

ВЛИЯНИЕ КИСЛОРОДА И ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУР И СВОЙСТВ ТИТАНА ЭЛЕКТРОШЛАКОВОЙ ВЫПЛАВКИ

INFLUENCE OF OXYGEN AND HEAT TREATMENT ON FORMING OF STRUCTURE AND PROPERTIES OF TITANIUM OF THE ELECTRO-SLAG MELTING

Снижко О.А.¹, Рябцев А.Д.¹, Троянский А.А.¹, Пашинский В.В.¹,
O. Snizhko¹, A. Ryabtsev¹, O. Troyansky¹, V. Pashynskyi¹,
Фридрих Б.², Моршейзер Й.², Бартосинский М.²
V. Friedrich², J. Morscheiser², M. Bartosinski²

¹*Донецкий национальный технический университет, Донецк, Украина*

¹*Donetsk National Technical University, Donetsk, Ukraine,*

²*Аахенский технический университет, Аахен, Германия*

²*RWTH Aachen University, Aachen, Germany*

Введение

Среди перспективных конструкционных материалов особое место занимает титан и его сплавы. Благодаря своим свойствам он является базовым конструкционным материалом для многих отраслей промышленности, включая и медицину. В этом случае, важнейшими требованиями к медицинским титановым сплавам, наряду с высокой удельной прочностью и сопротивлением ударным нагрузкам, являются коррозионная стойкость, биосовместимость и отсутствие в их составе токсичных элементов.

Наибольшее распространение в медицине получил титановый сплав типа ВТ6С (Grade 5). Однако, наличие в его составе легирующего элемента ванадия, при определенных условиях, приводит к образованию в организме человека токсичных соединений. Устранить этот недостаток может замена ванадия другим, более безопасным легирующим компонентом, в частности, кислородом. Он, в отличие от азота и водорода, может оказывать не только негативное влияние на свойства титана, но и положительное. Так, в небольших количествах кислород является экономнолегирующим элементом, повышающим прочность титана. Управляя его содержанием в металле можно достигать оптимального соотношения пластических и прочностных характеристик титанового сплава. Очень важно при этом обеспечить равномерность распределения кислорода в металле и желаемую форму его существования в нем. Достигается это применением соответствующих технологий выплавки и термической обработки титана. В качестве технологии выплавки может быть использован камерный электрошлаковый переплав (КЭШП), который наряду с рафинированием в контролируемой атмосфере позволяет дополнительно организовать и долегиrowание титана. Причем в силу его специфики долегиrowание может быть осуществлено как из газовой фазы, так и путем использования различных лигатур. КЭШП, как и другие переплавные процессы, обеспечивает хорошую структурную и химическую однородность слитков с характерной литой структурой [1-8].

Вместе с тем очень важно установить, в каком виде находится кислород в сплаве (растворенном или в виде включений) и как он влияет на протекание структурных и фазовых превращений, что необходимо для разработки оптимальных составов сплавов и режимов термической обработки.

Недостаточная изученность структуры и свойств титановых сплавов, легированных кислородом при КЭШП, а также влияния на них различных методов термической обработки, сдерживает широкое применение этих материалов взамен, например, дорогостоящих и небезопасных сплавов типа ВТ6С.

Данная работа посвящена изучению влияния кислорода и термической обработки на формирование структуры и свойств титана камерной электрошлаковой выплавки.

Цель работы – установление закономерностей формирования структуры и свойств титана, легированного кислородом в процессе камерного электрошлакового переплава, и разработка на их основе методов управления процессом структурообразования путем термического и деформационного воздействий.

Экспериментальная часть

В работе для получения образцов титана, легированного кислородом, был использован камерный электрошлаковый переплав. В качестве кислородсодержащей лигатуры использовали электроды-спутники из счисток реакционной массы с крышки реторты для магнийтермического восстановления титановой губки [9]; специально приготовленную газообразную аргонокислородную смесь, содержащую 30% кислорода, подаваемую непосредственно в плавильное пространство [10-12]; порошок оксида титана микроразмера частиц (10-15 мкм) и нанопорошок оксида титана с размером частиц 21 ± 5 нм [13].

Прессованные из титановой губки марки ТГ- 90 и ТГ-110 расходуемые электроды диаметром 40 - 80 мм и длиной 600 мм переплавляли в кристаллизаторы диаметром 60 и 110 мм в камерных электрошлаковых печах, созданных на базе аппарата А-550 и промышленной печи ЭШП У-578.

Получали слитки титана с содержанием кислорода до 0,40%_{мас.} при легировании из счисток реакционной массы, до 0,27%_{мас.} – при легировании из газовой фазы и до 0,73%_{мас.} – при введении нанопорошка TiO₂. Из слитков вырезали образцы для проведения химического анализа и металлографических исследований.

Металлографические исследования при увеличениях от $\times 50$ до $\times 5000$ выполняли на оптических микроскопах «Axiovert 40 MAT» (Карл Цейс) и «Neophot 2» и электронном микроскопе JEOL JSM-6490LV (JEOL, Japan), оборудованном энергодисперсионным спектрометром INCA Penta FETx3 (Oxford Instruments, England), волновым спектрометром INCA Wave (Oxford Instruments, England) и детектором дифракции обратнорассеянных электронов HKL (Oxford Instruments, England).

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

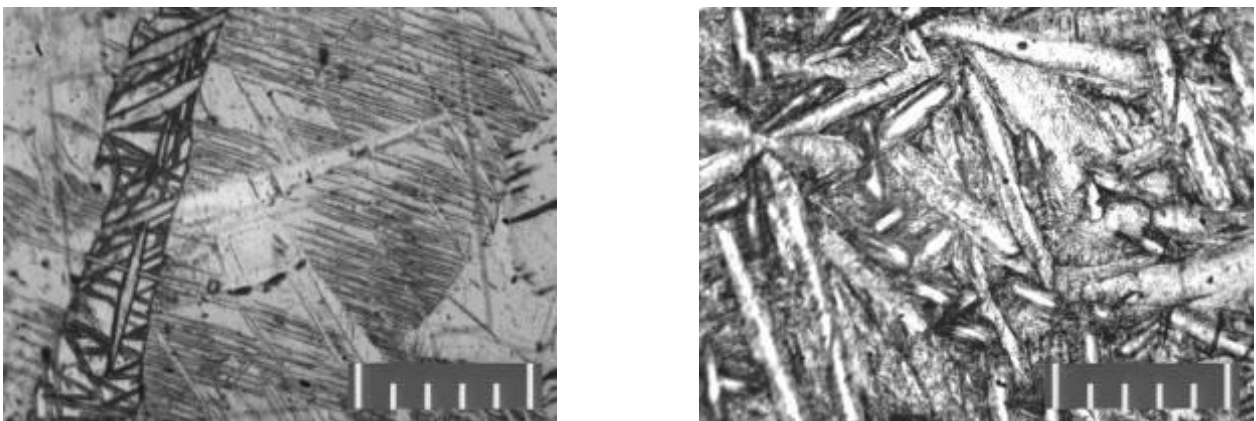
Механические испытания и замеры твердости проводили по стандартным методикам.

Полученные результаты и обсуждения

На первом этапе исследовали титан, легированный кислородом из лигатуры, изготовленной из счисток реакционной массы. Анализ распределения твердости показал, что она растет с увеличением содержания кислорода в металле со 130 НВ при $[O]=0,07\%_{\text{мас.}}$ до 350 НВ при $[O]=0,40\%_{\text{мас.}}$. При этом в радиальном направлении (от центра к поверхности) твердость во всех слитках и на всех уровнях остается примерно постоянной, что свидетельствует о равномерном распределении примесей. С увеличением содержания кислорода в титане повышается и его прочность с 380 Н/мм^2 при $[O]=0,07\%_{\text{мас.}}$ до 708 Н/мм^2 при $[O]=0,4\%_{\text{мас.}}$.

Микроструктура титана (рис. 1), содержащего от 0,07 до 0,40%_{мас.} кислорода, образована α и α' фазами, соответственно. Дисперсность её зависит от содержания кислорода.

Увеличение содержания кислорода до 0,3%_{мас.} не приводит к существенному изменению морфологии α -фазы. При дальнейшем возрастании содержания кислорода в титане до 0,4%_{мас.} микроструктура приобретает типичный игольчатый характер, что позволяет классифицировать ее как α' -фазу. Формирование этой структуры сопровождается резким ростом твердости. Следует однако отметить, что при проведении механических испытаний образцы, изготовленные из слитка, выплавленного из 100% реакционной массы (Кролл процесс) и содержащего 0,40%_{мас.} кислорода, разрушались без удлинения. Образцы же из металла с $[O]=0,30\%_{\text{мас.}}$, полученного переплавом электрода, состоящего на 50% из титановой губки и 50% реакционной массы, имели весьма малую величину относительного удлинения (11% в сравнении с необходимыми 20% для промышленного сплава ВТ1-00).



а

б

Рис.1. Микроструктура титана, легированного кислородом из лигатуры:
а- $[O]=0,07\%_{\text{мас.}}$; б - $[O]=0,4\%_{\text{мас.}}$, $\times 500$

Это связано с тем, что в реакционной массе содержится повышенное, в сравнении с титановой губкой, количество целого ряда 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 (0,004% и 0,16% соответственно).

Таким образом, кислород в титане влияет на изменение морфологии фаз и позволяет существенно повысить твердость и прочность титана в литом состоянии. Данный вид лигатуры можно применять для получения титана коммерческой чистоты с относительно небольшим содержанием (до 0,25%_{мас.}) кислорода, например сплава Grade 1- Grade 2.

На следующем этапе работы исследовали титан, легированный кислородом из газовой фазы до содержаний от 0,053%_{мас.} до 0,27%_{мас.} Как и в предыдущем случае, твердость хорошо коррелирует с содержанием кислорода в металле и увеличивается с ростом содержания кислорода (рис. 2).

Прочность титана увеличивается в среднем с 400 Н/мм² (при [O]=0,053-0,075%_{мас.}) до 795 Н/мм² (при [O]= 0,27%_{мас.}), а пластичность соответственно падает с 25 до 3%.

В литом состоянии в металле формируется однородная однофазная структура, морфология которой также зависит от содержания кислорода. Так, микроструктура металла при содержании в нем 0,053%_{мас.} кислорода типична для технического титана. Увеличение содержания кислорода до 0,22%_{мас.} не приводит к существенному изменению морфологии α -фазы.

При дальнейшем возрастании содержания кислорода в титане свыше 0,22%_{мас.} микроструктура приобретает типичный игольчатый характер, что позволяет классифицировать ее как α' -фазу. При этом иглы α' -фазы имеют значительную протяженность: их длина достигает 200 – 400 мкм.

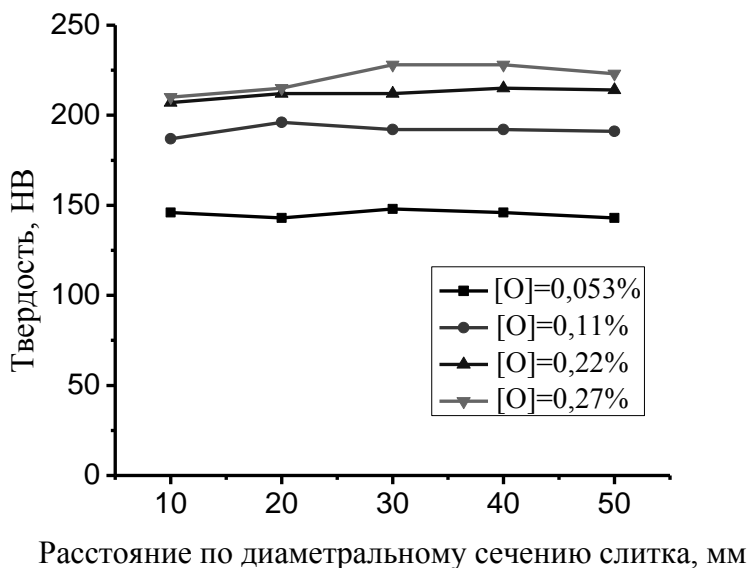


Рис. 2. Распределение твердости в образцах литого титана в зависимости от содержания кислорода

устойчивости переохлажденной β -фазы при увеличении содержания кислорода и, вследствие этого, протеканием превращения при непрерывном охлаждении при более низкой температуре.

Это связано с тем, что при протекании $\beta \rightarrow \alpha$ превращения по сдвиговому механизму кристаллы α' -фазы растут в пределах исходных крупных дендритов β -фазы (рис. 3). Формирование этой структуры сопровождается резким возрастанием твердости.

Образование игольчатой структуры может быть обусловлено следующим. Известно, что α' -фаза образуется при ускоренном охлаждении из β -области. Поскольку тепловой режим выплавки всех слитков в квазистационарном периоде был одинаковым, то переход к формированию сдвиговых структур может объясняться повышением

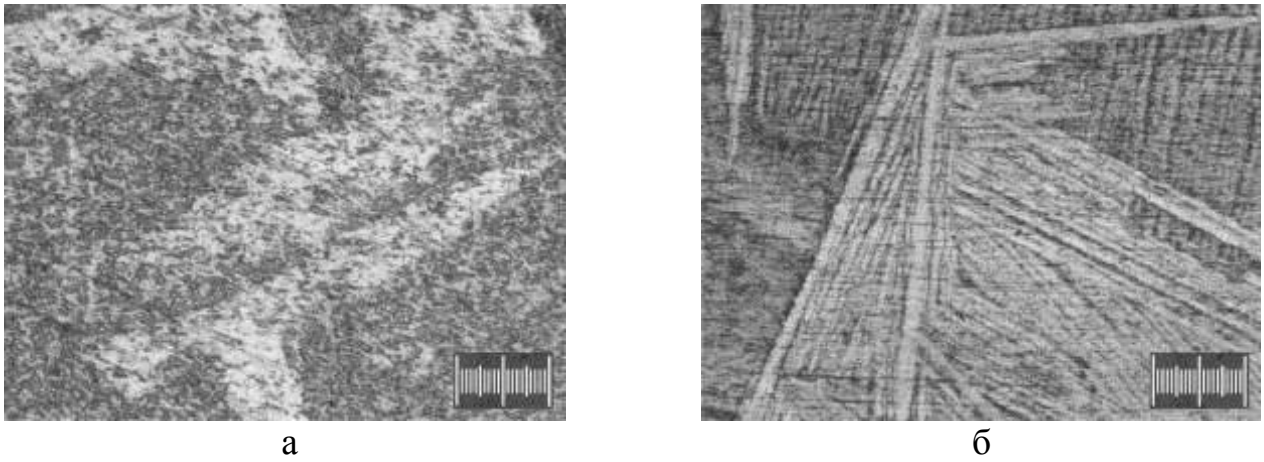


Рис. 3. Структура литого титана, легированного кислородом из газовой фазы:
а - $[O]=0,075\%_{\text{мас.}}$; б - $[O]=0,27\%_{\text{мас.}}$, $\times 100$

Предположение о том, что влияние кислорода на формирование структуры при $\beta \rightarrow \alpha$ превращении связано с изменением скорости превращения, подтверждается результатами исследования структур сплавов в отожженном и закаленном состояниях (рис. 4).

Как видно (рис. 4), после отжига структура металла всех образцов состоит из крупных вытянутых ориентированных зерен.

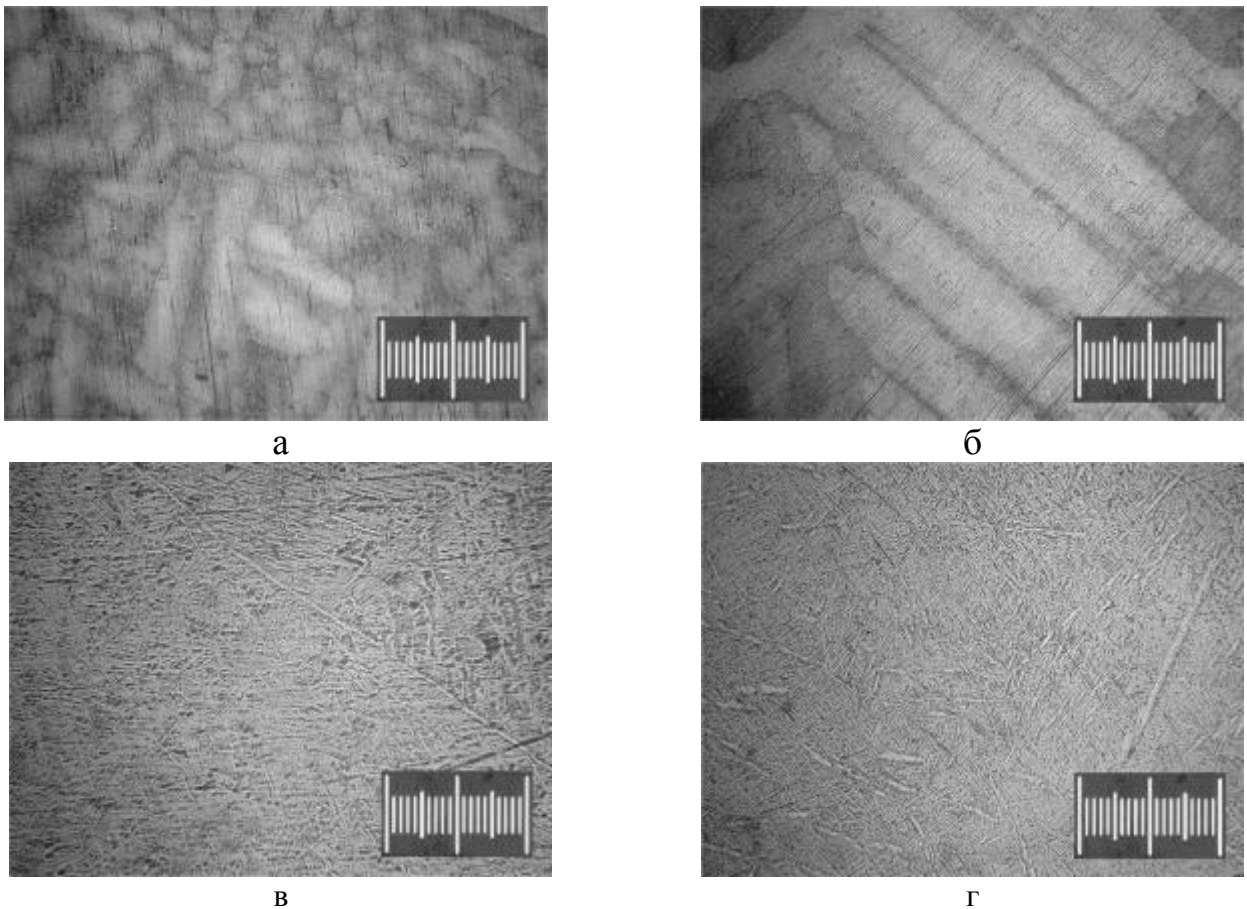


Рис. 4. Структура титана, легированного кислородом из газовой фазы, после отжига (а,б) и закалки (в,г): а,в - $[O]=0,075\%_{\text{мас.}}$; б,г - $[O]=0,22\%_{\text{мас.}}$, $\times 100$

С повышением содержания кислорода размер этих зерен увеличивается. В отдельных группах зерен наблюдается их преимущественная ориентация в одном направлении. С возрастанием содержания кислорода в исследованном интервале поперечный размер зерен возрастает в 3,5 – 4 раза. Во всех образцах после закалки наблюдается дисперсная игольчатая структура. В сплавах с низким (менее 0,11%_{мас.}) содержанием кислорода в закаленном состоянии иглы растут преимущественно в пределах крупных полиэдрических зерен. Границы полиэдрических зерен прорисовываются прослойками светлотравящейся структурной составляющей. При содержании кислорода 0,11%_{мас.} и выше травимость игл резко возрастает, а их размер растет с увеличением содержания кислорода. В работе сделано предположение об упрочнении титана под воздействием кислорода в результате формирования пересыщенного твердого раствора и последующего выделения дисперсных частиц. Исходя из анализа диаграмм состояния, приведенных различными авторами [14-16], сделан вывод о том, что выделение избыточных фаз возможно при температуре ниже 600°C. В результате выбран режим термической обработки, который заключался в отжиге, закалке при T=1100°C и старении при температурах 150°C, 350°C и 500°C.

Исследование влияния параметров старения на твердость показало, что практически отсутствует временная зависимость твердости от времени выдержки (рис. 5). Вероятно, это объясняется тем, что в исследованных режимах не происходит формирования выделений. Это подтверждается данными микроструктурных исследований.

Установлено, что в сплавах с содержанием кислорода менее 0,11%_{мас.} после закалки формируется мелкодисперсная слаботравящаяся игольчатая структура. В ней выявляются границы зерен, очерченные выделениями светлой фазы.

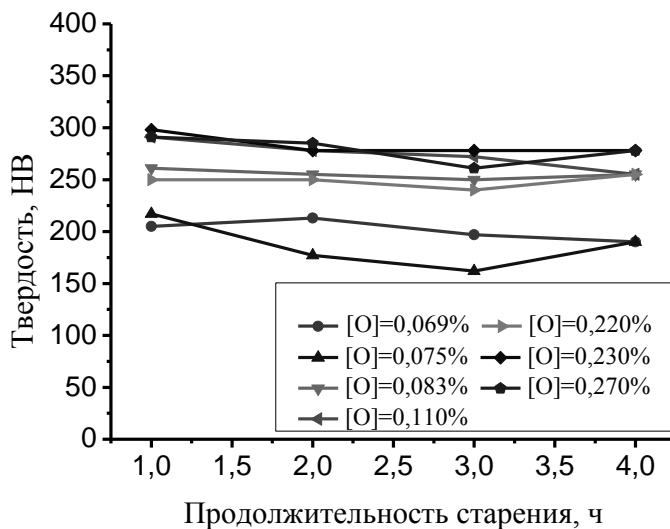


Рис. 5. Значения твердости титана с различным содержанием кислорода после старения при температуре 350°C в зависимости от времени выдержки

Поскольку эти границы не соответствуют структурным элементам, наблюдавшимся в отожженном состоянии, можно предположить, что это границы бывших зерен β -фазы. Старение приводит к уменьшению контраста травления игольчатой структуры, контуры игл становятся прерывистыми, что может быть связано с протеканием процессов рекристаллизации наклепанной структуры сдвигового превращения.

В сплавах с содержанием кислорода более 0,11%_{мас.} наблюдаемые отличия связаны с тем, что после закалки формируется игольчатая структура с отдельными участками, внутри которых их строение не выявляется. После старения контраст травления игл усиливается, они выявляются во всех участках структуры,

размывания границ игл не наблюдается, что свидетельствует о замедлении процессов рекристаллизации под влиянием повышенного содержания кислорода. Размер элементов игольчатой структуры больше, чем в сплаве с низким содержанием кислорода.

Учитывая, что методами оптической металлографии в структуре не выявлено выделений дисперсных частиц, провели исследования металла методами растровой электронной микроскопии (рис. 6). Исследование в режиме обратнорассеянных электронов, при котором контраст зависит от атомного номера химического элемента, показало, что при увеличениях $\times 1000 - \times 5000$ в травленном состоянии на поверхности образцов формируется контраст, образованный светлыми и темными участками. Однако результаты локального химического анализа не выявили статистически значимой связи между концентрацией элементов и наблюдаемыми деталями структуры. Предположили, что видимые при больших увеличениях детали структуры являются следствием неравномерного травления и не соответствуют реальному структурному состоянию сплава. Поэтому исследования повторили на этих же образцах в нетравленном состоянии.

Как видно (рис. 6), при наблюдении нетравленных образцов в том же режиме контраст не возникает. Это свидетельствует о том, что причиной проявления контраста на травленных образцах является неравномерность травления.

В результате выполненных исследований установлено, что в рассмотренном диапазоне концентраций кислорода в титане при увеличениях изображений до $\times 5000$ сформированных включений не наблюдается. Отсутствие дисперсных выделений подтверждается также и тем фактом, что зафиксировано влияние содержания кислорода на температуру фазового превращения. Так, при закалке образцов, содержащих $0,053\%_{\text{мас.}}$ и $0,27\%_{\text{мас.}}$ кислорода, от 910°C отмечено формирование гомогенной структуры в первом случае и структуры, образованной двумя составляющими, во втором. Наблюдается структура образованная крупными ориентированными вытянутыми кристаллами с различной травимостью (предположительно $\alpha + \alpha'$), т.к. при этой температуре, согласно диаграмме состояния Ti-O, сплав находится в 2-х фазной области.

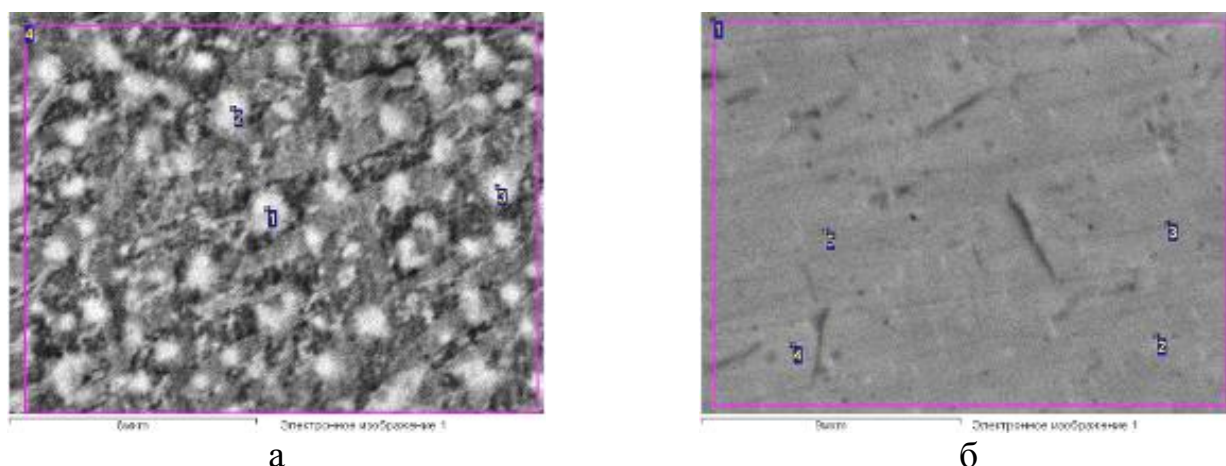


Рис. 6. Растровое изображение поверхности образца с содержанием кислорода $0,27\%_{\text{в.с.}}$ в режиме обратнорассеянных электронов в травленном (а) и нетравленном (б) состояниях, $\times 5000$

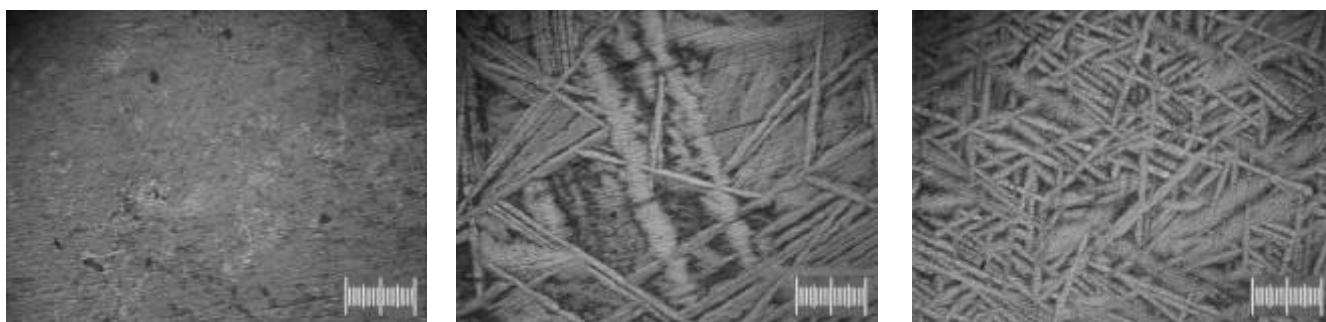
Таким образом, результаты исследований структуры и свойств титана, легированного кислородом из газовой фазы при КЭШП, показали, что данный способ обеспечивает хорошую химическую и структурную однородность металла. Исследование микроструктуры титана, легированного кислородом из газовой фазы, показало, что после упрочняющей термической обработки в структуре не выявлено выделения дисперсных частиц и кислород находится в твердом растворе.

В работе также экспериментально оценено влияние легирования титана при КЭШП кислородом из порошка TiO_2 на структуру и свойства металла. Для легирования использовали порошок TiO_2 микро- и наноразмеров. Получали слитки с содержанием кислорода в металле от $0,30\%_{\text{мас}}$ до $0,73\%_{\text{мас}}$.

Установлено, что применение в качестве кислородсодержащей лигатуры порошков TiO_2 приводит как к повышению содержания кислорода в металле, так и изменению структуры и твердости титана (рис. 7).

Так (рис. 7), в образце титана с содержанием кислорода $0,09\%_{\text{мас}}$ (сравнительная плавка без ввода оксида титана) наблюдается равноосная, крупнозернистая структура. В металле же с содержаниями кислорода $0,57\%_{\text{мас}}$ и $0,73\%_{\text{мас}}$ она имеет вид «корзиночного плетения». В образце титана, легированном кислородом из нанопорошка TiO_2 , микроструктура более развитая, иголки вытравливаются эффективнее (рис. 7 в). Выявленная структура более дисперсная.

Структурные изменения титана после КЭШП с присадками порошков TiO_2 существенно изменяют и его твердость. Так, если обычный титан КЭШП имеет твердость 125 НВ, то с увеличением содержания кислорода от $0,30$ до $0,73\%_{\text{мас}}$ она возрастает от 205 до 295 НВ соответственно. В результате легирования кислородом из микропорошка она составила 285 НВ, а при использовании нанопорошка-295НВ.



а-[O]= $0,09\%_{\text{мас}}$.

б-[O]= $0,57\%_{\text{мас}}$.

в-[O]= $0,73\%_{\text{мас}}$.

Рис. 7. Структура титана КЭШП: а-нелегированного кислородом, б и в-легированного кислородом из порошка оксида титана (б – микроразмера, в-наноразмера), $\times 100$

Таким образом, установлено, что при использовании в качестве кислородсодержащей лигатуры порошков оксида титана микро- и наноразмеров наблюдаются изменения структуры титана и рост его твердости.

На следующем этапе изучены особенности структурных превращений в титане, легированном кислородом. Представлены результаты исследования влияния кислорода на структуру при термическом и деформационном воздействиях. Поскольку предыдущие исследования не выявили факта выделения частиц при кристаллизации и термической обработке титана, предположили, что кислород в

нем остается в твердом растворе. В этом случае он должен оказывать влияние на температуру полиморфного превращения $\alpha \rightarrow \beta$.

Методом пробных закалок определены температуры начала и конца фазового превращения $\alpha \rightarrow \beta$ для титана, легированного кислородом из газовой фазы до содержаний 0,053%_{мас.} и 0,27%_{мас.}. Судя по микроструктурным изменениям температура начала полиморфного превращения титана, содержащего 0,053%_{мас.} кислорода, составляет $-920 \pm 5^\circ\text{C}$, а интервал температур превращения – не более 15°C . Температура же начала полиморфного превращения титана с концентрацией кислорода 0,27%_{вс.} составляет $-935 \pm 5^\circ\text{C}$, а конца области полиморфного превращения – $985 \pm 5^\circ\text{C}$. Полученные данные подтверждают тот факт, что кислород в рассмотренном диапазоне концентраций в титане не образует стабильных соединений и при температурах нагрева в исследованном интервале от 870 до 1000°C находится в твердом растворе. Таким образом, при назначении режимов термической обработки кислородсодержащих титановых сплавов следует учитывать содержание в них кислорода.

Установлено, что с повышением содержания кислорода морфология структуры титана изменяется от полиэдрической к игольчатой. В тоже время, во всем исследованном диапазоне концентраций кислорода структура металла остается однофазной и выделений избыточных фаз не наблюдается. Это может быть связано с неравновесным характером кристаллизации из-за относительно высокой скорости охлаждения слитка в водоохлаждаемом кристаллизаторе при электрошлаковом переплаве. Поэтому для получения равновесной структуры образцы полученных сплавов были подвергнуты отжигу при температуре 1100°C (в области стабильности β -фазы) и охлаждению с печью.

С повышением содержания кислорода морфология структуры отожженного титана практически не изменяется. При этом обращает на себя внимание тот факт, что в структуре выделяются темно- и светлотравящиеся участки. Причем, с ростом содержания кислорода, доля светлой фазы увеличивается. Предположили, что различная травимость связана с формированием разных структурных или фазовых составляющих в сплаве. Для проверки этого выполнили рентгеноструктурный анализ образцов с содержанием кислорода 0,053%_{мас.} и 0,27%_{мас.}, а также определили микротвердость структурных составляющих.

Результаты рентгеноструктурного анализа показали, что, несмотря на формирование гетерогенной структуры, с точки зрения фазового состава, сплавы остаются однофазными и имеют гексагональную решетку α - модификации титана. Результаты измерения микротвердости приведены на рис.8.

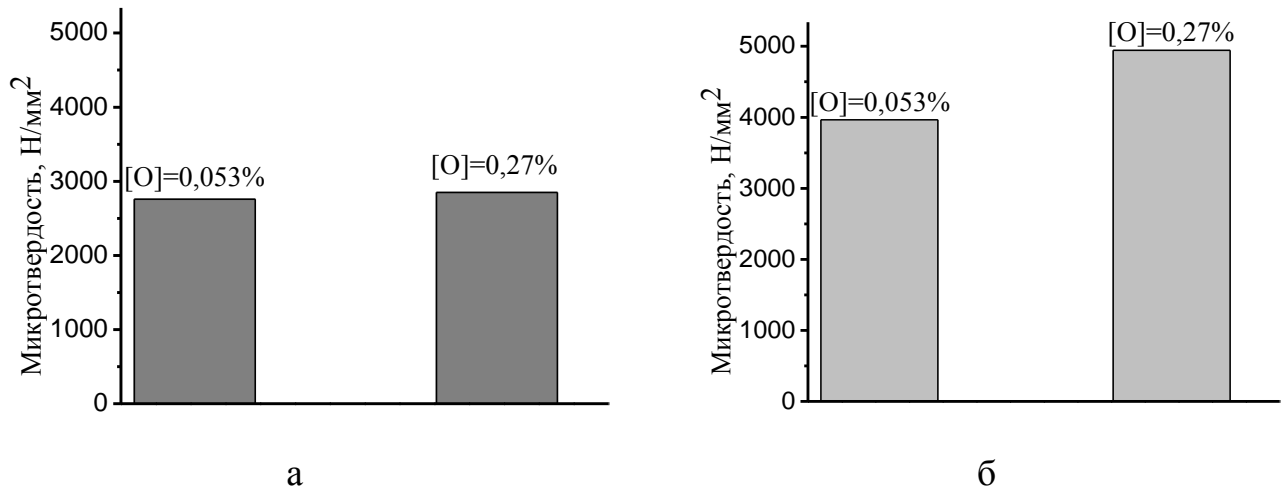


Рис. 8 . Микротвердость структурных составляющих титана, легированного кислородом: а - темная составляющая; б – светлая составляющая

Как видно (рис. 8), микротвердость темной составляющей в обоих сплавах находится на постоянном уровне 2760 – 2850 Н/мм². Микротвердость светлой составляющей значительно выше и меняется в зависимости от содержания кислорода в титане. Она значимо превышает микротвердость темной составляющей, и ее значение статистически достоверно возрастает с увеличением содержания кислорода. Объяснить эту закономерность возможно расслоением твердого раствора кислорода в α -Ti на две составляющие при комнатной температуре. При этом содержание кислорода в одной из них (темной) остается постоянным и более низким, чем в другой (светлой). В светлой составляющей она выше и является переменной. С ростом общего содержания кислорода в сплаве его концентрация в светлой составляющей увеличивается, что приводит к повышению микротвердости. Поскольку кислород образует твердый раствор внедрения, то параметр гексагональной решетки c титана, легированного кислородом, несколько выше, чем у чистого титана и составляет 0,4686 нм в сравнении с 0,4679 нм [17-19].

Анализ полученных данных показывает, что расслоение твердого раствора может приводить к дополнительному упрочнению сплава, однако повышает опасность хрупкого разрушения. Учитывая это, проанализировано строение изломов образцов сплавов с различным содержанием кислорода, полученных после испытаний на растяжение. Как видно (рис. 9), при содержании кислорода 0,053%_{вс.} излом имеет вязкий характер.

Повышение содержания кислорода в металле до 0,11%_{мас.} приводит к появлению в изломе хрупких участков. При дальнейшем возрастании содержания кислорода до 0,22%_{мас.} излом становится все более хрупким и изменяется ориентация его поверхности. Вместе с тем, на поверхности практически не видно блестящих фасеток интеркристаллитного излома. Она остается матовой с развитым рельефом, состоящим из различно ориентированных участков разрушения. При содержании же кислорода 0,27%_{мас.} формируется типичный хрупкий интеркристаллитный излом. Из исследования микроструктуры материалов в участках, прилегающих к поверхности разрушения, видно, что при низком (0,053%_{мас.}) содержании кислорода разрушение имеет вязкий характер. Повышение

содержания кислорода в титане до $0,11\%_{\text{мас.}}$ приводит к тому, что отдельные участки поверхности излома становятся связанными с ориентированными группами зерен «корзиночного плетения», хотя разрушение не является абсолютно хрупким и поверхность разрушения проходит через такие группы. При концентрации кислорода $0,27\%_{\text{мас.}}$ зафиксировано качественное изменение характера разрушения, состоящее в формировании протяженных участков излома, проходящих по границам зерен.

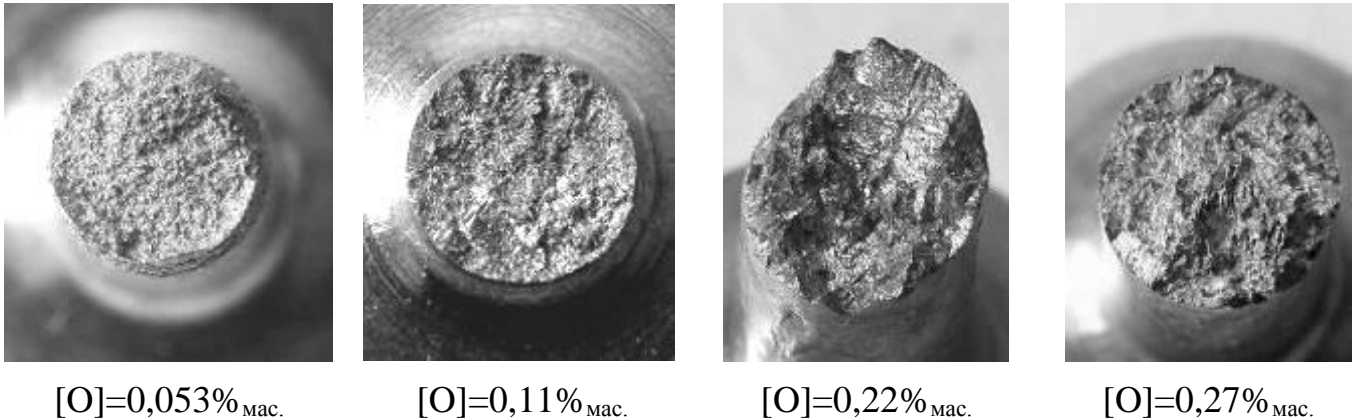


Рис. 9. Поверхности излома разрывных образцов из титана с различным содержанием кислорода

Таким образом, повышение содержания кислорода изменяет морфологию микроструктуры сплава, что приводит к развитию хрупкого разрушения при растяжении. Основным микроструктурным фактором является формирование крупнозернистой структуры. В этом случае для повышения пластичности необходимо проводить обработки, измельчающие структуру. Однако нельзя исключить, что по границам зерен происходит выделение избыточных фаз, охрупчивающих границы.

Поскольку вопрос о фазовом и структурном составе при низких температурах титановых сплавов, легированных кислородом, в литературе освещен недостаточно, для изучения особенностей разрушения таких сплавов образцы металла с содержанием кислорода $0,053\%_{\text{мас.}}$ и $0,27\%_{\text{мас.}}$ подвергали ударному разрушению при температуре -196°C с целью получения хрупкого характера излома и выявления деталей структуры, способствующих протеканию разрушения.

На рис. 10 показана морфология поверхности излома образцов титана с различным содержанием кислорода, выявленная методом РЭМ.

Как видно, при высоком содержании кислорода излом хрупкий. Излом образца титана с низким содержанием кислорода имеет смешанный характер. В нем присутствуют как участки вязкого ячеистого разрушения, так и участки квазихрупкого и хрупкого разрушения. Вместе с тем, обращает на себя внимание тот факт, что на всех исследованных поверхностях не наблюдается частиц второй фазы, ответственных за развитие процессов разрушения.

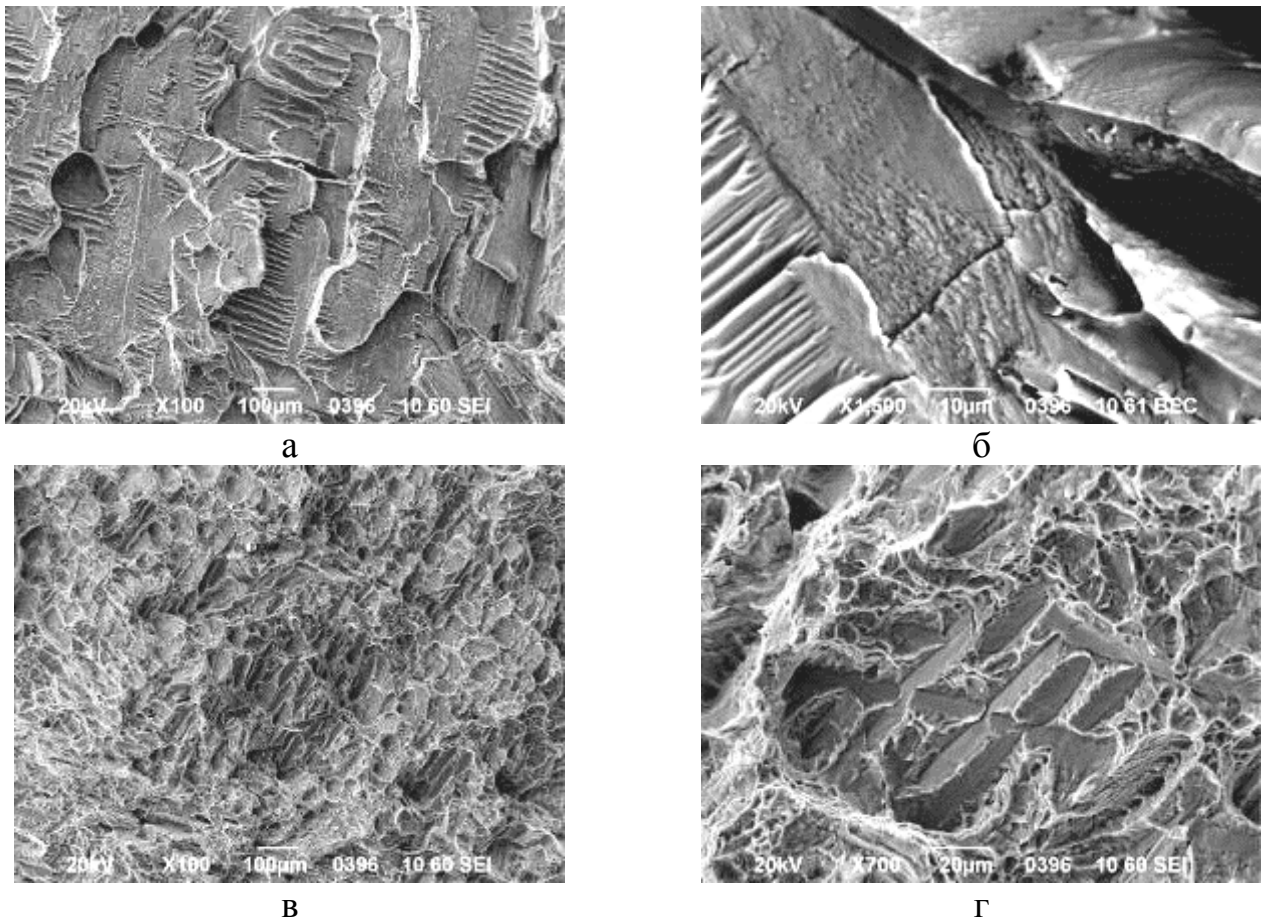


Рис. 10. Морфология поверхности излома образцов титана с содержанием кислорода $0,27\%_{\text{мас.}}$ (а,б) и $0,053\%_{\text{мас.}}$ (в,г), выявленная методом РЭМ. Увеличения указаны на фото

Это подтверждается в работе и результатами фрактографических исследований на угольных репликах (рис.11).

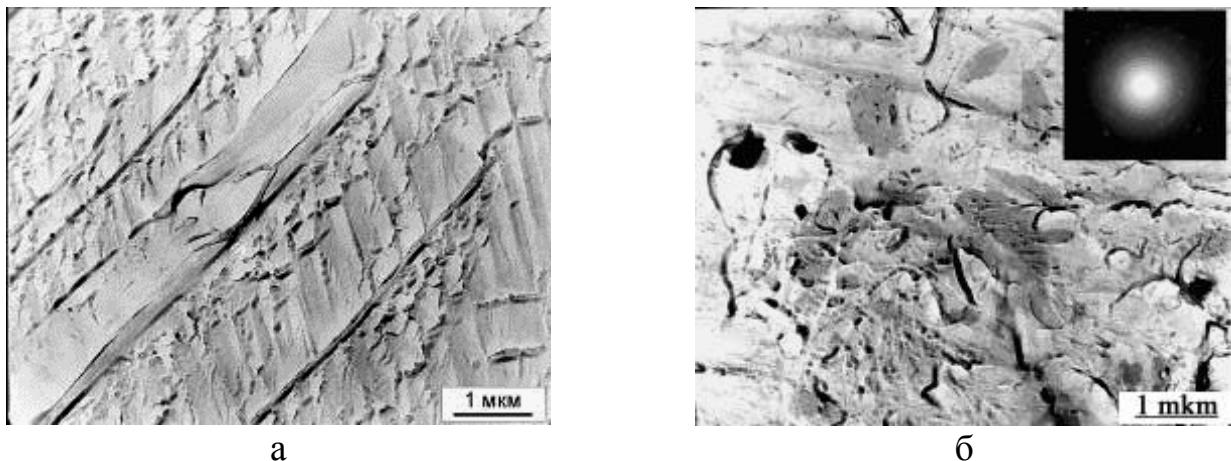


Рис. 11. Морфология поверхности изломов образцов титана с содержанием кислорода $0,053\%_{\text{мас.}}$ (а) и $0,27\%_{\text{мас.}}$ (б), выявленная методом ПЭМ ($\times 10000$)

Таким образом, результаты исследования свидетельствуют о том, что в рассмотренном интервале концентраций кислорода в титане не образуются компактные включения избыточных фаз и хрупкий характер разрушения металла

связан с формированием огрубленной литой структуры. Учитывая, что титан при нагреве испытывает фазовое превращение, возможно изменять размерные характеристики структурных элементов методами термического воздействия. В готовых изделиях титановые сплавы используются преимущественно после деформационной и термической обработок. Поэтому с практической точки зрения большое значение имеет влияние кислорода на формирование структуры сплава после таких воздействий. Так, например, видно (рис. 12), что сдвиговое превращение при закалке от температур 980-1000°C приводит к формированию дисперсных игольчатых кристаллитов, которые растут внутри первичных зерен β -фазы.

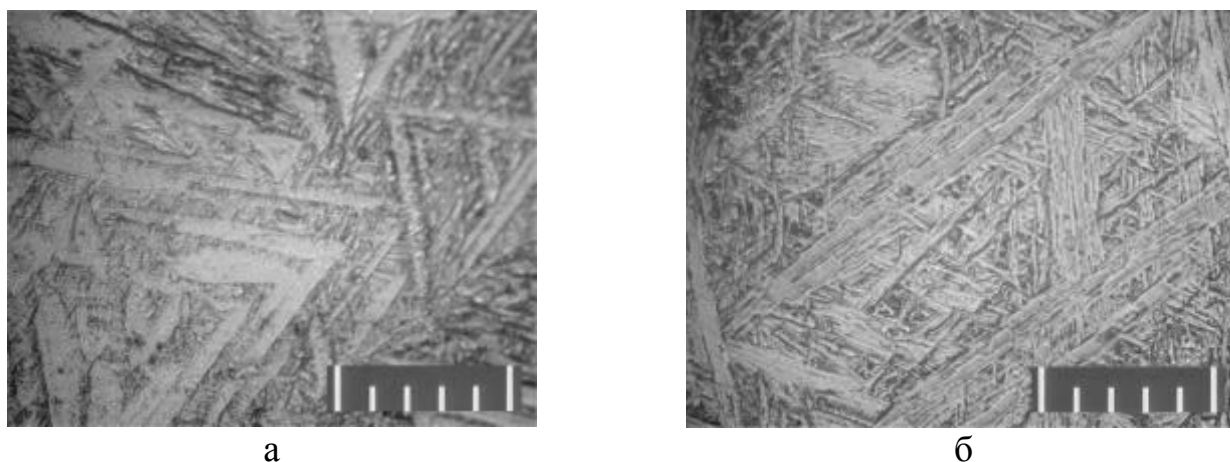


Рис. 12. Структура титана, содержащего 0,053%_{мас.} (а) и 0,27%_{мас.} (б) кислорода, после закалки, $\times 500$

Растущие иглы взаимно блокируют собственный рост и это сглаживает разницу в размерах структурных элементов, характерную для отожженного состояния. Поэтому отрицательное влияние кислорода на структуру сплава может быть скомпенсировано последующей термической обработкой. Повышение содержания кислорода в титане увеличивает склонность к протеканию $\beta \rightarrow \alpha$ превращения по сдвиговому механизму с формированием структур игольчатой морфологии. С повышением содержания кислорода в игольчатых кристаллах α' -фазы формируется все более развитая многоуровневая структура, образованная иглами различного размера, что дополнительно измельчает строение сплава.

ВЫВОДЫ

1. На основании анализа состояния проблемы показано, что для обеспечения разработки и производства высокоэффективных сплавов системы «титан – кислород» необходимо дальнейшее развитие представлений о структурных механизмах влияния кислорода на формирование структуры и свойств сплавов при кристаллизации, термическом и деформационном воздействиях.

2. В работе изучены структуры и свойства титана, легированного кислородом из кислородсодержащей лигатуры, газовой фазы и порошка оксида титана при камерном электрошлаковом переплаве титановой губки. Установлено, что в

исследованном диапазоне концентраций от 0,053%_{мас.} до 0,73%_{мас.} кислород оказывает влияние на формирование фаз и изменение их морфологии. Так, при содержаниях кислорода от 0,053%_{мас.} до 0,22%_{мас.} в металле формируется однородная однофазная структура характерная для технического титана, образованная полиэдрическими зернами α -фазы. Увеличение концентрации кислорода в титане более 0,22%_{мас.} приводит к формированию микроструктуры, имеющей типичный игольчатый характер, позволяющий классифицировать ее как α' -фазу. При этом, с повышением содержания кислорода в титане от 0,053%_{мас.} до 0,73%_{мас.} существенно повышается твердость (от 121 до 350 НВ) и прочность титана (от 380 до 795 Н/мм²).

3. Показано, что в равновесном (отожженном) состоянии происходит формирование неоднородного твердого раствора кислорода в α -Ti, состоящего из участков с различной травимостью. Микротвердость в темнотравящихся участках остается более низкой и постоянной, а в светлотравящихся – возрастает в 1,3 раза при увеличении общего содержания кислорода в титане. При этом средний размер структурных элементов (вытянутых ориентированных зерен, расположенных по типу «корзиночного плетения») увеличивается в 2.5 – 3 раза.

4. Установлено, что в исследованном интервале концентраций кислорода (0,053-0,73%_{мас.}) не наблюдается формирования компактных включений соединений «титан – кислород» при отпуске закаленных из однофазной β -области сплавов. Основным структурным превращением при нагреве после закалки является рекристаллизация игольчатой структуры. Повышение содержания кислорода в сплаве приводит к торможению процесса рекристаллизации.

5. Охрупчивание сплавов системы «титан – кислород» связано с формированием огрубленной литой структуры и не является следствием выделения дисперсных фаз. При достижении концентрации кислорода более 0,22%_{мас.} изменяется характер развития трещины в литых сплавах и транскристаллитный излом сменяется интеркристаллитным.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ryabtsev A. D., Troyansky A. A. Elestroslag remelting of metals and alloys under fluxes with active additions in furnaces of chamber type (ChESR) // Proceeding of the 2005 International Symposium on Liquid Metal Processing and Casting «LMPC 2005». Santa Fe, USA, September 18-21, 2005.

2. Рябцев А. Д., Троянский А. А. Электрошлаковый переплав металлов и сплавов под флюсами с активными добавками в печах камерного типа // Электromеталлургия. – 2005. – № 4. – С. 25-32.

3. Рябцев А.Д. , Троянский А.А. , Давыдов С. И. Рафинирование титана от кислорода и азота при электрошлаковом переплаве // Современная электromеталлургия.-2009.-№4.-С.1-3.

4. Троянский А. А., Рябцев А. Д. О работах Донецкого национального технического университета по электрошлаковой выплавке и рафинированию титана // Титан – 2007. – № 1. – С.28-31.

5. Benz M.G., Meschter P.J., Nic J.P., Perocchi L.C., Gigliotti M.F.X, Gilmore R.S., Radchenko V.N., Riabtsev A.D., Tarlov O.V., Pashinsky V.V. ESR as a Fast Technique to Dissolve Nitrogen-rich Inclusions in Titanium // *Materials Research Innovations*. 1999, Issue 6 , pp. 364-368. USA.

6. A. D. Ryabtsev, O. A. Troyansky. Chamber Electroslag Remelting (ChESR)- a new method for enhanced quality ingot production // *Proceeding of The Third Biennial Academic Conference Baosteel BAC 2008/ Shanghai, China, September 26-28, 2008.* – P. 39-42.

7. Reitz, J., Friedrich, B., Stoephasius, J.C.; Fundamentals of deoxidation behaviour of Tialloys by chamber ESR with Ca-reactive slags; *Proceedings of the European Metallurgical Conference EMC 2007, June 11-14 2007, Düsseldorf, Germany; ISBN 978-3-940276-06-3.*

8. B. Friedrich, J. Reitz, J.C. Stoephasius, PESR processing of TiAl-electrodes made by aluminothermic reduction, *Proceeding of the 2009 International Symposium on Liquid Metal Processing and Casting «LMPC 2009».* Santa Fe, USA, September 20-23, 2009, P. 295-301

9. Рябцев А.Д., Давыдов С.И., Троянский А.А., Шварцман Л.Я., Рябцева О.А., Пашинский В.В., Феофанов К.Л. Получение титана повышенной прочности путем легирования кислородом в процессе камерного электрошлакового переплава. *Современная электротметаллургия.* – 2007 – № 3. – С.3-6.

10. Ратиев С.Н., Рябцева О.А., Троянский А.А., Рябцев А.Д., Давыдов С.И., Шварцман Л.Я. Легирование титана кислородом из газовой фазы при камерном электрошлаковом переплаве титановой губки. *Современная электротметаллургия.* – 2010 – № 2. – С.8-12.

11. Ryabtsev A.D., Troyansky O.A., Ratiev S.M., Pashynsky V.V., Snizhko O. A. The alloying of titanium by oxygen in the process of chamber electro-slag remelting // *Proceeding of the 2011 International Symposium on Liquid Metal Processing and Casting «LMPC 2011».* Nancy, France, September 18-21, 2011. – P. 39-42.

12. A.D.Ryabtsev. The refining and alloying of titanium in the process of chamber electro-slag remelting // *Slags and fluxes in Modern metallurgy / B.Friedrich and A. Troyansky (eds.)/Proceeding of the International Workshop on Metal-Slag Interactions0/ September 14 to 19 in Yalta, Crimea, Ukraine,Shaker Verlag, Aachen, 2011.* – P. 175 - 188. ISBN 978-3-8440-0481-6.

13. Рябцев А.Д., Троянский А.А., Давыдов С.И., Пашинский В.В., Снижко О.А., Ратиев С.М., Леоха Ф.Л. Возможность камерного электрошлакового переплава получить титан коммерческой чистоты// *Современная электротметаллургия.-2012- №1.-С.7-11.*

14. E.S. Bumps, H.D. Kessler, and M. Hansen // *Trans. Am. Soc.Met.- 1953 -№ 45.- P. 1008-1028.*

15. J.L. Murray and H.A. Wriedt. *Bull.Alloy Phase Diagrams.* – 1987- № 8.- P. 148-165.

16. M.W. Chase, Jr., J.L. Curnutt, H. Prophet, R.A. McDonald, and A.N. Syverud. *J. Phys. Chem. Ref. Data.- 1975- №4.- P. 175.*

17. Свойства элементов: Дел. изд. В 2-х кн. Кн. 1 / Под редак. Дрица М. Е. – 2-ое изд., перераб. и доп. – М.: Металлургия, ГУП "Журнал Цветные металлы", 1997. – 432 с.
18. Titanium: a technical guide/Matthew J. Donachie, Jr.-2nd ed. p. cm. Includes bibliographical references and index.-2000.-369 p.
19. G. Lutjering, J.C. Williams. Titanium-2nd ed. springer.-2007.-431 p.