

ЛИТЕЙНОЕ ПРОИЗВОДСТВО

УДК 621.74

Саубанов М.Н.

ВЛИЯНИЕ ВОДОРОДА НА КАЧЕСТВО ТИТАНОВЫХ ОТЛИВОК ПРИ ЦЕНТРОБЕЖНОМ ЛИТЬЕ

Аннотация. Для анализа влияния водорода на образование дефектов титановых отливок и определение оптимальной конструкции литниковой системы центробежного литья проведены экспериментальные работы. Атомно-абсорбционным спектрометрическим анализом установлено, что химические реакции высокотемпературного взаимодействия титана с тугоплавкими окислами идут глубоко с образованием не только промежуточных субокислов, но и чистых магния, алюминия и кремния. Определены условия, при которых возможно выделение водорода из жидкого или затвердевающего титана сплавов ТЛЗ, ТЛ5 и его участие в формировании структурных пустот и раковин при заливке титановых отливок центробежным способом. Установлено, что при производстве титановых фасонных отливок в периклазовых формах на основе MgO содержание водорода расширяет в отливках усадочные раковины и поры, соответственно, в исходных слитках (электродах) необходимо, чтобы содержание водорода было не более 0,003%, и прокатку периклазовых форм производить при $T = 1000-1050^{\circ}\text{C}$. Разработаны оптимальные конструкции и размеры литниковой системы и специальная опочная оснастка для получения качественных титановых отливок.

Ключевые слова: растворимость водорода, атомно-абсорбционный спектрометрический анализ, равновесные системы, диссоциации газов и паров, тугоплавкие окислы, высокая химическая газотворность, литниковая система

В условиях промышленного производства сложно-профильных и крупногабаритных титановых отливок центробежным способом недостаточно изучены влияние газовой среды, в частности водорода, на технологические процессы плавки и заливки с учетом особых условий формирования отливок в вакууме и свойств титановых сплавов. В отличие от других элементов, образующих твердые растворы внедрения, водород, кислород и азот в титановых сплавах, изменяя кристаллическую решетку титана, влияют на все свойства, технологические процессы, образование дефектов [1, 2]. Поведение водорода при высоких температурах представляет особый интерес, так как это единственный газ, растворимость которого в титане обратима и изменяется пропорционально давлению, недостаточно полными представляются объяснения влияния водорода на плотность титановых отливок [3].

Цель работы – исследовать влияние водорода на образование дефектов и определить оптимальные конструкции и размеры литниковой системы при изготовлении титановых отливок центробежным методом.

Результаты анализов и опытные данные промышленных плавов в вакуумно-дуговых гарнисажных печах показали, что за цикл плавки и заливки прирост содержания H_2 в титане за счёт натекания составляет 0,003-0,005%.

В процессе центробежной заливки жидким титаном возможен локальный размыв углов и рыхлых участков периклазовой (на основе магнезита MgO) формы и попадание частиц смеси в отливку [4]. Указанное приводит к углублению процессов диссоциации газов и паров, контактирующих с жидким титаном. Атомно-абсорбционным спектрометрическим анализом экспериментально исследовался ход реакций в системах MgO-Ti, Al_2O_3 -Ti и SiO_2 -Ti на спектро-

аналитической установке. По измеренным значениям абсорбции света рассчитывалась абсолютная концентрация атомов и давление насыщенного пара магния (Mg), алюминия (Al) и кремния (Si) в исследуемых интервалах температур. Полученные экспериментально математические зависимости обобщены в табл. 1.

Экспериментально доказано, что химические реакции высокотемпературного взаимодействия титана с тугоплавкими окислами идут глубоко с образованием не только промежуточных субокислов, но и чистых магния, алюминия и кремния. Равновесное давление пара кремния над системой $\text{SiO}_2 - \text{Ti}$ в пределах ошибки опыта соответствует давлению над чистым элементом.

Исследование растворимости водорода в интервале температур 1300-2000°C

При изучении растворимости водорода в сплавах ТЛ5, ТЛЗ, ВТ1Л, ТЛ7 в интервале температур 1300-2000°C газом насыщались в среднем 50-60 образцов диаметром 25 мм.

Содержание водорода по результатам спектрального анализа (табл. 2) в сравнении с данными вакуум-нагрева в большинстве случаев было повышенным на 6-15%.

Изобары растворимости водорода в сплавах ТЛЗ и ТЛ5 приводятся на графиках на рис. 1.

График, обобщающий опытные данные по растворимости водорода в различных сплавах титана при давлении 33,3 Па, приводится на рис. 2.

По уменьшению растворимости водорода в жидком металле (рис. 1-3) исследованные сплавы можно расположить в следующий ряд: сплав ТЛ7, ВТ-1, ТЛЗ и ТЛ5. Средние значения растворимостей водорода в жидком металле при давлении 333 Па в точке плавления для этих сплавов соответственно равны, % по массе: 0,029; 0,027; 0,025 и 0,024.

Таблица 1

Опытные данные атомно-абсорбционной спектроскопии, характеризующие реакции в системах типа MgO+Ti

№ п/п	Схемы химических реакций в системе	Зависимость $LgP=A-B/T$ (мм рт. ст.), для исследованного интервала температур	Значения парциальных давлений паров, ГПа (мм.рт.ст.),		
			1300 К	1700 К	2000 К
1	$\{MgO\} + \{Ti\} \rightarrow \left\{ \begin{matrix} TiO \\ Ti_2O_3 \\ Ti_3O_5 \\ TiO_2 \end{matrix} \right\} + \{Mg\}$	$LgP_{Mg} = (3,86 \pm 0,2) - (9800 \pm 300)/T$; $T = \text{от } 1250 \text{ до } 1370\text{К}$	$0,265 \cdot 10^{-3}$ ($0,2 \cdot 10^{-3}$)	-	-
2	$\{Al_2O_3\} + \{Ti\} \rightarrow \left\{ \begin{matrix} TiO \\ TiO_2 \end{matrix} \right\} + \left\{ \begin{matrix} Al \\ AlO \\ Al_2O \end{matrix} \right\}$	$LgP_{Al} = 10,85 - 25520/T$; $T = \text{от } 1725 \text{ до } 1940\text{К}$	-	$0,93 \cdot 10^{-4}$ ($0,7 \cdot 10^{-4}$)	$0,157 \cdot 10^{-1}$ ($0,12 \cdot 10^{-1}$)
3	$\{SiO_2\} + \{Ti\} \rightarrow \left\{ \begin{matrix} TiO \\ TiO_2 \end{matrix} \right\} + \left\{ \begin{matrix} Si \\ SiO \end{matrix} \right\}$	$lgP_{Si} = (8,7 \pm 0,3) - (20725 \pm 560)/T$; $T = \text{от } 1620 \text{ до } 2020\text{К}$	$0,425 \cdot 10^{-3}$ ($0,32 \cdot 10^{-3}$)	$0,332 \cdot 10^{-1}$ ($0,25 \cdot 10^{-1}$)	

Таблица 2

Содержание водорода по сечению образцов сплава ТЛЗ, залитых в медную изложницу после выдержки жидкого металла в газовой среде 1,5-2 мин при температуре опыта

Номер образца	Содержание водорода, % по массе		
	Метод вакуум - нагрева	Спектральный метод	
		На глубине 0,5 мм от поверхности	В центре образца
18	0,026	0,027	0,029
23	0,030	0,030	0,034
25	0,033	0,036	0,034
26	0,043	0,048	0,042
27	0,039	0,033	0,039

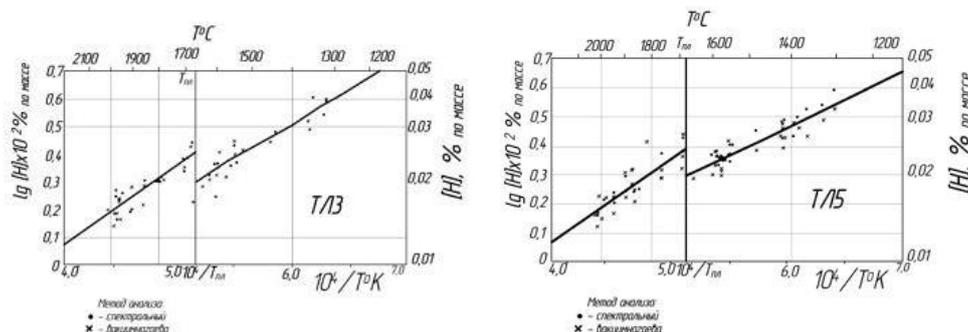


Рис. 1. Изобары растворимости водорода в литейных сплавах титана ТЛ3, ТЛ5 при $P_H = 33,3$ ГПа (25 мм рт. ст.). Метод анализа: спектральный и вакуум-нагрева

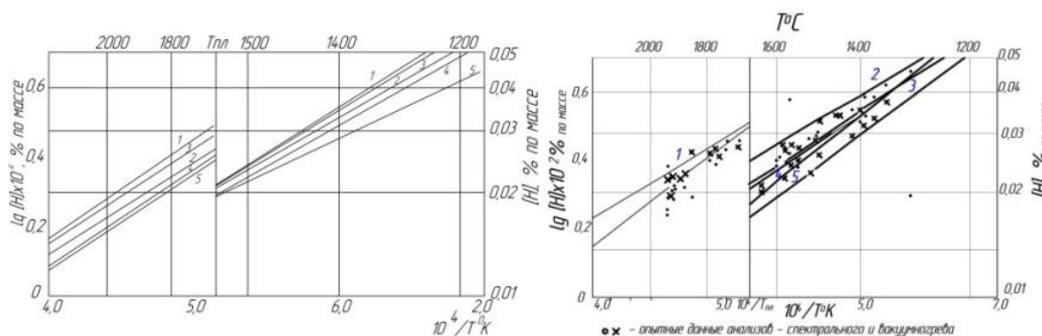


Рис. 2. Опытные данные по растворимости водорода в литейных сплавах титана: 1 – иодидный титан; 2 – ВТ1Л; 3 – ТЛ7; 4 – ТЛ3; 5 – ТЛ5. $P_H = 33,3$ ГПа. Изобара растворимости водорода в титане при $P_{H_2} = 33,3$ ГПа, опытные данные анализов – о-спектрального и х-вакуум-нагрева экспериментальные (Для сравнения взяты значения 1, 2, 3, 4 и 5 по данным других авторов)

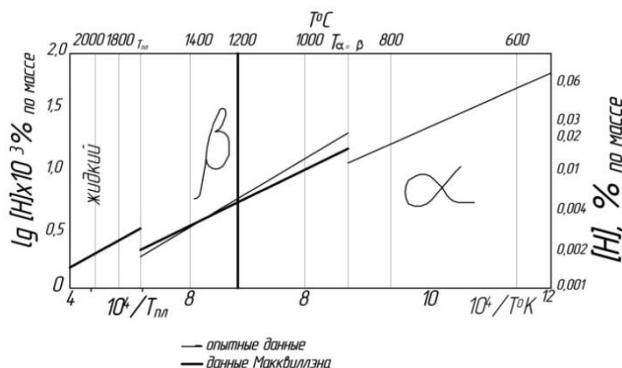


Рис. 3. Изобара растворимости водорода в иодидном титане при $P_{H_2} = 33,3$ ГПа:

— опытные данные, — данные Макквиллена А.Д.

Анализ результатов исследований

Обработка полученных данных (см. табл. 1) в виде графиков изотерм в координатах $[H]=f(P_{H_2})$ и изобар в координатах $lg[H]=f(\frac{10^4}{T})$ показала, что в исследованных интервалах температур и парциальных давлений водорода в газовой фазе (от 15 до 130 мм рт. ст.) его растворимость в исследуемых сплавах имеет прямолинейную зависимость и подчиняется закону Сивертса (характер растворения водорода в твердом и жидком титане экзотермический), то есть в этом отношении противоречий с работами других авторов нет.

Вышеуказанные данные показывают, что определенные нами значения растворенности водорода в титане при температурах 1300-1650°C достаточно удовлетворительно совпадают с данными В.И. Лакемского [5] и С. Дэшмана [6], полученными экстраполяцией от температуры 1100°C и заметно отличаются от значений В.В. Фролова [7], А.Д. Макквиллена [8], полученных также экстраполяцией от 1100°C.

По данным указанных авторов теплота растворения водорода в титане соответственно равна: 27830, 21200, 26100 и 24550 кал/г-моль. В нашем случае 23800 кал/г-моль – среднее значение растворимости водорода в жидком титане при давлении 33,3 Па, в точке плавления для сплавов ТЛЗ, ТЛ5 соответственно равно 0,025 и 0,024% по массе.

Полученные вышеуказанные данные и зависимости позволяют определить те условия, при которых возможно выделение водорода из жидкого или затвердевающего титана и его участие в формировании структурных пустот и дефектов при заливке отливок разной конструкции и развеса из титановых сплавов при центробежной заливке. Такими условиями являются: более низкое, чем парциальное давление водорода, давление в рассматриваемом элементарном объеме или слое металла; уменьшение растворимости водорода при переходе титана из жидкого состояния в твердое; возможное перераспределение водорода по сечению затвердевающей отливки.

Проведен спектральный анализ содержание водорода на образцах вырезанных по различным сечениям опытных отливок (рис. 4)

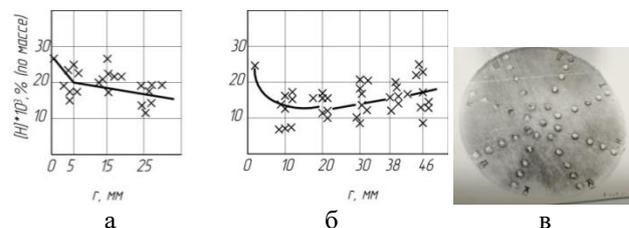


Рис. 4. Распределение водорода по сечениям отливок различных толщин:

а – диаметр 56 мм; б – диаметр 105 мм;

в – сечения отливок, подвергнутые спектральному анализу (M=1:2)

В зоне газосадочных раковин в опытных отливках спектральным анализом обнаружено повышенное до 0,007–0,011% (по массе) содержание водорода. В других зонах титановых отливок содержание водорода было в пределах 0,003-0,005%. Уменьшение средней линейной скорости кристаллизации сплава ТЛЗ позволило приблизить ее к скорости диффузионного массопереноса водорода в охлаждающихся слоях титановой корпусной опытной отливки за счет увеличения толщины отливки на 20-30% и подогрева форм. В результате устранен брак по газосадочным раковинам.

Анализы показывают на возможность импульсного выделения водорода из титана с образованием крупных раковин и пор в гранулах шаровидной формы и всплесках, образующихся в результате разбрызгивания жидкого титана завихрением при истечении из сопла воронки или ударе струи о поверхность воронки или формы. Пустоты в каплях металла, затвердевающих в полете или в тонком слое металла (всплеске, свободно затвердевающим на поверхности формы), образуются при отсутствии металлостатического и внешнего давления (заливка в вакууме).

По результатам экспериментальных работ доказано, что газом, ответственным за расширение усадочных пор и раковин, в титановых отливках любой толщины является водород.

Установлено, что объемы усадочных раковин и пор уменьшаются в среднем на 40-60%, при затвердевании не питаемых тепловых узлов и зон титановых отливок в поле центробежных сил. Расчеты полученных зависимостей показывают, что в условиях титанового литья влияние водорода H_2 на формирование пустот может проявляться в зонах низкого металлостатического давления и при неравновесно повышенных концентрациях этого газа в тепловых узлах, где завершается формирование этих пустот и затвердевание титана. Центробежная заливка форм предупреждает отрицательное действие водорода на качество тонкостенных отливок.

Заливка и затвердевание титана в поле центробежных сил направленным давлением, изменяющим-

ся от $4 \cdot 10^3$ до $0,5 \cdot 10^3$ ГПа (4,0-0,5 атм), ограничивает формирование крупных газовых раковин в титановых отливках.

По мере увеличения давления столба жидкого титана от 65 до 105 ГПа (или от 50 до 80 мм рт. ст.) объем раковин уменьшается от 14,5 до 8,0% (рис. 5).



Рис. 5. Объем раковин от давления столба жидкого титана

Установлено, что повышение жидкотекучести прямо пропорционально увеличению плотности тока в процессе выплавки титана в электродуговой вакуумной печи. При увеличении плотности тока от 0,3 до 0,9 А/м² длина спирального образца увеличивается в три раза (от 200 до 600 мм). Указанные данные учтены при разработке конструкции и размеров литниковой системы для получения титановых отливок сложной конструкции.

Разработаны методики конструирования и расчета литниково-питающей системы для центробежной заливки крупных титановых отливок.

Установлено, что в вакууме полным сечением работает только стояк, в котором можно обеспечить сплошность потока, а в литниковом ходе всегда образуется кавитационная полость по центру потока [9]. Уменьшение пропускной способности литниковых систем в вакууме должно приниматься во внимание при разработке технологических процессов получения титановых отливок, соответственно, сечения литниковых систем должны быть увеличены. Коэффициент увеличения K_y может быть представлен как отношение коэффициентов расходов жидкости в системе при нормальном давлении μ_n и в вакууме μ_v : $K_y = \frac{\mu_n}{\mu_v}$. Для расширяющихся литниковых систем

этот коэффициент будет находится в пределах 1,1–1,3. Производственная проверка расширяющихся литниковых систем, спроектированных на основе данных моделирования, подтвердила и их высокую эффективность. В частности, опыт подтвердил хорошую работу литниковых систем, расположенных непосредственно в форме и имеющих соотношение площадей сечений отдельных элементов равным:

$$F_{ст} : \sum F_{л.х} : \sum F_{пит} = 1 : (1,15 \div 1,25) : (1,25 \div 1,5).$$

Соответственно определено отклонение горизонтальных литниковых каналов от радиального направления в сторону, противоположную вращению на расчетный угол: $X = 15 \div 25^\circ$.

Разработаны чертежи опочной оснастки и технология заливки титановых отливок методом центробежного литья в вакууме (рис. 6).

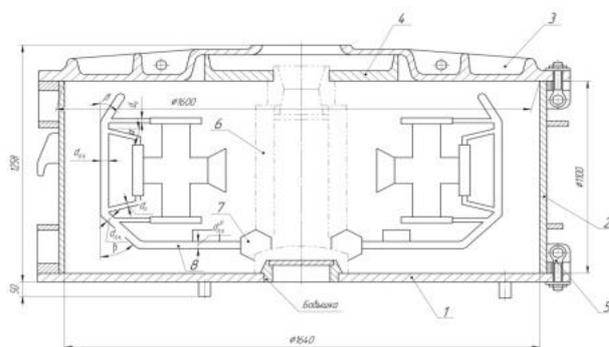


Рис. 6. Разработанная конструкция специальной опочной оснастки и схемы литниковой системы для центробежной заливки крупных титановых отливок: 1 — дно опоки; 2 — корпус опоки; 3 — крышка опоки; 4 — вкладыш (ловушка) из стали 12Х18Н9ТЛ; 5 — болт откидной М20×105; 6 — стояк (металлоприемник); 7 — переходные графитовые втулки для соединения формы со стояком; 8 — радиальный литниковый ход; 9 — литниковый ход; 10 — питатели (Для фиксации блоков форм использовали отходы — окатыши периклазовых смесей)

Применение стояка с плавными переходами в производственных условиях показал положительные результаты (рис. 7).



Рис. 7. Разработанная конструкция стояка из периклазовой смеси для центробежной заливки титановых отливок

Экспериментально определены и уточнены толщины титановой настывли (корки), образующейся на внутренних поверхностях литниковой системы, уменьшающие их фактические сечения при центробежной заливке отливок из титановых сплавов разного развеса для учета их при расчетах литниковой системы. Для исключения взаимодействия жидкого титана с материалом литейной формы выбрана температура обжига 1000-1050⁰С периклазовых(MgO) форм.

Выводы

1. В результате исследования растворимости водорода в интервале температур 1300-2000⁰С определены условия, при которых возможно выделение водорода из жидкого или затвердевающего титана и его участие в формировании структурных пустот и дефектов при заливке отливок разной конструкции и развеса из титановых сплавов ТЛЗ, ТЛ5, ТЛ7Л, ВТ1Л при центробежной заливке.

2. Экспериментально доказано, что выделение водорода из литейной периклазной (MgO) формы и исходного титанового электрода влияет на расширение усадочных раковин и пор при производстве титановых отливок.

3. Увеличение толщины стенок титановых отливок на 20-30% и подогрев периклазовой формы до 200⁰С позволяет уменьшить среднюю линейную скорость кристаллизации сплава ТЛЗ и исключает образование усадочных раковин.

4. Атомно-абсорбционным спектроскопическим анализом установлено, что химические реакции высокотемпературного взаимодействия титана с тугоплавкими окислами MgO-Ti, Al₂O₃ -Ti и SiO₂-Ti идут глубоко с образованием не только промежуточных субокислов, но и чистых магния, алюминия и кремния.

5. Установлено, что прокатка периклазовых литейных форм при температурах 1000-1050⁰С обеспечивает термостойкость и инертность материала к жидкому титану.

6. Выбраны оптимальные конструкции и размеры литниковой системы, исключая попадание ча-

стиц материалов формы в отливку и образование газовых раковин в процессе производства титановых отливок методом центробежного литья.

Список источников

1. Ечин А.Б. Дефекты в отливках, возникающие при центробежном литье интерметаллидных титановых сплавов // Литейное производство. 2021. №1. С. 29-33.
2. Исследование взаимодействия титана с высокоогнеупорными окислами / Бодрев Н.В., Николаев Г.Н., Филин Ю.А. [и др.] // Вопросы судостроения, серия Металлургия. 1978. Вып. 21.
3. Ходоровский Г.Л. Разработка теоретических основ и технологических процессов формирования отливок из титановых сплавов в авиастроении: дис. ... д-ра техн. наук. М.: НИАТ, 1973.
4. Расчет физико-химического взаимодействия титановых сплавов с материалами литейной формы / А. Ганеев, А.О. Деменок, С.В. Бакерин, Б.А. Кулаков, И.Р. Мухамадеев, А.Р. Гарипов // Вестник ЮУрГУ. Серия: Металлургия. 2016. Т.16. №3. С. 70-78.
5. Лакемский В.И., Калинин Н.И. Растворимость водорода в жидком титане // Автоматическая сварка. 1963. №9. С. 31-35.
6. Дэшман С.Д., Научные основы вакуумной техники. М.: Мир, 1964.
7. Фролов В.В. Поведение водорода при сварке плавлением. М.: Машиностроение, 1966.
8. Макквиллэн А.Д., Макквиллэн М.К. Титан. М.: Металлургия, 1958.
9. Саубанов М.Н., Леушин И.О., Илларионов И.Е. Анализ формовочных материалов и смесей для производства титановых отливок // Перспективные материалы и технологии в авиадвигателестроении: материалы Всероссийской научно-технической конференции / ФГБОУ СамГТУ. Самара: ООО «Полиграфия», 2023. С. 344-350.

Сведения об авторах

Саубанов Марат Нинарович – кандидат технических наук, главный металлург, АО «Зеленодольский завод имени А.М. Горького», Зеленодольск, Россия. E-mail: ogmet@zdship.ru

INFORMATION ABOUT THE PAPER IN ENGLISH

THE EFFECT OF HYDROGEN ON THE QUALITIES OF TITANIUM CASTINGS BY CENTRIFUGAL CASTING

Saubanov Marat N. – Candidate of Technical Sciences, main metallurgist, JSC «Zelenodolsk plant named after A.M.Gorky», Zelenodolsk, Russia. E-mail: ogmet@zdship.ru

Abstracts. Experimental work was carried out to analyze the effect of impurities and the determination of optimal structure of the pouring gate system on the quality of titanium castings during the centrifugal casting. It was established by atomic absorption spectrometric analysis that the chemical reactions of high-temperature interaction of titanium with refractory oxides go deep with the formation of not only intermediate suboxides, but also pure magnesium, aluminum and silicon. There were determined the conditions where it is possible to release hydrogen from liquid or solidifying titanium alloys TL3, TL5 and its participation in the formation of structural voids and shells by pouring titanium castings using a centrifugal method. It was found that by the production of titanium shaped castings in periclase molds based on MgO, the hydrogen content expands the shrinkage shells and pores in the castings. Respectively, it is necessary in the initial ingots (electrodes) that the hydrogen content should be less than 0.003%, and calcination of periclase molds shall be performed at $T = 1000-1050^{\circ}\text{C}$. Optimal structure and sizes of the pouring gate system and special mold pattern were developed to produce high-quality titanium castings.

Keywords: hydrogen solubility, atomic absorption spectroscopic analysis, equilibrium systems, dissociation of gases and vapors, refractory oxides, high chemical gas release, pouring gate system

Ссылка на статью:

Саубанов М.Н. Влияние водорода на качество титановых отливок при центробежном литье // Теория и технология металлургического производства. 2025. №4(55). С. 9-14.

Saubanov M.N. The effect of hydrogen on the qualities of titanium castings by centrifugal casting. *Teoria i tehnologija metallurgiceskogo proizvodstva*. [The theory and process engineering of metallurgical production]. 2025, vol. 55, no. 4, pp. 9-14