

- 11-Goltsov V.A. The phenomenon of controllable hydrogen phase naklep and prospects for its use on metal science and engineering / V.A.Goltsov // Mater. Sci. Eng. – 1981. – Vol.49, No.2. – P. 109–125.
- 12-Гольцов В.А. Рекристаллизация водородофазонаклепанного палладия / В.А. Гольцов, И.Ю. Мачикина, Н.И. Тимофеев // Докл. АН СССР. □ 1979. □ Т.247, №1. □ С. 94–98.
- 13-Возврат механических и физических свойств водородо-дофазонаклепанного палладия / В.А. Гольцов, В.А. Кириллов, О.И Карнаух, В.Г. Волынская и др. // Физика металлов и металловедение. □- 1982. -□ Т.54. - Вып.2. - □С. 374–□378.
- 14-Glukhova Zh.L.The mathematical modeling of the hydroelastic effect of slowing down of the diffusion processes in metal-hydrogen systems / Zh.L. Glukhova, V.A. Goltsov, T.A. Schegoleva, E.N. Lyubimenko, R.V. Kotelva // Int. Journal of Nuclear Hydrogen Production and Applications.–2008.– Vol.1, No.4. – P.334-342.

Поступила в редакцию 30.03.2010

Рецензент д-р техн. наук, проф. Н.А. Маняк

© Любименко Е.Н., Гольцова М.В., 2010

УДК 669.187.56.002.2

О.А. Рябцева, В.В. Пашинский, С.Н. Ратиев

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СОДЕРЖАНИЯ КИСЛОРОДА НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ТЕХНИЧЕСКИ ЧИСТОГО ТИТАНА В ЛИТОМ И ТЕРМИЧЕСКИ ОБРАБОТАННОМ СОСТОЯНИИ

В работе исследовано влияние термической обработки на структуру и свойства титана с содержанием кислорода в пределах от 0,053 до 0,27%, полученного путем легирования титановой губки кислородом из газовой фазы в процессе камерного электрошлакового переплава (КЭШП).

Ключевые слова: титан, легирование, кислород, электрошлаковый переплав, термообработка, структура, свойства

Введение

Развитие наукоемких отраслей промышленности и энергосберегающих технологий сегодня невозможно представить без использования новых материалов, обладающих повышенным уровнем свойств. Это, прежде всего, высокая прочность, пластичность, вязкость и коррозионная стойкость. Этим требованиям в полной мере отвечают титан и сплавы на его основе. В земной коре содержится приблизительно 0,6% титана. По распространенности он занимает четвертое место после алюминия, железа и магния. Следует к тому же отметить, что Украина входит в пятерку крупнейших производителей титана в мире. Титан отличается сочетанием таких ценных свойств, как малая плотность, высокий уровень удельной прочности, коррозионная стойкость, хладостойкость, немагнитность и ря-

дом других ценных физико-механических характеристик. Благодаря этому, он является базовым конструкционными материалам для авиа- и ракетостроения, энергетики, машиностроения, медицины и других высокотехнологичных производств. В последнее время у разработчиков новых титановых сплавов особый интерес вызывает медицина. Это, прежде всего, материалы для различных имплантатов. Потребность в таких изделиях во всем мире с каждым годом возрастает в геометрической прогрессии. В тоже время к «медицинским» сплавам предъявляют особые требования, главным из которых, кроме прочности и пластичности, является биосовместимость. Такие материалы должны адаптироваться в организме человека не вызывая отторжения и обладать хорошими физическими, химическими и биологическими свойствами. Сегодня одним из основных титановых сплавов, применяемых для этих целей в медицине, является сплав VT6C (Grade5). Однако следует отметить, что наличие в нем легирующего компонента ванадия может приводить к вредному воздействию на организм человека, так как известно, что соединения ванадия при определенных условиях могут быть токсичными. Поэтому очень важно легировать титан безопасными элементами, во избежание образования вредных для организма человека химических соединений.

В этом отношении определенный интерес представляет кислород, который для титана является элементом упрочнителем. Он растворяется как в $\alpha-Ti$, так и в $\beta-Ti$ [1], образуя растворы внедрения. Максимальная растворимость кислорода в титане составляет около 30 ат.%. Наиболее заметное влияние на механические свойства титана кислород оказывает при содержании его в металле до 0,6 % мас. [2]. При этом наблюдается значительное повышение прочностных характеристик при относительно небольшом падении пластических свойств.

На основании этого можно сделать вывод, что, управляя содержанием кислорода в титане можно в значительной степени влиять на его механические свойства. При этом следует отметить, что соединения кислорода с титаном являются безвредными для человеческого организма и используются в фармацевтике и медицине [3].

Цель работы

Данная работа посвящена изучению влияния содержания кислорода на структуру и свойства титана в литом, отожженном и закаленном состоянии.

Основная часть

Для получения титана, легированного кислородом, использовали камерный электрошлаковый переплав (КЭШП). Этот процесс позволяет успешно, как рафинировать, так и легировать титан различными элементами, в том числе и кислородом, получая равномерное его распределение по

высоте и сечению слитков [4-7]. Процесс обеспечивает одновременное плавление металла расходуемого электрода, ввод легирующего элемента и кристаллизацию слитка в контролируемой атмосфере. При этом обеспечивается структурная и химическая однородность получаемого материала.

Однако недостаточно получить сплав с заданным содержанием кислорода. Важным вопросом является и изучение влияния термической обработки на структуру и свойства металла и разработка на основе этого рациональных режимов, которые гарантируют получения заданной структуры.

В данной работе объектом исследования являлись образцы сплава, вырезанные из слитков титана КЭШП с различным содержанием кислорода (от 0,053 до 0,270%O).

Слитки получали методом камерного электрошлакового переплава (КЭШП) по методике, описанной ниже. 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 [8] до 0,11% (плавки 1, 2, 7 и 8). Прессованные электроды диаметром 40 мм и длиной 600мм переплавляли в кристаллизатор диаметром 60 мм. Переплав осуществляли в камерной электрошлаковой печи, созданной на базе аппарата А-550. Установку дополнительно оборудовали баллонами с аргонокислородной смесью, а также устройствами для контроля расхода и давления газов. Во время плавления в системе поддерживали избыточное (до 25 кПа) давление газов для компенсации возможных его потерь. Источником газообразного кислорода служил 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.

Параметры переплава и содержание кислорода в исследуемых слитках приведены в таблице 1.

Структуру металла исследовали на микроскопах Carl Zeiss "Axiovert 40 MAT" и "Neophot-21" при увеличениях 50...500. С целью изучения влияния термической обработки на структуру и свойства литого металла проводили отжиг при температуре $1100^{\circ}C$ с охлаждением в печи и закалку от температуры $1100^{\circ}C$ с охлаждением в воде. Выдержку при закалке производили из расчета 2 мин на 1 мм сечения. После отжига и закалки образцы зачищали на плоско-шлифовальном станке и измеряли твердость на при-

боре ТК2 по шкалам HRC, HRB и полученные замеры переводили по таблице в значения HB.

Следует отметить, что при легировании титана газообразным кислородом наблюдается повышение содержания азота в металле до 0,020÷0,030 % масс. Однако оно находится 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 (N = 0,03-0,05%).

Таблица 1- Параметры переплава и содержание кислорода в исследуемых слитках

№ пл.	Электрод	Шлак	Атмосфера в печи	Содержание кислорода, %
1	Титановая губка, легированная кислородом	CaF ₂ +Ca (2,5%)	Аргон (застойная атмосфера)	0,083
5	Титановая губка, ТГ110	CaF ₂	Аргон (проточная атмосфера)+ смесь Ar+O ₂	0,110
3	Титановая губка, ТГ110	CaF ₂	Аргон (застойная атмосфера) (высший сорт)	0,053
9	Титановая губка, ТГ110	АНФ-1	Аргон (застойная атмосфера) (высший сорт)	0,069
8	Титановая губка, ТГ110, легированная кислородом	CaF ₂	Атмосфера: проточная – продувка смесью Ar+O ₂ на «макс. расходе»	0,270
7	Титановая губка, ТГ110, легированная кислородом	CaF ₂	Атмосфера: проточная – продувка смесью Ar+O ₂ на «мин. расходе»	0,220
6	Титановая губка, ТГ110	CaF ₂	Атмосфера: проточная – продувка смесью Ar+O ₂ на «макс. расходе»	0,230

На первом этапе исследовали однородность металла в литом состоянии путем измерения твердости в радиальном направлении. На рис.1 приведен график распределения твердости в образцах в литом состоянии в направлении от центра к поверхности.

Из графика видно, что изменение твердости по сечению меняется с изменением содержания кислорода. При пониженном содержании кисло-

рода, твердость равномерна по сечению образца. При повышении содержания кислорода, равномерное распределение падает. Наибольшая твердость (220-229 НВ) характерна для плавки № 8 (содержание кислорода 0,270), а наименьшая (138-145 НВ) для образцов плавки № 3 и № 9 (содержание кислорода 0,053 и 0,069).

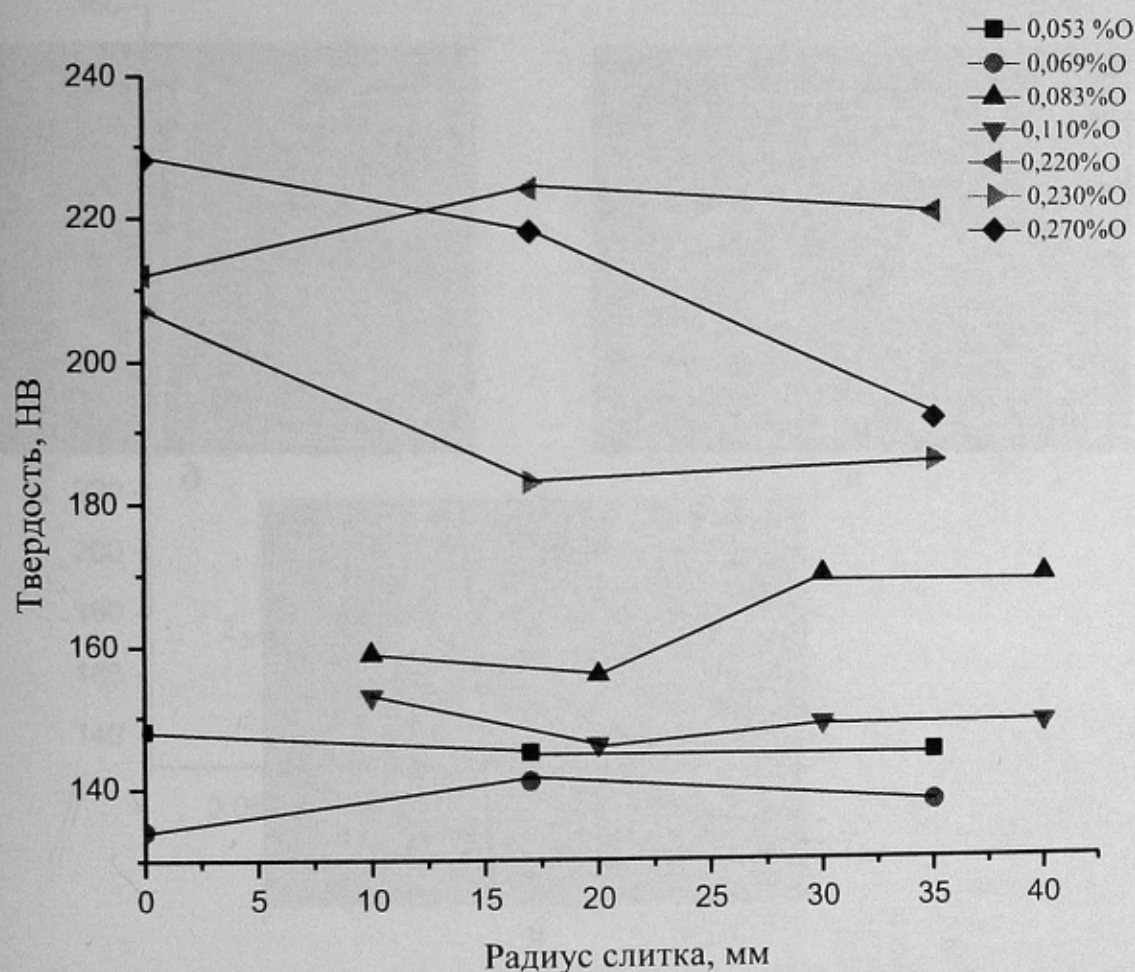


Рисунок 1 – Распределение твердости по радиусу слитка.

На втором этапе исследований изучали структуру титана в литом состоянии. Структура образцов в литом состоянии приведена на рис.2. Как видно из рис. 2 в плавках № 3, 1 и 8 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 переходе $\beta \rightarrow \alpha$ 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 содержанию в нем 0,053% кислорода (плавка №3) типична для технического титана, с увеличением содержания кислорода кристаллиты α -фазы приобретают игольчатую морфологию.

На следующем этапе исследовали металл после термической обработки. Проводили отжиг при температуре 1100°C с охлаждением в печи и закалку от температуры 1100°C с охлаждением в воде. На рисунке 3 приведен график зависимости твердости после отжига, закалки и в литом состоянии от содержания кислорода

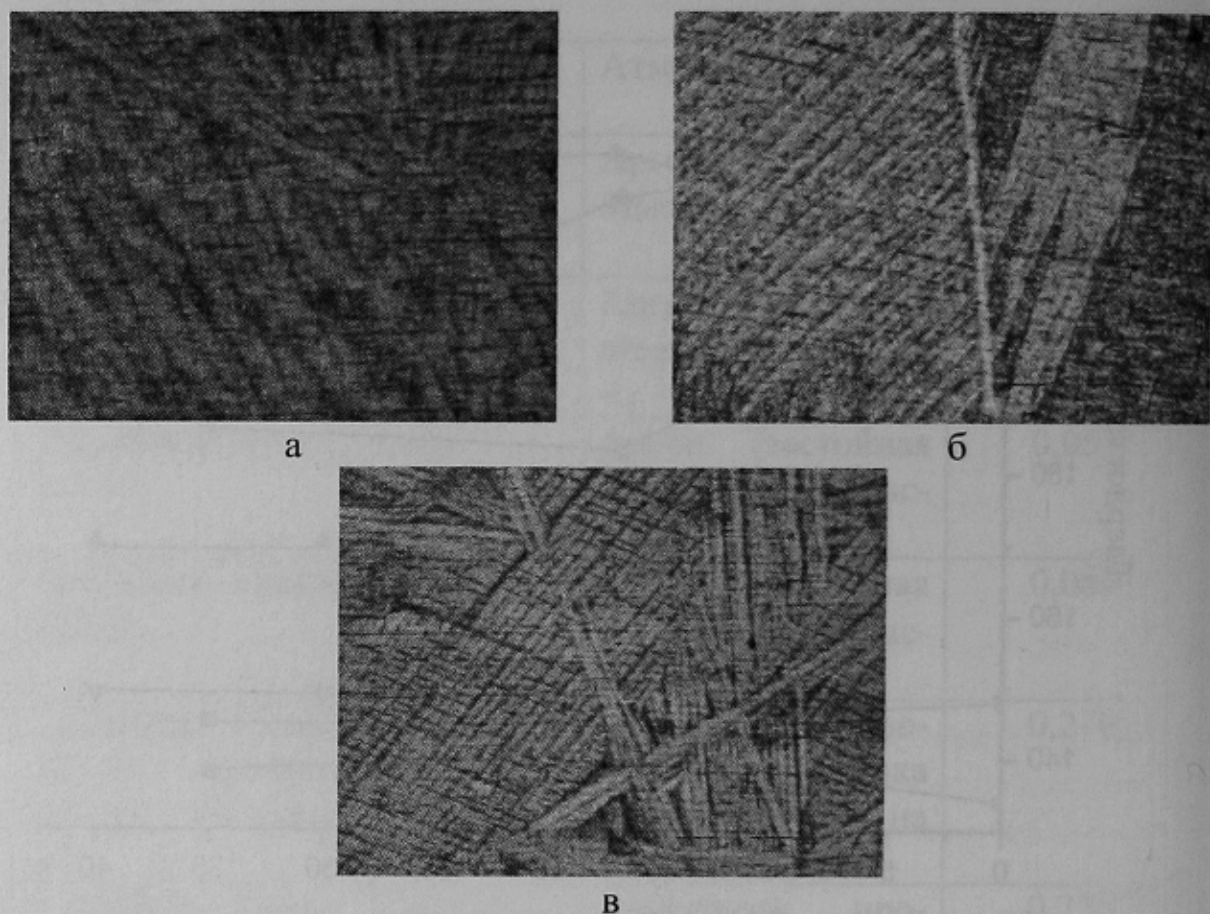


Рисунок 2 - Микроструктура металла, $\times 100$: а-[O]=0,053%, плавка № 3; б-[O]=0,083%, плавка № 1; в-[O]=0,270%, плавка № 8

Из рисунка 3 следует, что твердость образцов в литом состоянии равномерно увеличивается с увеличением содержания кислорода. В отожженном состоянии твердость достигает максимума при содержании кислорода 0,110%, а после закалки твердости монотонно снижается с увеличением содержания кислорода. После закалки наблюдается резкое повышение твердости по сравнению с литым и отожженным состоянием.

Структуры образцов после отжига представлены на рис. 4, а после закалки – на рис.5

Из рисунков 4 и 5 видно, что в плавках № 3 и № 5 наблюдается игольчатая структура, которая характерна для титановых сплавов в закаленном состоянии, а в плавке № 6 появляются относительно равноосные

зерна. При повышенных скоростях охлаждения и при повышении содержания кислорода структура в участках α -фазы изменяется от равноосной к игольчатой.

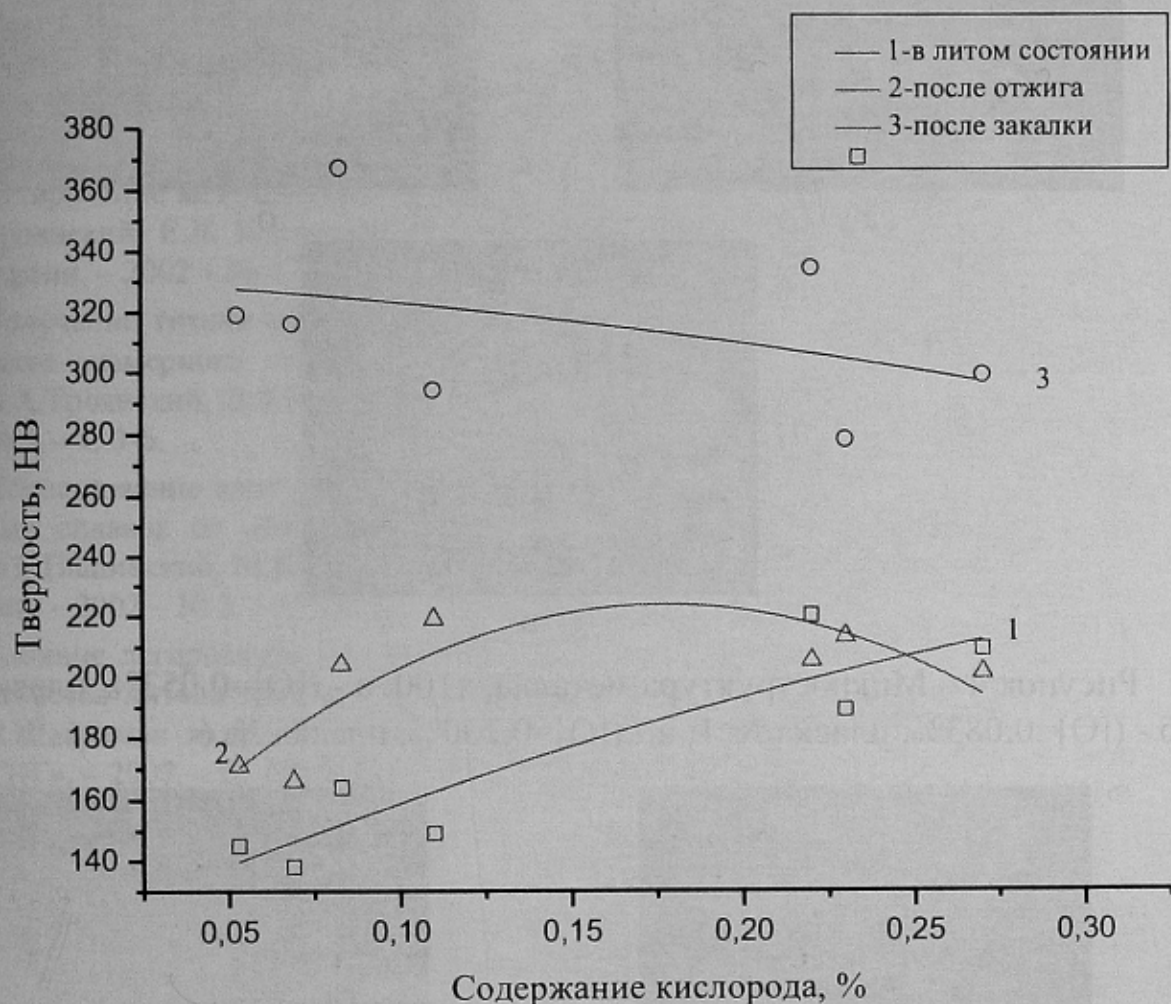


Рисунок 3 – Зависимость твердости после отжига, заправки и в литом состоянии от содержания кислорода

Выводы

1. Технология КЭШП позволяет получить слитки титана с заданным содержанием кислорода, изменяющимся в пределах 0,05-0,27% по массе при высокой однородности его распределения в объеме слитка.

2. Твердость материала с увеличением содержания кислорода в литом состоянии монотонно возрастает, в отожженном – достигает максимума при содержании кислорода 0,110%, после заправки – монотонно снижается.

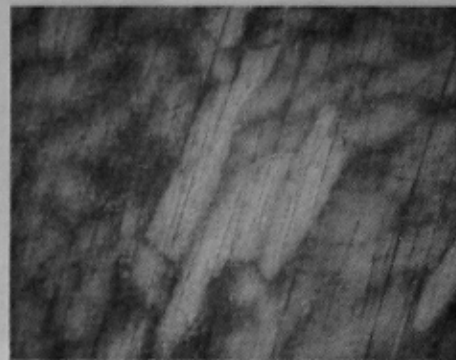
3. При повышенных скоростях охлаждения повышение содержания кислорода приводит к изменению морфологии участков α -фазы от равноосной к игольчатой. После отжига влияние кислорода на морфологию кристаллитов не выявляется.



а

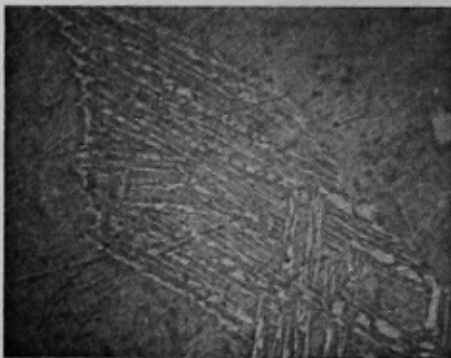


б



в

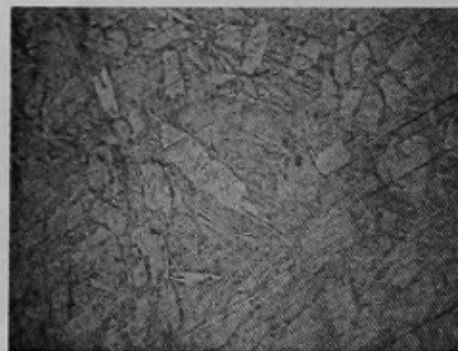
Рисунок 4 – Микроструктура металла, $\times 100$: а - $[O]=0,053\%$, плавка № 3; б - $[O]=0,083\%$, плавка № 1; в - $[O]=0,230\%$, плавка № 6.



а



б



в

Рисунок 5 – Микроструктура металла, $\times 100$: а - $[O]=0,053\%$, плавка №3; б - $[O]=0,053\%$, плавка № 5; в - $[O]=0,230\%$, плавка № 6.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Диаграммы состояния двойных металлических систем: справочник; в 3 т. / под общ. ред. Н. П. Лякишева. – М.: Машиностроение. – 1999. - Т. 3. - Кн. 1. – 880 с.: ил.
2. Металлургия и технология сварки титана и его сплавов / под ред. Гуревича С.М. – К.: Наукова думка, 1979. – 300 с.
3. Николаев Г.И. Металл века / Г.И. Николаев.– М.: Металлургия.– 1987.– 168 с.
4. 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. 25-3
5. Легирование металла азотом из газовой фазы в процессе ЭШП / А.Д. Рябцев, А.А. Троянский, Е.Л. Корзун, В.Ю. Мастепан // Проблемы специальной электрометаллургии. – 2002 – № 4. – С. 3-8.
6. Получение титана повышенной прочности путем легирования кислородом в процессе камерного электрошлакового переплава / А.Д.Рябцев, С.И.Давыдов, А.А.Троянский, Л.Я.Шварцман и др. // Современная электрометаллургия. – 2007 – № 3. – С.3-6.
7. Использование электрошлаковой технологии для рафинирования титана и титановых сплавов от обогащенных азотом включений / А.Д.Рябцев, А.А.Троянский, В.В.Пашинский, М.В.Самборский и др. // Проблемы специальной электрометаллургии. – 2002 – № 3. – С. 10-13.
8. Влияние легирования кислородом титана губчатого на структуру и механические свойства литого титана / А. В.Овчинников , С. И.Давыдов , В. Г.Шевченко , Л. Я.Шварцман и др. // Сборник трудов международной конференции «Ti-2007 в СНГ». – 2007. – С. 170-173.

Поступила в редакцию 28.04.2010

Рецензент канд.техн.наук, проф. А.Х. Дымнич

© Рябцева О.А., Пашинский В.В., Ратиев С.Н., 2010

УДК 621.745

Д.С. Ахонин, С.Н. Ратиев

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПРИМЕСЕЙ В СЛИТКАХ ТИТАНА ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЙ ПЛАВКИ МЕТОДАМИ МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Построена математическая модель поведения примесей в процессе электронно-лучевой плавки титана. Для случая плавки с двумя промежуточными емкостями проанализировано распределение кислорода и железа по длине слитка нелегированного титана.

Ключевые слова: титан, электронно-лучевой переплав, математическая модель, распределение примесей