

УДК 669.187.56:669.295:669.787

Ф. Л. Леоха, О. А. Снижко, С. Н. Ратиев, д-р техн. наук А. А. Троянский,  
д-р техн. наук А. Д. Рябцев

Национальный технический университет, г. Донецк

## ЛЕГИРОВАНИЕ ТИТАНА ПРИ КАМЕРНОМ ЭЛЕКТРОШЛАКОВОМ ПЕРЕПЛАВЕ

*Приведены результаты исследований, посвященных разработке технологии легирования титана кислородом из порошка оксида титана ( $TiO_2$ ) микро- и наноразмера при камерном электрошлаковом переплаве пресованных из титановой губки расходуемых электродов, а также изучению влияния кислорода на свойства полученных сплавов.*

**Ключевые слова:** титан, легирование, кислород, оксид титана, структура, твердость.

### Введение

В настоящее время титан является одним из основных конструкционных материалов, применяемых в медицине [1]. При этом наибольшее применение находят сплав ВТ6-4 (Ti-6Al-4V) и сплавы нелегированного титана. Высокая коррозионная стойкость и удельная прочность титанового сплава ВТ6-4, наряду с высокой усталостной прочностью, сделали его основным

материалом для протезирования на несколько десятилетий [2]. Однако ванадий, при определенных условиях, может образовывать токсичные соединения, оказывающие негативное влияние на организм человека. Поэтому разработка титановых сплавов, легированных безопасными компонентами, сегодня является актуальной задачей.

В этом плане интересен кислород, который упрочняет титан, а его соединения не оказывают негативно-

го влияния на организм человека [3]. В данной работе приведены результаты исследований, выполненных в Донецком национальном техническом университете, которые посвящены разработке технологии легирования титана кислородом путем камерного электрошлакового переплава электродов из титановой губки с одновременным вводом оксида титана [4, 5].

### Материалы и методика исследований

В качестве исходного материала для легирования использовали расходные электроды (рис. 1), изготовленные методом прессования титановой губки марки ТГ-110 (содержание кислорода 0,035 %).

Источником кислорода являлся порошок оксида титана (IV)  $TiO_2$ , соответствующий ТУ 6-09-3811-79 и имеющий средний размер частиц 10–15 мкм (рис. 2, а), а также нанопорошок оксида титана, состоящий из сухих наночастиц рутила и анатаза. Средний размер частиц нанопорошка  $21 \pm 5$  нм, удельная поверхность  $50 \pm 10$  м<sup>2</sup>/гр (рис. 2, б).

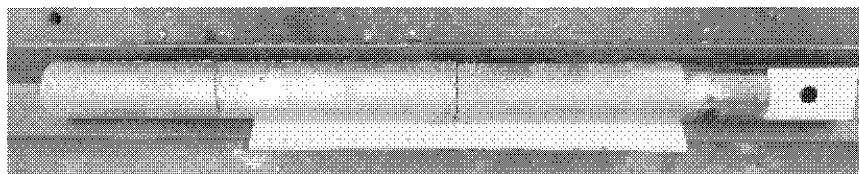


Рис. 1. Расходный электрод из титановой губки

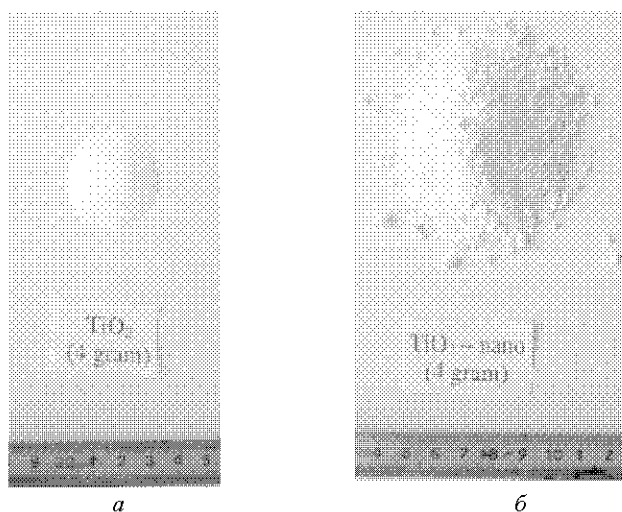


Рис. 2. Общий вид порошков оксида титана:

а – оксид (IV) титана  $TiO_2$  марки ОСЧ; б – нанопорошок оксида (IV) титана  $TiO_2$

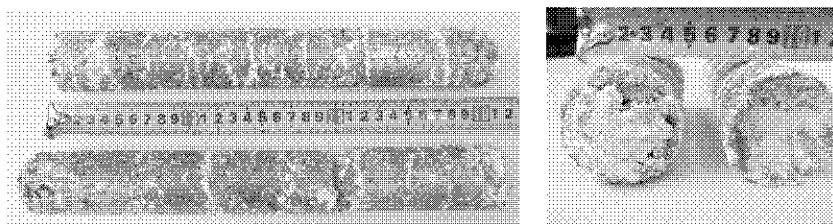


Рис. 3. Внешний вид блоков, прессованных из смеси титановой губки и порошка оксида титана

Предположительно, частицы порошка могут являться не только источником кислорода, но и при определенных условиях центрами зарождения кристаллов, способствуя образованию мелкокристаллической структуры [7].

В работе рассмотрены следующие технологические варианты ввода оксида титана:

- запрессовка в отверстие, просверленное вдоль оси электрода (плавки D-1, D-4, D-6);
- замешивание порошка в титановую губку перед прессованием расходных электродов (плавка D-7);
- добавление порошка непосредственно в шлаковую ванну (плавка D-3),
- без добавок оксида титана (сравнительная плавка D-5).

Следует отметить, что электроды, изготовленные путем предварительного замешивания порошка оксида титана с титановой губкой и последующим их прессованием, характеризовались плохой механической прочностью (рис. 3).

Расходуемые электроды переплавляли в медном водоохлаждаемом кристаллизаторе диаметром 60 мм, в атмосфере аргона (ГОСТ 10157-79) под флюсом из чистого фтористого кальция марки «Ч» (ТУ 6-09-5335-88).

В результате переплава получали слитки титана (рис. 4) с различным содержанием кислорода. Из полученных слитков вырезали образцы для проведения химического анализа и металлографических исследований.

#### Анализ полученных результатов

Проведенный металлографический анализ показал, что в титане с содержанием кислорода  $0,09\%_{\text{в.с.}}$  (сравнительная плавка без ввода диоксида титана) наблюдается равноосная, крупная структура (рис. 5).

В образцах титана с содержанием кислорода  $0,73\%_{\text{в.с.}}$  (ввод нанопорошка оксида титана) и  $0,57\%_{\text{в.с.}}$  (ввод микропорошка оксида титана) структура имеет вид «корзиночного плетения», однако в образце с содержанием кислорода  $0,73\%_{\text{в.с.}}$  микроструктура более

развитая, иголки вытравливаются более эффективно и выявленная структура дисперснее, чем в титане с содержанием кислорода  $0,57\%_{\text{в.с.}}$ .

Что касается макроструктуры слитков (рис. 6), то для металла с содержанием кислорода  $0,09\%_{\text{в.с.}}$  характерна структура классического электрошлакового слитка со столбчатой радиально-осевой кристаллизацией, на которой хорошо видны большие вытянутые дендриты. Введение же порошков оксида титана приводит к повышению содержания кислорода в металле ( $0,175\%_{\text{в.с.}}$ ,  $0,30\%_{\text{в.с.}}$ ,  $0,35\%_{\text{в.с.}}$ ,  $0,57\%_{\text{в.с.}}$ ,  $0,73\%_{\text{в.с.}}$ ) и измельчению дендритов.

При этом следует отметить, что большее влияние на измельчение структуры оказывает введение нанопорошков оксида титана.

Дополнительно на полученном металле произвели замеры твердости. Зависимость твердости от содержания кислорода в плавках, выполненных по различным технологиям, представлена на рисунке 7.

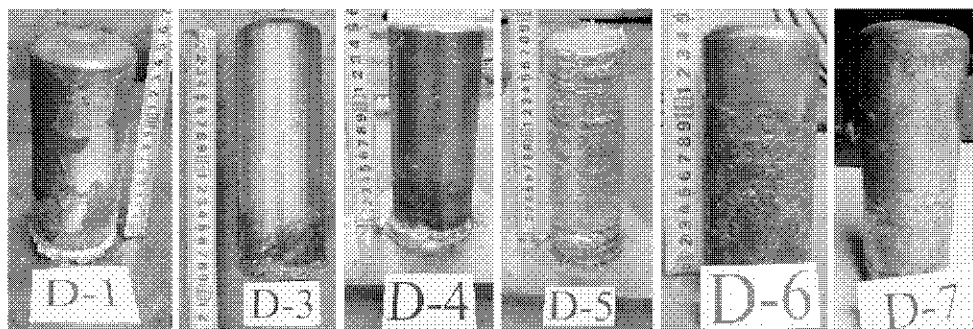
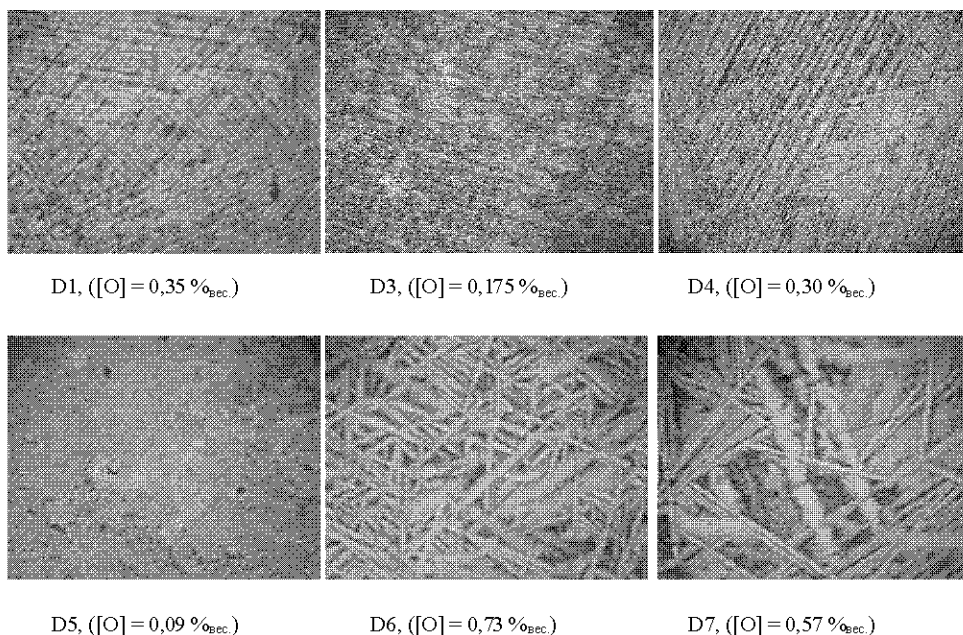


Рис. 4. Слитки титана, легированного кислородом из оксида титана при КЭШП:

D1 –  $0,35\%_{\text{в.с.}}$ , D3 –  $0,175\%_{\text{в.с.}}$ , D4 –  $0,30\%_{\text{в.с.}}$ , D5 –  $0,09\%_{\text{в.с.}}$ , D6 –  $0,73\%_{\text{в.с.}}$ , D7 –  $0,57\%_{\text{в.с.}}$



D1, ([O] =  $0,35\%_{\text{в.с.}}$ )

D3, ([O] =  $0,175\%_{\text{в.с.}}$ )

D4, ([O] =  $0,30\%_{\text{в.с.}}$ )

D5, ([O] =  $0,09\%_{\text{в.с.}}$ )

D6, ([O] =  $0,73\%_{\text{в.с.}}$ )

D7, ([O] =  $0,57\%_{\text{в.с.}}$ )

Рис. 5. Структура титана, легированного оксидом титана,  $\times 100$

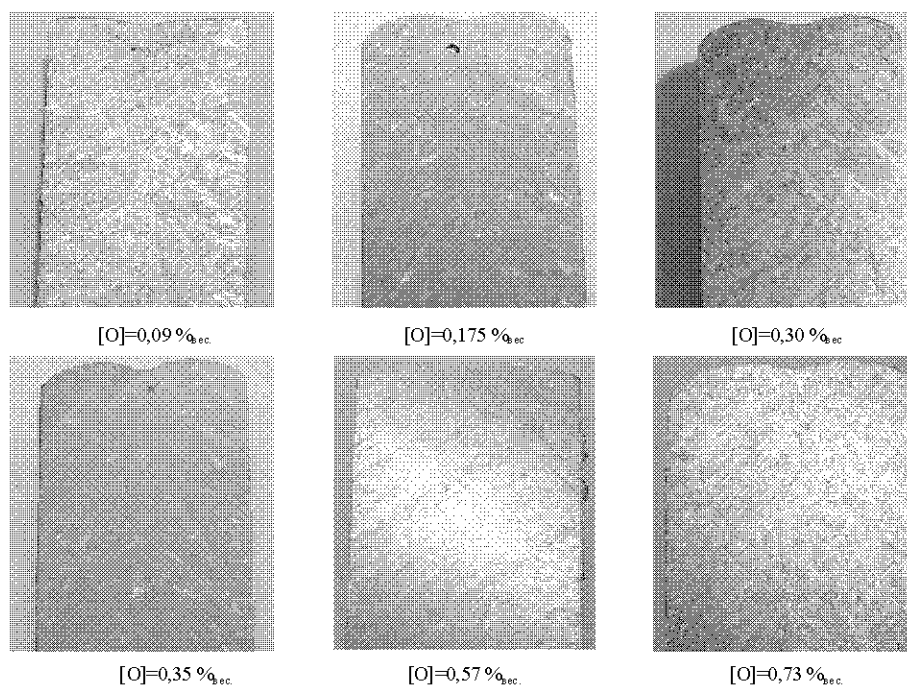


Рис. 6. Макроструктура титана с различным содержанием кислорода

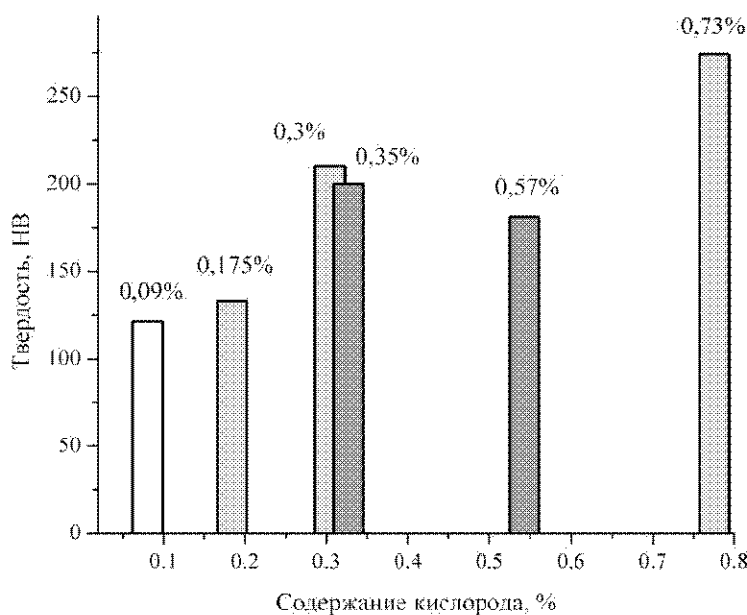


Рис. 7. Твердость титана в зависимости от содержания кислорода

Из рисунка 7 видно, что наименьшая твердость (123 НВ) характерна для титана, выплавленного по рафинирующей электрошлаковой технологии без добавок оксидов титана ( $[O] = 0,09\%_{\text{вс.}}$ ). Добавки в электрод промышленного оксида титана ( $[O] = 0,35\%_{\text{вс.}}$ ,  $[O] = 0,57\%_{\text{вс.}}$ ) приводят к увеличению твердости до 214 и 283 НВ, соответственно.

Добавки же нанопорошка оксида титана ( $[O] = 0,175\%_{\text{вс.}}$ ,  $[O] = 0,30\%_{\text{вс.}}$  и  $[O] = 0,73\%_{\text{вс.}}$ ) приводят не только к повышению твердости 142, 205 и 294 НВ, но и измельчению структуры слитка. При этом твердость

зависит от содержания кислорода в металле, которое, в свою очередь, определяется количеством и технологией подачи оксида в металл.

Наибольшая твердость – 294 НВ наблюдается в металле с содержанием кислорода  $0,73\%_{\text{вс.}}$ , полученном путем равномерного ввода нанопорошка оксида титана при выплавке слитка.

#### Выводы

1. Показана возможность эффективного легирования титана кислородом из порошка  $\text{TiO}_2$  микро- и наноразмера от  $0,175$  до  $0,73\%_{\text{вс.}}$

2. Применение в качестве кислородсодержащей лигатуры порошков  $TiO_2$  приводит к повышению твердости титана от 123 до 294 НВ и изменению структуры путем измельчения дендритов.

#### Список литературы

1. Biomedical Applications of Titanium and its Alloys / [C.N. Elias, J.H.C. Lima, R. Valiev, M.A. Meyers] // JOM. – 2008. – № 3. – P. 46–49.
2. 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. – Vol. 47–50. – P. 1403–1406.
3. Корнилов И. И. Титан. Источники, свойства, металлохимия и применение / И. И. Корнилов. – М. : Наука, 1975. – 310 с.
4. Легирование титана кислородом из газовой фазы при камерном электрошлаковом переплаве титановой губки / [С. Н. Рагиев, 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. Рагиев // Наукові праці ДонНТУ. Металургія. – 2010. – Вып. 12 (177). – С. 293–301.

Одержано 22.10.2012

#### **Леоха Ф.Л., Сніжко О.А., Ратієв С.Н., Троянський О.А., Рябцев А.Д. Легування титану при камерному електрошлаковому переплаві**

*Наведено результати досліджень, присвячених розробці технології легування титану киснем з порошку оксиду титану ( $TiO_2$ , мікро-і нанорозміру при камерному електрошлаковому переплаві пресованих з титанової губки електродів, які витрачаються, а також вивченню впливу кисню на властивості отриманих сплавів.*

*Ключові слова: титан, легування, кисень, оксид титану, структура, твердість.*

#### **Leokha E., Snizhko O., Ratiiev S., Troyanskyi O., Ryabtsev A. Titanium alloying during chamber electroslag remelting**

*The research results of technology development of titanium oxygen doping by titanium oxide powder ( $TiO_2$ , micro- and nano-sized chamber for electroslag remelting of titanium sponge molded consumable electrodes, as well as studying the oxygen influence on the alloys properties) are proposed.*

*Key words: titanium, alloying, oxygen, titanium oxide, structure, hardness.*

---