



УДК 669.187.56.002.2

## ПОЛУЧЕНИЕ ТИТАНА ПОВЫШЕННОЙ ПРОЧНОСТИ ПУТЕМ ЛЕГИРОВАНИЯ КИСЛОРОДОМ В ПРОЦЕССЕ КАМЕРНОГО ЭЛЕКТРОШЛАКОВОГО ПЕРЕПЛАВА

**А. Д. Рябцев, С. И. Давыдов, А. А. Троянский,  
Л. Я. Шварцман, О. А. Рябцева,  
В. В. Пашинский, К. Л. Феофанов**

Показана возможность использования кислородсодержащей лигатуры для контролируемого ввода кислорода в титан с целью повышения его прочностных характеристик. Использован способ камерного электрошлакового переплава составных расходуемых электродов.

**Ключевые слова:** титан; кислород; долегирование; камерный ЭШП; твердость; структура

Титан — один из наиболее распространенных в природе элементов. Несмотря на то, что этот металл открыли еще в 1791 г., его использование как самостоятельного конструкционного материала и основы сплавов началось лишь пятьдесят с небольшим лет назад после успехов, достигнутых в области металлургии химически активных металлов и сплавов. Это объясняется сложностью и дороговизной технологических процессов получения титана в виде слитка.

Титановые сплавы применяют в областях техники, где требуются высокая удельная прочность и сопротивление ударным нагрузкам. Сегодня в отечественном и зарубежном машиностроении находят применение технический титан и (в большей степени) его низколегированные сплавы из-за более высоких прочностных показателей.

Наряду с совершенствованием технологий производства титановой губки как исходного сырья повышается качество титана и его сплавов. В результате резкого снижения количества вредных примесей, в частности газов, возрастает пластичность и вязкость титана и сплавов на его основе. Однако не всегда титан высокой степени чистоты находит широкое применение в качестве конструкционного материала, поскольку при высокой пластичности он отличается небольшой прочностью.

Значительного повышения прочности достигают путем легирования титана различными элементами, в частности алюминием и ванадием. Так, в последнее время находят применение сплавы на основе титана с прочностью, в 4–5 раз превосходящей прочность йодидного титана.

Вместе с тем в случае применения титановых сплавов для изделий медицинской техники важнейшим требованием является коррозионная стойкость и биосовместимость. В настоящее время для этих целей используют титановые сплавы типа VT6С. Однако наличие в сплаве ванадия (легирующего компонента) может при определенных условиях [1]



Рис. 1. Общий вид камерной печи ЭШП

© А. Д. РЯБЦЕВ, С. И. ДАВЫДОВ, А. А. ТРОЯНСКИЙ, Л. Я. ШВАРЦМАН, О. А. РЯБЦЕВА,  
В. В. ПАШИНСКИЙ, К. Л. ФЕОФАНОВ, 2007

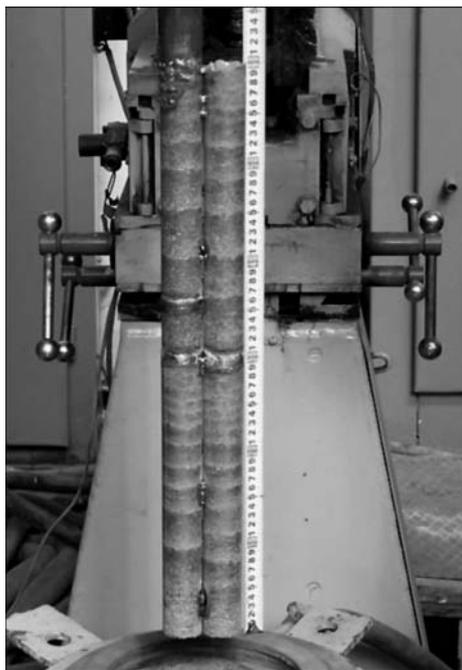


Рис. 2. Прессованный расходимый составной электрод

приводит к образованию небезопасных для организма человека химических соединений.

Поэтому разработка титановых сплавов, легированных безопасными элементами, является весьма актуальной задачей.

В этом отношении интересен кислород как элемент, упрочняющий титан. При высоких температурах он легко растворяется и в  $\alpha$ -Ti, и в  $\beta$ -Ti [2], образуя растворы внедрения. Максимальная растворимость кислорода в титане составляет около 30 ат. %. Наиболее заметно на механические свойства титана кислород влияет при содержании его в металле до 0,6 мас. % [3]. При этом зафиксировано значительное повышение значений прочностных характеристик при относительно небольшом ухудшении пластических свойств.



Рис. 3. Слиток ЭШП из титановой губки ТГ-110 (плавка 1)

Таким образом, путем управления количеством кислорода в титане можно в значительной степени влиять на его механические свойства. При этом следует иметь в виду, что соединения кислорода с титаном являются безвредными для человеческого организма и используются в фармацевтике и медицине [4].

Производство титана, легированного кислородом, требует разработки надежной металлургической технологии ввода кислорода в металл и обеспечения равномерности распределения его по высоте и сечению слитков и отливок.

Такая технология может быть создана на базе процессов специальной электрометаллургии, в частности камерного электрошлакового переплава (КЭШП). Последний наряду с известной гибкостью в долегировании позволяет обеспечивать высокую чистоту, а также структурную и химическую однородность материала вследствие равномерного плавления расходимого электрода с лигатурой и одновременной кристаллизации слитка в контролируемой атмосфере [5–8].

В качестве кислородсодержащего материала предложено использовать так называемую титано-кислородную лигатуру. Исходным сырьем для её получения являются шихты реакционной массы с

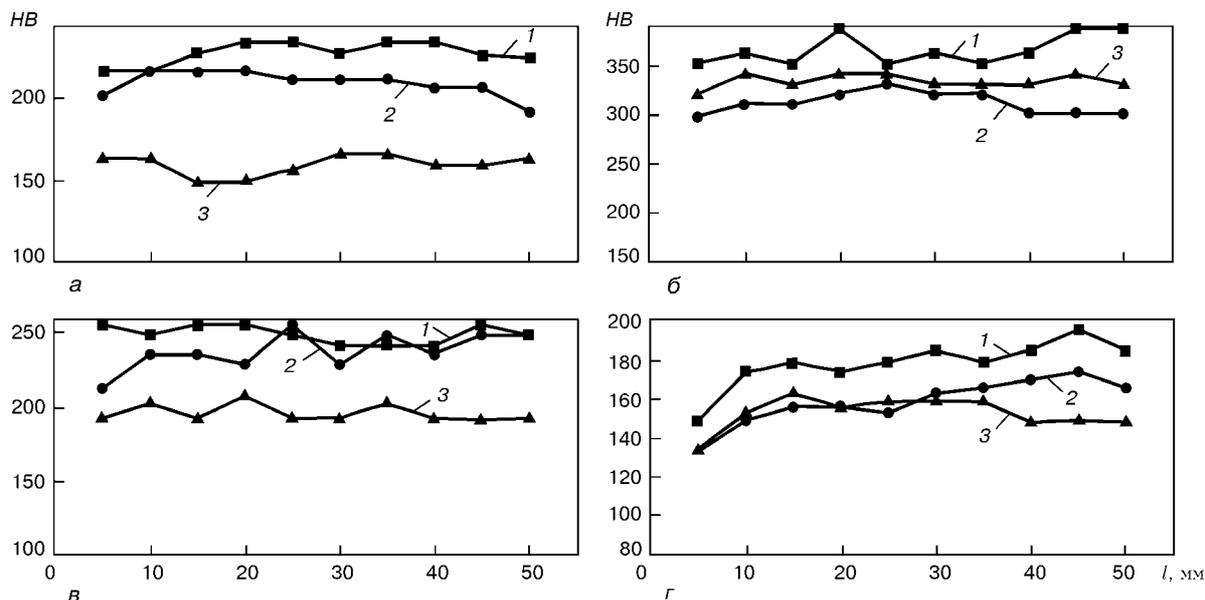


Рис. 4. Распределение твердости по сечению образцов: а — плавка 1; б — плавка 2; в — плавка 3; г — плавка 4; 1 — дно; 2 — середина; 3 — голова; l — расстояние от центра слитка



Результаты исследования опытного металла										
Тип электрода	Состав шлака	Массовая доля примесей, %						НВ	$\sigma_{\text{в}}$ , МПа	$\delta$ , %
		Fe	Si	Ni	C	N	O			
Титановая губка ТГ-110	–	0,056	0,003	0,032	0,004	0,011	0,044	105	–	–
Плавка 1 (ТГ-110)	CaF <sub>2</sub>	0,090	0,002	0,032	0,015	0,055	0,100	150... 200	438	12,0
Плавка 2 (РМ)	CaF <sub>2</sub>	0,090	0,003	0,018	0,016	0,098	0,400	300... 360	708	–
Плавка 3 (50 % ТГ-110 +50 % РМ)	CaF <sub>2</sub>	0,080	0,004	0,019	0,011	0,110	0,300	200... 260	637	10,8
Плавка 4 (ТГ-110)	CaF <sub>2</sub> + Ca	0,044	0,003	0,034	0,015	0,033	0,070	135... 180	480	16,0

крышки реторты, подвергаемые специальной выдержке на воздухе с целью насыщения кислородом и азотом, а затем вакуумной сепарации для удаления остатков магния и хлора [9]. Из этого материала способом прессования изготавливали электроды-спутники для КЭШП.

Переplав осуществляли в камерной электрошлаковой печи ЭШП, созданной на базе аппарата А-550 (рис. 1). Установка позволяет вакуумировать рабочее пространство до остаточного давления 665... 1330 Па при малом натекании атмосферного воздуха и вести переplав в инертном газе при нормальном и избыточном (до уровня 3·10<sup>4</sup>... 5·10<sup>4</sup>Па) значениях давления, что обеспечивает исключение подсосов атмосферного воздуха в плавильное пространство печи и сохранение геттерной активности конденсата металлической составляющей флюса.

Водоохлаждаемую камеру устанавливали непосредственно на фланец верхней части кристаллизатора и перед плавкой откачивали, а затем заполняли аргоном. В ходе плавления в системе поддерживали избыточное давление аргона (около 15 кПа) для компенсации его возможных потерь.

Прессованные отдельно из титановой губки марки ТГ-110 и из счинок реакционной массы заготовки диаметром 40 мм и длиной 300 мм сваривали аргонодуговой сваркой в расходные электроды суммарным сечением 80 мм<sup>2</sup> и длиной 600 мм (рис. 2).

Полученные составные электроды переplавляли в медный водоохлаждаемый кристаллизатор диаметром 115 мм и длиной 500 мм. Рассматривали следующие варианты: плавка 1 — электрод из 100%-й титановой губки ТГ-110; плавка 2 — электрод из 100%-й реакционной массы, плавка 3 — составной электрод из 50%-й титановой губки ТГ-110 и 50%-й реакционной массы, плавка 4 — электрод из 100%-й титановой губки ТГ-110.

В качестве флюсообразующих материалов использовали прокаленный при температуре 973 К в течение 3 ч порошок фтористого кальция CaF<sub>2</sub> марки Ч (ТУ 6-09-5335-88) и металлический кальций. Флюс расплавляли непосред-

ственно в кристаллизаторе, используя «твердый» старт. Переplав производили под флюсом из чистого CaF<sub>2</sub> (плавки 1–3) и под флюсом системы CaF<sub>2</sub> + Ca (плавка 4). Электрические параметры поддерживали постоянными ( $U = 47$  В,  $I = 3,0$  кА), обеспечивая хорошее качество формирования поверхности выплавляемых слитков.

Слитки после выплавки охлаждали в кристаллизаторе примерно 30 мин, затем «раздевали», после чего они имели гладкую боковую поверхность (рис. 3). Шлаковая шапка и гарнисаж легко отделялись. Слитки подвергали ультразвуковому контролю (УЗК) при частоте 5 МГц с помощью прибора Krautkramer Branson USN 52, затем разрезали вдоль продольной оси и отбирали образцы для исследования химического состава и структуры металла в литом состоянии. Структуру исследовали при увеличениях 50... 500 на микроскопах «Neophot-21» и «Neophot-2». Образцы фотографировали цифровой камерой и оцифрованный файл анализировали при помощи компьютерной программы Image Tool для получения количественных характеристик структуры. Твердость измеряли на приборе Роквелл по

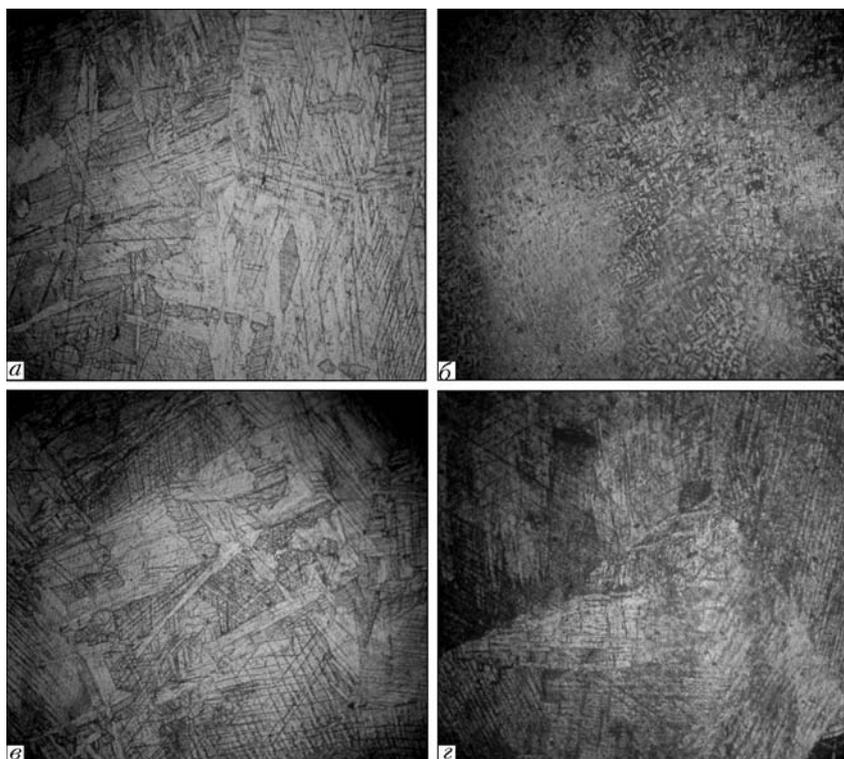


Рис. 5. Микроструктура металла, X50: а — плавка 1; б — плавка 2; в — плавка 3; г — плавка 4

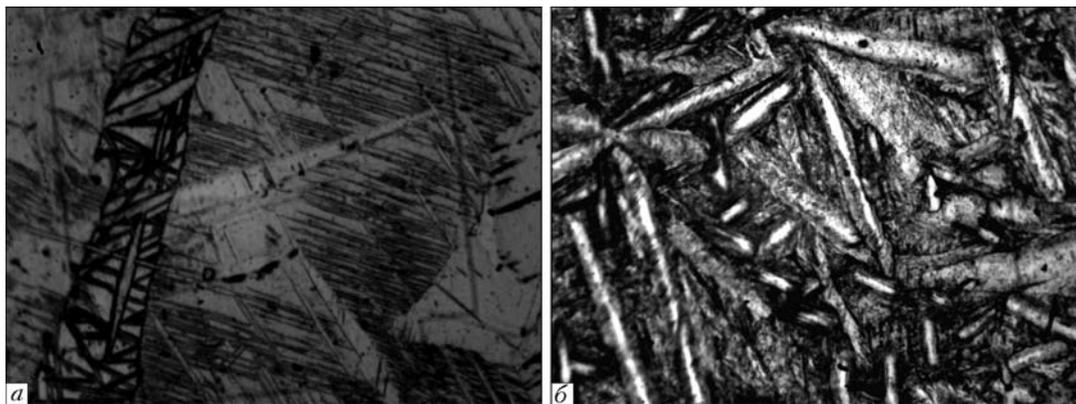


Рис. 6. Микроструктура металла,  $\times 500$ : а — плавка 4; б — плавка 2

шкале *HRC*, а затем с помощью таблиц переводили в *HB*. Газосодержание металла в образцах определяли на приборе «Лесо».

Результаты химического анализа и механических испытаний металла опытных слитков приведены в таблице.

Значения твердости представлены на рис. 4.

Установлено, что твердость металла исследуемых образцов повышается с увеличением содержания в них кислорода. Так, наибольшая твердость характерна для образцов с 0,4 мас. % кислорода (плавка 2), наименьшая — с 0,07 мас. % кислорода (плавка 4). При этом в радиальном направлении (от поверхности к центру) твердость во всех слитках на всех уровнях остается примерно постоянной, что свидетельствует о равномерном распределении примесей по горизонтальному сечению слитков. В то же время зафиксирована тенденция к возрастанию твердости от головы слитка к его дну. Это связано с переходом примесей из флюса в металл на начальной стадии формирования слитка.

Микроструктура металла образцов, вырезанных из середины слитков, приведена на рис. 5, 6.

Как видно из рисунков, металл всех плавков имеет однофазную  $\alpha$  или  $\alpha'$  структуру, дисперсность которой зависит от массовой доли кислорода. Микроструктура металла при содержании в нем 0,1 % кислорода (плавка 1) типична для технического титана. Увеличение массовой доли кислорода до 0,3 % (плавка 3) не приводит к существенному изменению морфологии  $\alpha$ -фазы. Зафиксировано увеличение дисперсности пакетов  $\alpha$ -фазы.

При дальнейшем повышении содержания кислорода в титане до 0,4 % (плавка 2) микроструктура приобретает типичный игольчатый характер, что позволяет классифицировать ее как  $\alpha'$ -фазу. Формирование этой структуры сопровождается резким возрастанием твердости. При низкой массовой доле (0,07 %) кислорода в титане, которую может обеспечить камерный электрошлаковый переплав под флюсом, содержащим металлический кальций (плавка 4), формируется микроструктура, близкая к типичной для технического титана аналогично структуре металла плавков 1 и 3.

Результаты испытаний (таблица) показывают, что изменения механических характеристик коррелируют со структурными. В металле с повышенным содержанием кислорода (0,3... 0,4 %) обнаружено значительное повышение значений прочностных ха-

рактеристик. В то же время в плавке 3 сохраняется уровень пластичности, близкий к таковому технического титана, тогда как формирование  $\alpha'$ -фазы в металле плавки 2 приводит к полной потере пластичности.

Таким образом, анализ приведенных микроструктур опытного металла свидетельствует о влиянии содержания кислорода в титане в рассмотренном диапазоне на изменение их морфологии и формирование фаз.

## Выводы

1. Установлено, что кислород можно использовать как экономнолегирующий элемент, позволяющий существенно поднимать уровень прочности титана в результате снижения природного запаса его пластических характеристик.

2. Показано, что камерный ЭШП как металлургический процесс дает возможность путем долегирувания вводить необходимое количество кислорода в титан и обеспечивать таким образом химическую однородность металла слитков.

1. *Краткий химический справочник* / Под ред. В. А. Рабиновича. — Л.: Химия, 1978. — 392 с.
2. *Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник*. В 3 т. / Под общ. ред. Н. П. Лякишева. — М.: Машиностроение. — 1999. — Т. 3. Кн. 1. — 880 с.
3. *Металлургия и технология сварки титана и его сплавов* / Под ред. С. М. Гуревича — Киев: Наук. думка, 1979. — 300 с.
4. *Николаев Г. И.* Металл века. — М.: Металлургия, 1987. — 168 с.
5. *Рябцев А. Д., Троянский А. А.* Производство слитков титана, хрома и сплавов на их основе в камерных печах под «активными» металлосодержащими флюсами // Пробл. спец. электрометаллургии. — 2001. — № 4. — С. 6–10.
6. *Рябцев А. Д., Троянский А. А.* Электрошлаковый переплав металлов и сплавов под флюсами с активными добавками в печах камерного типа // Электрометаллургия. — 2005. — № 4. — С. 25–3.
7. *Легирующие металл азотом из газовой фазы в процессе ЭШП* / А. Д. Рябцев, А. А. Троянский, Е. Л. Корзун и др. // Пробл. спец. электрометаллургии. — 2002. — № 4. — С. 3–8.
8. *Использование электрошлаковой технологии для рафинирования титана и титановых сплавов от обогащенных азотом включений* / А. Д. Рябцев, А. А. Троянский, В. В. Пашинский и др. // Там же. — 2002. — № 3. — С. 10–13.
9. *Некоторые особенности легирования титана кислородом* / С. И. Давыдов, Л. Я. Шварцман, А. В. Овчинников, С. М. Теслевич // Тi-2006 в СНГ: Материалы межд. науч.-техн. конф. (Суздаль, Россия, 24–24 мая 2006 г.). — Киев: Наук. думка, 2006. — С. 253–257.

Нац. техн. ун-т, Донецк  
КП «ЗТМК», Запорожье  
Поступила 27.03.2007