавного производства, циклонная пыль. Металлургический СВС-процесс позволяет утилизировать данные отходы при

минимальном расходе электроэнергии, в результате которого получаются высококачественные композиционные материалы.

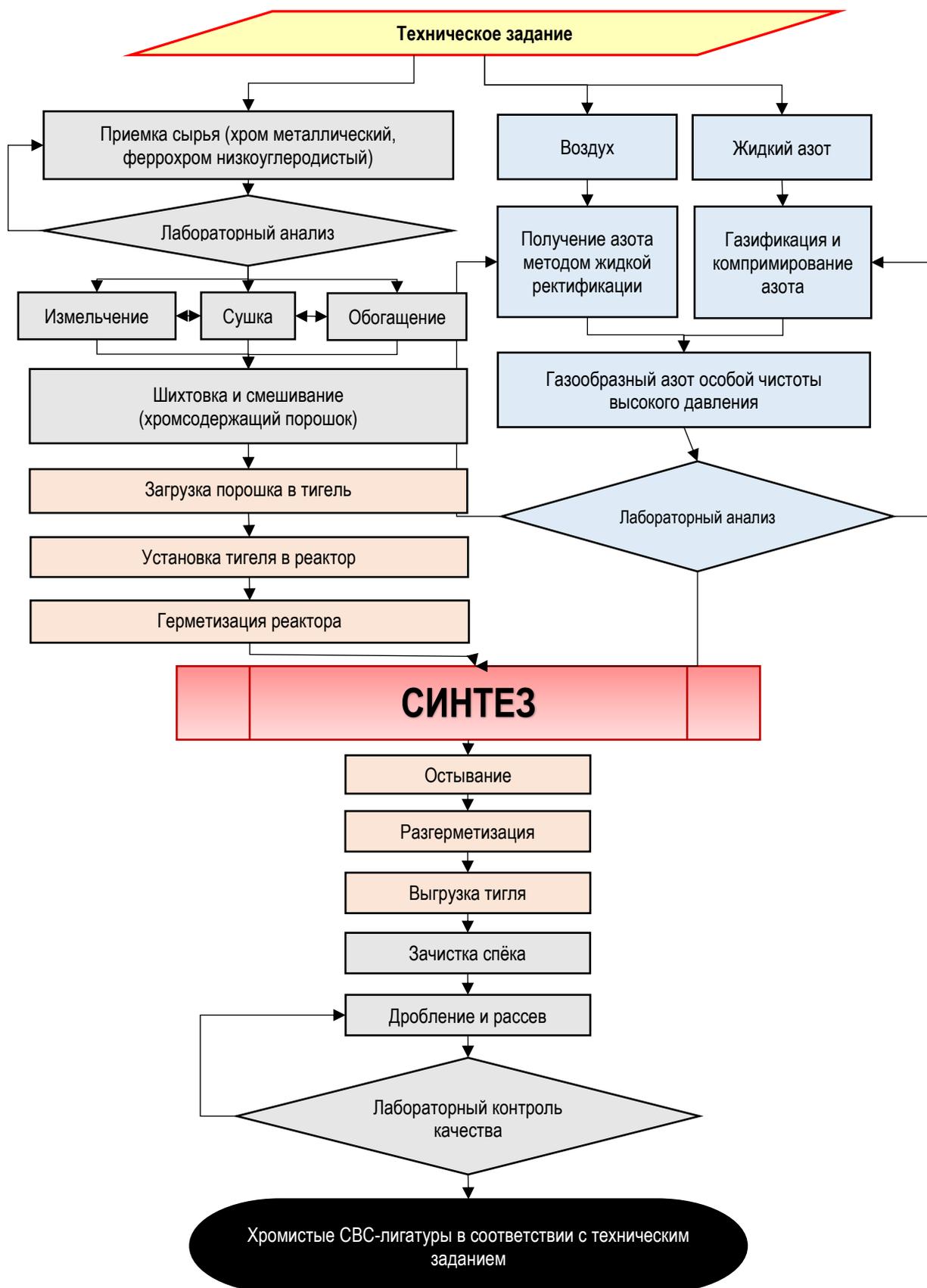


Рисунок 5 – Технологическая схема производства хромистых СВС-лигатур высокой чистоты

Проведенные на базе НТПФ «Эталон» эксперименты доказали целесообразность подогрева газообразного азота до температуры 350<sup>0</sup>С при синтезе нитрида феррохрома и нитрида хрома (рисунок 6).

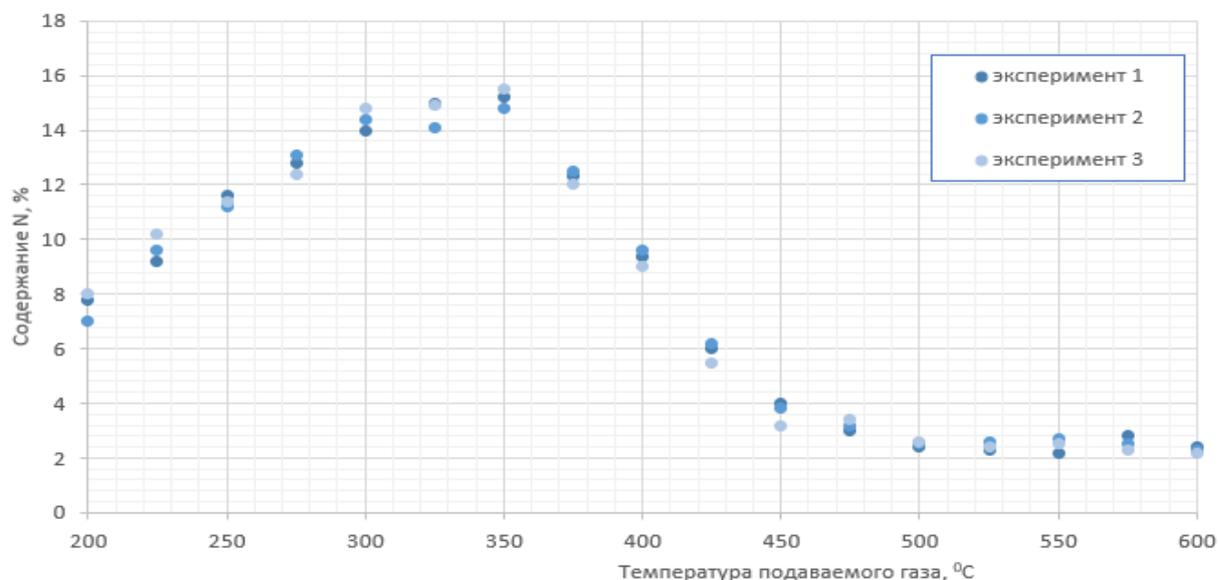


Рисунок 6 – Содержание азота в хrome при СВС-процессе в зависимости от температуры реагирующего газа.

Подогрев азота может осуществляться как с помощью электроэнергии, так и химическим путем. Эксперименты, проведенные при постоянном давлении 7МПа и постоянном расходе азота 2л/с·см<sup>2</sup>, что показали, что повышение начальной температуры реагирующего газа до 300-600 °С приводит к увеличению температуры СВС-процесса на 230-380<sup>0</sup>С (рисунок 7), что снижает концентрацию в продуктах вредных примесей: S, С, О и др.

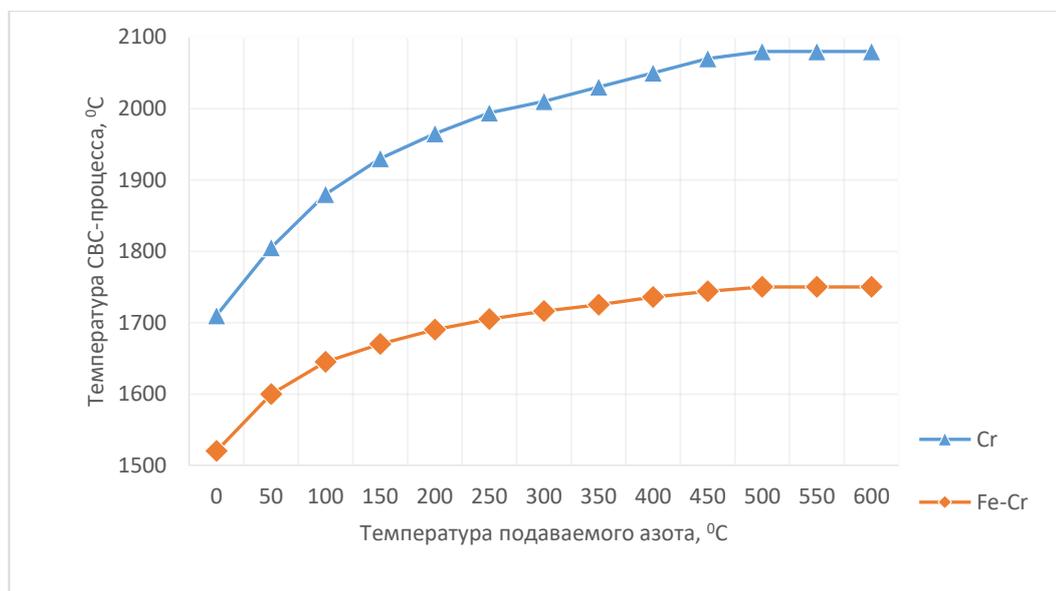


Рисунок 7 – Температура СВС-процесса в зависимости от температуры реагирующего газа при постоянном давлении и расходе газа.

С помощью экспериментальных исследований установлена зависимость влияния давления в реакторе на степень азотирования в СВС-реакторе (рисунок 8).

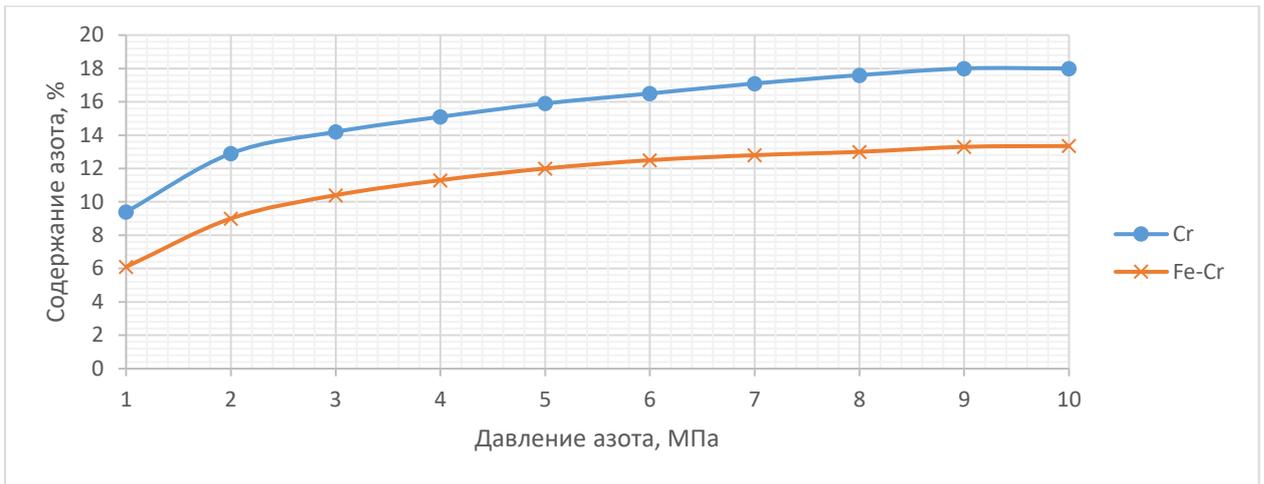


Рисунок 8 – Влияние давления на степень азотирования

Методом математической регрессии для аппроксимации функции одной переменной получены уравнения:

- для хрома:

$$[N_{Cr}] = 9.9 + 3.69 \cdot \ln P_N, \quad (5)$$

- для феррохрома:

$$[N_{Fe-Cr}] = 6.65 + 3.13 \cdot \ln P_N \quad (6)$$

Проведенные исследования показали, для получения результатов с максимальным насыщением азотом хрома и феррохрома, необходимо при СВС-процессе поддерживать давление 5÷10 МПа. 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. Реализация СВС-процесса с подогревом азота до 350<sup>0</sup>С при применении мелкодисперсной фракции 0÷63мкм порошка ПХМ, позволяет получить в результате нитрид хрома особой чистоты с содержанием азота от 18%.

В **третьей главе** рассмотрены особенности СВ-синтеза азотированного хрома особой чистоты для специальных сталей. 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.

В зависимости от технического задания на производство, СВС-процесс может быть проведен в безгазовом или газовом режимах (рисунок 9).



Рисунок 9 – 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.

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. При синтезе сплавов на основе нитридов применяется газовый режим технологии. В качестве рабочего газа используют азот особой чистоты 99,9999%. Также в качестве материала-источника тепла «химической печи» может быть использованы высокоэнергетические ферросплавы, например ферросилиций, феррованадий и пр., а также разработанный НТПФ «Эталон» азотированный ферросилиций NITRO-FESIL®, что позволяет при минимальных энергетических затратах провести двухкомпонентный СВС-процесс, параллельно получить две лигатуры. Режим фильтрационного горения может быть применен для порошков феррохрома дисперсностью  $0,02\div 0,08$  мм. При применении принудительной фильтрации существенно возрастает скорость волны горения. При проведении СВС-процесса в спутном потоке с удельным расходом особо чистого азота  $0,083\div 2,5$  л/с·см<sup>2</sup> удается достигнуть режима сверхадиабатического разогрева.

Азотированные лигатуры синтезируются в режиме послойного горения и далее, для обеспечения высокого качества готового продукта, материал выдерживается в рабочем пространстве реактора в режиме объемного горения. Для исключения окисления по завершению объемного горения продукт охлаждается до необходимой температуры без доступа воздуха.

Проведенные эксперименты показали, что формирование инверсной волны горения хрома происходит в спутном потоке азота особой чистоты с образованием нитрида хрома Cr<sub>2</sub>N при расходе газа 12 см<sup>3</sup>/с·см<sup>2</sup>, скорость горения составляет 1,3 мм/с. 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. Определено, что твердофазный механизм азотирования хрома на практике позволяет достичь 15,2% концентрации азота в нитриде хрома.

**В четвертой главе** представлены результаты экспериментальных исследований получения металлоизделий с помощью аддитивных технологий. Задачей эксперимента являлось доказательство возможности получения металлоизделий высокой чистоты и качества из азотистых сталей и сплавов. Эксперимент проводится в три этапа (рисунок 10).

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. Был произведен порошок азотированного хрома особой чистоты в количестве 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 высокой жаростойкостью хром-никелевых сплавов, их высокой стойкостью к окислению, способностью длительной работы при температурах  $1100\text{-}1200^{\circ}\text{C}$ . Введение в сплав азота позволяет повысить прочность при высокой вязкости и износостойкость сплава.

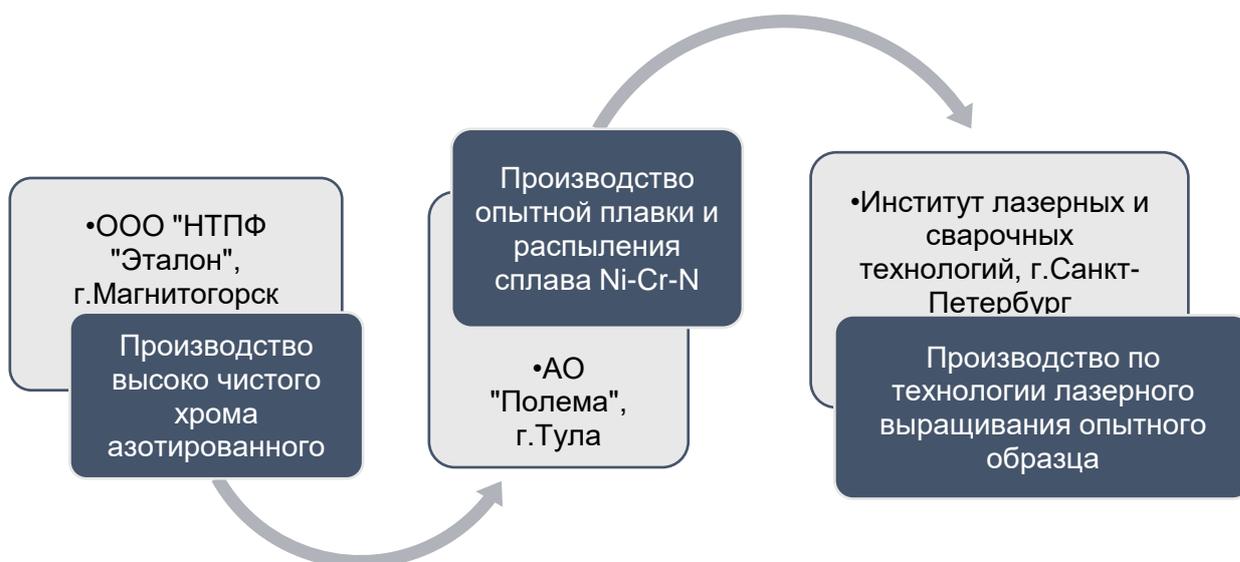


Рисунок 10 – Схема производства опытного изделия

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).

Химический состав порошка ПР-АН55Х45 представлен в таблице 2.

Таблица 2 – 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

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.

Результаты металлографического исследований образцов представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Результаты металлографического исследования

№ образца	Дефекты, выявленные по результатам металлографического контроля		
	Партия 1	Партия 2	Партия 2 + подогрев платформы построения до 200°С
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

Таким образом, образцы, выполненные на режимах с большей погонной энергией (скорость перемещения рабочего инструмента 20 мм/с), обладают меньшим количеством

дефектов. Оптимальным является расход порошка  $5\div 10$  г/мин. При уменьшении погонной энергии прослеживается тенденция к образованию несплавлений между частицами порошка и трещинам. Дополнительный подогрев платформы построения до  $200^{\circ}\text{C}$  обеспечивает лучшее качество образцов.

## 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  $0\div 63$  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». 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  $350^{\circ}\text{C}$  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  $300\text{-}600^{\circ}\text{C}$  приводит к увеличению температуры СВС-процесса на  $230\text{-}380^{\circ}\text{C}$ , 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÷1450<sup>0</sup>С. 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÷63мкм, 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 1100-1200<sup>0</sup>С. Введение в сплав азота позволяет повысить прочность при высокой вязкости и износостойкость сплава. Азот выступает в качестве стабилизатора  $\gamma$ -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 выращивания 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 200<sup>0</sup>С.

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.

#### **Основное содержание работы отражено в следующих публикациях:**

##### **Публикации в рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК РФ:**

1. **Гаврилова, Т.О.** Опыт переработки мелкодисперсных ферросплавов в режиме горения на примере СВ-синтеза азотированного феррохрома / Т.О. Гаврилова, И.Р. Манашев // Чёрные металлы. – 2023. – №4. – С. 22-28.

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

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

4. **Гаврилова, Т.О.** Разработка композиционных СВС-материалов на основе нитрида кремния для производства огнеупоров повышенной стойкости. / И.М. Шатохин, Т.О. Гаврилова, И.Р. Манашев [и др.] // Новые огнеупоры. – 2019. – С.23.

5. Shatokhin, I.M. Self-propagating high-temperature synthesis (SHS) of composite ferroalloys / I.M. Shatokhin, M. Kh. Ziatdinov, **T.O. Gavrilova** [et al.] // CIS Iron and Steel Review. – Vol. 18. – 2019. – P. 52–57. (входит в Scopus).

6. **Гаврилова, Т.О.** Особенности применения аддитивных технологий в металлургии / Т.О. Гаврилова // Теория и технология металлургического производства. – 2024. – №4(51). – С. 30-33.

#### **Публикации в прочих научных изданиях:**

7. **Гаврилова, Т.О.** СВ-синтез азотированного феррохрома при переработке отсеков низкоуглеродистого феррохрома / Т.О. Гаврилова, И.Р. Манашев, Э.М. Манашева // Сборник трудов XVII Международного конгресса сталеплавильщиков и производителей металлов. – Магнитогорск, 2023. – С. 241-249.

8. **Гаврилова, Т.О.** Разработка оптимальной технологии азотирования сталей. / Т.О. Гаврилова // Актуальные проблемы современной науки, техники и образования: тезисы докладов 80-й международной научно-технической конференции. – Магнитогорск : Изд-во Магнитогорск. гос. техн. ун-та им. Г.И. Носова. – 2022. – С.102

9. Панишев, Н.В. Утилизация отходов металлургического производства черных металлов. / Н.В. Панишев, В.А. Бигеев, **Т.О. Гаврилова** [и др.] – Магнитогорск: Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова. – 2018. – 69 с.

10. Бигеев В.А., **Гаврилова Т.О.**, Манашев И.Р. СВС-технология производства хромсодержащих лигатур / В.А. Бигеев, **Т.О. Гаврилова**, И.Р. Манашев // Актуальные проблемы современной науки, техники и образования: тезисы докладов 81-й международной научно-технической конференции. – Магнитогорск: Изд-во Магнитогорск. гос. техн. ун-та им. Г.И. Носова, 2023. – Т.1. – С. 117.

11. Manashev, I.R. Recycling Dispersed Waste of Ferroalloy Production on the Basis of Metallurgical Self-Propagating High-Temperature Synthesis / I.R. Manashev, **T.O. Gavrilova**, I.M. Shatokhin [et al.] // Steel in Translation. – 2020. – Vol. 50, – № 9. – P. 585-591.

#### **Патенты:**

Патент № 2 731 749 Российская Федерация, МПК С04В 35/66, 35/103, 35/528 Набивная желобная масса: заявлен 27.01.2020г. / И.Р. Манашев, М.Х. Зиятдинов, Э.М. Манашева, И.М. Шатохин, **Т.О. Гаврилова**.