

УДК 544.452

ГОРЕНИЕ ФЕРРОТИТАНА В АЗОТЕ

А. А. Глазунов¹, Ю. М. Максимов², Л. Н. Чухломина², Б. Ш. Браверман²,
А. Н. Аврамчик²¹Томский государственный университет, 634050 Томск, gla@niipmm.tsu.ru²Томский научный центр СО РАН, 634055 Томск, combustion2005@yandex.ru

Проведено исследование горения в азоте промышленного ферротитана марки ФТи70, содержащего 65.9 % Ti, и модельного сплава железа с 30.6 % Ti. Показано, что степень азотирования продуктов горения промышленного ферротитана низкая. Распределение азота по диаметру образца неравномерное. Разбавление сплава конечным продуктом приводит к увеличению степени азотирования. Изучение горения модельного сплава показывает, что степень азотирования повышается с ростом температуры плавления исходного сплава. Изучен состав продуктов горения ферротитана.

Ключевые слова: ферротитан, горение, нитрид титана, глубина превращения, фазовый состав.

DOI 10.15372/FGV20200203

ВВЕДЕНИЕ

Материалы, содержащие нитрид титана, представляют интерес для современной техники. Титан в ферротитане дешевле порошкового титана. Азотированный ферротитан может использоваться в металлургии для микролегирования и внепечной обработки сталей [1]. В [2] описано использование азотированного ферротитана для упрочнения стальной арматуры. Известен ряд способов получения азотированного ферротитана (см., например, [3]). Но, вероятно, наиболее эффективным является метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [4], который достаточно широко используется для получения азотированных ферросплавов [5]. Изучение горения ферротитана в азоте должно способствовать созданию научных основ технологии получения азотированного ферротитана методом СВС.

МЕТОДИКА И МАТЕРИАЛЫ

Использовали промышленный ферротитан марки ФТи70 (ГОСТ 4761-91) производ-

ства Ключевского завода ферросплавов. Примерное содержание компонентов сплава приведено в таблице. Согласно диаграмме состояния системы Ti—Fe такое содержание близко к фазе Ti₂Fe, плавящейся конгруэнтно при температуре 1085 °С. Второй — модельный — сплав, соответствующий составу интерметаллического соединения Fe₂Ti, плавящегося при 1530 °С, выплавляли в вакуумной электропечи из смеси порошков титана и железа при содержании Ti 30 %. Для этого использовали порошок особо чистого карбонильного железа марки ОСЧ 13-2 Редкинского опытного завода и порошок титана марки ПТМ производства НПО «Тулачермет». Полученный таким образом модельный сплав измельчали в шаровой мельнице. Необходимость в модельном сплаве вызвана тем, что в промышленном ферротитане с 30 % титана содержится больше алюминия и кремния, чем в 65%-м ферротитане, что затрудняет выявление особенностей азотирования.

Горение осуществляли в установке постоянного давления. Порошок исходного сплава помещали в цилиндрические трубки с газопроницаемой стенкой диаметром 30 мм, что обеспечивало фильтрацию азота через боковую поверхность образца. Давление азота устанавливали в диапазоне 0.2 ÷ 10 МПа. Температуру горения измеряли вольфрам-ренийевыми термопарами ВР 5/20 диаметром 200 мкм с записью на компьютер. Среднюю скорость распространения фронта горения вычисляли по времени

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства образования и науки РФ (проект № 0365-2019-0005) для ТНЦ СО РАН. В статье использованы результаты, полученные в ходе выполнения проекта в рамках программы повышения конкурентоспособности ТГУ.

© Глазунов А. А., Максимов Ю. М., Чухломина Л. Н., Браверман Б. Ш., Аврамчик А. Н., 2020.

Химический состав (%) материала ФТi70 (ГОСТ 4761-91)

C	Si	S	P	Mo	V	Ti	Al	Cu	Zr	Sn	Fe
до 0.4	до 1	до 0.05	до 0.05	до 2.5	до 3	65 ÷ 75	до 5	до 0.4	до 2	до 0.15	остальное

прохождения базовой длины. Время определяли секундомером. Фазовый состав продуктов определяли с помощью дифрактометра XRD-6000 (Cu K_{α} -излучение). Для анализа фазового состава использовали базу данных PDF 2. Содержание азота и кислорода в продуктах определяли газоанализатором LECO (ЦКП ТНЦ СО РАН).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Горение сплава ФТi70 сопровождалось оплавлением центральной части образцов, при этом нарушалась газопроницаемость, прекращалась фильтрация азота к зоне реакции. В результате в центральной части образцов снижалась степень превращения. На рис. 1 показано изменение глубины превращения m , которая определялась по содержанию азота в различных участках сгоревшего образца как отношение измеренного содержания азота к стехиометрическому.

Для достижения фазовой и химической однородности продуктов СВС и достижения максимальной степени азотирования ($m = 1$) требуется регулирование процесса СВС путем введения в исходный сплав различного рода добавок. При разбавлении ферротитана предвари-

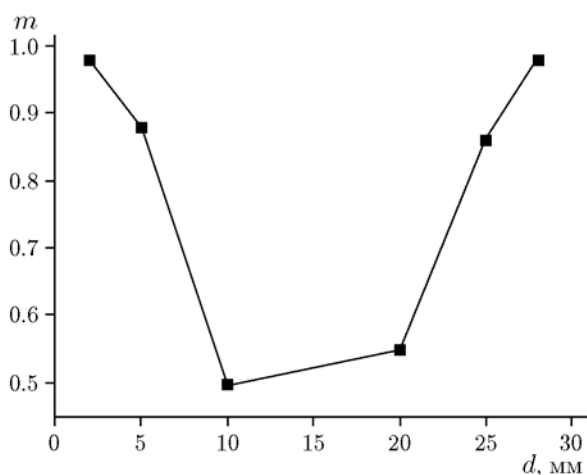


Рис. 1. Изменение степени азотирования по диаметру сгоревшего в азоте ферротитана ($p = 2$ МПа, диаметр образца 30 мм)

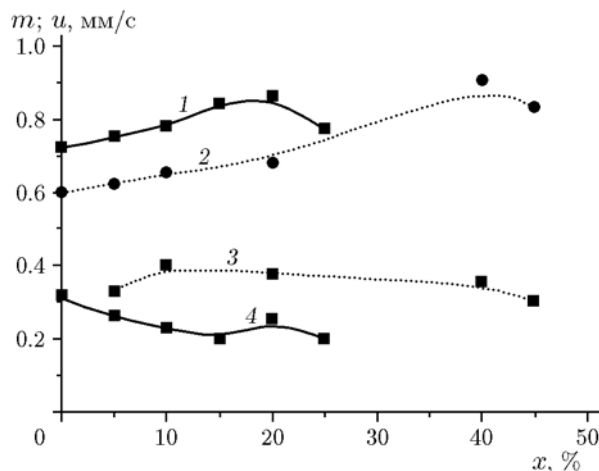


Рис. 2. Зависимость степени азотирования (1, 2) и скорости горения (3, 4) ферротитана от добавки азотированного ферротитана в порошки исходного ферротитана с размером частиц менее 315 мкм (1, 4) и менее 40 мкм (2, 3) ($p = 2$ МПа)

тельно азотированным ферротитаном степень азотирования возрастает (рис. 2). Количество вводимой добавки (x), при которой возможен процесс СВС, зависит от дисперсности исходного сплава и давления азота. Для порошка с размером частиц менее 40 мкм максимальная степень азотирования достигается при добавке 40 %, тогда как для более крупного порошка с размером частиц менее 315 мкм требуется в два раза меньше добавки (давление азота 2 МПа).

С целью улучшения газопроницаемости в шихту вводили хлорид аммония (NH_4Cl). При этом степень азотирования и скорость горения u снижались (рис. 3) по сравнению с образцами без добавок. Это связано с тем, что в процессе горения в азоте кроме реакции азотирования протекает также реакция гидрирования, поскольку интерметаллические соединения Fe с Ti поглощают значительное количество водорода [6]. Вследствие протекания конкурирующих процессов скорость горения снижается, а продукты горения ферротитана в присутствии хлорида аммония содержат в два раза меньше азота. Поэтому применительно к ферротитану

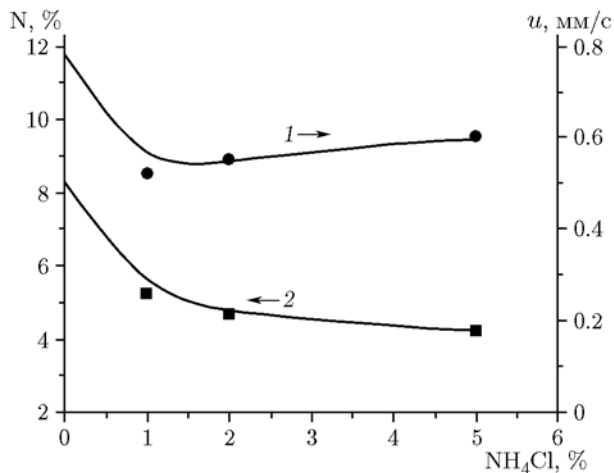


Рис. 3. Зависимость скорости горения (1) и содержания азота (2) в продуктах азотирования ферротитана от количества введенной добавки хлорида аммония ($p = 3$ МПа)

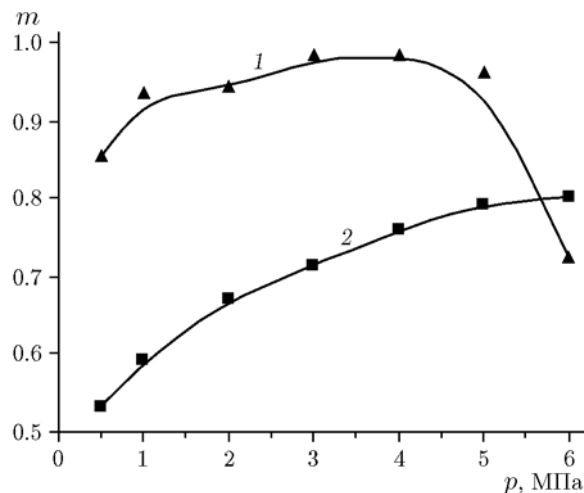


Рис. 5. Зависимость степени азотирования ферротитана от давления азота: содержание Тi в сплаве: 1 — 30.6 %, 2 — 65.9 %

использование NH_4Cl нецелесообразно.

Отличительной особенностью ферротитана с 65.9 % Ti является низкая температура плавления (1085 °C). Для понимания механизма азотирования такого ферротитана делали остановку фронта горения путем закалки. Видно (рис. 4), что процесс нитридообразования начинается с азотирования тонко дифференцированной эвтектической структуры, в резуль-

тате чего образуется нитрид титана (темно-серые ажурные участки на рис. 4,б). За счет увеличения объема вследствие поглощения азота происходит диспергирование крупной частицы ферротитана по межфазным границам, что ведет к увеличению скорости процесса.

Результаты экспериментов с модельным ферротитаном с 30.6 % Ti, обладающим наиболее высокой температурой плавления среди сплавов Ti с Fe (рис. 5, 6), показывают, что в

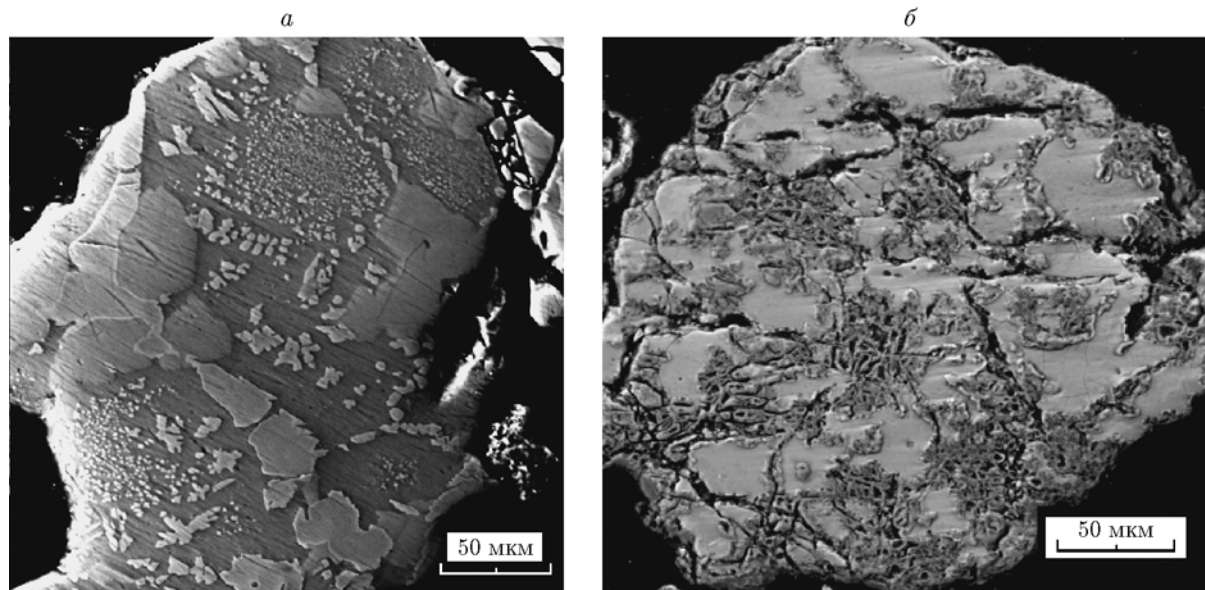


Рис. 4. Электронно-микроскопические снимки исходного ферротитана (а) и ферротитана на начальной стадии азотирования (закалочная структура) (б)

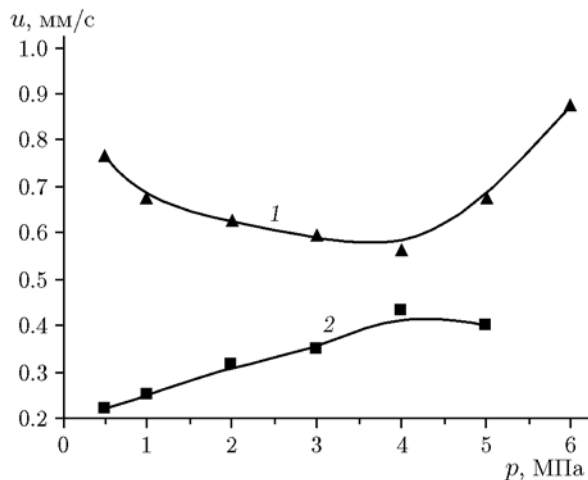


Рис. 6. Зависимость скорости горения ферротитана от давления азота:
содержание Ti в сплаве: 1 — 30.6 %, 2 — 65.9 %

этом случае образуются продукты с большей глубиной превращения, чем при горении ферротитана, содержащего 65.9 % Ti. При давлении азота 3 ÷ 4 МПа достигается максимально возможный выход нитрида титана. При уменьшении или увеличении давления степень азотирования снижается, поскольку при низком давлении реализуется поверхностный режим горения, а при давлениях более 4 МПа возрастает темп тепловыделения, что приводит к росту скорости горения (кривая 1 на рис. 6) и плавлению центральной части образца.

Зависимость скорости горения сплава с содержанием Ti 65.9 % от давления (кривая 2 на рис. 6) имеет монотонный характер: с повышением давления растет содержание азота в порах образца и увеличивается скорость фильтрации азота в зону реакции и, как следствие, возрастает скорость распространения фронта горения.

В целом горение сплава с 30.6 % Ti протекает с более высокой скоростью, а продукты горения имеют максимально возможную степень азотирования, что обусловлено более высокой температурой плавления шихты и более низкой температурой горения (рис. 7).

Приведенные на рис. 8 фрагменты рентгенограмм продуктов СВС-азотирования ферротитана с 65.9 % Ti показывают, что в продуктах горения преобладает фаза нитрида титана (TiN). С увеличением давления увеличивается относительная интенсивность рефлексов TiN и Fe. При низком давлении наблюдается

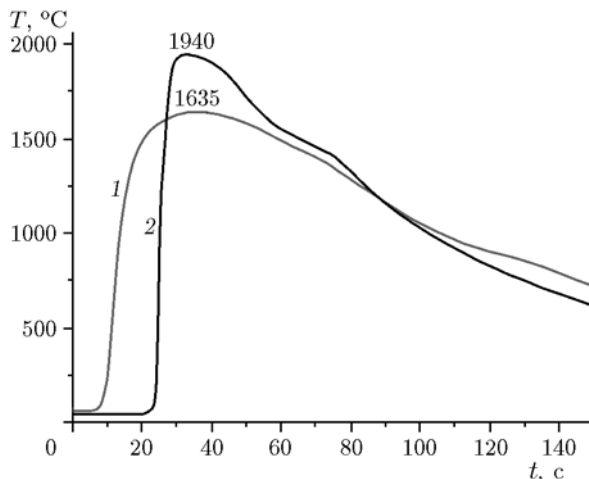


Рис. 7. Термограммы горения ферротитана в азоте:
содержание Ti в сплаве: 1 — 30.6 %, 2 — 65.9 %;
 $p = 4$ МПа, диаметр образца 30 мм, размер частиц порошка <80 мкм

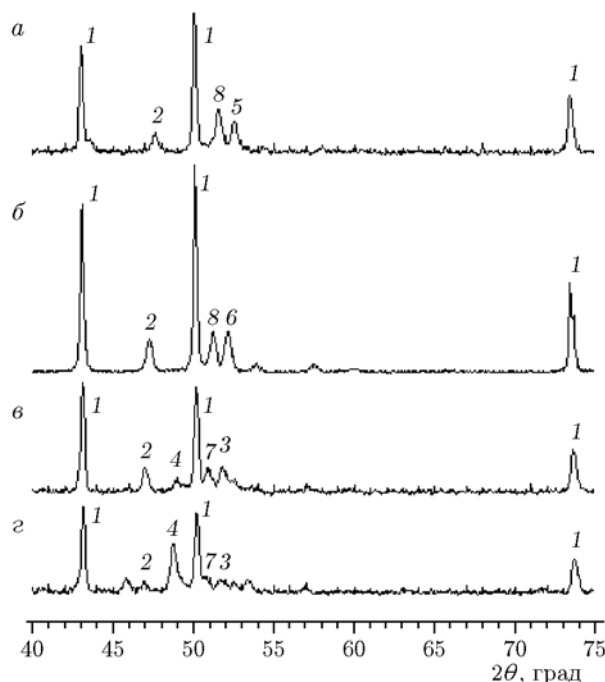


Рис. 8. Фрагменты рентгенограмм продуктов СВС-азотирования ферротитана, содержащего 65.9 % Ti при различном давлении азота:
 $p = 5$ МПа (а), 3 (б), 2 (в), 1 МПа (г); 1 — TiN, 2 — Ti_3AlN , 3 — $Al_{0.4}Fe_{0.6}$, 4 — Fe_2Ti , 5 — α -Fe, 6 — Fe_3Al , 7 — $FeTi$, 8 — $Al_{0.5}Fe_{0.5}$

фаза Fe_2Ti . Кроме того, в небольших количествах присутствуют фазы Ti_3AlN , $Al_{0.5}Fe_{0.5}$, Fe_3Al , которые образуются из-за примеси алюминия, содержащейся в исходном ферротитане.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Осуществлено азотирование в режиме горения ферротитана, содержащего 65.9 % Ti, и модельного сплава титана с железом, содержащего 30.6 % Ti.

2. Плавление центральной части образцов обуславливает неоднородность макроструктуры продуктов горения и низкую глубину превращения. Разбавление шихты продуктами горения позволяет повысить глубину превращения, а разбавление хлоридом аммония не оказывает подобного эффекта.

3. Модельный сплав, обладающий более высокой температурой плавления, горит с большей скоростью и с большей конечной глубиной превращения, чем промышленный ферротитан, хотя и с меньшей максимальной температурой.

4. Процесс азотирования в режиме горения начинается с образования нитрида титана по границам зерен с последующим диспергированием частиц порошка.

5. Продукты горения содержат, помимо нитрида титана и железа, соединения алюминия с титаном и железом.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Филиппенков А. А., Попов С. И., Шаньгин Ю. П. и др.** Модифицирующая смесь для внепечной обработки стали: пат. № 2567928 РФ // Бюл. изобрет. — 2015. — № 31.
2. **Wang A., Zhang Q., Wang G., Guo S., Hou W.** Exploration about the production of HRB400 hot rolled rebar by nitrated ferrotitanium microalloying technology // Iron Steel Vanadium Titanium. — 2015. — V. 36, N 1. — P. 38–42.
3. **Nazari S., Saidi A., Shafyei A.** Production of Fe—TiN and Fe—Ti(N,C) composite powders by mechanical alloying // J. Adv. Mater. Proc. — 2013. — V. 1, N 1. — P. 9–15.
4. **Мержанов А. Г., Боровинская И. П., Володин Ю. Е.** О механизме горения пористых металлических образцов в азоте // Докл. АН СССР. — 1972. — Т. 206, № 4. — С. 905–908.
5. **Чухломина Л. Н., Зиятдинов М. Х., Максимов Ю. М.** Получение нитридов из ферросплавов, азотированных в режиме горения // Журн. прикл. химии. — 2000. — Т. 73, вып. 9. — С. 1428–1432.
6. **Шаталин А. С., Ромашин А. Г.** Новые конструкционные материалы на основе керамики и композитов с керамической матрицей. Ч. 1. Конструкционные керамические материалы // Перспектив. материалы. — 2001. — № 4. — С. 5–16.

Поступила в редакцию 03.12.2018.

После доработки 06.02.2019.

Принята к публикации 20.02.2019.
