

УДК 669.15-194.2+669.295-004.8

**СРАВНИТЕЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СОСТАВА И СВОЙСТВ
СОВРЕМЕННЫХ ТИТАНСОДЕРЖАЩИХ ДОБАВОК**

Н. Н. Федоркова

Национальная металлургическая академия Украины

Введение. В металлургическом производстве качественных сталей для внепечной обработки расплавов в ковше используют различные ферросплавы и другие раскислители. Одним из основных ферросплавов для внепечной обработки сталей и сплавов в ковше несомненно является ферротитан, который успешно выполняет функции раскислителя и модификатора при получении качественных сталей. Однако технология его получения весьма сложная и дорогостоящая. Например, для выплавки ферротитана с содержанием титана 65–70 % применяют титановую губку ТГ-Тв, кусковые отходы, обрезь титана, отходы производства титановых слитков и другие отходы производства. После дробления ферротитан получают в виде немерных кусков, которые будут тем в меньшей степени усваиваться расплавом стали, чем меньше будут размеры кусков [1].

Недостатками ферротитана как раскислителя и модификатора качественных сталей является внесение в них неметаллических включений и загрязнение ими сталей и сплавов, постоянно изменяющийся состав в зависимости от исходного сырья, загрязнение стали нерегулируемыми вредными примесями, различные механизмы взаимодействия с расплавом в зависимости от массы кусков, а также отсутствие эффекта микролегирования при внепечной обработке расплава в ковше.

Чтобы исключить перечисленные выше недостатки взамен ферротитана под научным руководством профессора, доктора технических наук О. М. Шаповаловой была разработана и изготовлена методом брикетирования комплексная технологическая добавка ДТ1 из стружки титановых и алюминиевых сплавов, смешанных в определенных пропорциях [2].

При разработке данной добавки были учтены такие факторы, как раскисляющее, модифицирующее и микролегирующее воздействие титана на марганцовистую сталь. Было сделано справедливое предположение, что при обработке стали добавкой ДТ1, где роль раскислителя играют и титан, и алюминий, выплавленная сталь будет иметь меньше загрязняющих примесей и неметаллических включений. В качестве модификатора титан, входящий в состав ДТ1, будет способствовать измельчению зеренной и тонкой структуры стали. Как микролегирующий компонент титан будет измельчать на тонком уровне структурные и фазовые составляющие стали, образуя мелкодисперсные карбиды и нитриды. Столь комплексное и благотворное влияние титана и добавки ДТ1 в целом приведет к повышению общего уровня механических и технологических свойств обрабатываемой стали [3].

Поэтому создание технологической добавки ДТ1 является целесообразным с точки зрения процесса ее безрасплавного получения из стружки титановых и алюминиевых сплавов и экономически выгодным, так как ее применение, не увеличивая себестоимость обрабатываемых качественных сталей, повысит общий уровень их свойств [4].

Цель работы. Сравнительные исследования комплексной технологической добавки ДТ1 и ферротитана ФТи68 по следующим характеристикам: химическому и фазовому составу, газовым составляющим, микроструктуре, микротвердости фазовых и структурных составляющих для оценки их функций как раскислителей, модификаторов и микролигатур.

Методики исследования. В данной работе были применены методы химического, рентгеноструктурного анализов для определения химического и фазового составов титаносодержащих добавок, металлографический оптический метод исследования микроструктуры, электрохимический метод исследования газовых составляющих титаносодержащих добавок, метод исследования микротвердости отдельных фазовых и структурных составляющих ферротитана. Для обработки полученных массивов данных были использованы методы корреляционно-регрессионного анализа влияния химического состава титаносодержащих добавок на их структуру и свойства [5].

Результаты исследования и их обсуждение. Результаты сравнительного химического анализа ферротитана ФТи68 и добавки ДТ1 приведены в таблице 1.

Таблица 1

Химический состав ферротитана ФТи68 и добавки ДТ1

Химические элементы	Содержание химических элементов в титаносодержащих добавках, % мас			
	ФТи68	ДТ1		
		брикет	сплав	расчетное
Ti	68,56	67,13	76,86	60,58
Al	5,0	27,9	14,3	32,07
Si	0,65	0,20	0,34	0,14
C	0,14	0,7	0,27	0,035
Fe	23,70	0,45	-	0,24
S	0,01	-	0,003	-
P	0,042	-	0,003	-
Cu	0,045	-	0,037	-
V	0,68	0,15	-	1,57
Mo	0,91	1,9	-	1,75
Mn	-	0,37	0,053	0,24
Cr	-	1,0	0,8	1,22
Mg	-	0,04	-	2,04
Ni	-	0,02	-	-
Cl	-	0,016	-	-
H	0,084	0,023	0,028	0,0049
O	0,13	-	-	0,07
N	0,05	-	-	0,017

Из таблицы следует, что по содержанию титана добавка ДТ1 соответствует марке ферротитана ФТи68. Количество газовых примесей в ферротитане велико - 1,0–1,5 %, что в 8 раз больше, чем в брикетированной стружке. При внепечной обработке расплава из ферротитана в сталь попадают дополнительно такие вредные

примеси как сера и фосфор – по 0,05 %, тогда как добавка ДТ1 их не содержит. Высокое содержание алюминия в ДТ1 (~ 30 %) позволило снизить расход чушкового алюминия на ~ 20–25 %, что обеспечило снижение расхода чушкового алюминия и достижение наиболее эффективного сочетания раскисляющего и модифицирующего действия компонентов добавки ДТ1.

С помощью рентгеноструктурного метода исследования фазового состава ферротитана в нем были обнаружены ~ 20 фаз и систем. В таблице 2 приведены обнаруженные фазы и их температуры плавления.

Таблица 2

Результаты рентгеноструктурного анализа и температуры плавления обнаруженных фаз ферротитана ФТн68

Металлические фазы/температуры плавления, °С	Интерметаллиды / температуры плавления, °С	Неметаллические включения /температуры плавления, °С
α -Ti / 1660	TiAl ₂	TiN / 3200
β -Ti / 1660	Ti ₃ Al / 1340	TiC / 3140
TiFe / 1085	Ti ₅ Si ₃ / 2120	MgO-Fe ₂ O ₃ / 1750
TiFe ₂ / 1530	Ti ₅ Cr ₃ / 1150	TiO ₂ / 1825
		MgO / 2800
		FeO
		Fe-Ti-O
		Mg-Fe-O

Как видно из таблицы, все фазы, входящие в состав ферротитана, имеют очень высокие температуры плавления, гораздо более высокие, чем температура расплава стали – 1660 °С. На растворение всех приведенных фаз требуется значительное количество энергии расплава. Следовательно, неметаллические включения с температурой плавления ниже температуры расплава не могут всплывать на поверхность жидкого металла в процессе его выдержки в ковше, а также играть полезную роль центров кристаллизации и оказывать тем самым модифицирующее действие на расплав, то есть измельчать зеренную структуру стали.

Фазы, имеющие температуру плавления свыше 1700 °С, остаются в расплаве в виде химических соединений, поэтому они либо загрязняют сталь неметаллическими включениями, либо частично растворяются при температуре 1150 °С. При этом потребуются значительная энергия на их растворение, что приведет к захламлению расплава стали.

Таким образом, два фактора – внесение в расплав стали большого числа разнообразных неметаллических включений и захламление расплава за счет интерметаллидов и тугоплавких соединений – следует отнести к негативным явлениям при использовании ферротитана.

В таблице 3 приведен фазовый состав технологической добавки ДТ1. Как видно из таблицы, самую высокую температуру плавления имеют α - и β -титан. Однако в расплаве стали титановая стружка образует с железом соединение TiFe, имеющее температуру плавления ~1085 °С. Следовательно, внепечная обработка стали добавкой ДТ1 не будет захламлять металл. Кроме того, благодаря быстрому растворению компонентов добавки повышаются время их усвоения и равномерность распределения легирующих элементов по объему металла.

Таблица 3
Фазовый состав и температуры плавления найденных фаз технологической добавки
ДТ1

Металлические фазы / температуры плавления, °С	Интерметаллиды / температура плавления, °С	Примеси
α -Ti / 1660	$Al_3Mg_2(\beta)$ / 660	Не обнаружены
β -Ti / 1660	–	–
Твердый раствор алюминия / 660	–	–

Металлографические исследования ферротитана проводили на нетравленных и травленных микрошлифах с помощью методов оптической микроскопии при $\times 100 \dots 800$ (рис. 1).

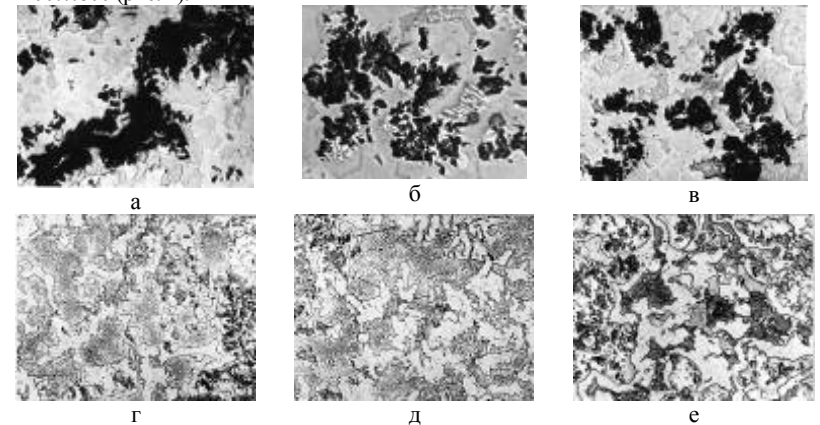


Рис. 1. Скопления неметаллических включений и микропор (а, б, в) в ферротитане, $\times 800$; микроструктура ферротитана: г, д – $\times 250$; е – $\times 500$.

В результате было установлено, что в ферротитане присутствует большое количество микропор, расположенных неравномерно по всей поверхности шлифа в виде бесформенных округлых и вытянутых областей, которые часто образуют скопления в виде темных пятен (рис. 1 а, б, в).

Кроме того, обнаружено большое количество неравномерно распределенных по сечению шлифа оксидных включений FeO и TiO₂, окрашенных в бурый цвет, MgO – серого цвета и неправильной формы, сложных оксидов в виде магнезиоферрита MgO-Fe₂O₃ красновато-бурого цвета.

Все перечисленные оксиды группируются в скопления беспорядочно распределенных неметаллических включений темного цвета. Кроме того, ферротитан содержит значительное количество карбонитридов титана розово-сиреневого цвета различного размера и формы (рис. 1 б).

При исследовании микроструктуры ферротитана на протравленных микрошлифах обнаружена неоднородность распределения структурных и фазовых составляющих по объему сплава (рис. 1 г, д, е, рис. 2).

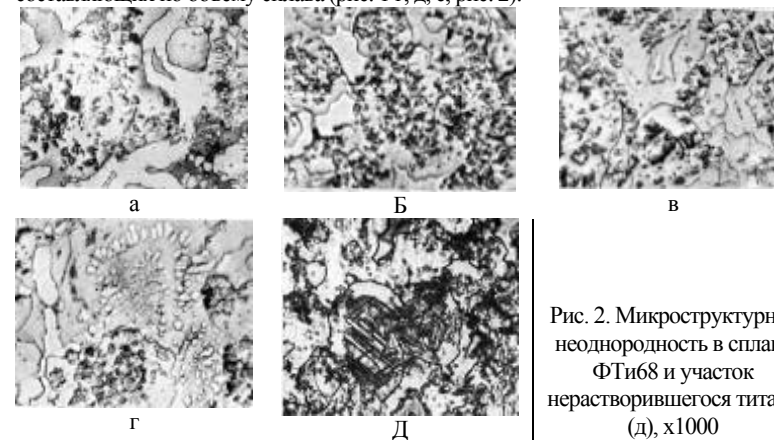


Рис. 2. Микроструктурная неоднородность в сплаве ФТиб8 и участок нерастворившегося титана (д), $\times 1000$

На рисунке 2 д показан участок с нерастворившимся куском титана. Он имеет типичную для титановых сплавов структуру «корзиночного плетения». Это еще раз подтверждает неравномерность распределения химических элементов, фазовых и структурных составляющих ферротитана как сплава.

Микроструктура ферротитана также показана на рисунке 3. Одновременно было проведено исследование микротвердости различных фаз ферротитана, и на рисунке 3 представлены фрагменты микроструктуры с отпечатками алмазной пирамидки. Как видно, α -фаза титана представлена крупными бесформенными зернами, микротвердость которых составляла 5488 МПа. В отдельных случаях α -титан содержал неметаллические включения. β -титан встречается в несколько меньшем количестве, его включения в отраженном свете имели розоватый оттенок. Микротвердость β -фазы составила 10697 МПа. Однако и эта фаза была загрязнена неметаллическими включениями. Остальной объем сплава занимала эвтектика β -TiFe с наличием большого количества неметаллических включений различной формы. Микротвердость эвтектики составила 7725 МПа. Неметаллические включения, содержащиеся в эвтектике, представляли собой группы мелких включений с зеленоватым отливом, по-видимому, с хромом. Рентгеноструктурный анализ показал наличие соединений типа Ti_5Cr_3 .

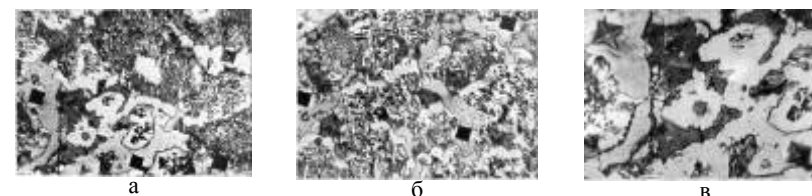


Рис. 3. Участки ферротитана с выделениями α - и β -фаз титана: а, б – $\times 300$; в – $\times 800$.

На рисунке 3 в показаны остатки перитектических включений, которые представляют собой как мелкие зародыши по границам эвтектических колоний, так и полностью сформировавшиеся отдельные крупные участки перитектики.

Ферротитан ФТи68 и добавку ДТ1 исследовали на предмет содержания общего и связанного азота с помощью химических и электрохимических методов выделения. Для этого брикет добавки ДТ1 подвергали сплавлению и уже из полученного сплава электрохимическим методом выделяли азотсодержащие соединения. Вопрос количества газовых составляющих, в частности азотсодержащих, вызывает определенный интерес, так как нитриды титана и алюминия, являясь тугоплавкими соединениями, в расплаве стали играют роль центров кристаллизации. Результаты данного исследования приведены в таблице 4.

Таблица 4

Количество общего и связанного азота в ферротитане ФТи68 и технологической добавке ДТ1

Тип добавки	Содержание азота, % мас			
	Азот в нитридах титана	TiN	Азот в нитридах алюминия	AlN
ДТ1-сплав	$2,89 \cdot 10^{-2}$	$1,28 \cdot 10^{-1}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$4,1 \cdot 10^{-2}$
ФТи68	$8,35 \cdot 10^{-2}$	$3,7 \cdot 10^{-1}$	-	-

Как видно из таблицы 4, содержание нитридов титана в ферротитане больше, чем в добавке ДТ1. Это связано в том, что ферротитан является более загрязненным азотом сплавом по сравнению с ДТ1. Наличие нитридов алюминия в ДТ1 можно объяснить тем, что в исходных брикетах, из которых выплавлен данный сплав, было ~30 % алюминия. Значительное сродство алюминия к азоту способствовало образованию нитридов алюминия в процессе плавки. В брикетах же ДТ1 алюминий находится в состоянии твердого раствора и интерметаллидов.

ВЫВОДЫ

Таким образом, можно сделать вывод, что при обработке расплава стали ферротитаном ФТи68 в сталь вносится дополнительное количество неметаллических включений и интерметаллидов, которые, помимо раскисляющего действия, загрязняют расплав стали нежелательными примесями, а это, в свою очередь, может способствовать захлаживанию расплава стали после внепечной обработки в ковше.

Обработка расплава титаном и алюминием, входящими в состав добавки ДТ1, способствует более глубокому раскислению стали, дополнительному ее модифицированию и микролегированию, что обеспечивает получение качественной стали с более высоким уровнем механических, технологических и эксплуатационных свойств.

Литература

1. Гасик М. И., Мякишев Н. П., Емлин Б. И. Теория и технология производства ферросплавов. – М. : Металлургия, 1988. – 784 с.

2. А.С. № 1201342 СССР. МКИ³ С 22 С 35/00. Комплексная добавка для обработки низколегированной марганцовистой стали. О. М. Шаповалова, Н. И. Шевченко, Н. Н. Музыка и др.

3. Улучшение свойств титановых сплавов и сталей и проблема использования титановых отходов: Сб. научн. тр. / ДГУ. Научн. руковод. Шаповалова О. М. – Д. 1982. – 220 с.

4. Исследование возможности замены дорогостоящего ферротитана более дешевой титансодержащей добавкой при производстве качественных сталей / О. М. Шаповалова, Н. Н. Федоркова, Е. П. Бабенко. ДГУ. Д. // Деп. в Черметинформации 30.03.87, № 3899. ЧМ, 87.

5. Математическое описание зависимости процентного содержания титана в готовой стали от содержания углерода в металле перед выпуском из конвертера / Н. Н. Федоркова, В. О. Носенко, Е. П. Бабенко и др. // Сб. «Повышение качества металлических конструкционных материалов. Безотходные технологические процессы». – Д. : ДГУ, 1987. – С.17–21.