

УДК 669.187.58.001.2

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА ГАЗОВОЙ АТМОСФЕРЫ ПРИ ИНДУКЦИОННОЙ ПЛАВКЕ В СЕКЦИОННОМ КРИСТАЛЛИЗАТОРЕ ГУБЧАТОГО ТИТАНА

**М. Л. Жадкевич, И. В. Шейко, С. М. Теслевич,
В. А. Шаповалов, В. С. Константинов, В. В. Степаненко**

Определен состав газовой фазы в зоне плавления губчатого титана при использовании в качестве источника нагрева высокочастотного электромагнитного поля. Установлено, что при расплавлении шихты выделяются водород и влага. Содержание водорода и влаги зависит от способа подготовки плавильного оборудования, способа подачи шихты, скорости плавки титана и содержания хлора в губчатом титане.

Composition of gas phase in the zone of spongy titanium melting in use of high-frequency electromagnetic field as a heat source was determined. It was established that hydrogen and moisture are evolved in charge melting. Content of hydrogen and moisture depends on the method of preparation of melting equipment, method of charge feeding, speed of titanium melting and content of chlorine in spongy titanium.

Ключевые слова: *плавка; водород; вакуум; губчатый титан*

Несмотря на развитие новых способов плавки титана, в настоящее время вакуумно-дуговая плавка губчатого титана, спрессованного в расходимый электрод, остается приоритетной [1].

Одна из основных задач вакуумно-дугового переплава расходимого электрода заключается в удалении из металла остаточного хлора и водорода. Водород, как известно, отрицательно влияет на пластические характеристики металла [2]. Оптимальное содержание водорода в металле, как было установлено в работе [3], не должно превышать 0,005% мас. Для обеспечения такого содержания водорода в металле необходимо в процессе плавки поддерживать в газовой фазе остаточное разрежение 6...13 Па. Слитки, полученные в вакуумно-дуговых печах, характеризуются высокими механическими свойствами и низким содержанием вредных примесей.

Однако в вакуумно-дуговых печах возможен переплав губчатого титана только с минимальным содержанием остаточных солей хлора (0,08...0,1% мас). Для достижения таких значений губчатый титан на стадии высокотемпературной вакуумной дистилляции выдерживается в ретортах в течение несколь-

ких десятков часов [4]. Во время выдержки блок губчатого титана частично насыщается кислородом, азотом, а из стальных стенок реторты в блок диффундируют вредные примеси железа, никеля и т. д.

Сокращение времени вакуумной сепарации улучшает качественные характеристики губчатого титана и технико-экономические показатели процесса, однако в недосепарированном блоке остается повышенное количество солей хлора. Использование в качестве источника нагрева электрической дуги при переплаве губчатого титана такого качества в вакууме затруднительно вследствие интенсивного выделения из жидкого металла легколетучих компонентов. Пары нарушают стабильное горение дуги, что может привести к её перебросу на стенку медного водоохлаждаемого кристаллизатора. При этом возникает опасность прожога медных стенок кристаллизатора и его взрыва.

В качестве альтернативного метода был опробован индукционный переплав газонасыщенного губчатого титана в секционном кристаллизаторе (ИПСК) [5], который осуществляется при незначительном избыточном давлении нейтрального газа в плавильной камере, т. е. в условиях химического вакуума. Избыточное давление или незначительное

© М. Л. ЖАДКЕВИЧ, И. В. ШЕЙКО, С. М. ТЕСЛЕВИЧ, В. А. ШАПОВАЛОВ, В. С. КОНСТАНТИНОВ,
В. В. СТЕПАНЕНКО, 2004



Рис. 1. Общий вид индукционной установки для переплава губчатого титана в индукционном кристаллизаторе с измерительным приборным блоком

разрежение, поддерживаемое в плавильном объеме, продиктовано конструктивными особенностями устройства секционного кристаллизатора.

Выше подчеркивалось, что одна из основных задач переплава губчатого титана заключается в удалении водорода на всех стадиях процесса. Поэтому представляется целесообразным изучить поведение водорода при индукционной плавке губчатого титана с различным содержанием хлористых солей в диапазоне от 0,08 до 0,45 % мас.

Исследования проводили на установке ИПСК, общий вид и схема которой представлены на рис. 1 и 2. Питание установки осуществляется от высокочастотного генератора мощностью 100 кВт. Частота тока 66 кГц. Предварительное разрежение в плавильном пространстве осуществляется вакуумными насосами РВН-20 и АВП-1,5.

Содержание водорода определяли с помощью газоанализатора ТП-1120 в комплекте с потенциометром КСМ2. Отбор газа для анализа проводили через крышку шихтового бункера, поскольку в этой зоне наиболее высокая концентрация водорода.

Перед началом плавки стенки плавильной камеры, камеры слитка, поддона, кристаллизатора и шнекового питателя тщательно очищали от возгонов, сконденсировавшихся при предыдущих плавках. Очистку стенок проводили сначала металлической щеткой, а затем ветошью, смоченной в техническом спирте или бензоле. На подготовленный поддон устанавливали заправку из технического титана и жестко их соединяли. В шихтовый бункер загружали губчатый титан фракцией 2...5 мм.

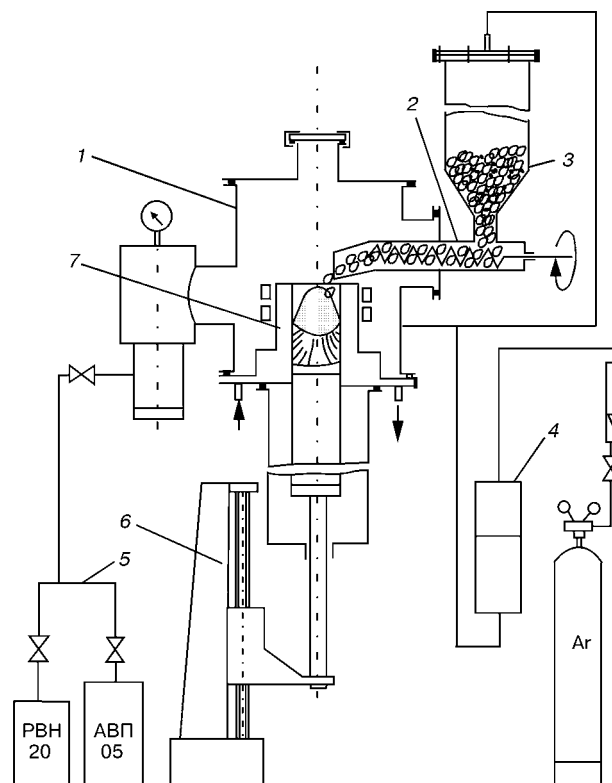


Рис. 2. Схема лабораторной установки с секционным кристаллизатором: 1 — вакуумная камера; 2 — шнековый дозатор; 3 — шихтовый бункер; 4 — система газоснабжения; 5 — блок вакуумных насосов; 6 — механизм вытягивания слитка; 7 — кристаллизатор

После загрузки шихты печь герметизировали и вакуумировали до остаточного разрежения 13...15 Па в течение 30...60 мин. Дегазированную камеру заполняли до избыточного давления 1200 ГПа, некоторые плавки проводили с различными сроками выдержки губчатого титана в вакууме, а также с повторным вакуумированием камеры после её заполнения аргоном.

Следует отметить, что перед заполнением печи аргоном проверяли натекание атмосферных газов. Оно находилось в пределах 0,266...0,665 Па/мин. Плавки проводили в застойной атмосфере защитного газа без его дополнительной подачи в плавильную камеру.

После подготовки печи к плавке и предварительного разогрева генератора подавали ток высокой частоты на индуктор. В начале плавки использовали 70...80 % мощности индуктора. Под воздействием токов высокой частоты происходит разогрев титановой заправки. В процессе разогрева производили отбор газа из плавильного пространства и подавали его на приборы контроля состава газов. Перед включением датчика прибора подводящие магистрали продували рабочим газом в течение 5 мин. Разогрев заправки длился 8...10 мин. В момент расплавления заправки, отжата расплава от стенок кристаллизатора и образования «купола» прибор ТП-1120 фиксировал появление водорода в плавильной камере. Содержание его колебалось от 0,1 до 0,25 % об и зависело от тщательности подготовки печи к плавке,

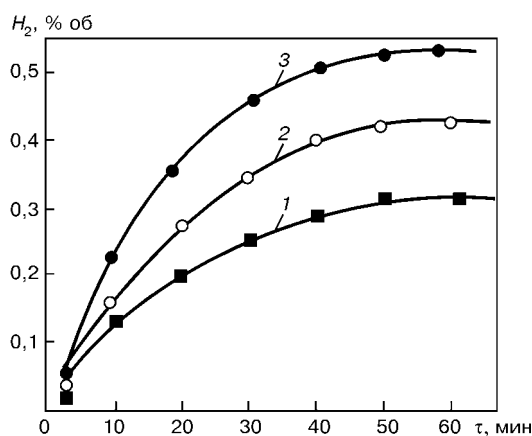


Рис. 3. Изменение концентрации водорода в камере печи при переплаве различных сортов губчатого титана: 1 – ТГ-100; 2 – ТГ-110; 3 – ТГ-120

предварительного разрежения, натекания, качества защитного инертного газа и т. д.

После вывода генератора на 100 % его мощности и стабилизации параметров плавки шнековым питателем на центр купола ванны подавали губчатый титан. По мере наполнения ванны осуществляли вытягивание слитка. Основное количество плавок проводили на скорости вытягивания 2 мм/мин. Первую серию экспериментальных плавок осуществляли на губчатом титане марок ТГ-100, ТГ-110, ТГ-120 с содержанием ион-хлора до 0,08 % мас.

Результаты измерений концентрации водорода в газовой фазе показали, что по мере подачи шихты в кристаллизатор его содержание в камере постепенно увеличивается от 0,1 до 0,55 % об (рис.3). Наиболее интенсивно этот процесс происходит в течение 20...25 мин, затем темп прироста водорода замедляется, а в некоторых случаях приостанавливался. Выделение большего количества водорода из губки марки ТГ-120, на наш взгляд, связано с большей пористостью этого материала и, следовательно, с более развитой поверхностью поглощения водяных паров. Увеличение количества водорода в газовой фазе наблюдалось как при дискретной, так и непрерывной подаче шихты. В последнем случае темп роста водорода был более значителен.

При переплаве газонасыщенного губчатого титана марки ТГ-ТВ с содержанием хлора до 0,15 % мас концентрация водорода над жидким титаном возрастала до 1 % об. В случае выдержки перед плавкой губчатого титана указанной марки в плавильной камере в условиях вакуума в течение суток без последующей разгерметизации камеры максимальная концентрация водорода в газовой фазе не превышала 0,5 % об (рис. 4).

Значительное влияние на количество выделяющегося водорода из шихты оказывает скорость плавки. Так, при переплаве губки марки ТГ-130 со скоростями вытягивания 2...4 мм/мин содержание водорода в плавильном пространстве на скорости 4 мм/мин увеличивалось практически в два раза (рис. 5).

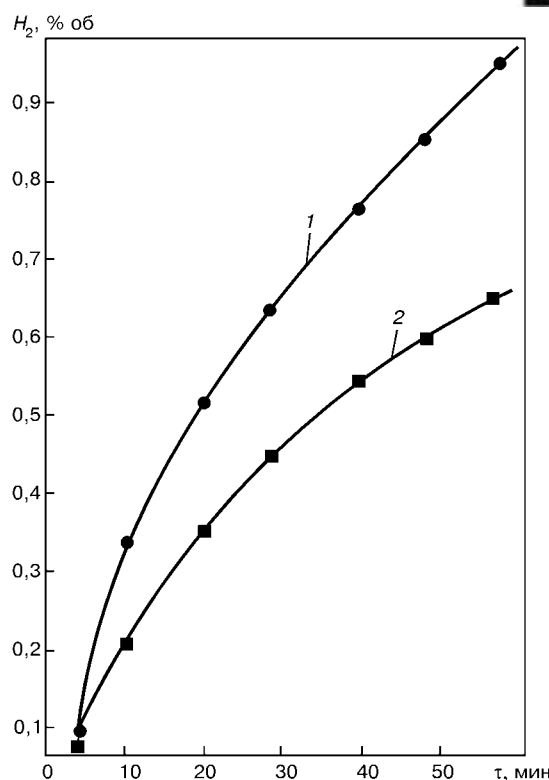


Рис. 4. Изменение концентрации водорода в газовой фазе в процессе переплава губчатого титана марки ТГ-ТВ при различных способах его предварительной подготовки: 1 – вакуумирование в течение 1 ч; 2 – выдержка в вакууме в течение 24 ч

Но наиболее интенсивное выделение водорода происходит при увеличении содержания в губчатом титане остаточного хлора. С возрастанием количества солей хлора от 0,08 до 0,45 % мас максимальное количество водорода в газовой фазе изменялось от 0,2 до 2 % об.

В дополнение следует отметить, что иногда в процессе плавки шихты с большим количеством хлоридов происходило интенсивное кипение металлической ванны с частичным выбросом жидкого металла. В этот экстремальный момент содержание водорода в камере мгновенно возрастало до 3,5 % об.

Одновременно с регистрацией содержания водорода в плавильном пространстве контролировали наличие влаги, которая, как известно, при плавке титана является источником поступления водорода в газовую фазу. Количество влаги в газовой фазе определяли с помощью кулонометрического измерителя влажности типа «Байкал-1». Влага содержится в аргоне, который заполняет плавильное пространство печи после вакуумирования перед плавкой, на стенках плавильной камеры, в кристаллизаторе, затравке, шнековом питателе и камере слитка. При этом влага может быть двух видов: влага, которая адсорбируется непосредственно на стенках плавильной камеры. Её количество, очевидно, зависит от материала, из которого изготовлена камера, и качества обработки его поверхности; влага, которая удерживается хлористым магнием, входящим в состав паров, выделяющихся из губчатого титана при плавке и конденсирующихся на

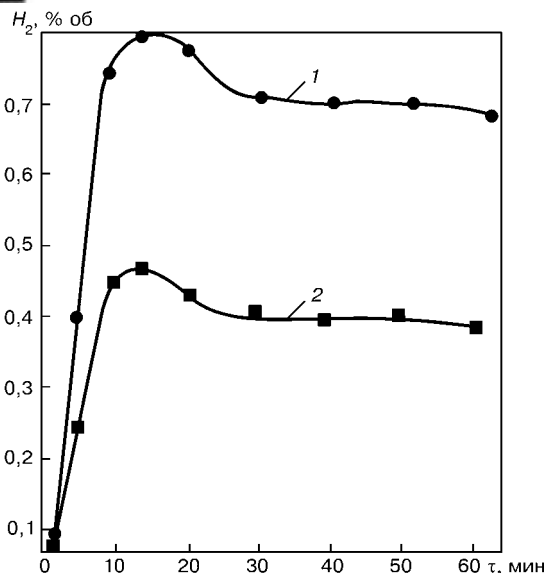
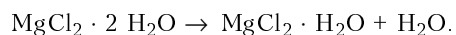
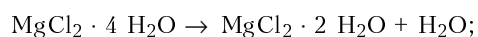


Рис. 5. Изменение содержания водорода в газовой фазе при разных скоростях вытягивания слитка: 1 — 4 мм/мин; 2 — 2 мм/мин

водоохлаждаемых стенках плавильной оснастки. Её количество зависит от нескольких факторов.

Известно, что хлористый магний может присоединить до шести молекул воды. Однако это соединение нестабильно и при снижении давления теряет влагу. Этот процесс протекает по реакциям:



Последняя реакция осуществляется в условиях нагрева [2].

Таким образом, для уменьшения содержания влаги перед плавкой из камеры необходимо удалить



Рис. 7. Слитки ИПСК, выплавленные из газонасыщенного губчатого титана

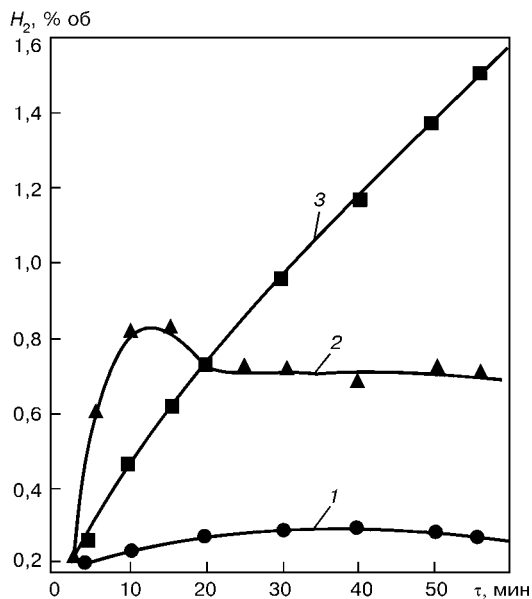


Рис. 6. Изменение концентрации водорода в камере печи при переплаве губчатого титана с различным содержанием ион-хлора: 1 — 0,08 % мас; 2 — 0,15 % мас; 3 — 0,45 % мас

пыль, содержащую хлориды. Это делается ветошью, смоченной бензолом или техническим спиртом. Измерения показали, что минимальное количество влаги в защитном газе перед плавкой содержится при очистке стенок ветошью, смоченной спиртом. Так, если на выходе аргона из баллона точка росы находилась в пределах $-62...-61$ °С, после чистки металлической щеткой точка росы на выходе аргона из плавильной камеры составляла $-58...-57$ °С. После чистки ветошью, смоченной в техническом спирте, точка росы составляла $-60...-59$ °С.

В последующей серии экспериментов исследовали влияние глубины и времени предварительной дегазации на содержание влаги в аргоне перед плавкой. Исследования показали, что при глубине вакуума 13 Па точка росы после заполнения камеры аргоном составляет -60 °С. Если же вакуум перед заполнением камеры находился в пределах 20...26 Па, точка росы после заполнения камеры аргоном не поднималась выше -40 °С.

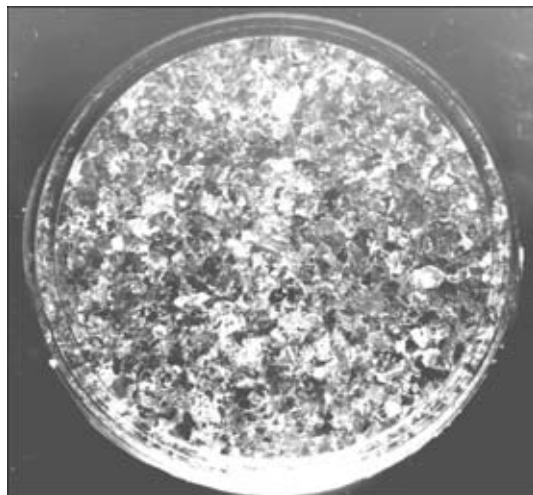


Рис. 8. Макроструктура слитка ИПСК (поперечный темплет)



Существенное влияние на содержание влаги в аргоне при подготовке печи к плавке оказывает натекание воздуха из атмосферы в плавильное пространство. Измерения показали, что при натекании в пределах 0,2...0,3 Па/мин точка росы достигает $-60...-59$ °С. При натекании 0,665 Па/мин количество влаги возрастает до 39 мг/м^3 (точка росы -50 °С). Увеличение количества влаги в атмосфере печи, вероятно, связано с тем, что при повышенном натекании вакуумные насосы в большей степени откачивают натекающие из атмосферы газы, а не «отрывают» адсорбированную влагу от стенок камеры с остаточным хлористым магнием, не удаленным в процессе их чистки.

Значительную разницу в содержании влаги в чистом аргоне и аргоне, заполнившем плавильную камеру, установили при изменении способа её дегазации. Исследования показали, что при двойном вакуумировании плавильного пространства с промежуточным его заполнением аргонем разница в содержании влаги составляет 20...40 %.

Непосредственно плавка губчатого титана мягких и твердых сортов выявила различный характер поведения влаги по ходу процесса плавления шихты. При плавке губчатого титана ТГ-100 с содержанием хлоридов до 0,06 % мас происходило кратковременное увеличение содержания водяных паров в газовой атмосфере от 23 мг/м^3 (точка росы -50 °С) до 31 мг/м^3 (точка росы -52 °С) с последующим его снижением до 20 мг/м^3 (точка росы -50 °С) или с сохранением примерно постоянного количества водяных паров над жидким металлом в пределах до 30 мг/м^3 (точка росы -52 °С). В случае подачи в зону плавки губчатого титана марок ТГ-130 или ТГ-ТВ содержание влаги в газовой фазе возрастает до 63 мг/м^3 (точка росы -46 °С).

Увеличение количества хлоридов в губчатом титане до 0,45 % мас приводило к непрерывному воз-

растанию количества влаги в зоне плавления до 100 мг/м^3 (точка росы -42 °С) уже через 15 мин после начала подачи губчатого титана в кристаллизатор.

Из-за ограниченных возможностей прибора «Байкал-1» дальнейшее поведение влаги при плавке губчатого титана с высоким содержанием хлора не регистрировалось, но по количеству водорода в газовой фазе косвенно можно отметить её постоянное увеличение в плавильном пространстве. Для уменьшения количества водорода и влаги в газовой фазе во время плавки необходимо разработать такую технологию подготовки шихты и её переплава, которая бы решила эту задачу.

Завершающие операции плавления газонасыщенного губчатого титана включали: охлаждение выплавленного слитка, вакуумирование плавильного пространства для удаления водорода из камеры, заполнение её воздухом, разгерметизацию печи и извлечение слитков. На рис. 7 и 8 представлены общий вид слитка диаметром 70 мм и его макроструктура. Поверхность слитка полностью проплавлена, трещины и неслитины отсутствуют. На темплете макроструктуры макропоры не просматривались.

1. А. А. Андреев, Н. Ф. Аношкин, К. М. Борзецовская и др. Плавка и литье титановых сплавов. — М.: Металлургия, 1978. — 383 с.
2. Ливанов В. А., Буханова А. А., Колачев В. А. Водород в титане. — М.: Металлургиздат, 1962. — 246 с.
3. В. И. Добаткин, Н. Ф. Аношкин, А. Д. Андреев и др. Слитки титановых сплавов. — М.: Металлургия, 1966. — 286 с.
4. Титан / В. А. Гармата, А. Н. Петрунько, Н. В. Галицкий и др. — М.: Металлургия, 1984. — 439 с.
5. К вопросу о возможности переплава губчатого титана с повышенным содержанием техногенных примесей // М. Л. Жадкевич, Ю. В. Латаш, И. В. Шейко и др. // Пробл. спец. электрометаллургии. — 1997. — № 1. — С. 55–60.

Ин-т электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины, Киев

КП «Запорожский титано-магниевый комбинат»

Поступила 08.07.2004