

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ:

Главный редактор

Б. Е. Патон

С. В. Ахонин, Г. М. Григоренко (зам. гл. ред.),
Д. М. Дяченко (отв. секр.), Л. Б. Медовар,
Б. А. Мовчан, А. С. Письменный,
А. И. Устинов, В. А. Шаповалов
(ИЭС им. Е. О. Патона, Киев, Украина),
М. И. Гасик (НМетАУ, Днепропетровск, Украина),
О. М. Ивасишин (Ин-т металлофизики, Киев),
П. И. Лобода (НТУУ «КПИ», Киев, Украина),
А. Н. Петрунько (ГП «ГНИП Институт титана»,
Запорожье, Украина),
А. Д. Рябцев, А. А. Троянский (ДонНТУ, Украина)

МЕЖДУНАРОДНЫЙ РЕДАКЦИОННЫЙ СОВЕТ:

Д. Аблизер

(Ун-т Лотарингии, Нанси, Франция),

Г. М. Григоренко

(ИЭС им. Е. О. Патона, Киев, Украина),

К. В. Григорович

(МИСиС, Москва, РФ),

А. А. Ильин

(МАТИ-РГТУ, Москва, РФ),

Б. Короушич

(Ин-т металлов и технол., Любляна, Словения),

С. Ф. Медина

(Нац. центр металлург. исслед., Мадрид, Испания),

А. Митчелл

(Ун-т Британской Колумбии, Канада),

Б. Е. Патон

(ИЭС им. Е. О. Патона, Киев, Украина),

Ц. В. Рашев

(Ин-т металловед. и технол. металлов,
София, Болгария),

Ж. Фокт

(Науч.-технол. ун-т Лилля, Франция),

Цохуа Джанг

Северо-Восточный ун-т, Шеньян, Китай

Учредители:

Национальная академия наук Украины
Институт электросварки им. Е. О. Патона НАНУ
Международная ассоциация «Сварка» (издатель)

Адрес редакции:

Украина, 03680, г. Киев-150, ул. Боженко, 11
Институт электросварки
им. Е. О. Патона НАН Украины
Тел./факс: (38044) 200 82 77; 200 54 84
Тел.: (38044) 205 22 07
E-mail: journal@paton.kiev.ua
www.patonpublishinghouse.com

Редактор

В. И. Котляр

Электронная верстка:

Л. Н. Герасименко, Т. Ю. Снегирева, А. И. Сулима

Свидетельство

о государственной регистрации

КВ 6185 от 31.05.2002

ISSN 0233-7681

Журнал входит в перечень утвержденных МОН

Украины изданий для публикации трудов
соискателей ученых степеней

При перепечатке материалов ссылка на журнал
обязательна. За содержание рекламных материалов
редакция журнала ответственности не несет

Цена договорная

СОДЕРЖАНИЕ

ЭЛЕКТРОШЛАКОВАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

- Рябцев А. Д., Троянский А. А., Фридрих Б., Пашинский В. В.,
Леоха Ф. Л., Ратаев С. Н.** Легирование титана углеродом в процессе
камерного электрошлакового переплава 3
- Протоковилилов И. В., Назарчук А. Т., Порохонько В. Б.,
Ивочкин Ю. П., Тепляков И. О.** Электрошлаковая выплавка
титановых слитков с импульсным электропитанием 10

ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВЫЕ ПРОЦЕССЫ

- Григоренко Г. М., Ахонин С. В., Северин А. Ю., Березос В. А.,
Григоренко С. Г.** Влияние легирования бором и лантаном на
структуру и свойства сплава на основе интерметаллидного
соединения TiAl 15
- Ахонин С. В., Березос В. А., Пикулин А. Н., Северин А. Ю.,
Ерохин А. Г.** Электронно-лучевое оплавление поверхности слитков
сплавов титана 21
- Малашенко И. С., Куренкова В. В., Белоусов И. В., Бибер В. И.**
Структура и физико-механические свойства вакуумных конденсатов
титанового сплава ВТ6 26
- Крушинская Л. А.** Структура конденсатов диоксида титана,
полученных способом электронно-лучевого осаждения в вакууме 36

ВАКУУМНО-ДУГОВОЙ ПЕРЕПЛАВ

- Демчишин А. В., Аветисян В. А., Демчишин А. А., Кулак Л. Д.,
Грабин В. В.** Структура и механические свойства вакуумно-дуговых
многослойных конденсатов нитридов титана и его сплавов 44

ЭЛЕКТРОМЕТАЛЛУРГИЯ СТАЛИ И ФЕРРОСПЛАВОВ

- Есаулов Г. А., Гасик М. И., Горобец А. П., Климчик Ю. В.**
Исследование влияния фторида кальция на энерготехнологические
показатели обработки колесной стали на установке ковш-печь 51

ИНФОРМАЦИЯ

- Михаленков К. В.** XII Всеукраинская научно-практическая
конференция «Специальная металлургия: вчера, сегодня, завтра» 58
- Лауреаты Премии им. Е. О. Патона 59
- Борису Васильевичу Данильченко — 75 60
- Игорю Сергеевичу Малашенко — 75 61
- Диссертация на соискание ученой степени 62
- Памяти Л. С. Киреева 63

*Журнал переиздается в полном объеме на английском языке под названием
«Advances in Electrometallurgy» (ISSN 1810-0384)
издательством «Cambridge International Science Publishing», Великобритания
www.cisp-publishing.com*

EDITORIAL BOARD:

Editor-in-Chief

B. E. Paton

S.V. Akhonin, G. M. Grigorenko (vice-chief ed.),
D. M. Dyachenko (exec. secr.), L. B. Medovar,
B. A. Movchan, A. S. Pismenny,
A. I. Ustinov, V. A. Shapovalov
(PWI of the NASU, Kyiv, Ukraine),
M. I. Gasik (NMetAU, Dnipropetrovsk),
O. M. Ivasishin
(Institute of Metal Physics, Kyiv, Ukraine),
P. I. Loboda (NTUU «KPI», Kyiv, Ukraine),
A. N. Petrunko
(Institute of the Titan, Zaporozhye, Ukraine),
A. D. Ryabtsev, A. A. Troyansky
(DonNTU, Donetsk, Ukraine)

THE INTERNATIONAL EDITORIAL COUNCIL:

D. Abitzer

(Universite de Lorraine, Nansy, France),

G. M. Grigorenko

(PWI of the NASU, Kyiv, Ukraine),

K. V. Grigorovich

(MISIS, Moscow, Russia),

A. A. Iljin

(MATI, Moscow, Russia),

B. Koroushich

(IMT, Ljubljana, Slovenia),

S. F. Medina

(CENIM, Madrid, Spain),

A. Mitchell

(University of British Columbia, Canada),

B. E. Paton

(PWI of the NASU, Kyiv, Ukraine),

Ts. V. Rashev

(Institute of Metal Science, Sofia, Bulgaria),

J. Foct

(Universite de Lille, France),

Zhouhua Jiang

Notheastern University, Shenyang, China

Founders:

The National Academy of Sciences of Ukraine
The E. O. Paton Electric Welding Institute
International Association «Welding» (Publisher)

Address:

The E. O. Paton Electric Welding Institute, NASU,
11, Bozhenko Str., 03680, Kyiv, Ukraine
Tel./Fax: (38044) 200 82 77; 200 54 84
Tel.: (38044) 205 22 07
E-mail: journal@paton.kiev.ua
www.patonpublishinghouse.com

Editor

V. I. Kotlyar

Electron galley:

L. N. Gerasimenko, T. Yu. Snegiryova, A. I. Sulima

State Registration Certificate

KV 6185 of 31.05.2002

ISSN 0233-7681

All rights reserved.

This publication and each of the articles contained here
in are protected by copyright

Permission to reproduce material contained in this
journal must be obtained in writing from the Publisher

CONTENTS

ELECTROSLAG TECHNOLOGY

- Ryabtsev A.D., Troyansky A.A., Fridrich B., Pashinsky V.V.,
Leokha F.L., Rataev S.N.** Titanium alloying with carbon in the process of
chamber electroslag remelting 3
- Protokovilov I.V., Nazarchuk A.T., Porokhonko V.B., Ivochkin Yu.P.,
Teplyakov I.O.** Electroslag melting of titanium ingots at pulsed electric
supply 10

ELECTRON BEAM PROCESSES

- Grigorenko G.M., Akhonin S.V., Severin A.Yu., Berezos V.A.,
Grigorenko S.G.** Effect of alloying with boron and lanthanum on structure
and properties of alloy on base of intermetallic compound TiAl 15
- Akhonin S.V., Berezos V.A., Pikulin A.N., Severin A.Yu., Erokhin A.G.**
Electron beam melting of surface of titanium alloy ingots 21
- Malashenko I.S., Kurenkova V.V., Belousov I.V., Biber V.I.** Structure
and physical-mechanical properties of vacuum condensates of titanium
alloy VT6 26
- Krushinskaya L.A.** Structure of titanium dioxide condensates, produced
by the method of electron beam deposition in vacuum 36

VACUUM-ARC REMELTING

- Demchishin A.V., Avetisyan V.A., Demchishin A.A., Kulak L.D.,
Grabn V.V.** Structure and mechanical properties of vacuum-arc multilayer
condensates of nitrides of titanium and its alloys 44

ELECTROMETALLURGY OF STEEL AND FERROALLOYS

- Esaulov G.A., Gasik M.I., Gorobets A.P., Klimchik Yu.V.** Investigation
of effect of calcium fluoride on power-technological characteristics of
wheel steel treatment in ladle-furnace installation 51

INFORMATION

- Mikhalenkov K.V.** XII All-Ukrainian Scientific-Practical Conference
«Special metallurgy: yesterday, today and tomorrow» 58
- Laureates of E.O. Paton Prize 59
- Danilchenko Boris Vasilievich is 75 60
- Malashenko Igor Sergeevich is 75 61
- Thesis for scientific degree 62
- In memory of Kireev L.S. 63

«Sovremennaya Elektrometallurgiya» journal (Electrometallurgy Today)
is published in English under the title of «Advances in Electrometallurgy»
by Cambridge International Science Publishing, United Kingdom
www.cisp-publishing.com



УДК 669.117.56

ЛЕГИРОВАНИЕ ТИТАНА УГЛЕРОДОМ В ПРОЦЕССЕ КАМЕРНОГО ЭЛЕКТРОШЛАКОВОГО ПЕРЕПЛАВА

А. Д. Рябцев¹, А. А. Троянский¹, Б. Фридрих²,
В. В. Пашинский¹, Ф. Л. Леоха¹, С. Н. Ратиев¹

¹ГВУЗ «Донецкий национальный технический университет».
83001, г. Донецк, ул. Артема, 58. E-mail: rato@dgtnu.donetsk.ua

²РВТШ Аахенский университет (RWTH Aachen University, Aachen, Germany). E-mail: bfridrice@aachen.de

Рассмотрена возможность упрочнения титана путем легирования его углеродом в процессе камерного электрошлакового переплава (КЭШП). Экспериментально показано, что введение в титан углерода в виде порошка различной фракции позволяет существенно повысить его прочность при сохранении достаточного уровня пластичности. КЭШП как металлургический процесс позволяет ввести в металл углерод и обеспечить его равномерное распределение по телу слитка. Библиогр. 20, табл. 1, ил. 13.

Ключевые слова: титан; легирование; углерод; порошок; наночастицы; камерный электрошлаковый переплав; свойства

Титан и его сплавы как конструкционные материалы, занимают важное место в человеческой жизнедеятельности. Их уникальные свойства (высокая удельная прочность и стойкость к ударным нагрузкам, коррозионная стойкость) позволяют использовать титан для создания конструкционных деталей в авиа- и ракетостроении, энергетическом и химическом машиностроении, а также во многих других отраслях промышленности [1, 2].

Большие возможности титан открыл и для медицины. В настоящее время уже довольно широко для протезирования в медицинской практике используют сплавы ВТ-6С (Grade 5) и нелегированный титан марок ВТ-1-0, ВТ-1-00 (Grade 1-2) [2–6]. Ванадий и алюминий в сплаве ВТ-6С существенно повышают прочностные показатели титана. Вместе с тем, продукты окисления ванадия, находящегося в титане, весьма опасны для здоровья людей [3, 7].

Безопасным для здоровья человека является титан марок ВТ-1-0, ВТ-1-00. Однако показатели их прочностных характеристик почти вдвое ниже, чем у сплава ВТ-6С. Поэтому повышение прочностных показателей данного титана за счет легирования «безопасными» с медицинской точки зрения элементами является весьма актуальной задачей.

Таким безопасным элементом может быть, несомненно, кислород [8–12]. Не менее интересным для этой цели может быть и углерод [13].

Углерод относится к категории элементов- α -стабилизаторов, повышающих температуру полиморфного превращения титана. Титан, взаимодействуя с углеродом, образует узкие области β - и α -растворов и химически стойкое соединение — карбид титана (рис. 1).

Растворимость углерода в β -Ti при температуре эвтектики равна 0,138 мас. % (0,55 ат. %) и почти постоянна при низких температурах. Максимальная растворимость углерода в α -Ti при 920 °C сос-

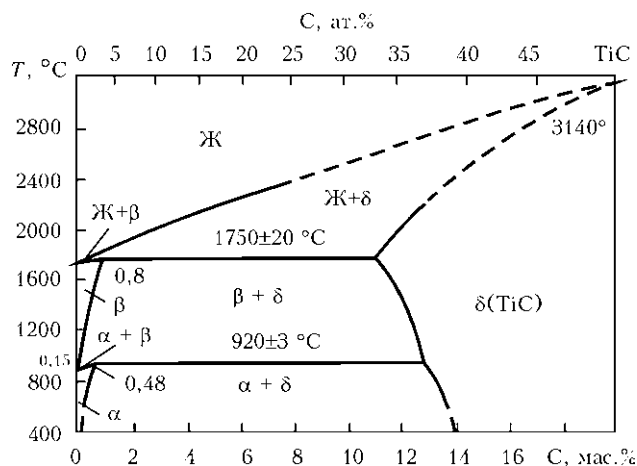


Рис. 1. Диаграмма состояния двойной системы Ti–C

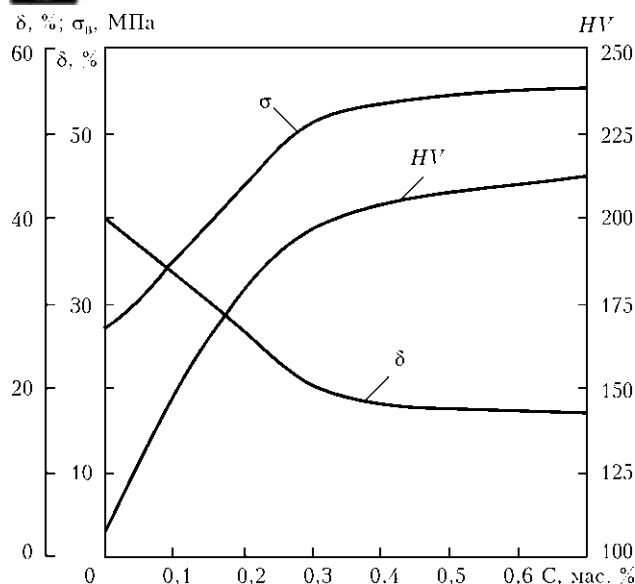


Рис. 2. Влияние углерода на твердость, прочность и пластичность титана

тавляет около 0,5 мас. % (2 ат. %) и уменьшается при понижении температуры до 0,05 мас. % (0,2 ат. %) при 20 °С. При содержании углерода более 0,05 мас. % в структуре титана могут выделяться карбиды [14].

Углерод, как и кислород, является хорошим упрочнителем титана (рис. 2). Коэффициент его упрочнения составляет 7...8 МПа на 0,01 мас. % С [14].

Углерод в титане до 0,35 мас. % можно рассматривать как экономно легирующий элемент, значительно изменяющий прочностные и пластические характеристики титана. Дальнейшее увеличение концентрации углерода в металле изменяет механические характеристики незначительно.

Таким образом, варьируя содержание углерода в титане в пределах от 0 до 0,35 мас. %, можно достигать желаемых соотношений значений прочностных и пластических характеристик, в том числе повысить прочность за счет резерва вязкости металла.

Очень важно с металлургической точки зрения обеспечить равномерное распределение углерода как легирующего элемента по объему слитков и отливок. В достаточной степени этого позволяют до-

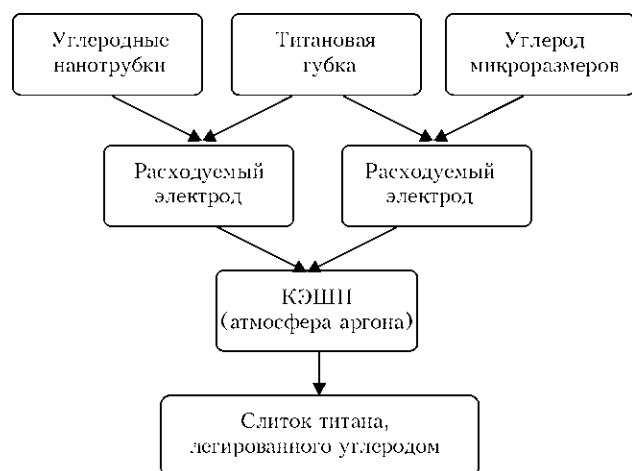


Рис. 3. Схема ввода углерода в титан при КЭШП



Рис. 4. Блоки из титановой губки с запрессованным в осевые отверстия порошком углерода

стичь переплавные процессы спецэлектрометаллургии, в том числе и камерный электрошлаковый переплав (КЭШП) [15–19].

В качестве углеродного материала для легирования титана использовали порошок углерода (примерно 15 мкм) и углеродные нанотрубки (УНТ) (около 15 нм), прежде всего из соображений их чистоты по примесям. Кроме того, введение дисперсных тугоплавких частиц в металл при КЭШП представляет интерес и с точки зрения возможности их влияния на структуру литого слитка титана.

В процессе исследований рассмотрена схема ввода углерода в титан, представленная на рис. 3.

Методика исследования следующая. Блоки диаметром 41 мм и длиной 150...200 мм, спрессованные из титановой губки марки ТГ-100, засверливали насквозь вдоль оси. В отверстия диаметром 4,0 и 6,5 мм запрессовывали заданное количество порошка углерода различной фракции (рис. 4). Заготовки сваривали в расходные электроды длиной 550...650 мм способом аргонодуговой сварки.

Опытные плавки производили в атмосфере аргона в камерной электрошлаковой печи мощностью



Рис. 5. Камерная электрошлаковая печь на базе аппарата А-550

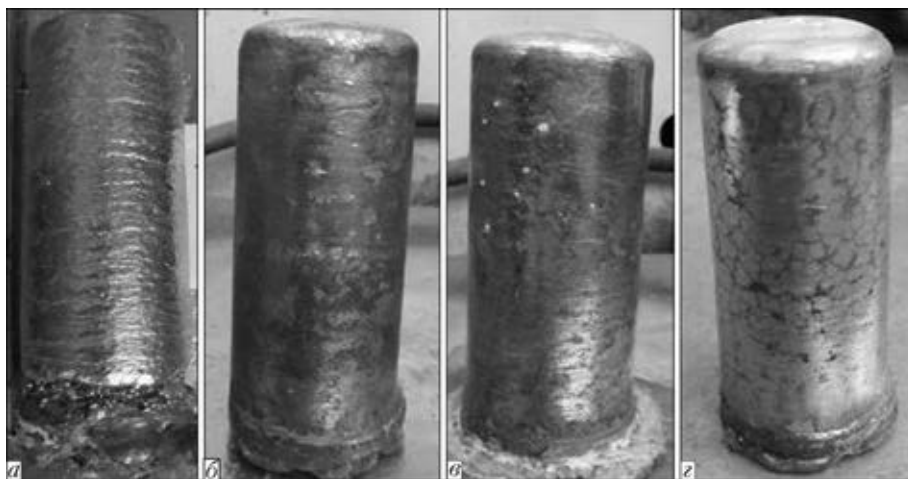


Рис. 6. Общий вид слитков титана: *а* — без ввода углерода; *б-г* — с его вводом, мас. %; здесь и на рис. 9, 10, 13; *а* — 0,019; *б* — 0,130; *в* — 0,340; *г* — 0,300

724 кВт в медный водоохлаждаемый кристаллизатор диаметром 70 мм (рис. 5).

Электроды с введенным в них порошком углерода переплавляли под флюсом из чистого CaF_2 марки «Ч», а сравнительный (без углерода) — под флюсом $\text{CaF}_2 + 2,5$ мас. % Са. Флюс расплавляли непосредственно в кристаллизаторе, используя «твердый» старт. Стартовую смесь изготовляли из титановой стружки и рабочего флюса.

Электрические параметры переплава поддерживали на уровне $U = 36,0$ В; $I = 2,0...2,5$ кА, что обеспечивало хорошее качество поверхности слитков (рис. 6).

Для проведения химического анализа, металлографических исследований и механических испытаний из выплавленных слитков вырезали образцы в соответствии со схемами, представленными на рис. 7.

Химический состав металла определяли на оптическом эмиссионном спектрометре «Spectromax» фирмы «Spectro» (Германия), содержание газов — 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).

Металлографические исследования металла выполняли на оптических микроскопах «Axiovert 40 MAT» (Карл Цейс) и «Neophot 2» (увеличение от 50 до 5000), а также 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 обраторассеянных электронов HKL (Oxford Instruments, England).

Механические испытания и замеры твердости осуществляли по стандартным методикам (ГОСТ 1497–84).

Результаты анализа наиболее характерных слитков приведены в таблице.

Как видно, содержание углерода в опытных слитках (плавки № 2–4) близко к расчетному и

составляет 0,13...0,34 мас. %. Степень усвоения углерода, введенного в виде УНТ и микропорошка, высока и составляет соответственно 92 и 86 мас. %.

В металле опытных слитков в сравнении с эталонным зафиксирован также рост содержания кислорода в 2,5...3,0 раза, что, в свою очередь, также может повысить прочность титана [14, 20]. Отмеченное увеличение массовой доли кислорода, по-видимому, связано с адсорбционной способностью нано- и микропорошков углерода, а также с его частичным поверхностным окислением на стадиях подготовки блоков-электродов и их плавления. Более развитая поверхность нанотрубок обуславливает и большее поступление кислорода в титан.

Одним из косвенных показателей наличия примесей в титане и их распределения является его твердость. На рис. 8 приведены значения твердости, замеренные вдоль оси по высоте опытных слитков. Как видно, твердость титана коррелирует с содержанием в нем углерода и повышается с увеличением его массовой доли в металле. Исключением является плавка № 4, где углерод введен в виде микропорошка. Вероятно, это связано с более низким, чем в плавке № 3, содержанием кислорода.

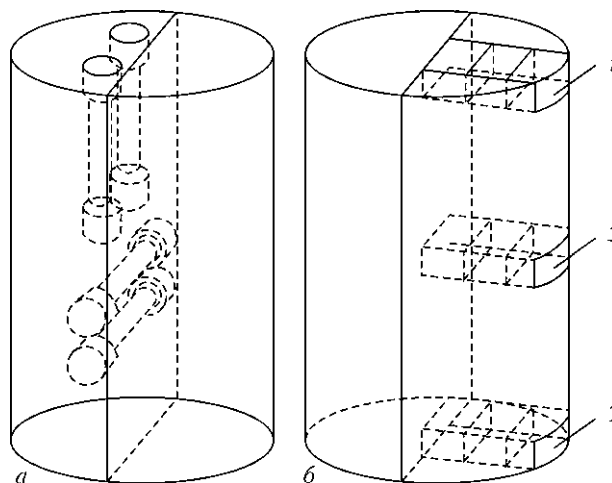


Рис. 7. Схемы порезки слитков на образцы для механических испытаний (*а*); для металлографических исследований (*б*): 1 — голова; 2 — середина; 3 — дно



Варианты плавки и содержание углерода, кислорода и азота в полученном металле

№ плавки	Состав электрода	Расчетное содержание углерода, мас. %	Содержание элементов в слитке, мас. %		
			С	О	N
1	Титановая губка ТГ-100	—	$\frac{0,030}{0,019}$	$\frac{0,04}{0,06}$	$\frac{0,020}{0,013}$
2	Титановая губка ТГ-100 + УНТ	0,140	$\frac{0,030}{0,130}$	$\frac{0,04}{0,10}$	$\frac{0,020}{0,021}$
3	Титановая губка ТГ-100 + УНТ	0,350	$\frac{0,030}{0,340}$	$\frac{0,04}{0,14}$	$\frac{0,020}{0,021}$
4	Титановая губка ТГ-100 + микропорошок углерода	0,350	$\frac{0,030}{0,300}$	$\frac{0,04}{0,14}$	$\frac{0,020}{0,019}$

Примечание. В числителе показано содержание элементов в титановой губке, в знаменателе — в слитке.

На рис. 9 представлены макроструктуры опытных слитков титана. Как видно, металл, за исключением головных частей слитков, плотный, без видимых дефектов. Обращает внимание пониженная, в сравнении с вариантом 1, контрастность травления дендритной структуры титана, легированного углеродом в виде УНТ (плавки № 2 и 3). Это может быть связано с изменением морфологии микроструктуры металла (рис. 10). Введение углерода в титан в виде микропорошка (плавка № 4) приводит к некоторому расширению (в сравнении с плавками № 2 и 3) центральной зоны равноосных кристаллитов.

Наиболее характерные микроструктуры титана представлены на рис. 10. Как видно, структура титана плавки № 1 (0,019 мас. % С) представляет собой крупные зерна α -титана с правильными межзеренными границами. Такой тип структуры характерен для сплавов нелегированного титана. Ввод углерода (плавки № 2–4) приводит к изменению характера структуры, и она становится более мелкодисперсной, чем у пластинчатой структуры технического титана (плавка № 1). При вводе углерода как нано-, так и микроразмеров структура металла становится игольчатой, с хаотической ориентировкой игл. Она типична для сплавов, в которых β - α превращение протекает в условиях его торможения за счет кинетических факторов. Причиной такого

торможения может быть повышенная концентрация углерода в β -фазе.

Важной особенностью структурообразования в титановых сплавах с повышенным содержанием углерода является формирование избыточной второй фазы, которая на шлифах после травления имеет более темный цвет. Морфология второй фазы различна и зависит от концентрации и вида углерода, введенного в титан. Так, для плавки № 2 (0,13 мас. % С) характерна структура, состоящая из неориентированных, приблизительно равноосных, кристаллитов и вытянутой второй фазы, расположенной преимущественно в виде тонких прослоек по границам зерен, а также в виде отдельных скоагулированных частиц круглой формы.

В металле плавки № 3 (0,34 мас. % С) увеличивается как количество второй фазы, так и толщина прослоек между границами зерен, что приводит к ухудшению пластичности. Для установления природы второй фазы необходимо проведение дополнительных исследований. Однако результаты микрорентгеноспектрального анализа позволяют предположить, что она представляет собой высокоуглеродистую фазу нестехиометрического состава. При этом иглы второй фазы пересекаются под прямым углом (рис. 10). Данная структура может зависеть от того, что не прореагировавшие с титаном нанотрубки бывают своеобразными «зародышами» формирования структуры.

Для структуры металла плавки № 4 (0,300 мас. % С) характерно хаотичное распределение иголок второй фазы. Выделения этой фазы имеют большую толщину и склонны к коагуляции.

Важными показателями титана как конструкционного металла являются его механические свойства. На рис. 11, 12 представлены результаты механических испытаний образцов, вырезанных из опытных слитков. Приведены механические свойства титана ВТ6 и ВТ 1-0 в деформированном и отожженном состояниях [2].

Как видно, металл сравнительной плавки № 1 отличается наилучшими пластическими характеристиками и наихудшими прочностными. Так, от-

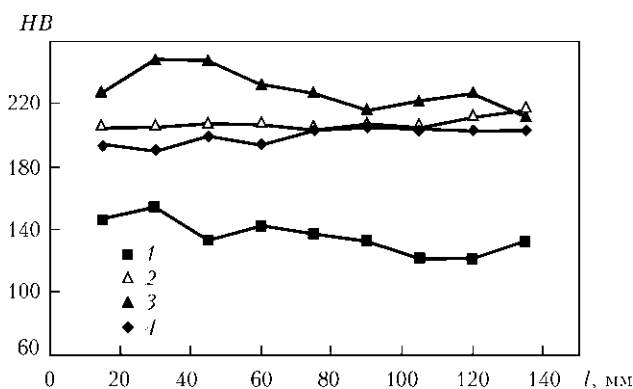


Рис. 8. Твердость НВ титана слитков КЭШП; здесь и на рис. 11, 12 — № 1–№ 4 — номера плавки (таблица); l — расстояние от основания до линии головной обреза слитка

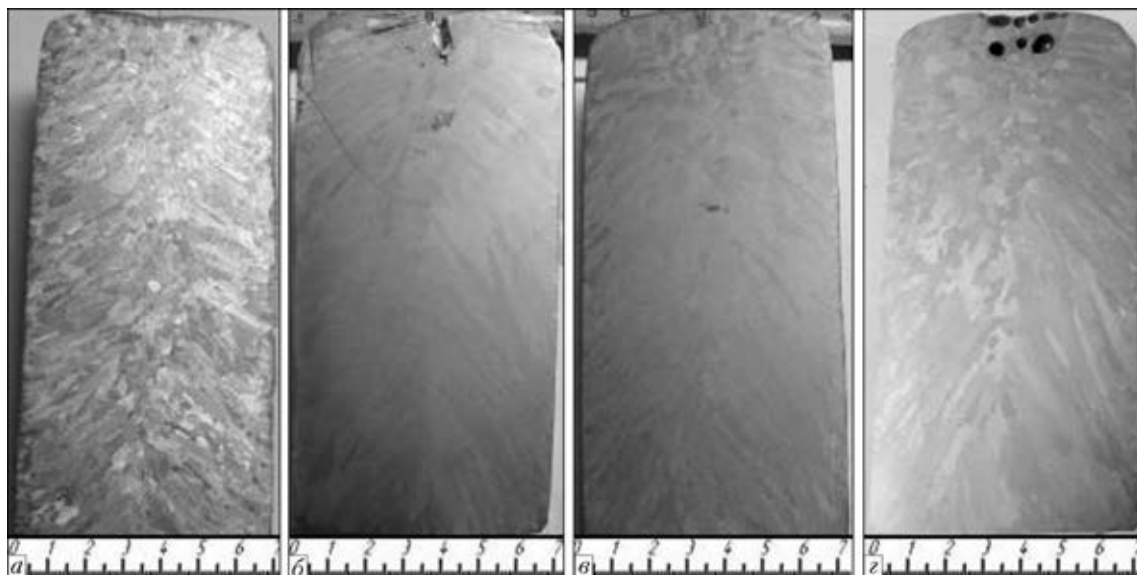


Рис. 9. Макроструктура титана слитков КЭШП; обозначения *a–z* см. на рис. 6

носительное его удлинение составляет 22 и 19 %, а прочность на разрыв — 400 и 435 МПа соответственно в горизонтальном и вертикальном направлениях.

Прочность титана плавки № 2 составляет 530 МПа поперек оси слитка и несколько выше (600 МПа) вдоль. При этом относительное удлинение, характеризующее пластичность металла, снижается соответственно до 17 и 16 %.

Образец, изготовленный из титана плавки № 3, имеет наименьшую пластичность в горизонтальной и вертикальной плоскостях (на уровне 9 и 12 %), а прочность этого металла (580 и 564 МПа) соизмерима со значениями ее для металла плавки № 2, содержащего в 2,6 раза меньше углерода.

Что касается металла плавки № 4, то его пластические характеристики ниже, чем у титана плавки № 2, но несколько выше, чем у титана плавки № 3 и составляют 10 и 15 %. При этом прочность находится на уровне 520 и 535 МПа соответственно в горизонтальном и вертикальном направлениях.

Следует также отметить, что существенное повышение содержания углерода в титане плавок № 3, 4 не приводит к значительному повышению показателей прочностных характеристик.

Отмеченные различия в изменении механических свойств металла опытных плавок № 2–4 связано, вероятно, с варьированием структуры слитков разной степени легирования углеродом. Так, с увеличением углерода структура металла превращает-

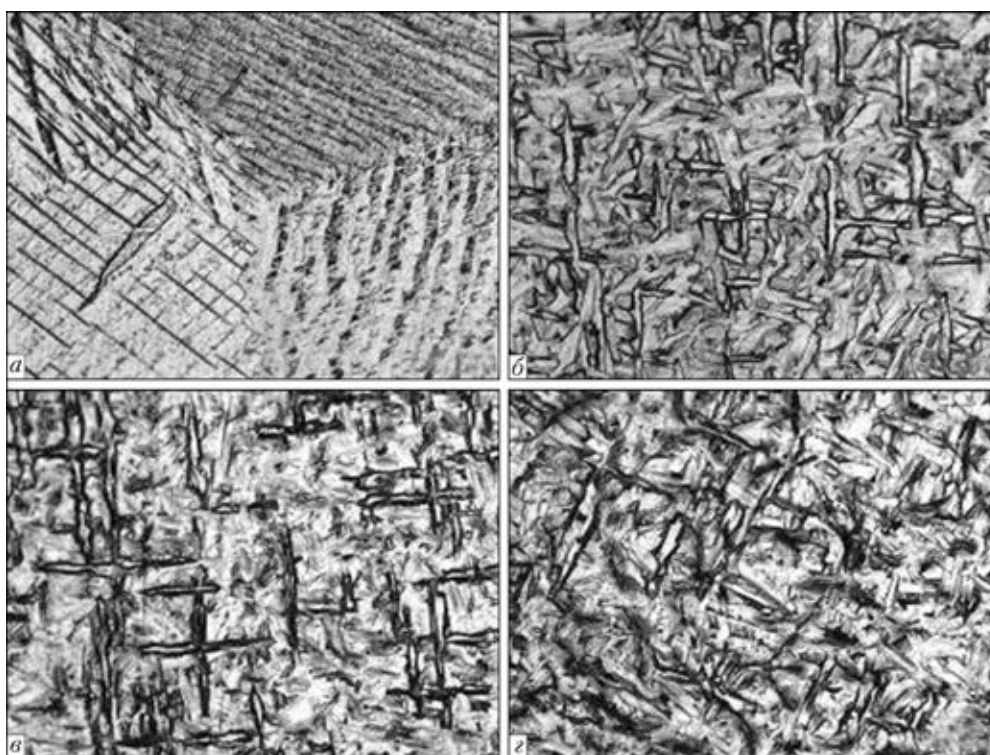


Рис. 10. Структура ($\times 200$) титана, легированного углеродом; обозначения *a–z* см. на рис. 6

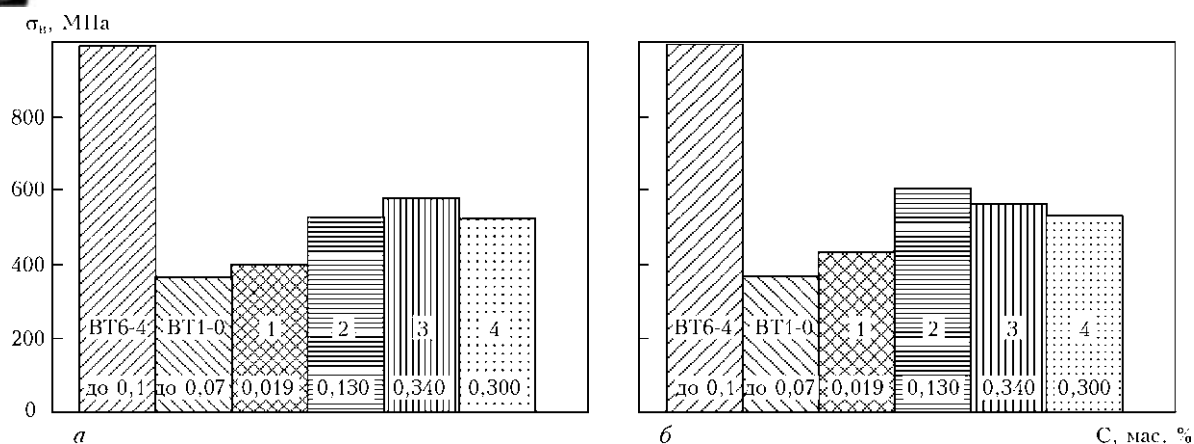


Рис. 11. Временное сопротивление разрушению титана с различным содержанием углерода в горизонтальной (а) и вертикальной (б) плоскостях слитка

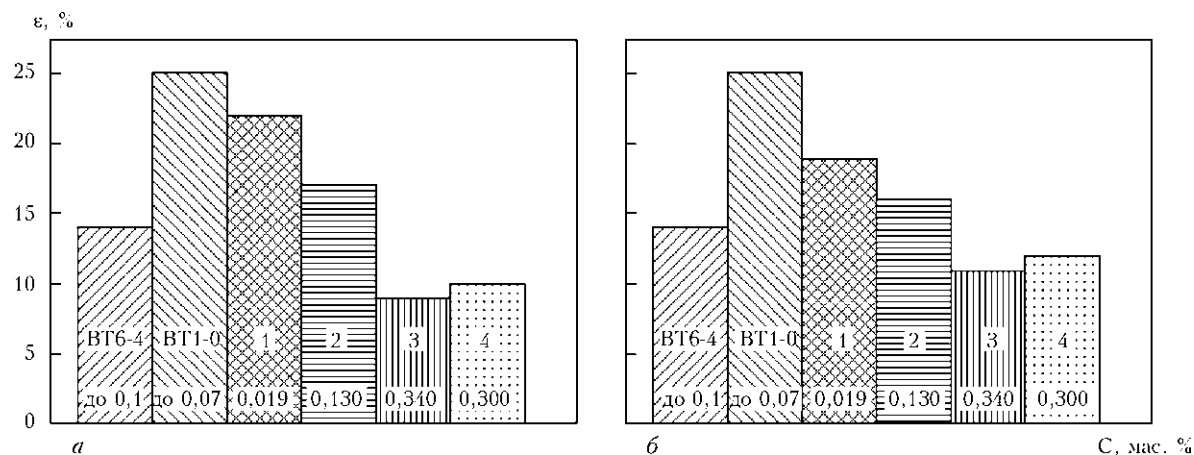


Рис. 12. Удлинение титана с различным содержанием углерода в горизонтальной (а) и вертикальной (б) плоскостях слитка

ся из пластинчатой в хаотическую игольчатую с появлением второй фазы на границах зерен. При увеличении в металле толщины межзеренной прослойки и круглых включений второй фазы снижа-

ется подвижность дислокаций, что негативно влияет на пластические свойства исследуемого металла.

Фрактографические исследования образцов титана после механических испытаний (рис. 13) пока-

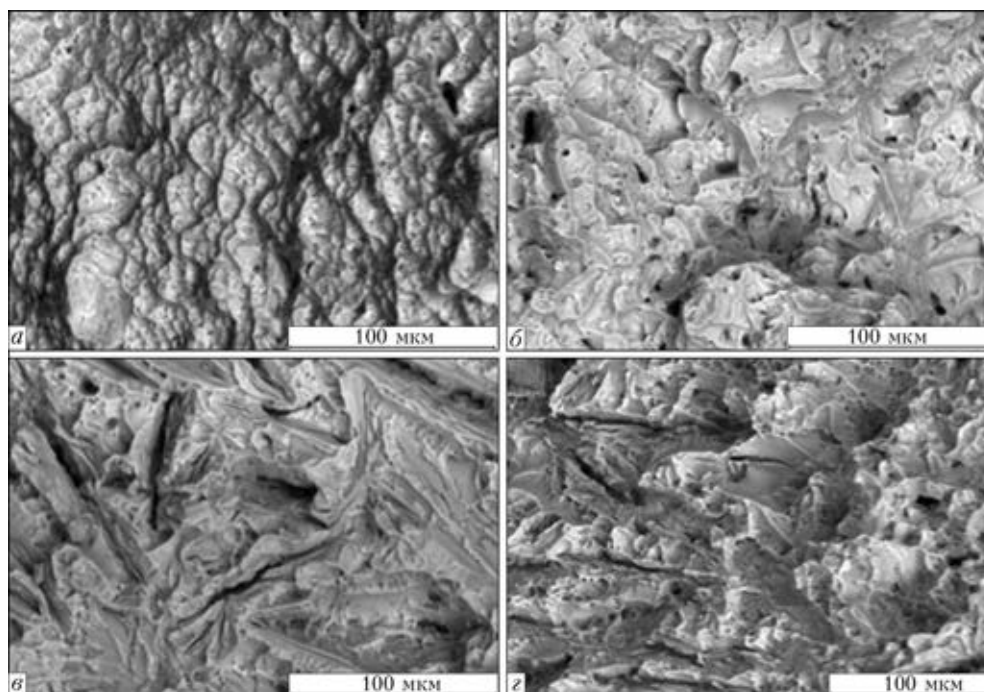


Рис. 13. Фрактограммы изломов образцов титана после механических испытаний; обозначение а-г см. на рис. 6; а-в — $\times 500$; г — $\times 400$



зали, что излом образца плавки № 1 состоит из системы микропор с границами округлой формы, что свидетельствует о том, что данному металлу присуще вязкое внутризеренное разрушение.

Структура излома плавки № 3, 4 состоит из совокупности плоских граней, совпадающих с границами зерен или плоскостями скольжения. Поэтому данный излом можно классифицировать, как хрупкий.

Фрактограмма образца плавки № 2 имеет промежуточное строение с характерными признаками обоих изломов.

Результаты исследований структур и фрактограмм титана, легированного углеродом, его твердости и механических свойств свидетельствуют о том, что влияние добавок углерода на процессы структурообразования зависит не только от его концентрации, но и природы вводимых частиц.

Выводы

1. Показана принципиальная возможность легирования титана углеродом с целью повышения его прочностных характеристик при сохранении достаточного уровня пластичности.

2. КЭШП как металлургический процесс позволяет ввести в металл углерод и обеспечить его равномерное распределение по телу слитка.

3. Результаты исследования структуры и механических испытаний показали, что увеличение содержания углерода в титане способствует изменению структуры от характерной для технического титана однофазной равноосной, имеющей морфологию α -титана (0,019 мас. % C), до хаотической игольчатой двухфазной и повышению прочности в среднем от 430 (0,019 мас. % C) до 560 МПа (0,130 мас. % C) при сохранении пластичности на уровне 17 мас. %. Дальнейшее увеличение содержания углерода в титане до 0,34 не приводит к существенному увеличению прочности. Экспериментально установлено, что использование для легирования титана углерода в виде УНТ трубок эффективнее с точки зрения усвоения легирующего и достижения требуемой степени упрочнения металла.

1. Александров А. В. Состояние рынка титана в прошедшем десятилетии и перспективы развития // Титан. — 2011. — № 1. — С. 44–50.
2. Ильин А. А., Колачёв Б. А., Полькин И. С. Титановые сплавы. Состав, структура, свойства. Справочник. — М.: ВИС-МАТИ, 2009. — 520 с.

3. Leyens Christoph. Titanium and titanium alloys. Fundamentals and applications. — Weinheim: Manfred Peters and Wiley-VCH, 2003. — 532 p.
4. Disegi J. A. Titanium alloys for fracture fixation implants // Injury. — 2000. — 31, suppl. 4. — S. 4–17.
5. Hanawa Takao. Recent development of new alloys for biomedical use // Materials Science Forum. — 2006. — 512. — P. 243–248.
6. Kolobov Yu. R. Nanotechnologies for the formation of medical implants based on titanium alloys with bioactive coatings // Nanotechnologies in Russia. — 2009. — 4, № 11–12. — P. 758–775.
7. Oshida Yoshiki. Bioscience and bioengineering of titanium materials. — Amsterdam; Boston; London: Elsevier, 2007. — P. 432.
8. Получение титана повышенной прочности путем легирования кислородом в процессе камерного электрошлакового переплава / А. Д. Рябцев, С. И. Давыдов, А. А. Троянский и др. // Современ. электрометаллургия. — 2007. — № 3. — С. 3–6.
9. Легирование титана кислородом из газовой фазы при камерном электрошлаковом переплаве титановой губки / С. Н. Ратиев, О. А. Рябцева, А. А. Троянский и др. // Там же. — 2010. — № 2. — С. 8–12.
10. The alloying of titanium by oxygen in the process of chamber electro-slag remelting / A. D. Ryabtsev, O. A. Troyanskyy, S. M. Ratiev et al. // Proc. of the 2011 Intern. symp. on Liquid Metal Proc. and Casting «LMPC 2011» (Nancy, France, Sept. 18–21, 2011). — Nancy, 2011. — P. 39–42.
11. Возможности камерного электрошлакового переплава в получении титана коммерческой чистоты / А. Д. Рябцев, А. А. Троянский, С. И. Давыдов и др. // Современ. электрометаллургия. — 2012. — № 1. — С. 7–10.
12. Влияние кислорода и термической обработки на формирование структур и свойств титана электрошлаковой выплавки / О. А. Снежко, А. Д. Рябцев, А. А. Троянский и др. // Титан. — 2013. — № 1. — С. 14–29.
13. Паноцкий Д. А., Бореславский А. Л. Использование углерода в качестве легирующего элемента для сплавов на основе титана // Титан. — 2006. — № 1. — С. 20–23.
14. Корнилов И. И. Титан. Источники, свойства, металлохимия и применение. — М.: Наука, 1975. — 310 с.
15. Ryabtsev A. D., Friedrich B., Troyansky A. The refining and alloying of titanium in the process of chamber electro-slag remelting // Slags and fluxes in modern metallurgy: Proc. of the Intern. workshop on Metal-Slag Interactions (Sept. 14 to 19 in Yalta, Crimea, Ukraine). — Aachen: Verlag, 2011. — P. 175–188.
16. Ryabtsev A. D., Troyanskyy A. A. Electroslag remelting of metals and alloys under fluxes with active additions in furnaces of chamber type (ChESR) // Proc. of the 2005 Intern. Symp. on Liquid Metal Proc. and Casting «LMPC 2005» (Santa Fe, USA, Sept. 18–21, 2005). — Santa Fe, 2005. — P. 120–136.
17. Рябцев А. Д., Троянский А. А. Электрошлаковый переплав металлов и сплавов под флюсами с активными добавками в печах камерного типа // Электрометаллургия. — 2005. — № 4. — С. 25–32.
18. Троянский А. А., Рябцев А. Д. О работах Донецкого национального технического университета по электрошлаковой выплавке и рафинированию титана // Титан. — 2007. — № 1. — С. 28–31.
19. Reitz J., Friedrich B., Stoephasius J. C. Fundamentals of deoxidation behaviour of Ti-alloys by chamber ESR with Ca-reactive slags // Proc. of the Europ. metallurgical conf. EMC 2007. — June, 11–14, 2007. — Düsseldorf (Germany), 2007. — P. 17–23.
20. Еременко В. Н. Титан и его сплавы. — Киев: Изд-во АН УССР, 1960. — 500 с.

The feasibility of titanium hardening by its alloying with carbon in the process of chamber electroslag remelting (CESR) was considered. It was shown experimentally that carbon adding to titanium in the form of powder of different fraction allows increasing greatly its strength at retaining of sufficient level of ductility. CESR as metallurgical process allows adding of carbon into metal and providing its uniform distribution throughout the ingot body. Ref. 20, Table 1, Figures 13.

Key words: titanium; alloying; carbon; powder; nanoparticles; chamber electroslag remelting; properties

Поступила 03.03.2014



ЭЛЕКТРОШЛАКОВАЯ ВЫПЛАВКА ТИТАНОВЫХ СЛИТКОВ С ИМПУЛЬСНЫМ ЭЛЕКТРОПИТАНИЕМ

И. В. Протокилов¹, А. Т. Назарчук¹, В. Б. Порохонько¹,
Ю. П. Ивочкин², И. О. Тепляков²

¹Институт электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины.
03680, г. Киев-150, ул. Боженко 11. E-mail: office@paton.kiev.ua;

²Объединенный институт высоких температур РАН.
125412, г. Москва, ул. Ижорская, д. 13, стр. 2. E-mail: vortex@iht.mpei.ac.ru

Приведены результаты экспериментов по электрошлаковой выплавке титановых слитков с импульсным питанием процесса электрической энергией. Для проведения опытных плавов модернизировали силовой трансформатор ТШП-10-1, что позволило осуществлять электрошлаковый процесс в импульсном режиме, регулировать частотные и амплитудные характеристики импульсов рабочего напряжения в процессе плавки. Экспериментальные исследования проводили при выплавке слитков титана марки Grade 4 диаметром 84 мм. По результатам экспериментов оценивали стабильность электрошлакового процесса, его электрические режимы, формирование поверхности слитков, их макроструктуру и распределение твердости в продольном сечении. Изучены две схемы импульсного питания электрошлакового процесса с различной продолжительностью импульсов и пауз электропитания и уровнем напряжения на ванне во время паузы. В ходе проведенных экспериментов показана возможность электрошлаковой выплавки титановых слитков в импульсном режиме при сохранении стабильности электрошлакового процесса и с хорошим формированием боковой поверхности слитка, плотной макроструктурой без металлургических дефектов. Установлена возможность управления кристаллизацией титановых слитков и измельчения их литой структуры путем импульсного электропитания и соответствующего порционного тепловложения. Библиогр. 9, табл. 1, ил. 5.

Ключевые слова: электрошлаковый переплав; импульсное электропитание; титан; слиток; макроструктура; порционное тепловложение

Перспективным направлением повышения эффективности процесса электрошлакового переплава (ЭШП) является разработка различных способов воздействия на тепломассоперенос и кристаллизацию металла, позволяющих еще на стадии выплавки слитка управлять свойствами выплавляемых сплавов. Одним из таких способов является импульсное питание электрошлакового процесса электрической энергией. Эффективность его использования для управления процессом ЭШП описана в работах [1, 2]. Поскольку шлаковая и металлическая ванны характеризуются большим уровнем тепловой инерционности, можно в широких пределах изменять режимы импульсного питания электрошлакового процесса, воздействуя тем самым на тепломассоперенос и кристаллизацию металла, при сохранении хорошего качества формирования слитка. Однако сложность импульсного управления высокими токами (десятки килоампер) и дороговизна соответствующей аппаратуры существенно ограничивали возможности использования данного способа воздействия на ЭШП.

С появлением современной элементной базы, прежде всего мощных силовых тиристорных срабо-

чими токами до 6 кА и выше [3, 4], возможности использования импульсного ввода мощности для управления процессом ЭШП существенно расширились. Кроме снижения удельного расхода электроэнергии, импульсное питание позволяет воздействовать на образование и отрыв капель электродного металла, тепловые и гидродинамические процессы в шлаковой и металлической ваннах, а также управлять кристаллизацией металла слитка [1, 2, 5, 6].

Цель настоящей работы заключалась в исследовании технологических и металлургических особенностей процесса ЭШП титана в условиях импульсного питания электрической энергией. Требовалось разработать оборудование для импульсного питания электрошлакового процесса, изучить закономерности формирования слитка и его кристаллизационной структуры.

В работах [7, 8] показана эффективность использования внешних электромагнитных воздействий для управления структурообразованием титановых слитков при ЭШП. Установлено, что импульсное воздействие продольным магнитным полем достаточной индукции приводит к самопроиз-



вольному периодическому изменению тока плавки, что вызвано, вероятно, деформацией поверхности шлаковой ванны и увеличением электросопротивления участка цепи расходуемый электрод–металлическая ванна. Во время импульса магнитного поля ток плавки снижается примерно на 30...70 %, а во время паузы восстанавливается до исходного значения, т. е. происходит импульсное (дискретно-порционное) тепловыделение в шлаковой ванне.

При выплавке слитков диаметром 80...100 мм и индукции внешнего магнитного поля 0,16...0,24 Тл лучшие результаты по измельчению структуры металла и формированию поверхности слитка получены при продолжительностях импульса и паузы электромагнитного воздействия соответственно 1...2 и 6...15 с. Такое воздействие вызывало снижение тока плавки во время импульса магнитного поля до 70 % [7].

Таким образом, представляет интерес проведение экспериментов с использованием импульсного электропитания, воспроизводящих аналогичный характер изменения тока плавки, но в результате изменения напряжения источника питания. Также для достижения резонансных колебаний осуществляли эксперименты с применением более высокой частоты модуляции тока, приближающейся к частоте собственных колебаний металлической ванны [1].

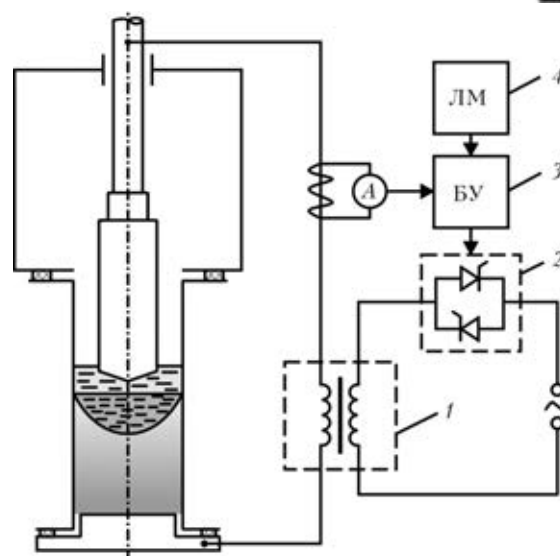


Рис. 1. Схема электрошлаковой выплавки титановых слитков с импульсным электропитанием: 1 – силовой трансформатор ТШП-10-1; 2 – блок тиристоров; 3 – блок управления тиристорами; 4 – программируемый логический модуль

Эксперименты по выплавке слитков титана марки Grade 4 диаметром 84 мм выполняли в электрошлаковой печи камерного типа (рис. 1). Для питания установки использовали модернизированный силовой трансформатор ТШП-10-1, оснащенный блоком управляющих тиристоров, включенных

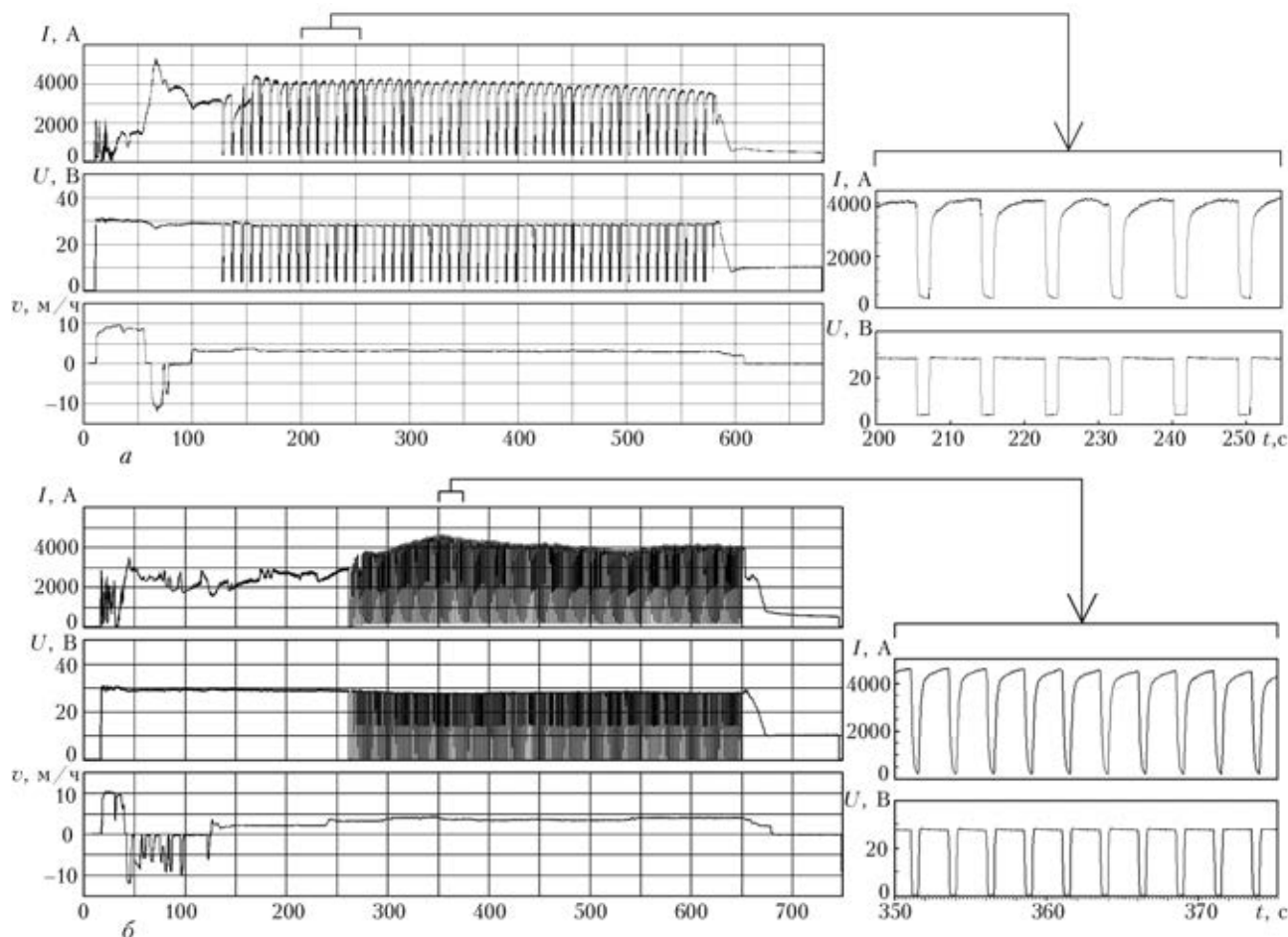


Рис. 2. Регистрограммы процессов плавки с импульсным электропитанием, с: а – $t_{\text{имп}} = 7$, $t_{\text{пауз}} = 1,4$ (плавка № 825); б – $t_{\text{имп}} = 2$, $t_{\text{пауз}} = 0,5$ (плавка № 826)



Режимы экспериментальных плавков с импульсным электропитанием

№ плавки	$v_{\text{э.п.}}$ м/ч	d , мм		t , с		U , В		I , А	
		электрода	слитка	импульса	паузы	импульса	паузы	импульса	паузы
825	3,0...3,5	48	84	7	1,4	28	4	3900...4100	400
826	3,0...3,7	48	84	2	0,5	28	0	4000...4150	0

Примечание. Использован флюс марки АН-Т4; глубина шлаковой ванны составляет 40 мм.

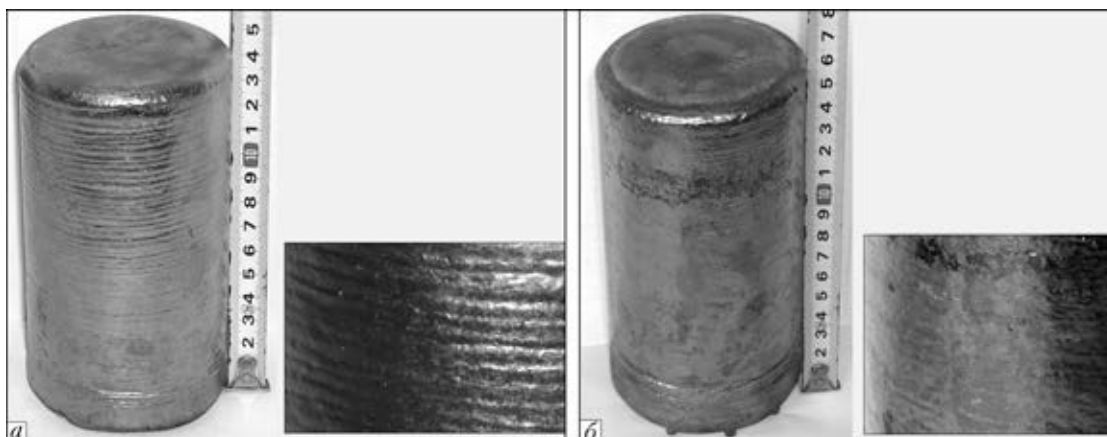


Рис. 3. Внешний вид и боковая поверхность слитков титана, выплавленных с импульсным электропитанием: а — плавка № 825; б — плавка № 826

встречно-параллельно в цепь первичной обмотки. Схема управления тиристорами позволяет плавно регулировать напряжение в процессе плавки в диапазоне 0...72 В при токе до 10 кА и предусматривает быстродействующую защиту от перегрузок. Для реализации импульсного режима работы трансформатора в цепь управления тиристорами включен программируемый логический модуль SR2 B1218D, позволяющий с дискретностью 0,1 с в широких пределах (0,1...999 с) регулировать продолжительность импульсов и пауз напряжения во вторичной цепи силового трансформатора, реализуя различные схемы импульсного питания процесса ЭШП

(импульс–пауза, группа импульсов–пауз с различной глубиной модуляции и т. д.)

Режимы экспериментальных плавков приведены в таблице и на рис. 2. По результатам экспериментов оценивали стабильность электрошлакового процесса, его электрические параметры, формирование поверхности слитков, их макроструктуру и распределение твердости в продольном сечении.

Исследовано две схемы импульсного питания электрошлакового процесса. В первой (плавка № 825) питание осуществляли импульсами переменного напряжения продолжительностью 7 с при паузе 1,4 с, во время которой напряжение снижали до 4 В (рис. 2, а). Во второй (плавка № 826) продолжительность импульсов напряжения на ванне составляла 2 с при паузе 0,5 с, во время которой полностью отключали напряжение (рис. 2, б).

В исследуемом диапазоне режимов импульсного воздействия электрошлаковый процесс протекал устойчиво, без нарушения стабильности. В соответствии с варьированием электрического напряжения на ванне циклически изменялся ток плавки (рис. 2). Фронт нарастания тока имел более полугую форму, нежели фронт нарастания напряжения, что, очевидно, связано с охлаждением шлаковой ванны во время паузы питания и нелинейностью электросопротивления шлака.

Снижение вводимой мощности при плавках в импульсном режиме вызвало незначительное (на 3...5 %) уменьшение скорости плавления электрода и соответствующее увеличение продолжительности процесса. Однако в целом удельный расход электроэнергии, по сравнению с плавкой в стационар-

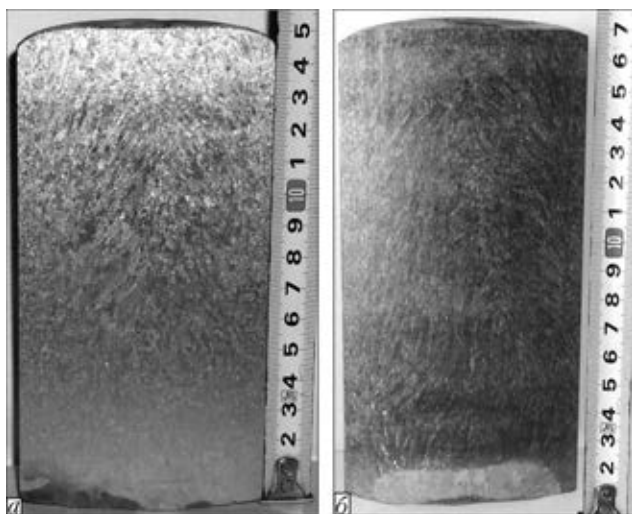


Рис. 4. Макроструктура титановых слитков, выплавленных с импульсным электропитанием: а — плавка № 825; б — плавка № 826

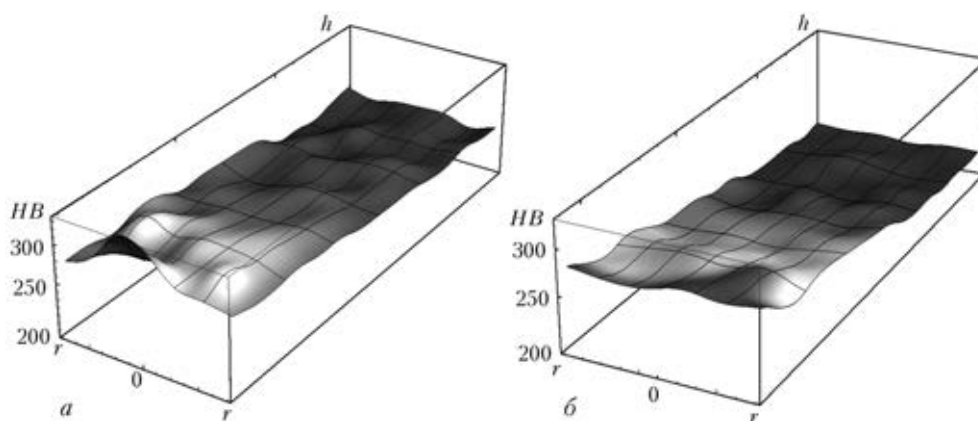


Рис. 5. Распределение твердости HV по продольному сечению слитков: a — плавка № 825; b — плавка № 826; h, r — соответственно высота и радиус слитка

ном режиме (с непрерывным электропитанием), снизился на 7...10 %. Вероятно, это связано с интенсификацией каплеобразования и тепломассообменных процессов на торце расходующего электрода за счет вибраций, вызванных электродинамическими силами, что в итоге способствует повышению теплового КПД плавки [6, 9].

Внешний вид выплавленных слитков приведен на рис. 3. В обоих случаях слитки имеют хорошо сформированную боковую поверхность. На поверхности слитка № 825 отмечены незначительные гофры, вызванные импульсным тепловложением (рис. 3, a). Механизм образования гофр связан с увеличением скорости охлаждения металла во время паузы электропитания и соответствующим циклическим изменением толщины шлакового гарнисажа на поверхности слитка. Глубина гофр составляла в среднем 0,1...0,15 мм, что не ухудшило существенно качество поверхности слитка. При продолжительности паузы 0,5 с гофр на поверхности слитка практически не обнаружено (рис. 3, b).

Макроструктуры продольного сечения выплавленных слитков представлены на рис. 4. В обоих случаях металл характеризуется плотной структурой, отсутствием шлаковых включений, несплавлений, усадочной пористости и других металлургических дефектов.

Периферийные участки слитков (возле боковой поверхности) имеют мелкозернистую глобулярную структуру, средний характерный размер которых составлял 0,5...1,5 мм. Ширина данной зоны у слитка № 825 достигала 13 мм, что несколько больше, чем у слитка № 826 (11 мм).

В центральной части слитков зафиксированы как глобулярные, так и вытянутые в направлении теплоотвода столбчатые зерна со средним размером 1,87×8,50 мм (слиток № 825) и 1,95×10,15 мм (слиток № 826). Выраженной зоны «слабины» по оси слитков не выявлено.

В целом анализ макрошлифов полученных слитков свидетельствует о измельчении и гомогенизации их макроструктуры, по сравнению с металлом титановых слитков, выплавленных при стационарных режимах, для которых характерна ярко выражен-

ная «елочная» структура металла с размерами дендритов, соизмеримыми с радиусом слитка.

Вероятно, отмеченный эффект обусловлен рядом факторов, прежде всего изменением температурного градиента на фронте кристаллизации за счет пауз электропитания и гидродинамическими «ударами» на растущие в двухфазной зоне кристаллиты при включении и выключении электрического напряжения. Импульсное электропитание также вызывает механические колебания расплава металлической ванны, способствующие ломке дендритов.

Распределение твердости HV в продольном сечении слитков (рис. 5) свидетельствует о довольно высокой степени гомогенности литого металла. Повышение твердости металла корневой части слитка является типичным для большинства металлургических процессов и связано с повышенным содержанием примесей в данной зоне.

Проведенные эксперименты показали возможность управления кристаллизацией титановых слитков при ЭШП путем импульсного питания электрической энергией. Дальнейшие исследования целесообразно направить на установление взаимосвязи между параметрами структуры литого металла и такими режимами воздействия, как частота импульсов, их скважность и уровень модуляции напряжения для разных типоразмеров выплавляемых слитков.

Выводы

1. Модернизирован силовой трансформатор ТШП-10-1 для целей импульсного питания электрошлакового процесса с возможностью регулирования частотных и амплитудных характеристик импульсов рабочего напряжения в процессе плавки.

2. Показана возможность электрошлаковой выплавки титановых слитков с импульсным питанием электрической энергией при сохранении стабильности электрошлакового процесса и хорошим формированием боковой поверхности слитка с плотной макроструктурой, без металлургических дефектов.

3. Использование импульсного питания позволило снизить удельный расход электроэнергии



на 7...10 %, по сравнению с плавкой в стационарном режиме.

4. Получены новые экспериментальные данные об особенностях формирования макроструктуры титановых слитков в условиях импульсного электропитания. Выявлен факт измельчения структуры этого металла, по сравнению с металлом слитков традиционного ЭШП.

Работы выполнены при поддержке Государственного фонда фундаментальных исследований Украины (проект № Ф53.7/027) и Российского фонда фундаментальных исследований (проект Укр_ф_а № 13-08-90444).

1. Управление процессами кристаллизации слитка ЭШП / Б. Е. Патон, В. К. Лебедев, Б. И. Медовар и др. // Проблемы стального слитка: Тр. V конф. по слитку (Киев, сент. 1974). — М.: Металлургия, 1974. — С. 707–714.
2. Электрошлаковые печи / Под ред. Б. Е. Патона и Б. И. Медовара. — Киев: Наук. думка, 1976. — 414 с.

3. ООО «Элемент-Преобразователь»: Тиристоры низкочастотные таблеточной конструкции. — <http://www.element.zp.ua/products/list.php?category=29>
4. Railton electronics: thyristor disc. — <http://www.railtonelectronics.com/powerelectronics.html>
5. Новая технология электрошлаковой выплавки инструментальных заготовок / А. В. Абрамов, В. И. Лоскутов, В. Г. Ковалев // Пробл. спец. электрометаллургии. — 1993. — № 4. — С. 10–12.
6. Пат. 2337979 РФ, МПК С 22 В 9/18; Н 05 В 7/148. Способ управления режимом работы установки электрошлакового переплава и устройство для его осуществления / А. В. Абрамов, А. Н. Ильгачев, Д. Г. Михадоров. — Оpubл. 10.11.2008; Бюл. № 31.
7. Компан Я. Ю., Назарчук А. Т., Протокивилов И. В. К вопросу интенсификации электромагнитного воздействия при магнитоуправляемой электрошлаковой плавке титановых сплавов // Современ. электрометаллургия. — 2007. — № 4. — С. 3–7.
8. Особенности создания импульсных магнитных полей для магнитоуправляемой электрошлаковой плавки / А. Т. Назарчук, И. В. Протокивилов, Ю. П. Ивочкин и др. // Там же. — 2013. — № 4. — С. 21–26.
9. Иваненко О. Г., Роцин В. Е., Пovaloцкий Д. Я. Гидродинамика формирования капли при оплавлении заготовки в шлаке // Изв. вузов. Черная металлургия. — 1984. — № 4. — С. 15–18.

Presented are the results of experiments on electroslag melting of titanium ingots at pulsed supply of process with electric power. To carry out the experimental melting, the power transformer TShP-10-1 was subjected to modification, that allowed realizing the electroslag process at a pulsed mode, adjusting the frequency and amplitude characteristics of pulses of operating voltage during melting. Experimental investigations were carried out in melting of 84 mm diameter ingots of titanium of Grade 4. From the experimental results the stability of electroslag process, its electrical conditions, formation of surface of ingots, their macrostructure and distribution of hardness in longitudinal section were evaluated. Two schemes were studied for pulsed supply of electroslag process at different duration of pulses and pauses of electric supply and voltage level at the pool during the pause. During experiments the feasibility of electroslag melting of titanium ingots at pulsed mode, keeping the stability of electroslag process and good formation of lateral surface of ingot, dense macrostructure without metallurgical defects was shown. Possibility of control of solidification of titanium ingots and refining of their cast structure by pulsed electric supply and appropriate portion heat input was established. Ref. 9, Table 1, Figures 5.

Key words: electroslag remelting; pulsed electric supply; ingot; macrostructure; portion heat input

Поступила 29.01.2014

ИЗДАТЕЛЬСКИЙ ДОМ «ПАТОН»

www.patonpublishinghouse.com



МЕТАЛЛУРГИЯ ДУГОВОЙ СВАРКИ И СВАРОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ. — Киев: Академперіодика, 2012. — 526 с.

Сборник включает 120 статей сотрудников отдела исследований физико-химических процессов в сварочной дуге Института электросварки им. Е.О. Патона НАН Украины, опубликованных ранее в журнале «Автоматическая сварка», которые обобщают полувековой опыт научно-исследовательской деятельности отдела. Представленные статьи охватывают широкий круг вопросов металлургии дуговой сварки плавлением и разработки сварочных материалов.

Сборник предназначен для широкого круга специалистов, занимающихся изучением металлургии дуговой сварки, разработкой сварочных материалов и технологий их производства.

Заказы на книгу просьба направлять в редакцию журнала



УДК 669.187.526

ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРОВАНИЯ БОРОМ И ЛАНТАНОМ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА СПЛАВА НА ОСНОВЕ ИНТЕРМЕТАЛЛИДНОГО СОЕДИНЕНИЯ TiAl

Г. М. Григоренко, С. В. Ахонин, А. Ю. Северин,
В. А. Березос, С. Г. Григоренко

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

Представлены результаты исследований сплавов на основе интерметаллидного соединения TiAl. Слитки получены способом электронно-лучевой плавки с применением промежуточной емкости. Изучено влияние дополнительного легирования бором и лантаном, а также термдеформации и термической обработки на структурообразование, механические свойства и жаропрочность модельных сплавов. Введение в сплав бора и лантана способствует измельчению структурных составляющих, а также повышению его твердости, жаропрочности и механических свойств. Установлено, что структура, полученная после дополнительной термической обработки, обеспечивает наилучшее сочетание механических и технологических свойств исследуемого сплава. Библиогр. 7, табл. 2, ил. 4.

Ключевые слова: интерметаллид; алюминид титана; легирование; структура; термдеформация; термическая обработка; жаропрочность

Интерметаллидные сплавы на основе алюминидов титана относятся к классу важных конструкционных материалов. Благодаря уникальному комплексу физических и механических свойств — высокой прочности, низкой плотности, жаростойкости, высоким показателям антикоррозионных свойств, хорошему сопротивлению усталостному разрушению и ползучести — они являются перспективными для авиационной и аэрокосмической отраслей, автомобильной промышленности, химического и энергетического машиностроения.

Сплавы на основе TiAl разделяют на две группы: однофазные γ -сплавы с содержанием алюминия 50...52 ат. % и двухфазные $(\gamma + \alpha_2)$ -сплавы с 44...49 ат. % [1] (рис. 1). Следует, однако, отметить, что сплавы со структурой как γ , так и $\gamma + \alpha_2$ принято условно называть γ -сплавами [1–4].

Однофазные γ -сплавы не нашли достаточно широкого применения из-за не очень высоких показателей технологических свойств. Количество алюминия в двухфазных сплавах обеспечивает максимальную пластичность не только двойных, но и многокомпонентных сплавов [2]. Поэтому они являются

наиболее перспективными для получения удовлетворительного соотношения механических свойств, предъявляемых к конструкционным материалам. Наиболее существенно повышают пластичность этих сплавов такие элементы, как молибден, хром, ванадий, марганец, ниобий, причем благоприятное действие последнего сохраняется до довольно больших концентраций.

Бор, углерод и кремний, если они находятся преимущественно в твердом растворе, повышают показатели характеристик пластичности сплава. Вместе с тем бориды и карбиды в виде избыточных фаз сильно измельчают зерно, что может также способствовать повышению пластичности. Прочность и стойкость против окисления сплавов с $(\gamma + \alpha_2)$ -структурой повышают 1...3 % ниобия, тантала, марганца, циркония, гафния, вольфрама [3].

Целенаправленное управление структурой γ -сплавов — одно из основных условий получения в них заданного комплекса свойств. Различные технологии изготовления заготовок, режимы горячей деформации и последующей термической обработки (ТО) позволяют получать три основных типа струк-

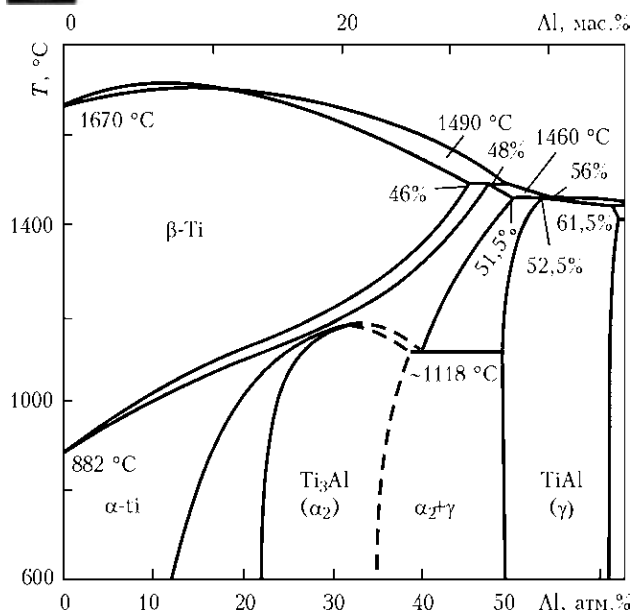


Рис. 1. Диаграмма состояния системы Ti-Al

тур интерметаллида TiAl: ламельную (пластинчатую), рекристаллизованную (глобулярную) и бимодальную (дуплексную). Характеристики жаропрочности имеют наиболее высокие значения при ламельной структуре. Глобулярная структура

Таблица 1. Химический состав сплавов, мас. %

№ образца	Химический состав, мас. %	Состояние
1	Ti-28,8Al-11,7Nb-3,5Cr-3,1Zr	Литой
2	Ti-29,3Al-11,9Nb-2,8Cr-2,9Zr-0,3B-0,01La	»
3	Ti-29,3Al-11,9Nb-2,8Cr-2,9Zr-0,3B-0,01La	После ТДО
4	Ti-29,3Al-11,9Nb-2,8Cr-2,9Zr-0,3B-0,01La	После ТДО + ТО

обеспечивает более высокий уровень механических свойств (прочность и пластичность) при комнатной температуре, по сравнению с ламельной, но при этом снижается жаропрочность. При комнатной температуре сплав с бимодальной структурой характеризуется наилучшим комплексом механических свойств [4].

В настоящее время ведутся работы по повышению показателей прочности, пластичности, жаропрочности и других характеристик сплавов на основе TiAl путем создания в них специальных структурно-фазовых состояний в результате легирова-

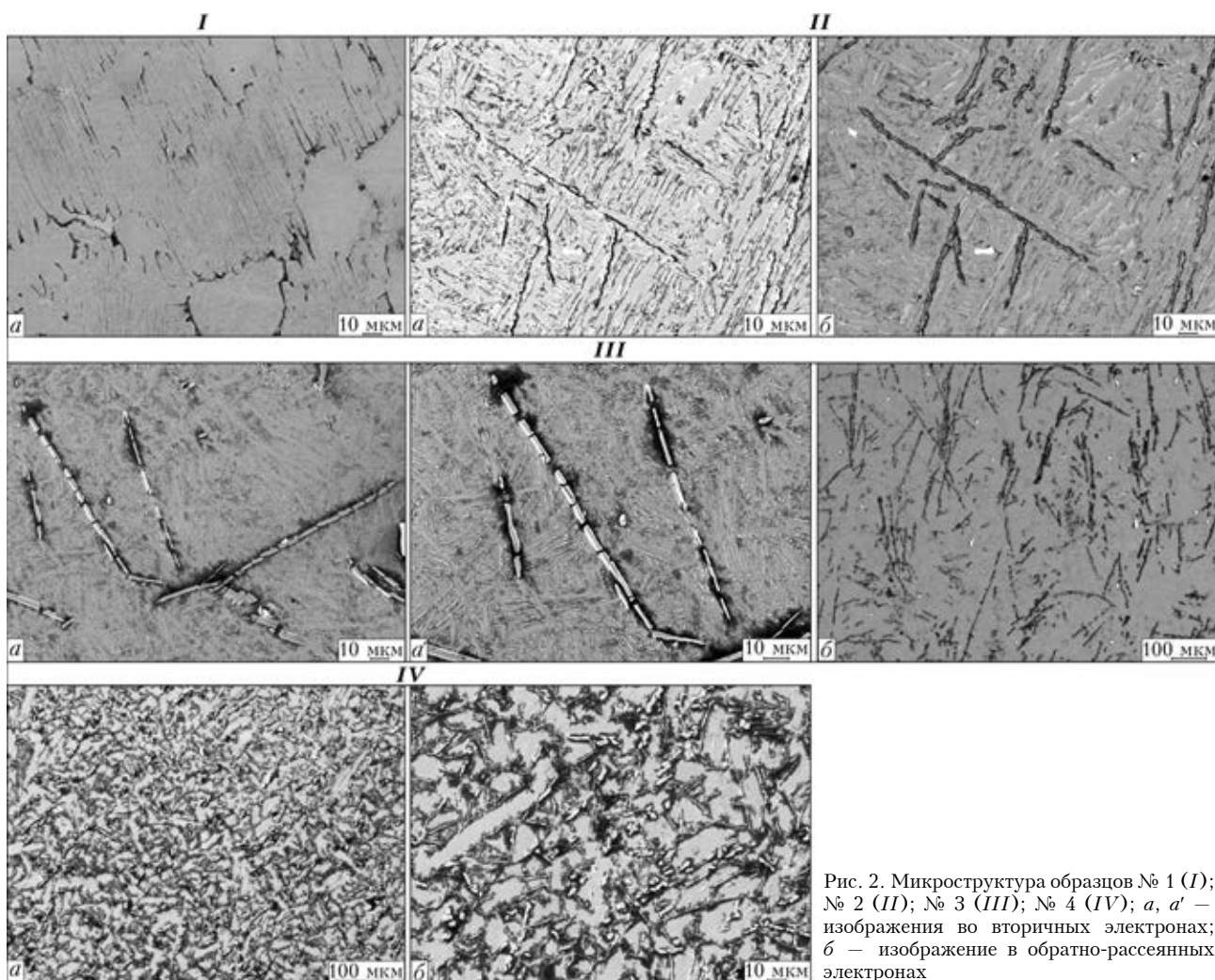


Рис. 2. Микроструктура образцов № 1 (I); № 2 (II); № 3 (III); № 4 (IV); а, а' — изображения во вторичных электронах; б — изображение в обратно-рассеянных электронах

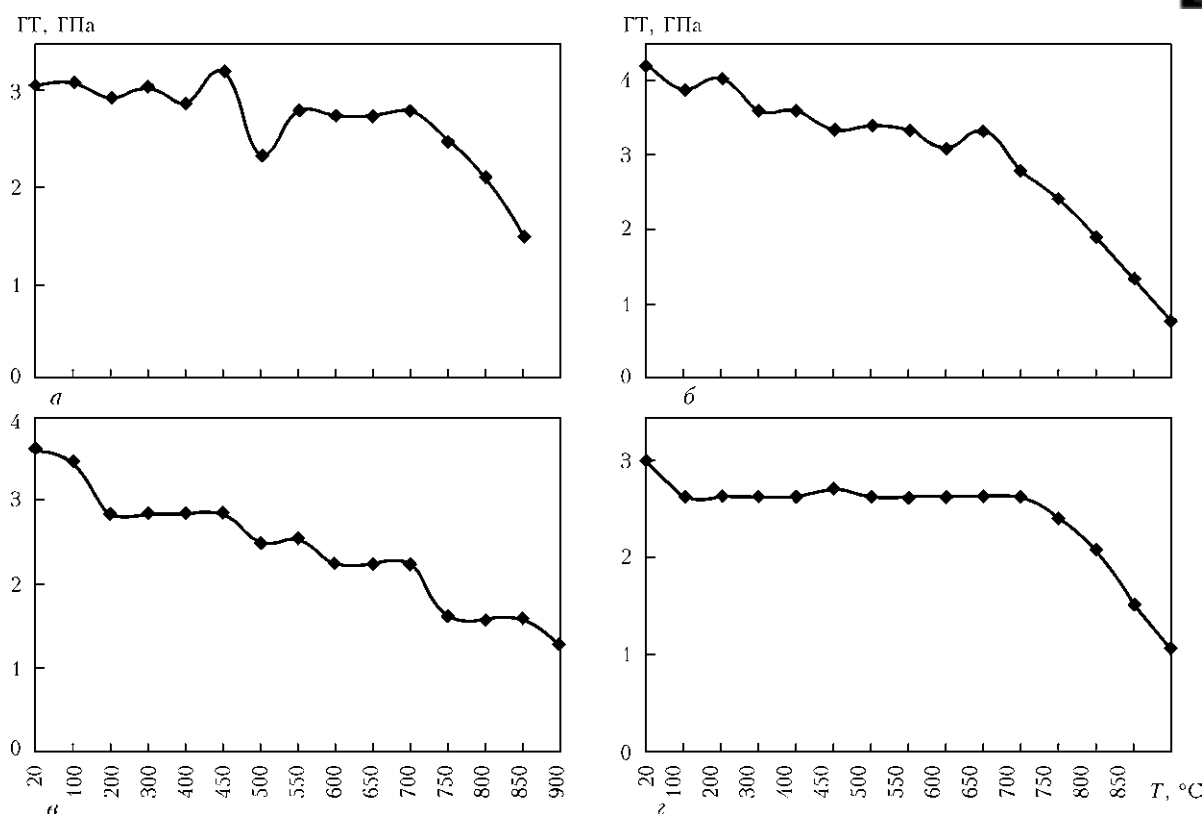


Рис. 3. Зависимость горячей твердости (ГТ) от температуры для образцов № 1 (а); № 2 (б); № 3 (в); № 4 (г)

ния, термической и термомеханической видов обработки.

Цель данной работы заключалась в изучении влияния легирования бором и лантаном, а также термомеханической и термической видов обработки на структуру и свойства интерметаллидного сплава на основе алюминидов титана.

Слитки получали способом электронно-лучевой плавки (ЭЛП) с применением промежуточной емкости [5]. Такой способ является весьма перспективным, позволяющим обеспечивать высокую степень удаления вредных примесей. Применение промежуточной емкости способствует рафинированию, усреднению химического состава и удалению включений высокой и низкой плотности [6]. При ЭЛП трудность представляет ввод бора в выплавляемый слиток, поскольку под действием электронно-лучевого нагрева в вакууме при расплавлении бора, имеющего очень высокую упругость пара, происходит его испарение, а также распыление и унос частиц при введении его в шихту в виде порошка. Поэтому для этой цели использовали химическое соединение — гексаборид лантана LaB_6 , имеющий значительно меньшую упругость пара, чем чистый бор [7].

Опытные плавки слитков γ -алюминидов титана, легированного ниобием, цирконием, хромом, а также дополнительно бором и лантаном, проводили на установке УЭ-208М. В качестве шихтовых материалов использовали листы технического титана марки ВТ1-0 ГОСТ 22178-76, алюминий марки А8 ГОСТ 11070-74, металлический ниобий 99,9 % в виде трубок, электролитический хром и йодидный цирконий 99,97 %. Гексаборид лантана вводили в шихту в ви-

де цилиндрических прессовок порошка LaB_6 в специальной пресс-форме. Содержание бора в нем составляет примерно 32 мас. %.

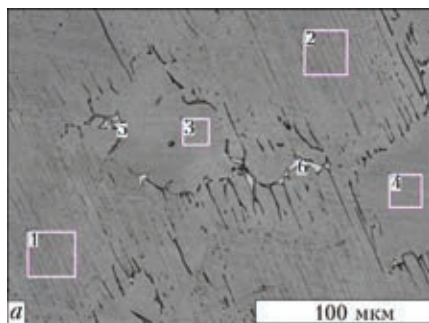
Предложена новая схема получения слитков алюминидов титана. Введение всех тугоплавких легирующих элементов, а также бора и лантана производили на первой стадии получения слитка. Гексаборид лантана при первом переплаве помещали между тугоплавкими компонентами шихты во избежание прямого действия на них электронно-лучевого нагрева. При первом переплаве алюминий не добавляли. При втором переплаве вводили алюминий с учетом потерь на испарение. Получены слитки диаметром 165 мм и длиной 200...250 мм.

Содержание элементов и состояние сплавов, из которых изготавливали образцы, показаны в табл. 1.

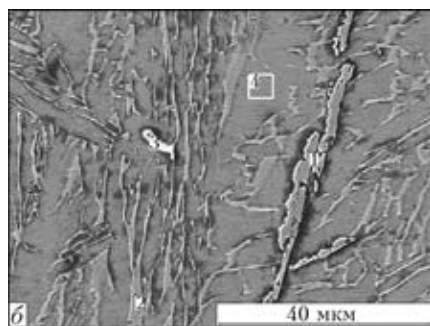
Согласно диаграмме состояния системы Ti-Al (рис. 1), сплавы относятся к двухфазным ($\gamma + \alpha_2$).

Один из сплавов (образец № 3) после выплавки подвергали термомеханической обработке (ТМО), которая заключалась в следующем.

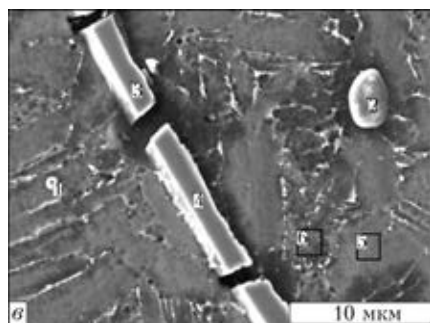
Заготовку, помещенную в кожух из низкоуглеродистой стали толщиной 5 мм, нагревали в печи до 1220 °C и выдерживали 40 мин. Затем осаждали на гидравлическом прессе усилием 200 т со степенью деформации 50 %. Повторно нагревали до 1100 °C и выдерживали 30 мин с последующей прокаткой на реверсивном стане. Исходная толщина заготовки составляла 35, конечная — 7 мм. Общее относительное обжатие равнялось 80 %. После проката производили ТО — нагрев до 900 °C, выдержка в течение 2 ч, остывание с печью.



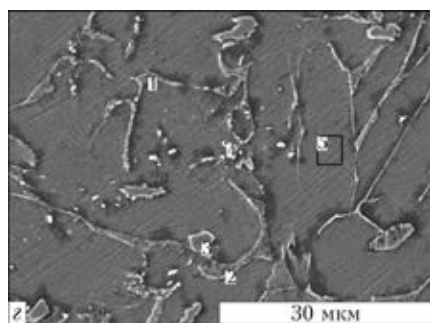
№ спектра	Al	Si	Ti	Cr	Fe	Zr	Nb
1	29,99	0	52,07	2,99	0	1,89	11,51
2	30,75	0	51,65	2,62	0	2,49	11,13
3	32,35	0,07	47,66	2,82	0	7,24	9,12
4	33,20	0	47,23	2,42	0,31	7,33	8,73
5	19,39	0,23	52,11	14,98	1,14	1,15	10,19
6	19,10	0,15	52,03	15,99	1,98	1,02	8,84



№ спектра	B	O	Al	Si	Ti	Cr	Ni	Zr	Nb	La
1	21,01	0	3,50	0,04	50,14	0,49	0,32	1,32	20,21	1,12
2	0,45	0	14,68	0,23	55,63	3,24	1,36	4,64	17,04	1,41
3	0	3,78	9,97	0,03	1,89	0	1,72	0,41	0,18	80,52
4	0	0	15,05	0,26	67,24	0,85	0,75	3,28	11,59	0



№ спектра	B	O	Al	Ti	Cr	Zr	Nb	La
1	0,94	21,53	1,24	5,00	0	0,51	1,09	67,90
2	0,62	16,59	0,21	1,93	0	0,30	0,51	78,72
3	17,09	0	0,15	59,75	0,34	0,09	21,13	0,41
4	16,63	0	0,22	58,96	0,73	0,67	21,33	0,36
5	0	0	13,94	68,44	0,69	3,62	12,17	0,16
6	1,99	0,90	10,90	58,26	2,29	4,43	15,45	1,07



№ спектра	B	O	Al	Ti	Cr	Fe	Zr	Nb	La
1	3,91	2,65	8,40	43,71	7,61	1,86	5,72	16,21	0,72
2	1,82	2,17	9,18	49,08	6,60	2,19	5,05	20,48	0,13
3	14,77	0	0,24	58,63	0	0	0,22	24,24	0,98
4	0,76	14,17	0,94	3,91	0	0,22	0	0,10	76,93
5	0	0	15,07	67,93	0,64	0	3,91	11,71	0

Рис. 4. Результаты анализа ЭДС образцов № 1 (а); № 2 (б); № 3 (в); № 4 (г) (содержание элементов в мас. %)

После ТДО образец № 4 подвергали дополнительной ТО. Деформированный сплав в вакуумной печи нагревали до 1260 °С и выдерживали в течение 30 мин. Далее охлаждали до 900 °С в печи и до комнатной температуры на воздухе. Затем осуществляли повторный нагрев до 900 °С, выдержку в течение 2 ч, остывание с печью.

Исследование структуры полученных образцов осуществляли на многофункциональном современном приборе с высокими техническими характеристиками JAMP 9500F (JEOL Ltd, Япония), укомплектованном энергодисперсионным спектро-

метром (ЭДС) OXFORD EDS INCA Energy 350 для анализа элементов (от бериллия до урана), с энергетической разрешающей способностью 133 эВ и диаметром электронного зонда 1 мкм. Исследование проводили в сверхвысоком вакууме $5 \cdot 10^{-8}$ Па. Твердость образцов измеряли на твердомере М-400 фирмы «LECO» (США) при нагрузке 9,8 Н. Для оценки жаропрочности сплавов использовали метод горячей твердости (ГТ). Для снятия термических напряжений образцы предварительно отжигали 1 ч при температуре 900 °С. Горячую твердость образцов определяли в интервале значений температуры



20...900 °С при помощи микротвердомера НРQ 250 под нагрузкой 9,8 Н на протяжении 1 мин. Испытания на сжатие выполняли на прямоугольных образцах размером 3,5×3,5×5 мм на установке У22-52 по ГОСТ 8817-82 и ГОСТ 25.503-97.

Структура металла бразца № 1 состоит из областей, имеющих глобулярное и пластинчатое (ламелльное) строение. В некоторых участках по границам обнаружены выделения со структурой эвтектоидного характера. Микроструктура металла и результаты ее анализа представлены на рис. 2, I, а, 4, а.

Изучение структурных составляющих показало, что пограничные зоны обогащены хромом (рис. 4, а, спектры № 5, 6), а это способствует в первую очередь преимущественному выпадению интерметаллида TiCr₂. Твердость сплава составляет 3,05...3,16 ГПа. Зависимость его ГТ от температуры показана на рис. 3, а. В интервале значений температуры 20...750 °С разупрочнение сплава практически отсутствует.

Структурные исследования сплава, легированного гексаборидом лантана LaB₆ (образец № 2), показали, что он имеет пластинчатую ($\alpha_2 + \gamma$)-структуру с редкими небольшими участками γ -фазы. Также в структуре обнаружены стержнеподобные кристаллы и светлые дисперсные частицы (рис. 2, II).

Анализ показал, что данные кристаллы обогащены бором и их можно идентифицировать как бориды (рис. 4, б, спектр № 1), а светлые частицы содержат лантан и кислород (рис. 4, б, спектр № 3). Твердость, по сравнению с образцом № 1, повышается и составляет 3,53...3,74 ГПа. ГТ также увеличивается и существенно не меняется до 650 °С (рис. 3, б).

После термомеханической обработки сплава (образец № 3) в структуре происходят следующие изменения. Она становится менее рельефной, уменьшается размер пластин и расстояние между ними, а стержнеподобные кристаллы дробятся на отдельные части (рис. 2, III, а, а'). Как и в структуре образца без деформации, здесь по всей поверхности обнаружены светлые дисперсные частицы (рис. 2, III, б).

Результаты анализа ЭДС представлены на рис. 4, в. Раздробленные кристаллы представляют собой бориды титана и ниобия (рис. 4, в, спектры № 3, 4), а светлые частицы, как и в предыдущем случае, можно идентифицировать как оксиды лантана (рис. 4, в, спектры № 1, 2). Твердость сплава составляет 3,58...3,75 ГПа. Зависимость ГТ от температуры показана на рис. 3, в.

После термической обработки (образец № 4) формируется бимодальная (дуплексная) структура, которая состоит из областей, представленных рекристаллизованными зернами, и областей ламелльного строения. Также по всей исследуемой поверхности равномерно располагаются небольшие включения, различные по форме (рис. 2, IV).

Более детальное изучение структурных составляющих показало, что включения осколочного ха-

Таблица 2. Механические свойства исследуемых сплавов при температуре 20 °С

№ образца	$\sigma_{0,2}^{сж}$, МПа	$\sigma_B^{сж}$, МПа	ϵ , %
1	655	1600	9,33
2	1078	1660	11,5
3	975	1680	11,0
4	980	1750	14,0

рактера являются раздробленными боридами, разветвленные участки — остатками интерметаллидной фазы на основе TiCr₂, а светлые дисперсные включения глобулярной формы представляют собой оксид лантана (рис. 4, г). Твердость такой структуры составляет 3,90...3,95 ГПа. Проанализировав график зависимости на рис. 3, г, можно сделать вывод о хорошем показателе жаропрочности сплава, о чем свидетельствуют достаточно высокие и стабильные значения горячей твердости в интервале температур 100...750 °С.

Бимодальная структура, полученная после термообработки сплава, относится к таким типам, которые должны обеспечивать хорошее сочетание прочности и пластичности. Поэтому следующим этапом данной работы было определение механических свойств, характеризующих прочность и пластичность исследуемых сплавов. Испытания проводили на сжатие, поскольку толщина листа, из которого вырезали образцы № 3 и 4, не позволяет изготовить их необходимого размера для испытаний на растяжение. При исследовании образцов со сравнительно малыми геометрическими размерами испытания на сжатие являются предпочтительными, наиболее точными и информативными. Результаты механических испытаний приведены в табл. 2.

Как видно из табл. 2, введение в сплав бора и лантана повышает показатели прочности $\sigma_{0,2}$, σ_B и степень деформации ϵ (пластичность). После дополнительной ТО еще больше увеличивается степень деформации и временное сопротивление материала, на достаточно высоком уровне остается предел текучести.

Выводы

1. Легирование исследуемого интерметаллидного сплава бором и лантаном путем введения в расплав гексаборида лантана LaB₆ способствует измельчению структурных составляющих, формированию практически полностью пластинчатой (ламелльной) ($\alpha_2 + \gamma$)-структуры с небольшими участками γ -фазы, а также выделению стержневидных боридов и мелких оксидов лантана.

2. Термомеханическая обработка приводит к еще большему измельчению структуры и дроблению боридных стержней.

3. После дополнительной термической обработки сплава формируется бимодальная (дуплексная) структура, в которой равномерно распределены час-



тицы боридов, оксида лантана и интерметаллидной фазы на основе TiCr_2 , образуя при этом так называемый упрочняющий каркас. Сплав с такой структурой имеет достаточно высокие и стабильные значения горячей твердости в интервале температур 100...750 °С.

4. Предложенный способ легирования химическим соединением LaB_6 с низкой упругостью пара при ЭЛП позволил получить сплавы на основе алюминиды титана с заданным содержанием бора и лантана, значительно уменьшить потери компонентов с высокой упругостью пара и повысить равномерность распределения этих легирующих элементов по сечению и длине слитка.

5. Комплексное легирование сплава бором и лантаном, последующая термическая обработка позволили повысить и получить наилучшее сочетание твердости, жаропрочности и механических свойств.

1. Boyer R., Welsch G., Collings E. W. Materials properties handbook. — USA: Titanium alloys ASM International // The Material Information Society, 1994. — 1176 p.
2. Поварова К. Б., Банных О. А. Принципы создания новых материалов для работы при высоких температурах // Обработка легких и специальных сплавов. — М.: ВИЛС, 1996. — С. 56–70.
3. Механические свойства литых сплавов $\gamma\text{-TiAl}$ / О. А. Банных, К. Б. Поварова, Г. С. Браславская и др. // Митом. — 1996. — № 4. — С. 11–14.
4. Ильин А. А., Колачев Б. А., Полькин И. С. Титановые сплавы. Состав, структура, свойства: Справочник. — М.: ВИЛС-МАТИ, 2009. — 520 с.
5. Патон Б. Е., Тригуб Н. П., Ахонин С. В. Электронно-лучевая плавка тугоплавких и высокорекреационных металлов. — Киев: Наук. думка, 2008. — 311 с.
6. Зонная перекристаллизация алюминиды титана / Г. М. Григоренко, В. В. Лакомский, И. И. Статкевич и др. // Титан в СНГ 2010: Тр. конф. (Екатеринбург, апр. 2010 г.). — Екатеринбург, 2010. — С. 132–139.
7. Самсонов Г. В. Тугоплавкие соединения: Справочник. — М.: Металлургиздат, 1963. — 398 с.

Presented are the results of investigations of alloys on base of intermetallic compound TiAl . Ingots were produced by the method of electron beam cold hearth melting. The effect of additional alloying with boron and lanthanum, as well as thermal deformation and heat treatment on structure formation, mechanical properties and high-temperature strength of model alloys was studied. Adding of boron and lanthanum into alloy contributes to refining of structural components, as well as to increase in its hardness, high-temperature strength and mechanical properties. It was found that the structure, produced after additional heat treatment, will provide the best combination of mechanical and technological properties of alloy being studied. Ref. 7, Tables 2, Figures 4.

Key words: intermetallic; titanium aluminide; alloying; structure; thermal deformation; heat treatment; high-temperature strength

Поступила 27.01.2014

ИЗДАТЕЛЬСКИЙ ДОМ «ПАТОН»

www.patonpublishinghouse.com



ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ СОВРЕМЕННОГО МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ. — Киев: Академперіодика, 2013. — 583 с.

Двухтомное издание посвящено актуальным проблемам современного материаловедения — созданию материалов с наперед заданными свойствами, методов их соединения и обработки для применения в металлургии, машино- и приборостроении, авиационной и космической технике, инструментах и электронике. Рассмотрены состояние научных исследований по указанным проблемам, его изменение за последние 5 лет, перспективы дальнейшего развития. В издание вошли обзорные статьи, подготовленные известными учеными-материаловедами.

В первый том включены три раздела: сварочные процессы и технологии, металлургические процессы и технологии, конструкционные материалы.

Во второй том включены два раздела: функциональные и композиционные материалы, физико-химическая механика и прочность материалов.

Для специалистов, занятых в различных областях материаловедения, а также для преподавателей, аспирантов и студентов вузов.

Заказы на книгу просьба направлять в редакцию журнала



УДК 669.187.526

ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЕ ОПЛАВЛЕНИЕ ПОВЕРХНОСТИ СЛИТКОВ СПЛАВОВ ТИТАНА

С. В. Ахонин¹, В. А. Березос¹, А. Н. Пикулин¹,
А. Ю. Северин¹, А. Г. Ерохин²

¹Институт электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины.
03680, г. Киев-150, ул. Боженко, 11. E-mail: office@paton.kiev.ua;

²ГП «НПЦ «Титан» ИЭС им. Е. О. Патона НАН Украины.
03028, г. Киев, ул. Ракетная, 26. E-mail: titan.paton@gmail.com

В ИЭС им. Е. О. Патона НАН Украины разработаны и созданы специализированные электронно-лучевые установки УЭ-185 и УЭ-5810 с комплексом технологической оснастки, позволяющие выполнять процесс оплавления поверхностного слоя слитков как цилиндрического, так и прямоугольного сечений. Показана возможность безотходного удаления локальных поверхностных дефектов слитков сплавов титана способом электронно-лучевого оплавления, которое позволяет сократить потери основного металла и легирующих элементов. Приведены схемы электронно-лучевого оплавления слитков круглого и прямоугольного сечений. Показано, что разработанная технология электронно-лучевого оплавления слитков сплавов титана позволяет получать оплавленный слой, который по химическому составу незначительно отличается от основного металла и соответствует требованиям стандартов. Определены технико-экономические параметры электронно-лучевой обработки слитков титановых сплавов, при которых разработанные в ИЭС им. Е. О. Патона НАН Украины технология и специализированное оборудование для электронно-лучевого оплавления боковой поверхности слитков титановых сплавов позволяют увеличить выход годного металла на 4...15 % в зависимости от сортамента слитков, обеспечивают значительный экономический эффект. Библиогр. 11, табл. 2, ил. 7.

Ключевые слова: электронно-лучевая плавка; слиток; титан; сплав; электронно-лучевое оплавление; дефекты; поверхность слитка; оплавленный слой; электронно-лучевая установка

Основными способами получения сплавов на основе титана являются вакуумно-дуговой (ВДП), электронно-лучевой (ЭЛП), плазменно-дуговой (ПДП) способы плавки. Вследствие особых физико-химических свойств титана (высокая температура плавления, чрезвычайно большая химическая активность по отношению к газам атмосферы при повышенных температурах, чувствительность к загрязнениям примесями внедрения и др.) при его производстве возникает ряд серьезных затруднений. Так, при изготовлении сплавов на основе титана традиционными способами плавки в поверхностном слое слитков и заготовок образуются грубые дефекты — трещины, разрывы, завороты, корки, раковины, гофры и прочие, причины возникновения которых достаточно хорошо изучены, однако предотвратить их появление при данном уровне производства практически невозможно.

В настоящее время необходимое качество поверхности слитков и заготовок достигается в результате удаления поверхностного слоя путем механической обработки. Однако операции зачистки и обдирки слитков очень трудо- и энергоемки. Следует отметить, что при механической обработке поверхности слитков сплавов на основе титана на су-

ществующих станках производительность в 3...6 раз ниже, чем при обработке легированных конструкционных сталей [1]. Также малая теплопроводность сплавов на основе титана приводит к локальному перегреву металла в месте контакта с резцом при механической обработке и, соответственно, к окислению стружки и повышенному расходу резцов. При производстве сплавов на основе титана из-за повышенных требований к чистоте исходных шихтовых материалов повторно используется только небольшая часть стружки.

Процесс повышения качества боковой поверхности слитков и заготовок за счет удаления дефектного поверхностного слоя является одним из лимитирующих звеньев металлургического цикла, характеризующегося высоким уровнем потерь металла в виде отходов (стружки, абразивного шлама), которые могут составлять до 20 % [2–4].

Решение проблемы безотходного удаления локальных поверхностных дефектов позволит сократить потери основного металла и ценных легирующих элементов, что обеспечит значительный экономический эффект.

Альтернативой серийной технологии удаления дефектного поверхностного слоя слитков и загото-



Рис. 1. Слитки диаметром 400 мм, оплавленные в электронно-лучевой установке УЭ-185



Рис. 2. Внешний вид универсальной многоцелевой электронно-лучевой установки УЭ-5810

вок титановых сплавов механическими способами стало применение способов обработки их поверхности концентрированными источниками нагрева — плазменной дугой, лазерными и электронными лучами, — а также электрошлаковая зачистка, которые позволяют избежать значительных потерь металла [5–8].

Наиболее эффективным источником концентрированного нагрева при обработке поверхности слитков и заготовок высокореакционных металлов и сплавов, в том числе титана, является электронный луч, имеющий ряд значительных преимуществ: наличие в печном пространстве вакуума — защитной и рафинирующей среды; высокая плотность подводимой энергии; прецизионность, легкость контроля и управления технологическими параметрами.



Рис. 3. Слиток диаметром 840 мм, оплавленный в электронно-лучевой установке УЭ-5810

В ИЭС им. Е. О. Патона НАН Украины вместо механической обработки применяют электронно-лучевое оплавление (ЭЛО) слитков [6]. Для реализации данного процесса разработана, смонтирована и пущена в эксплуатацию опытно-промышленная установка УЭ-185 [9] для электронно-лучевой обработки поверхностного слоя слитков цилиндрического и прямоугольного сечений (рис. 1). Конструктивно установка УЭ-185 представляет собой вакуумную камеру с механизмами, устройствами и системами, обеспечивающими проведение технологического процесса оплавления.

Техническая характеристика электронно-лучевой установки УЭ-185

Тип пушек	Аксиальные
Общая мощность, кВт	1200
Мощность ЭЛН, кВт	900
Ускоряющее напряжение, кВ	30
Количество пушек, шт.	3
Наибольшие размеры слитков, м:	
длина	2
диаметр	0,85
ширина к толщине	1,0×0,42
Рабочий вакуум в камере плавки, Па	$(6,6...13,0) \cdot 10^{-2}$

За одно вакуумирование электронно-лучевая установка УЭ-185 позволяет обрабатывать три слитка диаметром 110...250 мм, два слитка диаметром 300...500 мм, один слиток диаметром 600...850 мм либо один слиток-сляб.

Для оплавления слитков большого диаметра в ИЭС им. Е. О. Патона НАН Украины создана и пущена в эксплуатацию многоцелевая электронно-лучевая установка УЭ5810 (рис. 2).

Техническая характеристика электронно-лучевой установки УЭ-5810

Тип пушек	Аксиальные
Общая мощность, кВт	5400
Мощность ЭЛН, кВт	1200
Ускоряющее напряжение, кВ	30
Количество пушек, шт.	4
Наибольшие размеры слитков, м:	
длина	4
диаметр	1,2
Рабочий вакуум в камере плавки, Па	$(6,6...13,0) \cdot 10^{-2}$

Многоцелевая электронно-лучевая установка УЭ5810 позволяет оплавливать слитки диаметром 600...1200 мм, длиной до 4000 мм (рис. 3).

Процесс оплавления поверхности слитков цилиндрического сечения производится по технологической схеме, согласно которой электронный луч неподвижен, а слиток вращается вокруг своей оси (рис. 4).

Для оплавления слитков прямоугольного сечения использовали схему, при которой слиток неподвижен, а луч перемещается по оплавляемой поверхности, причем перемещение луча осуществляется при помощи программатора или вручную. Оплавление поверхности производится за один-два прохода, после обработки одной плоскости слиток кантуется, затем обрабатывают оставшиеся плоскости (рис. 5).

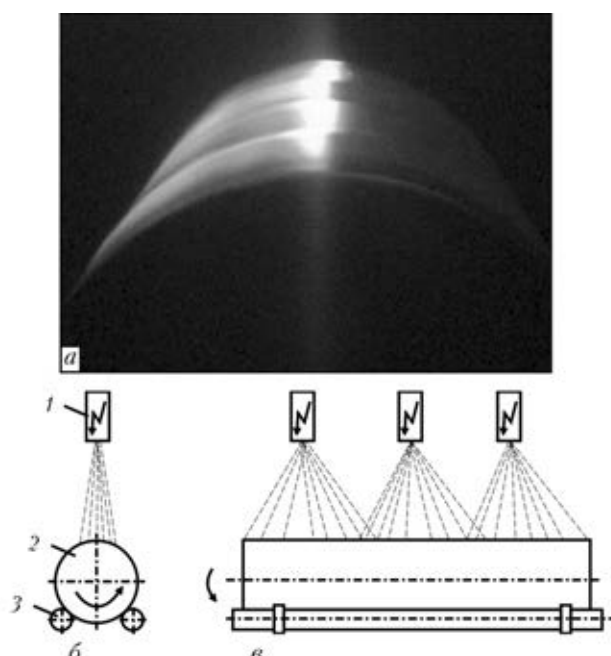


Рис. 4. Процесс оплавления слитка цилиндрического сечения: *а* — внешний вид; *б* — схема; 1 — электронно-лучевая пушка; 2 — слиток; 3 — валки механизма вращения слитка

Процесс электронно-лучевой обработки поверхности слитков и заготовок осуществляется в высоком вакууме, поэтому его использование для сплавов титана, легирующие компоненты которых содержат легколетучие элементы (алюминий, хром и др.), сопряжено со сложностью поддержания требуемого состава оплавляемого поверхностного слоя. Поэтому технологию электронно-лучевого оплавления слитков титана и его сплавов создали на основе разработанных в ИЭС им. Е. О. Патона НАН Украины математических моделей тепловых процессов в слитках круглого сечения [10] и процессов испарения легирующих элементов с поверхности ванны жидкого металла при ЭЛО [11], а также экспериментальной отработки предложенных в результате моделирования режимов оплавления слитков

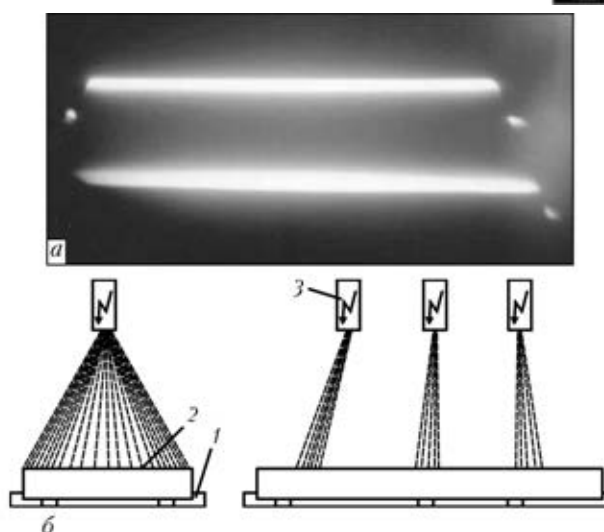


Рис. 5. Процесс оплавления плоского слитка: *а* — внешний вид; *б* — схема; 1 — электронно-лучевая пушка; 2 — слиток; 3 — рама механизма вращения

сплавов титана, проведенных способом электронно-лучевой плавки с промежуточной емкостью.

Разработанная технология позволяет получать оплавленный слой, по химическому составу значительно отличающийся от основного металла и соответствующий требованиям стандартов (табл. 1).

Боковая поверхность слитков после оплавления приобретает ровный микрорельеф, имеет гладкий зеркальный вид без видимых трещин, разрывов и неслитин. Шероховатость поверхности находится в пределах 3...4 классов при волнистости поверхности, равной 0,2...0,6 мм (рис. 6).

Таким образом, разработанные в ИЭС им. Е. О. Патона технология ЭЛО и оборудование для ее реализации позволяют эффективно удалять поверхностные дефекты на глубину до 10 мм, обеспечивая при этом качество боковой поверхности и соответствие химического состава оплавленного слоя требованиям стандартов (рис. 7).

Таблица 1. Содержание химических элементов в оплавленном слое слитков исследованных титановых сплавов, мас. %

Титановый слиток	Al	Cr	V	Mo	Zr	Nb	O	N
Сплав ВТ6 диаметром 600, мм:								
ГОСТ 19807-91	5,3...6,8	—	3,5...5,3	—	≤0,3	—	≤0,20	≤0,05
Исходный	6,18	—	3,86	—	—	—	0,024	0,018
ЭЛО	5,74	—	4,02	—	—	—	0,046	0,031
Сплав ВТ20 диаметром 400, мм:								
ГОСТ 19807-91	5,5...7,0	—	0,8...2,3	0,5...1,8	1,4...2,5	—	≤0,15	≤0,05
Исходный	6,9	—	2,05	1,57	1,81	—	0,066	0,011
ЭЛО	6,48	—	2,14	1,63	1,78	—	0,078	0,019
Сплав ВТ22 диаметром 150, мм:								
ГОСТ 19807-91	4,4...5,7	0,5...1,5	4,0...5,5	4,0...5,5	≤0,3	—	≤0,18	≤0,05
Исходный	5,6	0,78	4,24	4,1	—	—	0,050	0,011
ЭЛО	5,22	0,51	4,31	4,53	—	—	0,062	0,014

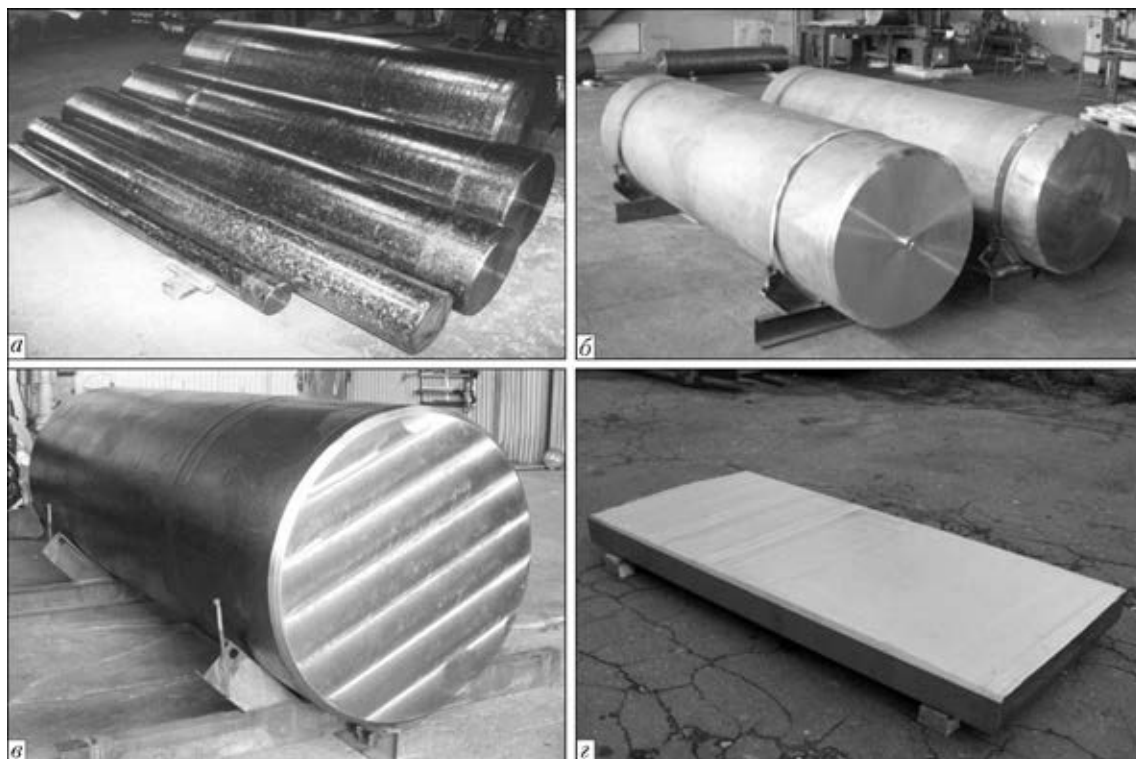


Рис. 6. Внешний вид слитков титановых сплавов с оплавленной поверхностью диаметром 110...600 (а); 840 (б); 1100 (в); слиток-сляб 960×165×2000 (г) мм

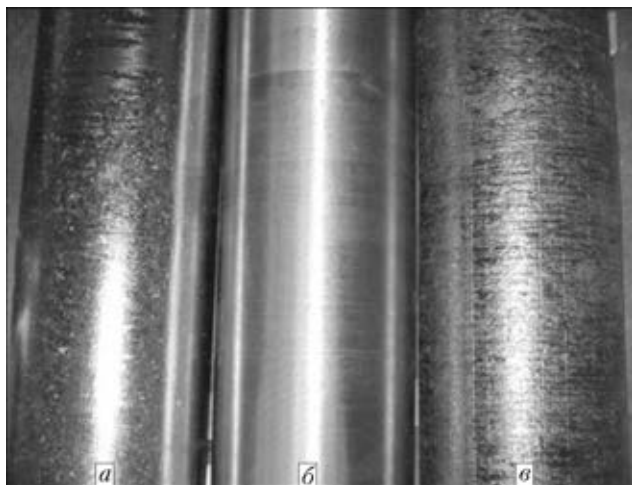


Рис. 7. Внешний вид поверхности слитков титана: а — оплавленной; б — механически обработанной; в — литой слиток

Применительно к разработанной специализированной электронно-лучевой установке для оплавления слитков УЭ185 определены технико-экономи-

ческие показатели электронно-лучевой обработки слитков титановых сплавов цилиндрического сечения диаметром 165, 400, 600 мм, а также прямоугольного сечения 940×165 мм.

Технико-экономическую эффективность технологии ЭЛО слитков титановых сплавов оценивали путем сравнения удельного расхода электроэнергии и выхода годного металла слитка при различных способах обработки поверхности (табл. 2). Показатели расхода электроэнергии при механической обработке и ЭЛО определяли по укрупненным статьям. Они соответствовали фактическим данным опытно-промышленного производства слитков титановых сплавов.

Сравнительный анализ технологий удаления дефектного поверхностного слоя слитков сплавов титана показал, что расход электроэнергии при механической обработке в 2...3 раза ниже, чем у предложенной технологией ЭЛО. Однако технология ЭЛО позволяет увеличить выход годного металла от 4 до 15 % (в зависимости от сортамента

Таблица 2. Технико-экономические показатели обработки поверхности слитков титановых сплавов

Размер слитка, мм	Масса слитка длиной 2 м, кг	Удельный расход электроэнергии, кВт·ч/кг		Выход годного металла, %		Экономия металла при ЭЛО, кг
		Механическая обработка	Оплавление	Механическая обработка	Оплавление	
165	195	0,62	0,71	85...90	100	20...30
400	1130	0,20	0,39	94,0...95,5	100	50...70
600	2540	0,10	0,18	94,5...96,0	100	100...140
940×165	1390	0,25	0,72	90,6...92,0	100	110...130



слитков), что значительно перекрывает затраты на электроэнергию, а в случае обработки сплавов титана обеспечивает значительный экономический эффект.

1. Созинов А. И., Строшков А. Н. Повышение эффективности черновой обработки заготовок из титановых сплавов. — М.: Металлургия, 1990. — 206 с.
2. Альперович М. Е. Вакуумный дуговой переплав и его экономическая эффективность. — М.: Металлургия. — 1978. — 168 с.
3. Корягин С. И., Пименов И. В., Худяков В. К. Способы обработки материалов: Учеб. пособие. — Калининград, 2000. — 448 с.
4. Зыкин А. С. Влияние химического состава титановых сплавов на некоторые показатели их обрабатываемости резанием. — Уфа, 1982. — С. 3–8.
5. О возможности использования электронно-лучевого и плазменно-дугового нагрева для обработки поверхностного слоя заготовок с грубыми дефектами / Г. А. Шилов, Э. Л. Вржижевский, А. В. Лихобаба и др. // Пробл. спец. электрометаллургии. — 1993. — № 3. — С. 58–63.
6. Электронно-лучевая плавка титана / Б. Е. Патон, Н. П. Тригуб, С. В. Ахонин, Г. В. Жук. — Киев: Наук. думка, 2006. — 250 с.
7. К вопросу о плазменно-дуговом переплаве поверхностного слоя слитков вакуумно-дугового переплава / Ю. Л. Латаш, Г. Ф. Торхов, Ю. И. Моделкин и др. // Пробл. спец. электрометаллургии. — 1983. — Вып. 18. — С. 75–79.
8. Лазерная обработка поверхности титана и его сплавов в атмосфере азота / Ю. М. Помарин, В. Ю. Орловский, Б. И. Медовар и др. // Там же. — 1992. — № 2. — С. 102–106.
9. Электронно-лучевая установка для оплавления поверхностного слоя слитков / Н. П. Тригуб, Г. В. Жук, А. Н. Пикулин и др. // Современ. электрометаллургия. — 2003. — № 3. — С. 12–14.
10. Электронно-лучевая плавка / Б. Е. Патон, Н. П. Тригуб, Д. А. Козлитин и др. — Киев.: Наук. думка, 1997. — 265 с.
11. Ахонин С. В., Миленин А. С., Пикулин А. Н. Моделирование процессов испарения легирующих элементов при электронно-лучевом оплавлении поверхности цилиндрических слитков из сплавов на основе титана // Современ. электрометаллургия. — 2005. — № 3. — С. 32–35.

At the E.O. Paton Electric Welding Institute of the NAS of Ukraine the specialized electron beam installations UE-185 and UE-5810 with a complex of technological equipment have been designed and manufactured, which allow realizing the process of melting of surface layer of ingots both of cylindrical and rectangular sections. Feasibility of wasteless removal of local surface defects of ingots of titanium alloys by the method of electron beam melting is shown, thus reducing the losses of base metal and alloying elements. Schemes of surface electron beam melting of ingots of round and rectangular sections are given. It is shown that the developed technology of electron beam surface melting of ingots of titanium alloys can produce a surface layer which differs negligibly from base metal by chemical composition and corresponds to the requirements of standards. Determined are the technical-economical parameters of electron beam treatment of ingots of titanium alloys, at which the technology and specialized equipment for electron beam of melting of lateral surface of ingots of titanium alloys, developed at the E.O. Paton Electric Welding Institute of the NAS of Ukraine, allow increasing the yield of efficient metal by 4...15 % depending on the assortment of ingots and providing the significant economic efficiency. Ref. 11. Tables 2, Figures 7.

Key words: electron beam melting; ingot; titanium; alloy; electron beam surface melting; surfaced layer; electron beam installation

Поступила 28.02.2014

ПАРТИЯ ВАЛКОВ ДЛЯ МЕТКОМБИНАТОВ «ArcelorMittal»



ПАО «Энергомашспецсталь» (ЭМСС) изготовит большую партию валков для крупнейшей металлургической корпорации мира «ArcelorMittal», с которой украинское предприятие сотрудничает с 2011 года.

Объектами поставки станут четыре металлургических комбината, входящие в группу компаний «Falt Carbon Europe»: «ArcelorMittal Poland» (Польша), «ArcelorMittal Fos-sur-Mer» (Франция), «ArcelorMittal Bremen» (Германия) и «ArcelorMittal Gent» (Бельгия).

Для этих предприятий ЭМСС произведет опорные валки для станов горячей прокатки общей массой 376 т.

Особое внимание будет уделено комбинатам, расположенным в Бремене (Германия) и Кракове (Польша), поскольку валки для этих предприятий пройдут дополнительный контроль на перепады твердости в рабочем слое бочки валков. Это требование заказчика, успешное выполнение которого усилит конкурентные преимущества предприятия перед аналогичными европейскими и американскими производителями валков и позволит наполнять портфель заказов ЭМСС в последующие периоды.

Поставка изделий запланирована на вторую половину 2014 года.

<http://www.krampravda.dn.ua>



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 переплава 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 CaF_2 , 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 изготавливали 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-

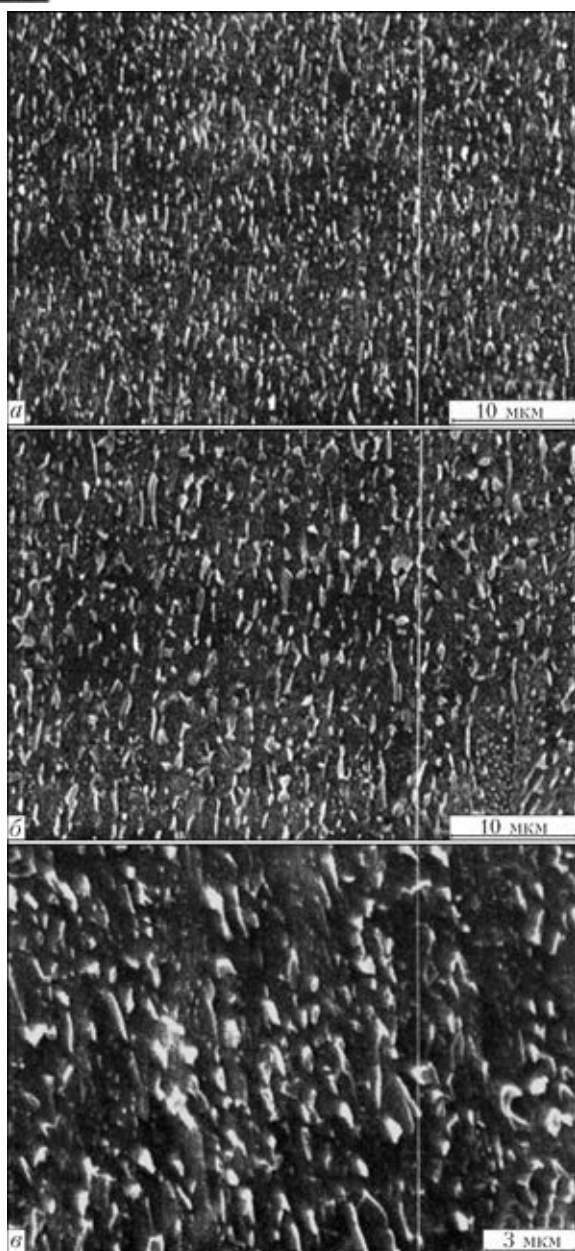


Рис. 1. Микроструктура вакуумного конденсата ВТ6 в исходном состоянии (а) и после вакуумного отжига 650 °С, 2 ч (б, в)

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

Многообразие структуры двухфазных титановых сплавов определяет значительное варьирование

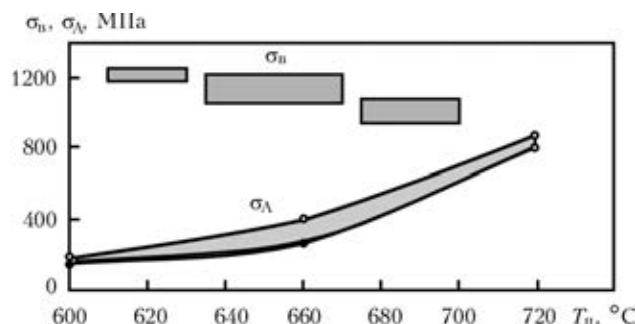


Рис. 2. Влияние температуры подложки на временное сопротивление $\sigma_{\text{в}}$ и адгезионную прочность $\sigma_{\text{д}}$ вакуумных конденсатов ВТ6 на подложке из сплава ВТ6

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 неустойчивости автоколебательного процесса испарения практически не влияла на прочностные свойства ВТ6 при испытании на растяжение. В случае высокой однородности химического состава в поперечном сечении ($\Delta\text{Al}/\text{Al} \rightarrow 0,1$) при скорости осаждения $R_d = 16,2 \text{ мкм/мин}$ 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 — $R_d = 15...18 \text{ мкм/мин}$. 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 неустойчивость процесса испарения сплава ВТ6, вследствие чего в структуре конденсата возникает микрослоистость, развитие которой определя-

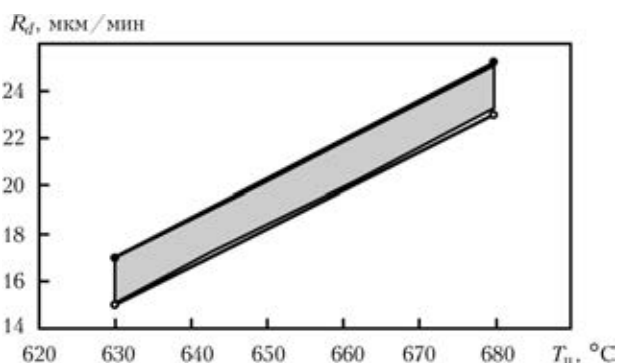


Рис. 3. Взаимосвязь скорости конденсации R_d и температуры подложки $T_{\text{п}}$, обеспечивающих получение высоких значений функциональных свойств вакуумных конденсатов ВТ6

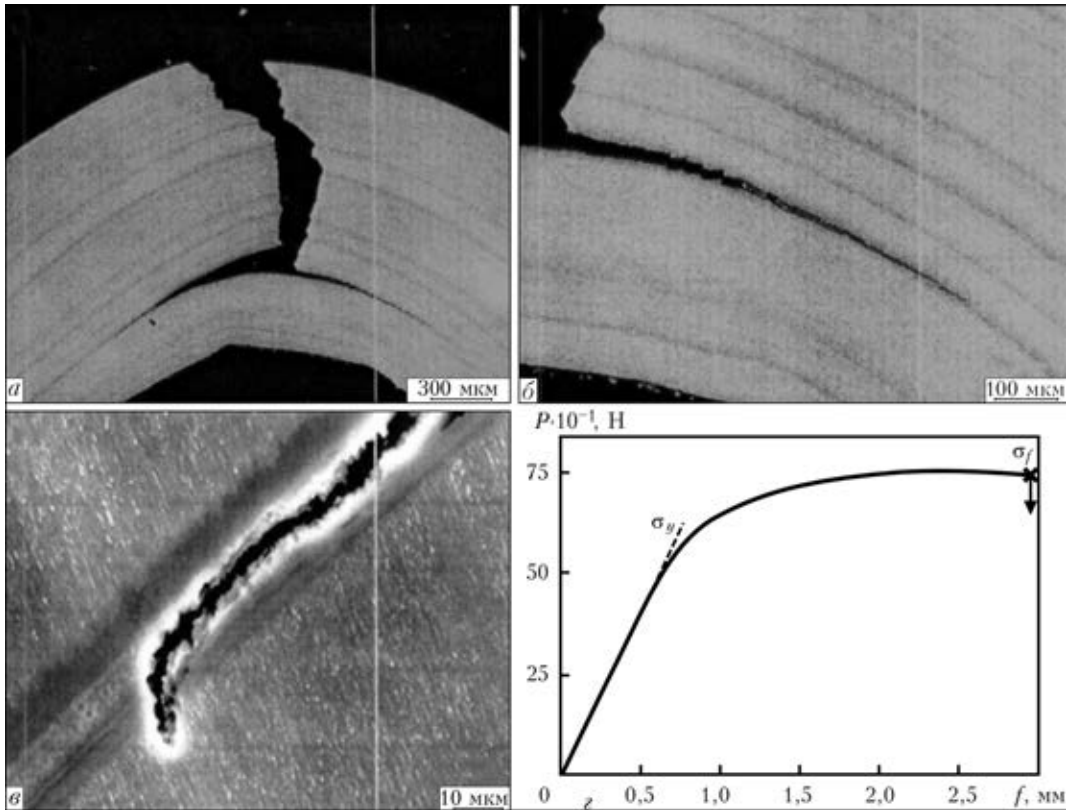


Рис. 4. Микроструктура (а–в) и диаграмма деформирования (г) конденсата ВТ6 после испытаний на изгиб; f — стрела прогиба

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-

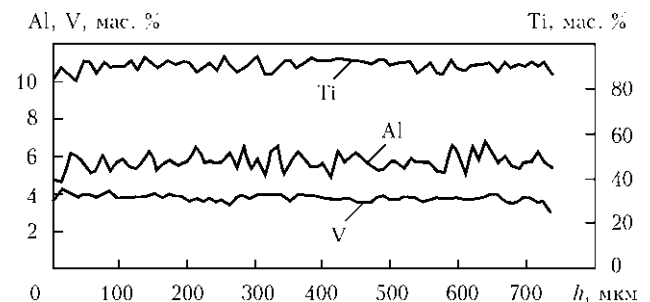


Рис. 5. Распределение алюминия, титана, ванадия в вакуумном конденсате ВТ6 (после осаждения) при использовании промежуточной ванны $M_{\text{pool}} = 44 \text{ г Zr} + 25 \text{ г Mo}$, $T_d = 650 \text{ °C}$, $R_d = 14,9 \text{ мкм/мин}$; h — толщина конденсата

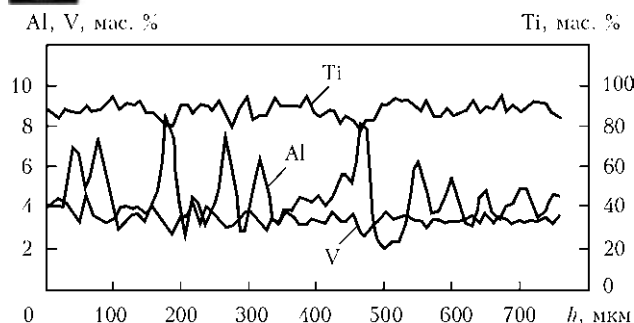


Рис. 6. Распределение алюминия, титана, ванадия в вакуумном конденсате ВТ6 (после осаждения) при использовании промежуточной ванны ($M_{Ta} = 73$ г, $T_d = 650...660$ °С, $R_d = 21,5$ мкм/мин)

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-

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 Ti-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 Ti-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

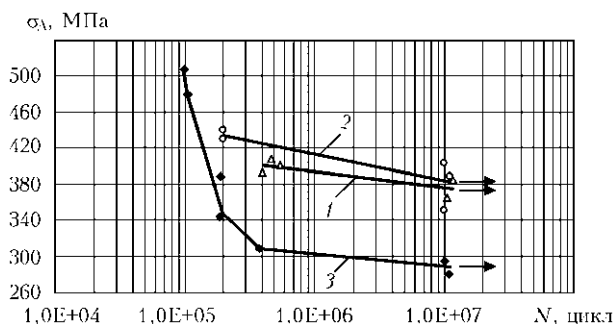


Рис. 7. Многоцикловая усталость вакуумных конденсатов ВТ6 при температуре 20 °С: 1 — Ti-6,4 (лист толщиной 1,35 мм); 2 — ВТ6 после осаждения при $T_n = 650$ °С; 3 — ВТ6 после осаждения и вакуумного отжига при 650 °С, 2 ч

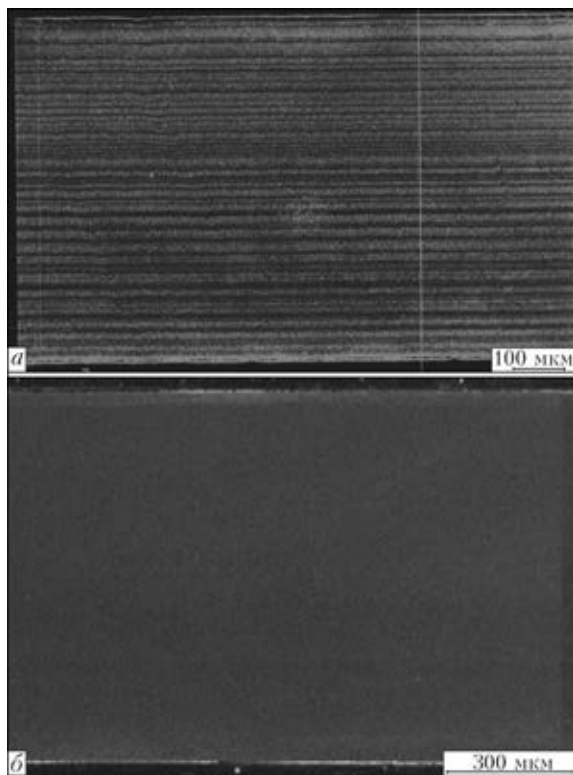


Рис. 8. Микроструктура конденсата ВТ6 в поперечном сечении, полученного с ванны-посредником из 73 г тантала (а) и 44 г Zr + 15 г Мо (б)

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

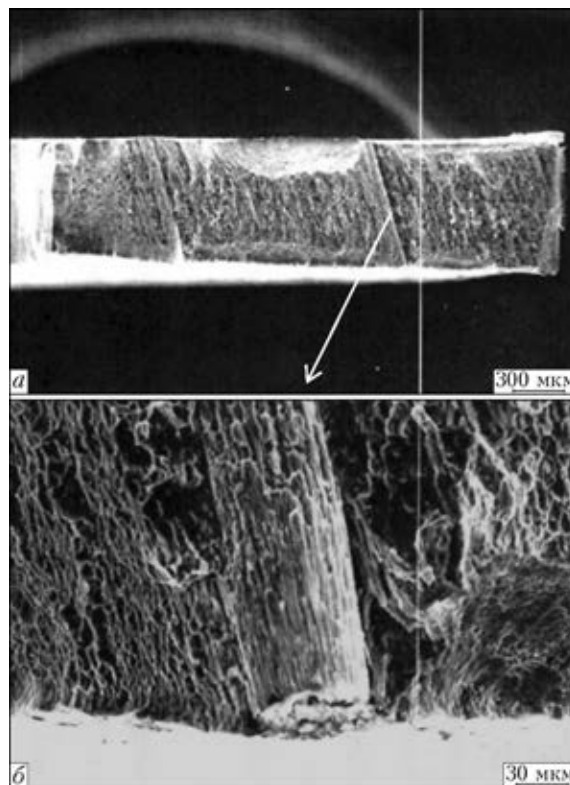


Рис. 9. Поверхность излома конденсата ВТ6 (а) со «стволами» роста от микрокапель (б)

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.

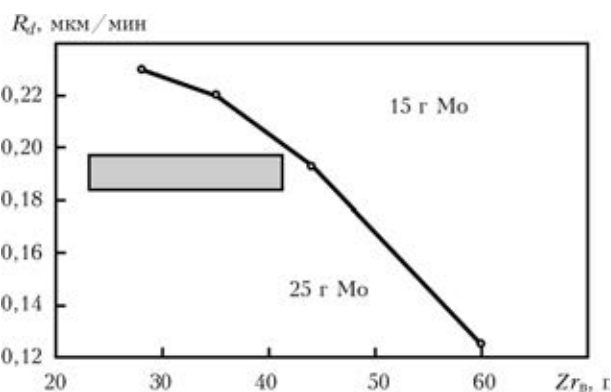


Рис. 10. Зависимость содержания кислорода в горячей зоне вакуумных конденсатов ВТ6 при введении циркония в промежуточную ванну Zr₀ Ti–Zr–Mo–V–Al; темное поле — исходное содержание кислорода в слитках Ti–6,4 0,173...0,187 мас. %

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 металлургическим 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 микрослоистости 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-

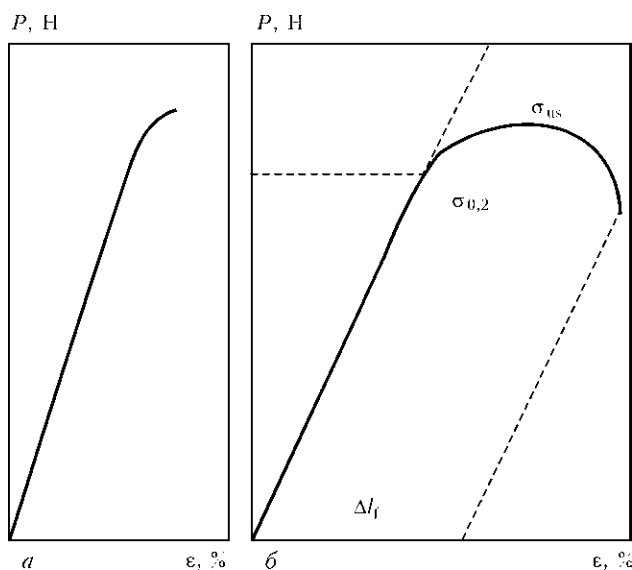


Рис. 11. Типичные диаграммы деформации конденсатов ВТ6 при массовой доле кислорода 0,16...0,25 (а) и <0,13 % (б)



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 $d_{spit} = 50$ 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 высокочистые 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 $T_{эвт} = 1553^\circ\text{C}$ 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-

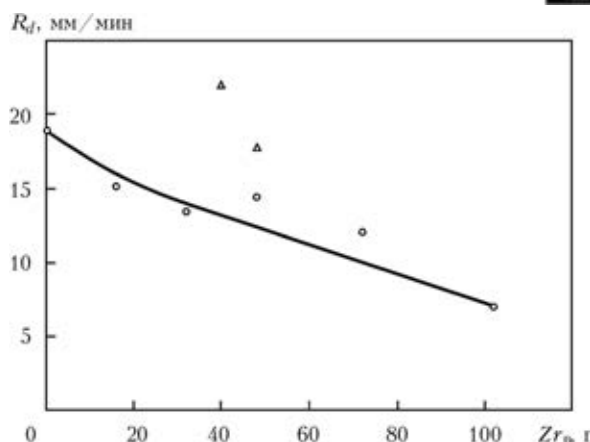


Рис. 12. Зависимость скорости конденсации от количества циркония (O) и молибдена (Δ) в расплавленной ванне при испарении слитка ВТ6 ($I_{исп} = 2,3 \text{ A}$)

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

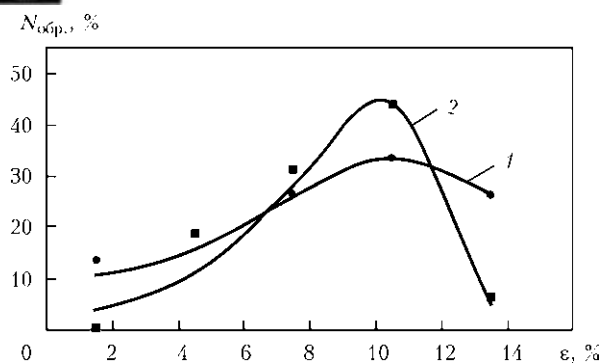


Рис. 13. Удлинение образцов-конденсатов сплава ВТ6, полученных с использованием промежуточных ванн на титановой подложке: 1 — 28 г Zr + 12 г Mo; 2 — 35 г Zr + 15 г Mo

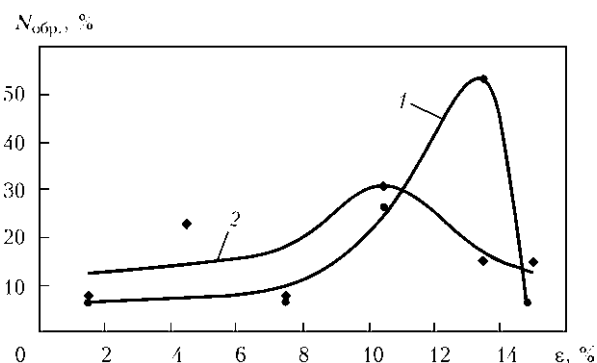


Рис. 14. Удлинение образцов-конденсатов сплава ВТ6, полученных с использованием промежуточных ванн, осажженных на титановую подложку: 1 — 44 г Zr + 25 г Mo; 2 — 44 г Zr + 15 г Mo

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 $T_L = 1553^\circ\text{C}$), в расплаве возрастает доля циркония с $T_L = 1855^\circ\text{C}$ 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 ($\dot{\epsilon} = 1,7 \cdot 10^{-3} \text{ 1/с}$) подтвердили отсутствие в их структуре микрослоистости. Указанные конденсаты толщиной 1 мм получены со скоростями конденсации $R_d = 14...16 \text{ мкм/мин}$.

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 ВТ6.

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 ВТ6. Временное сопротивление конденсатов не зависит от химического состава используемой промежуточной ванны, относительное их удлинение достигает 10,5...13,5 % при одновременном достижении половины 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 ВТ6 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. Монсеев, Ф. Р. Куликов, Ю. Г. Кириллов и др. — М.: Металлургия, 1978. — 48 с.
6. *Пат. 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: Airco Temescal, 1976. — 190 p.
9. *Электронно-лучевое испарение и конденсация меди через ванну-посредник* / Б. А. Мовчан, В. А. Осокин, Л. В. Пушечникова, Н. И. Гречанюк // Пробл. спец. электрометаллургии. — 1991. — № 3. — С. 58–61.
10. *Пат. 3356487 США, IC13 C23C 13/00.* Prevention of splattering during vaporization processing / C. d. A. Hunt, J. D. Merrill. — Publ. 5.12.67.
11. *Пат. 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., Малащенко 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



СТРУКТУРА КОНДЕНСАТОВ ДИОКСИДА ТИТАНА, ПОЛУЧЕННЫХ СПОСОБОМ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОГО ОСАЖДЕНИЯ В ВАКУУМЕ

Л. А. Крушинская

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

Исследованы морфология поверхности, микроструктура, элементный и фазовый составы толстых конденсатов TiO_2 , полученных способом ЕВ PVD, в зависимости от температуры конденсации $T_{\text{п}}$. Экспериментальные исследования конденсатов проводили с применением рентгенодифракционного метода, оптической, растровой и просвечивающей электронной микроскопии. При формировании конденсатов TiO_2 в интервале температур конденсации 120...1200 °С зафиксированы те же закономерности, что и для большинства неорганических материалов: формирование наноразмерной до $T_{\text{п}} < 0,3T_{\text{пл}}$ и столбчатой структур в интервале $0,3T_{\text{пл}} < T_{\text{п}} < 0,5T_{\text{пл}}$. Дополнительный вклад в размерность и морфологию структуры вносят полиморфные превращения. Обнаружено присутствие наноструктурной составляющей различной морфологии и фазового состава в широком интервале температур осаждения. В интервале $T_{\text{п}}$ 120...700 °С формируется фрактальная структура с размерностью 2,92...2,95. Приведены результаты измерений электрической прочности конденсатов диоксида титана. Полученные способом вакуумного осаждения различные формы TiO_2 (покрытия, конденсированные материалы, наночастицы) с заданными морфологией и функциональными свойствами являются перспективными для многих направлений в технике и в медицине. Библиогр. 25, табл. 1, ил. 6.

Ключевые слова: электронно-лучевое осаждение; диоксид титана; микроструктура; наноматериалы; фазовый состав; полиморфные превращения; фрактальная размерность

Оксиды переходных металлов характеризуются широким спектром электрических, оптических и структурных свойств, широко используемых в электронной, микро- и нанoeлектронной технике, оптике, металлургии, сельском хозяйстве, косметологии, медицине и т. д. Среди них диоксид титана TiO_2 занимает одно из ведущих мест, его производство налажено во многих странах мира.

Диоксид титана широко используется не только как индивидуальное соединение (например, в виде порошка), но и как покрытие, которое наносят для увеличения удельной поверхности, механической прочности, повышения термической стойкости и увеличения селективности получаемых на его основе катализаторов [1, 2]. Основные исследования выполнены применительно к тонким пленкам.

В последние годы внимание исследователей привлекают нанокристаллические оксидные материалы, характеризующиеся рядом уникальных свойств. К ним, безусловно, относится диоксид титана TiO_2 . В настоящее время наиболее интенсивно изучают возможность контроля его морфологии на наноуровне, поскольку она определяет большинство функциональных свойств этого материала. Наноструктурные покрытия имеют более высокие значения функциональных свойств, чем идентичные порошковые и объемные материалы [3–5]. Их применение перспективно в материаловедении и физике твердого тела.

Практическое применение наноструктурного TiO_2 не ограничивается указанным. В настоящее время по-прежнему большое внимание привлекают к себе неконсолидированные структуры — наночастицы TiO_2 . Интерес вызван их широким применением и перспективами в наиболее важных областях современной медицины, таких как фармакология, лечебная косметология, создание биосовместимых материалов. Одним из вариантов является формирование дискретных наночастиц TiO_2 в матрице, которую при необходимости можно удалить уже после синтеза [6].

TiO_2 с уверенностью можно считать многофункциональным материалом исходя из его широкого практического применения. Именно поэтому в последнее время внимание исследователей сконцентрировано на разработке эффективных способов синтеза наноразмерного TiO_2 .

TiO_2 может быть получен с помощью большого количества способов осаждения [1]. Функциональные характеристики покрытий из TiO_2 (фотоактивность, реакционная способность и др.), определяемые поверхностными и объемными свойствами этих материалов, в значительной степени зависят от способа их получения [1, 5], при этом даже незначительные изменения условий синтеза существенно влияют на их характеристики.

В данной работе исследовали толстые (20...40 мкм) конденсаты оксида TiO_2 , полученные путем электронно-лучевого испарения с последующей



конденсацией паровой фазы в вакууме на подложку (ЕВ PVD). Физические процессы, положенные в основу данной технологии, бесспорно, позволяют отнести ее к нанотехнологиям [7, 8].

К сожалению, изучению формирования оксида TiO_2 способом ЕВ PVD уделено значительно меньше внимания, чем другим. Множество различных структур TiO_2 является дополнительным важным фактором, требующим исследования. Понимание механизмов образования той или иной модификации этого оксида интересно в научном плане и полезно для практических разработок.

Цель настоящей работы заключалась в исследовании закономерностей формирования конденсатов диоксида титана в зависимости от основного технологического параметра — температуры подложки и влияния структурных особенностей на некоторые его физические характеристики.

Получение оксидных материалов и методы их исследования. Образцы диоксида титана изготавливали способом электронно-лучевого испарения штапиков TiO_2 диаметром 50 мм, полученных при помощи холодного прессования порошка диоксида титана марки ЧДА с последующей конденсацией парового потока на подложке.

Одним из основных факторов, определяющих структуру и свойства конденсатов, является температура подложки $T_{\text{п}}$ [7, 8]. Применяли методику осаждения конденсатов на подложку с заданным вдоль ее оси градиентом температуры [9], позволяющую за один эксперимент получить информацию о конденсированных материалах в заданном непрерывном интервале температур осаждения.

Подложка [9] представляла собой пластину длиной 250 мм, шириной 22 мм, толщиной 2,4 мм. Материалом подложки служила сталь Ст3. Для легкого разделения конденсата на отдельные образцы с обеих сторон подложки фрезеровали поперечные канавки глубиной 0,9 мм; ширина образца составляла 6 мм. Перед нанесением конденсата подложку полировали и обезжиривали. Градиент температур 120...1200 °С вдоль подложки создавали путем закрепления одного ее края в медный водоохлаждаемый штوك и нагрева электронным лучом противоположного края. Градиент температуры измеряли с помощью пяти хромель-алюмелевых термопар с погрешностью ± 10 °С.

Температуру другого вида подложки (водоохлаждаемой) поддерживали в интервале 50...100 °С. Вакуум в рабочей камере во время осаждения парового потока TiO_2 равнялся $1 \cdot 10^{-2}$ Па. Скорость конденсации в данных экспериментах была постоянной и составляла в среднем 1,8...3,0 мкм/мин. Толщина полученных конденсатов достигала 20...40 мкм.

Структуру металла поверхности и в сечении конденсатов TiO_2 исследовали с использованием сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе Cam Scan 4D в режимах вторичных и упругоотраженных электронов.

Для определения элементного состава покрытий применяли рентгеноспектральный микроанализатор (приставка EDX к микроскопу Cam Scan 4D); программу обработки результатов Inca-2000. Погрешность измерений составляла $\pm 0,3$ %.

Фазовый состав полученных конденсатов исследовали способом рентгеновской дифракции на приборе ДРОН-3М в Cu-K_α -излучении (длина волны 0,1542 нм) с фокусировкой по Бреггу–Брентано на отражение в диапазоне углов 2θ 10...100°; вывод информации осуществлялся на самопишущий прибор. Рентгеноструктурный анализ дифрактометрических данных проводили путем уточнения по способу Ритвельда [10] с использованием программы Maud [11, 12].

Исследование тонкой структуры конденсатов диоксида титана осуществляли способом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на приборе Н-800 (Hitachi) при ускоряющем напряжении 200 кВ. Использовали тонкие участки, прозрачные для электронов, полученные путем отслоения от массивного конденсата. Идентификацию электронограмм и дифрактограмм проводили по картотеке ASTM.

Электрическую прочность (напряжение пробоя) диэлектрического покрытия TiO_2 измеряли при постоянном и переменном токах в условиях комнатной температуры по методике, представленной в работе [13].

Результаты и их обсуждение. Исследования элементного состава показали, что полученные конденсаты по составу соответствовали стехиометрическому соединению TiO_2 (в интервале от $\text{TiO}_{1,9}$ до $\text{TiO}_{2,0}$) во всем исследованном диапазоне температур конденсации $T_{\text{п}}$ (120...1200 °С). В конденсатах, полученных по электронно-лучевой технологии, обнаружено уменьшение содержания примесей по сравнению с исходным материалом, суммарная концентрация примесей не превышала 0,1 мас. %.

Чувствительной характеристикой к целому ряду эксплуатационных свойств покрытий является шероховатость поверхности, зависящая у толстых конденсатов, как правило, от размера объемной структуры материала. Выянить закономерности формирования рельефа поверхности конденсатов TiO_2 особенно важно для планирования каталитических и оптических свойств этого оксида. Поэтому наряду со структурой сечений конденсатов TiO_2 изучали одновременно морфологию их поверхностей.

Естественная поверхность конденсатов TiO_2 , полученных способом ЕВ PVD при температуре подложки $T_{\text{п}}$ в интервале 120...350 °С, визуализируется гладкой, блестящей, прозрачной и стеклоподобной. Микроструктура поверхности таких конденсатов представлена на рис. 1, а. В поперечном сечении структура конденсатов однородная и слабо разрешима способом сканирующей электронной микроскопии.

При $T_{\text{п}}$ выше 350 °С на поверхности конденсатов выявлены формы роста, развитость поверхности возрастает при увеличении температуры. На рис. 2 даны изображения естественной поверхности образцов TiO_2 при различных температурах конденсации $T_{\text{п}}$. Микроструктура поперечных сечений конденсатов TiO_2 в плоскости, перпендикулярной подложке в области температур $T_{\text{п}}$ 350...700 °С, коррелирует со структурой их поверхности (рис. 2).

В результате конденсации при $T_{\text{п}}$ 350...450 °С возникают V-образные столбики с кинетически благоприятной ориентацией размером до 3,0 мкм.

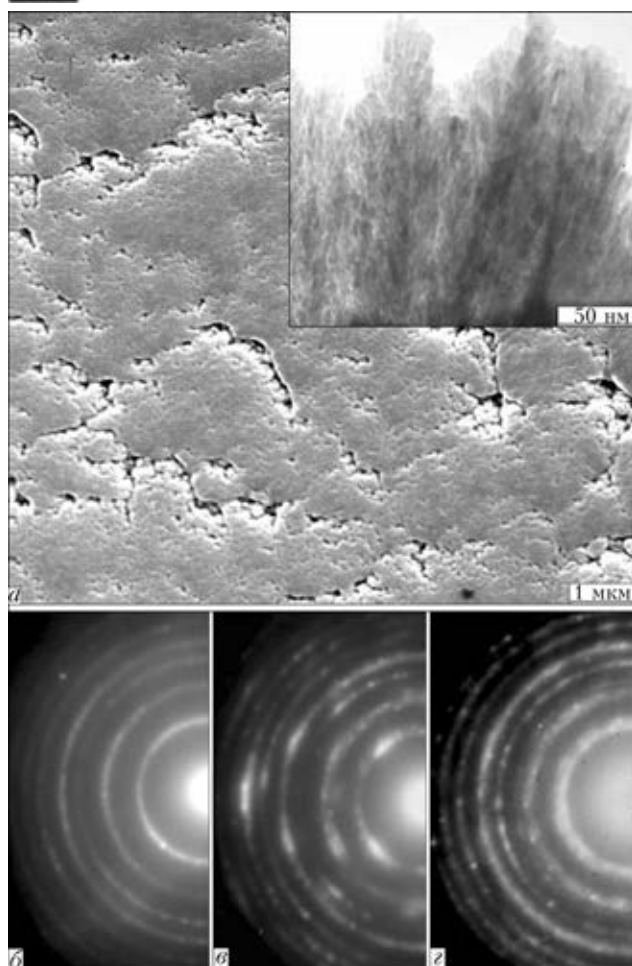


Рис. 1. Микроструктура конденсатов TiO_2 и соответствующие электронограммы при $T_{\text{п}}$, °C: а — 120...300; б — 135; в, г — 300

При повышении температуры конденсации в интервале $T_{\text{п}}$ 450...650 °C развивается структура с мелкостолбчатой (тонковолокнистой) текстурой. Все столбики TiO_2 размером в поперечнике $d = 0,3...0,5$ мкм, длиной до 30...40 мкм, с тетрагональными вершинами одинаково ориентированы вертикально по отношению к подложке в направлении падения парового потока.

Демонстрируемая столбчатая структура является характерной особенностью конденсатов, получаемых способом ЕВ РВД [7, 8] в интервале $0,3T_{\text{пл}} < T_{\text{п}} < 0,5T_{\text{пл}}$, что находится в соответствии с зонной теорией формирования структуры конденсированных материалов [14, 15]. Однако при увеличении $T_{\text{п}}$ ожидаемого заметного роста размера кристаллитов не происходит, поперечный размер кристаллитов фактически остается таким же. Мелкостолбчатая структура $d = 0,5...0,7$ мкм сохраняется вплоть до $T_{\text{п}}$ (700±10) °C.

Конденсаты отличаются текстурной пористостью, т. е. пустотами между кристаллитами. Межкристаллитная пористость — открытая, размером 0,1...0,3 мкм с узким интервалом распределения пор по размерам. Механизмы формирования пористости подобны таковым для большинства конденсатов простых веществ [15].

Исследование эволюции фазового состава конденсатов TiO_2 при увеличении $T_{\text{п}}$ проведено методом рентгенофазового анализа (РФА). Из трех су-

ществующих кристаллических модификаций диоксида титана [16] наиболее известными являются две тетрагональные фазы: анатаз ($P4/mnm$) и рутил ($I4_1/amd$). Несмотря на принадлежность к одной сингонии они имеют различные кристаллические решетки и поэтому дают различные рентгенограммы.

Согласно результатам рентгенографического анализа образцы, полученные при $T_{\text{п}}$ ниже 200 °C, являются рентгеноаморфными.

Уточнение данных рентгеновской дифрактометрии образцов, осажденных на подложку при $T_{\text{п}} = 220; 430; 550; 690$ и 1050 °C, проводили по способу Ритвельда с использованием многочисленных параметров, включая фазовые масштабные факторы и компоненты фона рентгенограммы; параметры решетки; отклонение нуля счетчика; параметры профиля рентгеновской линии и анизотропии микронапряжений и микродеформаций [12] для обеих фаз; координаты атомов в элементарной ячейке и изотропный тепловой параметр для всех атомов; параметры текстуры. В качестве примера на рис. 3 приведены результаты такого уточнения для TiO_2 , полученного при значениях температуры конденсации 220, 550, 1050 °C. Вертикальные риски представляют собой позиции Брэгговских отражений отмеченных фаз. Точки обозначают экспериментальные данные; сплошная линия — расчет; кривая внизу — разность между экспериментальными и расчетными значениями. Показаны факторы надежности. Объемные доли фаз приведены без учета влияния подложки. Фазовый состав конденсатов и структурные параметры фаз для всех исследованных образцов приведены в таблице.

Из представленных на рис. 3 рентгенограмм видно, что при $T_{\text{п}} = 220$ °C (рис. 3, а) на фоне рефлексов от ОЦК железа подложки обнаруживаются основные характеристические пики анатаза (55 %), рутила (43 %) и небольшого количества Fe_2TiO_4 (2 %).

Рост температуры осаждения в интервале до $T_{\text{п}} = 550$ °C приводит к тому, что структура образцов представляет собой смесь только двух фаз: анатаза ($a\text{-TiO}_2$) и рутила ($r\text{-TiO}_2$). При этом анатаз является доминирующей фазой в смеси анатаз—рутил, интенсивность соответствующих ему пиков заметно возрастает с увеличением температуры осаждения $T_{\text{п}}$, соответственно его объемная доля увеличивается до максимального значения (70 % при $T_{\text{п}} = 550$ °C) (рис. 3, б). Отмечена сильная текстура роста $a\text{-TiO}_2$ с осями текстуры [116] и [110].

Как видно из таблицы, при температурах конденсации $T_{\text{п}} > 550$ °C осажденный диоксид титана по-прежнему представляет собой смесь стабильной и метастабильной модификаций ($a\text{-TiO}_2$ и $r\text{-TiO}_2$), однако соотношение фаз меняется. Количество анатаза уменьшается, метастабильная фаза — анатаз ($a\text{-TiO}_2$) — постепенно превращается в термодинамически стабильную модификацию — рутил ($r\text{-TiO}_2$). Сильная текстура роста $a\text{-TiO}_2$ с осями [116] и [110] сохраняется и при $T_{\text{п}} = 690$ °C.

Конденсация на подложку, подогретую до $T_{\text{п}} = 1050$ °C, приводит к образованию рутила и ильменита FeTiO_3 приблизительно в равных количествах (рис. 3, в). В данном случае фиксируются слабые текстуры роста для обеих фаз. Так, для рутила осью текстуры



является направление $[110]$, а для ильменита — $[11\bar{3}]$.

Параметры кристаллических решеток анатаза и рутила практически не зависят от температуры конденсации T_n и незначительно отличаются от эталонных значений (таблица).

Более детальные характеристики структуры исследованных конденсатов получены с использованием ПЭМ. Изображения и микродифракционные картины оксида титана представлены на рис. 1, 4.

Согласно данным ПЭМ образец, полученный при 135°C , отличается наноразмерной структурой (рис. 1, а, вставка), его морфология — иголочки, столбики размером $5\ldots 10$ нм. Дифракционная картина этого образца не содержит четких рефлексов, тем не менее отчетливо видны уширенные кольца, соответствующие наличию поликристаллической наноструктуры размером $5\ldots 7$ нм (рис. 1, б). Все рефлексы относятся к фазе анатаза.

При повышении T_n до 300°C размер кристаллической структуры возрастает до $40\ldots 70$ нм (рис. 1, в). Очевидно, что при дальнейшем повышении T_n этот процесс продолжается. Картины дифракции электронов при конденсации в области температуры $300\ldots 400^\circ\text{C}$ (рис. 1, в, 4, а, б) идентичны и носят кольцевой характер, рефлексы относятся к поликристаллическому $\alpha\text{-TiO}_2$, но с повышением T_n становятся более интенсивными и четкими, что свидетельствует о более полной кристалличности фазы. Размер структурных составляющих равен $20\ldots 200$ нм.

При $T_n = 520$ и 690°C согласно результатам ПЭМ структура состоит из агрегатов размером $0,5\ldots 0,7$ мкм, которые складываются из отдельных элементов размером $0,1\ldots 0,2$ мкм. Данные электронной дифракции свидетельствуют о наличии обеих фаз — $\alpha\text{-TiO}_2$ и $r\text{-TiO}_2$ (рис. 4, в, г). При этом электронограммы, снятые с отдельных образований на поверхности конденсатов пластинчатой формы, соответствуют фазе $r\text{-TiO}_2$ (на рис. 4, г, вставка). Рефлексы на электронограмме, снятой с образца, полученного при $T_n = 980^\circ\text{C}$, являются точечными. Они подтверждают данные РФА о наличии двух фаз: $r\text{-TiO}_2$ и ильменита (рис. 4, д).

Электронно-микроскопические исследования показали, что путем электронно-лучевого осаждения формируется однородная по всему объему конденсата наноструктура со средним характерным размером элементов структуры менее 100 нм. Степень кристалличности массивных конденсатов TiO_2 при использовании данной технологии возрастает с повышением T_n . Однако при толщине конденсатов более $25\ldots 30$ мкм

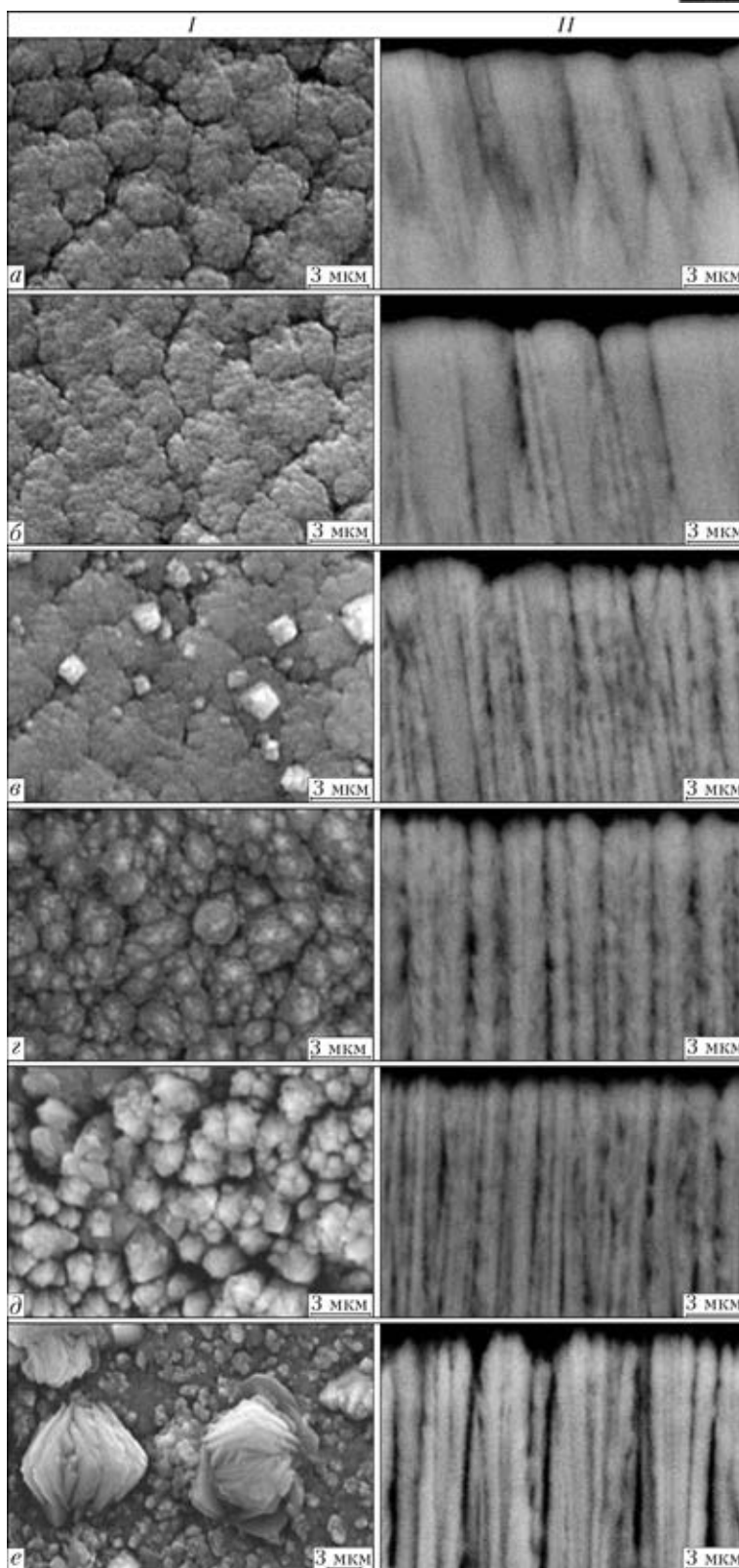


Рис. 2. Микроструктура конденсатов TiO_2 при различных T_n , $^\circ\text{C}$: а — 350 ; б — 430 ; в — 450 ; г — 550 ; д — 650 ; е — 700 ; I — поверхность; II — сечение

и температуре конденсации $300\ldots 450^\circ\text{C}$ отмечена фазовая неоднородность по толщине. Так, согласно электронограммам на фоне общей структуры $\alpha\text{-TiO}_2$ (рис. 1, в) ближе к поверхности обнаружены двухфазные области (рис. 1, г), состоящие из смеси поликристаллических $\alpha\text{-TiO}_2$ и $r\text{-TiO}_2$. Подобное

Фазовый состав и структурные параметры диоксида титана при различных значениях температуры конденсации

$T_{\text{п}}, ^\circ\text{C}$	$\alpha\text{-TiO}_2$			$r\text{-TiO}_2$		
	$a, \text{нм}$	$c, \text{нм}$	Количество фазы, %	$a, \text{нм}$	$c, \text{нм}$	Количество фазы, %
220	0,37853	0,95517	55,0	0,46009	0,29526	43,0
430	0,37853	0,95517	63,8	0,45928	0,29588	36,2
550	0,37908	0,94706	69,4	0,45997	0,29614	30,6
690	0,37812	0,95064	66,9	0,45895	0,29649	34,1
1050	—	—	—	0,46016	0,29640	49,3
Эталон	0,37842	0,95146	—	0,4593	0,2959	—

Примечание. Здесь a и c — постоянные кристаллической решетки анатаза и рутила. Абсолютная номинально допустимая погрешность измерения параметров решетки составляет $\pm 0,00018$.

уже обнаруживали на массивных конденсатах Al_2O_3 [17].

Дополнительные комплексные исследования конденсатов TiO_2 , осажденных при $T_{\text{п}} 50...100^\circ\text{C}$, показали, что они имеют аморфную либо наноразмерную структуру. Переход диоксида титана от аморфной структуры к нанокристаллической требует незначительной термической активации. Так, образцы конденсатов TiO_2 , сформированные при $T_{\text{п}} (50 \pm 10)^\circ\text{C}$ являются рентгеноаморфными (до-

полнительными исследованиями этих образцов способом ПЭМ не удалось обнаружить зеренную структуру, электронограммы фиксировали только диффузное отражение), а при повышении температуры до $T_{\text{п}} (100 \pm 10)^\circ\text{C}$ получили конденсаты с нанокристаллической фазой диоксида титана. Степень превращения диоксида титана с аморфной структурой в нанокристаллическую фазу (TiO_2 — анатаз с параметрами $a = 0,3788$; $b = 0,3788$; $c = 0,9489$), достигает 85 %, а размер области когерентного рассеяния — 40...50 нм.

Таким образом, анализ полученных результатов позволяет заключить, что при формировании конденсатов TiO_2 соблюдаются те же закономерности, что и для большинства неорганических материалов [7, 8], полученных способом EB PVD — формирование наноразмерной (5...10 нм) до $T_{\text{п}} < 0,3T_{\text{пл}}$ и столбчатой структур (размер кристаллитов 0,5...3,0 мкм) в интервале $0,3T_{\text{пл}} < T_{\text{п}} < 0,5T_{\text{пл}}$.

Дополнительный вклад в размерность и морфологию структуры вносят полиморфные превращения, характерные для оксида TiO_2 . Так, формирование стабильной модификации $r\text{-TiO}_2$ на базе метастабильной $\alpha\text{-TiO}_2$ начиная с $T_{\text{п}} \sim 500^\circ\text{C}$ сопровождается формированием дисперсно-столбчатой структуры (0,5...0,7 мкм) (рис. 2).

Нетривиальным результатом является появление рутила при $T_{\text{п}} = 220^\circ\text{C}$. В соответствии с фазовой диаграммой [18] анатаз необратимо переходит в рутил при нагреве до 700...800 $^\circ\text{C}$. Сведения о более низкотемпературном переходе в научной литературе встречаются довольно редко. Так, экспериментально зафиксирован подобный переход в пленках при температуре подложки 500 $^\circ\text{C}$ [19]. Появление рутила в тонких пленках при $T_{\text{п}} = 220^\circ\text{C}$ в процессе химического синтеза связывают с резко неравновесными условиями [20]. Температура фазового перехода может снижаться при уменьшении размера структурных составляющих конденсатов. Имеются данные [21], что TiO_2 с аморфной структурой переходит в $\alpha\text{-TiO}_2$ при нагреве свыше 300 $^\circ\text{C}$. В нашем случае можно лишь предположить, что решающим является именно размерный фактор, однако причины такого низкотемпературного превращения требуют детальных исследований.

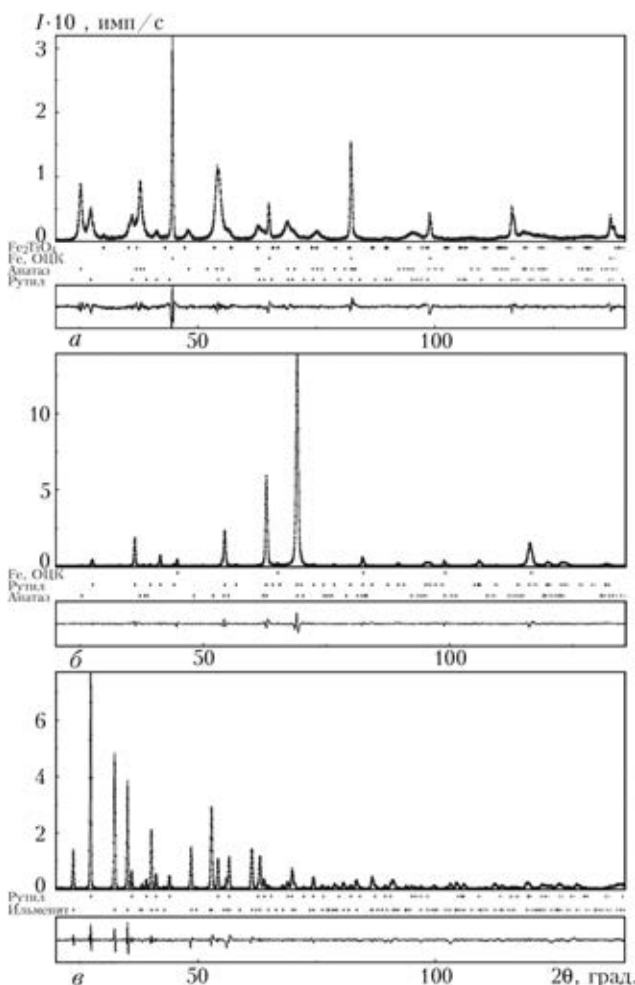


Рис. 3. Уточненные рентгеновские дифракционные картины (по способу Ритвельда) для TiO_2 , осажденного при разных $T_{\text{п}}, ^\circ\text{C}$: а — 220; б — 550; в — 1050; I — интенсивность

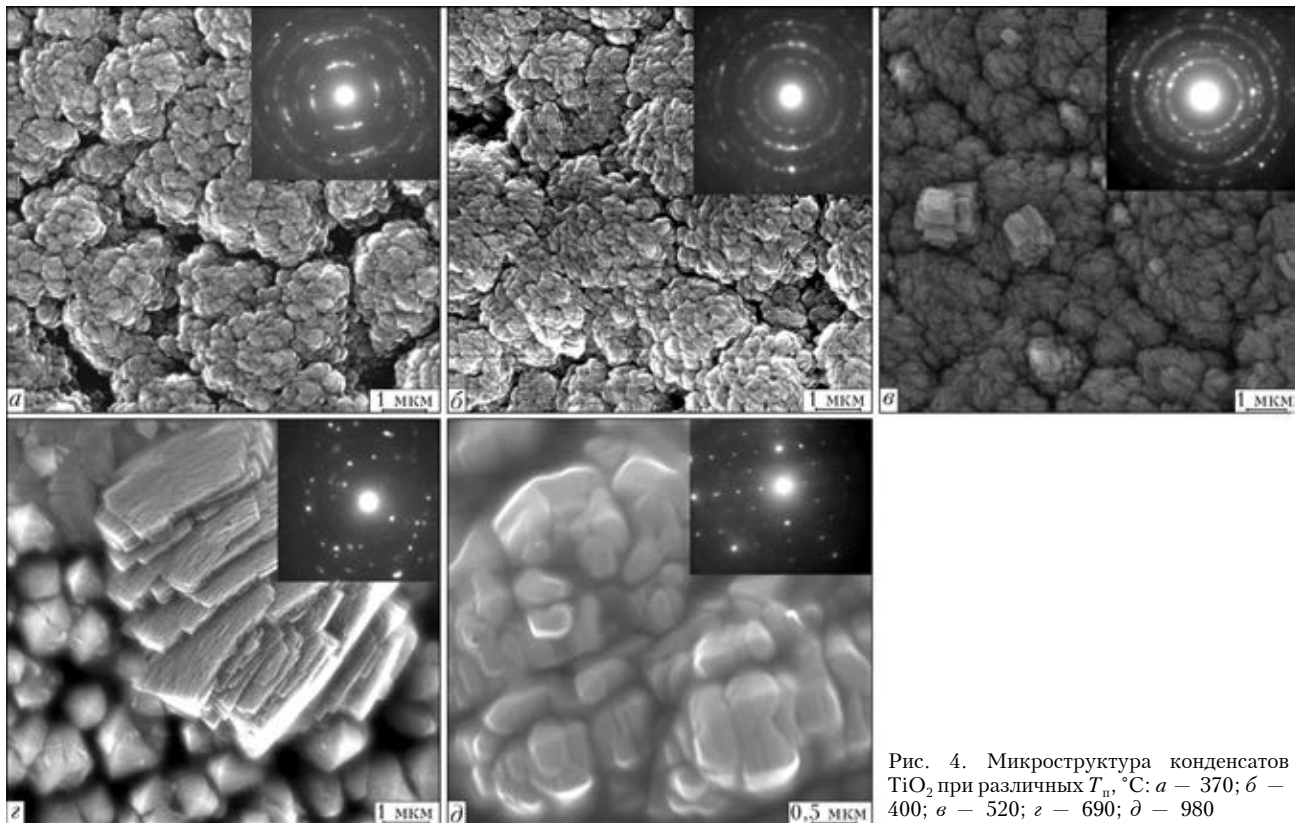


Рис. 4. Микроструктура конденсатов TiO_2 при различных $T_n, ^\circ\text{C}$: а – 370; б – 400; в – 520; г – 690; д – 980

Образцы нанокристаллического диоксида титана, полученные в зоне образования столбчатой структуры, характеризуются еще одной особенностью. По данным СЭМ, столбики размером 0,5...3,0 мкм представляют собой агрегаты, состоящие из более мелких объектов (до 140 нм) стержнеобразной (столбчатой) формы (рис. 5).

Качественный анализ морфологии позволяет классифицировать структуру конденсата толщиной 20...30 мкм как фрактальную, т. е. структуру, состоящую из отдельных частей (объектов), подобных целому (рис. 5) [22].

С использованием сканирующей и просвечивающей микроскопии исследован отдельный объект

(рис. 5, б). Единичный столбик размером 140...200 нм является достаточно рыхлым агрегатом и состоит из скопления столбиков размером 5...10 нм. Структура имеет фрактальную геометрию как объема, так и поверхности. Для проверки этого явления был привлечен фрактальный анализ. Как количественную меру геометрической сложности объекта предложено использовать фрактальную размерность D , показывающую, насколько плотно и равномерно элементы объекта заполняют пространство. По методикам, описанным в работе [23], определена фрактальная размерность. Показано, что оценка D не зависит от масштаба рассмотрения, расчетная погрешность составляет $\pm 0,004$, а значит, D

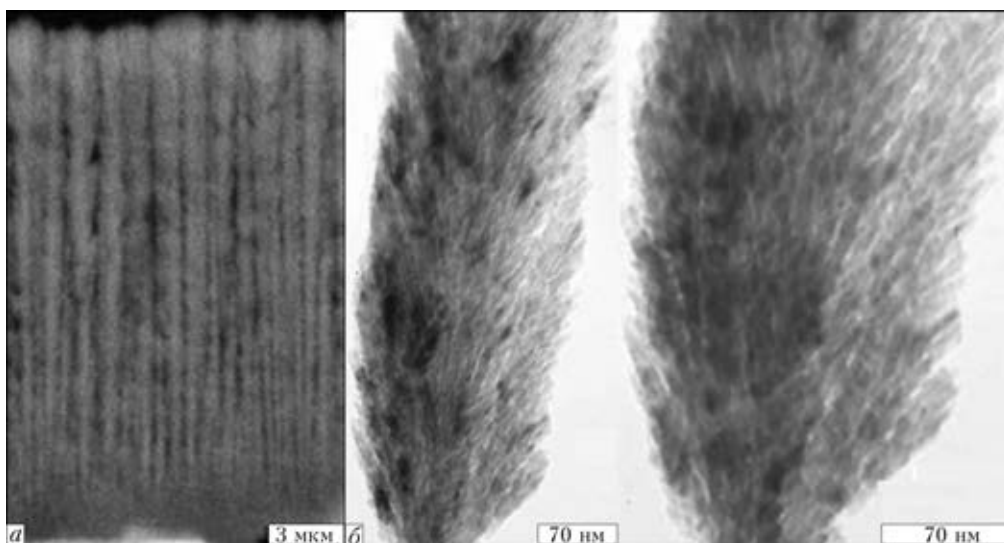


Рис. 5. Примеры фрактальной структуры конденсатов TiO_2 : а – структура конденсата; б – единичный объект

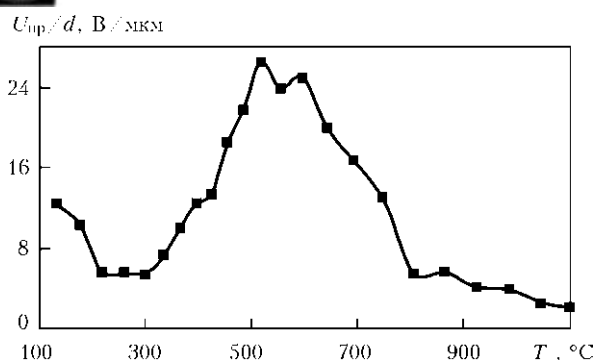


Рис. 6. Электрические свойства (напряжение пробоя) конденсатов TiO_2 в зависимости от $T_{\text{п}}$

позволит оценить периодичность повторения определенной структуры на изображении и сопоставить структуру разных конденсатов. Анализ зависимости фрактальной размерности от температуры $T_{\text{п}}$ показал, что значения этого параметра в области температур $T_{\text{п}}$ 120...700 °C практически совпадают и находятся в диапазоне 2,92...2,95.

К фрактальным структурам относятся преимущественно твердые тела, имеющие высокие значения пористости, поэтому фрактальная размерность D может быть характеристикой пористого вещества и определять его адсорбционную способность [24]. В настоящее время принято считать, что твердотельные фрактальные системы представляют собой новый тип структурного состояния вещества, характеризующегося кардинальными изменениями многих физических свойств, поэтому получение веществ с фрактальной структурой, а также поиск связи между фрактальной размерностью, физическими и химическими свойствами часто является нетривиальной экспериментальной задачей [22, 24].

Дополнительное изучение электрических свойств образцов диоксида титана показало, что во всем исследованном интервале температур конденсации они проявляют диэлектрические свойства ($\rho = 3,0 \dots 6,2 \cdot 10^{-6}$ Ом·м). Зависимость кривой изменения напряжения пробоя от температуры конденсации $T_{\text{п}}$ показана на рис. 6. Она носит немонотонный характер и коррелирует с изменениями микроstructures и фазового состава конденсата. Очевидно, что пик кривой на рис. 6 связан с преимущественным образованием фазы анатаза в составе конденсатов при повышении температуры их осаждения и соответствует ее максимальному количеству ($\alpha\text{-TiO}_2 \sim 70\%$) при $T_{\text{п}}$ 500 °C. Формирование стабильной модификации $r\text{-TiO}_2$ на базе метастабильной $\alpha\text{-TiO}_2$ в конденсатах при $T_{\text{п}} > 550$ °C сопровождается формированием мелко столбчатой структуры (0,5...0,7 мкм) (рис. 2), а также резким падением напряжения пробоя (рис. 6).

Поскольку TiO_2 характеризуется разнообразием морфологических и структурных форм, ведется дискуссия, какая из его модификаций наиболее предпочтительна для промышленного производства [1–4, 20, 25].

Брукит — наименее стабильная фаза, которая в природе встречается редко и, вероятно, по этой

причине коммерческого интереса не представляет. Анатаз имеет бактерицидные свойства, в отличие от рутила, который зато на 30 % лучше рассеивает свет. Поскольку $r\text{-TiO}_2$ является стабильной фазой, именно его используют при изготовлении белого пигмента.

Анатаз менее атмосферостоек, чем $r\text{-TiO}_2$, и хуже защищает полимеры от УФ лучей. Однако в ряде стран Европы используют это свойство $\alpha\text{-TiO}_2$ для создания материалов (например, упаковочных), деструкция которых происходит со временем под воздействием солнечного света, что важно для защиты окружающей среды.

Диоксид титана (нетоксичный и относительно недорогой) является одним из перспективных фотокатализаторов и может широко применяться для очистки воды и воздуха от вредных для здоровья человека органических веществ, создания самоочищающихся, антибактериальных покрытий и т. д. Часто наиболее фотокаталитичной фазой TiO_2 считают анатаз, однако уже появляются сведения, что смесь фаз $r\text{-TiO}_2$ и $\alpha\text{-TiO}_2$ позволяет достичь лучших параметров с точки зрения фотокатализа по сравнению с однофазными материалами [1, 25].

Таким образом, следует отметить что способ EB PVD имеет определенное преимущество перед другими способами синтеза, поскольку позволяет получать (конструировать) наносистемы на основе диоксида титана с заранее заданными физико-химическими характеристиками. Возможность управляемого регулирования структурой и фазовым составом конденсатов для конкретного применения без дополнительных термических и других последующих сложных обработок позволит расширить область применения этого способа.

Полученные способом EB PVD различные формы TiO_2 (покрытия, конденсированные материалы, наночастицы) с заданными морфологией и функциональными свойствами являются перспективными для многих направлений в технике и в медицине, в частности при получении высокоэффективных каталитических систем, мембранных катализаторов и оптических материалов.

Выводы

1. Установлено, что при формировании конденсатов TiO_2 соблюдаются те же закономерности, что и для большинства неорганических материалов, полученных способом EB PVD: формирование наноразмерной (5...10 нм) до $T_{\text{п}} < 0,3T_{\text{пл}}$ и столбчатой (размер кристаллитов 0,5...3,0 мкм) структур в интервале $0,3T_{\text{пл}} < T_{\text{п}} < 0,5T_{\text{пл}}$. Дополнительный вклад в размерность и морфологию структуры вносят полиморфные превращения, характерные для диоксида TiO_2 .

2. Полученный путем вакуумного осаждения нанокристаллический диоксид титана содержит фазы $\alpha\text{-TiO}_2$ и $r\text{-TiO}_2$, при этом тип кристаллической решетки определяется условиями синтеза ($T_{\text{п}}$).

3. Обнаружено, что полиморфное превращение $\alpha\text{-TiO}_2$ в $r\text{-TiO}_2$ в конденсатах происходит в районе



температуры 220 °С, что значительно ниже фазового перехода массивного TiO₂.

4. Определено, что формирование преимущественно стабильной модификации *r*-TiO₂ на базе метастабильной *a*-TiO₂ начиная с T_p , равного (500±10) °С, сопровождается формированием дисперсно-столбчатой структуры (0,5...0,7 мкм), а также резким падением напряжения пробоя.

5. Установлена принципиальная возможность формирования фрактальных свойств конденсатов TiO₂ в широком диапазоне температур T_p (120...700 °С), фрактальная размерность имеет значения от 2,92 до 2,95 в зависимости от условий получения (T_p).

6. Показано, что материалы и наносистемы на основе диоксида титана, полученные способом EB PVD, с заданными физико-химическими характеристиками могут найти широкое применение в прикладном материаловедении и альтернативной энергетике благодаря возможности управления их структурой и свойствами.

1. Хороших В. М., Белоус В. А. Пленки диоксида титана для фотокатализа и медицины // Физическая инженерия поверхности. — 2009. — 7, № 3. — С. 223–238.
2. Ищенко О. М., Косылева К. Л. Диоксид титана — чудо материал // http://www.nanometer.ru/2008/04/22/konkurs_statej_46690.html.
3. Karupuchamy S., Iwasaki M., Minoura H. Physico-chemical, photoelectrochemical and photocatalytic properties of electrodeposited nanocrystalline titanium dioxide thin films // Vacuum. — 2007. — 81. — P. 708–712.
4. Герасименко Ю. В., Логачева В. А., Ховив А. М. Синтез и свойства тонких пленок диоксида титана // Конденсированные среды и межфазные границы. — 2010. — 12, № 2. — С. 113–118.
5. Narashimha Rao K., Mohan S. Optical properties of electron-beam evaporated TiO₂ films deposited in an ionized oxygen medium // J. of vacuum science and technology A: Vacuum, Surfaces and Films. — 1990. — 8. — P. 3260–3264.
6. Электронно-променевий синтез наночастинок титану та їх термічна стабільність / Б. О. Мовчан, Ю. А. Курапов, Л. А. Крушинська та ін. // Металознавство та обробка металів. — 2012. — № 1. — С. 40–45.
7. Movchan B. A. Inorganic materials and coatings produced by EB PVD // Surface Engineering. — 2006. — 22, № 1. — P. 35–45.
8. Мовчан Б. А. Электронно-лучевая технология испарения и осаждения из паровой фазы неорганических материалов с аморфной, нано- и микроструктурой // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии: 36. наук. пр. — Київ: Академперіодика, 2004. — 2, вып. 4. — С. 1103–1125.
9. Яковчук К. Ю., Стельмах Я. А. Лабораторная электронно-лучевая установка для осаждения из паровой фазы неорганических материалов с аморфной, нано- и микроразмерной структурой // Материалы конференции НАНСИС 2004 (12–14 окт., 2004, Киев). — Киев, 2004. — С. 387.
10. Young R. A. The Rietveld method. — Oxford: Oxford University Press, 1995. — 298 p.
11. Materials analysis using diffraction. <http://www.ing.unitn.it/~maud/>
12. Popa N.C., Balzar D. An analytical approximation for a size-broadened profile given by the lognormal and gamma distributions // J. Appl. crystallogr. — 2002. — 35. — P. 338–346.
13. Исследование влияния толщины слоя на структуру и свойства вакуумных конденсатов окиси алюминия и двуокиси циркония, полученных электронно-лучевым испарением / Ф. Н. Тавадзе, О. П. Шаламберидзе, М. Н. Окросашвили, Э. Р. Кутелия // Пробл. спец. электротехнологии. — 1981. — Вып. 14. — С. 71–78.
14. Thornton J. A. High rate thick film growth // Ann. Rev. Mater. Sci. — 1977. — 7. — P. 239–260.
15. Microstructural evolution during film growth / I. Petrov, P. V. Barna, L. Hultman, J. E. Greene // J. Vac. Sci. Technol. A. — 2003. — 21, Sept./Oct. — P. 117–128.
16. Крушинская Л. А., Стельмах Я. А. Структура и некоторые свойства толстых конденсатов оксида алюминия, получаемых электронно-лучевым испарением и осаждением паровой фазы в вакууме // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. — 2010. — 8, № 4. — С. 1003–1014.
17. Diebold U. The surface science of titanium dioxide // Surface Science Reports. — 2003. — 48. — P. 53–229.
18. Landolt-Bornstein. Numerical data and functional relationships in science and technology. Vol. III/17 g. — Berlin: Semiconductor, Springer Verlag, 1984. — P. 413.
19. Atomic layer growth of epitaxial TiO₂ thin films from TiCl₄ and H₂O on alpha — Al₂O₃ substrate / J. Aarik, A. Aidla, H. Mandar et al. // J. Cryst. Growth. — 2002. — P. 242, 189.
20. Фазовые превращения в тонких пленках оксида титана в процессе химического синтеза при резко неравновесных условиях / А. П. Беляев, А. А. Мальгин, В. В. Антипов, В. П. Рубец // Физика твердого тела. — 2009. — 51, вып. 3. — С. 465–467.
21. Фазовые переходы в тонких пленках оксида титана под действием излучения эксимерного лазера / П. Митриев, Дж. Бервенути, П. Хофман и др. // Письма в ЖТФ. — 2005. — 31, Вып. 21. — С. 17–23.
22. Золотухин И. В., Калинин Ю. Е., Логинова В. И. Твердотельные фрактальные структуры // Альтернативная энергетика и экология. Наносистемы: синтез, свойства, применение. — 2005. — № 9. — С. 56–66.
23. Мандельброт Б. Фрактальная геометрия природы. — М.: Институт компьютерных исследований, 2002. — 656 с.
24. Олемский А. И., Флат А. Я. Использование концепции фрактала в физике конденсированной среды // Успехи физических наук. — 1993. — 163, № 12. — С. 1–50.
25. Chenghua Sun, Nuanxia Wang, Shiyi Zhou et al. Preparation of self-supporting hierarchical nanostructured anatase/rutile composite TiO₂ films // Chemical Communications. — 2008. — Is. 28. — P. 3293–3245.

Investigated are the morphology of surface, microstructure, element and phase composition of thick condensates TiO₂, produced by EB PVD method, depending on temperature of condensation T_s . Experimental investigations of condensates were carried out using X-ray diffraction method, optic, scanning and transmission microscopy. In formation of condensates TiO₂ within the interval of 120...1200 °С temperatures of condensation the laws were observed that are also same for the majority of inorganic materials: formation of nanodimensional up to $T_s < 0.3T_m$ and columnar structures within the interval $0.3T_m < T_s < 0.5T_m$. Polymorphous transformations make an additional contribution into dimension and morphology of structure. Presence of nanostructural component of different morphology and phase composition within the wide interval of temperatures of deposition was revealed. Within the interval T_s 120...700 °С the fractal structure is formed with dimension 2.92...2.95. The results of measurements of electrical strength of titanium dioxide condensates are given. Different forms of TiO₂ (coatings, condensed materials, nanoparticles) produced by the method of vacuum deposition with preset morphology and functional properties are promising for many directions in engineering and also in medicine. Ref. 25, Table 1, Figures 6.

Key words: electron beam deposition; titanium dioxide; microstructure; nanomaterials; phase composition; polymorphous transformations; fractal dimension

Поступила 23.02.2014



СТРУКТУРА И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВАКУУМНО-ДУГОВЫХ МНОГОСЛОЙНЫХ КОНДЕНСАТОВ НИТРИДОВ ТИТАНА И ЕГО СПЛАВОВ

А. В. Демчишин¹, В. А. Аветисян¹, А. А. Демчишин²,
Л. Д. Кулак¹, В. В. Грабин³

¹Институт материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины.
03142, г. Киев, ул. Крыжановского, 3. E-mail: demch@ipms.kiev.ua

²НТУУ «Киевский политехнический институт».

03056, г. Киев, пр. Победы, 37. E-mail: ademch@bk.ru

³Институт электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины.
03680, г. Киев-150, ул. Боженко 11. E-mail: office@paton.kiev.ua

Изучены структура, элементный состав, микротвердость и модуль упругости многослойных вакуумно-дуговых конденсатов систем TiN/ZrN, TiN/Ti36AlN, TiN/Ti30CrN, полученных с высокими скоростями конденсации (0,3...0,5 мкм/мин) в результате уменьшения расстояния между катодами и подложками (125 вместо 250 мм), а также увеличения тока дугового разряда (до 130...140 А). Для сравнения исследовали аналогичные характеристики однослойных конденсатов TiN, ZrN, Ti36AlN и Ti30CrN, полученных в идентичных условиях. Толщина конденсатов составляла 10...15 мкм; материал подложек — нержавеющая сталь 12X17. Установлены зависимости исследуемых характеристик конденсатов от ускоряющего потенциала подложки ($U_n = 50...180$ В). Определены значения механических характеристик (твердость и модуль упругости нитридных одно- и многослойных конденсатов). На основании полученных данных вычислялось соотношение H^3/E^2 для этих покрытий, характеризующее уровень сопротивления покрытия пластической деформации. Показано, что микротвердость и соотношение H^3/E^2 многослойных нитридных конденсатов значительно выше, чем у однослойных. Микротвердость многослойных конденсатов увеличивается с уменьшением регулируемой толщины чередующихся субслоев. Библиогр. 11, табл. 2, ил. 7.

Ключевые слова: вакуумно-дуговое испарение; многослойные нитридные конденсаты; высокая скорость осаждения; сканирующая электронная микроскопия; микротвердость; модуль упругости

Одним из приоритетных направлений в развитии современного материаловедения является разработка и исследование наноструктурных конденсированных материалов для их использования в качестве износ- и эрозионностойких покрытий различного назначения. Наибольшие перспективы для получения наноструктурных покрытий фаз внедрения открывает ионно-плазменная технология с использованием катодного вакуумно-дугового испарения, поскольку она позволяет создавать высокоионизированные плазменные потоки в вакууме и в различных активных газовых средах, а также существенно влиять на реакции синтеза различных соединений и элементарные процессы роста металлических и керамических конденсатов на рабочих поверхностях подложек.

Внимание специалистов привлекают нитриды переходных металлов благодаря оптимальной ком-

бинации их механических и физических свойств — довольно высокой твердости, тугоплавкости, сравнительно низким коэффициентам теплопроводности и трения, высокой термической и химической стабильности. Это, в частности, позволило использовать их в качестве износостойких покрытий для режущего и прессового инструмента, ответственных деталей машин, например компрессорных лопаток газотурбинных двигателей и поршневых колец двигателей внутреннего сгорания.

Возможности улучшения физико-механических свойств покрытий, сформированных из однослойных простых нитридов, уже ограничены. Поэтому усилия многих исследователей направлены на изучение многокомпонентных и многослойных структур, получаемых с помощью вакуумных ионно-плазменных технологий [1–4]. Введение легирующих элементов в исходные испаряемые материалы



переходных металлов и формирование многослойных композиций с регулируемой толщиной субслоев дает возможность уменьшать размер зерна и увеличивать благодаря этому твердость получаемых покрытий.

Приводимые в литературе многочисленные данные о структуре и физико-механических свойствах конденсированных керамических слоев, полученных с помощью ионно-плазменных технологий, сильно различаются. Этот факт объясняется тем, что микроструктура, состав и свойства таких объектов зависят от целого ряда технологических параметров, включая давление реакционного газа в рабочей камере, состояние вакуумной среды, уровень тока катодного дугового разряда, расстояние между катодами и подложками, скорость осаждения плазменных потоков, материал и топографию поверхности подложек, значение отрицательного потенциала, подаваемого на подложки, способы получения расходных катодов.

Целью данной работы является получение дополнительной информации о структуре и механических свойствах легированных и многослойных конденсатов на основе нитрида титана, полученных путем вакуумно-дугового осаждения.

Методики экспериментов исследований. Для получения однослойных двойных TiN, ZrN и тройных TiAlN, TiCrN конденсатов, а также многослойных TiN/ZrN, TiN/TiAlN, TiN/TiCrN использовали модифицированную вакуумно-дуговую установку «Булат-3Т» (рис. 1). Вакуумная камера имеет систему автоматического поддержания давления рабочего газа и снабжена двумя испарителями, расположенными друг против друга. На механизме вращения подложек устанавливали подложкодержатель консольного типа, на котором одновременно крепили две подложки.

Для реализации процесса получения многослойных конденсатов использовали режим непрерывного испарения выбранных металлических материалов из двух катодов торцевого типа в сочетании с чередующимся циклическим вращением подложкодержателя на 180° . Для обеспечения осаждения плазменных потоков на подложки с контролируемой длительностью их пребывания напротив испаряемых катодов в электрическую схему привода вращения добавлено реле времени, позволяющее обеспечивать длительность осаждения чередующихся слоев в течение 10, 20, 30, 40, 50 с и более. Это дало возможность получать многослойные керамические конденсаты с толщиной субслоев в пределах 10...1000 нм и общей толщиной до 20 мкм. Цилиндрические катоды торцевого типа диаметром 64 мм из чистых металлов титана, циркония и сплавов Ti-30Zr, Ti-30Cr, Ti-36Al изготавливали с помощью электронно-лучевого (чистые металлы) и вакуумно-дугового переплавов чистых исходных металлов в аргоне (сплавы). В качестве материала подложек использовали листовую нержавеющую

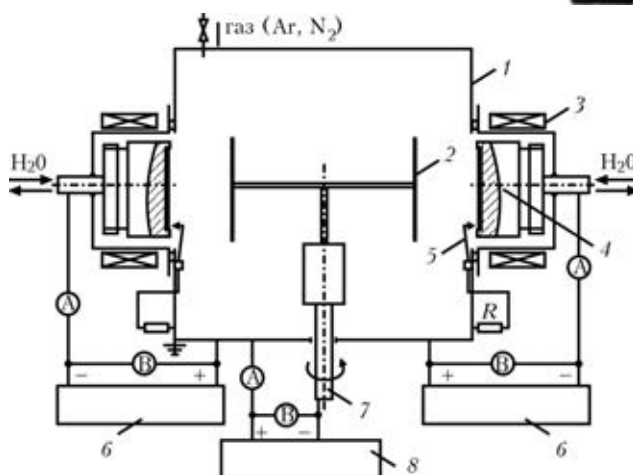


Рис. 1. Схема ионно-плазменной установки «Булат-3Т» для получения многослойных конденсатов: 1 — вакуумная камера; 2 — подложка; 3 — стабилизирующая катушка; 4 — катод торцевого типа; 5 — поджигатель дуги; 6 — источники питания дугового разряда; 7 — механизм вращения подложек; 8 — источники отрицательного потенциала, подаваемого на подложки

сталь марки 12X17 в виде карточек размером 100,0×100,0×0,3 мм. Перед загрузкой подложек в вакуумную камеру их подвергали ультразвуковой очистке в ацетоне, а затем дополнительно обрабатывали в этиловом спирте. Перед осаждением конденсатов на подложки в рабочей камере создавали вакуум на уровне $5 \cdot 10^{-3}$ Па. Затем на подложки подавали отрицательный потенциал 1 кВ, включали испарители и осуществляли очистку рабочих поверхностей подложек с применением бомбардировки ионами испаряемых катодных материалов в течение 5 мин. Формирование конденсатов нитридов титана и его сплавов с цирконием, хромом и алюминием осуществляли в азотной газовой среде при давлении $4 \dots 6 \cdot 10^{-1}$ Па. Ток дуги в процессе осаждения составлял 90...140 А, а отрицательный потенциал смещения на подложках изменялся от -50 до -180 В. Расстояние между подложками и катодами составляло 125 мм. Температура подложек достигала 350...400 °С. Время осаждения субслоев τ равнялось 10, 20 и 30 с, общая длительность получения конденсатов — 30...40 мин; общая толщина полученных покрытий — 15...20 мкм при скорости осаждения до 0,5 мкм/мин. Твердость покрытий измеряли на приборах Микрон-Гамма с пирамидой Берковича при нагрузке 10, 20, 30 г и Fischer при нагрузке 10 г. Средние значения твердости определяли из 5...7 измерений для каждого конденсата. Фазовый состав и преобладающую ориентацию кристаллитов в осажденных слоях исследовали с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-3 в фильтрованном Cu-K_α -излучении. Микроструктуру покрытий исследовали с использованием сканирующих электронных микроскопов JEOL JSM-840 и ZEISS EVO 50XVP. Последний укомплектован анализатором рентгеновских спектров INCA 450.

Результаты исследований и их обсуждение. Типичная топография поверхности нитрида титана

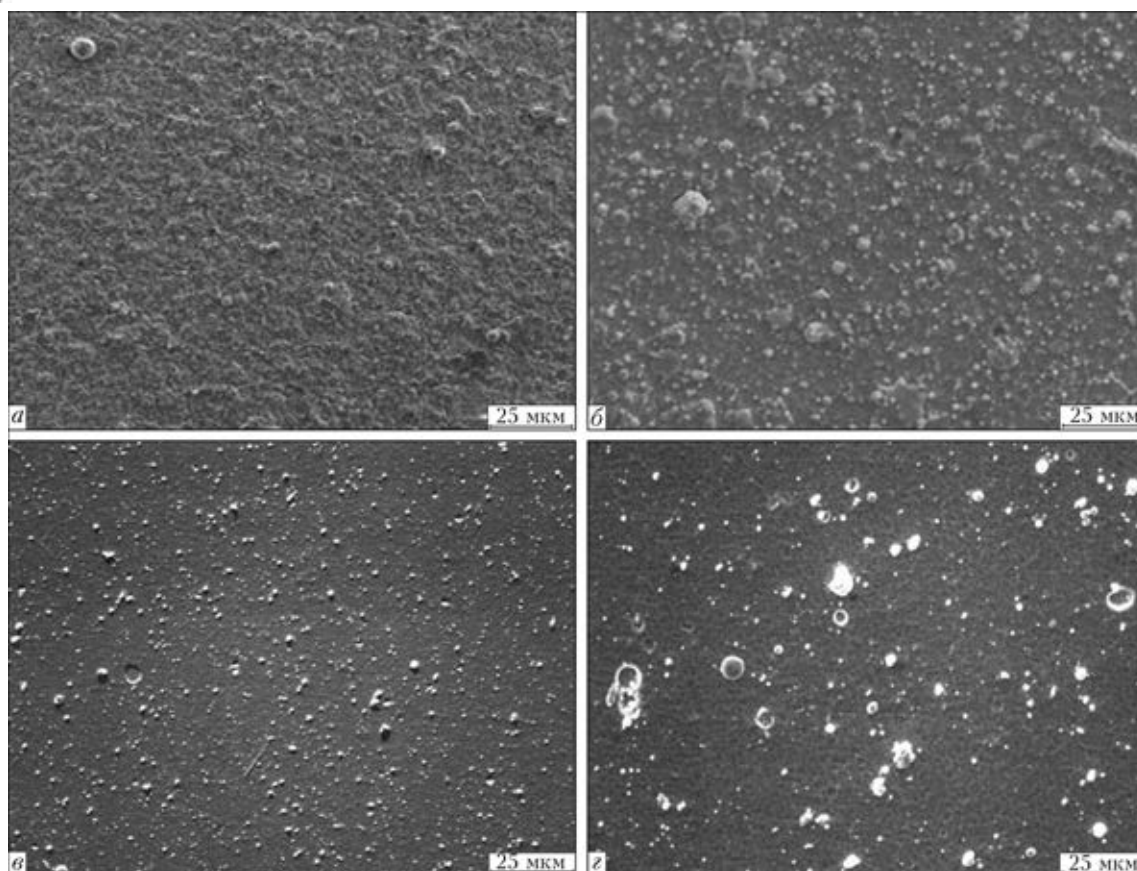


Рис. 2. Топография поверхности нитрида титана многослойного TiN/ZrN конденсата при значениях напряжения на подложке –50 (а, б), –180 В (в, г), а также токе дуги 90 А (а, в) и 140 А (б, г)

многослойных TiN/ZrN конденсатов, осажденных при разных напряжениях подложки и токах дуги, представлена на рис. 2, из которого следует, что повышение тока дугового разряда приводит к росту количества и размеров микрокапельной фазы в нитридных покрытиях. Вместе с тем более высокий электрический потенциал, прикладываемый к подложкам, способствует формированию повышенной плотности конденсатов. Спектрометрические исследования зарядного состава плазмы вакуумной дуги с титановым, циркониевым, алюминиевым и хромовым катодами [1] свидетельствуют о наличии одно-, двух- и трехзарядных ионов металлов наряду с нейтральными металлическими атомами в плазменном потоке. Соотношение этих составляющих зависит от значения тока дугового разряда, давления реакционного газа в рабочей камере и химического состава катодов. Увеличение ускоряющего потенциала подложек повышает энергию позитивных ионов, осаждаемых на поверхности подложек, их температуру и, таким образом, способствует увеличению плотности получаемых покрытий.

Исследование структуры изломов конденсатов однослойных нитридов свидетельствует о том, что в поперечном сечении конденсированные слои состоят из столбчатых кристаллитов, расположенных по нормали к поверхности подложки, ширина которых увеличивается с ростом потенциала подложки. Например, ширина столбчатых кристаллитов TiN конденсата возрастает от 500 до 1000 нм при

повышении напряжения смещения на подложке от –50 до –180 В. Данный результат объясняется увеличением энергии ионов в плазменном потоке в зависимости от повышения значения электрического потенциала, подаваемого на подложки, что вызывает повышение локальной температуры на поверхности подложки. В этих условиях увеличивается поверхностная диффузия и становится доминирующим фактором при прочих одинаковых параметрах осаждения, обуславливает конечную структуру покрытия.

Типичные структуры многослойных конденсатов TiN/ZrN в поперечном сечении, полученные с применением сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), представлены на рис. 3. Напряжение смещения на подложках составляло –100 (рис. 3, а) и –180 В (рис. 3, б). Как видно из приведенных микроструктур, конденсированные композиции имеют слоистую структуру со средней толщиной субслоев 150...180 нм. Однако границы между слоями не имеют четких контуров, что свидетельствует о наличии взаимного растворения компонентов композиций на межслойных поверхностях раздела при их осаждении. Действительно, согласно данным работы [5], гранецентрированные кубические нитриды переходных металлов IV–VI групп в большинстве случаев образуют непрерывные твердые растворы.

Как видно из приведенных микроструктур, изменение отрицательного напряжения смещения на

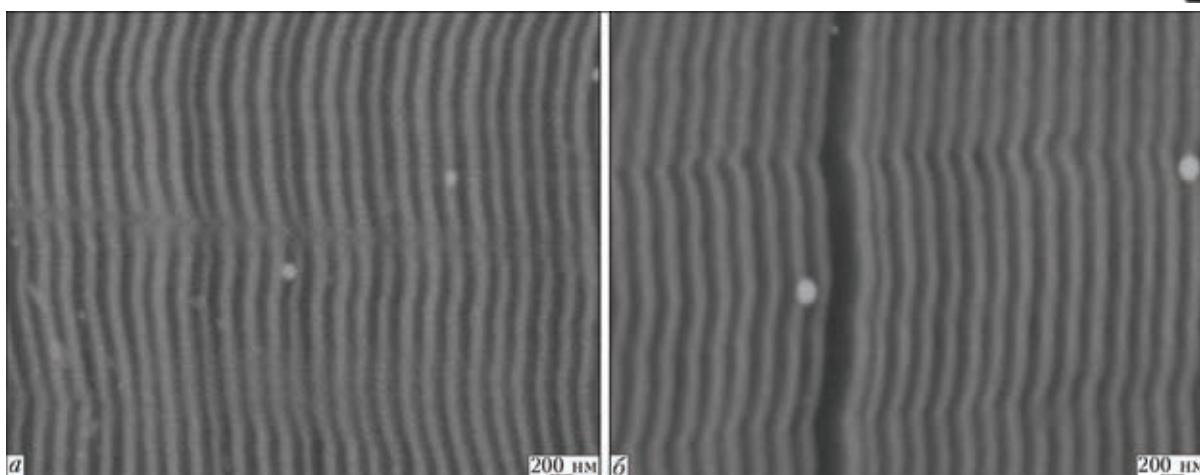


Рис. 3. СЭМ структуры конденсатов TiN/ZrN в поперечном сечении; потенциал подложки -100 (а); -180 В (б); $\tau = 30$ с; ток дуги для титановых и циркониевых катодов 130 А

подложке в диапазоне $-100...180$ В практически не влияет на характер структуры. Однако микротвердость конденсированного композита отображает влияние показателя электрического потенциала. Большие значения напряжения способствуют формированию многослойных конденсатов тугоплавких соединений с меньшей твердостью. Например, микротвердость TiN/ZrN конденсатов, которые сформированы при напряжениях на подложке -180 и -100 В, составляет 42 и 45 ГПа, что связано с наличием большего количества дефектов в конденсатах, полученных при более низких температурах осаждения.

На рис. 4 показано распределение элементов покрытия TiN/ZrN по толщине конденсата.

Как видно из приведенных данных, толщина чередующихся субслоев при $\tau = 30$ с составляет $150...180$ нм, а кривые распределения химических элементов имеют острые пики, что указывает на взаимодействие между субслоями при данных условиях осаждения. Наличие железа в конденсате на глубине более 2 мкм со стороны стальной подложки

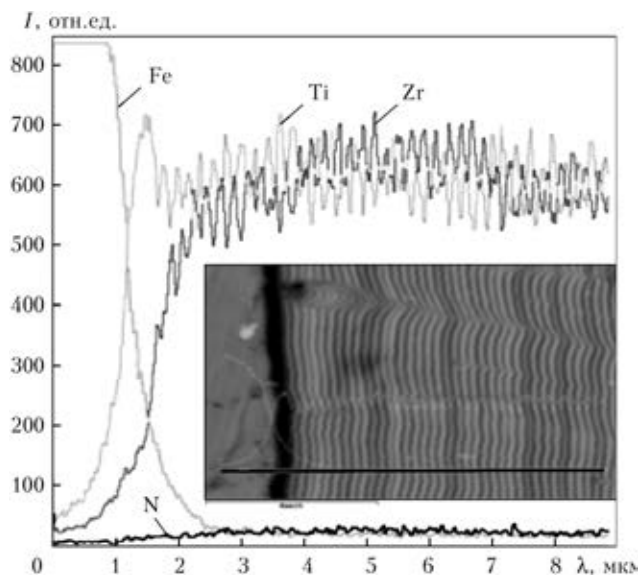


Рис. 4. Распределение элементов по толщине TiN/ZrN покрытия; I — интенсивность; λ — толщина субслоя

свидетельствует о том, что выбранные в работе режимы очистки, нагрева и значения отрицательного потенциала подложки обеспечивают надежное сцепление покрытия с основой.

Рентгеноструктурные исследования фазового состава покрытий показали, что многослойные конденсаты системы TiN/ZrN с толщиной субслоев $150...180$ нм ($\tau = 30$ с) состоят из нитридов титана и циркония с кубической решеткой (рис. 5, в), конденсаты TiN и ZrN (рис. 5, а, б) имеют кубическую решетку и преобладающую (111) ориентацию. Пиковые характеристики рентгеновской дифракции для этих многослойных TiN/ZrN конденсатов ука-

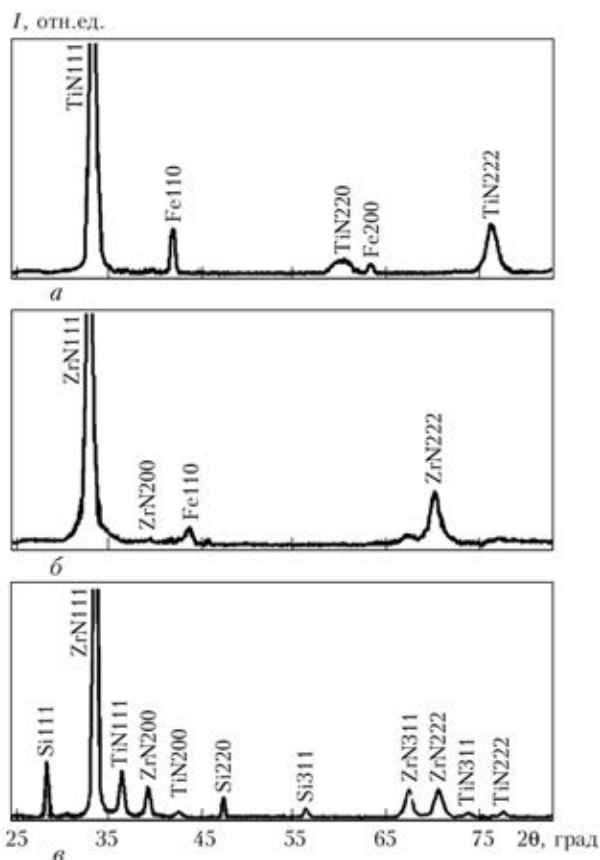


Рис. 5. Рентгеновская дифракция образцов: а — TiN; б — ZrN; в — TiN/ZrN; $\tau = 30$ с



Таблица 1. Рентгеноспектральный анализ многослойного конденсата TiN/ZrN (эталон: C–SiC, N–BN, Ti–Ti, Zr–Zr, Fe–Fe)

Элемент	Условная концентрация	Интенсивность поправочная	Содержание элементов	
			Мас. %	Ат. %
C	10,1	1,8628	5,09	14,51
	5,0			
N	18,0	0,8879	18,96	46,31
	0			
Ti	29,3	0,8793	31,25	22,32
	9,0			
Fe	0,39	0,9019	0,41	0,25
Zr	42,5	0,8973	44,30	16,62
	2,0			
Итого			100,0	

зывают на наличие плотной нанокристаллической структуры в субслоях со средним размером кристаллитов 55...70 нм. Уменьшение толщины чередующихся субслоев до 50...60 нм ($\tau = 10$ с) приводит к появлению слабого пика твердого раствора (TiZr)N, что свидетельствует о наличии большей доли межслойных переходных зон в объеме конденсата.

Рентгеноспектральный анализ многослойных TiN/ZrN композиций показал, что, помимо титана, циркония и азота, в конденсатах содержится и достаточное количество углерода (5 мас. %) (табл. 1), что объясняется влиянием газовой атмосферы масляного вакуума в рабочей камере установки. Из приведенных данных следует также, что в покрытии зафиксирован дефицит азота, который компенсируется наличием углерода, что указывает на формирование в конденсате, помимо TiN, Ti₂N, ZrN, соединений и определенного количества фаз внедрения TiCN и ZrCN. В работе [6] отмечено, что влияние атомов азота и углерода на твердость таких конденсатов примерно аддитивное.

Типичные структуры многослойных конденсатов TiN/TiAlN и TiN/TiCrN в поперечном сечении представлены на рис. 6. Напряжение смещения на подложках составляло –180 В. Как видно из приве-

денных СЭМ микроструктур, конденсированные композиции имеют слоистую структуру со средней толщиной чередующихся субслоев 80...100 нм при $\tau = 30$ с. Границы между слоями также не имеют четких контуров, как и в случае конденсатов TiN/ZrN, что свидетельствует о наличии взаимного растворения компонентов композиций на межслойных поверхностях раздела в процессе вакуумно-дугового осаждения.

Дифрактограммы этих многослойных конденсатов, сформированных при напряжениях смещения на подложках –50 и –100 В, показывают наличие дифракционных пиков (111) и (200), соотношение которых зависит от уровня электрического потенциала, прикладываемого к подложке.

Исследования распределения компонентов данных конденсатов по толщине покрытия свидетельствуют о том, что химические элементы этих композиций распределяются довольно равномерно по сечению конденсата, однако содержание легирующих добавок в них отличается от химического состава материала катода. Например, массовая доля алюминия и хрома в покрытиях в 1,3...1,5 раза меньше, чем количество этих элементов в испаряемых катодах в зависимости от потенциала подложки. Увеличение электрического смещения приводит к уменьшению содержания легирующих элементов в покрытии вследствие разной степени их ионизации при испарении катодных материалов.

Значения механических характеристик, таких как твердость H и модуль упругости E нитридных одно- и многослойных конденсатов, определяли с помощью измерений микротвердости. Качественной сравнительной характеристикой сопротивления материала деформированию является соотношение H^3/E^{*2} [7], которое также устанавливали для исследуемых конденсатов. Здесь E^* — приведенный модуль Юнга, равный $E/(1 - \nu^2)$; E — модуль Юнга; ν — коэффициент Пуассона. Из этого соотношения следует, что для увеличения сопротивления пластической деформации нужно при высокой твердости стремиться к минимально возможному модулю упругости. Полученные результаты представлены в табл. 2.

Напряжение смещения для конденсатов в данном случае составляло –100 В, длительность осаж-

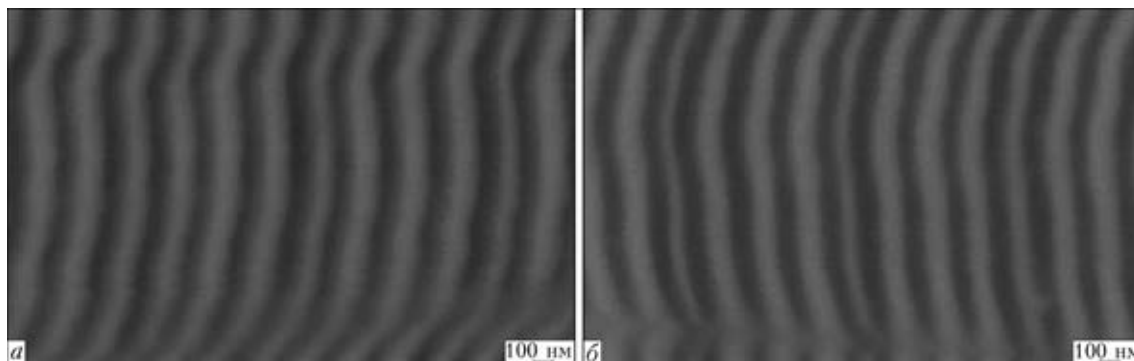


Рис. 6. СЭМ структуры многослойных конденсатов TiN/TiAlN (а) и TiN/TiCrN (б) в поперечном сечении; потенциал подложки –180 В; $\tau = 30$ с



Таблица 2. Механические характеристики нитридных конденсатов, сформированных при напряжении смещения на подложках -100 В и длительности осаждения субслоев 10 с (общее время конденсации плазменных потоков 30 мин)

Тип конденсата	H , ГПа	E , ГПа	H_3/E^{*2}
TiN	23	350	0,076
ZrN	21	295	0,082
Ti36AlN	28	270	0,232
Ti30CrN	25	290	0,143
TiN/ZrN	45	320	0,685
TiN/Ti36AlN	42	365	0,428
TiN/Ti30CrN	40	340	0,426

дения субслоев — 10 с. В этих условиях толщина формируемых субслоев в многослойных TiN/ZrN конденсатах равнялась $50...60$ нм, а в легированных хромом и алюминием — $25...30$ нм.

Как видно из приведенных в табл. 2 данных, значения твердости и соотношения H^3/E^{*2} легированных однослойных конденсатов на основе нитрида титана превышают аналогичные показатели однослойных нитридов двойных систем за счет образования твердых растворов, дополнительных фаз и измельчения зерна. В свою очередь, значения твердости и соотношения H^3/E^{*2} многослойных конденсатов значительно превышают таковые однослойных покрытий.

Причина существенного повышения твердости наноструктурных многослойных композиций заключается в наличии большого количества поверхностей раздела между нанослоями, блокировании с их помощью движения линейных дефектов при деформации таких конденсатов и образовании твердых растворов разнородных элементов на межслойных границах.

Кроме того, это может быть результатом различия модулей упругости чередующихся субслоев, образующих конденсированные композиции, а также наличием значительных сжимающих макронапряжений в формируемых конденсатах. Дополнительным фактором повышения твердости является присутствие в конденсатах углерода, поступающего из газовой атмосферы рабочей камеры, который способствует образованию карбонитридов на основе титана. Представленные данные показывают преимущество многослойных конденсатов над однослойными легированными и нелегированными.

Повышение потенциала подложки до -180 В приводит к уменьшению твердости всех конденсатов на $10...15$ %, что связано с уменьшением количества дефектов в конденсатах, полученных при более высоких температурах осаждения, снижением количества легирующих элементов в титане. Так, например, вакуумно-дуговое испарение Ti-36 % Al катода в азоте с последующим осаждением его плазменного потока на подложки из нержавеющей стали

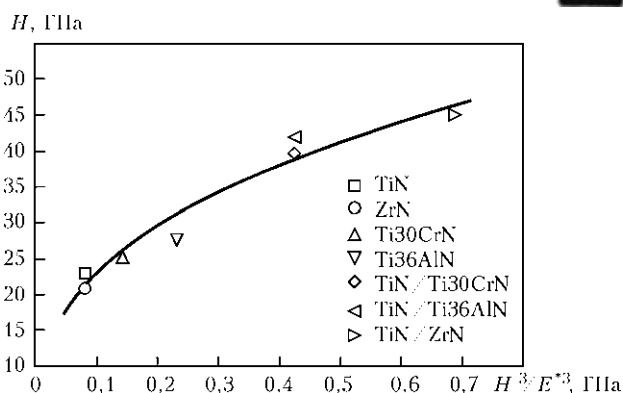


Рис. 7. Взаимосвязь соотношения H^3/E^{*2} и H для одно- и многослойных конденсатов нитридов на основе титана и его сплавов, полученных вакуумно-дуговым способом на подложках из нержавеющей стали

с потенциалами смещения -100 и -180 В приводит к уменьшению содержания алюминия в конденсате соответственно до 28 и 23 %. Аналогичная картина зафиксирована в случае вакуумно-дугового испарения Ti-30 % Cr катода. В этом случае конденсат, полученный при напряжении смещения -100 В, содержал 23 % хрома. Снижение количества алюминия и хрома в покрытии при вакуумно-дуговом осаждении отмечено в работах [8, 9].

Согласно работе [7] зависимость $H^3/E^{*2} = f(H)$ характеризует связь между механическими свойствами осажденных слоев. Аналогичная зависимость, построенная на основе наших экспериментальных данных, представлена на рис. 7. Данная зависимость хорошо изображается параболической кривой, проведенной через экспериментальные точки. В работе [10] отмечено, что соотношение H^3/E^{*2} может быть использовано для оценки ударной вязкости наноструктурных керамических покрытий.

Следует отметить, что вакуумно-дуговые нитридные покрытия, полученные с высокими скоростями конденсации, являются довольно неравновесными. Поэтому в результате релаксационных процессов их твердость со временем снижается. Проведенные измерения микротвердости многослойных нитридных конденсатов после хранения при комнатной температуре в течение 10 мес показали, что их твердость уменьшилась на $30...40$ %. Наличие релаксационных эффектов в нитридных покрытиях отмечено также в работах [6, 11].

Полученные в данной работе результаты свидетельствуют о влиянии многих технологических параметров на структуру, фазовый состав и механические свойства нитридных конденсатов, для чего требуется постоянный контроль условий формирования таких композиций с целью обеспечения воспроизводимости их характеристик.

Выводы

1. Изучена структура вакуумно-дуговых одно- и многослойных конденсатов нитридов на основе титана и его сплавов с алюминием и хромом, полученных с высокими скоростями осаждения ($0,3...0,5$ мкм/мин), в зависимости от значения уско-



ряющего потенциала подложки ($-50...-180$ В). Многослойные конденсаты имеют слоистую структуру со средней толщиной чередующихся субслоев от $150...180$ нм до $50...60$ нм для системы TiN/ZrN и от $80...100$ нм до $25...35$ нм для систем TiN/TiAlN и TiN/TiCrN.

2. Определено, что многослойные конденсаты системы TiN/ZrN имеют преобладающую ориентацию кристаллитов (111), как и в случае однослойных конденсатов TiN и ZrN, тогда как композиции TiN/TiAlN и TiN/TiCrN показывают наличие текстур (111) и (200), соотношение которых зависит от уровня электрического потенциала подложки.

3. Установлено, что содержание алюминия и хрома в конденсатах TiN/TiAlN и TiN/TiCrN зависит от потенциала подложки. Увеличение его ведет к уменьшению содержания легирующих элементов в покрытии.

4. Определены твердость, модуль упругости и соотношение H^3/E^{*2} для всех исследованных нитридов. Установлено, что значения твердости и соотношения H^3/E^{*2} легированных однослойных конденсатов на основе нитрида титана превышают аналогичные показатели однослойных нитридов двойных систем. В свою очередь, твердость и соотношение H^3/E^{*2} многослойных конденсатов значительно превышают таковые однослойных нитридных покрытий.

1. Вакуумно-дуговые устройства и покрытия / А. А. Андреев, Л. П. Саблев, В. М. Шулаев, С. Н. Григорьев. —

Харьков: ННЦ «Харьковский физико-технический институт», 2005. — 236 с.

2. Ducros C., Benevent V., Sanchette F. Deposition, characterization and machining performance of multilayer PVD coatings on cemented carbide cutting tools // J. surface and coatings technology. — 2003. — **163, 164**. — P. 681–688.
3. Решетняк Е. Н., Стрельницкий В. Е. Синтез наноструктурных пленок: достижения и перспективы // Сб. докл. 2-го Междунар. науч.-техн. симп. «Наноструктурные функциональные покрытия и материалы для промышленности». Том 1: «Наноструктурные материалы». — Харьков, 2007. — С. 6–15.
4. Нанокристаллические вакуумно-дуговые многослойные покрытия на основе нитридов титана и хрома // В. М. Шулаев, А. А. Андреев, И. М. Неклюдов и др. // Оборудование и технологии термической обработки металлов и сплавов. Том II. — Харьков, 2008. — С. 6–9.
5. Холлек Х. Двойные и тройные карбидные и нитридные системы переходных металлов: Справочник. — М.: Металлургия, 1988. — 319 с.
6. Андриевский Р. А. Синтез и свойства пленок фаз внедрения // Успехи химии. — 1997. — Т. 66. — С. 57–76.
7. Relationships between hardness, Youngs modulus and elastic recovery in hard nanocomposite coatings / J. Musil, F. Kunc, H. Zeman, H. Polakova // J. surface and coatings technology. — 2002. — **154**. — P. 304–315.
8. Deposition of high (TiAl)N hard coatings by vacuum arc evaporation process / Da-Yung Wang, Yen-Way Li, Chi-Long Chang, Wei-Yu Ho // Ibid. — 1999. — **114**. — P. 109–113.
9. Vetter J., Scholl H.J., Knotek O. (TiCr)N coatings deposited by cathodic vacuum arc evaporation // Ibid. — 1995. — **74, 75**. — P. 286–291.
10. Musil J., Jirout M. Toughness of hard nanostructured ceramic thin films // Ibid. — 2007. — **201**. — P. 5148–5152.
11. Вакуумно-дуговое осаждение наноструктурных TiN-покрытий из прямого плазменного потока с ионной имплантацией / В. М. Шулаев, А. А. Андреев, И. М. Неклюдов и др. // Оборудование и технологии термической обработки металлов и сплавов. Том II. — Харьков, 2008. — С. 11–15.

Studied are the structure, element composition, microhardness and modulus of elasticity of multilayer vacuum-arc condensates of TiN/ZrN, TiN/Ti36AlN, TiN/Ti30CrN systems produced at high rates of condensation ($0.3...0.5$ $\mu\text{m}/\text{min}$) as a result of decrease in distance between the cathodes and substrates (up to $130...140$ А). For comparison, similar characteristics of single-layer condensates TiN, ZrN, Ti36AlN and Ti30CrN, produced under similar conditions, were investigated. Thickness of condensates was $10...15$ μm ; material of substrates was stainless steel 12Kh17. Dependencies of studied characteristics of condensates on accelerated potential of substrate ($U_s = 50...180$ В) were found. Values of mechanical characteristics (hardness and modulus of elasticity of nitride single- and multilayer condensates) were determined. Basing on the obtained results, the ratio H^3/E^{*2} was calculated for these coatings, characterizing the level of coating resistance against the plastic deformation. It is shown that the microhardness and ratio H^3/E^{*2} of multilayer nitride condensates are much higher than that in single-layer ones. Microhardness of multilayer condensates is increased with decrease of adjustable thickness of alternating sublayers. Ref. 11, Tables 2, Figures 7.

Key words: vacuum-arc evaporation; multilayer nitride condensates; high rate of deposition; scanning electron microscopy; microhardness; modulus of elasticity

Поступила 14.03.2014

ЭНЕРГОМАШСПЕЦСТАЛЬ ДЛЯ КОМПАНИИ «von Schaewen AG»



ПАО «Энергомашспецсталь» изготовило крупную партию полигональных слитков для компании «von Schaewen AG» (Германия).

Общая масса заказа составила 881,1 т. Заготовки будут использоваться как сырье для дальнейшего производства поковок различных видов.

Сотрудничество ЭМСС с компанией «von Schaewen AG» продолжается 15 лет.

Общая масса товарных слитков, которые ПАО «Энергомашспецсталь» планирует изготовить в 2014 г. для предприятий Европы, Азии и Украины, составит 20 тыс. т.

<http://www.krampravda.dn.ua>



УДК 669.187;669.187.5;669.187.28

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ФТОРИДА КАЛЬЦИЯ НА ЭНЕРГОТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ ОБРАБОТКИ КОЛЕСНОЙ СТАЛИ НА УСТАНОВКЕ КОВШ–ПЕЧЬ

Г. А. Есаулов¹, М. И. Гасик², А. П. Горобец², Ю. В. Климчик¹

¹Металлургический завод «Днепросталь».

49081, г. Днепропетровск, ул. Столетова, 21. E-mail: officeyesaulov@ips.interpipe.biz

²Национальная металлургическая академия Украины.

49600, г. Днепропетровск, просп. Гагарина, 4. E-mail: tehnosplavy@ua.fm

Изложены физико-химические предпосылки рационального режима присадок твердых шлакообразующих материалов в ковш и обсуждены вопросы формирования оксидно-фторидного шлакового расплава, проанализированы диаграммы плавкости бинарной системы $\text{CaO}-\text{CaF}_2$, тернарной оксидно-фториднокальциевой системы $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ с 10 % CaF_2 . Отмечено, что в составе основного шлака содержание CaF_2 не влияет на термодинамические условия образования ассоциатов, но определяет физико-химические характеристики оксиднофторидного расплава и кинетику массообменных процессов в системе металл–шлак. Установлено, что наличие плавикового шпата на стадии формирования шлака из присаживаемых твердых материалов ускоряет ассимиляцию извести шлаковым расплавом и тем самым обеспечивает повышенную десульфурующую способность шлака. Приведены результаты опытно-промышленного применения плавикового шпата при внепечной обработке колесной стали Ст2 (ГОСТ 10791–2011) на установке ковш–печь (УКП). В соответствии с программой исследования присадку плавикового шпата производили в сталеразливочный ковш в ходе выпуска 160 т металла–полупродукта из печи ДСП-190. Научно обоснованное управление режимом формирования рафинировочного шлака присадками плавикового шпата позволяет на стадии УКП на 30...35 % сократить расход электроэнергии при обеспечении высокого качества непрерывнолитой заготовки для производства цельнокатаных железнодорожных колес. Библиогр. 10, табл. 4, ил. 3.

Ключевые слова: колесная сталь; дуговая электропечь; металл–полупродукт; раскислители; легирующие, шлакообразующие материалы; плавиковый шпат; установка ковш–печь; экономия электроэнергии

Актуальность работы. Постановка задачи исследования и основные положения действующей технологии выплавки электростали. Технология рафинирования металла на установках ковш–печь шлаковыми системами с контролируемыми физико-химическими характеристиками представляет практический и научный интерес с позиций обеспечения нормированных требований к качеству металла для железнодорожных колес. Сквозная технологическая схема производства электростали для получения непрерывнолитых заготовок для цельнокатаных железнодорожных колес в условиях металлургического завода «Днепросталь» включает следующие стадии: выплавку металла–полупродукта в дуговой электропечи ДСП-190 с эркерным выпуском 160 т металла в сталеразливочный ковш, присадку по ходу наполнения ковша раскислителей, легирующих, науглероживателя и шлакообразующих материалов. На последующих стадиях колес-

ная сталь подвергается обработке в установке ковш–печь (УКП) для десульфурации и раскисления с дальнейшей передачей ковша на вакуумирование и окончательного раскисления. Непрерывная разливка стали производится на четыреххручьева МНЛЗ радиального типа с получением заготовок колесной стали диаметром 450 мм [1].

Обработка и анализ данных плавов и внепечной обработки колесной стали показали, что из-за несовершенства режима присадки материалов в ковш при выпуске металла–полупродукта из ДСП-190 в ковш на УКП и ковш перед вакуумированием повышается удельный расход электроэнергии при обработке колесной стали на УКП.

По ныне действующей технологии расход присаживаемых в ковш материалов по ходу выпуска металла–полупродукта из печи в ковш составляет в среднем (килограммов на 1 плавку): 1300 МнС17,

600 ФС65, 700 углерода, 45 алюминия, 1200 извести (ранее присаживали обожженный доломит или импортный боксит). При этом в ковш также поступает 120 кг материала (45...47 % MgO , 37...39 % SiO_2 , 9 % Fe_2O_3) для засыпки выпускного отверстия эркера и 0,1 кг/т стартовой смеси (19 % SiO_2 , 37,5 % Cr_2O_3 , 21,1 % Fe_2O_3 , 11,9 % Al_2O_3 , 8 % MgO) для канала шиберного затвора сталеразливочного ковша. Для расплавления указанного количества ферросплавов и шлакообразующих материалов металл-полупродукт перегревается так, чтобы перед выпуском из печи ДСП-190 в ковш его температура составляла 1625...1630 °С.

В результате реакций раскисления металла в ковше алюминием и легирования кремнием в формирующемся шлаке из извести, материалов засыпки эркера и канала шиберного затвора ковша увеличивается содержание Al_2O_3 и SiO_2 . Однако количество формирующегося на первом этапе шлакового расплава недостаточно для ассимиляции извести шлаком. Поэтому за время выдержки металла в ковше и перед подачей его на УКП часть присаживаемой извести находится в ошлакованном виде.

На УКП производится корректировка химического состава стали добавками высокоуглеродистого ферромарганца ФМн78, ферросилиция ФС65.

Чтобы обеспечить расплавление ошлакованной извести, компенсировать тепло, расходуемое на расплавление корректирующих добавок (ФМн78, ФС65), на УКП металл нагревается до значений температуры 1615...1620 °С перед подачей его на вакуумирование. Расход электроэнергии при обработке металла в ковше-печи равен примерно 7000 кВт·ч на 1 плавку. По проекту предусматривается применение 1,4 кг/т стали (225 кг на плавку 160 т) плавикового шпата [2]. Причем плавиковый шпат должен присаживаться в ковш после обработки колесной стали на УКП, т. е. перед вакуумированием металла. Недостатки этого варианта проявляются не только в том, что его «разжижающие» свойства не реализуются на первых стадиях обработки металла в ковше, но и в существенном снижении вязкости шлака при вакуумировании, что соп-

ровождается интенсивным выплеском шлака за борт ковша в ходе вакуумирования.

Физико-химические предпосылки выбора рационального режима присадок полевого шпата при внепечной обработке колесной стали. Одной из целевых задач внепечной обработки является десульфурация металла шлаковыми расплавами на основе оксиднофторидной системы $CaO-CaF_2$ (рис. 1).

Приведенные диаграммы плавкости свидетельствуют о существовании при температурах сталеплавления процесса (≤ 1600 °С) гомогенного шлакового расплава при массовом соотношении CaO/CaF_2 , равном 3:1. Указанное содержание компонентов обеспечивают фазовый состав оксиднофторидного расплава, приближающийся к температурным условиям формирования эвтектики в системе $CaO-CaF_2$ ($T_{пл} = 1360$ °С при 80 мол. % CaF_2).

При сравнении термодинамических характеристик системы $CaO-Al_2O_3$, используемой в качестве десульфураторной шлаковой системы, и шлакового расплава системы $CaO-CaF_2$ менее энергозатратным для формирования шлаковой рафинирующей системы является применение плавикового шпата с энтальпией плавления $\Delta H_{пл}$, равной 30 кДж/моль против 117,15 для Al_2O_3 . В результате взаимодействия шлака с огнеупорами футеровки ковша, частичного окисления легирующих базовый состав шлака системы $CaO-CaF_2$ трансформируется в многокомпонентную оксиднофторидную систему $CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2-CaF_2$.

Значения температуры плавления шлаков этой системы могут быть оценены при анализе первичных полей кристаллизации системы $CaO-Al_2O_3-SiO_2-CaF_2$ (рис. 2).

Установлено неоднозначное влияние добавок CaF_2 на составы указанной системы — наличие до 1,5 % CaF_2 способствует минералообразованию первичных шлаков, превышение содержания CaF_2 более чем на 5 % не только приводит к снижению температуры на 70...120 °С точек неинвариантных равновесий, но и смещает поля кристаллизации геленита $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ к стороне $Al_2O_3-CaF_2$ концентрационного треугольника, уменьшает поля устойчивости метасиликата кальция $CaO \cdot SiO_2$, ранкинита $3CaO \cdot 2SiO_2$ и анортита $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ [5].

В трехкомпонентной системе $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ с 10 % CaF_2 зафиксировано значительное увеличение концентрационного поля существования двух несмешивающихся жидкостей, ограниченного кривой с началом, соответствующим 5 % Al_2O_3 на стороне $Al_2O_3-SiO_2$ и окончанием в точке 27,6 % CaO на стороне $CaO-SiO_2$ концентрационного треугольника (рис. 2).

Химико-минералогический анализ состава фаз, образующихся как первичные шлаки на начальных этапах кристаллизации расплава, свидетельствуют о том, что CaF_2 не участвует в реакциях минералообразования и проявляет (особенно в высококрем-

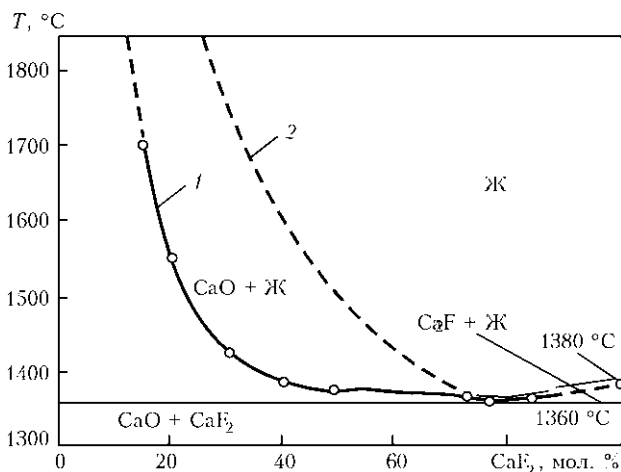


Рис. 1. Диаграммы плавкости системы $CaO-CaF_2$: 1 — по Будникову [3]; 2 — по Эйтелло [4]

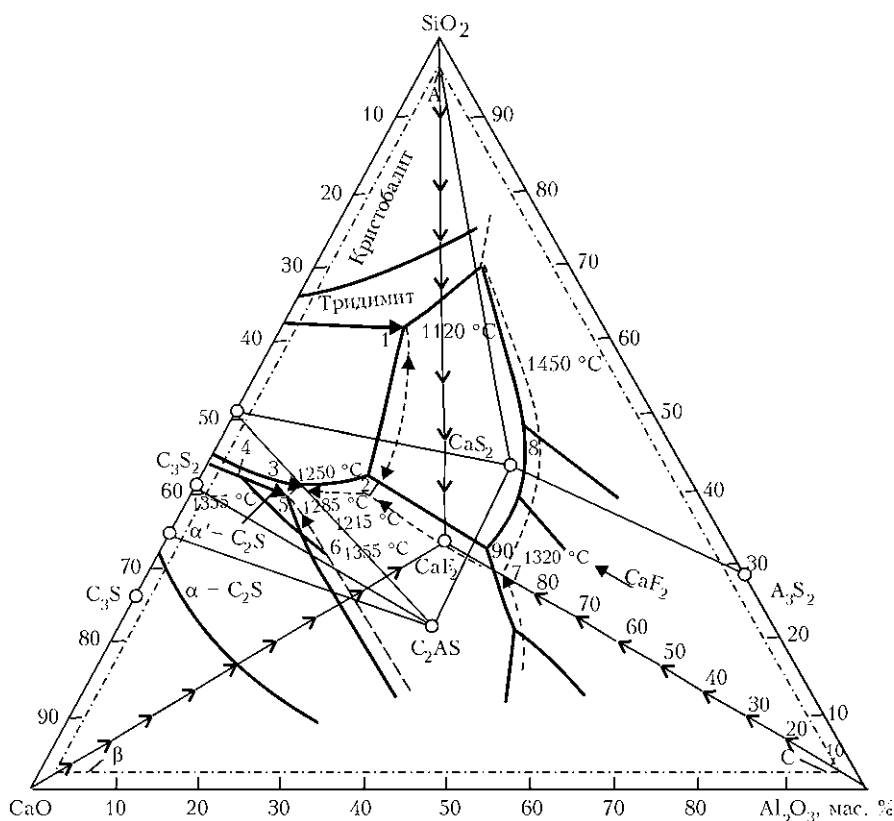
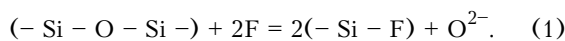


Рис. 2. Фазовые равновесия и температурно концентрационные поля трехкомпонентной системы CaO–Al₂O₃–SiO₂ с 10 % CaF₂ [5]

неземистом расплаве) свойства деполимеризатора, разрывая цепочные структуры Si:O:Si и повышая содержание анионов кислорода в расплаве по следующей схеме:



Очевидно, реакция (1) изменяет не только физические свойства расплава, но и окислительный потенциал шлаковой системы, непосредственно влияющий на активность растворенных в металле кислорода и серы. Протекание реакции десульфурации шлаковыми системами определяется достижением баланса между металлом и шлаком, активностью кислорода в металле, составом шлака и металла и с учетом относительной массы шлака.

$$[\text{S}_{\text{кон}}] = \frac{\alpha_{[\text{O}]} \left((\text{S})_{\text{шл}} + \frac{[\text{S}]_{\text{нач}}}{m} \right)}{f_{\text{S}} C_{\text{S}} + \frac{\alpha_{[\text{O}]} }{m}}, \quad (2)$$

где $[\text{S}_{\text{нач}}]$, $[\text{S}_{\text{кон}}]$ — содержание серы в металле перед и в конце десульфурации; $\alpha_{[\text{O}]}$ — активность кислорода в металле; f_{S} — коэффициент активности серы; C_{S} — сульфидная емкость шлака; m — относительная масса шлака на 1 кг стали.

Термодинамическая модель поведения CaF₂ в бинарных и системах более сложного состава дает возможность рассматривать их свойства на основе теории ионных растворов, принимая активность элемента тождественно равной его ионной доле. Развивая теорию строения шлаков как ассоцииро-

ванных растворов, в работе [6] отмечают слабое межчастичное взаимодействие CaF₂ с расплавом системы CaO–Al₂O₃–SiO₂, исключая тем самым участие CaF₂ в процессе формирования шлаковых расплавов, и аппроксимируют свойства жидких расплавов наличием в их составе комплексов (ассоциатов) CaO·Al₂O₃, 2CaO·Al₂O₃ и сеток SiO₂. В рамках данной теории предполагается отсутствие таких модельных структур, как фторсодержащие молекулы и комплексы типа Me–F (CaF, SiF). В то же время спектроскопическими исследованиями закристаллизованных составов системы CaO–Al₂O₃–CaF₂ зафиксировано наличие комплексов $\text{Al}_x(\text{AlF}_6^{3-}, \text{AlF}_3^{2-})$, что свидетельствует об участии ионов фтора в деформации кристаллохимических структур Al₂O₃. В системе CaO–CaF₂, проявляющей положительные отклонения активности α_{CaF_2} в области повышенных содержаний CaF₂, происходит межмолекулярное взаимодействие компонентов, что позволяет оценить значение избыточной энергии смешения ΔG^E в терминах теории регулярных растворов (теплота образования раствора отличается от нуля ($\Delta H^E \neq 0$), энтропия смешения равна энтропии идеального раствора ($\Delta S^E = -R \sum_i \ln x_i$) [7]:

$$\Delta G^E = L_{1x}(\text{CaO})[1 - x(\text{CaO})] + L_2[x(\text{CaO})]^2[1 - x(\text{CaO})]^2, \quad (3)$$

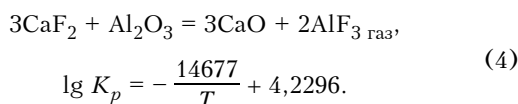
где L_i параметр, характеризующий температурную зависимость энергии смешения ΔG^E ; $x(\text{CaO})$ —



молярная доля CaO ; $L_1 = RT(3,84 - 0,001087T$; $L_2 = -RT(11,87 - 0,00472T)$ [Дж].

Анализ зависимости (3) свидетельствует о том, что влияние температуры шлакового расплава на значение энергии смешения компонентов ΔG^E незначительно, максимальное значение ΔG^E приобретает для составов с высоким содержанием фторида кальция. Так, на заключительных стадиях затвердевания маточного раствора, обогащенного фторидом как наиболее легкоплавким составляющей системы $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{CaF}_2$, происходит формирование упорядоченных фазовых структур, содержащих фторидные компоненты $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{CaF}_2$ (куспидин), $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaF}_2$.

По действующей на предприятиях практике рафинирования металла шлаками состава $\text{CaO}/\text{CaF}_2 = 3/1$ при массовой доле CaF_2 в пределах 20...10 % (первое значение — начальное содержание CaF_2 , второе — по ходу обработки металла) фторид кальция повышает количество анионов кислорода в расплаве за счет реакции деполимеризации структур (SiO_4^{4-}) по реакции (1) и повышает основность шлака в ходе протекания следующей реакции:



В работе [8] описаны исследования влияния CaF_2 на активность FeO и содержание кислорода в углеродистой (примерно 1 % С) подшипниковой стали ШХ15. На основе статистической обработки данных промышленных плавов впервые было установлено, что с увеличением массовой доли CaF_2 в печных основных шлаках (от 0,5 до 5 %) повышается концентрация кислорода в стали, мас. %:

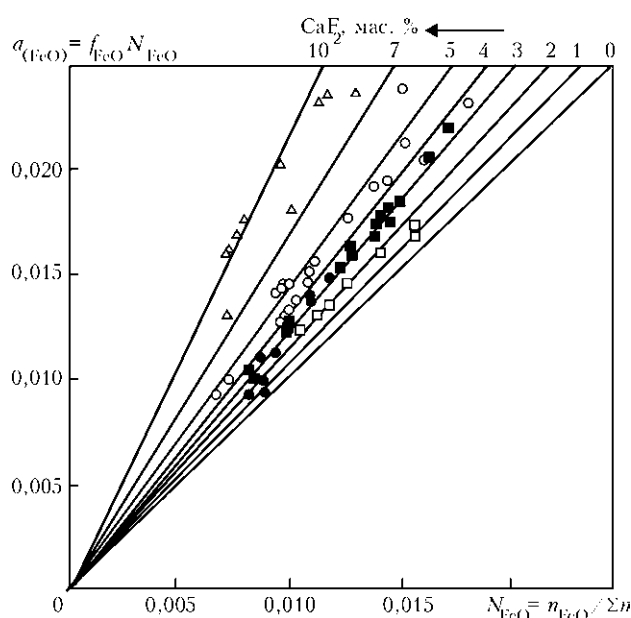


Рис. 3. Влияние фтористого кальция на активность оксида железа $\alpha(\text{FeO})$ в ковшовых шлаках; числа 0...10 указывают на содержание CaF_2 [8]

(CaF_2)	$[\text{O}]_{\text{Fe}}$	Количество плавов
0,5...2,0 1,2	0,0023	46
2,0...4,0 3,0	0,0027	27
>5	0,0031	14

Как объяснено в работе [8], фторид кальция резко снижает растворимость оксидов железа в шлаке, т. е. повышает их активность и тем самым увеличивает содержание растворенного в стали кислорода.

На основании данных приведенных промышленных плавов стали ШХ15 в условиях ПАО ДСС с рафинированием в ковше печными шлаками (без У КП) и различным содержанием CaF_2 установлена эмпирическая зависимость коэффициента активности оксида железа в шлаке f_{FeO} от содержания в нем CaF_2 [8]:

$$f_{\text{FeO}} = 1 + 5,18 \cdot 10^{-2}(\text{CaF}_2) + 6,32 \cdot 10^{-3}(\text{CaF}_2). \quad (5)$$

Зависимость $\alpha_{\text{FeO}} = f_{\text{FeO}} N'_{\text{FeO}}$ при концентрациях CaF_2 в шлаке от нуля до 10 % приведена на рис. 3, где нанесены экспериментальные значения α_{FeO} с учетом f_{FeO} для отдельных проб ковшового шлака 70 плавов с разным содержанием CaF_2 . Молярная доля FeO в шлаке (N'_{FeO}) рассчитывается по методу Н. М. Чуйко, основанному на теории строения шлаков как системы с частично диссоциированными молекулами [9].

Из рис. 3 следует, что активность оксида железа шлаков с CaF_2 менее 2,5 % в 1,5...2,0 раза ниже, чем в шлаках с высокой концентрацией CaF_2 (5...10 %). На основании экспериментальных исследований и обработки полученных данных сделаны выводы [8] о том, что не следует злоупотреблять плавиковым шпатом для разжижения шлака, особенно перед выпуском стали, и что шлаки, содержащие фтористый кальций, должны более тщательно раскисляться для достижения содержания FeO менее 0,2 %.

Повышение уровня CaF_2 в составе рафинирующих шлаков У КП до 15...20 % (действующая на многих заводах практика внепечной обработки) создает предпосылки к развитию процессов испарения CaF_2 , фторидов SiF_4 , AlF_3 , что приводит не только к нестабильности состава шлака в течение внепечной обработки [10], но и повышает количество ионизированных частиц в канале горения дуги, тем самым увеличивая ее длину с возможным оплавлением шлакового пояса футеровки ковша. Минимизация содержания CaF_2 до 2...5 % снижает ионную составляющую удельной электропроводности шлакового расплава системы $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{CaF}_2$, что позволяет увеличивать выделяемую в шлаке тепловую мощность и, следовательно, скорость нагрева стали.

Таким образом, анализ приведенных данных свидетельствует о том, что наличие CaF_2 в составе



рафинирующих шлаков не приводит к образованию фторидсодержащих ассоциатов при температуре сталеплавильного процесса, но повышает жидкотекучесть шлакового расплава при одновременном расширении концентрационных полей существования CaO-содержащих фаз системы $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, что ускоряет ассимиляцию извести расплавом уже на ранних этапах шлакообразования.

Результаты опытно-промышленных плавов колесной стали с изменением режима присадки плавикового шпата. Две опытные плавки электростали Ст2 (ГОСТ 10791–2011) проведены по действующей технологии выплавки металла–полупродукта в печи ДСП-190 с внепечной обработкой 160 т металла на УКП и вакуумированием. Отличие опытных плавов от плавов действующей технологии состояло в присадке плавикового шпата (около 1 кг на плавку) в сталеразливочный ковш по ходу выпуска металла–полупродукта из печи, но не после обработки на УКП. Температура металла–полупродукта перед выпуском из печи составляла 1665 (базовая плавка), 1628 и 1633 °C (опытные плавки соответственно № 1134865 и № 1134867. Количество раскислителей, легирующих, науглероживателя в каждой из плавов было примерно равным (табл. 1).

Масса шлака в ковше на УКП составляла приблизительно 3,7 т или 2,3 %. При заданной основности шлака его количество оказывает влияние на конечное содержание серы в стали. Химические составы металла–полупродукта перед выпуском из печи и колесной стали на стадиях УКП и при вакуумировании приведены в табл. 2.

Печной шлак перед выпуском металла–полупродукта из печи характеризуется высоким соединением оксидов железа (34,2 % в пересчете на Fe_2O_3). Металл с 0,08 % С и 0,007 % Si перед выпуском из печи отличался высоким содержанием растворенного в нем кислорода (0,096 %). Предварительное раскисление металла–полупродукта алюминием в количестве 0,9 кг на 1 т в печи ДСП 190 перед выпуском обеспечило снижение окисленности металла и высокую степень усвоения элементов при легировании металла в ковше перед обработкой на УКП: угар кремния и марганца составил соответственно 10 и 5 %.

Введенный в ковш на УКП алюминий в количестве 45 кг (0,3 кг/т) практически полностью израсходован на раскисление шлака, что подтверждается возрастанием содержания Al_2O_3 в шлаке по ходу обработки металла на УКП (табл. 3).

Необходимо отметить, что в требованиях межгосударственного стандарта ГОСТ 10971–2011 не регламентируется содержание алюминия в колесном металле, вместе с тем использование алюминия в практике конечного раскисления стали крайне ограничено из-за вероятности появления в металле строчечных включений корунда, инициирующих развитие усталостных трещин вследствие знакопеременной циклической нагрузки при эксплуатации железнодорожных колес.

После выпуска металла–полупродукта в сталеразливочный ковш содержание серы в металле плавки № 1134865 снизилось от 0,048 до 0,026 перед установкой ковша на УКП, а после окончания обработки — до 0,004 %. При обработке стали в вакуума-

Таблица 1. Расход раскислителей, легирующих, науглероживателя и шлакообразующих материалов при выплавке металла–полупродукта в печи ДСП-190 и на стадиях внепечной обработки колесной стали Ст2 по ГОСТ 10791–2011

Номер плавки	Место отбора проб	Материалы присадок на плавку 160 т, кг								T, °C
		MnC17	ФС65	Al	C	Известь	Доломит	Засыпка эркера	Плавильный шпат	
1134863 (базовая)	Печь	—	—	150	—	—	—	—	—	1665
	Ковш	1300	600	45	705	900	102	120 (из печи)	—	—
	УКП	ФМн78 139	55	—	150	800	—	—	—	—
1134865 (опытная)*	Печь	—	—	150	—	—	—	—	—	1628
	Ковш	1305	600	—	702	1200	—	120 (из печи)	154	—
	УКП	ФМн78 104	—	45	162	162	—	—	—	—
1134867 (опытная)*	Печь	—	—	150	—	—	—	—	—	1633
	Ковш	1300	599	—	699	1200	—	120 (из печи)	150	—
	УКП	ФМн78 156	65	45	157	800	—	—	—	1652

* На опытных плавках по окончании вакуумирования металл раскисляли ферросиликокальцием СК30 из расчета 22 кг на 1 плавку.



Таблица 2. Химические составы металла–полупродукта перед выпуском его из печи ДСП-190, колесной стали опытной плавки № 1134865 при обработке на УКП и вакууматоре (проба № 1 — до начала, № 2 после обработки стали)

Стадия технологии	Номер пробы	Массовая доля элементов, %								
		C	Si	Mn	P	S	Al _{общ}		Ca	Cr
							Al _{раств}	Al _{окис}		
Печь перед выпуском	1	0,08	0,007	0,071	0,007	0,048	—	—	0,0036	Не определяли
УКП	1	0,47	0,366	0,698	0,014	0,026	0,0190		0,0010	0,088
							0,017	0,002		
	2	0,585	0,346	0,745	0,015	0,004	0,0100		0,0070	0,089
							0,009	0,0016		
	1	0,583	0,350	0,747	0,015	0,004	0,009		0,0014	0,088
							0,008	0,001		
Вакууматор	2	0,581	0,337	0,729	0,014	0,002	0,008		0,0012	0,089
							0,007	0,001		
	МНЛЗ-2	1	0,581	0,347	0,726	0,014	0,002	0,007		0,007
Не определяли										—

торе под шлаком УКП содержание серы снизилось от 0,004 до 0,002 %.

Степень десульфурации η_s на указанных стадиях технологии составила 45,8 (печь–приемный ковш); 84,6 (обработка на УКП); 50 % (вакуумирование). Итоговый показатель степени десульфурации металла с измененным режимом присадки плавикового шпата на указанной плавке равнялся 95,8 %, что соответствует показателям действующей технологии.

Содержание CaF_2 в рафинировочных шлаках внепечной обработки при проведении опытных пла-

вок составило 3 %. В результате изменения режима присадок плавикового шпата, несмотря на увеличение массы рафинировочного шлака на УКП на 37 % в сравнении с показателями действующей технологии, достигнуто снижение на 34 % удельного расхода электроэнергии на стадии УКП от 43,7 до 28,7 кВт·ч/т (табл. 4).

Как следует из данных табл. 4, значительный вклад в снижение энергетических затрат создается на стадии формирования шлака, что приводит к снижению общей длительности работы УКП под током.

Таблица 3. Изменение химического состава шлака при рафинировании на УКП колесной стали

Проба шлака при обработке	Массовая доля компонента, %									Масса шлака, т
	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	MnO	S	CaF ₂	
Начало	50,0	18,0	18,0	8,0	0,50	0,30	0,20	1,09	2,3	—
Конец	46,47	11,50	32,20	14,87	0,07	1,58	0,34	1,73	1,9	3,73

Таблица 4. Технологические показатели этапов внепечной обработки колесной стали Ст2 на УКП

Этапы внепечной обработки						Итоговые показатели этапов А и Б			Масса шлака, т
Формирование шлака (А)			Легирование металла (Б)			Длительность, мин: с		Расход электро- энергии кВт·ч	
Длительность, мин:с		Расход электро- энергии	Длительность, мин:с		Расход электро- энергии	Этапы А и Б	Работа под током		
Этап А	Работа под током		Этап Б	Работа под током					
Действующая технология, плавка № 1134863									
25:03	10:07	3430	29:00	10:14	3620	54:02	20:21	7050	2,71
Опытная плавка № 1134865									
5:06	3:09	1140	40:24	10:59	3520	47:49	14:08	4660	3,73
Опытная плавка № 1134867									
8:56	3:00	1060	46:41	13:06	3460	55:37	16:06	4520	3,76



Достигнутое снижение удельного расхода электроэнергии объясняется формированием гомогенного шлака уже на стадии выпуска металла–полупродукта из печи за счет присадки плавикового шпата, обеспечивающего растворение и ассимиляцию извести шлаковым расплавом системы $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-SiO}_2\text{-CaF}_2$.

Выводы

1. Проанализирована структура сквозной технологической схемы производства колесной стали в условиях электросталеплавильного завода «Днепросталь», акцентировано внимание на основных положениях технологий на каждой из стадий: выплавка металла–полупродукта в печи ДСП-190, раскисление, легирование и науглероживание металла в сталеразливочном ковше, присадки шлакообразующих и формирование первичного ковшевого шлака с последующей обработкой металла на У КП и вакуумированием.

2. Изложены физико-химические предпосылки рационального режима присадок твердых материалов в ковш и обсуждены вопросы формирования оксидно-фторидного шлакового расплава, проанализированы диаграммы плавкости бинарных систем CaO-CaF_2 , $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$. Отмечено, что в составе основного шлака содержание CaF_2 не влияет на термодинамические условия протекания реакции десульфурации, но определяет физико-химические характеристики оксидно-фторидного расплава и кинетику массообменных процессов в системе металл–шлак.

3. Проанализирована тернарная оксидно-фторидкальциевая система $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ с 10 % CaF_2 , установлено, что наличие плавикового шпата на стадии формирования в сталеразливочном ковше шлака из присаживаемых твердых материалов обеспечивает ассимиляцию извести и тем самым повышает десульфурующую способность шлака.

4. Проведены опытно-промышленные плавки колесной стали и исследованы процессы шлакообразования при введении фракционированной извес-

ти–присадки в сочетании с плавиковым шпатом в сталеразливочный ковш по ходу выпуска металла–полупродукта массой 160 т из печи ДСП-190.

5. Выявлено, что измененный режим обработки металла–полупродукта твердыми материалами в ковше с применением примерно 1 кг/т плавикового шпата способствует ускоренной ассимиляции извести и раннему формированию гомогенного шлака перед установкой ковша на стенд У КП, проведению активного процесса десульфурации при снижении на 30...35 % удельного расхода электроэнергии на стадии У КП.

1. Исследование методом РСМА состава и природы гетерофазных неметаллических включений в цельнокатаных железнодорожных колесах из непрерывнолитых заготовок / Г. А. Есаулов, Ю. В. Климчик, М. И. Гасик, А. П. Горобец // *Металлург. и горноруд. пром-сть*. — 2013. — № 4. — С. 20–28.
2. Проект электросталеплавильного комплекса ООО Металлургический завод «Днепросталь» / Ю. С. Кравченко, В. Н. Ерак, А. А. Малик и др. // *Электрометаллургия*. — 2008. — № 1. — С. 38–44.
3. Будников П. П., Тресветский С. Г. Диаграмма плавкости системы CaO-CaF_2 // *ДАН СССР*. — 1953. — 89, № 3. — С. 479–482.
4. Эйтель В. Физическая химия силикатов. — М.: Иностран. лит-ра, 1962. — 1055 с.
5. Торопов Н. И., Барзаковский В. П. Высокотемпературная химия силикатных и других оксидных систем // *Изв. АН СССР, М.; Л.*; 1963. — С. 258.
6. Зайцев А. И., Литвина А. Д., Могутнов Б. М. Термодинамические свойства и фазовые равновесия в системе $\text{CaF}_2\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$. II. Модельное описание термодинамических свойств расплавов системы $\text{CaF}_2\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ // *Неорганические материалы*. — 1998. — 34, № 1. — С. 80–88.
7. Зайцев А. И., Могутнов Б. М. Жидкие шлаки как ассоциированные растворы // *Фундаментальные исследования физикохимии металлических расплавов*. — М.: ИКЦ «Академкнига», 2002. — 469 с.
8. Чуйко Н. М., Рутковский В. Б. Новая технология выплавки шарикоподшипниковой стали марки ШХ15 под белым шлаком // *Изв. высш. учеб. заведений. Черная металлургия*. — 1960. — № 6. — С. 14–16.
9. Чуйко Н. М., Чуйко А. Н. Теория и технология электроплавки стали. — Киев; Донецк: Головное изд-во, 1983. — 248 с.
10. Анализ устойчивости оксидно-фторидных расплавов при рафинирующих обработках стали электрометаллургическими процессами / М. И. Гасик, М. М. Гасик, А. П. Горобец и др. // *Металлург. и горноруд. пром-сть*. — 2011. — № 5. — С. 20–29.

Described are the physical-chemical premises of use of rational condition of fillers of hard slag-forming materials into ladle and problems of formation of oxide-fluoride slag melt are discussed, the diagrams of meltability of binary system CaO-CaF_2 , ternary oxide-fluoride-calcium system $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ with 10 % CaF_2 were analyzed. It was noted that content of CaF_2 in the composition of basic slag does not influence the thermodynamic conditions of formation of associates, but defines the chemical characteristics of oxide-fluoride melt and kinetics of mass-exchange processes in metal-slag system. It was found that the presence of fluorspar at the stage of slag formation from filler hard materials accelerates the assimilation of lime by slag melt and, thus, provides the increased desulfuration ability of slag. Results of pilot-industrial application of fluorspar in ladle treatment of wheel steel St2 (GOST 10791–2011) in ladle-furnace installation (LFI) are given. In accordance with the program of investigation the filler of fluorspar was added into steel-pouring ladle during yield of 160 t of metal–semi-product from furnace DSP-190. The scientifically-grounded control of condition of formation of refining slag by fillers of fluorspar allows 30...35 % reducing the power consumption at the stage of LFI and providing the high quality of continuously-cast billet for manufacture of all-rolled railway wheels. Ref. 10, Tables 4, Figures 3.

Key words: wheel steel; arc electric furnace; metal-semi-product; deoxidizers; alloying elements; slag-forming materials; fluorspar; ladle-furnace installation; saving of electric power

Поступила 02.12.2013



ХІІ ВСЕУКРАЇНСКАЯ НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ «СПЕЦИАЛЬНАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ: ВЧЕРА, СЕГОДНЯ, ЗАВТРА»



15 апреля 2014 года на базе кафедры «Физико-химические основы технологии металлов» инженерно-физического факультета НТУУ «Киевский политехнический институт» состоялась 12-я научно-практическая конференция «Специальная металлургия: Вчера, сегодня, завтра». Проведение таких конференций началось в 2002 году по инициативе заведующего кафедрой «Физико-химические основы технологии металлов», профессора, доктора технических наук Дмитрия Федоровича Чернеги. Сейчас коллектив кафедры продолжает эту добрую традицию с целью освещения творческих достижений в области металлургии, металловедения, современных технологий обработки расплавов с широким привлечением студенческой молодежи, что является неотъемлемой составляющей формирования научной среды исследовательского университета.

В этом году конференция собрала самое большое за всю историю количество участников. В ней приняли участие 202 ведущих научных работника, сотрудники промышленных предприятий, преподаватели, аспиранты и студенты из 22 организаций Украины и других государств. Всего было представлено 113 докладов по тематике конференции.

Одновременно с традиционными научными направлениями кафедры (фундаментальными вопросами взаимодействия металлических расплавов с газами, структурообразованием сплавов при кристаллизации и процессов рафинирования металлических расплавов с помощью способов специальной электрометаллургии, автоматизации металлургических и литейных процессов) в последние годы коллектив кафедры начал исследование в области создания новых материалов для металлургии, литейного производства, разработки технологии получения ферросплавов с высоким содержанием второго элемента,

а также формирования защитных покрытий для деталей турбореактивных двигателей.

В соответствии с положением Министерства образования и науки Украины в этом году конференция имеет статус всеукраинской несмотря на постоянно растущее участие ученых из стран Евросоюза и Соединенных Штатов Америки. В этом году к числу участников конференции присоединились научные работники из Пражского технического университета.

Магистры, которые проходят подготовку на кафедре, представили работы в области создания новых металлических и керамических материалов, а также процессов, связанных с улучшением свойств существующих материалов и возобновлением поверхностных слоев отработанных деталей.

Все представленные на конференции доклады были изданы в виде сборника трудов конференции, с которым можно ознакомиться на web-странице кафедры (<http://www.fhotm.kpi.ua/sworks.php>). Основной целью сборника редакционная коллегия считает не только отображение современного состояния научных поисков. Одновременно мы пытаемся предоставить возможность магистрам и аспирантам провести апробацию своих исследований, подготовить обзорные работы по наиболее прогрессивным процессам современной металлургии и металловедения, а также принять участие в обсуждении научных результатов.

В отличие от предыдущих изданий, в этом году в сборник включены наилучшие работы действительных слушателей секции «Материаловедение» Малой академии наук Украины. Редакционная коллегия считает, что привлечение к участию в конференции будущих абитуриентов является органическим составным звеном профессиональной подготовки металлургов и материаловедов.

К. В. Михаленков



НАШИ ПОЗДРАВЛЕНИЯ

ЛАУРЕАТЫ ПРЕМИИ им. Е. О. ПАТОНА за 2013 г.



3 апреля 2014 г. на общем собрании НАН Украины были подведены итоги по оценке результатов научных достижений за 2013 г. Там же состоялось торжественное вручение наград и премий имени выдающихся ученых Украины. В частности, Премии им. Е. О. Патона был удостоен коллектив сотрудников отдела физических процессов, технологии и оборудования для электронно-лучевой и лазерной сварки ИЭС им. Е. О. Патона в составе чл.-кор. НАН Украины, д-ра техн. наук, проф., заведующего отделом О. К. Назаренко, чл.-кор. НАН Украины, д-ра техн. наук, старшего научного сотрудника, заместителя заведующего отделом В. М. Нестеренко и чл.-кор. НАН Украины, д-ра техн. наук, заведующего отделом Института сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля А. Л. Майстренко за цикл работ по теме «Разработка технологии и компьютеризированного оборудования для электронно-лучевой сварки в отраслях авиационного, энергетического машиностроения и металлургии».

Электронно-лучевая сварка (ЭЛС) в вакууме имеет широкие технологические возможности, позволяя соединять за один проход металлы и сплавы толщиной от 0,5 до 200 мм. ЭЛС осуществляется при погонной энергии в 5...15 раз меньшей, чем при дуговой сварке, обеспечивая минимальные деформации сварных изделий и существенно снижая затраты на их конечную механическую обработку. Этот вид сварки дает уникальную возможность получать равнопрочные соединения высокопрочных сплавов, которые используются в ключевых областях промышленности.

Цикл работ, выполненных авторами, представляет научные результаты поисковых исследований, обобщенный опыт создания и применения технологии и оборудования для ЭЛС в авиационном, энергетическом машиностроении и металлургии. Все эти работы выполнены под руководством и при участии академика Б. Е. Патона.

Перечень достижений включает разработку технологических мер по обеспечению высокой стабильности формирования швов; использование предварительной модификации кромок с помощью ЭЛС для предупреждения трещин в соединениях высокопрочных трудносвариваемых алюминиевых сплавов, применяемых при изготовлении самолетных крыльев на фирме «Airbus»; изготовление около 30 современных установок для ЭЛС с многокоординатным перемещением сварочной пушки и изделий; широкое внедрение технологий ЭЛС в объединениях «Заря-Машпроект» и «Мотор-Сич»; разработку технологических процессов и оборудования для изготовления пилонов из титановых сплавов для самолета SSI-100; изготовление специализированного оборудования для космической отрасли в Индии, авиационной промышленности и производства буровых долот для газовой и нефтедобывающей промышленности в США; изготовление капсул с гранулированным материалом в Китае; создание конструкции кубонитового твердосплавного и стального рабочих инструментов для сварки пластин и модификации структуры цветных металлов и сплавов способом трения с перемешиванием с целью измельчения структуры.



БОРИСУ ВАСИЛЬЕВИЧУ ДАНИЛЬЧЕНКО — 75



В апреле 2014 г. исполнилось 75 лет доктору технических наук, профессору, лауреату Государственной премии СССР и Премии Совета Министров СССР, бывшему заведующему отделом Института электросварки им. Е. О. Патона и заместителю директора НТК «ИЭС им. Е. О. Па-

тона» Борису Васильевичу Данильченко.

После окончания в 1961 г. Киевского политехнического института по специальности «Технология и оборудование сварочного производства» Б. В. Данильченко начал работать в Институте электросварки им. Е. О. Патона. Здесь он прошел путь от инженера до заведующего отделом наплавочных материалов и технологий наплавки металлов.

Основным направлением научных исследований Б. В. Данильченко являлось изучение физико-металлургических процессов сварки и наплавки износостойких покрытий и жаропрочных сталей и сплавов.

Б. В. Данильченко в соавторстве с другими учеными и специалистами разработал, запатентовал и довел до промышленного производства 21 марку порошковых проволок, лент и гранулированных порошков для наплавки и металлизации. Усовершенствовал конструкцию и создал магнитострикционный стенд, разработал методику испытаний и провел исследования, связанные с выбором оптимального состава наплавленного металла, стойкого к эрозионному разрушению.

Системные исследования по повышению износостойкости позволили разработать и внедрить в промышленное производство технологии наплавки штампов горячей штамповки, валков пильгерстанов, рабочих лопаток паровых турбин, горнорудного оборудования, деталей сельхозтехники. В 1973 г. он защитил кандидатскую диссертацию.

С 1981 по 1986 г. Б. В. Данильченко руководил научным отделом, принимал непосредственное участие в исследовании новой системы наплавочных материалов, легированных ниобием, проводил реконструкцию оборудования для плавки и грануляции тугоплавких соединений с кардинальным из-

менением технологии их получения, участвовал в разработке технологии наплавки тонких листов порошковыми лентами. Обобщение результатов исследований износостойкости наиболее распространенных сплавов системы легирования углерод-хром-железо, позволившее качественно прогнозировать сроки эксплуатации наплавленных быстроизнашивающихся деталей, легли в основу защищенной Б. В. Данильченко в 1992 г. докторской диссертации.

За комплекс работ по созданию специализированного завода по упрочнению и восстановлению деталей горнорудного оборудования способами наплавки и напыления на металлургическом комбинате в г. Навои в 1984 г. Б. В. Данильченко был удостоен Государственной премии СССР. В том же году за работу по созданию технологии электроконтактной приварки к деталям сельхозтехники износостойких материалов ему в составе авторского коллектива была присуждена Премия Совета Министров СССР.

С 1986 по 1998 гг. Б. В. Данильченко был заместителем директора по науке и промышленной деятельности НТК «ИЭС им. Е. О. Патона», ответственным за обеспечение передачи и поставку в серийное производство современных сварочных аппаратов и установок на привлекаемых к работе комплекса предприятиях Минстанкопрома, Минэлектротехпрома, Минагропрома и др.

С марта 1995 г. Б. В. Данильченко — профессор кафедры ремонтного производства и материаловедения, а также член специализированного ученого совета Украинского транспортного университета. Он является автором 128 публикаций, 40 авторских свидетельств СССР и 7 патентов Украины, награжден Почетной грамотой Президиума Верховного Совета СССР и почетным знаком НАН Украины. С 1998 г. до выхода на пенсию Б. В. Данильченко работал референтом в Верховной Раде Украины, где при его непосредственном участии был разработан Закон Украины «О научной и научно-технической деятельности». Б. В. Данильченко является членом Международного союза писателей, автором трех сборников стихов.

В день юбилея желаем Вам, дорогой Борис Васильевич, здоровья, счастья, благополучия, больших успехов в Вашей творчестве.



ИГОРЮ СЕРГЕЕВИЧУ МАЛАШЕНКО — 75

25 апреля 2014 г. исполнилось 75 лет доктору технических наук, известному исследователю в области жаропрочных никелевых сплавов и электронно-лучевых покрытий — Игорю Сергеевичу Малашенко.

В августе 1961 г. И. С. Малашенко начал свою трудовую деятельность в Институте электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины и работает здесь до сих пор.

С первых дней работы в ИЭС им. Е. О. Патона Игорь Сергеевич занимался разработкой технологии получения однофазных и карбидоупрочняемых сплавов ниобия способом электронно-лучевой плавки, а также исследованием их физико-механических свойств для нужд аэрокосмического комплекса. Результаты этих исследований легли в основу кандидатской диссертации, успешно защищенной в 1967 г.

Следующий этап — разработка свариваемых сплавов молибдена с повышенной низкотемпературной пластичностью. Цель работы заключалась в изучении природы хрупкости и борьбе с межзеренным разрушением молибдена.

Начиная с 1971 г. основное внимание И. С. Малашенко сконцентрировал на применении электронно-лучевой технологии испарения и вакуумной конденсации жаростойких сплавов и оксидных соединений для получения конструкционных материалов и защитных покрытий с особыми служебными свойствами для энергомашино- и газотурбостроения.

И. С. Малашенко принимал активное участие в становлении Опытного завода спецэлектрометаллургии ИЭС им. Е. О. Патона НАН Украины, созданного для быстрого внедрения научных разработок в промышленность. Появилась возможность реализовать новые материаловедческие подходы, направленные на повышение надежности и эффективности изделий газотурбинной техники.

Электронно-лучевая технология нанесения жаростойких и теплозащитных покрытий на лопатки газотурбинных двигателей и энергосиловых установок в течение многих лет была основной в промышленности страны.

В 1984 г. вместе с академиком Б. А. Мовчаном и сотрудниками ВИАМ И. С. Малашенко был награжден Ленинской премией в области науки и техники за разработку, создание и внедрение в промышленность новых сплавов.

Дальнейшее развитие этого направления связано с использованием электронно-лучевой технологии нанесения коррозионно-стойких покрытий на лопатки турбин газоконденсаторных станций Мингазпрома СССР. На Опытном заводе спецэлектрометаллургии ИЭС им. Е. О. Патона создан цех защитных покрытий, где в течение 10 лет было покрыто около 11 тыс. рабочих лопаток промышленных турбин, которые в дальнейшем направлены в промышленную эксплуатацию.

В 1988–1999 гг. И. С. Малашенко возглавляет лабораторию в Международном центре электронно-лучевых технологий ИЭС им. Е. О. Патона. Начиная с 1995 г. в течение пяти лет работает по контракту с голландской фирмой «Интертурбина», помогая освоению электронно-лучевой технологии вакуумной конденсации защитных покрытий.

В связи с реорганизацией и созданием совместного научно-исследовательского центра «Пратт и Уитни-Патон» Игорь Сергеевич становится научным консультантом по вопросам покрытий и начинает новый цикл работ по ремонтной пайке деталей из никелевых жаропрочных сплавов и восстановлению лопаток ГТД после эксплуатации.

В настоящее время И. С. Малашенко успешно трудится в институте и занимается вопросами сварки и ремонта изделий из жаропрочных сплавов.

На его счету более 200 научных работ, 15 патентов и два государственных стандарта.

Игорь Сергеевич Малашенко благодаря своей открытости, научной, практической деятельности и богатому опыту пользуется заслуженным уважением и авторитетом у сотрудников родного института, а также многих научных организаций НАН Украины и за рубежом. Он щедро делится своими знаниями с молодыми специалистами, всегда готов помочь в решении любых проблем.

Сердечно поздравляем нашего юбиляра, желаем ему крепкого здоровья, бодрости духа, неиссякаемой энергии, вдохновения и еще многие годы трудиться на благо украинской науки.





ДИССЕРТАЦИЯ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ



Половецкий Е. В. Процессы структуро- и фазообразования соединений сплавов титана и алюминия при диффузионной сварке в вакууме. — На правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.02.01 «Материаловедение». — Институт электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины, г. Киев, 2013. Дата защиты 16 сентября 2013 г.

Диссертация посвящена исследованию влияния параметров режима сварки на процессы структуро- и фазообразования, а также на качество и свойства соединений сплавов алюминия со сплавами титана, полученных при диффузионной сварке в вакууме (ДСВ). Показано, что при ДСВ модельной пары АД1 + ВТ1-0 трудностей в получении качественного соединения не возникает. Во избежание негативного влияния магния из АМг6 при ДСВ АМг6 + ВТ6 необходимо применение прослоек из чистого алюминия. Экспериментально установлено, что оптимальной является прослойка из АД1 толщиной 150 мкм. С помощью современных способов на микроуровне исследовано влияние времени, температуры и давления на структуру и свойства соединения. Определено, что во время сварки вследствие термдеформационного воздействия в свариваемых сплавах происходят рекристаллизационные и диффузионные процессы, имеющие прямое влияние на качество получаемого соединения. Происходит диффузия магния из АМг6 в АД1, что способствует

появлению в АМг6 участка с пониженным содержанием магния, легированию продифундирующим магнием АД1, а в результате — изменению структуры и механических свойств в зоне соединения АМг6 + АД1. Установлено, что качество металла диффузионного соединения АМг6 + АД1 + ВТ6 зависит от качества металла зоны АД1 + ВТ6. Только при сварке на оптимальных параметрах в этой зоне происходит практически полное разрушение и растворение оксидных пленок с последующим образованием области диффузионного взаимодействия шириной до 2 мкм за счет диффузии титана и ванадия из ВТ6 в АД1. Экспериментально определены оптимальные параметры ДСВ АМг6 + АД1 + ВТ6 ($P_{св} = 20$ МПа, $\tau_{св} = 20$ мин, $T_{св} = 540$ °С).

Исследована возможность применения формирующих матриц с целью интенсификации пластической деформации в зоне сварного соединения. В нашем случае их применение не повлияло на качество соединения. Однако использование формирующих матриц можно рекомендовать при сварке разнородных сплавов в тех случаях, когда для получения качественного соединения необходимо интенсифицировать процесс пластической деформации в зоне контакта свариваемых сплавов.

В ходе испытаний на отрыв разрушение сварного соединения, полученного на определенном в работе оптимальном режиме, происходит по алюминию.

Фрактографические исследования излома показали, что разрушение имеет вязкий характер, после него на поверхности сплава титана остается слой алюминия. При отклонении от оптимальных режимов разрушение происходит по поверхности контакта сплава титана с алюминием в отдельных местах схватывания, что свидетельствует о неудовлетворительном качестве сварного соединения.



ПАМЯТИ Л. С. КИРЕЕВА

На 69-м году после тяжелой и продолжительной болезни ушел из жизни доктор технических наук, известный специалист в области сварки в твердой фазе титана и его сплавов Леонид Сергеевич Киреев.

В Институте электросварки им. Е. О. Патона Л. С. Киреев работал с 1969 года. Здесь прошел путь от лаборанта отдела физико-металлургических проблем сварки титановых сплавов и диффузионной сварки металлических материалов до ученого секретаря института, руководителя научно-организационного отдела.

Основным направлением научной деятельности Л. С. Киреева являлись исследование в области сварки в твердой фазе титана и его сплавов с другими металлами, разработка специализированного оборудования.

В период с 1990 по 2013 г. Л. С. Киреев работал в должности ученого секретаря института, принимал непосредственное участие в формировании тематики научно-исследовательских работ для их включения в программы различного уровня. Он осуществлял систематический контроль за своевременным и качественным исполнением утвержденных Отделением физико-технических проблем материаловедения НАН Украины тематических планов.

Свой богатый научный и жизненный опыт Л. С. Киреев неустанно и щедро передавал молодым сотрудникам, помогал им советом и делом в подготовке и защите диссертаций. Руководил организацией международных молодежных конференций, курировал работу с мо-



лодыми специалистами, аспирантами, докторантами, соискателями, стажерами и практикантами. В течение многих лет участвовал в работе специализированного ученого совета при Институте электросварки им. Е. О. Патона по защите докторских и кандидатских диссертаций.

Л. С. Киреевым опубликовано 90 научных работ, в том числе шесть монографий; он является соавтором паспорта по специальности 05.03.06 «Сварка и родственные процессы и технологии».

Выражаем глубокие соболезнования родным и близким по поводу кончины Л. С. Киреева.

ИНСТИТУТ ЭЛЕКТРОСВАРКИ им. Е. О. ПАТОНА НАН УКРАИНЫ объявляет ежегодный набор по следующим специальностям:

ДОКТОРАНТУРА

- сварка и родственные процессы и технологии
- материаловедение
- металлургия черных и цветных металлов и специальных сплавов
- диагностика материалов и конструкций

АСПИРАНТУРА

- сварка и родственные процессы и технологии
- материаловедение
- металлургия черных и цветных металлов и специальных сплавов
- диагностика материалов и конструкций

Прием в аспирантуру проводится в сентябре.

Контактный телефон: 200-84-11.

Подробная информация на сайте института (раздел аспирантура): www.paton.kiev.ua

Документы направлять по адресу: 03680, Украина, Киев-150, ГСП, ул. Боженко, 11, Институт электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины.

**ПОДПИСКА – 2014 на журнал «Современная электрометаллургия»**

Украина		Россия		Страны дальнего зарубежья	
на полугодие	на год	на полугодие	на год	на полугодие	на год
160 грн	320 грн	900 руб.	1800 руб.	30 дол. США	60 дол. США

В стоимость подписки включена доставка заказной бандеролью.

Подписку на журнал «Современная электрометаллургия» можно оформить непосредственно через редакцию или по каталогам подписных агентств «Пресса», «Идея», «Прессцентр», «Информнаука», «Блицинформ», «Меркурий» (Украина) и «Роспечать», «Пресса России» (Россия).



Подписка на электронную версию журнала
«Современная электрометаллургия»

на сайте: www.patonpublishinghouse.com

Правила для авторов: www.patonpublishinghouse.com/rus/journals/sem/rules

Лицензионное соглашение: www.patonpublishinghouse.com/rus/journals/sem/license

С 2014 г. в открытом доступе архивы статей журнала за 2003–2012 гг.

РЕКЛАМА в журнале «Современная электрометаллургия»

Реклама публикуется на обложках и внутренних вклейках следующих размеров

- Первая страница обложки (190×190 мм)
- Вторая, третья и четвертая страницы обложки (200×290 мм)
- Первая, вторая, третья, четвертая страницы внутренней обложки (200×290 мм)
- Вклейка А4 (200×290 мм)
- Разворот А3 (400×290 мм)

Контакты:

тел./факс: (38044) 200-82-77;
200-54-84; 205-22-07

E-mail: journal@paton.kiev.ua

Технические требования к рекламным материалам

- Размер журнала после обрезки 200×290 мм
- В рекламных макетах для текста, логотипов и других элементов необходимо отступать от края модуля на 5 мм с целью избежания потери части информации

Все файлы в формате IBM PC

- Corell Draw, версия до 10.0
- Adobe Photoshop, версия до 7.0
- QuarkXPress, версия до 7.0
- Изображения в формате TIFF, цветовая модель CMYK, разрешение 300 dpi
- Стоимость рекламы и оплата**
- Цена договорная

- По вопросам стоимости размещения рекламы, свободной площади и сроков публикации просьба обращаться в редакцию
- Оплата в гривнях или рублях РФ по официальному курсу
- Для организаций-резидентов Украины цена с НДС и налогом на рекламу
- Для постоянных партнеров предусмотрена система скидок
- Стоимость публикации статьи на правах рекламы составляет половину стоимости рекламной площади
- Публикуется только профильная реклама
- Ответственность за содержание рекламных материалов несет рекламодатель

Подписано к печати 30.05.2014. Формат 60×84/8. Офсетная печать.

Усл. печ. л. 7,6. Усл. кр.-отг. 8,3. Уч.-изд. л. 8,86

Печать ООО «Фирма «Эссе». 03142, г. Киев, пр. Акад. Вернадского, 34/1.