

УДК 669.187.56.002.2

ПОЛУЧЕНИЕ ТИТАНА ПОВЫШЕННОЙ ПРОЧНОСТИ ПУТЕМ ЛЕГИРОВАНИЯ КИСЛОРОДОМ В ПРОЦЕССЕ КАМЕРНОГО ЭЛЕКТРОШЛАКОВОГО ПЕРЕПЛАВА

**А. Д. Рябцев, С. И. Давыдов, А. А. Троянский,
Л. Я. Шварцман, О. А. Рябцева,
В. В. Пашинский, К. Л. Феофанов**

Показана возможность использования кислородсодержащей лигатуры для контролируемого ввода кислорода в титан с целью повышения его прочностных характеристик. Использован способ камерного электрошлакового переплава составных расходных электродов.

The opportunity of using oxygen-containing master alloy for controllable adding of oxygen to titanium with the purpose of increasing its strength characteristics is shown. The method of chamber electroslag remelting of composite consumable electrodes is used.

Ключевые слова: титан; кислород; долегирование; камерный ЭШП; твердость; структура

Титан — один из наиболее распространенных в природе элементов. Несмотря на то, что этот металл открыли еще в 1791 г., его использование как самостоятельного конструкционного материала и основы сплавов началось лишь пятьдесят с небольшим лет назад после успехов, достигнутых в области металлургии химически активных металлов и сплавов.

Титановые сплавы применяют в областях техники, где требуются высокая удельная прочность и сопротивление ударным нагрузкам. Сегодня в отечественном и зарубежном машиностроении находят применение технический титан и (в большей степени) его низколегированные сплавы из-за более высоких прочностных показателей.

Наряду с совершенствованием технологий производства титановой губки как исходного сырья повышается качество титана и его сплавов. В результате резкого снижения количества вредных примесей, в частности газов, возрастает пластичность и вязкость титана и сплавов на его основе. Однако не всегда титан высокой степени чистоты находит широкое применение в качестве конструкционного материала, поскольку при высокой пластичности он отличается небольшой прочностью.

Значительного повышения прочности достигают путем легирования титана различными элементами, в частности алюминием и ванадием. Так, в пос-

леднее время находят применение сплавы на основе титана с прочностью, в 4–5 раз превосходящей прочность йодидного титана.

Вместе с тем в случае применения титановых сплавов для изделий медицинской техники важнейшим требованием является коррозионная стойкость и биосовместимость. В настоящее время для этих целей используют титановые сплавы типа ВТ6С. Однако наличие в сплаве ванадия (легирующего компонента) может при определенных условиях [1] приводить к образованию небезопасных для организма человека химических соединений.



Рис. 1. Общий вид камерной печи ЭШП

© А. Д. РЯБЦЕВ, С. И. ДАВЫДОВ, А. А. ТРОЯНСКИЙ, Л. Я. ШВАРЦМАН, О. А. РЯБЦЕВА,
В. В. ПАШИНСКИЙ, К. Л. ФЕОФАНОВ, 2007

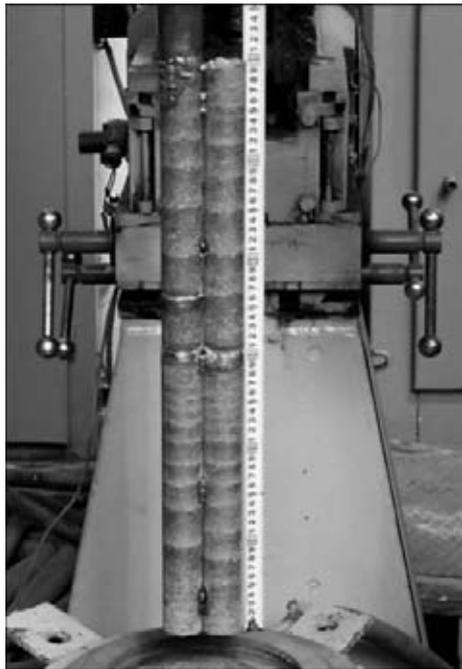


Рис. 2. Прессованный расходимый составной электрод

Поэтому разработка титановых сплавов, легированных безопасными элементами, является весьма актуальной задачей.

В этом отношении интересен кислород как элемент, упрочняющий титан. При высоких температурах он легко растворяется и в α -Ti, и в β -Ti [2], образуя растворы внедрения. Максимальная растворимость кислорода в титане составляет около 30 ат. %. Наиболее заметно на механические свойства титана кислород влияет при содержании его в металле до 0,6 мас. % [3]. При этом зафиксировано значительное повышение значений прочностных характеристик при относительно небольшом ухудшении пластических свойств.

Таким образом, путем управления количеством кислорода в титане можно в значительной степени влиять на его механические свойства. При этом сле-



Рис. 3. Слиток ЭШП из титановой губки ТГ-110 (плавка 1)

дует иметь в виду, что соединения кислорода с титаном являются безвредными для человеческого организма и используются в фармацевтике и медицине [4].

Производство титана, легированного кислородом, требует разработки надежной металлургической технологии ввода кислорода в металл и обеспечения равномерности распределения его по высоте и сечению слитков и отливок.

Такая технология может быть создана на базе процессов специальной электрометаллургии, в частности камерного электрошлакового переплава (КЭШП). Последний наряду с известной гибкостью в долегировании позволяет обеспечивать высокую чистоту, а также структурную и химическую однородность материала вследствие равномерного плавления расходимого электрода с лигатурой и одновременной кристаллизации слитка в контролируемой атмосфере [5–8].

В качестве кислородсодержащего материала предложено использовать так называемую титано-кислородную лигатуру. Исходным сырьем для её получения являются счистки реакционной массы с крышки реторты, подвергаемые специальной выдержке на воздухе с целью насыщения кислородом и азотом, а затем вакуумной сепарации для удале-

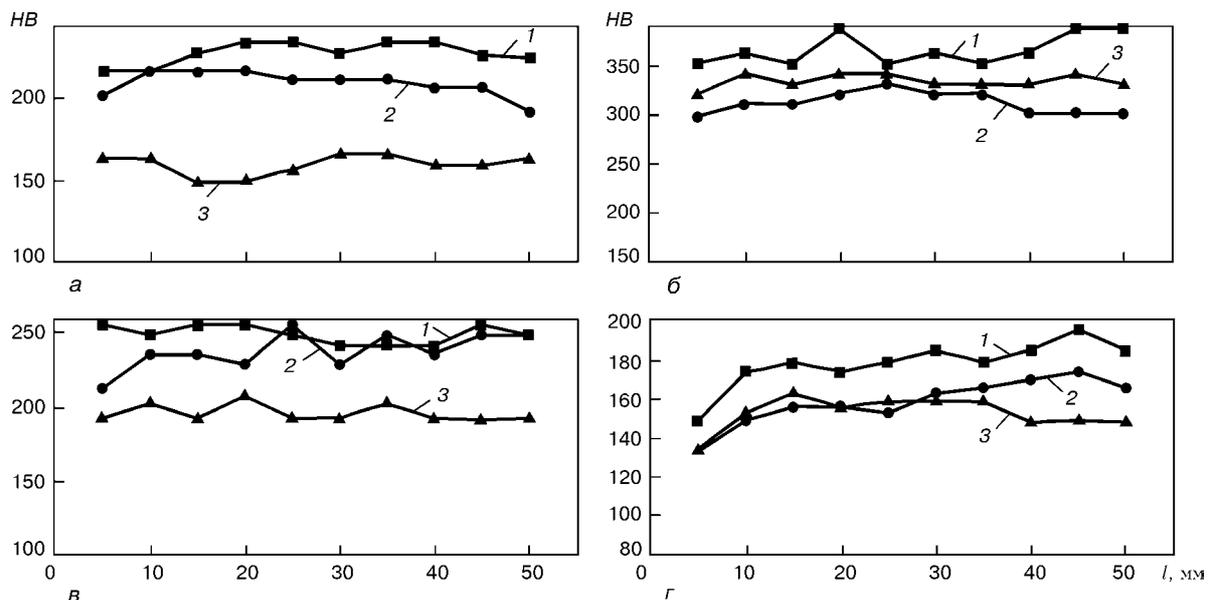


Рис. 4. Распределение твердости по сечению образцов: а — плавка 1; б — плавка 2; в — плавка 3; г — плавка 4; 1 — дно; 2 — середина; 3 — голова; l — расстояние от центра слитка



Результаты исследования опытного металла										
Тип электрода	Состав шлака	Массовая доля примесей, %						HB	$\sigma_{\text{в}}$, МПа	δ , %
		Fe	Si	Ni	C	N	O			
Титановая губка ТГ-110	–	0,056	0,003	0,032	0,004	0,011	0,044	105	–	–
Плавка 1 (ТГ-110)	CaF ₂	0,090	0,002	0,032	0,015	0,055	0,100	150... 200	438	12,0
Плавка 2 (PM)	CaF ₂	0,090	0,003	0,018	0,016	0,098	0,400	300... 360	708	–
Плавка 3 (50 % ТГ-110 +50 % PM)	CaF ₂	0,080	0,004	0,019	0,011	0,110	0,300	200... 260	637	10,8
Плавка 4 (ТГ-110)	CaF ₂ + Ca	0,044	0,003	0,034	0,015	0,033	0,070	135... 180	480	16,0

ния остатков магния и хлора [9]. Из этого материала способом прессования изготавливали электроды-спутники для КЭШП.

Переплав осуществляли в камерной электрошлаковой печи ЭШП, созданной на базе аппарата А-550 (рис. 1). Установка позволяет вакуумировать рабочее пространство до остаточного давления 665... 1330 Па при малом натекании атмосферного воздуха и вести переплав в инертном газе при нормальном и избыточном (до уровня $3 \cdot 10^4 \dots 5 \cdot 10^4$ Па) значениях давления, что обеспечивает исключение подсосов атмосферного воздуха в плавильное пространство печи и сохранение геттерной активности конденсата металлической составляющей флюса.

Водоохлаждаемую камеру устанавливали непосредственно на фланец верхней части кристаллизатора и перед плавкой откачивали, а затем заполняли аргоном. В ходе плавления в системе поддерживали избыточное давление аргона (около 15 кПа) для компенсации его возможных потерь.

Прессованные отдельно из титановой губки марки ТГ-110 и из счинок реакционной массы заготовки диаметром 40 мм и длиной 300 мм сваривали аргонодуговой сваркой в расходимые электроды длиной 600 мм (рис. 2).

Полученные составные электроды переплавляли в медный водоохлаждаемый кристаллизатор диаметром 115 мм и длиной 500 мм. Рассматривали следующие варианты: плавка 1 – электрод из 100%-й титановой губки ТГ-110; плавка 2 – электрод из 100%-й реакционной массы (PM), плавка 3 – составной электрод из 50%-й титановой губки ТГ-110 и 50%-й PM, плавка 4 – электрод из 100%-й титановой губки ТГ-110.

В качестве флюсообразующих материалов использовали прокаленный при температуре 973 К в течение 3 ч порошок фтористого кальция CaF₂ марки Ч (ТУ 6-09-5335-88) и металлический кальций. Флюс расплавляли непосредственно в кристаллизаторе, используя «твердый» старт. Переплав производили под флюсом из чистого CaF₂ (плавки 1–3) и под флюсом системы CaF₂ + Ca (плав-

ка 4). Электрические параметры поддерживали постоянными ($U = 47$ В, $I = 3,0$ кА), обеспечивающими хорошее качество формирования поверхности выплавляемых слитков.

Слитки после выплавки охлаждали в кристаллизаторе примерно 30 мин, затем «раздевали». Они имели гладкую боковую поверхность (рис. 3). Шлаковая шапка и гарнисаж легко отделялись. Слитки подвергали ультразвуковому контролю (УЗК) при частоте 5 МГц с помощью прибора Krautkramer Branson USN 52, затем разрезали вдоль продольной оси и отбирали образцы для исследования химического состава и структуры металла в литом состоянии. Структуру исследовали при увеличении 50... 500 на микроскопах «Neophot-21» и «Neophot-2». Образцы фотографировали цифровой камерой и оцифрованный файл анализировали при помощи компьютерной программы Image Tool для получения количественных характеристик структуры. Твердость измеряли на приборе Роквелл по шкале HRC, а затем с помощью таблиц переводили в HB. Газосодержание металла в образцах определяли на приборе «Лесо».

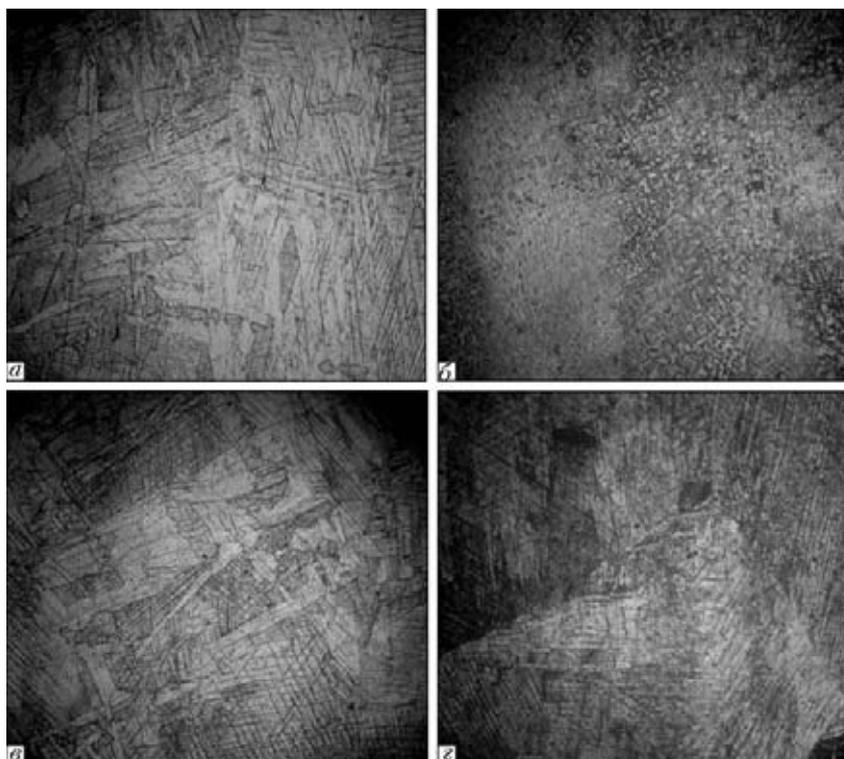


Рис. 5. Микроструктура металла, $\times 50$: а – плавка 1; б – плавка 2; в – плавка 3; г – плавка 4

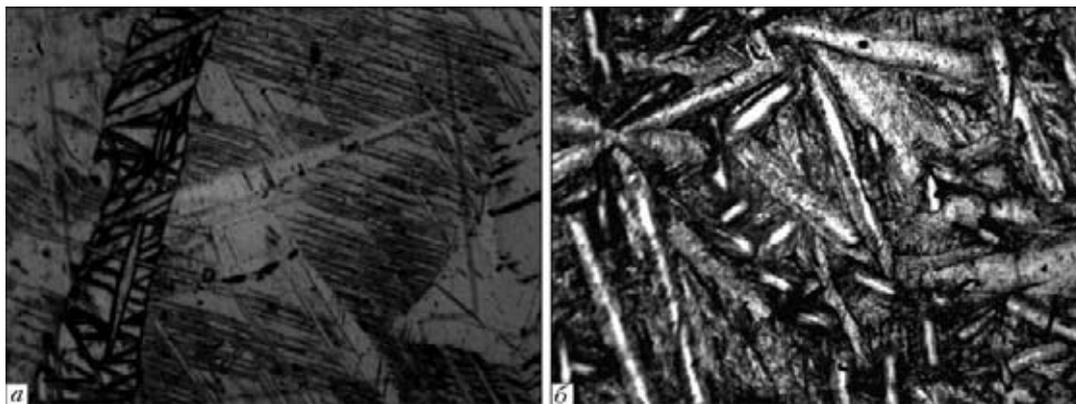


Рис. 6. Микроструктура металла, $\times 500$: а — плавка 4; б — плавка 2

Результаты химического анализа и механических испытаний металла опытных слитков приведены в таблице.

Значения твердости представлены на рис. 4.

Установлено, что твердость металла исследуемых образцов повышается с увеличением содержания в них кислорода. Так, наибольшая твердость характерна для образцов с 0,4 мас. % кислорода (плавка 2), наименьшая — с 0,07 мас. % кислорода (плавка 4). При этом в радиальном направлении (от поверхности к центру) твердость во всех слитках на всех уровнях остается примерно постоянной, что свидетельствует о равномерном распределении примесей по горизонтальному сечению слитков. В то же время зафиксирована тенденция к возрастанию твердости от головы слитка к его дну. Это связано с переходом примесей из флюса в металл на начальной стадии формирования слитка.

Микроструктура металла образцов, вырезанных из середины слитков, приведена на рис. 5, 6.

Как видно из рисунков, металл всех плавков имеет однофазную α или α' структуру, дисперсность которой зависит от массовой доли кислорода. Микроструктура металла при содержании в нем 0,1 % кислорода (плавка 1) типична для технического титана. Увеличение массовой доли кислорода до 0,3 % (плавка 3) не приводит к существенному изменению морфологии α -фазы. Зафиксировано увеличение дисперсности пакетов α -фазы.

При дальнейшем повышении содержания кислорода в титане до 0,4 % (плавка 2) микроструктура приобретает типичный игольчатый характер, что позволяет классифицировать ее как α' -фазу. Формирование этой структуры сопровождается резким возрастанием твердости. При низкой массовой доле (0,07 %) кислорода в титане, которую может обеспечить камерный электрошлаковый переплав под флюсом, содержащим металлический кальций (плавка 4), формируется микроструктура, близкая к типичной для технического титана аналогично структуре металла плавков 1 и 3.

Результаты испытаний (таблица) показывают, что изменения механических характеристик коррелируют со структурными. В металле с повышенным содержанием кислорода (0,3... 0,4 %) обнаружено значительное повышение значений прочностных характеристик. В то же время в плавке 3 сохраняется уровень пластичности, близкий к таковому технического титана, тогда как формирование α' -фазы в

металле плавки 2 приводит к полной потере пластичности.

Таким образом, анализ приведенных микроструктур опытного металла свидетельствует о влиянии содержания кислорода в титане в рассмотренном диапазоне на изменение их морфологии и формирование фаз.

Выводы

1. Установлено, что кислород можно использовать как экономнолегирующий элемент, позволяющий существенно поднимать уровень прочности титана за счет снижения природного запаса его пластических характеристик.

2. Показано, что камерный ЭШП как металлургический процесс дает возможность путем долегирувания вводить необходимое количество кислорода в титан и обеспечивать таким образом химическую однородность металла слитков.

1. *Краткий химический справочник* / Под ред. В. А. Рабиновича. — Л.: Химия, 1978. — 392 с.
2. *Диаграммы состояния двойных металлических систем*: Справочник. В 3 т. / Под общ. ред. Н. П. Лякишева. — М.: Машиностроение. — 1999. — Т. 3. Кн. 1. — 880 с.
3. *Металлургия и технология сварки титана и его сплавов* / Под ред. С. М. Гуревича — Киев: Наук. думка, 1979. — 300 с.
4. *Николаев Г. И.* Металл века. — М.: Металлургия, 1987. — 168 с.
5. *Рябцев А. Д., Троянский А. А.* Производство слитков титана, хрома и сплавов на их основе в камерных печах под «активными» металлосодержащими флюсами // Пробл. спец. электрометаллургии. — 2001. — № 4. — С. 6–10.
6. *Рябцев А. Д., Троянский А. А.* Электрошлаковый переплав металлов и сплавов под флюсами с активными добавками в печах камерного типа // Электрометаллургия. — 2005. — № 4. — С. 25–3.
7. *Легирующие металл азотом из газовой фазы в процессе ЭШП* / А. Д. Рябцев, А. А. Троянский, Е. Л. Корзун и др. // Пробл. спец. электрометаллургии. — 2002. — № 4. — С. 3–8.
8. *Использование электрошлаковой технологии для рафинирования титана и титановых сплавов от обогащенных азотом включений* / А. Д. Рябцев, А. А. Троянский, В. В. Пашинский и др. // Там же. — 2002. — № 3. — С. 10–13.
9. *Некоторые особенности легирования титана кислородом* / С. И. Давыдов, Л. Я. Шварцман, А. В. Овчинников, С. М. Теслевич // Ti-2006 в СНГ: Материалы межд. науч.-техн. конф. (Суздаль, Россия 21–24 мая 2006 г.). — Киев: Наук. думка, 2006. — С. 253–257.

Нац. техн. ун-т, Донецк
КП «ЗТМК», Запорожье
Поступила 27.03.2007