

PACS: 64.80.-v, 81.30.-t

О.А. Снижко, В.В. Пашинский

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ СПЛАВОВ
СИСТЕМЫ ТИТАН–КИСЛОРОД, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ
КАМЕРНОГО ЭЛЕКТРОШЛАКОВОГО ПЕРЕПЛАВА

ГВУЗ «Донецкий национальный технический университет»
ул. Артема, 58, г. Донецк, 83001, Украина
E-mail: nich_pvv@donntu.edu.ua

Статья поступила в редакцию 13 июля 2011 года

Приведены результаты экспериментальных исследований структурных превращений титана с содержанием кислорода в диапазоне 0.053–0.27 mass%, полученного методом легирования из аргонно-кислородной газовой фазы при камерном электрошлаковом переплаве (КЭШП). Показано, что путем выплавки и термической обработки можно получать сплавы с различной морфологией структуры в литом и отожженном состояниях.

Ключевые слова: титан, кислород, электрошлаковый переплав, структура, расслоение, твердый раствор

Сегодня ни у кого не вызывает сомнения тот факт, что одним из наиболее перспективных конструкционных материалов является титан, что объясняется хорошим сочетанием его физико-химических свойств. К основным областям применения этого материала можно отнести авиа- и ракетостроение, энергетику и химическое машиностроение [1–4]. Большой интерес у исследователей вызывает получение титана для его использования в медицине с целью изготовления протезов и медицинского инструмента. В этом случае, наряду с высокой удельной прочностью и сопротивлением ударным нагрузкам, важнейшим требованием становится коррозионная стойкость и биосовместимость. В настоящее время в медицине находят применение сплавы типа VT6C, в составе которых имеется такой легирующий компонент, как ванадий. Однако последний, образуя различные соединения, например с кислородом, может представлять опасность для организма человека. Решение этой проблемы состоит в использовании безопасных легирующих компонентов, в частности кислорода.

В работе [3] приведены данные о влиянии кислорода на механические характеристики титана (рис. 1). Из рисунка видно, что с ростом содержания кислорода до 0.2–0.3 mass% пластичность титана снижается в 1.4–1.6 раза,

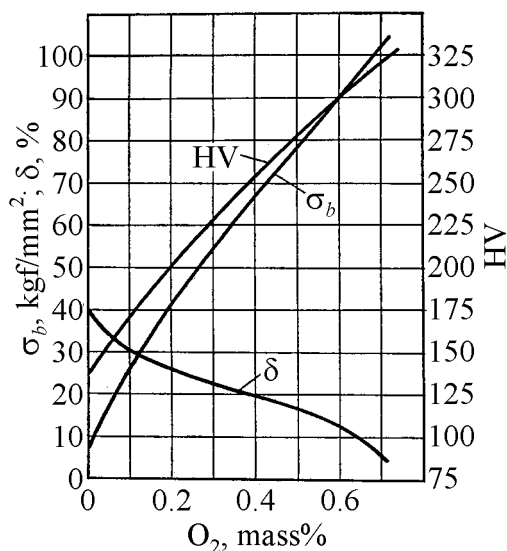


Рис. 1. Влияние кислорода на механические свойства титана

нию выплавляемого слитка, сложность получения в сплавах заданного химического состава [9] и привнесение лигатурами других, зачастую нежелательных примесей. Поэтому технологии легирования, как правило, многостадийны, достаточно сложны и требуют больших затрат времени и ресурсов.

Очевидно, что для обоснования возможности использования кислорода в качестве легирующего элемента при производстве титановых сплавов необходимо решить две основные задачи: разработать эффективную технологию легирования и установить механизм его влияния на процессы структурных и фазовых превращений при кристаллизации слитка и последующей пластической и термической обработке. Это, в свою очередь, позволит обосновать параметры конкретных режимов получения титановых сплавов с кислородом.

Ранее [6] было показано, что эффективным методом изготовления таких сплавов является КЭШП с насыщением титана кислородом из газовой фазы. Технологические аспекты этого процесса рассмотрены в работах [10–12]. В [13,14] приведены данные об особенностях структурообразования в сплавах системы титан–кислород. Однако вопрос о форме, в которой кислород находится в титане после различных видов обработки и о взаимосвязи процессов структурообразования и формирования комплекса механических характеристик, нельзя считать решенным полностью.

Литературные данные о равновесном состоянии титана с содержанием кислорода менее 1 mass% при комнатных температурах неполны и противоречивы. Так, например, вариант диаграммы состояния [15], приведенный на рис. 2, не описывает состояние системы при температурах ниже 400°C. Кроме того, области существования фаз Ti₃O и Ti₂O точно не определены (показаны штриховыми линиями). В работах других авторов [16,17] кислородсодержащие фазы с низкой концентрацией кислорода либо не отмечены вообще, либо имеют другую стехиометрию (например, Ti₆O).

при этом прочностные характеристики повышаются в 4–5 раз. Однако имеющиеся экспериментальные результаты не всегда подтверждают указанную зависимость, и реальный комплекс механических характеристик во многих случаях оказывается существенно ниже.

Это, по-видимому, связано с наличием в титане и других примесей, что обусловлено применением для ввода кислорода титанового скрапа [5], различного рода кислородсодержащих лигатур [6,7] и оксидов титана [8]. При этом главными проблемами являются неравномерность распределения кислорода по высоте и сечению

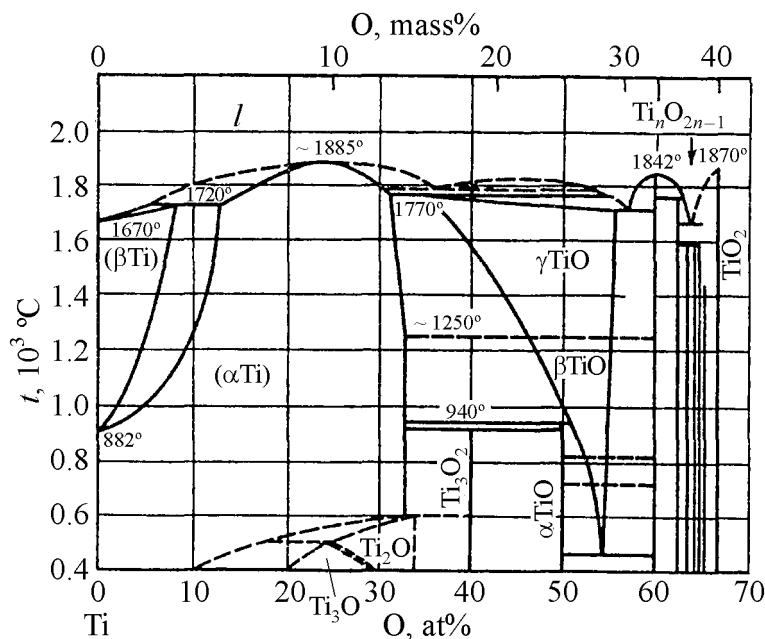


Рис. 2. Диаграмма состояния системы Ti–O [15]

В данной работе сделана попытка расширить представления о выше-описанной зоне диаграммы состояния титан–кислород и приведены результаты экспериментальных исследований структурных превращений при кристаллизации слитков титана с содержанием кислорода в диапазоне 0.053–0.27 mass%, полученных методом легирования из газовой фазы при КЭШП.

Из диаграммы состояния (рис. 2) видно, что кислород при высоких температурах легко растворяется как в α -Ti, так и в β -Ti, образуя твердые растворы внедрения. По литературным данным, при охлаждении формируются разные конечные микроструктуры чистого титана: от обычной полиэдрической равновесной структуры α -фазы, характерной вообще для чистых металлов, при медленном охлаждении до мартенситоподобной в виде зазубренных пластинок при быстром охлаждении. Такая игольчатая структура преобразованной β -фазы носит название α' -фазы. Легирование титана кислородом способствует образованию грубоигольчатой микроструктуры, характерной для α' -фазы [18]. Однако подобная трактовка характера структурных превращений представляется упрощенной, поскольку из диаграммы следует, что при снижении температуры возможно формирование двухфазной структуры α -Ti_xO.

На рис. 3,а приведены микроструктуры литых сплавов титана с различным содержанием кислорода. Образцы вырезаны из среднего горизонта слитка. Теплофизические параметры выплавки и охлаждения всех слитков были идентичны, поэтому различия в структуре литого металла связаны с изменениями содержания кислорода.

Травление реактивами на основе плавиковой кислоты окрашивает участки с меньшей концентрацией кислорода в темный цвет, а с повышенной – в более светлый.

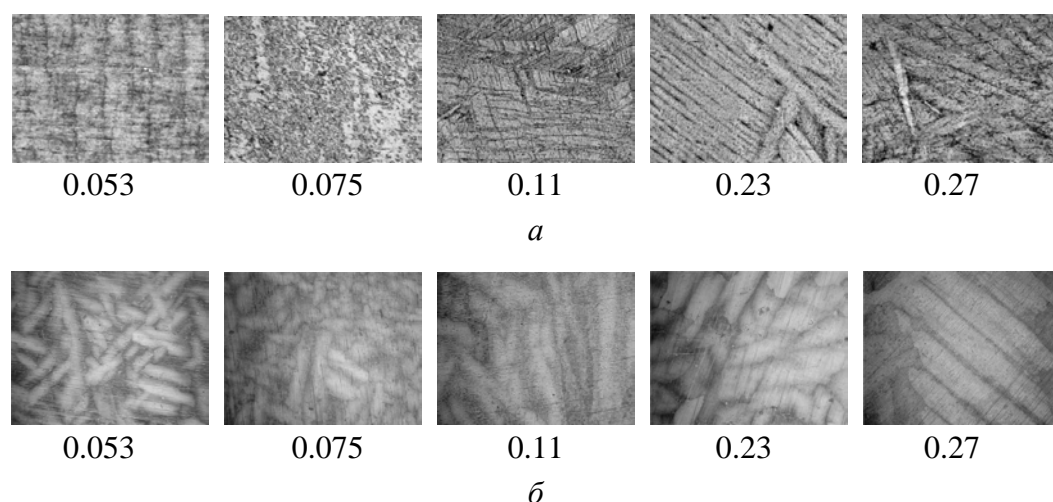


Рис. 3. Микроструктура слитков титана с различным содержанием кислорода: *a* – без отжига ($\times 200$), *б* – после отжига ($\times 100$) (цифры под рисунками указывают концентрацию кислорода в mass%)

Из рисунка видно, что при повышении содержания кислорода морфология структуры изменяется от полиэдрической (0.053–0.11 mass% кислорода) к игольчатой (0.23 и 0.27 mass%). В то же время при оптической металлографии во всем диапазоне концентраций кислорода структура остается однофазной, и выделений избыточных фаз не наблюдается.

Было сделано предположение, что это может быть связано с неравновесным характером кристаллизации из-за относительно высокой скорости охлаждения слитка в водоохлаждаемом кристаллизаторе при КЭШП. Поэтому для получения равновесной структуры образцы сплавов были подвергнуты отжигу при температуре 1100°C (в области стабильности β -фазы) и охлаждению с печью (рис. 3,б).

Из рисунка видно, что при повышении содержания кислорода морфология структуры остается схожей. Она формируется вытянутыми зернами. Отдельные группы зерен имеют схожую пространственную ориентацию, образуя рисунок так называемого «корзиночного плетения». Влияние кислорода проявляется в огрублении структуры и формировании более крупных зерен. При этом обращает на себя внимание тот факт, что в структуре выделяются темно- и светлотравящиеся участки, причем с ростом содержания кислорода доля светлой фазы увеличивается. Было сделано предположение, что различная травимость связана с формированием разных структурных или фазовых составляющих в сплаве.

Для проверки этого предположения выполнен рентгеноструктурный анализ образцов с содержанием кислорода 0.053 и 0.27 mass%. Этот анализ показал, что оба исследованных сплава имеют однофазную гексагональную структуру α -Ti с параметрами решетки $a = 0.295$ nm, $c = 0.4686$ nm. Заметим, что параметр c здесь несколько выше, чем у чистого Ti [19] (справочное значение 0.4679 nm).

Кроме того, была измерена микротвердость структурных составляющих (рис. 4). Видно, что микротвердость темной составляющей в обоих сплавах находится на постоянном уровне $H_{\mu}^d = 2760\text{--}2850 \text{ N/mm}^2$ (рис. 4,а). Диапазон изменения среднего значения $\Delta H_{\mu}^d = \pm 90 \text{ N/mm}^2$, что существенно меньше доверительного интервала измерения (283 N/mm^2). Поэтому микротвердость темной составляющей в исследованных сплавах можно считать одинаковой.

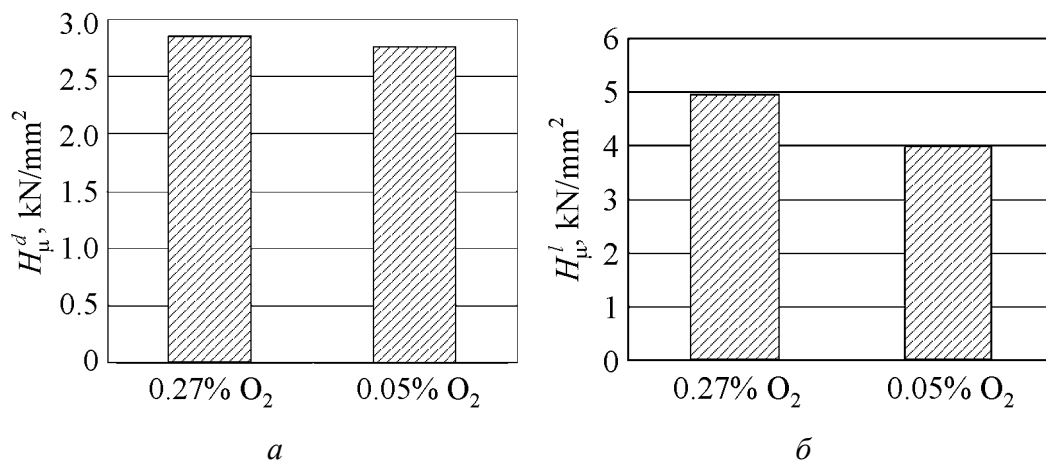


Рис. 4. Микротвердость структурных составляющих титана, легированного кислородом: а – темная составляющая, б – светлая составляющая

Микротвердость светлой составляющей значительно выше темной и зависит от содержания кислорода: при 0.053 mass% O_2 $H_{\mu}^l = 3964 \pm 381 \text{ N/mm}^2$, при 0.27 mass% O_2 – $H_{\mu}^l = 4945 \pm 141 \text{ N/mm}^2$. Видно, что микротвердость светлой составляющей превышает таковую для темной и ее значение возрастает с увеличением содержания кислорода, что показано статистически достоверно.

Для объяснения наблюдающейся закономерности было высказано предположение, что при комнатной температуре происходит расслоение твердого раствора кислорода в $\alpha\text{-Ti}$ на две составляющие. В темной составляющей содержание кислорода остается постоянным и более низким, в светлой оно переменное и более высокое. С ростом общего содержания кислорода в сплаве его концентрация в светлой составляющей увеличивается, что приводит к повышению микротвердости. Поскольку кислород образует твердый раствор внедрения, параметр гексагональной решетки с светлой фазы увеличивается, что и зафиксировано рентгеноструктурным анализом.

Исходя из высказанного предположения, можно объяснить и наблюдающееся различие в стехиометрии фаз с повышенным содержанием кислорода по данным [15–17]. В зависимости от общего содержания кислорода в сплаве изменяется его концентрация в одной из составляющих расслоившегося твердого раствора, что находит отражение в различной стехиометрии пред-

полагаемых фаз. Учитывая изоморфность решеток участков твердого раствора с высоким и низким содержанием кислорода, эти фазы, по нашему мнению, следует рассматривать как твердый раствор кислорода в α -Ti с различной степенью упорядочения.

Для проверки предположения о расслоении твердого раствора проведено определение концентрации кислорода в различных структурных составляющих методом локального химического анализа с использованием растрового электронного микроскопа JEOL JSM-6490LV. Предварительно было установлено, что травление поверхности образцов реактивами на основе плавиковой кислоты вызывает появление на поверхности шлифа плотной пленки с повышенным содержанием кислорода, что делает дальнейшие измерения некорректными. Поэтому исследования проводили на полированной нетравленной поверхности образцов с концентрацией кислорода 0.27 mass%. Следует отметить, что предложенная методика позволяет получать корректные результаты рентгеноструктурного анализа.

Абсолютные значения не могут быть установлены как по причине высокой погрешности метода исследования при определении содержания легких элементов, так и потому, что поверхность титановых образцов всегда покрыта пленкой окисла, образующегося при контакте с атмосферой. Поэтому целью эксперимента была оценка различия содержания кислорода в разных структурных составляющих, а не определение его абсолютных концентраций. Для этого были накоплены данные по результатам измерений в 20 точках на каждой структурной составляющей. На рис. 5 приведен пример исследованного участка сплава. Съемка осуществлена в режиме регистрации обратнорассеянных электронов.

Статистическая обработка результатов измерения показала, что на участках 1–3 содержание кислорода в 1.5–4 раза выше, чем на участках 4–6 (рис. 5). Это подтверждает сделанное ранее предположение о расслоении твердого

раствора на две составляющие с различной концентрацией кислорода.

Проведенные исследования дают возможность сделать следующие выводы.

Легирование технически чистого титана кислородом из газовой фазы в процессе КЭШП позволяет получить сплавы с различной морфологией структуры в литом и отожженном состояниях. В литом состоянии с ростом (> 0.1 mass%) содержания кислорода происходит переход от формирования структур полиэдрического типа к структурам игольчатого типа, что сопровождается повышением твердости материала.

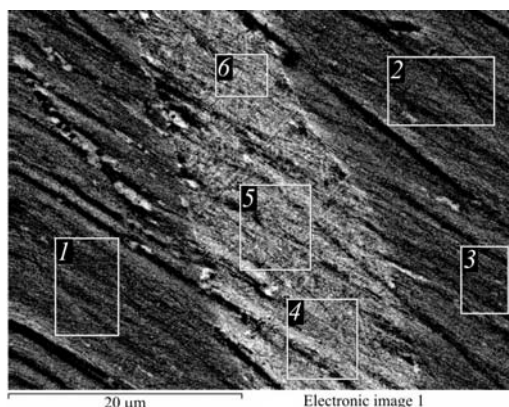


Рис. 5. Пример схемы расположения участков для измерения содержания кислорода методом микроанализа

В отожженном состоянии в исследованном диапазоне концентраций кислорода (0.053–0.27 mass%) формируется структура, образуемая ориентированными группами вытянутых зерен (структура типа «корзиночного плетения»). В структуре выделяются участки с различной травимостью. С возрастанием содержания кислорода происходит увеличение линейных размеров элементов структуры и доли светлотравящихся участков.

Результаты металлографического, рентгеноструктурного, микрорентгеноспектрального анализа и данные измерения микротвердости свидетельствуют о том, что в равновесном (отожженном) состоянии происходит расслоение твердого раствора кислорода в α -Ti на два изоморфных раствора. Концентрация кислорода в одном из них остается более низкой и постоянной, а в другом – растет при увеличении общего содержания кислорода в сплаве.

Анализ полученных данных показывает, что расслоение твердого раствора может приводить к дополнительному упрочнению сплава, однако повышает опасность хрупкого разрушения. Поэтому дальнейшие исследования должны быть направлены на установление механизма влияния этого явления на механические свойства сплава, а также на разработку методов управления морфологией структуры сплавов системы титан–кислород способами термической и деформационной обработки.

1. *Б.А. Колачев, Ю.С. Елисеев, А.Г. Братухин, В.Д. Талалаев*, Титановые сплавы в конструкциях и производстве авиадвигателей и авиационно-космической технике, А.Г. Братухин (ред.), Изд-во МАИ, Москва (2001).
2. *А.В. Александров*, Титан № 1, 44 (2011).
3. *В.Н. Еременко*, Титан и его сплавы, Изд-во АН УССР, Киев (1960).
4. *К.А. Цыгуленко*, Современная электрометаллургия № 1, 33 (2007).
5. *Металлургия титана*, В.В. Сергеев (ред.), Metallurgy, Москва (1971).
6. *А.Д. Рябцев, С.И. Давыдов, А.А. Троянский, Л.Я. Шварцман, О.А. Рябцева, В.В. Пашинский, К.Л. Феофанов*, Современная электрометаллургия № 3, 3 (2007).
7. *С.И. Давыдов, Л.Я. Шварцман, А.В. Овчинников, С.М. Теслевич*, Сборник трудов международной конференции «Ti-2006 в СНГ» (2006), с. 253–257.
8. *А.Н. Трубин, И.Ю. Пузанов*, Титан № 1, 20 (2003).
9. *А.Е. Волков*, Титан № 2, 42 (2010).
10. *А.Д. Рябцев, С.И. Давыдов, А.А. Троянский, Л.Я. Шварцман, О.А. Рябцева, В.В. Пашинский, К.Л. Феофанов*, Современная электрометаллургия № 3, 3 (2007).
11. *С.Н. Ратиев, О.А. Рябцева, А.А. Троянский, А.Д. Рябцев, С.И. Давыдов, Л.Я. Шварцман*, Современная электрометаллургия № 2, 8 (2010).
12. *С.Н. Ратиев, О.А. Рябцева, Ф.Л. Леоха*, Матеріали V науково-практичної конференції, Донецьк, 25–27 травня 2010 р., ДонНТУ Міністерства освіти і науки, Донецьк (2010), с. 209–214.
13. *О.А. Snizhko-Ryabtseva, S.M. Ratiev, F.L. Leoha*, Proceeding of «International Workshop on Metal-Slag Interactions» (IWMI-2010), Yalta, Crimea, Ukraine, 14–19 September 2010, p. 116–125.

14. *О.А. Рябцева, В.В. Пашинский, С.Н. Ратиев*, Наукові праці ДонНТУ. Серія: Металургія, вип. 12(177), 293 (2010).
15. *Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник, Н.П. Лякишев (ред.)*, Машиностроение, Москва (1999), т. 3, кн. 1.
16. *S. Bumps, H.D. Kessler, and M. Hansen*, Trans. Am. Soc. Met. **45**, 1008 (1953).
17. *J.L. Murray and H.A. Wriedt*, Bull. Alloy Phase Diagrams **8**, 148 (1987).
18. *В.А. Пушка, В.С. Гуляницкий, В. Ю. Крамник и др.*, Металлургия титана, Металлургия, Москва (1968).
19. *Свойства элементов. Справочное издание в 2-х кн., М.Е. Дриц (ред.)*, Металлургия, Москва (1997), кн. 1.

О.А. Сніжко, В.В. Пашинський

ОСОБЛИВОСТІ СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ СПЛАВІВ СИСТЕМИ ТИТАН–КИСЕНЬ, ОТРИМАНИХ МЕТОДОМ КАМЕРНОЇ ЕЛЕКТРОШЛАКОВОЇ ВИПЛАВКИ

Наведено результати експериментальних досліджень структурних перетворень титану з містом кисню в діапазоні 0.053–0.27 mass%, отриманого методом легування з аргоно-кисневої газової фази при камерній електрошлаковій переплавці (КЕШП). Показано, що шляхом виплавки і термічної обробки можливо отримувати сплави з різною морфологією структури в литому і відпалюючому стані.

Ключові слова: титан, кисень, електрошлакова переплавка, структура, розшарування, твердий розчин

О.А. Snizhko, V.V. Pashinskyi

THE CHARACTERISTICS OF THE STRUCTURIZATION OF ALLOYS OF THE TITANIUM–OXYGEN SYSTEM, OBTAINED BY THE METHOD OF CHAMBER ELECTROSLAG REMELTING

The results of the experimental studies of the structural transformation of titanium with oxygen content within the range of 0.053–0.27 mass% produced by the method of alloying from argon-oxygen gas phase during chamber electroslag remelting (ChESR) are given. It is shown that melting and heat treatment makes possible obtaining the alloys with different morphology of the structure in as-cast and annealed state.

Keywords: titanium, oxygen, electroslag remelting, structure, stratification, solid solution

Fig. 1. Oxygen influence on mechanical properties of titanium

Fig. 2. The diagram of the Ti–O state [15]

Fig. 3. The microstructure of the ingots of titanium with different content of oxygen: *a* – without annealing ($\times 200$), *b* – after annealing ($\times 100$) (the numbers under the figure show the concentration of oxygen in mass%)

Fig. 4. The microhardness of structural components of titanium alloyed by oxygen: a – the dark area, b – the bright area

Fig. 5. The example of the scheme disposition of areas for measuring the content of oxygen by the method of micro X-ray analysis