



ЛЕГИРОВАНИЕ ТИТАНА КИСЛОРОДОМ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ ПРИ КАМЕРНОМ ЭЛЕКТРОШЛАКОВОМ ПЕРЕПЛАВЕ ТИТАНОВОЙ ГУБКИ

С. Н. Ратиев, О. А. Рябцева, А. А. Троянский,
А. Д. Рябцев, С. И. Давыдов, Л. Я. Шварцман

Рассмотрена возможность использования газообразного кислорода в качестве легирующего компонента в процессе камерного электрошлакового переплава титановой губки. Экспериментально показано, что переплав в аргонокислородной атмосфере позволяет равномерно вводить значительное количество кислорода в титан, изменять структуру и свойства последнего.

Ключевые слова: титан; легирование; титановая губка; кислород; электрошлаковый переплав; аргонокислородная смесь

Среди перспективных конструкционных материалов, освоенных в последние годы промышленностью, особое место занимает титан и его сплавы [1, 2]. Непрерывное расширение сферы применения этих материалов в различных отраслях техники объясняется благоприятным сочетанием их физико-химических свойств.

Наряду с увеличением объема производства титана достигнуто и улучшение его качества. Снижение содержания вредных примесей способствует повышению пластичности и вязкости материала, уменьшению чувствительности к надрезам и другим дефектам. С другой стороны, повышение чистоты титана приводит к снижению уровня его прочностных характеристик и, как следствие, — осложняет получение марочных сплавов.

К основным примесям технически чистого титана, оказывающим существенное влияние на его свойства, относятся газы (кислород, азот и водород). Следует выделить кислород, который, в отличие от азота и водорода, оказывает не только негативное, но и положительное влияние на свойства титана [3–5]. Имея малый атомный радиус, он образует широкие области растворов внедрения с α - и β -модификациями титана.

Область α -растворов охватывает концентрацию от 0 до 34 ат. % кислорода без каких-либо фазовых превращений и нарушений гомогенности структуры

этих растворов. Предельная растворимость кислорода в β -Ti при температуре перитектики 1740 °C составляет лишь 6 ат. %. Различная растворимость кислорода в двух модификациях титана объясняется тем, что при внедрении атомов кислорода в пустоты ОЦК-решетки β -Ti возникает значительно больше искажений, чем при внедрении тех же атомов в октаэдрические пустоты ГПУ-решетки β -Ti.

Кислород повышает температуру $\alpha \rightarrow \beta$ -превращения и расширяет температурную область α -фазы, т. е. является α -стабилизатором. В пределах концентрационного поля твердых растворов кислород с титаном образуют соединения с упорядоченной структурой, так называемые субоксиды.

Образование твердого раствора кислорода в титане связано с сильным искажением кристаллической решетки, вследствие чего значительно изменяются механические свойства металла. Увеличение содержания кислорода способствует повышению прочности, твердости и снижению пластичности титана. Управляя его содержанием в металле, можно достичь оптимального соотношения пластических и прочностных характеристик титанового сплава.

Таким образом, кислород можно рассматривать как перспективный легирующий элемент для получения новых титановых сплавов. Это особенно важно для медицинских изделий, поскольку здесь наряду с механическими свойствами на первый план выходят коррозионная стойкость и биосовместимость. В отличие от других легирующих компонен-

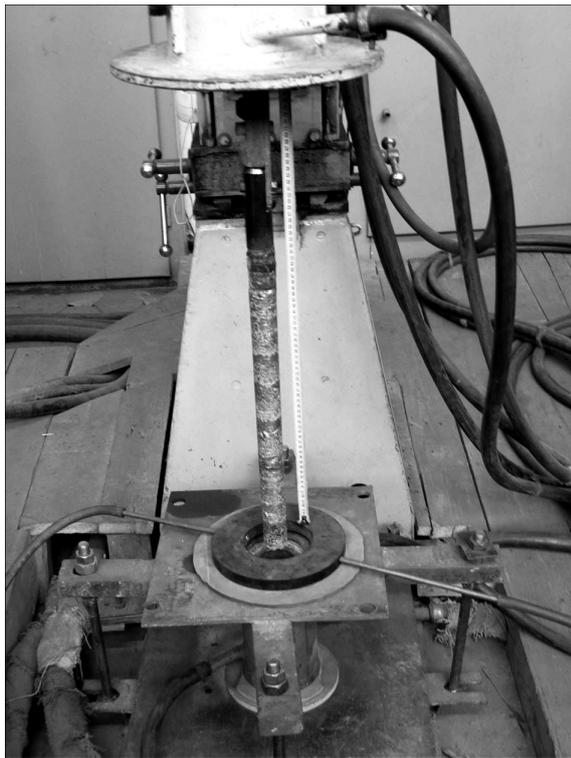


Рис. 1. Прессованный расходный электрод из титановой губки

тов, например ванадия, кислород является более безопасным [6].
В качестве источников кислорода как легирующего элемента могут быть использованы титановый скрап [7–9], счистки с крышек аппаратов восстановления титановой губки [10, 11], оксиды титана [12, 13], а также газообразный кислород [14].

Применение газообразного кислорода для легирования титана представляется наиболее экономически целесообразным. Среди всех металлургичес-



Рис. 2. Общий вид камерной печи ЭШП с дозирующими устройствами и источником питания

ких процессов выплавки титана в наибольшей степени для использования такого источника кислорода подходит камерный электрошлаковый переплав (КЭШП), поскольку легировать титан кислородом из газовой фазы в процессе вакуумно-дугового и электронно-лучевого переплавов весьма сложно из-за наличия вакуума в плавильном пространстве. КЭШП, в отличие от канонического ЭШП, позволяет создавать в плавильном пространстве любую

Содержание кислорода в опытных слитках различных вариантов выплавки

№ плавки	Электрод	Шлак	Атмосфера в печи	Массовая доля кислорода, %
1	Титановая губка, легированная кислородом	CaF ₂ +Ca (2,5 %)	Аргон («застойная»)	<u>0,110</u> 0,083
2	То же	CaF ₂	То же	<u>0,110</u> 0,110
3	Титановая губка, ТГ 110	CaF ₂	»»	<u>0,035</u> 0,053
4	То же	CaF ₂	Аргон («проточная»)	<u>0,035</u> 0,075
5	»»	CaF ₂	Смесь аргон + 30 % кислорода, минимальный расход, «проточная»	<u>0,035</u> 0,110
6	»»	CaF ₂	Смесь аргон + 30 % кислорода, максимальный расход, «проточная»	<u>0,035</u> 0,230
7	Титановая губка, легированная кислородом	CaF ₂	Смесь аргон + 30 % кислорода, минимальный расход, «проточная»	<u>0,110</u> 0,220
8	То же	CaF ₂	Смесь аргон + 30 % кислорода, максимальный расход, «проточная»	<u>0,110</u> 0,270

Примечание. В числителе указано исходное содержание кислорода, в знаменателе — после переплава.

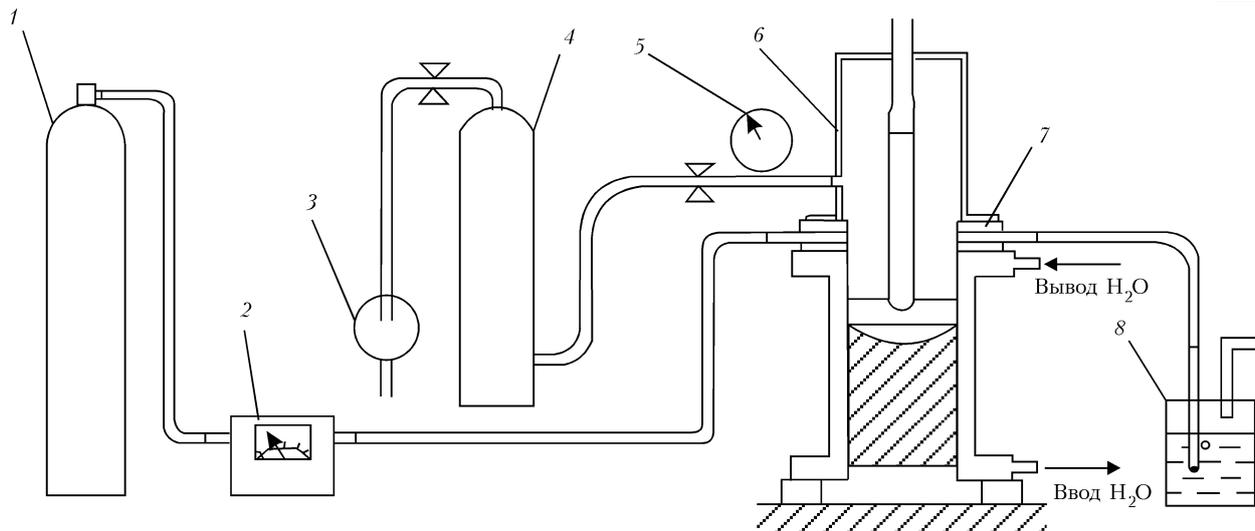


Рис. 3. Схема подачи газов в плавильную камеру КЭШП: 1 – баллон с аргоно-кислородной смесью; 2 – газовый счетчик; 3 – вакуумный насос; 4 – промежуточная камера-фильтр; 5 – вакуумметр; 6 – защитный кожух; 7 – уплотнительная прокладка с отверстиями для подвода газа в рабочее пространство; 8 – водяной затвор

атмосферу и эффективно рафинировать и долеги- ровать металл [15–19].

В настоящей работе рассматривается возмож- ность легирования титана кислородом непосред- ственно из газовой фазы в процессе камерного элект- рошлакового переплава титановой губки с различ- ным начальным содержанием кислорода.

Расходуемые электроды для КЭШП изготовля- ли способом прессования титановой губки произ- водства КП «ЗТМК». Использовали как стандарт- ную губку марки ТГ100 с содержанием кислорода 0,035 % (плавки 3-6), так и предварительно леги- рованную кислородом [14] до 0,11 % (плавки 1, 2, 7 и 8, таблица). Прессованные электроды диаме- тром 40 мм и длиной 600 мм переплавляли в кри- сталлизатор диаметром 60 мм (рис. 1). Переплав осуществляли в камерной электрошлаковой печи, созданной на базе аппарата А-550 (рис. 2).

Установку дополнительно оборудовали балло- нами с аргонокислородной смесью, а также устрой- ствами для контроля расхода и давления газов (рис.3).

В процессе плавления в системе поддерживали избыточное (до 25 кПа) давление газов для ком- пенсации возможных его потерь. Источником газо-

образного кислорода служили аргон первого сорта, содержащий 0,002 % кислорода (ГОСТ 10157–79), и специально приготовленная аргонокислородная смесь (30 % кислорода).

Переплав проводили под флюсом из чистого CaF_2 марки «Ч» (ТУ 6-09-5335–88) и под флюсом $\text{CaF}_2 + \text{Ca}$. Флюс расплавляли непосредственно в кристаллизаторе по технологии «твердого» старта. Стартовую смесь готовили из титановой стружки и рабочего флюса.

Электрические параметры переплава подде- рживали на уровне $U = 40 \text{ В}$, $I = 2,0 \dots 2,2 \text{ кА}$, обеспе- чивающем хорошее качество формирования поверх- ности выплавляемых слитков. Аргонокислород- ную смесь подавали через трубки в уплотнительной прокладке верхнего фланца водоохлаждаемого кристаллизатора (рис. 1, 3).

Из полученных слитков (рис. 4) вырезали по- перечные темплеты, из которых отбирали образцы для определения химического состава и исследова- ния структуры металла в литом состоянии. Струк- туру изучали при увеличениях 50... 500 на микро- скопах фирмы Карл Цейсс «Axiovert 40МАТ», «Ne- orphot-21» и «Neorphot-2». Образцы фотографиро- вали цифровой камерой и оцифрованный файл ана-

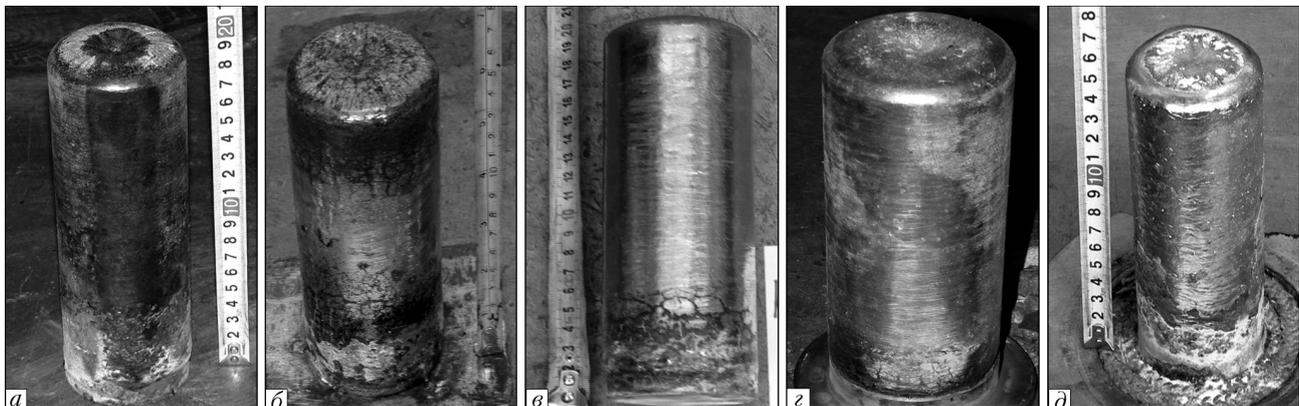


Рис. 4. Слитки титана, легированные кислородом при КЭШП: а – плавка 6 (O = 0,23 %); б – плавка 8 (O = 0,27 %); в – плавка 5 (O = 0,11 %); г – плавка 4 (O = 0,007 %); д – 1 (O = 0,083 %)

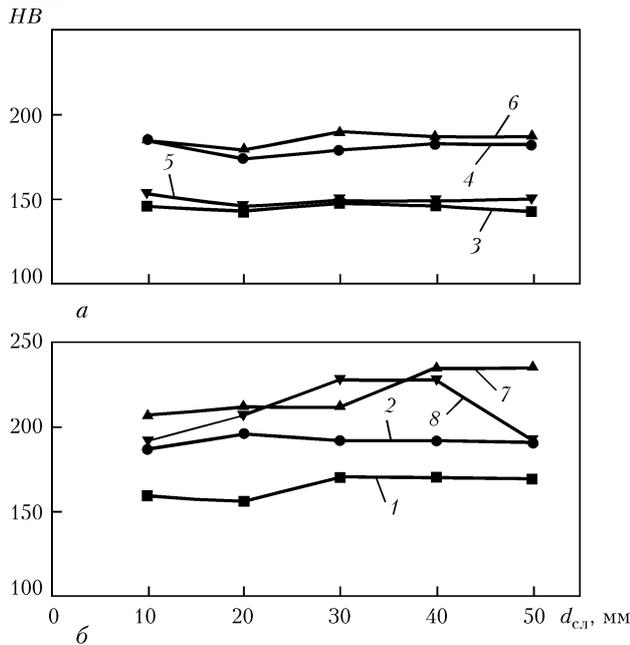


Рис. 5. Распределение твердости в слитках, выплавленных из титановой губки марки ТГ100 (а) и из титановой губки, предварительно легированной кислородом (до 0,11 %) (б): 1-4, 6-8 — номера плавков (таблица); $d_{сл}$ — диаметр слитка

лизировали при помощи компьютерной программы «ВидеоТест Металл 1.0». Твердость измеряли на приборе Роквелл по шкале HRC , а затем с помощью таблиц переводили в HV . Газосодержание металла в образцах определяли на приборе LECO.

Необходимое количество вдуваемого в рабочее пространство печи аргона и аргонокислородной смеси для легирования титана кислородом определяли расчетным путем. Принимали, что массовая скорость переplava равна 6 г/с, а усвоение кислорода составляет 100 %. Тогда для повышения содержания кислорода в металле на 0,1 % необходимо вводить 0,011 л/с аргонокислородной смеси (30 % кислорода) и 15 л/с технического аргона.

С учетом технических возможностей переplав осуществляли при условно минимальном (0,031 л/с, плавки 5, 7) и максимальном (0,32 л/с, плавки 6, 8) расходах аргонокислородной смеси. Сравнительные плавки 2 и 3 проводили в атмосфере технического аргона в «застойной» атмосфере (таблица).

Как следует из таблицы, при всех рассматриваемых вариантах КЭШП, кроме плавки под флюсом CaF_2+Ca (плавка 1), зафиксировано существенное увеличение содержания кислорода в титане, даже при переplаве губки в техническом аргоне с малой долей кислорода (плавки 3, 4).

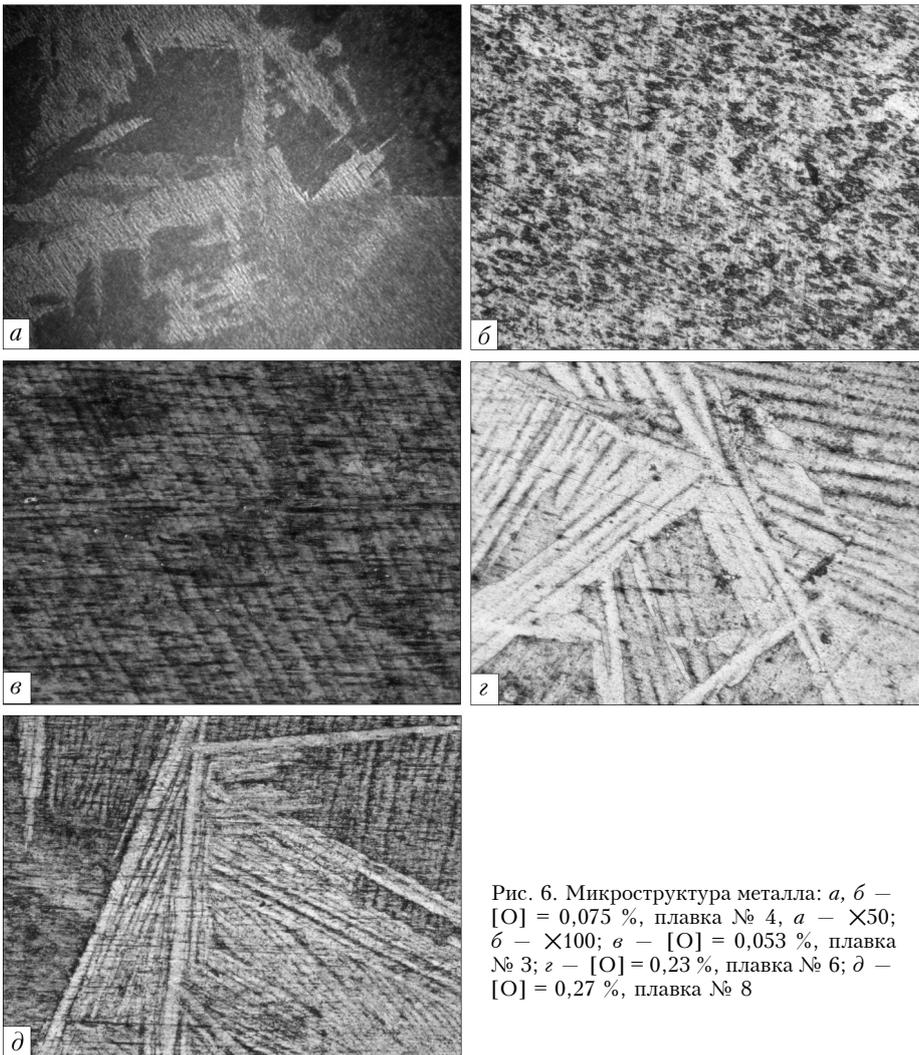


Рис. 6. Микроструктура металла: а, б — $[O] = 0,075 \%$, плавка № 4, а — $\times 50$; б — $\times 100$; в — $[O] = 0,053 \%$, плавка № 3; г — $[O] = 0,23 \%$, плавка № 6; д — $[O] = 0,27 \%$, плавка № 8

Последнее, вероятно, связано со способностью титановой губки, имеющей развитую (от 0,1 до 20 м²/г) удельную поверхность и оставшуюся на ней после магнийтермического восстановления соль хлористого магния, адсорбировать кислород, азот и атмосферную влагу еще до переplava. 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 [9]. Кроме этого, влага, кислород и азот привносятся и техническим аргоном. Все это приводит к повышению содержания не только кислорода, но и азота в металле после переplava, в том числе и после КЭШП под флюсом из CaF_2 .

«Проточная» атмосфера технического аргона, в сравнении с «застойной», увеличивает содержание кислорода в титане КЭШП в 1,5 раза (плавки 3 и 4). Использование для легирования аргонокислородной смеси с 30 % кис-



лорода позволяет повысить содержание кислорода в 2...7 раз (плавки 5–8).

Обращает на себя внимание тот факт, что степень усвоения кислорода с увеличением расхода подачи газа не растет, а уменьшается. Так, при минимальном расходе (0,031 л/с) степень усвоения составляет 27 (плавка 5) и 39 (плавка 7), при максимальном (0,3 л/с) 6 (плавка 8) и 7 % (плавка 6). Это, видимо, связано с тем, что подвод кислорода к окисляемому металлу не является лимитирующим звеном в процессе окисления титанового электрода.

Следует отметить, что при легировании титана газообразным кислородом обнаружено повышение содержания азота в металле (до 0,020...0,030 %). Однако оно находится в пределах требований ГОСТ 19807–91 на титан марок ВТ1-00 и ВТ1-0 (до 0,04 % азота) и ASTM В-337 на технический титан Grade1 – Grade 3 (0,03...0,05 %).

Косвенным показателем содержания и распределения примеси в титане является твердость металла. На рис. 5 показана твердость по горизонтальному сечению опытных слитков. Как видно из рисунка, твердость металла исследуемых образцов повышается с увеличением содержания в них кислорода. Так, наибольшая твердость характерна для образцов с содержанием кислорода 0,27 % (плавка 8), а наименьшая — для образцов с массовой долей кислорода 0,053 % (плавка 3.). При этом в радиальном направлении твердость остается примерно постоянной, что свидетельствует о равномерном распределении примесей по горизонтальному сечению слитков.

Микроструктура металла образцов, вырезанных из середины слитков, приведена на рис. 6. Видно, что кислород в титане заметно влияет на формирование структуры металла. Так, для титана с содержанием кислорода в пределах от 0,053 до 0,110 % (плавки № 1–5) характерна грубодендритная структура, в которой различия между отдельными участками выявляются при малых увеличениях (рис. 6, а). Дендритные участки травятся равномерно без выраженной субструктуры (рис. 6, б). В некоторых случаях внутри дендритных участков обнаружена слабо выраженная пластинчатая субструктура (рис. 6, в), типичная для технически чистого титана в литом состоянии.

Увеличение содержания кислорода до 0,2 % и выше (рис. 6, в, г) приводит к формированию структуры сдвигового превращения, способствующей росту прочностных характеристик. Образование таких структур в литом титане можно объяснить повышением массовой доли кислорода, влияющего на кинетику фазового полиморфного превращения в металле при охлаждении слитка.

Выводы

1. Камерный электрошлаковый переплав, применяемый в качестве металлургического процесса, позволяет гарантировано вводить кислород из газовой фазы в титан в процессе переплава губки.

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

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

1. *Полькин И. С.* Применение титана в различных отраслях промышленности // «Ti-2006 в СНГ»: Сб. тр. междунар. конф. (РФ, Суздаль, 21–24 мая 2006 г.). — Киев: Наук. думка, 2006. — С. 26.
2. *Титан* и области его применения / И. Ф. Червоный, В. В. Тэлин, В. И. Пожуев и др. // Сб. тр. междунар. конф. «Ti-2007 в СНГ» (Ялта, 15–18 апр. 2007 г.). — Киев, 2007. — С. 314–325.
3. *Диаграммы* состояния двойных металлических систем: Справочник. — В 3 т. Т. 3. Кн. 1 / Под общ. ред. Н. П. Лякишева. — М.: Машиностроение, 1999. — 880 с.
4. *Металлургия* и технология сварки титана и его сплавов / Под ред. С. М. Гуревича. — Киев: Наук. думка, 1979. — 300 с.
5. *Еременко В. Н.* Титан и его сплавы. — Киев: Изд-во АН УССР, 1960. — 500 с.
6. *Николаев Г. И.* Металл века. — М.: Металлургия, 1987. — 168 с.
7. *Новая технология* получения слитков и проката титановых сплавов с регламентированным содержанием кислорода и механических свойств / А. Н. Трубин, И. Ю. Пузанов, А. И. Гулякин, Н. А. Носков // Титан. — 2002. — № 1. — С. 33–36.
8. *Обеспечение* характеристик промышленных сплавов при использовании высших сортов губчатого титана / Э. А. Карасев, А. С. Кудрявцев, А. Л. Береславский, В. П. Сорокин // Там же. — 2004. — № 1. — С. 30–33.
9. *Металлургия* титана / Под ред. В. В. Сергеева. — М.: Металлургия, 1971. — 320 с.
10. *Получение* титана повышенной прочности путем легирования кислородом в процессе камерного электрошлакового переплава / А. Д. Рябцев, С. И. Давыдов, А. А. Троянский // Современ. электрометаллургия. — 2007. — № 3. — С. 3–6.
11. *Некоторые особенности* легирования титана кислородом / С. И. Давыдов, Л. Я. Шварцман, А. В. Овчинников, С. М. Теслевич // «Ti-2006 в СНГ»: Сб. тр. междунар. конф. (РФ, Суздаль, 21–24 мая 2006 г.). — Киев: Наук. думка, 2006. — С. 253–257.
12. *Трубин А. Н., Пузанов И. Ю.* Особенности распределения кислорода в слитках титановых сплавов // Титан. — 2003. — № 1.
13. *Резниченко В. А., Ковнеристый Ю. К., Кудрявцев Ю. Н.* Комплексные технологии получения титанатов, титана, новых материалов и полуфабрикатов // «Ti-2005 в СНГ»: Сб. тр. междунар. конф. (Киев, 22–25 мая 2005 г.). — Киев, 2005. — С. 151–156.
14. *Влияние* легирования кислородом титана губчатого на структуру и механические свойства литого титана / А. В. Овчинников, С. И. Давыдов, В. Г. Шевченко и др. // «Ti-2007 в СНГ»: Сб. тр. междунар. конф. (Ялта, 15–18 апр. 2007 г.). — Киев, 2007. — С. 170–173.
15. *Рябцев А. Д., Троянский А. А.* Электрошлаковый переплав металлов и сплавов под флюсами с активными добавками в печах камерного типа // Электрометаллургия. — 2005. — № 4. — С. 25–32.
16. *Троянский А. А., Рябцев А. Д.* О работах Донецкого национального технического университета по электрошлаковой выплавке и рафинированию титана // Титан. — 2007. — № 1. — С. 28–31.
17. *ESR as a Fast Technique to Dissolve Nitrogen-rich Inclusions in Titanium* / M. G. Benz, P. J. Meschter, J. P. Nic et al. // Materials Research Innovations. — 1999. — Is. 6. — P. 364–368.
18. *Использование* электрошлаковой технологии для рафинирования титана и титановых сплавов от обогащенных азотом включений / А. Д. Рябцев, А. А. Троянский, В. В. Пашинский // Пробл. спец. электрометаллургии. — 2002. — № 3. — С. 10–13.
19. *Легирование* металла азотом из газовой фазы в процессе ЭШП / А. Д. Рябцев, А. А. Троянский, Е. Л. Корзун и др. // Там же. — 2002. — № 4. — С. 3–8.

ГВУЗ «Донецкий нац. техн. ун-т КП «ЗТМК», Запорожье

Поступила 28.01.2010