

УДК 669.187.56.002.2

ЛЕГИРОВАНИЕ ТИТАНА КИСЛОРОДОМ ПРИ КАМЕРНОМ ЭЛЕКТРОШЛАКОВОМ ПЕРЕПЛАВЕ ТИТАНОВОЙ ГУБКИ

С. Н. Ратиев, О. А. Рябцева, Ф. Л. Леоха
Донецкий национальный технический университет

Досліджена можливість використання камерного електрошлакового переплаву для одержання злитків титану легованих киснем.

К числу основных примесей технически чистого титана, оказывающих существенное влияние на его свойства, относятся газы: кислород, азот и водород. Из них следует выделить кислород, который в отличие от азота и водорода оказывает не только негативное, но и положительное влияние на свойства титана [1-3]. Увеличение содержания кислорода приводит к повышению прочности, твердости и снижению пластичности титана [2]. Управляя его содержанием в металле в определенной степени можно достичь оптимального соотношения пластических и прочностных характеристик титанового сплава.

В работе изучена возможность использования кислорода в качестве перспективного легирующего элемента для получения новых титановых сплавов, что особенно важно для медицинских изделий, для которых наряду с механическими свойствами на первый план выходят коррозионная стойкость и биосовместимость [4]. Базой для получения таких сплавов предлагается использовать камерный электрошлаковый переплав (КЭШП), который позволяет проводить переплав в контролируемой атмосфере и может обеспечить однородность слитка благодаря одновременному порционному плавлению и кристаллизации металла.

Рассмотрены варианты легирования титана кислородом за счет использования электродов спутников с повышенным (до 0,4%) содержанием кислорода и легирования кислородом непосредственно из газовой фазы в процессе камерного электрошлакового переплава титановой губки.

Расходуемые электроды для КЭШП изготавливали методом прессования титановой губки производства КП «ЗТМК». Использовали как стандартную губку марки ТГ-100 с содержанием кислорода 0,035% (плавки 3-6), так и предварительно легированную кислородом [5] до 0,11% (плавки 1, 2, 7 и 8). В качестве лигатуры

(плавки 9, 10) использовали счистки реакционной массы с крышки реторты (рис. 1а), которые подвергают специальной выдержке на воздухе с целью насыщения кислородом и азотом, а затем последующей вакуумной сепарации для удаления остатков магния и хлора [6]. Прессованные электроды (рис. 1б) диаметром 40 мм и длиной 600 мм переплавляли в кристаллизатор диаметром 65 мм.



Рис. 1. Реакционная масса на крышке аппарата магнийтермического восстановления (а) и отпрессованные из неё блоки для расходоуемого электрода (б)

Переплав осуществляли в камерной электрошлаковой печи, созданной на базе аппарата А-550 (рис. 2а). Установку дополнительно оборудовали баллонами с аргонокислородной смесью, а также устройствами для контроля расхода и давления газов (рис. 2б).

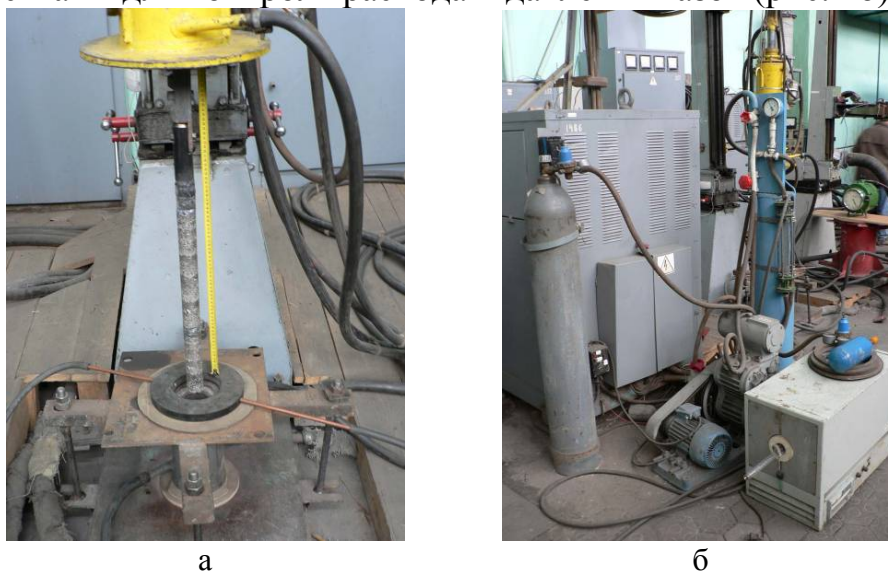


Рис. 2. Общий вид камерной печи ЭШП с установленным электродом (а), источником питания и оборудованием для создания необходимой атмосферы (б)

Во время плавления в системе поддерживали избыточное (до 25 кПа) давление газов. Источником газообразного кислорода служили аргон первого сорта, содержащий 0,002% кислорода (ГОСТ 10157-79), и специально приготовленная аргонокислородная смесь ($O_2 = 30\%$). Переплав проводили под флюсом из чистого CaF_2 марки «Ч» (ТУ 6-09-5335-88) и под флюсом CaF_2+Ca . Флюс расплавляли непосредственно в кристаллизаторе, используя технологию «твердого» старта. Стартовую смесь приготавливали из титановой стружки и рабочего флюса. Электрические параметры переплава поддерживали на уровне $U = 40$ В, $I = 2,0-2,2$ кА., обеспечивающем хорошее качество формирования поверхности выплавляемых слитков. Аргонокислородную смесь подавали через трубки в уплотнительной прокладке верхнего фланца водоохлаждаемого кристаллизатора (рис. 2а).

С учетом технических возможностей переплав проводили при условно «минимальном» – 0,031 л/с (плавки 5 и 7) и «максимальном» – 0,32 л/с (плавки 6 и 8) расходах аргонокислородной смеси. Плавки 1-3, 9, 10 осуществляли в атмосфере технического аргона в «застойной» атмосфере.

Из полученных слитков 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. Газосодержание металла определяли на приборе LECO.

Как видно (табл. 1), при всех рассматриваемых вариантах КЭШП, кроме плавки под флюсом CaF_2+Ca (плавка 1), наблюдается существенный рост содержания кислорода в титане, даже при переплаве губки в атмосфере технического аргона с малым содержанием кислорода (плавки 3, 4). Последнее, вероятно, связано со способностью титановой губки, имеющей развитую удельную поверхность и оставшуюся на ней после магнийтермического восстановления соль хлористого магния, адсорбировать кислород, азот и атмосферную влагу еще до переплава. Так, на поверхности губки, равной 0,1 м²/г, содержится не менее 0,005% кислорода, а на 1 м² поверхности титана адсорбируется до 0,03 г паров воды из воздуха [7]. Кроме этого, влага, кислород и азот привносятся и техническим аргоном. Все это приводит к повышению не только

кислорода, но и азота в металле после переплава, в том числе и после КЭШП под флюсом из CaF_2 .

Таблица 1

Содержание кислорода в слитках различных вариантов выплавки

№	Электрод	Шлак	Атмосфера в печи	O_2 , %
1	Титановая губка легированная кислородом	$\text{CaF}_2 + \text{Ca}$ (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-100	CaF_2	Аргон («застойная»)	$\frac{0,035}{0,053}$
4	Титановая губка ТГ-100	CaF_2	Аргон («проточная»)	$\frac{0,035}{0,075}$
5	Титановая губка ТГ-100	CaF_2	Смесь: аргон + 30% кислорода, «мин.» расход, «проточная»	$\frac{0,035}{0,110}$
6	Титановая губка ТГ-100	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»	$\frac{0,110}{0,270}$
9	Счистки реакционной массы	CaF_2	Аргон («застойная»)	$\frac{0,40}{0,40}$
10	Титановая губка ТГ-100 (50%) + счистки реакционной массы (50%)	CaF_2	Аргон («застойная»)	$\frac{\text{---}}{0,270}$

* – числитель – исходное содержание, знаменатель – после переплава.

«Проточная» атмосфера технического аргона в сравнении с «застойной» увеличивает содержание кислорода в титане КЭШП в 1,5 раза (плавки 3 источником питания и 4). Использование же для легирования аргонокислородной смеси с 30% кислорода позволяет повысить содержание кислорода в 2-7 раз (плавки 5-8), а применение счинок реакционной массы, повысить содержание кислорода до 0,4 % (плавка 9).

Косвенным показателем содержания и распределения примеси в титане является твердость металла. На рис. 3 приведены значения твердости по горизонтальному сечению опытных слитков. Как видно, твердость металла исследуемых образцов повышается с увеличением содержания в них кислорода. Так, наибольшая твердость характерна для образцов с содержанием кислорода 0,27%мас (плавка 8), а наименьшая – для образцов с содержанием кислорода 0,053%мас (плавка 3). При этом в радиальном направлении твердость остается

примерно постоянной, что свидетельствует о равномерном распределении примесей по горизонтальному сечению слитков.

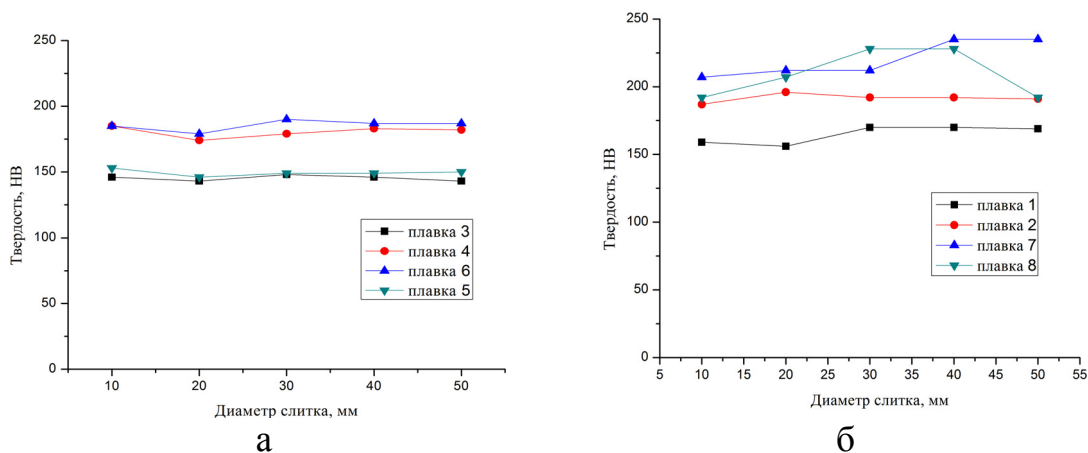


Рис. 3. Распределение твердости в слитках, выплавленных из титановой губки ТГ-100 (а) и из титановой губки предварительно легированной кислородом (до 0,11%) (б)

Выводы

Проведенные исследования показали возможность применения кислорода в качестве легирующего элемента для увеличения прочности титана.

Камерный электрошлаковый переплав позволяет путем долегиrowания вводить необходимые концентрации кислорода в титан и обеспечивать химическую однородность металла слитков.

Экспериментальным путем показана возможность повышать содержание кислорода в металла в 2-7 раз по сравнению с исходным.

Результаты исследования структуры и замеров твердости показали, что данный процесс обеспечивает хорошую химическую и структурную однородность титановых слитков.

Библиографический список

1. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: В 3 т.: Т. 3. Кн. 1 / Под ред. Н. П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 1999. – 880 с.
2. Металлургия и технология сварки титана и его сплавов / Под ред. С. М. Гуревича – Киев: Наукова думка, 1979. – 300 с.
3. Еременко В. Н. Титан и его сплавы / В. Н. Еременко – Киев: Изд-во АН УССР, 1960. – 500 с.
4. Николаев Г. И. Металл века / Николаев Г. И. – М.: Металлургия, 1987. – 168 с.
5. Овчинников А. В. Влияние легирования кислородом титана губчатого на структуру и механические свойства литого титана /

- А. В. Овчинников, С. И. Давыдов, В. Г. Шевченко // Сборник трудов международной конференции «Ti-2007 в СНГ», 2007. С. 170-173.
6. 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), Межгосударственная ассоциация Титан. – Киев: Наук. думка, 2006. – С. 253-257.
 7. Металлургия титана / Под ред. В. В. Сергеева – М.: Металлургия, 1971. – 320 с.