



УДК 669.117.56

ЛЕГИРОВАНИЕ ТИТАНА УГЛЕРОДОМ В ПРОЦЕССЕ КАМЕРНОГО ЭЛЕКТРОШЛАКОВОГО ПЕРЕПЛАВА

А. Д. Рябцев¹, А. А. Троянский¹, Б. Фридрих²,
В. В. Пашинский¹, Ф. Л. Леоха¹, С. Н. Ратиев¹

¹ГВУЗ «Донецкий национальный технический университет».
83001, г. Донецк, ул. Артема, 58. E-mail: rato@dgtu.donetsk.ua

²РВТШ Аахенский университет (RWTH Aachen University, Aachen, Germany). E-mail: bfridrice@aachen.de

Рассмотрена возможность упрочнения титана путем легирования его углеродом в процессе камерного электрошлакового переплава (КЭШП). Экспериментально показано, что введение в титан углерода в виде порошка различной фракции позволяет существенно повысить его прочность при сохранении достаточного уровня пластичности. КЭШП как металлургический процесс позволяет ввести в металл углерод и обеспечить его равномерное распределение по телу слитка. Библиогр. 20, табл. 1, ил. 13.

Ключевые слова: титан; легирование; углерод; порошок; наночастицы; камерный электрошлаковый переплав; свойства

Титан и его сплавы как конструкционные материалы, занимают важное место в человеческой жизнедеятельности. Их уникальные свойства (высокая удельная прочность и стойкость к ударным нагрузкам, коррозионная стойкость) позволяют использовать титан для создания конструкционных деталей в авиа- и ракетостроении, энергетическом и химическом машиностроении, а также во многих других отраслях промышленности [1, 2].

Большие возможности титан открыл и для медицины. В настоящее время уже довольно широко для протезирования в медицинской практике используют сплавы ВТ-6С (Grade 5) и нелегированный титан марок ВТ-1-0, ВТ-1-00 (Grade 1-2) [2–6]. Ванадий и алюминий в сплаве ВТ-6С существенно повышают прочностные показатели титана. Вместе с тем, продукты окисления ванадия, находящегося в титане, весьма опасны для здоровья людей [3, 7].

Безопасным для здоровья человека является титан марок ВТ-1-0, ВТ-1-00. Однако показатели их прочностных характеристик почти вдвое ниже, чем у сплава ВТ-6С. Поэтому повышение прочностных показателей данного титана за счет легирования «безопасными» с медицинской точки зрения элементами является весьма актуальной задачей.

Таким безопасным элементом может быть, несомненно, кислород [8–12]. Не менее интересным для этой цели может быть и углерод [13].

Углерод относится к категории элементов- α -стабилизаторов, повышающих температуру полиморфного превращения титана. Титан, взаимодействуя с углеродом, образует узкие области β - и α -растворов и химически стойкое соединение — карбид титана (рис. 1).

Растворимость углерода в β -Ti при температуре эвтектики равна 0,138 мас. % (0,55 ат. %) и почти постоянна при низких температурах. Максимальная растворимость углерода в α -Ti при 920 °C со-

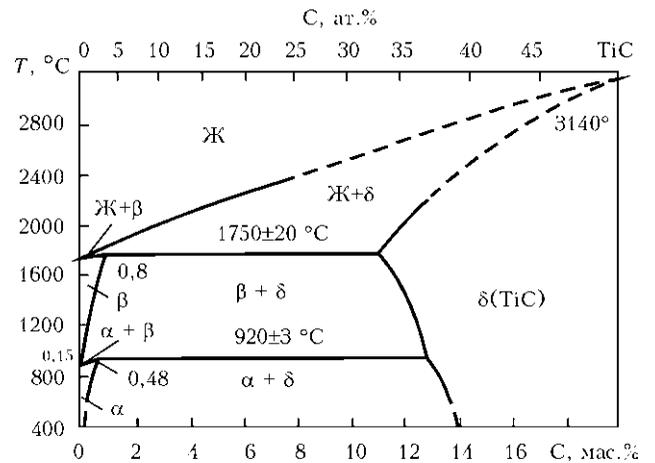


Рис. 1. Диаграмма состояния двойной системы Ti–C

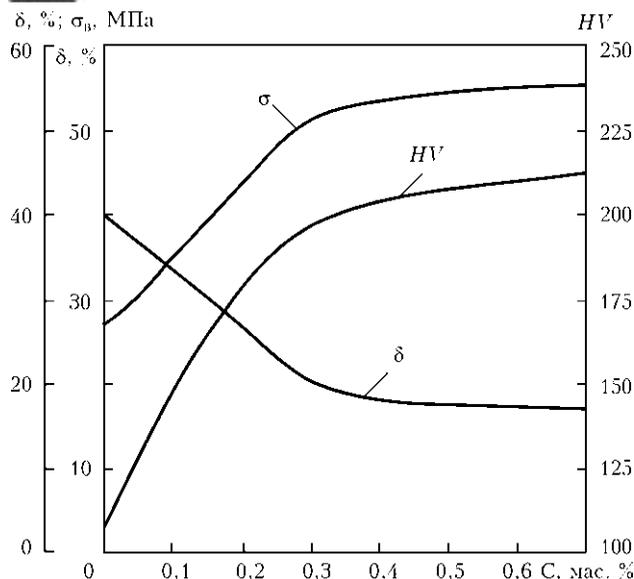


Рис. 2. Влияние углерода на твердость, прочность и пластичность титана

тавляет около 0,5 мас. % (2 ат. %) и уменьшается при понижении температуры до 0,05 мас. % (0,2 ат. %) при 20 °С. При содержании углерода более 0,05 мас. % в структуре титана могут выделяться карбиды [14].

Углерод, как и кислород, является хорошим упрочнителем титана (рис. 2). Коэффициент его упрочнения составляет 7...8 МПа на 0,01 мас. % С [14].

Углерод в титане до 0,35 мас. % можно рассматривать как экономно легирующий элемент, значительно изменяющий прочностные и пластические характеристики титана. Дальнейшее увеличение концентрации углерода в металле изменяет механические характеристики незначительно.

Таким образом, варьируя содержание углерода в титане в пределах от 0 до 0,35 мас. %, можно достигать желаемых соотношений значений прочностных и пластических характеристик, в том числе повысить прочность за счет резерва вязкости металла.

Очень важно с металлургической точки зрения обеспечить равномерное распределение углерода как легирующего элемента по объему слитков и отливок. В достаточной степени этого позволяют до-

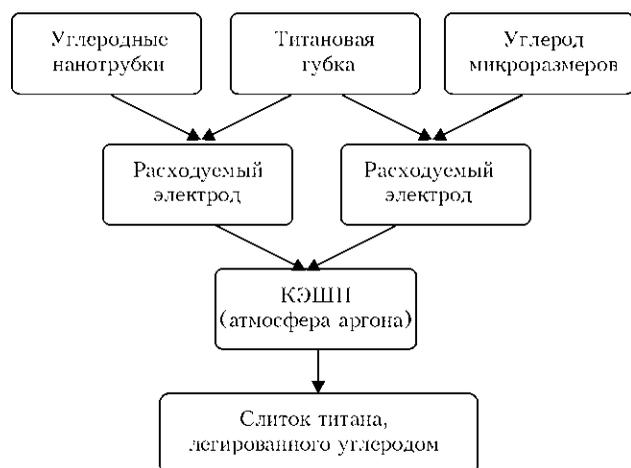


Рис. 3. Схема ввода углерода в титан при КЭШП



Рис. 4. Блоки из титановой губки с запрессованным в осевые отверстия порошком углерода

стичь переплавные процессы спецэлектрометаллургии, в том числе и камерный электрошлаковый переплав (КЭШП) [15–19].

В качестве углеродного материала для легирования титана использовали порошок углерода (примерно 15 мкм) и углеродные нанотрубки (УНТ) (около 15 нм), прежде всего из соображений их чистоты по примесям. Кроме того, введение дисперсных тугоплавких частиц в металл при КЭШП представляет интерес и с точки зрения возможности их влияния на структуру литого слитка титана.

В процессе исследований рассмотрена схема ввода углерода в титан, представленная на рис. 3.

Методика исследования следующая. Блоки диаметром 41 мм и длиной 150...200 мм, спрессованные из титановой губки марки ТГ-100, засверливали насквозь вдоль оси. В отверстия диаметром 4,0 и 6,5 мм запрессовывали заданное количество порошка углерода различной фракции (рис. 4). Заготовки сваривали в расходные электроды длиной 550...650 мм способом аргонодуговой сварки.

Опытные плавки производили в атмосфере аргона в камерной электрошлаковой печи мощностью



Рис. 5. Камерная электрошлаковая печь на базе аппарата А-550

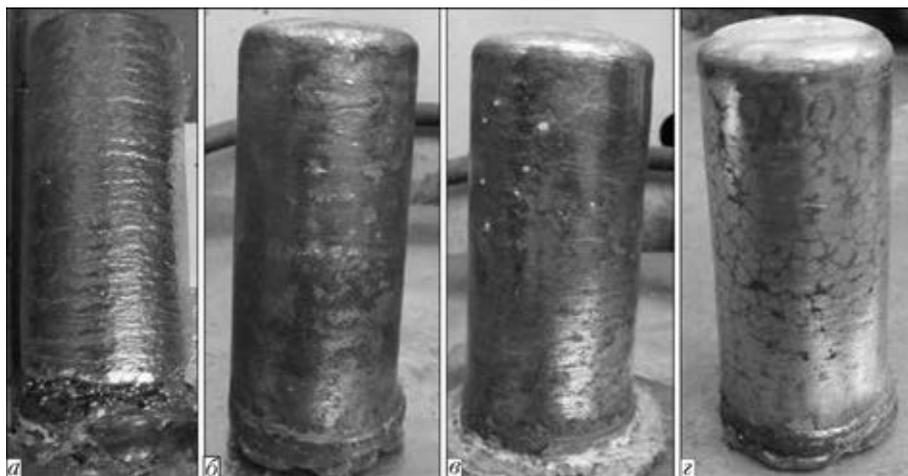


Рис. 6. Общий вид слитков титана: *a* – без ввода углерода; *б-г* – с его вводом, мас. %; здесь и на рис. 9, 10, 13; *a* – 0,019; *б* – 0,130; *в* – 0,340; *г* – 0,300

724 кВт в медный водоохлаждаемый кристаллизатор диаметром 70 мм (рис. 5).

Электроды с введенным в них порошком углерода переплавляли под флюсом из чистого CaF_2 марки «Ч», а сравнительный (без углерода) – под флюсом $\text{CaF}_2 + 2,5 \text{ мас. \% Са}$. Флюс расплавляли непосредственно в кристаллизаторе, используя «твердый» старт. Стартовую смесь изготовляли из титановой стружки и рабочего флюса.

Электрические параметры переплава поддерживали на уровне $U = 36,0 \text{ В}$; $I = 2,0...2,5 \text{ кА}$, что обеспечивало хорошее качество поверхности слитков (рис. 6).

Для проведения химического анализа, металлографических исследований и механических испытаний из выплавленных слитков вырезали образцы в соответствии со схемами, представленными на рис. 7.

Химический состав металла определяли на оптическом эмиссионном спектрометре «Spectromax» фирмы «Spectro» (Германия), содержание газов – в лабораториях ИЭС им. Е. О. Патона НАН Украины, Запорожского титано-магниевого комбината и Аахенского университета (Германия) на газоанализаторе TN-114, RO-316 и RH-2, RH-3 фирмы LECO (США).

Металлографические исследования металла выполняли на оптических микроскопах «Axiovert 40 MAT» (Карл Цейс) и «Neophot 2» (увеличение от 50 до 5000), а также электронном микроскопе JEOL JSM-6490LV (JEOL, Japan), оборудованном энергодисперсионным спектрометром INCA Penta FET×3 (Oxford Instruments, England), волновым спектрометром INCA Wave (Oxford Instruments, England) и детектором дифракции обратнорассеянных электронов HKL (Oxford Instruments, England).

Механические испытания и замеры твердости осуществляли по стандартным методикам (ГОСТ 1497–84).

Результаты анализа наиболее характерных слитков приведены в таблице.

Как видно, содержание углерода в опытных слитках (плавки № 2–4) близко к расчетному и

составляет 0,13...0,34 мас. %. Степень усвоения углерода, введенного в виде УНТ и микропорошка, высока и составляет соответственно 92 и 86 мас. %.

В металле опытных слитков в сравнении с эталонным зафиксирован также рост содержания кислорода в 2,5...3,0 раза, что, в свою очередь, также может повысить прочность титана [14, 20]. Отмеченное увеличение массовой доли кислорода, по-видимому, связано с адсорбционной способностью нано- и микропорошков углерода, а также с его частичным поверхностным окислением на стадиях подготовки блоков-электродов и их плавления. Более развитая поверхность нанотрубок обуславливает и большее поступление кислорода в титан.

Одним из косвенных показателей наличия примесей в титане и их распределения является его твердость. На рис. 8 приведены значения твердости, замеренные вдоль оси по высоте опытных слитков. Как видно, твердость титана коррелирует с содержанием в нем углерода и повышается с увеличением его массовой доли в металле. Исключением является плавка № 4, где углерод введен в виде микропорошка. Вероятно, это связано с более низким, чем в плавке № 3, содержанием кислорода.

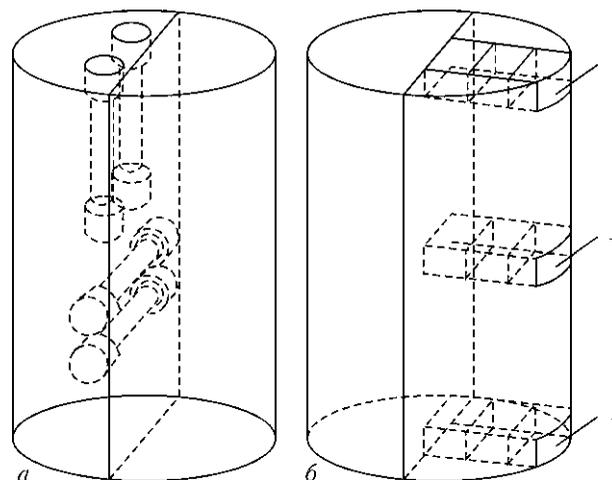


Рис. 7. Схемы порезки слитков на образцы для механических испытаний (*a*); для металлографических исследований (*б*): 1 – голова; 2 – середина; 3 – дно



Варианты плавки и содержание углерода, кислорода и азота в полученном металле					
№ плавки	Состав электрода	Расчетное содержание углерода, мас. %	Содержание элементов в слитке, мас. %		
			С	О	N
1	Титановая губка ТГ-100	—	0,030	0,04	0,020
			0,019	0,06	0,013
2	Титановая губка ТГ-100 + УНТ	0,140	0,030	0,04	0,020
			0,130	0,10	0,021
3	Титановая губка ТГ-100 + УНТ	0,350	0,030	0,04	0,020
			0,340	0,14	0,021
4	Титановая губка ТГ-100 + микропорошок углерода	0,350	0,030	0,04	0,020
			0,300	0,14	0,019

Примечание. В числителе показано содержание элементов в титановой губке, в знаменателе — в слитке.

На рис. 9 представлены макроструктуры опытных слитков титана. Как видно, металл, за исключением головных частей слитков, плотный, без видимых дефектов. Обращает внимание пониженная, в сравнении с вариантом 1, контрастность травления дендритной структуры титана, легированного углеродом в виде УНТ (плавки № 2 и 3). Это может быть связано с изменением морфологии микроструктуры металла (рис. 10). Введение углерода в титан в виде микропорошка (плавка № 4) приводит к некоторому расширению (в сравнении с плавками № 2 и 3) центральной зоны равноосных кристаллитов.

Наиболее характерные микроструктуры титана представлены на рис. 10. Как видно, структура титана плавки № 1 (0,019 мас. % С) представляет собой крупные зерна α-титана с правильными межзеренными границами. Такой тип структуры характерен для сплавов нелегированного титана. Ввод углерода (плавки № 2–4) приводит к изменению характера структуры, и она становится более мелкодисперсной, чем у пластинчатой структуры технического титана (плавка № 1). При вводе углерода как нано-, так и микроразмеров структура металла становится игольчатой, с хаотической ориентировкой игл. Она типична для сплавов, в которых β-α превращение протекает в условиях его торможения за счет кинетических факторов. Причиной такого

торможения может быть повышенная концентрация углерода в β-фазе.

Важной особенностью структурообразования в титановых сплавах с повышенным содержанием углерода является формирование избыточной второй фазы, которая на шлифах после травления имеет более темный цвет. Морфология второй фазы различна и зависит от концентрации и вида углерода, введенного в титан. Так, для плавки № 2 (0,13 мас. % С) характерна структура, состоящая из неориентированных, приблизительно равноосных, кристаллитов и вытянутой второй фазы, расположенной преимущественно в виде тонких прослоек по границам зерен, а также в виде отдельных скоагулированных частиц круглой формы.

В металле плавки № 3 (0,34 мас. % С) увеличивается количество второй фазы, так и толщина прослоек между границами зерен, что приводит к ухудшению пластичности. Для установления природы второй фазы необходимо проведение дополнительных исследований. Однако результаты микрорентгеноспектрального анализа позволяют предположить, что она представляет собой высокоуглеродистую фазу нестехиометрического состава. При этом иголки второй фазы пересекаются под прямым углом (рис. 10). Данная структура может зависеть от того, что не прореагировавшие с титаном нанотрубки бывают своеобразными «зародышами» формирования структуры.

Для структуры металла плавки № 4 (0,300 мас. % С) характерно хаотичное распределение иглок второй фазы. Выделения этой фазы имеют большую толщину и склонны к коагуляции.

Важными показателями титана как конструкционного металла являются его механические свойства. На рис. 11, 12 представлены результаты механических испытаний образцов, вырезанных из опытных слитков. Приведены механические свойства титана ВТ6 и ВТ 1-0 в деформированном и отожженном состояниях [2].

Как видно, металл сравнительной плавки № 1 отличается наилучшими пластическими характеристиками и наихудшими прочностными. Так, от-

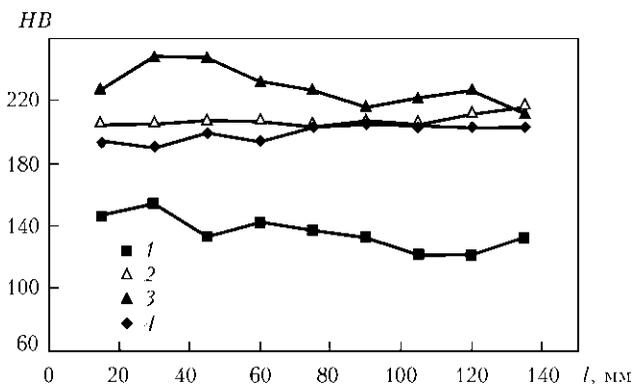


Рис. 8. Твердость HV титана слитков КЭШП; здесь и на рис. 11, 12 — № 1–№ 4 — номера плавки (таблица); l — расстояние от основания до линии головной обреза слитка

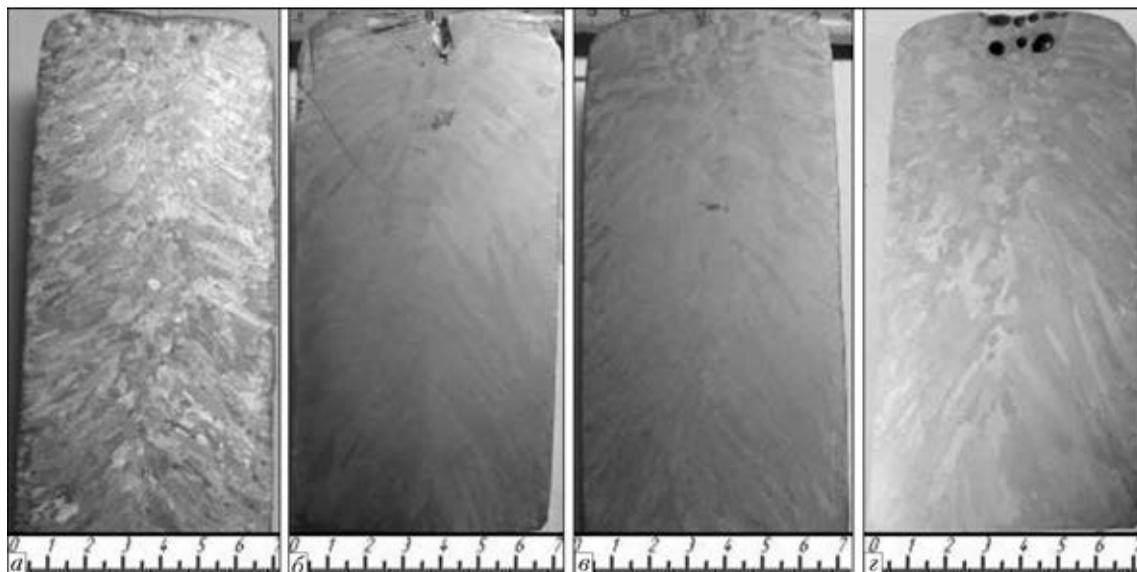


Рис. 9. Макроструктура титана слитков КЭШП; обозначения а–г см. на рис. 6

носительное его удлинение составляет 22 и 19 %, а прочность на разрыв — 400 и 435 МПа соответственно в горизонтальном и вертикальном направлениях.

Прочность титана плавки № 2 составляет 530 МПа поперек оси слитка и несколько выше (600 МПа) вдоль. При этом относительное удлинение, характеризующее пластичность металла, снижается соответственно до 17 и 16 %.

Образец, изготовленный из титана плавки № 3, имеет наименьшую пластичность в горизонтальной и вертикальной плоскостях (на уровне 9 и 12 %), а прочность этого металла (580 и 564 МПа) соизмерима со значениями ее для металла плавки № 2, содержащего в 2,6 раза меньше углерода.

Что касается металла плавки № 4, то его пластические характеристики ниже, чем у титана плавки № 2, но несколько выше, чем у титана плавки № 3 и составляют 10 и 15 %. При этом прочность находится на уровне 520 и 535 МПа соответственно в горизонтальном и вертикальном направлениях.

Следует также отметить, что существенное повышение содержания углерода в титане плавки № 3, 4 не приводит к значительному повышению показателей прочностных характеристик.

Отмеченные различия в изменении механических свойств металла опытных плавки № 2–4 связано, вероятно, с варьированием структуры слитков разной степени легирования углеродом. Так, с увеличением углерода структура металла превращает-

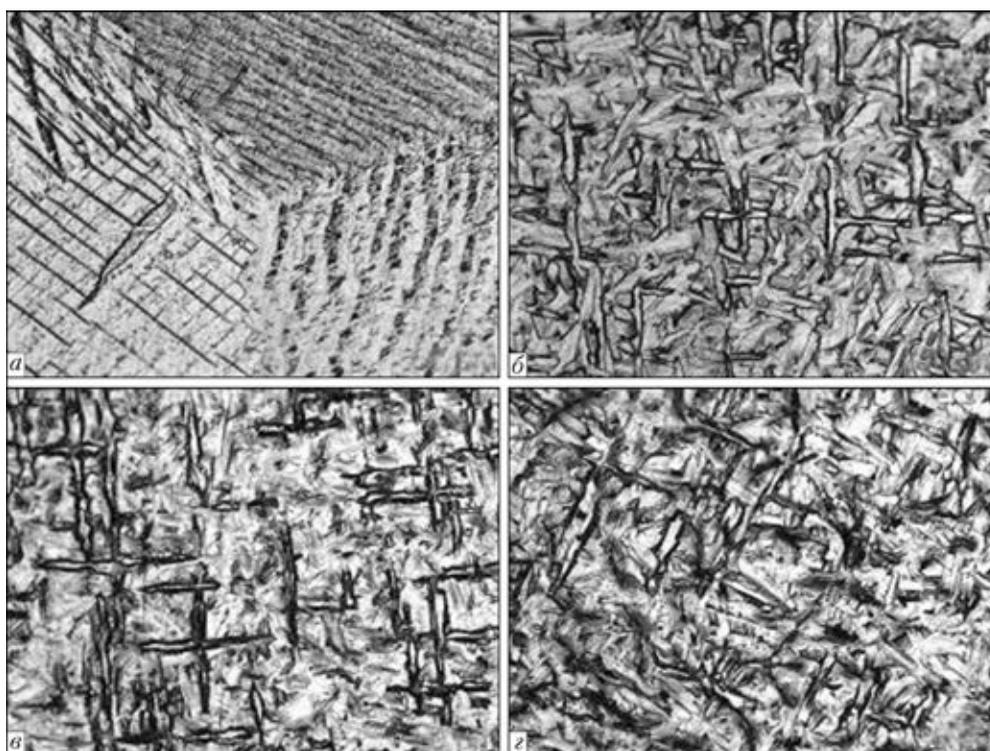


Рис. 10. Структура ($\times 200$) титана, легированного углеродом; обозначения а–г см. на рис. 6

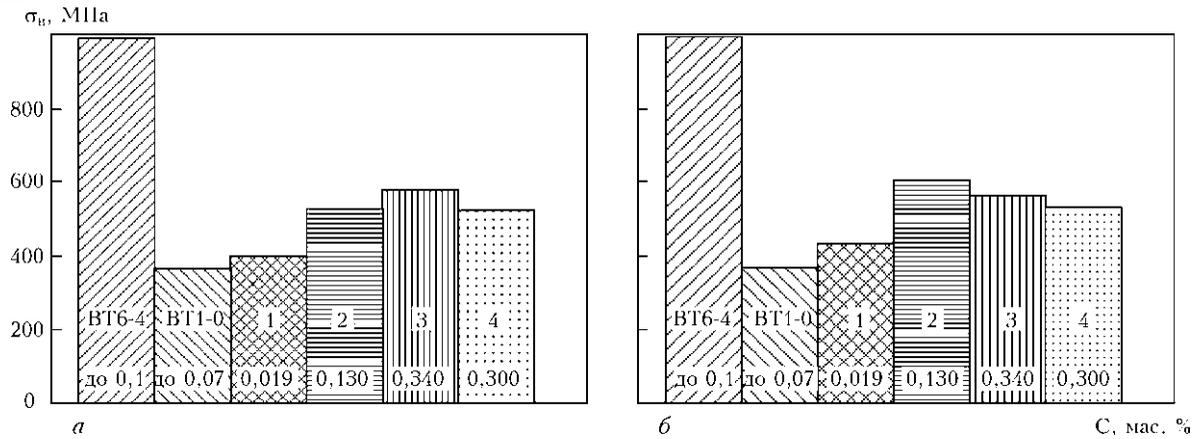


Рис. 11. Временное сопротивление разрушению титана с различным содержанием углерода в горизонтальной (а) и вертикальной (б) плоскостях слитка

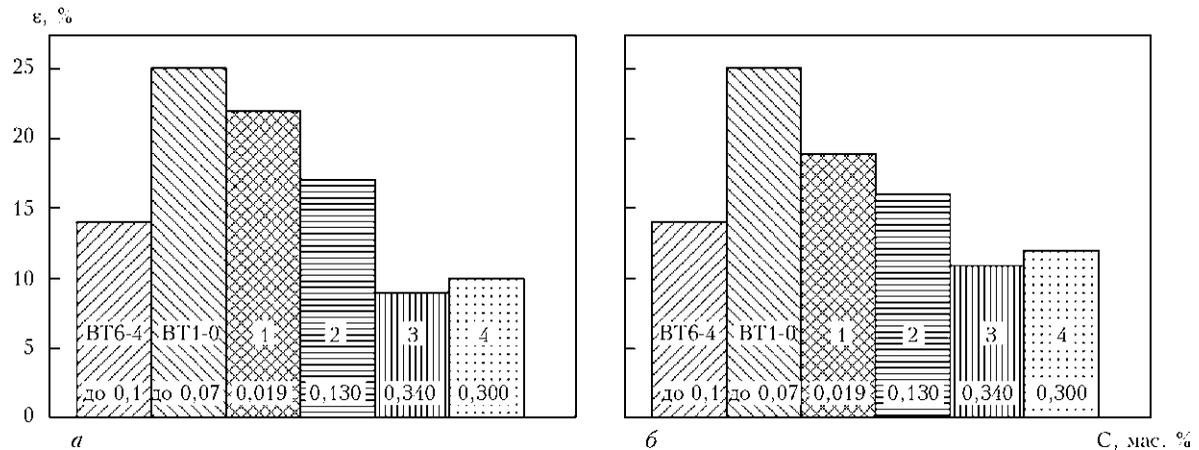


Рис. 12. Удлинение титана с различным содержанием углерода в горизонтальной (а) и вертикальной (б) плоскостях слитка

ся из пластинчатой в хаотическую игольчатую с появлением второй фазы на границах зерен. При увеличении в металле толщины межзеренной прослойки и круглых включений второй фазы снижа-

ется подвижность дислокаций, что негативно влияет на пластические свойства исследуемого металла.

Фрактографические исследования образцов титана после механических испытаний (рис. 13) пока-

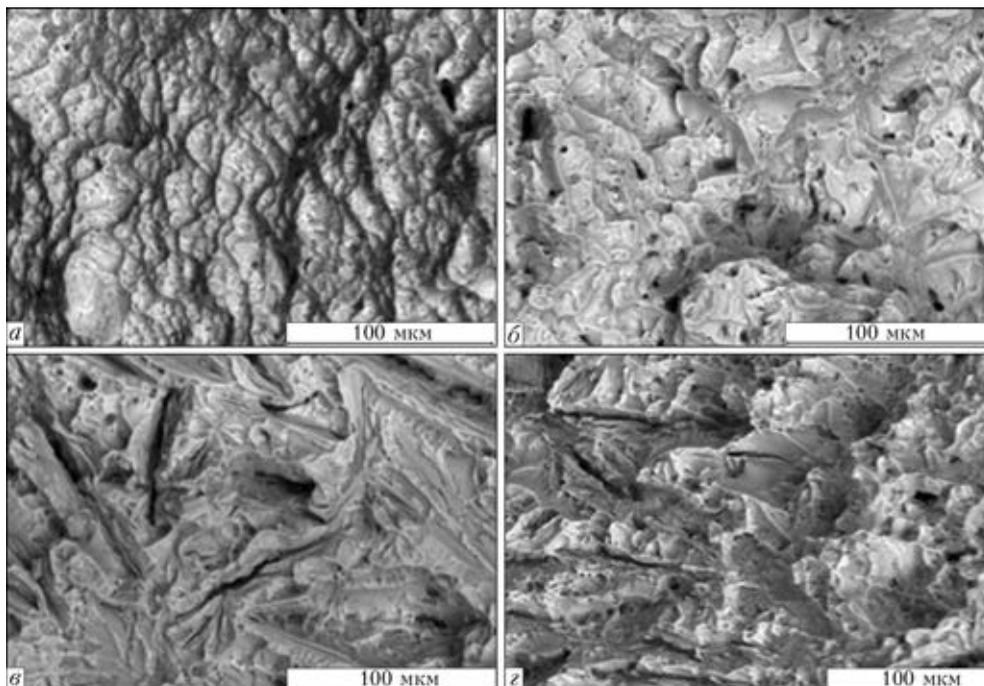


Рис. 13. Фрактограммы изломов образцов титана после механических испытаний; обозначение а-г см. на рис. 6; а-в — $\times 500$; г — $\times 400$



зали, что излом образца плавки № 1 состоит из системы микропор с границами округлой формы, что свидетельствует о том, что данному металлу присуще вязкое внутризеренное разрушение.

Структура излома плавки № 3, 4 состоит из совокупности плоских граней, совпадающих с границами зерен или плоскостями скольжения. Поэтому данный излом можно классифицировать, как хрупкий.

Фрактограмма образца плавки № 2 имеет промежуточное строение с характерными признаками обоих изломов.

Результаты исследований структур и фрактограмм титана, легированного углеродом, его твердости и механических свойств свидетельствуют о том, что влияние добавок углерода на процессы структурообразования зависит не только от его концентрации, но и природы вводимых частиц.

Выводы

1. Показана принципиальная возможность легирования титана углеродом с целью повышения его прочностных характеристик при сохранении достаточного уровня пластичности.

2. КЭШП как металлургический процесс позволяет ввести в металл углерод и обеспечить его равномерное распределение по телу слитка.

3. Результаты исследования структуры и механических испытаний показали, что увеличение содержания углерода в титане способствует изменению структуры от характерной для технического титана однофазной равноосной, имеющей морфологию α -титана (0,019 мас. % C), до хаотической игольчатой двухфазной и повышению прочности в среднем от 430 (0,019 мас. % C) до 560 МПа (0,130 мас. % C) при сохранении пластичности на уровне 17 мас. %. Дальнейшее увеличение содержания углерода в титане до 0,34 не приводит к существенному увеличению прочности. Экспериментально установлено, что использование для легирования титана углерода в виде УНТ трубок эффективнее с точки зрения усвоения легирующего и достижения требуемой степени упрочнения металла.

1. Александров А. В. Состояние рынка титана в прошедшем десятилетии и перспективы развития // Титан. — 2011. — № 1. — С. 44–50.
2. Ильин А. А., Колачёв Б. А., Польшин И. С. Титановые сплавы. Состав, структура, свойства. Справочник. — М.: ВИЛС-МАТИ, 2009. — 520 с.

3. *Leysen Christoph*. Titanium and titanium alloys. Fundamentals and applications. — Weinheim: Manfred Peters and Wiley-VCH, 2003. — 532 p.
4. *Disegi J. A.* Titanium alloys for fracture fixation implants // *Injury*. — 2000. — **31**, suppl. 4. — S. 4–17.
5. *Hanawa Takao*. Recent development of new alloys for biomedical use // *Materials Science Forum*. — 2006. — **512**. — P. 243–248.
6. *Kolobov Yu. R.* Nanotechnologies for the formation of medical implants based on titanium alloys with bioactive coatings // *Nanotechnologies in Russia*. — 2009. — **4**, № 11–12. — P. 758–775.
7. *Oshida Yoshiki*. Bioscience and bioengineering of titanium materials. — Amsterdam; Boston; London: Elsevier, 2007. — P. 432.
8. *Получение титана повышенной прочности путем легирования кислородом в процессе камерного электрошлакового переплава* / А. Д. Рябцев, С. И. Давыдов, А. А. Троянский и др. // *Современ. электротехнология*. — 2007. — № 3. — С. 3–6.
9. *Легирование титана кислородом из газовой фазы при камерном электрошлаковом переплаве титановой губки* / С. Н. Ратиев, О. А. Рябцева, А. А. Троянский и др. // *Там же*. — 2010. — № 2. — С. 8–12.
10. *The alloying of titanium by oxygen in the process of chamber electro-slag remelting* / A. D. Ryabtsev, O. A. Troyanskyy, S. M. Ratiev et al. // *Proc. of the 2011 Intern. symp. on Liquid Metal Proc. and Casting «LMPC 2011»* (Nancy, France, Sept. 18–21, 2011). — Nancy, 2011. — P. 39–42.
11. *Возможности камерного электрошлакового переплава в получении титана коммерческой чистоты* / А. Д. Рябцев, А. А. Троянский, С. И. Давыдов и др. // *Современ. электротехнология*. — 2012. — № 1. — С. 7–10.
12. *Влияние кислорода и термической обработки на формирование структур и свойств титана электрошлаковой выплавки* / О. А. Снежко, А. Д. Рябцев, А. А. Троянский и др. // *Титан*. — 2013. — № 1. — С. 14–29.
13. *Паночкин Д. А., Бореславский А. Л.* Использование углерода в качестве легирующего элемента для сплавов на основе титана // *Титан*. — 2006. — № 1. — С. 20–23.
14. *Корнилов И. И.* Титан. Источники, свойства, металлохимия и применение. — М.: Наука, 1975. — 310 с.
15. *Ryabtsev A. D., Friedrich B., Troyansky A.* The refining and alloying of titanium in the process of chamber electro-slag remelting // *Slags and fluxes in modern metallurgy: Proc. of the Intern. workshop on Metal-Slag Interactions* (Sept. 14 to 19 in Yalta, Crimea, Ukraine). — Aachen: Verlag, 2011. — P. 175–188.
16. *Ryabtsev A. D., Troyanskyy A. A.* Electroslag remelting of metals and alloys under fluxes with active additions in furnaces of chamber type (ChESR) // *Proc. of the 2005 Intern. Symp. on Liquid Metal Proc. and Casting «LMPC 2005»* (Santa Fe, USA, Sept. 18–21, 2005). — Santa Fe, 2005. — P. 120–136.
17. *Рябцев А. Д., Троянский А. А.* Электрошлаковый переплав металлов и сплавов под флюсами с активными добавками в печах камерного типа // *Электротехнология*. — 2005. — № 4. — С. 25–32.
18. *Троянский А. А., Рябцев А. Д.* О работах Донецкого национального технического университета по электрошлаковой выплавке и рафинированию титана // *Титан*. — 2007. — № 1. — С. 28–31.
19. *Reitz J., Friedrich B., Stoephasius J. C.* Fundamentals of deoxidation behaviour of Ti-alloys by chamber ESR with Ca-reactive slags // *Proc. of the Europ. metallurgical conf. EMC 2007*. — June, 11–14, 2007. — Düsseldorf (Germany), 2007. — P. 17–23.
20. *Еременко В. Н.* Титан и его сплавы. — Киев: Изд-во АН УССР, 1960. — 500 с.

The feasibility of titanium hardening by its alloying with carbon in the process of chamber electroslag remelting (CESR) was considered. It was shown experimentally that carbon adding to titanium in the form of powder of different fraction allows increasing greatly its strength at retaining of sufficient level of ductility. CESR as metallurgical process allows adding of carbon into metal and providing its uniform distribution throughout the ingot body. Ref. 20, Table 1, Figures 13.

Key words: titanium; alloying; carbon; powder; nanoparticles; chamber electroslag remelting; properties

Поступила 03.03.2014