

Изобретение относится к металлургии, в частности к технологии электрошлакового переплава титана и сплавов на его основе и может быть использовано также для переплава титановой губки и титановых отходов в слитки.

Основная техническая проблема, требующая решения при переплаве титана и его сплавов - предохранение переплавляемого металла от его загрязнения вредными примесями. Вследствие высокой химической активности титана он чрезвычайно легко загрязняется при контакте с воздухом. Основными элементами, загрязняющими титан и существенно ухудшающими его потребительские (в первую очередь механические) свойства, являются кислород, азот и углерод.

По этой причине все известные способы переплава титана и его сплавов предусматривают защиту плавильного пространства от атмосферы воздуха.

Известен способ электрошлакового переплава [ЭШП] расходующих электродов из прессованной титановой губки в слитки с использованием чистого CaF_2 в качестве флюса [1]. Известный способ [1] предусматривает использование закрытой печи ЭШП камерного типа. Перед началом процесса установку вакуумируют для удаления воздуха, заполняют очищенным аргонem и ведут переплав при постоянной продувке установки аргонem под избыточным давлением до 1,2 атм при расходе 5-10 л аргона на 1 кг переплавленного металла. Способ позволяет надежно изолировать плавильное пространство от доступа воздуха и получать слитки высококачественного титана.

Однако известный способ обладает рядом существенных недостатков: чрезмерной: сложностью и громоздкостью установки, неудобством ее обслуживания, необходимостью использования больших количеств высокочистого аргона. Другим недостатком является низкая производительность установки, вызванная невозможностью переплава расходующих электродов крупных размеров (так как размеры расходующих электродов ограничены размерами защитной камеры) и высокой длительностью и трудоемкостью операций по подготовке установки к работе и извлечению готовых слитков.

Известен также способ электрошлакового переплава расходующих электродов из титановой губки в слитки под флюсовым затвором с использованием в качестве флюса, чистого CaF_2 .

Сущность способа заключается в изоляции плавильного пространства от воздуха установкой над кристаллизатором специальной, продуваемой очищенным аргонem, камеры с флюсовым затвором - уплотняющим устройством, заполненным порошкообразным CaF_2 и позволяющим осуществлять беспрепятственное перемещение расходующего электрода по ходу его переплава. Сочетание использования флюсового затвора с подачей аргона позволяет надежно изолировать зону плавления от доступа воздуха и производить переплав расходующих электродов большого размера в слитки высококачественного титана.

Однако известный способ [2] имеет ряд недостатков: сложность конструкции установки, длительность подготовки ее к работе, использование больших количеств высокочистого аргона. Кроме того, при реализации известного способа предъявляются повышенные требования к форме и характеру поверхности расходующего электрода. Использование расходующих электродов с изменяющимся сечением или неровной поверхностью вызывает просыпание флюса через затвор в шлаковую ванну. Следствием этого является повышенный расход флюса и ухудшение качества поверхности наплавляемого слитка за счет изменения режима осуществления процесса переплава. Это делает практически невозможным переплав расходующих электродов, сваренных из титановых отходов и штабиков прессованной титановой губки.

Наиболее близким по технической сущности и достигаемому результату к заявляемому изобретению является способ электрошлакового переплава металлов, включающий изоляцию шлаковой ванны и зоны плавления от доступа воздуха путем формирования на поверхности шлаковой ванны газоизолирующего покрытия подачи на шлак углеродных материалов, способных к терморасщеплению.

Способ высокотехнологичен: позволяет переплавлять расходующие электроды крупных размеров и не предъявляет особых требований к качеству поверхности и форме сечения электрода; отличается высокой производительностью и экономичностью, так как исключает необходимость использования защитной атмосферы аргона.

Способ обеспечивает надежную изоляцию шлаковой ванны и зоны плавления металла от доступа воздуха и получение слитков высококачественного металла при переплаве стали, однако при переплаве титана использование способа-прототипа не во всех случаях обеспечивает высокое качество наплавляемых слитков титана. Наблюдается существенное повышение содержания углерода, кислорода и азота в металле и, как следствие, ухудшение механических свойств получаемого титана.

Техническим эффектом заявляемого изобретения является осуществление процесса электрошлакового переплава титана с использованием защитного покрытия из терморасщепленного графита (ТРГ), позволяющего гарантированно получать слитки титана высокого качества при одновременном сохранении высокой технологичности способа.

Технический эффект заявляемого изобретения достигается тем, что, в отличие от известного способа электрошлакового переплава металла, включающего изоляцию шлаковой ванны и зоны плавления металла от доступа воздуха путем формирования на поверхности шлаковой ванны газоизолирующего покрытия из терморасщепленного графита введением на указанную поверхность способов к терморасщеплению углеродных материалов, изоляцию шлаковой ванны и зоны плавления титана от доступа воздуха осуществляют путем формирования на поверхности шлаковой ванны слоя терморасщепленного графита с насыпной плотностью в диапазоне 0,001-0,01 г/см³.

Отличительной особенностью заявляемого изобретения от прототипа является то, что изоляцию шлаковой ванны и зоны плавления металла от доступа воздуха осуществляют путем формирования на шлаке слоя терморасщепленного графита с насыпкой плотностью в диапазоне 0,001-0,01 г/см³.

Реализация заявляемого изобретения возможна в нескольких вариантах.

По одному из вариантов защитный слой ТРГ формируют путем подачи на шлаковую ванну терморасщепленного графита, полученного предварительно любым из известных способов, в том числе путем термического или химического (реагентного) расщепления соединений интеркалирования графита

(СИГ).

По другому варианту защитный слой из ТРГ на поверхности шлаковой ванны формируют путем подачи на нее любых соединений интеркалирования графита, способных к терморасщеплению и получаемых любыми известными способами. В качестве таких соединений могут быть использованы, например, соединения интеркалирования графита с кислотами Бренстеда и Льюиса, такими, как HNO_3 , H_2SO_4 , HClO_4 , CF_3COOH , FeCl_3 , AlCl_3 , SbCl_5 , а также соединения интеркалирования графита с металлами, такими, как K, Na, Mg, Ca, Sr, и остаточные соединения указанных СИГ, полученных химическими или электрохимическими способами.

По третьему варианту защитный слой ТРГ на поверхности шлаковой ванны формируют путем подачи на нее графитсодержащих смесей, способных к образованию терморасщепленного графита при нагревании. Отметим, что такие смеси не являются соединениями интеркалирования графита, а представляют собой механические смеси графита с расщепляющим агентом. В качестве таких агентов в указанных смесях могут быть использованы, например, перхлораты и нитраты металлов, хлорное железо и хлорная кислота.

Указанные варианты допускают реализацию заявляемого изобретения в различных модификациях. Отметим возможность применения ТРГ и графита, способного к терморасщеплению при нагревании, как в виде порошка, так и в виде гранул, таблеток, блоков, в том числе и полученных с использованием различных связующих.

Указанные варианты реализации заявляемого изобретения имеют лишь иллюстрированный характер и не ограничивают объема изобретения.

Реализация заявляемого изобретения позволяет осуществлять переплав расходуемых титановых электродов на воздухе в открытых печах ЭШП без изоляции плавильного пространства продуваемым аргоном специальными защитными устройствами и гарантированно получать при этом слитки высококачественного металла. Отметим, что заявляемое изобретение обладает всеми преимуществами способа-прототипа: высокой технологичностью, экономичностью, возможностью переплава расходуемых электродов с переменным сечением и неровной поверхностью.

Указанный технический эффект, по нашему мнению, обусловлен высокоэффективной изоляцией шлаковой ванны и зоны плавления металла от доступа воздуха слоем терморасщепленного графита с насыпной плотностью в диапазоне 0,001-0,01 г/см³.

Терморасщепленный графит представляет собой низкоплотный углеродный материал ($\gamma = 0,1-0,001$ г/см³) с высокой удельной поверхностью ($S_{уд} = 5-100$ м²/г), червеобразные частицы которого переплетены между собой и образуют труднопроницаемую для газов теплоизолирующую массу.

Фактически, при реализации как способа-прототипа [3], так и заявляемого изобретения на поверхности расплавленного металла формируется устойчивое слоистое защитное покрытие следующего строения. К поверхности металла примыкает слой расплавленного шлака, над которым расположена газовая полость, ограниченная сверху слоем терморасщепленного графита. Нижняя часть указанного слоя терморасщепленного графита имеет температуру, близкую к температуре расплава, а верхняя имеет температуру, близкую к температуре окружающей среды. Очевидно, что газовая полость образуется в результате газификации нижней, раскаленной части слоя терморасщепленного графита медленно диффундирующим через него кислородом воздуха. Поскольку при газификации углерода в условиях недостатка воздуха реакция протекает по уравнению $2\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}$ (то есть из одного объема кислорода образуется два объема монооксида углерода), в защитном слое терморасщепленного графита возникает поток монооксида углерода, направленный вверх.

Таким образом, защитный слой ТРГ заполняется монооксидом углерода, который далее сгорает при контакте с воздухом на верхней поверхности слоя ТРГ. При этом практически полностью устраняется доступ воздуха к поверхности шлаковой ванны и зоне плавления металла.

Данный механизм обеспечивает степень изоляции, достаточную для получения высококачественных слитков при переплаве низкоактивных металлов, например, стали. В этом случае требуемая степень изоляции достигается во всем диапазоне насыпной плотности слоя ТРГ от 0,1 до 0,001 г/см³.

Однако при переплаве такого высокореакционного металла как титан, экспериментально установлено, что степень изоляции поверхности шлаковой ванны и зоны плавления, необходимая для получения слитков высокого качества, достигается только при насыпной плотности ТРГ не более 0,01 г/см³. Указанный эффект по всей видимости обусловлен тем, что степень надежности изоляции поверхности шлаковой ванны и зоны плавления определяется скоростью газификации нижней раскаленной части защитного слоя ТРГ. Скорость газификации ТРГ воздухом обратно пропорциональна его насыпной плотности. Таким образом, в случае переплава титана под защитным слоем ТРГ с повышенной насыпной плотностью ($\gamma > 0,01$ г/см³) скорость газификации низка и меньше скорости диффузии воздуха через слой ТРГ. В результате этого непрореагировавший с терморасщепленным графитом кислородом, а вместе с ним и азот, достигают поверхности шлаковой ванны и получают возможность реагировать с переплавляемым титаном.

С другой стороны, из-за низкой скорости газификации ТРГ с повышенной насыпной плотностью наблюдается заметное растворение углерода в шлаковой ванне и, как следствие, загрязнение получаемых слитков титана углеродом.

Использование защитного слоя терморасщепленного графита с насыпной плотностью $\leq 0,01$ г/см³ устраняет перечисленные выше недостатки и обеспечивает гарантированное высокое качество получаемого титана.

Экспериментальным путем установлено, что использование слоя ТРГ с насыпной плотностью 0,001-0,01 г/см³ обеспечивает достижение технического эффекта изобретения, причем качество получаемого металла практически не зависит от насыпной плотности слоя ТРГ в указанном диапазоне. Дальнейшее понижение плотности защитного слоя нецелесообразно, так как требует специальных методов получения ТРГ.

Экспериментальным путем установлено, что для достижения технического эффекта заявляемого изобретения необходимо осуществлять подачу терморасщепленного графита или графита, способного к терморасщеплению, в количестве, обеспечивающем образование на поверхности шлаковой ванны сплошного

защитного слоя и его существование на протяжении всего процесса переплава. Показано, что варьирование толщины этого слоя путем изменения количества подаваемого на поверхность шлаковой ванны терморасщепленного графита или графита, способного к терморасщеплению, практически не оказывает влияния на ход процесса переплава и качество получаемых слитков титана.

При осуществлении заявляемого способа использовали установку электрошлакового переплава А 550-02, оснащенную медным водоохлаждаемым кристаллизатором с внутренним диаметром 120 мм. Переплаву подвергали расходимые электроды диаметром 70 мм, сваренные из штабиков прессованной в проходную матрицу титановой губки марки ТГ-120 (титан губчатый (ТГ) по ГОСТ 7167-77). Установка была оснащена трансформатором А-622-М (номинальная мощность 724 кВА), позволяющим осуществлять переплав при силе тока до 10 кА. Все плавки осуществляли на твердом старте с использованием в качестве флюса 2 кг фторида кальция квалификации "ч" по ГОСТ 7167-77.

Качество получаемых слитков титана оценивали по данным химического анализа на содержание вредных примесей (кислорода, азота, водорода и углерода), а также по механическим свойствам металла: твердости (в единицах НВ), пределу прочности на разрыв (σ_B , кг/мм²), пределу текучести ($\sigma_{0,2}$, кг/мм²), относительному удлинению (δ , %) и относительному сужению (ψ , %).

При реализации заявляемого изобретения использовали терморасщепленный графит (ТРГ), остаточный бисульфит графита, остаточный нитрат графита, а также бинарную механическую смесь графита и расщепляющего агента.

Терморасщепленный графит получали нагреванием в вертикальной трубчатой печи фирмы "Foseco Trading AG" при 1000-1200°C соединения интеркалирования графита с серной кислотой - остаточного бисульфата графита. Остаточный бисульфат графита получали последовательной обработкой порошка природного чешуйчатого графита марки ГТ-1 концентрированным водным раствором хромового ангидрида и концентрированной серной кислотой с последующей обработкой окисленного графита водой и сушкой конечного продукта.

В качестве соединений интеркалирования графита для создания на поверхности шлаковой ванны защитного слоя из ТРГ применяли остаточный бисульфат графита, а также стабилизированный остаточный нитрат графита. Последний синтезировали последовательной обработкой порошка природного чешуйчатого графита марки ГТ-2 дымящей азотной кислотой, ледяной уксусной кислотой, водой и сушкой конечного продукта.

В качестве графитсодержащих смесей, способных к образованию терморасщепленного графита, использовали бинарную механическую смесь, содержащую природный чешуйчатый графит марки ГТ-1 и моногидрат перхлората магния.

Насыпную плотность формируемого на поверхности шлаковой ванны защитного слоя ТРГ варьировали изменением условий синтеза соединений интеркалирования графита и состава содержащих графит смесей, способных к терморасщеплению.

Значение насыпной плотности защитного слоя ТРГ (γ) определяли следующим образом. Образец ТРГ, отобранный с поверхности шлаковой ванны, взвешивали и определяли его объем. Насыпную плотность рассчитывали по формуле $\gamma = m/V$ (где m - масса образца в г, а V - его объем в см³) как среднее арифметическое из трех параллельных измерений.

Изобретение иллюстрируется следующими примерами.

Пример 1. В установку ЭШП открытого типа устанавливают расходимый электрод из прессованной титановой губки, загружают в 2 кг флюса (CaF₂) и начинают переплав. После расплавления шлаковой ванны на ее поверхность подают 10 г терморасщепленного графита с насыпной плотностью γ 0,05 г/см³, предварительно приготовленного путем нагревания при 1200°C соединения интеркалирования графита - остаточного бисульфата графита. На поверхности шлаковой ванны образуется сплошной защитный слой с насыпной плотностью $\gamma = 0,05$ г/см³, обеспечивающий прекращение свечения расплавленного шлака. После этого увеличивают значение силы тока до рабочего значения и начинают переплав расходимого титанового электрода. По мере протекания процесса фиксируют подъем защитного слоя ТРГ без нарушения его целостности, а также наличие на поверхности слоя терморасщепленного графита характерного голубого пламени, свидетельствующего о протекании реакции окисления монооксида углерода до оксида углерода. После окончания переплава металл охлаждают под защитным покрытием в течение 10-15 мин и получают слиток титана массой 10 кг с гладкой поверхностью без визуально фиксируемых следов окисления. Данные химического анализа и механические свойства металла приведены в таблице.

Примеры 2-5. Переплав титана ведут как в примере 1, но варьировать насыпную плотность защитного слоя терморасщепленного графита. Данные приведены в таблице.

Пример 6. Переплав титана ведут как в примере 1, но защитное покрытие из терморасщепленного графита формируют путем подачи на поверхность шлаковой ванны 20 г терморасщепляющегося соединения интеркалирования графита - остаточного бисульфата графита. Данные приведены в таблице.

Пример 7. Переплав титана ведут как в примере 1, но защитное покрытие из терморасщепленного графита формируют путем подачи на поверхность шлаковой ванны 50 г терморасщепляющегося соединения интеркалирования графита - остаточного нитрата графита. Данные приведены в таблице.

Примере. Переплав титана ведут как в примере 1, но защитное покрытие из терморасщепленного графита формируют путем подачи на поверхность шлаковой ванны 70 г содержащей графит смеси, способной к образованию терморасщепленного графита, состоящей из 50 мас.% графита и 50 мас.% моногидрата перхлората магния. Данные приведены в таблице.

Приведенные в таблице данные свидетельствуют о том, что технический эффект изобретения достигается путем формирования на поверхности шлаковой ванны слоя терморасщепленного графита с насыпной плотностью 0,001-0,01 г/см³.

Создание указанного защитного слоя из терморасщепленного графита ведет к достижению технического эффекта изобретения, так как обеспечивает надежную изоляцию шлаковой ванны и зоны плавления титана

от доступа воздуха, что позволяет осуществлять процесс электрошлакового переплава титана в печах ЭШП на воздухе с получением слитков титана гарантированно высокого качества при одновременном сохранении высокой технологичности способа.

Способ прост и может быть реализован в промышленных условиях на печах ЭШП открытого типа, используемых для получения стальных слитков.

Данные химического анализа и механические свойства переплавленного

№ примера	γ слоя ТРГ, г/см ³	Содержание примесей в слитке, мас. %				Механические свойства	
		[O]	[N]	[H]	[C]	σ_B , кг/мм ²	$\sigma_{0,2}$, кг/мм ²
1	0,05	0,21	0,11	0,018	0,25	41,7	30,5
2	0,01	0,11	0,04	0,008	0,11	38,0	30,0
3	0,005	0,10	0,05	0,009	0,11	38,0	30,5
4	0,001	0,10	0,05	0,008	0,10	39,0	31,5
5	0,0008	0,10	0,05	0,008	0,09	38,0	29,0
6 ^a	0,007	0,09	0,04	0,008	0,10	38,0	31,0
7 ^b	0,001	0,10	0,05	0,008	0,10	38,0	30,0
8 ^a	0,009	0,10	0,05	0,008	0,10	38,0	30,0

^a ТРГ получен подачей на шлак остаточного бисульфата графита.

^b ТРГ получен подачей на шлак остаточного нитрата графита.

^a ТРГ получен подачей на шлак смеси графита с моногидратом перхлората магния.