



УДК 669.187.2

О РАСТВОРЕНИИ ТВЕРДЫХ ЧАСТИЦ TiN В ЖИДКОМ ТИТАНЕ ВО ВРЕМЯ ПЛАВКИ

Г. М. Григоренко, Ю. М. Помарин, В. Ю. Орловский,
В. В. Лакомский, Н. Н. Калинюк, И. И. Алексеенко

Исследовано взаимодействие жидкого титана с тиглем из нитрида титана при температуре 2000 и 2100 °С. Показано, что при такой температуре идет интенсивное взаимодействие материала тигля с жидкой ванной. Полученные результаты дают основания предполагать возможность растворения твердых частиц нитрида титана в жидком титане.

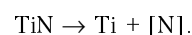
The interaction of molten titanium with a crucible, made from titanium nitride, at 2000 and 2100 °C temperature was investigated. It is shown that an intensive interaction of a crucible material with a molten pool takes place at these temperatures. The obtained results give grounds to assume the feasibility of dissolution of hard particles of titanium nitride in a molten titanium.

Ключевые слова: титан; нитрид титана; растворение; индукционный нагрев

Качество и служебные свойства изделий из титана и сплавов на его основе во многом зависят от наличия в нем неметаллических включений, в частности нитридов различного химического состава, образующихся во время изготовления и переплава титановой губки и последующего получения титановых сплавов. В результате этого в металле наряду с нитридами титана могут образовываться так называемые «обогащенные азотом включения», как правило, представляющие собой соединения типа TiN_x , окруженные слоями α - и β -Ti с повышенным содержанием азота. В литературе их называют «твердыми» альфа включениями или «включениями низкой плотности», отличающимися твердостью, в несколько раз большей, чем у металлического титана, и поэтому являющиеся местами зарождения и активации трещин при различных видах нагрузки, что приводит к снижению усталостной прочности изготовленных из них деталей конструкций [1]. Наличие таких включений в титане представляет собой значительно бóльшую проблему, в сравнении с общим содержанием растворенного в металле азота. Эта проблема еще более усугубляется сложностью выявления таких включений даже методами ультразвукового и рентгеновского анализов.

Наличие указанной проблемы способствовало появлению ряда работ, направленных на изучение

возможности удалять и препятствовать образованию нитридных включений «низкой плотности» еще в жидком титане. Уже первые исследования показали существование «феномена» растворения твердого TiN (температура плавления 3290 °С) в жидком сплаве на основе титана Ti-6242 при температуре 1760...2000 °С. Исследования проводили при электронно-лучевом и плазменно-дуговом переплавах. Однако наиболее перспективной технологией для удаления частиц TiN считается электронно-лучевой переплав [2–4]. В этих работах в ванну жидкого титана вводили добавки твердого TiN стехиометрического состава или «синтетический» TiN с различным содержанием азота. В работе [5] предложен механизм растворения нитрида в титане. Реакция взаимодействия описывается уравнением



Теоретическое обоснование возможности протекания данного процесса представлено в работе [6]. Вместе с тем не до конца выяснен механизм разрушения твердого TiN. Предполагалось, что это может происходить в результате как растворения нитридов титана, так и осаждения их в жидкой ванне [7]. К тому же не принималось во внимание влияние кислорода, содержащегося в прессованном «синтетическом» TiN. В большинстве случаев при изучении растворения твердых частиц TiN в объем жидкого титана вводили таблетку TiN, при этом объем жидкого титана значительно превышал объем таблеток

© Г. М. ГРИГОРЕНКО, Ю. М. ПОМАРИН, В. Ю. ОРЛОВСКИЙ, В. В. ЛАКОМСКИЙ, Н. Н. КАЛИНЮК,
И. И. АЛЕКСЕЕНКО, 2008

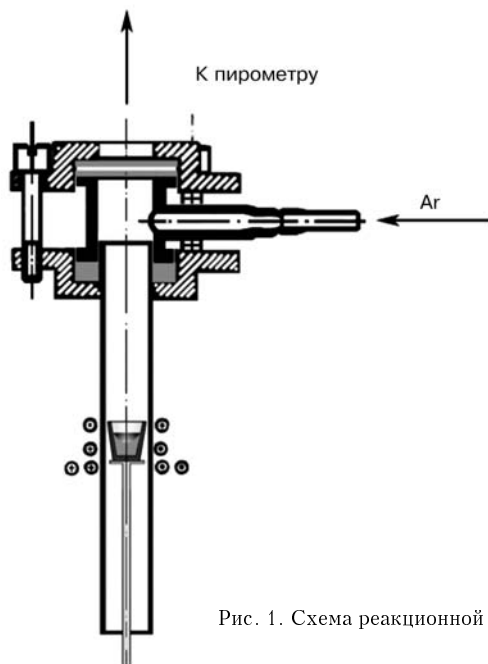


Рис. 1. Схема реакционной камеры

твердого TiN. Такое соотношение может приводить к быстрому распределению частиц TiN по всему объему ванны, что делает затруднительным точное определение механизма разрушения твердого TiN в жидком титане. В связи с этим более интересным представляется эксперимент «наоборот», когда объем жидкого титана будет заключен в объеме твердого TiN. По нашему мнению, такой подход может позволить по некоторым признакам (состояние межфазной границы; наличие твердых включений в жидком титане, их форма и химический состав) точнее определять механизм растворения и разрушения твердого TiN.

Мы попытались непосредственно изучить процесс взаимодействия TiN с жидким титаном и возможность растворения твердых частиц в жидком металле. Исследовали взаимодействие жидкого титана с тиглем, изготовленным из нитрида титана, при индукционной плавке. Тигель с титаном помещали в реакционную камеру и оставляли в ней в течение всего опыта до полного охлаждения (рис. 1). Опыты проводили в аргоне. Содержание азота в материале тигля составляло 22 мас. %, а в йодидном титане — 0,008 мас. %. Температуру контролировали цветовым пирометром «HOT SHOT».



Рис. 2. Общий вид тигля после плавки



Рис. 3. Поперечный разрез образца (X16) при температуре опыта 2100 °C: 1 — 2,9; 2 — 15,0; 3 — 18,0; 4 — 4,6; 5 — 13,0; 6 — 13,4; 7 — 19,9 мас. % N

Она составляла 2000 и 2100 °C, продолжительность экспериментов — 7 мин от момента достижения жидким титаном заданной температуры.

На рис. 2 представлен общий вид тигля после плавки при температуре 2000 °C. Уже через 30... 40 с после начала нагрева титан находился в жидком состоянии и интенсивно перемешивался индуктивными потоками. Спустя 2 мин на внешней стороне стенки тигля был обнаружен жидкий металл, что являлось результатом образования в стенке тигля «промоины». При повышении температуры эксперимента до 2100 °C (рис. 3) эта «промоина» появлялась примерно через 1 мин 40 с, что свидетельствует об увеличении интенсивности взаимодействия между жидким титаном и материалом стенок тигля.

При охлаждении металла вплоть до кристаллизации его поверхность оставалась спокойной. После кристаллизации она имела форму вогнутого мениска, что свидетельствует о хорошем смачивании стенок тигля. Трещины в донной части тигля (рис. 2), а также на внутренней поверхности боковых стенок (рис. 3, 4) образовались в процессе охлаждения.

Содержание азота и кислорода, растворенных в титане, определяли на газоанализаторах «TN-114» и «RO-316» фирмы «LECO». Пробы для анализа отбирали из центральной зоны образцов. Общее содержание азота в титане составляло 2,08 мас. % при температуре 2000 °C и 5,2 мас. % при температуре 2100 °C, а содержание кислорода равнялось соот-

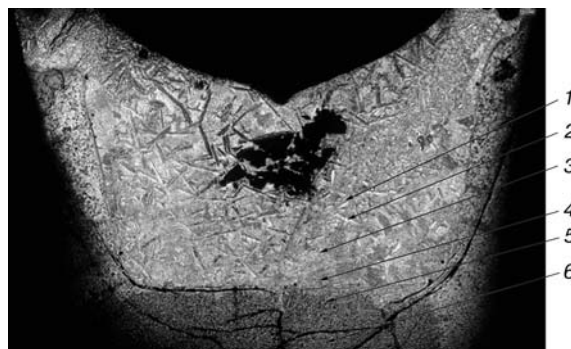


Рис. 4. Поперечный разрез образца (X16) при температуре опыта 2000 °C: 1 — 0,50; 2 — 0,65; 3 — 1,58; 4 — 2,16; 5 — 13,30; 6 — 19,53 мас. % N

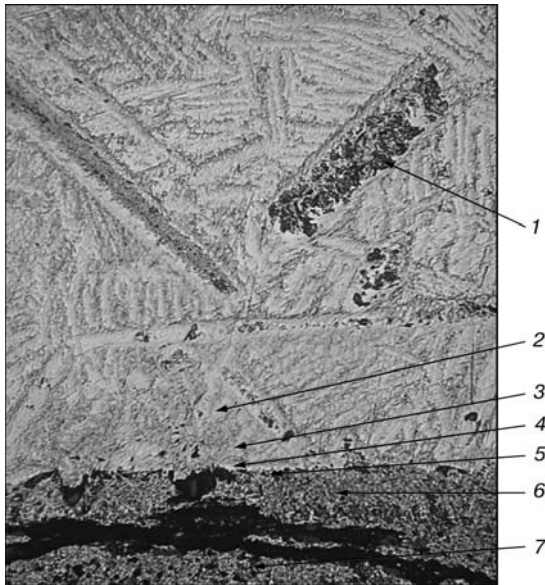


Рис. 5. Донная часть образца (X160) при температуре опыта 2000 °С: 1 — 13,10; 2 — 1,58; 3 — 2,16; 4 — 11,16; 5 — 9,82; 6 — 13,30; 7 — 19,53 мас. % N

ветственно 0,16 и 0,24 мас. %. Количество кислорода в самом тигле изменялось следующим образом: при температуре 2000 °С в стенках тигля — 0,64 мас. %, в донной части — 0,75 мас. %; при 2100 °С — соответственно 0,58 и 0,75 мас. %.

На рис. 3 представлен поперечный разрез образца после плавки при температуре 2100 °С. Поверхность данного образца травлению не подвергали. Темная область в центральной верхней части рисунка показывает место отбора металла для газового анализа. Трещины в боковых стенках и донной части тигля образовались во время охлаждения, о чем свидетельствовал довольно сильный треск. В правой верхней части рисунка находится зона, где жидкий титан «проел» боковую стенку тигля до внешней кромки. Структура по всему сечению образца неоднородна (например, в верхней левой и правой частях рисунка).

В связи с этим весьма интересным представляется исследование распределения азота по всему сечению образца и определение его содержания в отдельных фазах, проводившиеся на рентгеновском микроанализаторе «Самбах SX-50» (рис. 3, 4).

Следует заметить, что в периферийных зонах дна и стенок тигля содержание азота (примерно 20 мас. %) близко к его содержанию в исходном состоянии. По мере приближения к границе раздела фаз твердое тело–жидкий металл оно убывает до 9,82 при 2000 °С и 10 мас. % при 2100 °С, что для индукционной плавки объясняется различной магнитной проницаемостью титана и нитрида титана, которая у титана значительно больше и поэтому температура на границе раздела фаз твердое тело–жидкий металл намного выше, чем на поверхности тигля.

Определенный интерес представляет изучение границы раздела фаз Ti–TiN. Межфазная граница четко выражена на всем протяжении (рис. 4, 5) и имеет вид тонких светло-лимонной со стороны тигля

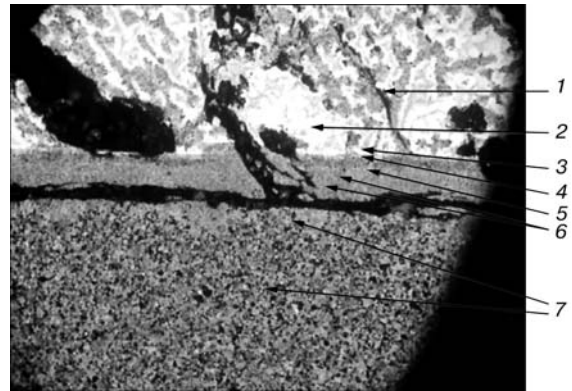


Рис. 6. Донная часть образца (X160) при температуре опыта 2000 °С: 1 — 13,00; 2 — 2,90; 3 — 3,79; 4 — 14,20; 5 — 10,20; 6 — 13,40; 7 — 19,90 мас. % N

и светлой полосок со стороны титана. Азот в этой области распределяется следующим образом, мас. %: тигель 9,82 и 10,24 при температурах опытов соответственно 2000 и 2100 °С. Содержание азота в светло-лимонной полоске со стороны тигля составляет 11,16 при температуре 2000 °С и 13,4 мас. % — при 2100 °С; а в светлой полоске со стороны титана при тех же температурах — соответственно 2,16 и 3,80 мас. % (рис. 5, 6). При удалении от границы раздела к центру образцов с повышением температуры содержание азота в титане увеличивалось от 0,5 до 4,0 мас. %.

При температуре опыта 2000 °С по всему сечению образца обнаруживаются упорядоченно расположенные скопления вторичных нитридов, содержание азота в которых доходит до 13 мас. %. При увеличении температуры опыта до 2100 °С во вторичных нитридах было такое же содержание азота, но расположены они хаотично, что, видимо, связано с возросшими конвективными потоками.

Полученные результаты дают основание предполагать возможность растворения твердых частиц TiN в жидком титане. Скорость растворения при этом увеличивается с повышением температуры.

1. *Nitride inclusions in titanium ingots* / J. L. Henry, S. D. Hill, J. L. Schaller, T. T. Cambell // *Metall. Trans.* — 1973. — № 4. — P. 1859–1864.
2. *Bakish R.* The state of the art in electron beam melting and refining // *J. of Metals.* — 1991. — 43. — P. 42–44.
3. *Tripp D. W., Mitchell A., Hayden M.* The effect of power on the thermal regime in an EB hearth // *Proc. conf. on electron beam melting and refining (State of the Art 1986, Bakish Material Corporation, Englewood).* — New Jersey, 1986. — P. 30–44.
4. *Numerical simulation of the EBCHR process* / Bellot J. P., Floris E., Jardy A., Ablitzer D. // *Ibid.* — New Jersey, 1993. — P. 139–152.
5. *Bellot J. P., Mitchell A.* Hard-alfa particle behavior in a titanium alloy liquid pool // *Light Metals.* — 1994. — № 2. — P. 1187–1193.
6. *Axonin S. B.* Математическое моделирование процесса растворения включений TiN в расплаве при ЭЛП // *Пробл. спец. электрометаллургии.* — 2001. — № 1. — С. 20–24.
7. *Jarret R. N.* Removal of defect from titanium alloys with E.B.C.H.R. // *Proc. of the conf. on electron beam melting and refining (State of the Art 1986, Bakish Material Corporation, Englewood).* — New Jersey, 1986. — P. 332–346.

Ин-т электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины, Киев
Поступила 22.10.2007