



УДК.669.187.017.3:51.001+539.234

СТРУКТУРА И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВАКУУМНЫХ КОНДЕНСАТОВ ТИТАНОВОГО СПЛАВА ВТ6

И. С. Малашенко, В. В. Куренкова, И. В. Белоусов, В. И. Бибер

Институт электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины.
03680, г. Киев-150, ул. Боженко 11. E-mail: office@paton.kiev.ua

Получение конденсатов титанового сплава ВТ6, являющегося одним из ведущих конструкционных материалов в авиа- и турбостроении, представляет весьма важное направление в современной металлургии. Рациональным металлургическим способом получения конденсатов сплава ВТ6 выступает высокоскоростное электронно-лучевое испарение с использованием промежуточной жидкометаллической ванны-посредника. Выбор легирующих компонентов, вводимых в расплавленную ванну, позволяет создавать не только благоприятные технологические условия для испарения материала Ti-6Al-4V, но и влиять на структуру и свойства получаемых конденсатов. Установлено, что применение «легкой» ванны-посредника системы Zr-Mo дает возможность регулировать рациональные скорости конденсации, влияющие на механические свойства и структуру получаемых конденсатов ВТ6, зависящих от состава промежуточных ванн-посредников. Библиогр. 14, ил. 14.

Ключевые слова: электронно-лучевое испарение; сплав ВТ6; вакуумный конденсат; ванна-посредник; скорость осаждения; подложка; температура конденсации; микроструктурность; распределение компонентов; микрокапельный перенос; удлинение

Титановые сплавы, в частности Ti-6Al-4V (ВТ6), широко используются для изготовления лопаток компрессоров газотурбинных двигателей. Сплав ВТ6 удачно сбалансирован по своему химическому составу и является одним из ведущих конструкционных материалов в авиа- и турбостроении [1].

Сплав ВТ6 с уменьшенным содержанием примесей внедрения рекомендуется для применения в изделиях, где требуются высокие значения вязкости разрушения и сопротивления против солевой коррозии, а также в криогенной технике [2, 3].

Имеются разнообразные технологические (металлургические) приемы, позволяющие производить различные виды полуфабрикатов из сплава Ti-6Al-4V с широким диапазоном микроструктур. Технология электронно-лучевого испарения и вакуумной конденсации является прогрессивным металлургическим приемом, позволяющим получать как фольгу [1], так и массивные покрытия (конденсаты) с ультрамелким зерном и высокими показателями прочностных характеристик [3]. Путем осаждения парового потока на специально подготовленную поверхность (подложку) из титанового сплава можно получить материал для эффективного конструкционного покрытия, используемого, например, для восстановления геометрических размеров деталей компрессоров авиационных, судовых и энергосиловых установок.

Рациональным металлургическим способом получения конденсатов сплава ВТ6 является высокоскоростное электронно-лучевое испарение с использованием промежуточной жидкометаллической ванны-посредника. Для увеличения температуры расплава в ванну вводят тугоплавкие металлы [4], позволяющие регулировать подводимую мощность и объем расплава. По этой причине условия испарения компонентов сплавов (титана, алюминия, ванадия), имеющих различную упругость пара, при температуре расплава изменяются, как и микроструктурные параметры вакуумных конденсатов, а также их физико-механические свойства.

При выборе перспективного комплекса легирующих добавок, формирующих ванну-посредник для испарения сплавов ВТ6, учитывали возможное положительное влияние микродобавок вводимых компонентов на свойства получаемых конденсатов (покрытий). К таким элементам, согласно работе [5], относятся молибден и цирконий. При испарении сплавов на основе титана, никеля, алюминия и железа рекомендуется использовать вольфрам, молибден, их сплавы или материалы из группы рения, тантала, ниобия, гафния [6, 7].

В настоящей работе рассматривали возможность применения промежуточных ванн-посредников из тугоплавких компонентов с высокой температурой плавления — ниобия и тантала, «легкой» ванны-



посредника системы Zr–Mo для получения рациональных скоростей конденсации, а также исследовали зависимость механических свойств и структуру получаемых конденсатов ВТ6 от скорости конденсации, определяемой составом промежуточных ванн-посредников.

Способы исследования. Для сравнения механических свойств конденсатов ВТ6 использовали отожженный лист сплава Ti–6,4 толщиной 0,65 мм (поставка США), а в качестве испаряемого материала — слитки Ti–6Al–4V двойного электронно-лучевого переplava диаметром 70 мм.

Вакуумные конденсаты получали на опытно-промышленной электронно-лучевой установке типа УЭ-193 конструкции ИЭС им. Е. О. Патона с использованием промежуточных ванн-посредников Zr–Mo, которые формировали на поверхности слитка путем последовательного обогащения ванны расплава цирконием и молибденом. Для легкого отделения вакуумного конденсата от плоской подложки из сплава ВТ6 на нее предварительно наносили слой CaF₂, который испаряли из основного испарителя. Температуру подложки варьировали в интервале 620...720 °С при скоростях осаждения парового потока 13...25 мм/мин.

После отделения пластины конденсата от подложки из нее изготовляли образцы для различных типов испытаний. Свойства конденсатов определяли в исходном состоянии и после отжига в вакууме при значениях температуры 450...650 °С, 2 ч и 700 °С, 1 ч.

Микроструктуру и химический состав конденсатов исследовали на электронном микроскопе CamScan4 с использованием энергодисперсионного анализатора ENERGY 200 (программное обеспечение INCA).

Экспериментальная часть. Сплав ВТ6 относится к двухфазным $\alpha + \beta$ сплавам мартенситного класса с небольшим количеством β -фазы, имеющей ОЦК-решетку, наличие которой предопределяет склонность материала к упрочняющей термической обработке. Алюминий является стабилизатором α -фазы с гексагональной плотноупакованной решеткой. При температуре 882,5 °С происходит аллотропное превращение α - в β -фазу.

Механические свойства титановых сплавов определяются технологией их выплавки и последующей термической обработкой. При стабильном химическом составе их прочность и пластичность зависят от размера зерна, соотношения объемных долей α - и β -фаз и наличия упрочняющих фаз. Как правило, используемые в промышленности сплавы имеют незначительно ориентированную полиэдрическую структуру со средним размером зерен 25...40 мкм после отжига при температуре 600...650 °С в течение 2...4 ч [8].

Важно знать о влиянии структуры титановых конденсатов на вязкость разрушения и сопротивле-

нию разрушению при знакопеременных нагрузках, что зависит от типа структуры, однородности ее по толщине, дисперсности структурных составляющих, фазового состава конденсатов. Считают, что повышение температуры деформации или отжига до температуры $(\alpha + \beta) \leftrightarrow \beta$ -перехода вызывает увеличение параметров вязкости разрушения. Напротив, формирование глобулярной структуры путем деформации ниже температуры $\beta \leftrightarrow (\alpha + \beta)$ -перехода приводит к снижению вязкости разрушения, которая тем меньше, чем ниже температура и выше степень деформации. Следовательно, чем больше степень переохлаждения парового потока Ti–6,4 при конденсации, тем получаемый конденсат будет менее вязким. В случае вакуумных конденсатов более всего важны скорость конденсации и температура подложки, определяющие степень переохлаждения парового потока на поверхности, размер единичного зерна по толщине конденсата, отношение диаметра к длине зерна и т. д.

Структура равновесного конденсата сплава ВТ6, полученная при $T_k = 650$ °С (T_k — температура конденсации), проанализирована способами сканирующей электронной микроскопии (рис. 1). Структура представляет собой композицию из двух фаз — α и β . Зафиксировано перераспределение компонентов между α - и β -фазами, а также обогащение приграничных областей α -фазы ванадием (2,6...5,8 мас. %) в сравнении с центром зерна (1,9...3,5 мас. %). Частицы β -фазы содержат до 10...14 мас. % ванадия при 2,8...4,5 мас. % алюминия; а α -фазы — 4,6...6,47 мас. % алюминия и 1,9...3,8 мас. % ванадия.

Уменьшение размера исходных α -зерен и одновременно расстояния между частицами глобулярной β -фазы приводит к увеличению вязкости разрушения титановых сплавов с глобулярной структурой после закалки и старения. В вакуумных конденсатах после охлаждения в качестве первичной проявляется структура α -фазы, формирующейся при температуре ниже полиморфного превращения. По мере увеличения температуры отжига в матрице выделяются и коагулируют частицы β -фазы. Уменьшение расстояния между частицами β -фазы должно увеличивать частоту остановок развивающейся трещины при нагружении, что повышает вязкость разрушения. По этой причине увеличение температуры или времени отжига в интервале 500...600 °С должно снижать вязкость разрушения вакуумных конденсатов, поскольку расстояние между частицами β -фазы растет благодаря коагуляции частиц (рис. 1, б). Вместе с тем рост размера зерна вызывает ослабление анизотропии кристаллографического роста, что свидетельствует о положительном влиянии структурных изменений на вязкость разрушения.

Прочностные свойства конденсатов сплава ВТ6 после термообработки находятся на уровне механических свойств промышленного листа. Пластич-

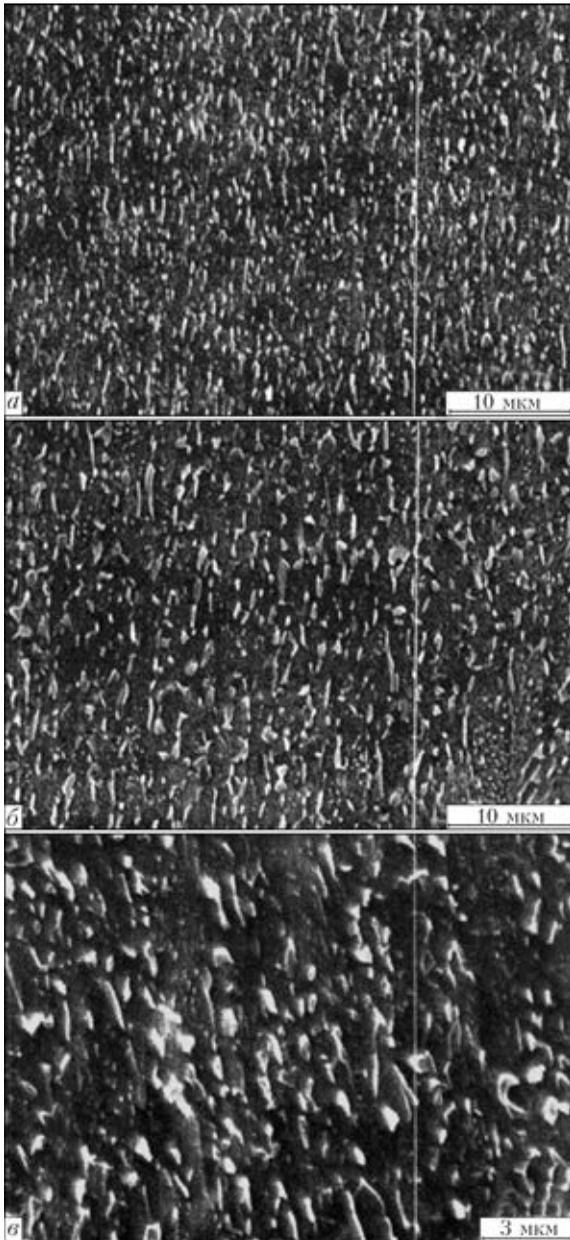


Рис. 1. Микроструктура вакуумного конденсата ВТ6 в исходном состоянии (а) и после вакуумного отжига 650 °С, 2 ч (б, в)

ность листа была в 1,5...2,0 раза выше ввиду различной текстуры роста (поликристаллического материала).

Многообразие структуры двухфазных титановых сплавов определяет значительное варьирование

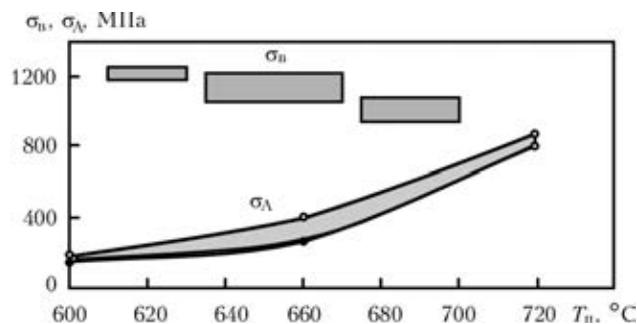


Рис. 2. Влияние температуры подложки на временное сопротивление σ_b и адгезионную прочность σ_d вакуумных конденсатов ВТ6 на подложке из сплава ВТ6

их механических свойств (рис. 2). Прочность и пластичность вакуумных конденсатов сплава ВТ6 существенно зависят от температуры подложки и скорости конденсации, которые определяются вкладываемой в испаритель мощностью и количеством вводимого в ванну-посредник тугоплавкого элемента (рис. 3).

Для $\alpha + \beta$ титанового конденсата снижение предела текучести должно было бы вызывать повышение ударной вязкости, а максимальные значения ударной вязкости — соответствовать тому структурному состоянию, когда достигается наибольшая разница между значениями предела текучести и временного сопротивления конденсата, однако в соответствии с диаграммами деформации эта разница, как правило, минимальна (рис. 4, в).

В ходе исследований механических свойств конденсатов микрослоистость структуры вследствие нестабильности автоколебательного процесса испарения практически не влияла на прочностные свойства ВТ6 при испытании на растяжение. В случае высокой однородности химического состава в поперечном сечении ($\Delta A1 / A1 \rightarrow 0,1$) при скорости осаждения $R_d = 16,2$ мкм/мин относительное удлинение конденсатов составляло 4...13 % (рис. 5), а сопротивление ударному изгибу достигало максимальных значений — 46...68,9 Дж/см² (рис. 3).

Равновесность структуры конденсатов обеспечивается полнотой протекания диффузионных процессов в осаждаемом материале при его получении. Неравновесность системы сохраняется по мере увеличения скорости осаждения парового потока ВТ6 и снижения температуры подложки. Следовательно, для получения равновесной структуры конденсата необходимо при значениях температуры 620...630 °С использовать относительно невысокие скорости конденсации — $R_d = 15...18$ мкм/мин. При температуре 650...660 °С скорость осаждения должна составлять 18...22 мкм/мин, а при (680 + 10) °С может достигать 23...25 мкм/мин. Увеличение тока испарения (вкладываемой мощности), а также объема и степени перегрева ванны-посредника усиливает нестабильность процесса испарения сплава ВТ6, вследствие чего в структуре конденсата возникает микрослоистость, развитие которой определя-

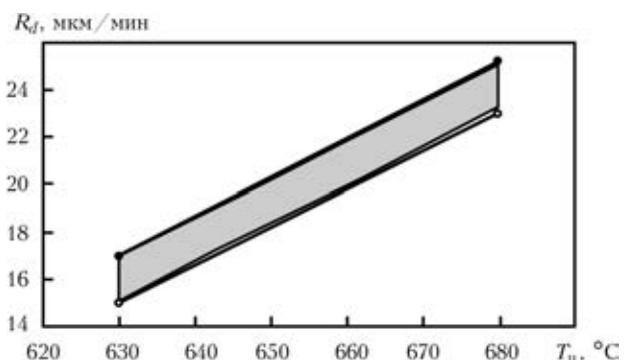


Рис. 3. Взаимосвязь скорости конденсации R_d и температуры подложки T_n , обеспечивающих получение высоких значений функциональных свойств вакуумных конденсатов ВТ6

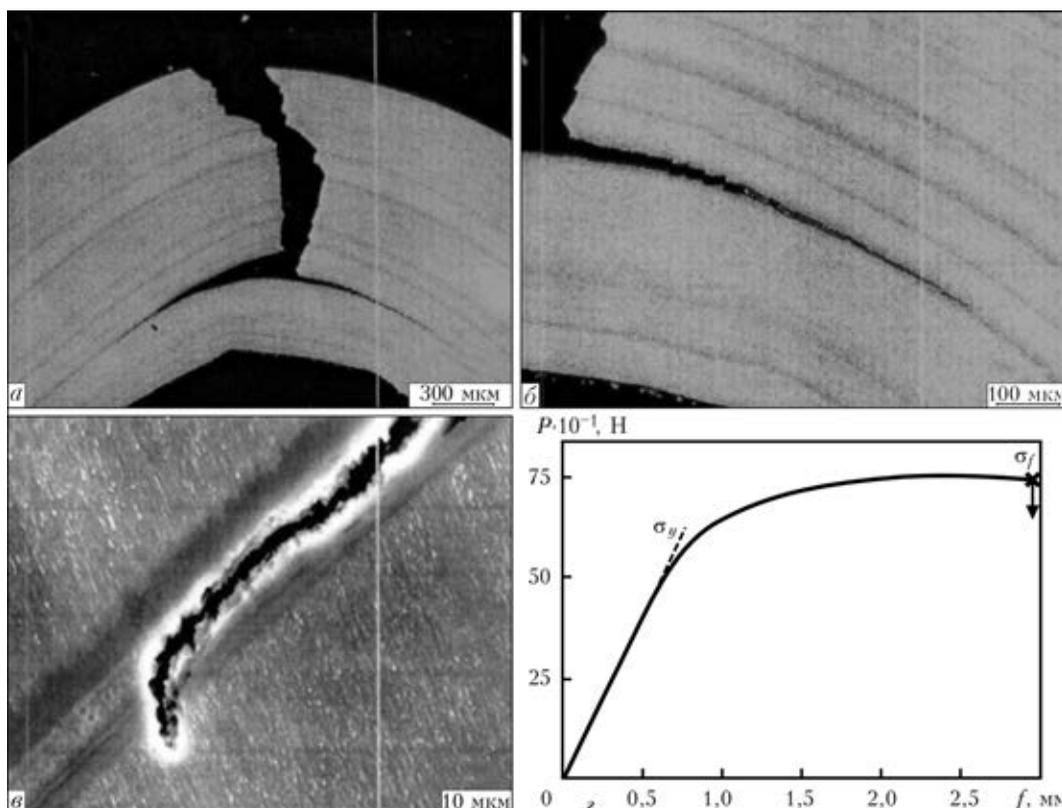


Рис. 4. Микроструктура (а-в) и диаграмма деформирования (г) конденсата ВТ6 после испытаний на изгиб; f – стрела прогиба

ется материалом ванны-посредника, ее массой и током испарения (рис. 2, 3).

Обобщенные данные о механических свойствах (на растяжение) конденсатов ВТ6 показали, что уровень прочности не зависит существенно от усредненного химического состава и характера микрослоистости структуры. Прочность конденсатов с низким (3 мас. %) и оптимальным (6 мас. %) содержанием алюминия подтверждает ведущую роль текстуры роста в конденсатах с мелким зерном в достижении матрицей прочности на уровне 1150...1200 МПа (рис. 2). Прослеживается монотонное снижение предела текучести, временного сопротивления, а также рост пластичности конденсатов с увеличением температуры подложки в интервале значений температуры от 620...630 до 680...690 °С.

Использование максимальной температуры нагрева подложки ВТ6 (650 °С) оказалось недостаточным для получения высокопрочных соединений сплав/конденсат при адгезионных испытаниях. Однако осаждение парового потока ВТ6 при кратковременном (8...10 мин) нагреве подложки до 715...720 °С и ее последующее снижение до 650 °С позволило получить стабильно высокий уровень адгезии (более 600 МПа) конденсата с основой (рис. 2).

Более низкая скорость конденсации парового потока (15...18 мкм/мин) на периферии подложки позволила достичь более высокого уровня прочности (1125...1300 МПа) по сравнению с материалом, конденсирующимся непосредственно над испарителем, где при равных условиях (в одном экспери-

менте) скорость составляла 21...23 мкм/мин, а временное сопротивление — 1040...1070 МПа.

Указанные различия в механических свойствах можно связать с полнотой протекания диффузионных процессов в объеме конденсата при его формировании. При меньших скоростях осаждения неравновесность структуры получаемого конденсата ослаблена, материал может достигать термодинамического равновесия в каждом отдельно взятом формирующемся микрослое. Концентрация неравновесных вакансий, которые в дальнейшем сливаясь образуют микропоры, в данном случае относительно невелика. В результате получают конденсат ВТ6 с удовлетворительным уровнем прочности при температуре подложки 620...630 °С.

Более высокие (23...25 мкм/мин) скорости осаждения парового потока хотя и способствуют выделению на подложке большого количества скрытой теплоты конденсации, однако не обеспечивают фор-

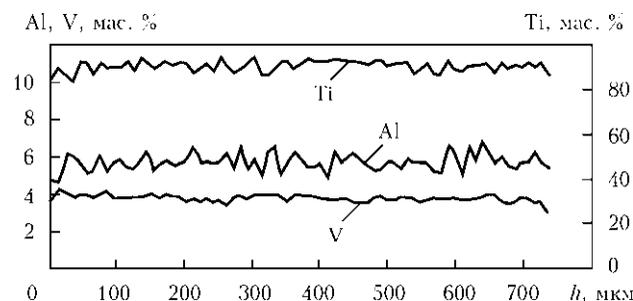


Рис. 5. Распределение алюминия, титана, ванадия в вакуумном конденсате ВТ6 (после осаждения) при использовании промежуточной ванны $M_{pool} = 44 \text{ г Zr} + 25 \text{ г Mo}$, $T_d = 650 \text{ °C}$, $R_d = 14,9 \text{ мкм/мин}$; h – толщина конденсата

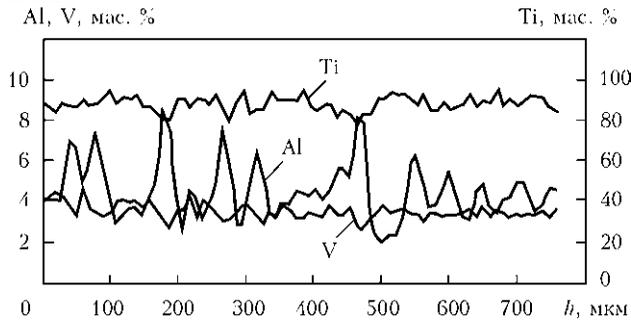


Рис. 6. Распределение алюминия, титана, ванадия в вакуумном конденсате ВТ6 (после осаждения) при использовании промежуточной ванны ($M_{Ta} = 73$ г, $T_d = 650...660$ °С, $R_d = 21,5$ мкм/мин)

мирование равновесной структуры сплава, конденсирующегося на подложке при 620...630 °С. При этом важен материал подложки и его теплопроводность. Конденсаты, полученные на стальной подложке с высоким уровнем теплопроводности, склонны к старению при последующем отжиге в вакууме в условиях 450...560 °С.

При скорости конденсации 12...14 мкм/мин разница в минимальном и максимальном значениях предела текучести образцов, взятых в различных участках подложки, была достаточно большой — 200 МПа при значении временного сопротивления 1180...1200 МПа. Когда скорость конденсации составляла 25 мкм/мин разница между наибольшим и наименьшим значениями предела текучести составляла менее 50 МПа. Это указывает на повышенную склонность парового потока к закалочным эффектам при $R_d = 24...25$ мкм/мин. Следовательно, полученные при высоких скоростях осаждения (и низкой температуре конденсации) материалы будут чувствительны к эффектам старения и потере пластичности при нагреве, что нежелательно для конструкционных покрытий, наносимых на реальные детали.

Увеличение скорости осаждения парового потока от 16 до 25 мкм/мин вызывает монотонное снижение вязкости разрушения вакуумных конденсатов ВТ6 от 45...60 до 24...35 Дж/см². Этот эффект связан с возникновением микропористости в материале при неравновесных условиях осаждения парового потока. Рациональные режимы последующей термообработки способствуют повышению вяз-

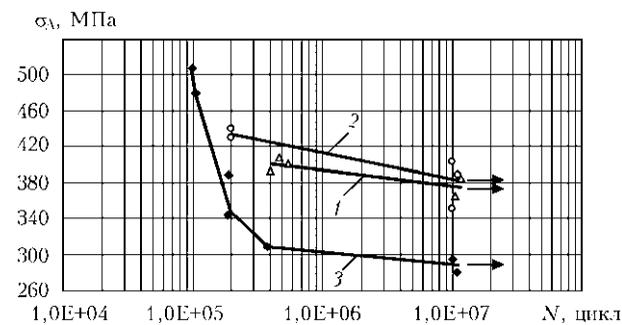


Рис. 7. Многоцикловая усталость вакуумных конденсатов ВТ6 при температуре 20 °С: 1 — Тi-6,4 (лист толщиной 1,35 мм); 2 — ВТ6 после осаждения при $T_n = 650$ °С; 3 — ВТ6 после осаждения и вакуумного отжига при 650 °С, 2 ч

кости разрушения. Максимальную вязкость разрушения получают при однородном распределении компонентов по толщине конденсата, когда значение ΔAl не превышает 0,5 % при среднем содержании алюминия 5,2...6,5 мас. % (рис. 6). Важность результата заключается в том, что увеличение тока испарения способствует перегреву ванны, увеличению ее объема, усилению микрослоистости материала [$\Delta A(\max - \min) = 3$ %] (рис. 6). Однако это не сказывается существенно на физико-механических свойствах (временном сопротивлении и пластичности конденсатов). Физическая микронеоднородность влияет на механизм разрушения слоистых конденсатов при изгибных испытаниях, вызывает раннее разрушение по хрупким прослойкам α -фазы (рис. 4, а, б, з).

Обобщенные результаты многоциклового усталости конденсатов в зависимости от температуры их осаждения (подложки) свидетельствуют о том, что максимальной долговечностью характеризуются конденсаты, полученные при 650 °С. Последующий выравнивающий отжиг конденсатов при этой температуре в течение 2 ч не приводит к изменению предела выносливости материала (рис. 7).

Из сравнения усталостной долговечности конденсатов ВТ6 с металлургическими условиями их получения ($M_{Ta} = 73$ г) сделано следующее заключение. При температуре подложки 650...660 °С снижение скорости конденсации парового потока Тi-6,4 вызвало незначительное уменьшение предела выносливости конденсата. Увеличение температуры подложки, определяющее рост зерна и укрупнение частиц β -фазы, однозначно снижало предел выносливости конденсата от 370...400 до 285...305 МПа на базе $1 \cdot 10^7$ циклов.

Низкая температура подложки (620...630 °С) обеспечивает закалочный эффект и тем самым вызывает рост значений предела текучести и временного сопротивления вследствие формирования пересыщенного алюминием и ванадием твердого раствора конденсата Тi-6,4, способствует снижению предела выносливости при больших амплитудах напряжений, стабилизируя его на уровне 320...330 МПа в диапазоне $1 \cdot 10^6...1 \cdot 10^7$ циклов нагружения.

Образование микрослоистой структуры (рис. 8, а) конденсированного сплава ВТ6 в первую очередь связано с избирательным испарением алюминия из перегретой ванны через неравновесный слой пара. Ванна разогревается электронным пучком, сканирующим по поверхности расплава. Применение на первом этапе исследований тугоплавких добавок ниобия и тантала для формирования ванны-посредника и достижения режима высокоскоростного испарения не обеспечивало однородности структуры конденсированного материала (рис. 8, а, 7, 4).

В случае получения достаточно толстых конденсатов (до 3...5 мм) время процесса конденсации парового потока было достаточно большим и достигало 5 ч при скорости осаждения 12...13 мкм/мин. Повышая скорость осаждения до 18 мкм/мин за

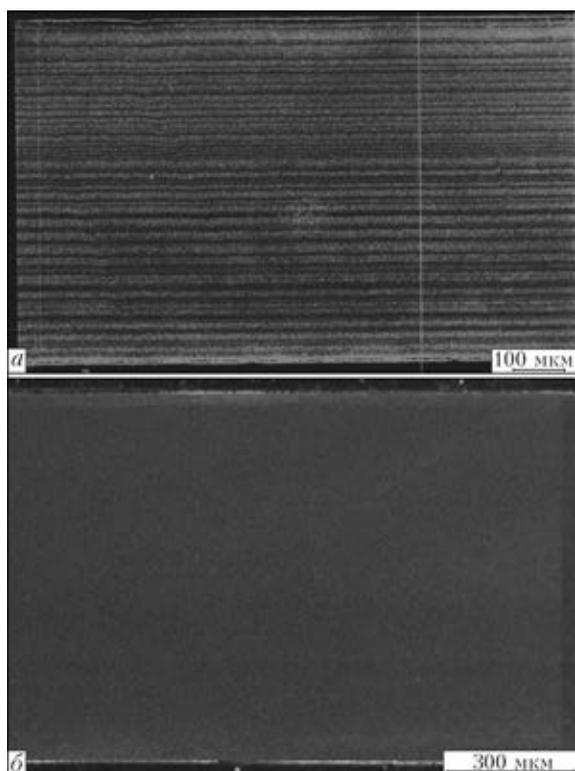


Рис. 8. Микроструктура конденсата ВТ6 в поперечном сечении, полученного с ванны-посредником из 73 г тантала (а) и 44 г Zr + 15 г Мо (б)

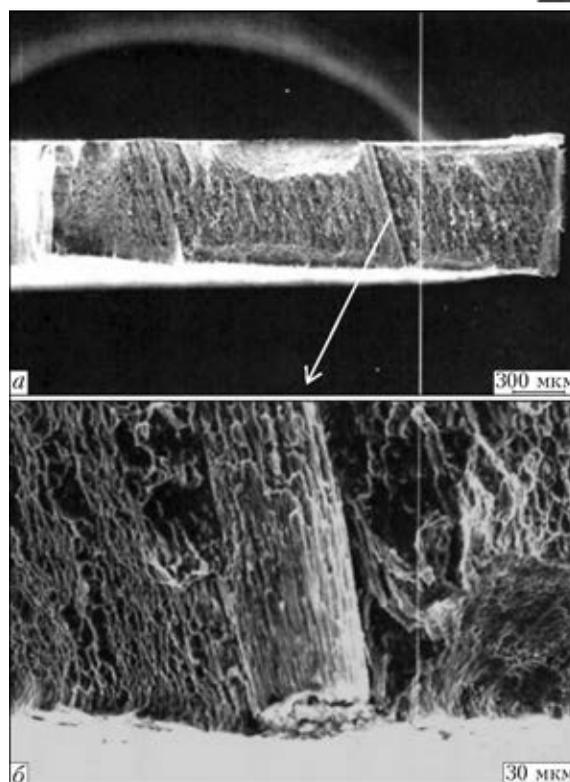


Рис. 9. Поверхность излома конденсата ВТ6 (а) со «стволами» роста от микрокапель (б)

счет увеличения вкладываемой мощности сокращалось время испарения, однако это приводило к появлению микрокапельного переноса. Чем выше вкладываемая в испаритель мощность, тем больше скорость испарения/конденсации и вероятность получения спектра микрокапель в объеме и на поверхности осаждаемого слоя, что недопустимо (рис. 9).

Причиной разбрызгивания испаряемого материала (слитка) является реактивное действие струй пара, т. е. локальное повышение давления пара на жидкую ванну, когда возникают эффекты захлопывания расплава с увеличением размера локального мениска. Способствуют разбрызгиванию местные различия в давлении пара и движение расплава.

Склонность к разбрызгиванию определяется не только поверхностной мощностью, но и качеством испаряемого материала — содержанием кислорода, плотностью металла слитка, минимальной пористостью, температурными градиентами в ванне расплава. У многих материалов интенсивное разбрызгивание происходит при удельной поверхностной мощности 10...100 кВт/см² [4].

Важным фактором, влияющим на механические свойства полученных конденсатов оказывает содержание кислорода (рис. 10). Как видно из диаграмм, показанных на рис. 11, при минимальном содержании (0,13 мас. %) кислорода материал ВТ6 имеет определенный запас пластичности. У зарубежной фольги содержание кислорода составляет 0,10...0,14 мас. %. Такое содержание кислорода с учетом малого размера зерна не влияло на снижение предела текучести и временного сопротивления ГПУ

матрицы. Массовая доля кислорода, являющегося сопутствующей легирующей примесью в сплаве ВТ6, не должна превышать 0,2 % для обеспечения технологической пластичности конденсированного материала (свариваемости и деформативности) на удовлетворительном уровне.

На скорость испарения и сопутствующий микрокапельный перенос влияют энергетические параметры процесса испарения (частота сканирования при программной развертке, уровень расплава в испарителе). При постоянной скорости подпитки ванны, частично обеспечивающей стабильные условия испарения в течение длительного времени, на микрокапельный перенос влияют реакции рафинирования испаряемой ванны на границе раздела жидкая фаза-вакуум.

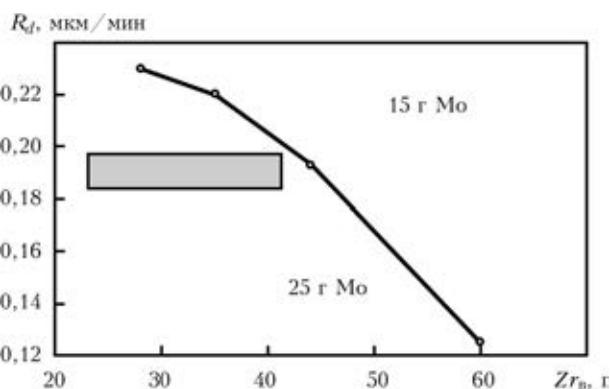


Рис. 10. Зависимость содержания кислорода в горячей зоне вакуумных конденсатов ВТ6 при введении циркония в промежуточную ванну Zr_в Ti-Zr-Mo-V-Al; темное поле — исходное содержание кислорода в слитках Ti-6,4 0,173...0,187 мас. %

Испарение сплава ВТ6 электронным лучом в вакууме сопровождается рассеиванием алюминия в окружающее пространство и преимущественным его осаждением на подложке на периферии. Согласно данным работы [8] при наличии в центре горячего пятна 6 % алюминия конденсат Ti–6,4 на расстоянии 250 мм от центра содержит 8,5 мас. % алюминия. Это явление, скорее всего, вызвано сильным осевым перегревом испаряемой ванны, когда граница контакта расплава с твердым испаряемым слитком имеет выраженную параболическую форму (при возможной глубине 30 мм).

Использование ванны-посредника, содержащей компоненты с высокой энергией связи с кислородом по сравнению с титаном, вызывает их реакцию взаимодействия с кислородом, растворенным в испаряемом слитке. Следствием этого является формирование на поверхности расплава оксидных шлаковых пленок, что обеспечивает снижение содержания кислорода в конденсате. Отмечено монотонное уменьшение содержания кислорода в конденсатах ВТ6 в зависимости от увеличения количества вводимых в расплав добавок (рис. 10).

К металлургическими приемам борьбы с явлением разбрызгивания жидкометаллической ванны при испарении относятся ограничение количества газовых примесей и повышение плотности испаряемого сплава, использование ванн-посредников из тугоплавких металлов IV–VIa групп.

В работе [9] исследовано влияние добавок иттрия, титана, ванадия, циркония, ниобия, железа, используемых в качестве присадочного материала в ванну-посредник при испарении и конденсации меди. Материал, применяемый для формирования промежуточной ванны-посредника при испарении чистого металла должен отвечать ряду требований. Плотность (удельный вес) добавляемого металла должна быть меньше плотности испаряемого металла; упругость пара материала присадки — ниже

упругости пара испаряемого сплава, а температура плавления — выше [10].

Известны способы регулирования скорости электронно-лучевого испарения материалов в вакууме, используя которые удается ограничить разбрызгивание металла при высокоскоростном испарении из жидкой ванны. В качестве тугоплавкой ванны-посредника при испарении сплава титана вначале применяли ниобий и тантал, имеющие низкие значения упругости пара и высокую температуру плавления ниобия. Последняя составляет 2468, тантала — 3000 °С. Увеличение температуры расплава ВТ6 при формировании ванны-посредника приводило к росту скорости испарения, а соответственно, и конденсации ($R_d \approx 25...35$ мкм/мин), появлению микроструктуры в структуре конденсата (рис. 8, а, 4, 6). В этом случае микрослои, обогащенные алюминием, чередовались со слоями конденсата, обогащенными ванадием и обедненными алюминием. Максимальная концентрация алюминия в отдельных микрослоях достигала 12 мас. %. Такая неоднородность структуры и значительный разброс данных по алюминию вызывали охрупчивание и расслоение конденсатов при изгибе или знакопеременных нагрузках (многоцикловая усталость).

Суть рассмотренного в работах [10, 11] способа легирования заключается в использовании специальной ванны-посредника из циркония, которая формируется в тигле на поверхности расплава меди. В качестве ванны-посредника использовали расплав навески циркония (до 10 об. % объема ванны), которую растворяли в расплаве испаряемой меди, повышая тем самым температуру зеркала ванны. Это заметно увеличивало скорость испарения металла (медь или хром) при ограничении микрокапельного переноса.

В нашем случае при оптимизации химического состава ванны-посредника следовало учитывать необходимость ограниченного рассеивания легколетучего алюминия в паровом потоке [12], которое усиливается, когда соотношение масс Mo/Zr в эвтектической точке, изначально принятое как 3/7, возрастает. Избыточный молибден повышает температуру поверхности ванны и, судя по вогнутому мениску расплава, снижает его поверхностное натяжение. В результате растет скорость конденсации, и тенденция к рассеиванию алюминия на периферию усиливается [12]. То же самое происходит, когда увеличивается общая масса вводимых добавок. Например, рассеивание алюминия (разность абсолютных значений содержания алюминия в центре горячего пятна над испарителем и на периферии подложки под углом более 30°) достигало 0,9 мас. %, если количество вводимой добавки в расплав составляло 60 г Zr + 25 г Mo ($\Sigma = 85$ г).

При менее легированной ванне-посреднике отклонение в содержании алюминия в отдельных микрослоях конденсата было меньшим (рис. 8, б, рис. 5).

Определение количества вводимых в расплав ВТ6 добавок связывали с двумя основными проб-

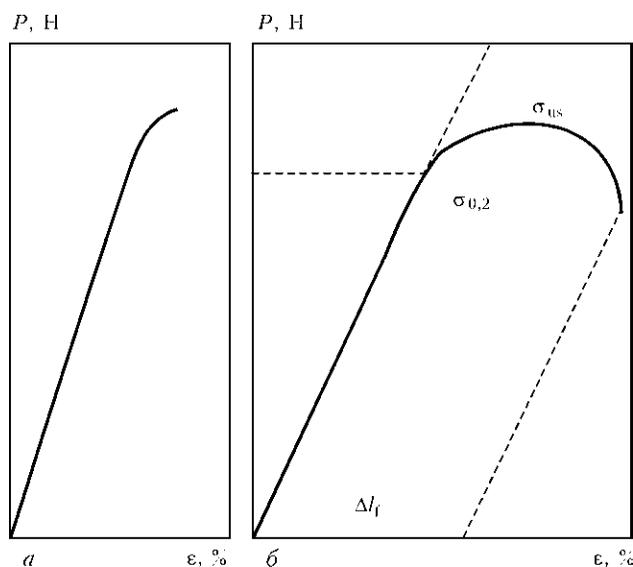


Рис. 11. Типичные диаграммы деформации конденсатов ВТ6 при массовой доле кислорода 0,16...0,25 (а) и < 0,13 % (б)



лемами: достижением высокого качества конденсата (покрытия), т. е. надежностью технологического процесса, и временем его получения или скоростью конденсации, определяющей экономическую эффективность процесса. Под качеством конденсата понимают минимизацию микрокапельного переноса и отсутствие микрослоистости в конденсированном материале при соблюдении его химического состава.

Задачу оптимизации содержания жидкометаллической ванны-посредника для испарения сплава Ti-Al-V решали путем введения в ванну испаряемого материала компонентов, способствующих снижению чувствительности поверхности испарения к температурным колебаниям (градиентам) и позволяющих реализовать гомогенное испарение/конденсацию в течение длительного времени без образования в осажденном материале микрослоистости и ограничения микрокапельного переноса (с размером микрокапель в конденсате не более $d_{спит} = 50$ мкм на площади поверхности в 10 см^2).

Введение циркония в расплав снижало скорость конденсации (рис. 12) при неизменных теплофизических условиях испарения (в результате снижения T_L согласно диаграмме равновесия [13] и увеличения поверхностного натяжения расплава). В свою очередь, введение молибдена усиливало скорость испарения/конденсации слитка Ti-6,4 благодаря возрастанию T_L жидкометаллической ванны испаряемого слитка.

Предложенная композиция состоит из легирующих элементов, добавляемых в испаряемый расплав Ti-Al-V, которые при взаимодействии с расплавом формируют на торцевой поверхности слитка, помещенного в водоохлаждаемый тигель, испаряемую ванну-посредник. Через нее реализуется испарение основных составляющих сплава ВТ6, включая высококислотные цирконий и молибден электронно-лучевой плавки, содержащие минимальное количество примесей внедрения ($C \leq 0,2$ и $O \leq 0,1$ мас. %) при массовом соотношении циркония/молибдена, соответствующем эвтектическому составу. Это соотношение составляет примерно 7:3, что соответствует 71 мас. % циркония и 29 мас. % молибдена при $T_{эвт} = 1553 \text{ }^\circ\text{C}$ согласно работе [13].

Основной подход к поставленной задаче заключался в формировании ванны-посредника с температурой расплава ниже точки плавления испаряемого сплава ВТ6. Это принципиально иной подход, в отличие от предложенного в работе [6], где $T_{пл}$ материала ванны-посредника (ниобий, тантал), устанавливаемого в тигель на испаряемый слиток (никелевый или титановый сплавы), всегда выше температуры плавления испаряемого металла. Введение в расплав Ti-Al-V добавок циркония и молибдена в соотношении, соответствующем эвтектической системе Zr-Mo со сниженным уровнем поверхностного натяжения расплава, позволило создать благоприятные условия испарения при электронно-лучевом нагреве слитков сплава ВТ6 и сформировать преимущественно мелкую ванну (при неизмен-

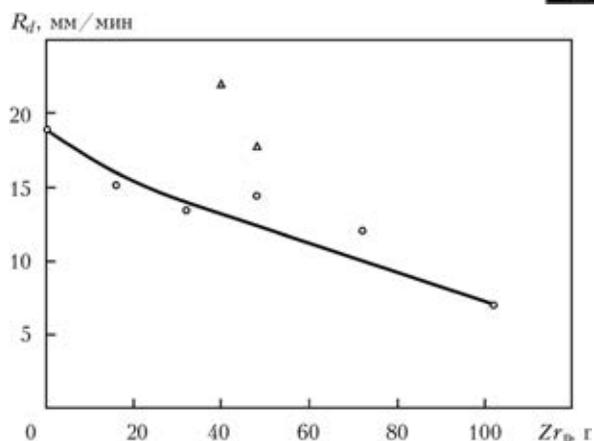


Рис. 12. Зависимость скорости конденсации от количества циркония (○) и молибдена (Δ) в расплавленной ванне при испарении слитка ВТ6 ($I_{исп} = 2,3 \text{ А}$)

ных условиях сканирования электронного пучка по поверхности расплава).

Введение в расплав указанных присадок дало возможность ограничить ликвацию расплава и способствовало формированию плоского фронта плавления твердой фазы под ванной слитка, перераспределило конвективные потоки Марангони в приповерхностных слоях расплава благодаря ограничению температурных градиентов и вследствие роста теплопроводности расплава. Таким образом, перенос алюминия из твердой фазы слитка ВТ6 через слой расплава Ti-Zr-Mo-V-Al к поверхности раздела жидкость-вакуум был упрощен.

При использовании ванны-посредника расплав Ti-Zr-Mo-V-Al практически был гомогенным во всем объеме ванны сплава ВТ6. Испарение алюминия и ванадия происходило за счет вымывания конвективными потоками жидкого металла компонентов ВТ6 из твердой фазы слитка и переноса их к приповерхностным слоям расплава, граничащим с газовой фазой (вакуумом). В результате испарение основных составляющих сплава Ti-6Al-4V происходило спокойно с поверхности ванны-посредника, без какого либо заметного обогащения парового потока цирконием и молибденом. Цирконий обнаруживался в конденсате на уровне 0,035...0,100 мас. % в зависимости от количества вводимой в ванну-посредник добавки.

В основном значения предела текучести и временного сопротивления конденсатов, полученные с использованием ванны-посредника различного химического состава, были примерно одинаковыми, однако показатели относительного удлинения различались, что, вероятно, связано с различной степенью микрокапельного переноса.

Максимальные значения относительного удлинения полученных конденсатов находились в пределах 12,5...14,0 %. Во всех случаях, когда при растяжении образцов они составляли 3...5 %, в анализированном изломе можно было обнаружить «стволы» роста от микрокапель, изредка возникавших на подложке (рис. 9). Наличие инородных ростовых включений в конденсатах недопустимо ввиду

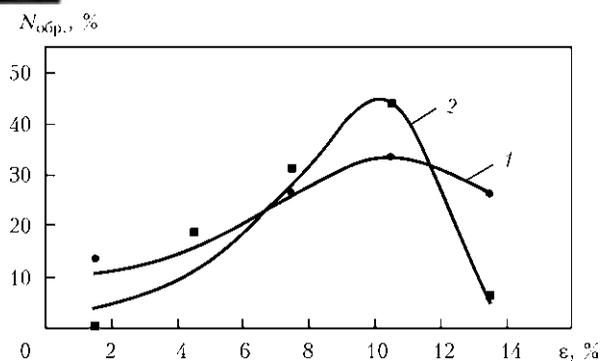


Рис. 13. Удлинение образцов-конденсатов сплава ВТ6, полученных с использованием промежуточных ванн на титановой подложке: 1 – 28 г Zr + 12 г Mo; 2 – 35 г Zr + 15 г Mo

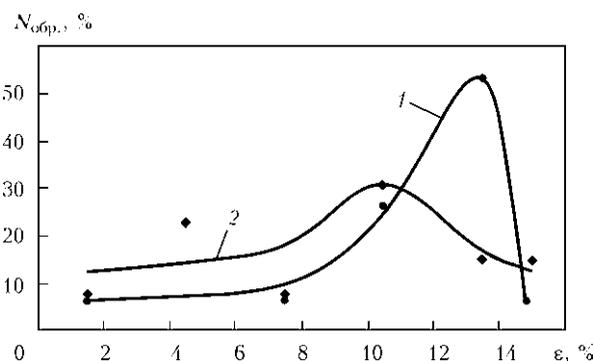


Рис. 14. Удлинение образцов-конденсатов сплава ВТ6, полученных с использованием промежуточных ванн, осажденных на титановую подложку: 1 – 44 г Zr + 25 г Mo; 2 – 44 г Zr + 15 г Mo

их ограниченной (слабой) когезионной связи с матрицей конденсата/покрытия, поэтому они действуют, как надрезы при механическом нагружении материала.

Вакуумные конденсаты ВТ6, полученные на стационарной подложке, по сравнению с промышленными сплавами (0,2 % O, 0,05 % N), имеют меньшее содержание примесей внедрения, в первую очередь кислорода и азота 0,120 %, 0,007 % N). В процессе испарения слитка периферийные области парового потока экранируют проникновение остаточной атмосферы во внутренний объем (конус) парового потока и тем самым обеспечивают относительно высокую чистоту по газовым примесям конденсируемого на подложке материала.

Анализ структуры изломов конденсатов, полученных с ванной Zr + Mo общей массой 40...55 г, не выявил наличия микрослоистости, характерной для случая использования ванн-посредников на основе ниобия или тантала при испарении сплава Ti-6Al-4V (рис. 8, б, 4).

Увеличение общей массы смеси Zr + Mo, вводимых в испаряемую ванну сплава титана, начиная с определенного количества снижает скорость испарения/конденсации слитка Ti-6,4 при стабилизированных условиях нагрева расплава. Несмотря на увеличение объемной доли смеси с низкой T_L (в эвтектической системе Mo-Zr минимальная $T_L = 1553$ °C), в расплаве возрастает доля циркония с $T_L = 1855$ °C и низкой упругостью пара. Например, в случае введения в расплав 100 г смеси, состоящей из 71 г циркония и 29 г молибдена, скорость конденсации сплава Ti-6,4 на подложке, отстоящей от среза испарителя на расстоянии 330 мм, составляла не более 8 мкм/мин. Одновременно снижалось количество алюминия, переносимого паровым потоком в центр конденсата, поскольку молибден усиливает рассеивание алюминия на периферию парового потока.

Эффективность различных ванн-посредников при получении максимального уровня пластичности конденсированного сплава Ti-6Al-4V демонстрируют рис. 13, 14, на которых приведены гистограммы удлинения образцов сечением 3×1 мм и длиной рабочей части 10 мм, изготовленных из пластины конденсата, соответствующей так называемому «го-

рячему пятну». Полученные преимущественно высокие значения относительного удлинения ($\epsilon = 10...15$ %) конденсатов при одноосном растяжении со скоростью деформации ($\dot{\epsilon} = 1,7 \cdot 10^{-3}$ 1/с) подтвердили отсутствие в их структуре микрослоистости. Указанные конденсаты толщиной 1 мм получены со скоростями конденсации $R_d = 14...16$ мкм/мин.

Таким образом, для формирования однородной структуры конденсированного покрытия с постоянным соотношением алюминия Al/V по толщине осажденного слоя глубина испаряемой ванны в тигле должна составлять 9...12 мм. Испарение сплава Ti-Al-V осуществляют электронным пучком, сканирующим по периферии поверхности цилиндрической ванны без центрального пятна нагрева для получения плоского фронта расплав-твердая фаза. Смесь металлов, вводимых в жидкометаллическую ванну испаряемого в вакууме титанового сплава ВТ6, состоящая из высокочистых циркония и молибдена, отличается тем, что массовое соотношение компонентов в смеси соответствует эвтектической концентрации согласно диаграмме фазового равновесия [14]. Количество смеси металлов (Mo + Zr), вводимой в расплав Ti-6Al-4V, должно составлять 23...30 % массы расплава (жидкой ванны).

Выводы

1. Рассмотрены технологические возможности электронно-лучевого испарения сплава ВТ6, содержащего компоненты с различной упругостью пара (ванадий, алюминий), при получении вакуумных конденсатов. С этой целью использовали промежуточную ванну-посредник из тяжелых элементов (ниобий и тантал) с высокой температурой плавления, а также «легкую» ванну-посредник эвтектического состава системы Zr-Mo с температурой плавления 1553 °C для получения рациональных скоростей конденсации.

2. Использование «тяжелых» ванн-посредников на основе ниобия и тантала вызывает увеличение скорости конденсации R_d до 21...25 мкм/мин, что способствует возникновению микрослоистости конденсата и приводит к недопустимому обогащению отдельных слоев конденсатов алюминием. Это снижает относительное удлинение осажденного мате-



риала до 3...5...8% и приводит к хрупкому разрушению при испытаниях на изгиб.

3. Разработана промежуточная ванна-посредник на основе циркония и молибдена с массовым соотношением компонентов 7:3, обеспечивающая высокую скорость испарения при ограниченном микрокапельном переносе парового потока и минимальную слоистость структуры получаемых конденсатов сплава VT6.

4. Установлено, что микрослоистость структуры вакуумных конденсатов (вследствие автоколебательного процесса электронно-лучевого испарения) практически не влияет на прочностные свойства конденсатов при испытании на растяжение.

5. Увеличение количества вводимых в испаряемую ванну добавок циркония и молибдена приводит к монотонному снижению плотности брызг в конденсате VT6. Временное сопротивление конденсатов не зависит от химического состава используемой промежуточной ванны, относительное их удлинение достигает 10,5...13,5% при одновременном достижении половиной испытываемых образцов максимальных значений прочности. Увеличение количества добавок вводимых в промежуточную ванну циркония и молибдена (до 60 г Zr и 25 г Mo) вызывает снижение массовой доли кислорода в горячей зоне. Минимальное количество кислорода в вакуумных конденсатах составляет 0,13 мас. %.

6. Лучшие физические и механические свойства конденсатов сплава VT6 получены при использовании «легкой» ванны-посредника в варианте 44 г Zr + 25 г Mo ($Zr/Mo = 1,76$) при увеличенном содержании молибдена по сравнению с эвтектическим соотношением Zr/Mo , равном 2,45. Это соответствует оптимальному содержанию добавок циркония и молибдена в ванне, равному 20...24 мас. % Zr

и 13...14 мас. % Mo, когда соотношение Zr/Mo составляет 1,54...1,70.

1. *Конструкционные материалы: Справочник* / Под ред. Б. Н. Арзамасова. — М.: Машиностроение, 1990. — 687 с.
2. *Smith H. R., Kennedy K., Boerick F. S.* Metallurgical characteristics of titanium-alloy foil prepared by electron beam evaporation // *J. Vac. Sci. Technology.* — 1970. — 7, № 6. — P. 48–51.
3. *Pat. 8.329436B2 USA, IC17 C23C16/00.* Vapor deposition of dissimilar materials / I. V. Belousov, I. S. Malashenko, G. F. Sergienko et al. — Publ. 16.10.2012.
4. *Шиллер З., Гайзиг У., Панцер З.* Электронно-лучевая технология. — М.: Энергия, 1980. — 528 с.
5. *Сварные соединения титановых сплавов* / В. Н. Моисеев, Ф. Р. Куликов, Ю. Г. Кириллов и др. — М.: Металлургия, 1978. — 48 с.
6. *Pat. 5474809 США, IC16B05D 3/06 C23C 16/00.* Evaporation method / D. W. Skelly, M. R. Jackson. — Publ. 12.12.95.
7. *Металлография титановых сплавов* / Под ред. С. Г. Глазунова, Б. А. Калачева. — М.: Металлургия, 1980. — 464 с.
8. *Physical vapor deposition.* — Berkeley, Calif: Aircro Temescal, 1976. — 190 p.
9. *Электронно-лучевое испарение и конденсация меди через ванну-посредник* / Б. А. Мовчан, В. А. Осокин, Л. В. Пущечникова, Н. И. Гречанюк // *Пробл. спец. электрометаллургии.* — 1991. — № 3. — С. 58–61.
10. *Pat. 3356487 США, IC13 C23C 13/00.* Prevention of splattering during vaporization processing / C. d. A. Hunt, J. D. Merrill. — Publ. 5.12.67.
11. *Pat. 2156005 Франция, IC13 C23C 13/00 H01J 19/00.* Source de vapeur et procede de d'epo't sous vide / H. G. Cock, P. A. Hallen. — Publ. 27.09.72.
12. *Махоткин А. В., Малашенко И. С., Топал В. И.* Процессы разделения при электронно-лучевом испарении сплавов и смесей веществ // *Современ. электрометаллургия.* — 2005. — № 3. — С. 36–43.
13. *Молибден-цирконий. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник* / Под ред. Н. П. Лякишева. — М.: Машиностроение, 1999. — 3, кн. 1. — С. 470–473.
14. *Титан-цирконий. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник* / Под ред. Н. П. Лякишева. — М.: Машиностроение, 1999. — 3, кн. 1. — 872 с.

Producing of condensates of titanium alloy VT6, being one of leading structural materials in aircraft and turbine construction, represents a rather important direction in modern metallurgy. The rational metallurgical method of producing of alloy VT6 condensates is the high-speed electron beam evaporation using intermediate molten-metallic pool-intermediary. Selection of alloying components, added into molten pool, creates not only favorable technological conditions for evaporation of material Ti-6Al-4V, but also affects the structure and properties of the condensates being produced. It was found that the application of «soft» pool-intermediary of Zr-Mo system gives an opportunity to adjust the rational rates of condensation, influencing the mechanical properties and structure of produced condensates VT6, depending on composition of intermediate pools-intermediaries. Ref. 14, Figures 14.

Key words: *electron beam evaporation; alloy VT6; vacuum condensate; pool-intermediary; rate of deposition; substrate; temperature of condensation; microlamination; distribution of components; microdrop transfer; elongation*

Поступила 11.03.2014