

## ЛЕГИРОВАНИЕ ТИТАНА КИСЛОРОДОМ ИЗ ПОРОШКОВ ОКСИДА ТИТАНА МИКРО- И НАНОРАЗМЕРОВ ПРИ КАМЕРНОМ ЭЛЕКТРОШЛАКОВОМ ПЕРЕПЛАВЕ ТИТАНОВОЙ ГУБКИ

С. Н. Ратиев, Ф. Л. Леоха, О. А. Снижко, А. А. Грицюк  
Донецкий национальный технический университет

Досліджена можливість використання порошків оксиду титану мікро- і нанорозмірів для легування титану киснем при камерному електрошлаковому переплаві.

Титан – металл, который благодаря высокой удельной прочности и коррозионной стойкости, а также значительному содержанию в земной коре стал незаменимым для авиакосмической, машиностроительной и химической промышленности. А с недавнего времени, благодаря биологической инертности, хорошей деформируемости и магнитной совместимости широко применяется и в медицине [1,2]. Сегодня для этих целей широко используется титановый сплав ВТ6-4, имеющий в своем составе 6% Al и 4% V. Однако ванадий, содержащийся в его составе, при определенных условиях, может являться токсичным для человеческого организма и поэтому поиск альтернативы данному сплаву является актуальным в наше время [3].

В данном отношении представляют интерес сплавы, легированные безопасными компонентами. Одним из таких элементов является кислород [4,5]. Следует отметить, что добавки до 0,7% O<sub>2</sub> оказывают положительное влияние на свойства титана, существенно повышая его прочность и незначительно ухудшая пластичность [6].

В данной работе приведены результаты легирования титана кислородом в процессе переплава титановой губки при камерном электрошлаковом переплаве. В качестве кислородосодержащего материала применяли порошки диоксида титана TiO<sub>2</sub> микро- (10-15 мкм) и наноразмеров (21 ± 5 нм). Предположительно, частицы порошка могут являться не только источником кислорода, но и, при определенных условиях, центрами зарождения кристаллов, способствуя образованию мелкокристаллической структуры [7].

Для достижения максимального эффекта легирования, необходим как можно более длительный контакт порошка с жидким титаном. Это достигалось использованием специальной конструкции электрода.

Порошок запрессовывали в отверстие, просверленное вдоль оси электрода.

В работе рассмотрены следующие технологические варианты легирования титановой губки кислородом:

- запрессовка порошка в отверстие в электроде;
- замешивание порошка в титановую губку перед прессованием расходуемых электродов;
- добавка порошка непосредственно в шлаковую ванну, состоящую из фтористого кальция;
- без добавок диоксида титана (сравнительная плавка).

Переплав титановой губки проводили в камерной электрошлаковой печи, созданной на базе аппарата А-550. Расходуемые электроды изготавливали прессованием титановой губки марки ТГ-110 (0,035%  $O_2$ ), производства Запорожского титаномагниевого комбината. Электроды диаметром 40 мм и длиной 440-490 мм переплавляли в кристаллизатор диаметром 60 мм, в атмосфере аргона. Переплав проводили под флюсом из чистого  $CaF_2$  марки «Ч» (ТУ 6-09-5335-88). Использовали технологию «твердого» старта, когда флюс расплавляется непосредственно в кристаллизаторе. Напряжение и ток переплава составляли 40 В и 2 кА, соответственно.

Следует отметить, что электроды, в которые замешивали порошок оксида титана, характеризуются плохой механической прочностью (рис. 1).

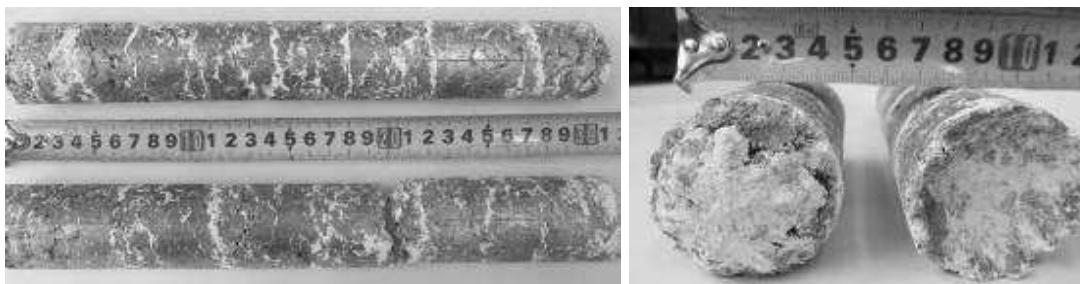


Рисунок 1 – Внешний вид, прессованных из смеси титановой губки и порошка оксида титана, заготовок для расходуемого электрода.

Полученный металл исследовали методами химического и металлографического анализа.

В таблице 1 приведены технологические параметры плавки КЭШП и результаты химического анализа, полученного металла. Видно, что фактическое содержание кислорода в титане КЭШП несколько превышает расчетное (плавки 1, 3, 5, 6), что, по-нашему,

мнению связано с тем, что порошок оксида титана, кроме связанного в соединении  $TiO_2$  кислорода, содержит еще достаточно большое его количество в виде адсорбированного на поверхности частиц.

Таблица 1 - Содержание кислорода в опытных слитках КЭШП

Плавка, №	Материал электродов	Состав шлака	Содержание кислорода	
			Расчетное, %	Полученное, %
1	Ti губка + порошок ОСЧ $TiO_2$ (13.66 г.), помещенный в осевое отверстие в электроде.	$CaF_2$	0,225	0,35
2	Ti губка	$CaF_2$ + нано порошок $TiO_2$ (10,82 г.)	0,187	0,175
3	Ti губка + нано порошок $TiO_2$ (10,82 г.), помещенный в осевое отверстие в электроде.	$CaF_2$	0.190	0,30
4	Ti губка	$CaF_2$ + Ca (2,5%)	0.040	0,09
5	Ti губка + нано порошок $TiO_2$ (23,17 г.), помещенный в осевое отверстие в электроде.	$CaF_2$	0,433	0,73
6	Смесь Ti губки и порошка $TiO_2$	$CaF_2$	0.400	0,59

Повышение содержания кислорода в титане приводит к увеличению его твердости (рис. 2) и изменению структуры металла слитка (рис.3).

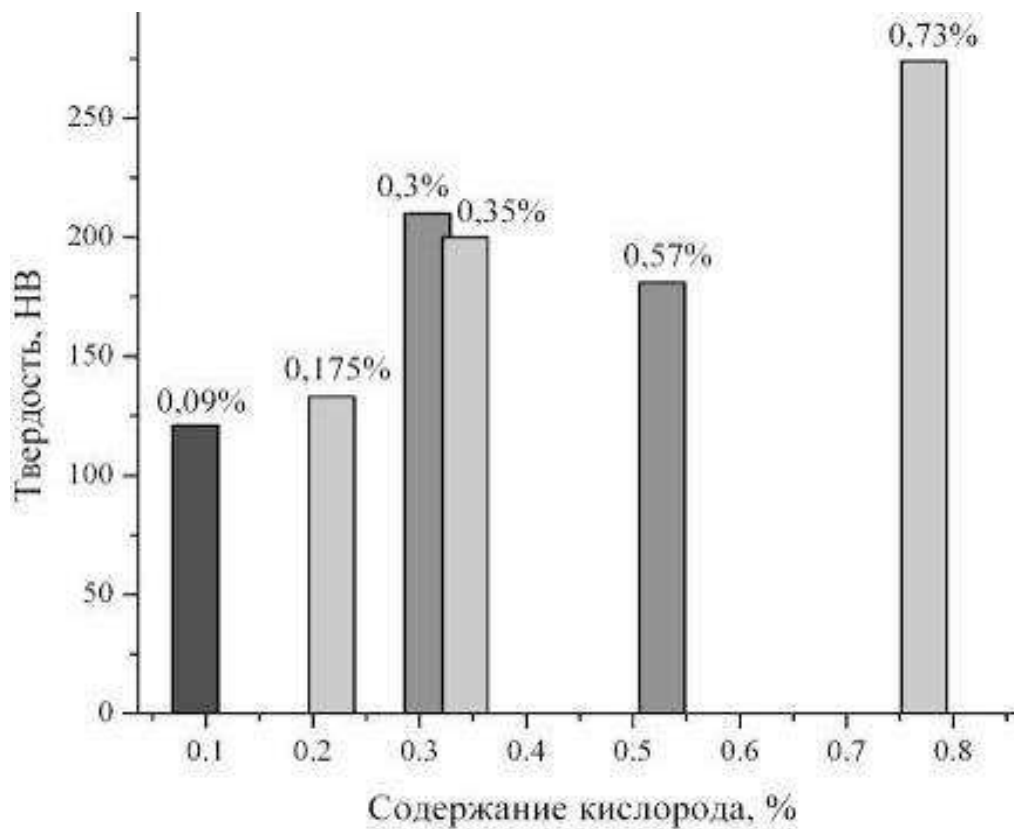
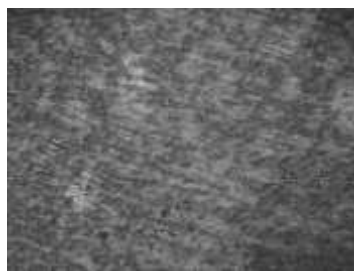
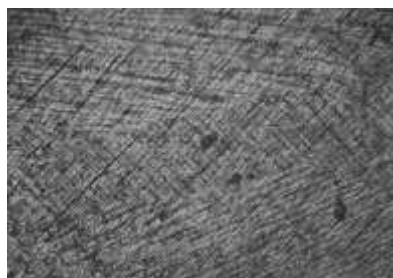


Рисунок 2 – Зависимость твердости от содержания кислорода в плавках, выполненных по различным технологиям



1,  $\times 100$  ( $[O]=0,35 \text{ \%}_{\text{в.с.}}$ ) 2,  $\times 100$  ( $[O]=0,175 \text{ \%}_{\text{в.с.}}$ ) 3,  $\times 100$  ( $[O]=0,30 \text{ \%}_{\text{в.с.}}$ )



4,  $\times 100$  ( $[O]=0,09 \text{ \%}_{\text{в.с.}}$ ) 5,  $\times 100$  ( $[O]=0,73 \text{ \%}_{\text{в.с.}}$ ) 6,  $\times 100$  ( $[O]=0,57 \text{ \%}_{\text{в.с.}}$ )

Рисунок 3 – Структура титана легированного оксидом титана

Как видно (рис.3) в образце титана с содержанием кислорода 0,09%<sub>вес.</sub> (сравнительная плавка без ввода диоксида титана) наблюдается равноосная, крупная структура. В образцах титана с содержанием кислорода 0,73%<sub>вес.</sub> (ввод нанопорошка диоксида титана) и 0,57%<sub>вес.</sub> (ввод микропорошка диоксида титана) структура имеет вид «корзиночного плетения». Однако в образце с содержанием кислорода 0,73%<sub>вес.</sub> микроструктура более развитая, иголки вытравливаются более эффективно и выявленная структура дисперснее, чем в титане с содержанием кислорода 0,57%<sub>вес.</sub>.

## Выводы

Показана возможность эффективного легирования титана кислородом из порошка TiO<sub>2</sub> микро- и наноразмера с 0,175 до 0,73 %<sub>вес.</sub>

При использовании частиц TiO<sub>2</sub> в качестве источника кислорода, твердость титана повышается с 123 до 294 НВ и при этом наблюдается фрагментация дендритов и формирование развитой микроструктуры, образованной кристаллитами игольчатой формы.

## Библиографический список

1. Elias C.N. Biomedical Applications of Titanium and its Alloys / C.N. Elias, J.H.C. Lima, R. Valiev, and M.A. Meyers // JOM. – 2008. - №3. - p. 46-49.
2. Александров А. В. Состояние и развитие рынка титана в регионе СНГ. / А. В. Александров // Сборник трудов международной конференции «Ti-2006 в СНГ», 2006. - С. 7-12.
3. Tao Sun. Characteristics and Chemical Stability of the Bioactive Titania Layer Formed on Ti, Ti-6Al-4V and NiTi SMA through a Low Temperature Oxidation Process / Tao Sun, Min Wang // Advanced Materials Research. – 2008. – Vols 47-50. – p. 1403-1406.
4. Легирование титана кислородом из газовой фазы при камерном электрошлаковом переплаве титановой губки / С. Н. Ратиев, О. А. Рябцева, А. А. Троянский [и др.] // Современная электрометаллургия. – 2010. - №2. – С. 8-12.
5. Рябцева О. А. Исследование влияния содержания кислорода на структуру и свойства технически чистого титана в литом и термически обработанном состоянии / О.А. Рябцева, В.В. Пашинский, С.Н. Ратиев // Наукові праці ДонНТУ. Металургія. – 2010. - Выпуск 12 (177). - С. 293 -301.
6. Корнилов И. И. Титан. Источники, свойства, металлохимия и применение. / Иван Иванович Корнилов. – М.: Наука, 1975, - 310 с.
7. Физическое металловедение. Вып. 2 Фазовые превращения. Металлография / [под редакцией Р. Кана]. – М.: Мир, 1968. – 490 с.