

## РАФИНИРОВАНИЕ ТИТАНА ОТ КИСЛОРОДА И АЗОТА ПРИ ЭЛЕКТРОШЛАКОВОМ ПЕРЕПЛАВЕ

А. Д. Рябцев, А. А. Троянский, С. И. Давыдов

Показаны возможности камерного электрошлакового переплава в переработке титановой губки и отходов титанового производства (очистки реакционной массы с крышек реакционных реторт) в кондиционные слитки. Введение в процессе переплава в шлак металлического кальция обеспечивает рафинирование титана от кислорода и азота.

**Ключевые слова:** титан; рафинирование; кислород; электрошлаковый переплав; металлический кальций

Рафинированию титана от кислорода и азота при металлургической переработке титановой губки в слитки традиционными способами спецэлектрометаллургии (вакуумно-дуговым, плазменно-дуговым и электронно-лучевым переплавами) посвящено довольно много работ как у нас в стране, так и за рубежом [1–5], что позволяет сделать вывод о том, что данные процессы дают возможность получать в слитке содержание кислорода на уровне исходной шихты, т. е. не загрязнять титан при переплаве. То же касается и «классического» электрошлакового переплава [6–9]. Существенно рафинировать титан от кислорода и азота позволяют йодидный и электролитический способы. Однако они малопродуктивны, весьма затратны и по объему производства не могут составлять реальной конкуренции металлургическим процессам.

В Донецком национальном техническом университете получены интересные данные о выплавке титановых слитков способом электрошлакового переплава под флюсами системы  $\text{CaF}_2\text{--Ca}$  в печах камерного типа [10–13]. Для камерного электрошлакового переплава (КЭШП) характерны все достоинства «классического» электрошлакового переплава — рафинирующая шлаковая среда, направленная кристаллизация и хорошая поверхность слитка. Наличие камеры печи позволяет вести переплав высокорекреактивных металлов и сплавов, включая титановые, в контролируемой атмосфере. Кроме того, металлический кальций в шлаковой системе обеспечивает низкие значения парциально-

го давления кислорода и азота в шлаке и газовой фазе, что создает благоприятные условия для рафинирования титана, в том числе от обогащенных азотом включений [14–16], и кислорода.

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

Так, кислород эффективно упрочняет титан. В области малых концентраций (до 0,02 мас. %) каждая сотая доля процента кислорода повышает временное сопротивление и предел текучести йодидного титана примерно на 1,00... 1,25 МПа. Наиболее заметное влияние на механические свойства титана кислород оказывает при содержании его в металле до 0,6 мас. % [17, 18]. В данном случае зафиксиро-



Рис. 1. Реакционная масса на крышке аппарата восстановления

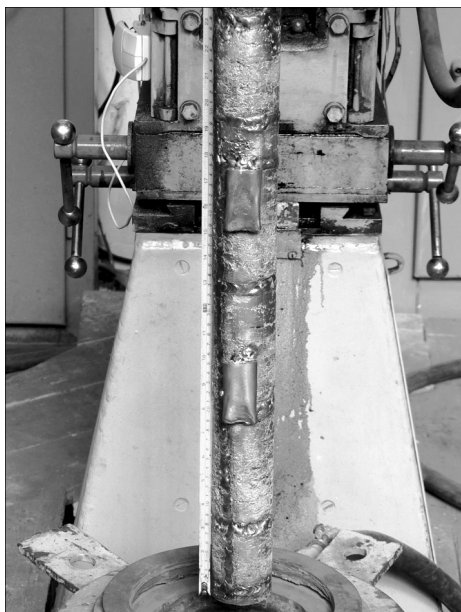


Рис. 2. Прессованный электрод из счинок реакционной массы

ровано значительное повышение прочностных характеристик при относительно небольшом ухудшении пластических свойств. Вместе с тем при концентрациях кислорода более 0,7 мас. % титан полностью теряет способность к пластическому деформированию.

В работе [19] показано, что камерный электрошлаковый переплав в качестве металлургического процесса позволяет путем долегиования кислородсодержащей лигатурой вводить необходимые концентрации кислорода в титан и обеспечивать химическую однородность металла слитков.

В настоящей работе рассматривается возможность рафинирования загрязненных кислородом титановых материалов. В частности, представляет экономический интерес возврат в производство путем электрошлакового рафинирования таких технологических отходов титана, как сталактитовые наросты на крышках аппаратов восстановления (рис. 1).

Возможность рафинирования титана от кислорода оценивали экспериментально, для чего подвергали переплаву в камерной электрошлаковой печи прессованные электроды диаметром 60 и 40 мм

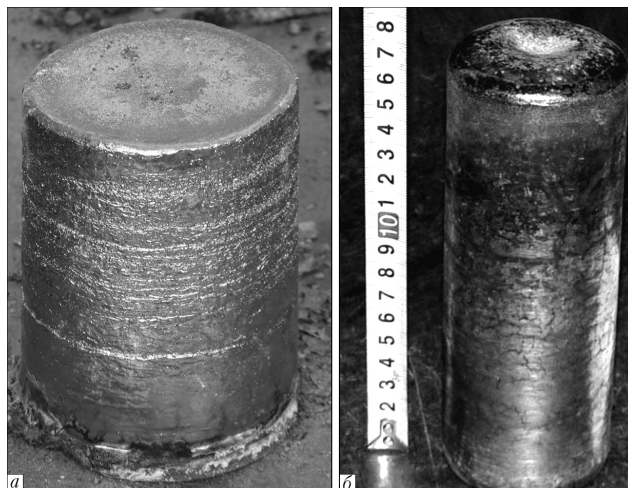


Рис. 3. Слитки титана, выплавленные способом КЭШП из реакционной массы (а) и титановой губки (б)

(рис. 2) из счинок реакционной массы (упомянутые выше наросты на крышках реакторов) и титановой губки с заведомо высоким содержанием кислорода (около 0,11 %), полученной в процессе магнийтермического восстановления титановой губки в аргоне и кислороде.

Защитную атмосферу в кристаллизаторе создавали путем нагнетания аргона в камеру. Электрические параметры поддерживали при  $U = 47$  В;  $I = 2,5... 3,5$  кА.

Получили слитки диаметром 65... 110 мм с довольно высоким качеством поверхности (рис. 3). Химический и металлографический анализы опытного металла свидетельствуют о хорошей химической однородности слитков по высоте, сечению и плотности литого металла. Содержание азота и кислорода, определенное прибором фирмы «Лесо», в металле опытных слитков, полученных по различным вариантам, представлено в таблице.

Как видно из таблицы, электрошлаковая плавка в аргоне даже под стандартным флюсом ( $\text{CaF}_2$ ) позволяет компактировать губчатый титан и счистки в слитки без дополнительного загрязнения металла азотом и кислородом. Введение в шлаки КЭШП металлического кальция обеспечивает рафинирование титана от азота и кислорода, соответственно, на 10... 15 и 20... 25 %.

Массовая доля азота и кислорода в титане КЭШП, %				
№ плавки	Электрод	Шлак	N	O
1	Счистки реакционной массы	$\text{CaF}_2$	$\frac{0,110}{0,110}$	$\frac{0,75}{0,76}$
2	»»	$\text{CaF}_2 + \text{Ca}$ (3,4 %)	$\frac{0,110}{0,093}$	$\frac{0,75}{0,61}$
3	Титановая губка, загрязненная кислородом	$\text{CaF}_2$	$\frac{0,026}{0,023}$	$\frac{0,110}{0,110}$
4	»»	$\text{CaF}_2 + \text{Ca}$ (2,5 %)	$\frac{0,026}{0,022}$	$\frac{0,110}{0,083}$

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

1. Тихоновский А. Л., Тур А. А., Туник А. В. Электронно-лучевой переплав титановой губки — новый способ получения титановых слитков и слябов // Пробл. спец. электрометаллургии. — 1993. — № 1. — С. 66–70.
2. Курапов Ю. В., Тихоновский А. Л., Маркин Ю. В. Электронно-лучевой переплав титана // Спец. электрометаллургия. — 1973. — № 21. — С. 68–72.
3. Электронно-лучевая плавка титана / Б. Е. Патон, Н. П. Тригуб, С. В. Ахонин, Г. В. Жук. — Киев: Наук. думка, 2006. — 248 с.
4. Плазменно-дуговой переплав титана / В. Р. Пилипчук, В. И. Лакомский, А. Н. Петрунько и др. // Спец. электрометаллургия. — 1970. — № 4. — С. 89–94.
5. Колобов Г. А., Лебедев В. В., Лукошников И. Е. Технология рафинирования титана и его сплавов // Сб. тр. международ. конф. «Ti-2005 в СНГ» (Украина, г. Киев, 22–25 мая 2005 г.). — Киев: Наук. думка, 2006. — С. 99–100.
6. Гуревич С. М., Дидковский В. П., Новиков Ю. К. Электрошлаковая выплавка слитков титановых сплавов // Автомат. сварка. — 1963. — № 10. — С. 37–42.
7. Нефziger P. X. Шлаки для электрошлаковой выплавки титана и режимы плавки // Электрошлаковый переплав. — Киев: Наук. думка, 1971. — С. 202–218.
8. ЭШП титана: вчера, сегодня, завтра / Б. Е. Патон, Б. И. Медовар, М. Г. Бенц и др. // Пробл. спец. электрометаллургии. — 1999. — № 2. — С. 3–9.
9. Медовар Б. И., Майоренко В. М., Богаченко А. Г. Бескамерная электрошлаковая выплавка титановых слитков прямоугольной формы // Специальная электрометаллургия. — Киев: Наук. думка, 1972. — С. 51–52.
10. Ryabtsev A. D., Troyansky A. A. Electroslag remelting of metals and alloys under fluxes with active additions in furnaces of chamber type (ChESR) // Processing of the 2005 Intern. Symp. on Liquid Metal Proc. and Casting «LMPC 2005» (Santa Fe, USA, Sept. 18–21, 2005). — Santa Fe, 2005. — P. 227–232.
11. 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.
12. Троянский А. А., Рябцев А. Д. О работах Донецкого национального технического университета по электрошлаковой выплавке и рафинированию титана // Титан. — 2007. — № 1. — С. 28–31.
13. Ryabtsev A. D., Troyansky O. A. Chamber Electroslag Remelting (ChESR)- a new method for enhanced quality ingot production // Proc. of The Third biennial academic conf. baosteel BAC 2008 (Shanghai, China, Sept. 26–28, 2008). — Shanghai, 2008. — P. 39–42.
14. Радченко В. Н., Тарлов О. В., Максимов А. П. О поведении кислорода при электрошлаковом переплаве титана // Пробл. спец. электрометаллургии. — 1991. — № 2. — С. 15–19.
15. 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. — № 6. — P. 364–368.
16. «Active slag» ESR refining of titanium alloys for dissolution of nitrogen-rich inclusions / A. D. Riabtsev, O. V. Tarlov, V. V. Pashinsky et al. // Proc. of the Ninth World conf. on Titanium (Saint-Petersburg, Russia, 7–11 June 1999). — Saint-Petersburg: CRISN «Prometej», 1999. — P. 1507–1514.
17. *Металлургия* и технология сварки титана и его сплавов / Под ред. С. М. Гуревича — Киев: Наук. думка, 1979. — 300 с.
18. *Некоторые* особенности легирования титана кислородом / С. И. Давыдов, Л. Я. Шварцман, А. В. Овчинников, С. М. Теслевич // Ti-2006 в СНГ: Материалы междунар. науч.-техн. конф. (21–24 мая 2006 г., Суздаль, Россия). — Киев: Наук. думка, 2006. — С. 253–257.
19. *Получение* титана повышенной прочности путем легирования кислородом в процессе камерного электрошлакового переплава / А. Д. Рябцев, С. И. Давыдов, А. А. Троянский и др. // Современ. электрометаллургия. — 2007. — № 3. — С. 3–6.

ГВУЗ «Донецкий национальный технический университет»

КП «ЗТМК», Запорожье

Поступила 19.06.2009