

2. Представлены рациональные схемы набора шихтовых материалов при различных производствах алюминиевых сплавов.

3. Проанализированы печные агрегаты, используемые в настоящее время и перспективные виды оборудования, показаны их достоинства и недостатки при производстве различных алюминиевых сплавов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Виноградов О.Н. Производители литья в 2005 г. / О.Н. Виноградов, В.М. Езжев – К.: Союз-литье, 2005. – 688с.
2. Гогин В.Б. Развитие технологии и оборудования литейного производства алюминия / В.Б. Гогин, Д.А. Шадаев // Технология легких сплавов. ВИЛС. – 2007, № 4. – С.83-85.
3. Бредихин В.Н. Современные печные агрегаты по переработке лома и отходов цветных металлов / В.Н. Бредихин, Б.И. Демедюк // Металлургическая и горнорудная промышленность. – 2002, № 4. – С.34–39.

Надійшла до редакції 06.06.2011

Рецензент к.т.н., доц. Є.В. Штепан

© Попов В.А., Маняк Н.А., Бредихин В.Н.

УДК 669.187.56:669.295

А.Д. Рябцев, А.А. Троянский, С.Н. Ратиев, О.А. Снижко, Ф.Л. Леоха

РАФИНИРОВАНИЕ И ЛЕГИРОВАНИЕ ТИТАНА В ПРОЦЕССЕ КАМЕРНОГО ЭЛЕКТРОШЛАКОВОГО ПЕРЕПЛАВА

Приведены результаты рафинирования титана от кислорода и азота, а также легирования титана кислородом в процессе камерного электрошлакового переплава (КЭШП). Экспериментально установлено, что введение в шлаки КЭШП металлического кальция обеспечивает рафинирование титана от азота и кислорода на 10÷15 и 20÷25% соответственно. В работе рассмотрена возможность использования газообразного кислорода как легирующего компонента. Показано, что переплав в аргонокислородной атмосфере позволяет равномерно вводить кислород в титан. Результаты химического анализа, исследования структуры и замеров твердости показали, что КЭШП обеспечивает хорошую химическую и структурную однородность титановых слитков и позволяет повышать содержание кислорода в 2÷7 раз по сравнению с исходным (до уровня 0,27 %O).

Ключевые слова: титан, камерный электрошлаковый переплав, рафинирование, легирование.

Введение

К числу основных примесей технически чистого титана наряду с другими относятся и газы: кислород и азот, которые в большинстве случаев

оказывают негативное влияние на его свойства. В связи с этим большинство применяемых сегодня для получения титановых слитков технологий направлено на борьбу с этими примесями.

Этому вопросу посвящено довольно много работ [1-3]. Их результаты позволяют сделать вывод, что такие процессы спецэлектрометаллургии как вакуумно-дуговой, плазменно-дуговой и электроннолучевой переплавы позволяют получать в слитке содержание кислорода на уровне исходной шихты, т.е. не загрязнять титан при переплаве. Это же можно сказать и о «классическом» электрошлаковом переплаве [4-7]. Существенно рафинировать титан от кислорода и азота позволяют йодидный и электролитический способы. Однако, они малопроизводительны, весьма затратны и по объему производства не могут составлять реальной конкуренции металлургическим процессам.

В Донецком национальном техническом университете получены новые данные о выплавке титановых слитков электрошлаковым переплавом под флюсами системы CaF_2-Ca в печах камерного типа [8-11]. Камерному электрошлаковому переплаву (КЭШП) характерны все достоинства «классического» электрошлакового переплава – рафинирующая шлаковая среда, направленная кристаллизация и хорошая поверхность слитка. Наличие же камеры печи позволяет вести переплав высокорекреакционных металлов и сплавов, включая титановые, в контролируемой атмосфере. Кроме того, металлический кальций в шлаковой системе обеспечивает низкие парциальные давления кислорода и азота в шлаке и газовой фазе, что создает благоприятные условия для рафинирования титана, в том числе от обогащенных азотом включений [12] и кислорода [13].

Рафинирование титана

Возможность рафинирования титана от кислорода оценивали экспериментально, для чего подвергали переплаву в камерной электрошлаковой печи прессованные электроды диаметром 60 и 40 мм из счисток реакционной массы и титановой губки с заведомо высоким содержанием кислорода (около 0,11%), полученной в процессе магнийтермического восстановления титановой губки в атмосфере аргона и кислорода. Защитную атмосферу в кристаллизаторе создавали нагнетанием аргона в камеру. Электрические параметры поддерживали на уровне ($U = 47$ В, $I = 2,5-3,5$ кА). В результате переплава получали слитки диаметром 65-110 мм. Содержание азота и кислорода в металле опытных слитков, полученных по различным вариантам, представлены в таблице 1.

Как видно из таблицы 1, электрошлаковая плавка в защитной атмосфере аргона даже под «стандартным» флюсом (CaF_2) позволяет компактировать губчатый титан и счистки в слитки без дополнительного загрязнения металла азотом и кислородом.

Таблица 1 – Содержание азота и кислорода в титане.

№ плавки	Электрод	Шлак	Содержание, %	
			N	O
1	Счистки реакционной массы	CaF ₂	0,110	0,75
			0,110	0,76
2	Счистки реакционной массы	CaF ₂ + Ca (3,4%)	0,110	0,75
			0,093	0,61
3	Титановая губка, загрязненная кислородом	CaF ₂	0,026	0,110
			0,023	0,110
4	Титановая губка, загрязненная кислородом	CaF ₂ + Ca (2,5%)	0,026	0,110
			0,022	0,083

Примечание: числитель – исходное содержание ; знаменатель – содержание после переплава.

Введение же в шлаки КЭШП металлического кальция обеспечивает рафинирование титана от азота и кислорода на 10-15 и 20-25%, соответственно.

Легирование титана кислородом

Следует отметить, что кислород в титане и его сплавах можно рассматривать двояко: с одной стороны в небольших количествах он является экономнолегирующим элементом, способствующим повышению прочностных характеристик материала, а с другой - вредной примесью.

В области малых концентраций (до 0,02 % вес) каждая сотая доля процента кислорода повышает предел прочности и текучести йодидного титана примерно на 1-1,25 кгс/мм². Наиболее заметное влияние на механические свойства титана кислород оказывает при содержании его в металле до 0,6 % вес. [14,15]. В данном случае наблюдается значительное повышение прочностных характеристик при относительно небольшом падении пластических свойств. Вместе с тем при концентрациях кислорода более 0,7 % вес титан полностью теряет способность к пластическому деформированию. Таким образом, управляя его содержанием в металле в определенной степени можно достичь оптимального соотношения пластических и прочностных характеристик титанового сплава. Поэтому кислород можно рассматривать и как перспективный легирующий элемент для получения новых титановых сплавов. Особенно это важно для медицинских изделий, для которых наряду с механическими свойствами на первый план выходят коррозионная стойкость и биосовместимость. В отличие от других легирующих компонентов (например, ванадия), кислород является более безопасным [16].

В качестве источников кислорода, как легирующего элемента, могут быть использованы титановый скрап [17-19] счистки с крышек аппаратов

восстановления титановой губки [15,20], оксиды титана [21,22], а также газообразный кислород [23,26].

Применение газообразного кислорода для легирования титана представляется нам наиболее экономически целесообразным. Как и в случае рафинирования титана от кислорода, для легирования в качестве базового металлургического процесса использовали камерный электрошлаковый переплав (КЭШП), так как легировать титан кислородом из газовой фазы в процессе вакуумно-дугового и электроннолучевого переплавов весьма сложно из-за наличия вакуума в плавильном пространстве. КЭШП же, в отличие от «классического» ЭШП, позволяет создать в плавильном пространстве любую атмосферу и эффективно рафинировать и долегировать металл [9,10,24-26].

Расходуемые электроды для КЭШП изготавливали методом прессования титановой губки производства КП «ЗТМК». Использовали как стандартную губку марки ТГ100 с содержанием кислорода 0,035% (плавки 3-6), так и предварительно легированную кислородом [14] до 0,11% (плавки 1, 2, 7 и 8). Прессованные электроды диаметром 40 мм и длиной 600 мм переплавляли в кристаллизатор диаметром 60 мм. Переплав осуществляли в камерной электрошлаковой печи, созданной на базе аппарата А-550 (рис.1).



Рисунок 1 – Общий вид камерной печи ЭШП с дозирующими устройствами и источником питания

Установку дополнительно оборудовали баллонами с аргоноокислородной смесью, а также устройствами для контроля расхода и давления газов.

Источником газообразного кислорода служили аргон первого сорта, содержащий 0,002% кислорода (ГОСТ 10157-79), и специально приготовленная аргоноокислородная смесь ($O_2=30\%$). Переплавы проводили под флюсом из чистого CaF_2 и под флюсом CaF_2+Ca . Флюсы расплавляли непосредственно в кристаллизаторе, используя технологию «твердого» старта. Стартовую смесь приготавливали из титановой стружки и рабочего флюса. Электрические параметры перепада поддерживали на уровне $U=40$ В, $I=2,0\div 2,2$ кА, обеспечивающем хорошее качество формирования поверхности выплавляемых слитков. Аргоноокислородную смесь подавали через трубки в уплотнительной прокладке верхнего фланца водоохлаждаемого кристаллизатора.

Необходимое количество вдуваемого в рабочее пространство печи аргона и аргоноокислородной смеси для легирования титана кислородом определяли расчетным путем. С учетом технических возможностей перепада проводили при условно «минимальном» -0,031 л/с (плавки 5 и 7) и «максимальном» -0,32 л/с (плавки 6 и 8) расходах аргоноокислородной смеси. Сравнительные плавки 2 и 3 осуществляли в атмосфере технического аргона в «застойной» атмосфере. В таблице 2 приведено содержание кислорода в опытных слитках различных вариантов выплавки.

Из полученных слитков (рис. 2) вырезали поперечные темплеты, из которых отбирали образцы для определения химического состава и исследования структуры металла в литом состоянии.

Структуру исследовали при увеличениях $\times 50$ – $\times 500$ на микроскопах фирмы Карл Цейсс «Axiovert 40MAT», «Neophot-21» и «Neophot-2». Образцы фотографировали цифровой камерой и оцифрованный файл анализировали при помощи компьютерной программы «ВидеоТест Металл 1.0». Твердость измеряли на приборе Роквелл по шкале НРС, а затем с помощью таблиц переводили в НВ. Газосодержание металла в образцах определяли на приборе LECO.

Как видно (табл.2), при всех рассматриваемых вариантах КЭШП, кроме плавки под флюсом CaF_2+Ca (плавка 1), наблюдается существенный рост содержания кислорода в титане, даже при перепаде губки в атмосфере технического аргона с малым содержанием кислорода (плавки 3, 4).

Последнее, вероятно, связано со способностью титановой губки, имеющей развитую (от 0,1 до 2,0 м²/г) удельную поверхность и оставшуюся на ней после магнийтермического восстановления соль хлористого магния, адсорбировать кислород, азот и атмосферную влагу еще до перепада. Кроме этого, влага, кислород и азот привносятся и техническим аргоном. Все это приводит к повышению не только кислорода, но и азота в металле после перепада, в том числе и после КЭШП под флюсом из CaF_2 .

Таблица 2 – Содержание кислорода в опытных слитках различных вариантов выплавки

№ пл.	Электрод	Шлак	Атмосфера в печи	Содержание кислорода, %
1	Титановая губка, легированная кислородом	CaF ₂ +Ca (2,5%)	Аргон («застойная»)	$\frac{0,110}{0,083}$
2	Титановая губка, легированная кислородом	CaF ₂	Аргон («застойная»)	$\frac{0,110}{0,110}$
3	Титановая губка, ТГ 110	CaF ₂	Аргон («застойная»)	$\frac{0,035}{0,053}$
4	Титановая губка, ТГ 110	CaF ₂	Аргон («проточная»)	$\frac{0,035}{0,075}$
5	Титановая губка, ТГ 110	CaF ₂	Смесь: аргон + 30% кислорода, «мин.» расход, «проточная»	$\frac{0,035}{0,110}$
6	Титановая губка, ТГ 110	CaF ₂	Смесь: аргон + 30% кислорода, «макс.» расход, «проточная»	$\frac{0,035}{0,230}$
7	Титановая губка, легированная кислородом	CaF ₂	Смесь: аргон + 30% кислорода, «мин.» расход, «проточная»	$\frac{0,110}{0,220}$
8	Титановая губка, легированная кислородом	CaF ₂	Смесь: аргон + 30% кислорода, «макс.» расход, «проточная»	$\frac{0,110}{0,270}$

Примечание: числитель – исходное содержание ; знаменатель – содержание после переплава.



а

б

в

г

д

а-плавка №6 (O=0,23%), б-плавка №8 (O=0,27%), в-плавка №5 (O=0,110%), г-плавка №4 (O=0,07%), д-плавка №1 (O=0,083%).

Рисунок 2 – Слитки титана, легированные кислородом при КЭШП.

«Проточная» атмосфера технического аргона в сравнении с «застойной» увеличивает содержание кислорода в титане КЭШП в 1,5 раза (плав-

ки 3 и 4). Использование же для легирования аргонокислородной смеси с 30% кислорода позволяет повысить содержание кислорода в 2 – 7 раз (плавки 5-8).

Следует отметить, что при легировании титана газообразным кислородом наблюдается повышение содержания азота в металле до $0,02 \div 0,03$ %. Однако оно в пределах требований ГОСТа 19807-91 на титан марок BT1-00 и BT1-0 (N до 0,04%) и ASTM B-337 на технический титан Grade1 – Grade 3.

Косвенным показателем содержания и распределения примеси в титане является твердость металла. На рис. 3 представлен график распределения твердости в литом состоянии. Из графика видно, что твердость образцов равномерно увеличивается с увеличением содержания кислорода.

Так, наибольшая твердость характерна для образцов с содержанием кислорода $0,27\%_{\text{мас.}}$, а наименьшая – для образцов с содержанием кислорода $0,053\%_{\text{мас.}}$. При этом в радиальном направлении твердость остается примерно постоянной, что свидетельствует о равномерном распределении примесей по горизонтальному сечению слитков.

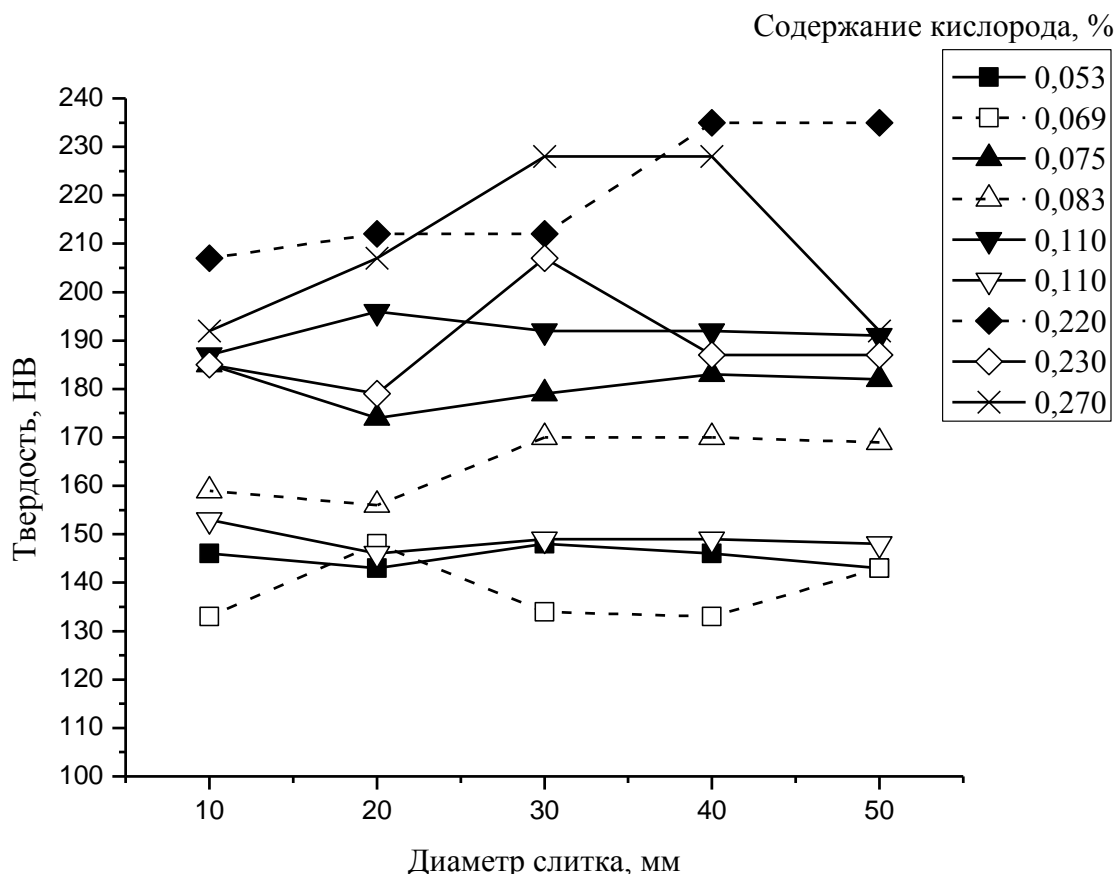


Рисунок 3 – Распределение твердости по радиусу слитка.

Микроструктура наиболее характерных образцов металла приведена на рис. 4.

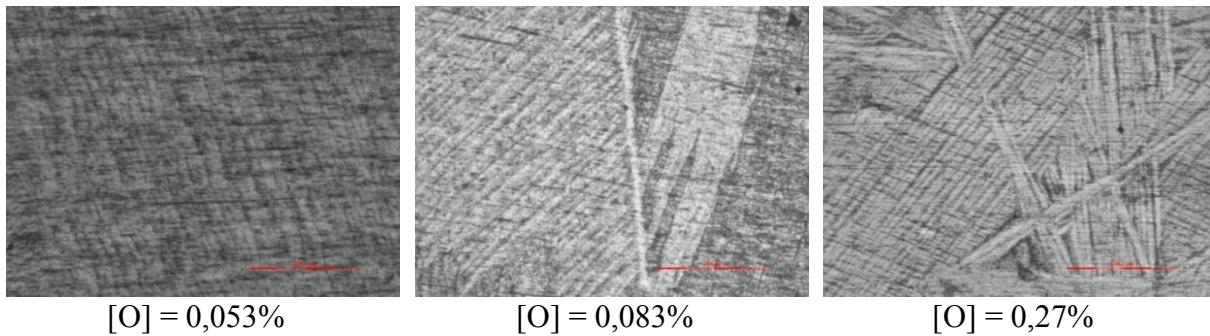


Рисунок 4 – Микроструктура металла плавовк №1,3 и 8, x100.

Как видно, в титане формируется однородная однофазная структура, однако её морфология зависит от содержания кислорода. Формирование такой структуры может быть связано с влиянием кислорода на кинетику превращения. Равновесная растворимость кислорода в β -фазе больше, чем в α -фазе, поэтому при охлаждении и $\beta \rightarrow \alpha$ переходе должно происходить выделение оксидов титана. Если этого не происходит, то α -твердый раствор является пересыщенным по кислороду, т.е. фактически формируется α' -фаза, для которой характерна игольчатая морфология. Микроструктура металла при содержании в нем 0,053% кислорода (плавка №3) типична для технического титана, с увеличением содержания кислорода кристаллиты α -фазы приобретают игольчатую морфологию (плавка №3).

Увеличение содержания кислорода до 0,2% и выше приводит к формированию структуры сдвигового превращения, способствующей росту прочностных характеристик. Образование таких структур в литом титане можно объяснить повышением содержания кислорода, влияющего на кинетику фазового полиморфного превращения в металле при охлаждении слитка.

Выводы.

1. Камерный электрошлаковый переплав, как металлургический процесс, позволяет эффективно рафинировать титан от кислорода и азота. Введение в шлаки КЭШП металлического кальция обеспечивает рафинирование титана от азота и кислорода на 10-15 и 20-25%, соответственно.

2. Экспериментальным путём показана возможность гарантированного ввода кислорода из газовой фазы в титан в процессе камерного электрошлакового переплава губки. Содержание кислорода в металле повышается в 2-7 раз по сравнению с исходным.

3. Результаты исследования структуры и замеров твёрдости показали, что камерный электрошлаковый переплав обеспечивает хорошую химическую и структурную однородность титановых слитков.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРЫ

1. Тихоновский А.Л. Электронно-лучевой переплав титановой губки – новый способ получения титановых слитков и слябов / А.Л. Тихоновский, А.А. Тур, А.В. Туник // Проблемы специальной электрометаллургии. – 1993, №1. – С.66-70.
2. Патон Б.Е. Электронно-лучевая плавка титана / Б.Е. Патон, Н.П. Тригуб, С.В. Ахонин, Г.В. Жук – Киев.: Наукова думка, 2006. – 248с.
3. Колобов Г.А. Технология рафинирования титана и его сплавов / Г.А. Колобов, В.В. Лебедев, И.Е. Лукошников // Сборник трудов международной конференции Ti-2005 в СНГ, Украина, г.Киев, 22-25 мая 2005 года. – Киев: Наукова думка 2006. – С.99-100.
4. Гуревич С.М. Электрошлаковая выплавка слитков титановых сплавов / С.М. Гуревич, В.П. Дидковский, Ю.К. Новиков // Автоматическая сварка. – 1963, №10 (127). – С.37-42.
5. Нефziger Р.Х. Шлаки для электрошлаковой выплавки титана и режимы плавки // Электрошлаковый переплав. – Киев: Наукова думка, 1971. – С. 202-218.
6. Патон Б.Е. ЭШП титана: вчера, сегодня, завтра / Б.Е. Патон, Б.И. Медовар, М.Г. Бенц [и др.] // Проблемы специальной электрометаллургии. – 1999, № 2. – С.3-9.
7. Медовар Б.И. Бескамерная электрошлаковая выплавка титановых слитков прямоугольной формы / Б.И. Медовар, В.М. Майоренко, А.Г. Богаченко // Специальная электрометаллургия. – Киев: Наукова думка, 1972. – С. 51-52.
8. Ryabtsev A. D. Elestroslag remelting of metals and alloys under fluxes with active additions in furnaces of chamber type (ChESR) / A.D. Ryabtsev, A.A. Troyansky // Proceeding of the 2005 International Symposium on Liquid Metal Processing and Casting «LMPC 2005». Santa Fe, USA, September 18-21, 2005. – P.227-233
9. Рябцев А.Д. Электрошлаковый переплав металлов и сплавов под флюсами с активными добавками в печах камерного типа / А.Д. Рябцев, А.А. Троянский // Электрометаллургия. – 2005, № 4. – С.25-32.
10. Троянский А.А. О работах Донецкого национального технического университета по электрошлаковой выплавке и рафинированию титана / А.А. Троянский, А.Д. Рябцев // Титан – 2007, № 1. – С.28-31.
11. Ryabtsev A.D. Chamber Electroslag Remelting (ChESR) – a new method for enhanced quality ingot production / A.D. Ryabtsev, O.A. Troyansky // Proceeding of The Third Biennial Academic Conference Baosteel BAC 2008, Shanghai, China, September 26-28, 2008. – Shanghai, 2008. – P.39-42.
12. Riabtsev A.D. “Active slag” ESR refining of titanium alloys for dissolution of nitrogen-rich inclusions / A.D. Riabtsev, O.V. Tarlov, V.V. Pashinsky [e. a] // Proc.of the Ninth World Conf. on Titanium, Saint-Petersburg, Russia, 7-11 June 1999.-Saint-Petersburg: CRISN “Prometey”. – 1999.-P.1507-1514.
13. Рябцев А.Д. Рафинирование титана от кислорода и азота при электрошлаковом переплаве/ А.Д. Рябцев, А.А. Троянский, С.И. Давыдов // Современная электрометаллургия. – 2009, №4. – С.1-3.
14. Гуревич С.М. Металлургия и технология сварки титана и его сплавов. Под ред. С.М. Гуревича / С.М. Гуревич, В.Н. Замков, Я.Ю. Компан [и др.] – Киев: Наукова думка, 1979. – 300с.
15. Давыдов С.И. Некоторые особенности легирования титана кислородом / С.И. Давыдов, Л.Я. Шварцман, А.В. Овчинников, С.М. Теслевич // Ti-2006 в СНГ: Материалы

Межд. научно-техн. конф. 21-24 мая 2006 г., г. Суздаль, Россия – Киев: Наукова Думка, 2006. – С. 253-257.

16. Николаев Г.И. Металл века.– М.: Металлургия.– 1987.– 168с.
17. Трубин А.Н. Новая технология получения слитков и проката титановых сплавов с регламентированным содержанием кислорода и механических свойств / А.Н. Трубин, И.Ю. Пузаков, А.И. Гулякин, Н.А. Носков // Титан. –2002, №1(11). – С. 33-36.
18. Карасев Э.А. Обеспечение характеристик промышленных сплавов при использовании высших сортов губчатого титана / Э.А. Карасев, А.С. Кудрявцев, А.Л. Берславский, В.П. Сорокин // Титан.– 2004, №1(14). – С.30-33.
19. Сергеев В.В. Металлургия титана. Под ред. Сергеева В.В. / В.В. Сергеев, Н.В. Галицкий, В.П. Кисилев, В.М. Козлов – М.: Металлургия, 1971. – 320с.
20. Рябцев А.Д. Получение титана повышенной прочности путем легирования кислородом в процессе камерного электрошлакового переплава / А.Д. Рябцев, С.И. Давыдов, А.А. Троянский [и др.] // Современная электрометаллургия. – 2007.– № 3.–С.3-6.
21. Трубин А.Н., Пузанов И.Ю. Особенности распределения кислорода в слитках титановых сплавов / А.Н. Трубин, И.Ю. Пузанов // Титан.– 2003, №1. – С.20-21.
22. Резниченко В.А. Комплексные технологии получения титанатов, титана, новых материалов и полуфабрикатов / В.А. Резниченко, Ю.К. Ковнеристый, Ю.Н. Кудрявцев // Сборник трудов международной конференции «Ti-2005 в СНГ», 2005. Киев: Наукова Думка, 2005. – С. 151-156.
23. Овчинников А.В. Влияние легирования кислородом титана губчатого на структуру и механические свойства литого титана./ А.В. Овчинников, С.И. Давыдов, В.Г. Шевченко [и др.] // Сборник трудов международной конференции «Ti-2007 в СНГ». – Киев: Наукова Думка, 2007. – С.170-173.
24. Рябцев А.Д. Использование электрошлаковой технологии для рафинирования титана и титановых сплавов от обогащенных азотом включений / А.Д. Рябцев, А.А. Троянский, В.В. Пашинский [и др.] // Проблемы специальной электрометаллургии. – 2002, № 3. – С.10-13.
25. Рябцев А.Д., Троянский А.А., Корзун Е.Л., Мастепан В.Ю., Самборский М.В. Легирование металла азотом из газовой фазы в процессе ЭШП / А.Д. Рябцев, А.А. Троянский, Е.Л. Корзун [и др.] // Проблемы специальной электрометаллургии. – 2002, № 4. – С.3-8.
26. Ратиев С.Н. Легирование титана кислородом из газовой фазы при камерном электрошлаковом переплаве титановой губки / С.Н. Ратиев, О.А. Рябцева, А.А. Троянский [и др.] // Современная электрометаллургия.–2010.–№ 2.–С.8-12.

Надійшла до редакції 11.10.2011

Рецензент к.т.н., доц. В.В. Кочура

© **Рябцев А.Д., Троянский А.А., Ратиев С.Н., Снижко О.А., Леоха Ф.Л.**