



УДК 669.117.56

## ВОЗМОЖНОСТИ КАМЕРНОГО ЭЛЕКТРОШЛАКОВОГО ПЕРЕПЛАВА В ПОЛУЧЕНИИ ТИТАНА КОММЕРЧЕСКОЙ ЧИСТОТЫ

А. Д. Рябцев, А. А. Троянский, С. И. Давыдов,  
В. В. Пашинский, О. А. Снижко,  
С. Н. Ратиев, Ф. Л. Леоха

Показана возможность получения кондиционных слитков титана коммерческой чистоты путем переработки титановой губки и отходов титанового производства (стружка, счистки реакционной массы с крышек реакционных реторт, отходы труб) способом камерного электрошлакового переплава. Приведены результаты легирования титана кислородом из специальной лигатуры, газовой фазы и микро- или нанопорошков оксида титана в процессе переплава титановой губки.

Capability of producing ingots of commercially pure titanium by recycling of titanium sponge and wastes of titanium production (chips, cuts of reaction mass from covers of reaction retorts, tube waste) using the method of a chamber electroslag remelting is shown. Results of titanium alloying by oxygen from a special master alloy, gas phase and micro- or nanopowders of titanium oxide in the process of the titanium sponge remelting are given.

**Ключевые слова:** титан; слитки, камерный электрошлаковый переплав; кислород; легирование, структура, механические свойства

В настоящее время в промышленности наряду с использованием  $\beta$ - и  $\alpha$ -титановых сплавов находят широкое применение и  $\alpha$ -сплавы, к которым относится так называемый титан коммерческой чистоты (титан СР). Наиболее характерными представителями титана СР являются отечественные сплавы ВТ1-0, ВТ1-00 и зарубежные Grade 1, Grade 2, Grade 3 и Grade 4. Благодаря своим свойствам, прежде всего высоким значениям коррозионной стойкости и малой плотности, они служат конструкционными материалами для многих изделий в нефтехимии, строительстве и машиностроении. Прочность титана СР достигается преимущественно за счет повышенного содержания кислорода [1]. Так, например, временное сопротивление разрыву у сплава Grade 4 (содержание кислорода 0,40 мас. %) составляет 550 Н/мм<sup>2</sup>, а предел текучести — 480 Н/мм<sup>2</sup>, что соответственно в 2 и 4 раза выше этих значений для йодидного титана. Путем варьирования содержания кислорода в титане можно управлять его механическими свойствами.

Промышленная технология производства титановых слитков является двухстадийной: 1-я — получение титановой губки; 2-я — переплав ее в слитки. При этом легирование титана кислородом возможно на любой из этих стадий. Наиболее развитой и широко используемой в промышленности является технология легирования титана кислородом на стадии переплава губки в слитки [2]. В качестве источника кислорода здесь используют титановый скрап, различные кислородсодержащие лигатуры и оксид титана. Одной из главных проблем при этом является неравномерность распределения кислорода по высоте и сечению выплавляемого слитка, а также сложность получения заданных концентраций. Поэтому технологии изготовления кондиционных слитков, как правило, многостадийные, довольно сложные, требующие больших затрат времени и ресурсов.

Решением данной проблемы может быть либо разработка технологии, позволяющей получать равномерное распределение кислорода при выплавке титановых слитков, или использование исходной губки с изначально высоким и равномерным содержанием кислорода. Что касается получения губки с повы-

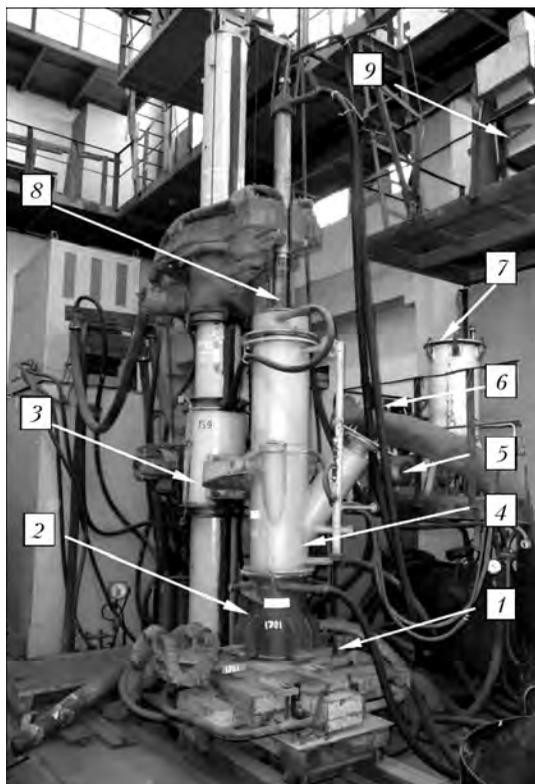


Рис. 1. Общий вид камерной печи ЭШП на базе установки У-578: 1 – поддон; 2 – кристаллизатор; 3 – колонна с каретками; 4 – защитный кожух; 5 – вакуумный насос; 6 – газоотборник газоочистки; 7 – фильтр; 8 – электрододержатель; 9 – дозатор

шенным содержанием кислорода, то это возможно за счет применения таких способов, как использование кислородсодержащих соединений окситрихлорида ванадия [3] или титановой кислоты [4] при производстве четыреххлористого титана, а также более перспективного способа введения кислорода в титан губчатый путем подачи аргонокислородной смеси в реторту непосредственно в процессе магний-термического восстановления титана [5, 6].

Однако губка является только полупродуктом и ее необходимо переплавлять в слитки. В настоящее время основными процессами для переплава и легирования титановой губки служат вакуумно-дуговой и электронно-лучевой переплавы.

Расширить и существенно дополнить возможности переплавных процессов может электрошлаковая технология — камерный электрошлаковый переплав (КЭШП), особенно в части ввода кислорода в металл и обеспечения равномерности распределения его по высоте и сечению слитков. КЭШП позволяет обеспечить высокий уровень чистоты, структурную и химическую однородность материала за счет равномерного плавления расходуемого электрода и одновременной кристаллизации слитка, которые протекают в условиях химического вакуума, благодаря наличию активных компонентов во флюсе (в частности, металлического кальция) [7–9].

В основе КЭШП лежит «классический» ЭШП, включающий базовую установку, поддон, кристаллизатор, к которому добавлены, как и при ВДП,

Содержание примесей в титане, полученном различными способами

Титан	O, мас. %	N, мас. %
BT1-00 – ВДП	0,10	0,04
BT1-0 – ВДП	0,20	0,04
Grade 1 – ВДП	0,18	0,03
Grade 2 – ВДП	0,25	0,03
Grade 3 – ВДП	0,35	0,05
Grade 4 – ВДП	0,40	0,05
Титан КЭШП из губки	0,04... 0,10	0,015... 0,020
Титан КЭШП из обрезки труб	0,15... 0,18	0,02... 0,03
Титан КЭШП из стружки	0,40... 0,50	0,025... 0,035
Титан КЭШП, легированный кислородом из лигатуры	0,10... 0,40	0,033... 0,110
Титан КЭШП, легированный кислородом из газовой фазы	0,075... 0,27	0,020... 0,030
Титан КЭШП, легированный кислородом из микропорошка оксида титана	0,35... 0,57	0,025
Титан КЭШП, легированный кислородом из нанопорошка оксида титана	0,18... 0,73	0,03

камера, защищающая плавильное пространство, и соответствующие периферийные устройства: вакуумная система, фильтры, система газоочистки, дозатор и баллоны с газом и т. д. (рис. 1). Поэтому способу КЭШП присущи все достоинства «классического» электрошлакового переплава, а наличие камеры печи позволяет еще и создавать в плавильном пространстве любую контролируемую атмосферу, включая вакуум, и вести переплав высокорреакционных металлов и сплавов, в том числе титановых. Кроме того, добавки металлического кальция в шлак обеспечивают низкие значения парциального давления кислорода, а также азота в нем и в газовой фазе, что создает благоприятные условия для рафинирования и легирования металлов и сплавов.

В Донецком национальном техническом университете работы по исследованию КЭШП и использованию кальцийсодержащих флюсов ведутся уже более 30 лет. За эти годы разработаны теоретические основы данного процесса, исследованы его основные закономерности, созданы и реализованы технологии получения товарных слитков из различных металлов и сплавов [7–11]. В частности, выполненный комплекс исследований позволил разработать технологию выплавки, рафинирования и легирования титана, используя для этого в качестве исходного различные виды сырья (губку, стружку и отходы) [7, 9, 12–15].

В таблице приведено содержание вредных примесей в титане, полученном различными способами. КЭШП можно применять не только для выплавки качественных слитков титана из титановой губки



(рис. 2), но и для утилизации отходов титанового производства, получая при этом сплавы типа BT1-0 и BT1-00.

Новые возможности открывает КЭШП и в легировании титана кислородом с применением различных технологических схем (рис. 3) [13–15].

В экспериментах и опытно-промышленных плавках нами использовались в качестве источника кислорода для легирования титана кислородсодержащая лигатура в виде счисток с крышек аппаратов восстановления титановой губки, газообразный кислород из технического аргона или специально приготовленной аргонокислородной смеси ( $O_2 = 30\%$ ), микро- и нанопорошки оксида титана.

В случае применения счисток получали слитки титана с содержанием 0,044...0,40 % кислорода [13]. Такое количество кислорода существенно влияет на показатели твердости и прочности титана, а также на его структуру. Опытный металл имел однофазную структуру, характерную для технического титана, которая с увеличением содержания кислорода до 0,4 % приобретала типичный игольчатый характер, позволяющий классифицировать ее как  $\alpha'$ -фазу.

Следует отметить, что при проведении механических испытаний образцы, изготовленные из слитка, выплавленного из 100 % реакционной массы ( $[O] = 0,40$  мас. %), разрушались без удлинения, а образцы из металла, полученного путем переплава электрода, включающего по 50 % титановой губки и реакционной массы ( $[O] = 0,30$  мас. %), имели весьма малое значение относительного удлинения (11 % в сравнении с необходимыми 20 % для промышленного сплава BT1-00). Это связано с тем, что в реакционной массе, в силу технологии ее получения, содержится повышенное (в сравнении с титановой губкой) количество примесей. Так, содержание азота в 10 раз больше (0,011 % в исходной титановой губке и 0,11 % в реакционной массе), железа почти в 2 раза больше (в губке 0,06 и 0,09 % в реакционной массе), углерода в 4 раза больше (0,004 и 0,16 %). Таким образом, можно предположить, что данный вид лигатуры целесообразно применять при получении титана коммерческой чистоты с относительно небольшим содержанием (до 0,25 %) кислорода, например сплавы Grade 1, Grade 2.

Не менее интересным, в том числе и с экономической точки зрения, является применение для легирования титана газообразного кислорода. Реализовать это наиболее удобно как раз при КЭШП. Легировать титан кислородом из газовой фазы в процессе вакуумно-дугового и электронно-лучевого переплава весьма сложно из-за наличия вакуума в плавильном пространстве.



Рис. 2. Титановые слитки КЭШП

Экспериментальную проверку такого способа легирования кислородом осуществляли при КЭШП электродов, прессованных из титановой губки с различным исходным содержанием кислорода (0,035 и 0,11 %), в аргоне и специально приготовленной аргонокислородной смеси ( $O_2 = 30\%$ ) [14,15]. В результате получали титан с массовой долей кислорода в диапазоне от 0,053 до 0,270 %, имеющий по этой причине различную структуру. Так, для металла с содержанием кислорода в пределах от 0,053 до 0,110 % характерна грубодендритная структура, в которой различия между отдельными участками выявляются уже при малых увеличениях.

В некоторых случаях внутри дендритных участков обнаруживается пластинчатая субструктура, характерная для технически чистого титана в литом

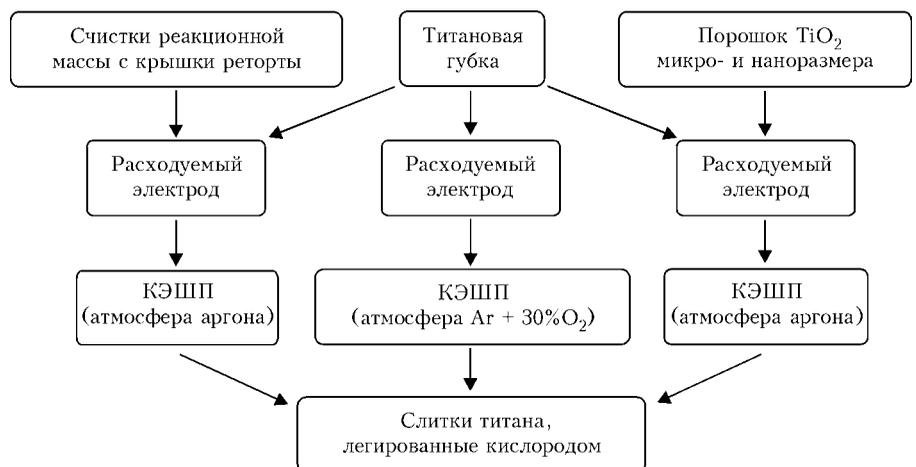


Рис. 3. Схемы легирования титана кислородом, реализованные при КЭШП

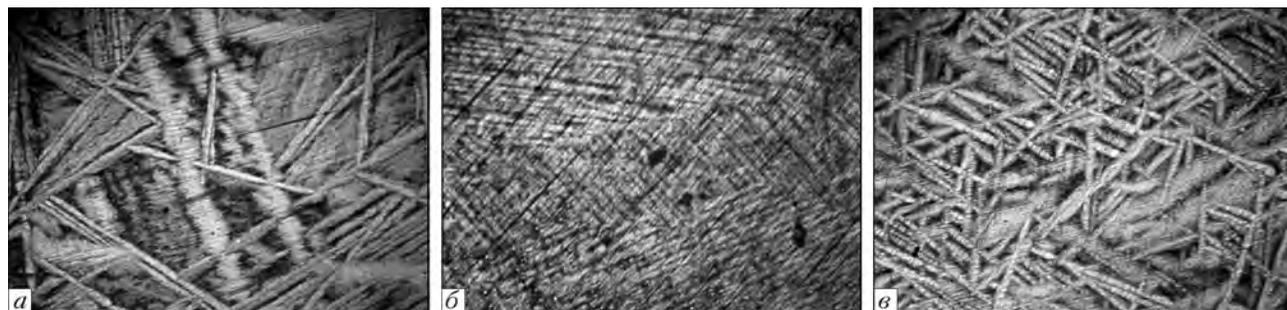


Рис. 4. Структуры титана с присадкой микропорошка оксида титана (а); без ввода порошка оксида титана (б); с присадкой нанопорошка оксида титана (в),  $\times 100$

состоянии. При дальнейшем возрастании содержания кислорода в титане до 0,22 мас. % микроструктура приобретает типичный игольчатый характер, что позволяет классифицировать ее как  $\alpha'$ -фазу. При этом иглы  $\alpha'$ -фазы имеют значительную протяженность, их длина достигает 200...400 мкм. Это связано с тем, что при протекании  $\beta \rightarrow \alpha$ -превращения по сдвиговому механизму кристаллы  $\alpha'$ -фазы растут в пределах исходных крупных дендритов  $\beta$ -фазы.

Формирование этой структуры сопровождается резким возрастанием твердости до 225 *НВ*, увеличением прочности и некоторым снижением пластичности. Однако в целом полученные параметры механических свойств титана, легированного кислородом из газовой фазы, находятся в пределах известных значений для коммерческого титана, что позволяет судить о возможности получения сплавов данного типа способом КЭШП.

Другим вариантом легирования титана кислородом является хорошо апробированный при вакуумно-дуговой плавке (ВДП) способ ввода порошка  $\text{TiO}_2$  в расходуемый электрод из титановой губки. К сожалению, этот способ не обеспечивает достаточно равномерность распределения порошка в электроде, а следовательно, и кислорода в слитках ВДП. Нами опробован способ ввода порошка  $\text{TiO}_2$  в прессованный расходуемый электрод для КЭШП, при котором диоксид титана не замешивали в губку, а запрессовывали в специальные отверстия электрода. В экспериментах для легирования использовали порошок  $\text{TiO}_2$  различного фракционного состава — микро- и наноразмера. Процесс КЭШП осуществляли в нейтральной атмосфере. Получали опытные слитки с содержанием кислорода 0,35...0,57 % при использовании микропорошка и 0,18...0,73 % нанопорошка оксида титана.

Исследования полученных слитков показали, что введение оксида титана в качестве кислородоносителя способствует измельчению зерна металла и образованию структуры типа «корзиночного плетения» (рис. 4, а). Причем полученная структура существенно отличается от структуры чистого титана, где она является равноосной и крупнозернистой (рис. 4, б).

Использование кислорода нанопорошка оксида титана как носителя приводит к еще более развитой и дисперсной структуре (рис. 4, в).

Изменение структуры литого титана в результате легирования кислородом способствует росту твердости. Так, если для чистого титана она составляет 121 *НВ*, то после ввода микропорошка оксида титана достигает 210 *НВ* и 274 *НВ* при использовании в качестве кислородоносителя нанопорошка.

Таким образом, результаты исследований полученного металла показали возможность существенного измельчения макро- и микроструктуры титана за счет введения наночастиц  $\text{TiO}_2$  в процессе переплава. Показано, что введение таких частиц приводит к фрагментации дендритов на макроуровне и способствует формированию развитой микроструктуры, образованной кристаллитами игольчатой формы на микроуровне.

## Выводы

1. Показана возможность производства кондиционных титановых слитков коммерческой чистоты способом КЭШП титановой губки и отходов титанового производства.
2. Металлургический процесс КЭШП позволяет эффективно легировать титан кислородом от 0,035 до 0,73% путем применения кислородсодержащей лигатуры, а также из газовой фазы и оксида титана.
3. Результаты исследования структуры и замедления твердости показали, что КЭШП обеспечивает хорошую химическую и структурную однородность титановых слитков.

1. *Matthew J. Donachie*. Titanium: a technical guide. Includes bibliographical references and index: Materials Park. — Ohio, 2000. — 369 p.
2. *Металлургия титана* / Под ред. В. В. Сергеева. — М.: Металлургия, 1971. — 320 с.
3. *Пат. 2106418* РФ, МПК С22 В 34/12. Способ получения титана губчатого, легированного кислородом / А. И. Гулякин, Н. А. Носков, В. А. Бушмакин и др. — Оpubl. 10.03.1998, Бюл. № 3.
4. *Pat. 3359093* US. Direct production process of high hardness titanium sponge / Kizashi Takahashi, Nishinomiya, Kimiyoshi Ono, Toyonaka. — Publ. 19.12.1967.
5. *Разработка и испытания технологии легирования титана губчатого в процессе магнетермического восстановления тетраоксида титана* / А. П. Яценко, Р. А. Шербань, А. И. Титаев и др. // *Ti-2009 в СНГ: Сб. тр. междунар. конф.* (Одесса, 17–20 мая 2009 г.). — Киев: РИО ИМФ им. Г. В. Курдюмова НАН Украины, 2009. — С. 135–140.
6. *Поведение кислорода в процессе магнетермического восстановления тетраоксида титана при его поступлении в реактор из различных источников* / С. И. Давыдов, Л. Я. Шварцман, К. Л. Феофанов и др. // *Ti-2007 в СНГ: Сб. тр. междунар. конф.* (Ялта, 15–18 апреля, 2007 г.). — Киев: РИО ИМФ им. Г. В. Курдюмова НАН Украины, 2007. — С. 65–73.



7. Троянский А. А., Рябцев А. Д. О работах Донецкого национального технического университета по электрошлаковой выплавке и рафинированию титана // Титан. — 2007. — № 1. — С. 28–31.
8. Рябцев А. Д., Троянский А. А. Электрошлаковый переплав металлов и сплавов под флюсами с активными добавками в печах камерного типа // Электрометаллургия. — 2005. — № 4. — С. 25–30.
9. Рябцев А. Д., Троянский А. А., Медовар Л. Б. Рафинирование титана и его сплавов от обогащенных азотом включений при электрошлаковом переплаве. — Донецк: Технопарк ДонНТУ УНИТЕХ, 2011. — 132 с.
10. «Active slag» ESR refining of titanium alloys for dissolution of nitrogen-rich inclusions / A. D. Ryabtsev, O. V. Tarlov, V. V. Pashinsky et al. // Proc. of the Ninth World Conf. on Titanium (Saint-Petersburg, 7–11 June 1999). — Saint-Petersburg: CRISN «Prometey», 1999. — P. 1507–1514.
11. Ryabtsev A. D., Trojansky A. A. Elestroslag 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. 227–232.
12. Рябцев А. Д., Троянский А. А., Давыдов С. И. Рафинирование титана от кислорода и азота при электрошлаковом переплаве // Современ. электрометаллургия. — 2009. — № 4. — С. 1–3.
13. Получение титана повышенной прочности путем легирования кислородом в процессе камерного электрошлакового переплава / А. Д. Рябцев, С. И. Давыдов, А. А. Троянский и др. // Там же. — 2007. — № 3. — С. 3–6.
14. 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.
15. A. D. Ryabtsev, O. A. Trojansky, S. M. Ratiev et al. The alloying of titanium by oxygen in the process of chamber electro-slag remelting // 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.

ГБУЗ «Донецк. нац. техн. ун-т»

ГП «ЗТМК», Донецк

Поступила 16.01.2012

## На Днепросталя начались горячие испытания

Интерпайп, Украина, Днепросталь  
20 января 2012 г.

Интерпайп успешно приступил к горячим испытаниям технологического оборудования электросталеплавильного комплекса (ЭСПК) Днепросталь осуществил первую плавку. Произведено 100 т заготовки.

Горячие испытания будут проводиться по всей технологической цепи ЭСПК: дуговая сталеплавильная печь, установка печь-ковш, установка вакуумирования стали, машины непрерывного литья заготовки №1 и 2. В ходе горячих испытаний будет проводиться мониторинг технологического процесса и анализ качества стали.

«Для обеспечения процесса проведения горячих испытаний был набран и подготовлен квалифицированный персонал, прошедший профильное обучение и подготовку на аналогичных металлургических заводах за рубежом, — комментирует Геннадий Есаулов, директор Днепросталя. — По завершении испытаний специалисты Днепросталя должны полностью освоить технологические особенности работы оборудования и быть готовыми к принятию завода в эксплуатацию».

«Мы стали свидетелями события национального значения, — комментирует Александр Киричко, генеральный директор Интерпайп. — Была не только осуществлена первая плавка. Мы фактически присутствовали при рождении металлургии нового поколения в Украине. Новому заводу еще предстоит сделать свои первые шаги, но фундамент из передовых технологий, международных практик и новых подходов к культуре производства позволит поднять планку металлургической отрасли Украины на качественно новый уровень».

Горячие и эксплуатационные испытания Днепросталя планируется завершить в конце 1-го квартала 2012 г., после чего завод будет официально введен в эксплуатацию. Планируемый объем производства в 2012 г. составит около 700 тыс. т стальной заготовки.

Источник: ИИС «Металлоснабжение и сбыт»

<http://www.metalinfo.ru>

