

Т. Б. ЯНКО, зав. лаб., ДП «ДНДП Інститут титану», Запоріжжя

ДОСЛІДЖЕННЯ ХІМІЧНОГО СКЛАДУ ТА МІКРОСТРУКТУРИ ГУБЧАСТОГО ТИТАНУ, ОТРИМАНОГО ЗА ТЕХНОЛОГІЄЮ КОМПЛЕКСНОГО ЛЕГУВАННЯ АЛЮМІНІЄМ ТА ВАНАДІЄМ

Проведено дослідження хімічного складу та мікроструктури титану губчастого, що було отримано за технологією комплексного легування алюмінієм та ванадієм, із заданим вмістом легувальних елементів на рівні хімічного складу сплаву VT-6. На основі хімічного, мікроструктурного та енергодисперсійного аналізу встановлено, що розроблена технологія дозволяє отримувати титан губчастий із вмістом основних легувальних елементів (алюмінію та ванадію), який задовольняє хімічному складу сплаву VT-6.

Ключові слова: мікроструктура, легувальні елементи, титан, алюміній, ванадій, відновлення, сплав, технологія, порошок

Вступ. Необхідність економії матеріальних ресурсів та зниження собівартості продукції вимагає від підприємств-виробників та переробників титану та сплавів на його основі, вдосконалення існуючих технологій, а також впровадження нових високоефективних рішень.

Для забезпечення необхідних властивостей та механічних характеристик сплавів на основі титану використовують елементи-домішки.

Більше половини титанових сплавів використовується в промисловості (рис. 1).

Аерокосмічна галузь також потребує значної кількості високоякісних сплавів. Титан та його сплави також активно використовуються

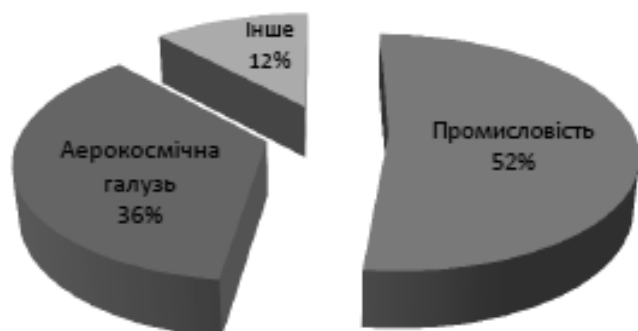


Рис. 1 – Світове споживання титанового прокату по галузях [1]

в медицині, будівництві, хімічній промисловості, металургії та інших.

Майже три чверті титанових сплавів припадає на сплави системи Ti-Al-V типу VT-6 (6Al-4V) (рис. 2). Отже, перспективним напрямком розробки технологій отримання саме таких сплавів титану.

Особливо актуальним постає це питання з огляду на поширення адитивних технологій, оскільки вони потребують титанових сплавів високої якості, що мають рівномірний розподіл легувальних елементів, а також високу собівартість.

Вихідним матеріалом для більшості адитивних технологій є порошкові композиції чистих металів та сплавів., Саме сплав VT-6 (6Al-4V, Grade5, SAT-64, T-A6V, Ti-Al-V) із вмістом алюмінію на рівні 6 % та ванадію – 4 % є найбільш розповсюдженим серед титанових сплавів, що використовуються в технології прототипування. [1, 3].

Більшість виробників сплавів використовують технологію легування за

допомогою лігатур, що зумовлює проблематику нерівномірності розподілу легувальних елементів. Найчастіше проблема вирішується багаторазовим переплавом, що значно підвищує собівартість продукції.

Також в незначній кількості використовують електрохімічні способи для отримання сплавів. Головним недоліком цих способів є значні витрати електроенергії та високі вимоги до матеріалів апаратного оформлення процесу [4].

Аналіз технологій виробництва сплавів показав, що необхідно зменшувати кількість високо витратних операцій, пов'язаних з усередненням хімічного складу та підвищенню однорідності механічних характеристик в обсязі матеріалу.

Основним способом отримання порошків титанових сплавів типу VT-6 є диспергування розплавів титанових сплавів [1,2]. Технологія виробництва порошкових титанових сплавів включає отримання титану губчастого, змішення його з лігатурами та переплавлення, і, зрештою, розпилення розплаву титанового сплаву.

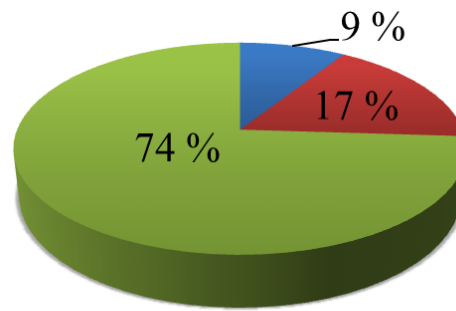
Головною проблемою одержання сплавів титану із заданими системами легування є складність керування вмістом легувальних елементів та їх рівномірним розподілом в обсязі матеріалу. Вирішення цих проблем можливе при одержанні сплавів на основі титану губчастого із заданим вмістом легувальних елементів.

На сьогодні проблему рівномірності розповсюдження легувальних компонентів, а також з метою попередження в готових сплавах частинок нерозплавленої лігатури, ліквідації легувальних елементів, неметалевих включень вирішують багаторазовим переплавом. Проте, це значно підвищує вартість порошків титанових сплавів.

Таким чином, можна зазначити, що така технологія є достатньо складною та високовитратною.

Легування губчастого титану в процесі відновлення може сприяти вирішенню цих проблем. Відомі способи легування титану губчастого киснем, ванадієм, алюмінієм та іншими [4-9]. Однак, майже відсутніми є дані щодо отримання титану губчастого, легованого декількома металами одночасно, що потребує розширення уявлень про легування губчастого титану та розробки нових технологій його отримання.

Вирішення проблеми великої кількості складних і витратних операцій отримання порошків титанових сплавів, та зниження собівартості можливе за



■ Жароміцні β -сплави ■ Інше ■ Комерційний титан та 6Al-4V

Рис. 2 – Споживання основних типів титанових сплавів [2]

умови використання губчастого титану комплексно та рівномірно легованого безпосередньо в процесі відновлення.

Мета роботи. Метою роботи є проведення досліджень хімічного складу та мікроструктури титану губчастого, отриманого за технологією комплексного легування алюмінієм та ванадієм із заданим вмістом легувальних елементів на рівні хімічного складу сплаву ВТ-6.

Методика, обладнання та результати проведених досліджень. Для проведення досліджень було використано зразки титану губчастого, що було отримано на лабораторних установках за звичайною технологією магнієтермічного відновлення тетрахлориду титану магнієм, а також титану губчастого, легованого алюмінієм та ванадієм, за вдосконаленою технологією магнієтермічного відновлення суміші тетрахлоридів титану та ванадію.

Схема вдосконаленої технології комплексного легування титану наведено на рис. 3.

Температура в процесі відновлення становила – 800...850 °С.

Тиск в реакторі відновлення – 100...135 кПа

Температура в процесі вакуумної дистиляції становила 900...1010 °С.

Залишковий тиск в апараті при завершенні процесу сепарації – 32 Па.

Вигляд кричної частини блоків титану губчастого, легованого алюмінієм та ванадієм, після очищення вакуумною сепарацією та кричної частини блоків титану губчастого нелегованого представлено на рис. 4, а, б.

Як видно з рис. 3 зовнішній вигляд кричної частини блоків титану губчастого, що було отримано на лабораторній установці магнієтермічного відновлення, як легованого алюмінієм та ванадієм, так і нелегованого не має істотних відмінностей, структура – від крупно дендритної до мілко волокнистої.



Рис. 3 – Схема вдосконаленої технології комплексного легування титану

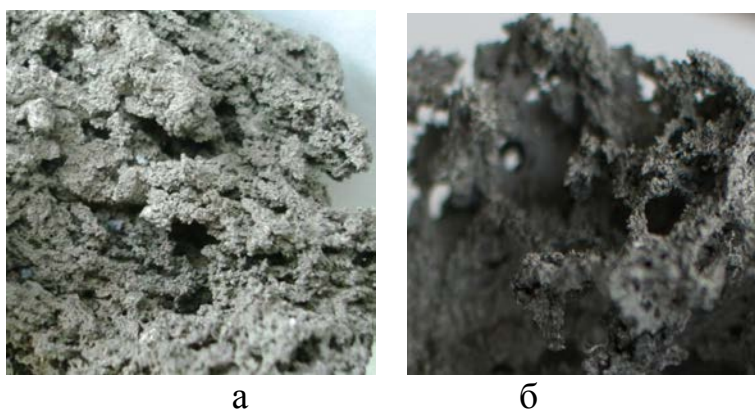


Рис. 4 – Зовнішній вигляд кричної частини блоку титану губчастого: а – нелегований; б – легований алюмінієм та ванадієм

Для визначення якості титану губчастого з кричної частини отриманих блоків титану губчастого відбирались проби для аналізу в них вмісту легувальних елементів та домішок азоту, вуглецю та хлору.

Усереднений вміст домішок та легувальних елементів у пробах блоків титану губчастого дослідних процесів представлений в табл. 1.

Таблиця 1 – Усереднений вміст (мас. част., %) домішок та легувальних елементів у пробах блоків титану губчастого дослідних процесів

Матеріал	V	Al	C	Cl	N
Титан губчастий нелегований	–	–	0,030	0,54	0,20
Титан губчастий легований алюмінієм та ванадієм	4,01	5,46	0,037	0,72	0,27
Сплав ВТ-6 [10]	3,5..5,3	5,3...6,8	до 0,1	–	до 0,05

Аналізи вмісту домішок та легувальних елементів у пробах титану губчастому виконувались в Центрі сертифікаційних випробувань кольорових металів, стандартних зразків та метрологічного забезпечення аналітичного контролю ДП «ДНДП Інститут титану». При цьому аналіз вмісту домішки азоту виконували титрометричним методом (ДСТ 9853.1-96), аналіз вмісту хлору – турбодіметричним методом (ДСТ 9853.4-96), аналіз вмісту вуглецю – кулонометричним методом (ДСТ 9853.3-96). Вміст легувальних елементів алюмінію та ванадію визначали титрометричними методами (ДСТ 19863-91).

Як видно з табл. 1, за результатами хімічного аналізу, було досягнуто вмісту основних легувальних компонентів (V та Al), що задовольняв хімічному складу сплаву ВТ6. Щодо інших домішок, їх збільшений вміст можна пояснити малими розмірами лабораторних установок на яких були отримані дослідні зразки титану губчастого.

Порівняння структур титану губчастого, легованого алюмінієм та ванадієм, із нелегованим губчастим титаном підтвердило факт рівномірного проникнення легувальних елементів в титанову основу, що виявлялося у формуванні мікроструктури, характерної

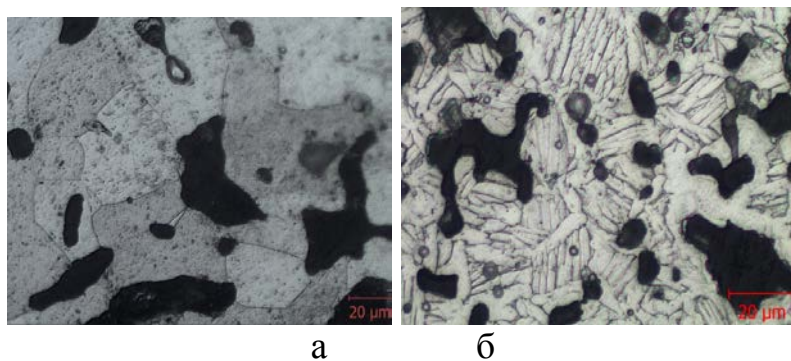


Рис. 5 – Мікроструктура легованого та нелегованого титану губчастого, $\times 500$: а – нелегований; б – легований алюмінієм та ванадієм

для легованих титанових сплавів. Так, мікроструктура нелегованого титану губчастого складалася із поліедричних зерен α -фази, між якими розташовувались численні пори (рис. 5, а). Натомість, мікроструктура легованого губчастого титану мала пластинчасту будову α -фази, по границям α -пластинок розташовувались тонкі прошарки β -фази, утвореної ванадієм (рис. 5, б).

Таким чином мікроструктурним аналізом встановлено, що титан губчастий,

отриманий за технологією комплексного легування, має рівномірне проникнення легувальних елементів (алюмінію та ванадію) в титанову основу, що є характерним для структури двофазових сплавів.

Результати рентгеноспектрального мікроаналізу (РСМА) титану губчастого, легованого алюмінієм та ванадієм показані на рис. 6, а – г. Більшому вмісту елемента відповідає більш інтенсивний колір та піки на кривих інтенсивності відповідно лінії сканування. Отже, енергодисперсійним рентгеноспектральним мікроаналізом розподілу легувальних елементів в титані губчастому, легованому алюмінієм та ванадієм, підтверджено знаходження та рівномірний розпо-

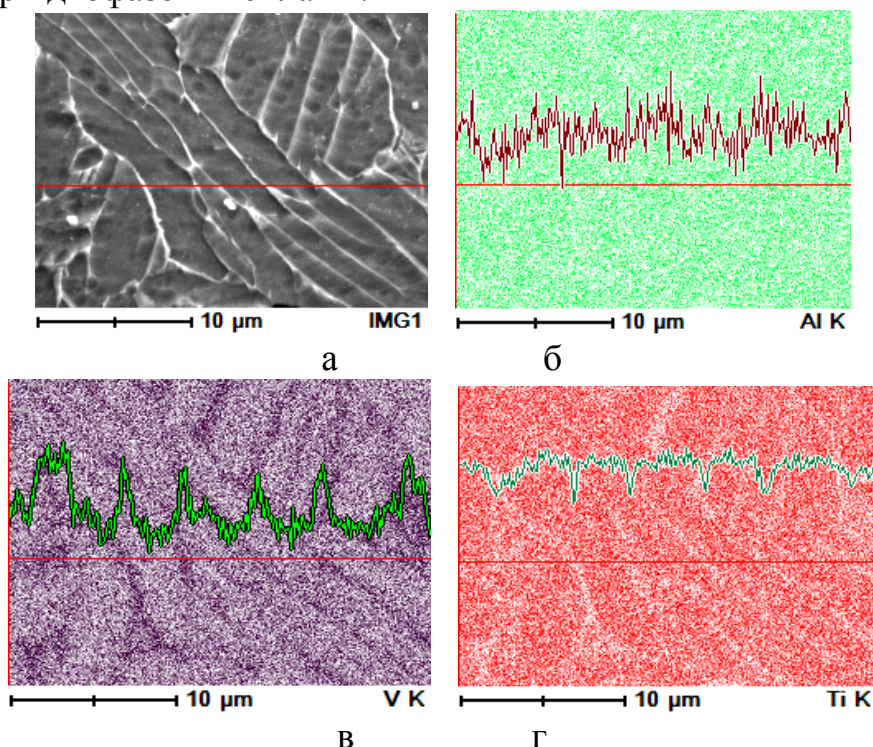


Рис. 6 – Енергодисперсійний рентгеноспектральний мікроаналіз розподілу легувальних елементів в титані губчастому, легованому алюмінієм та ванадієм $\times 5000$: а – мікроструктура вздовж лінії сканування; б – вміст алюмінію; в – вміст ванадію; г – вміст титану

діл легувальних елементів в структурних складових титану губчатого.

Висновки. За результатами дослідження встановлено, що розроблена технологія дозволяє отримувати титан губчастий із вмістом основних легувальних компонентів (алюмінію та ванадію), який задовольняє хімічному складу сплаву ВТ-6, а структура є характерною для двофазних сплавів.

Хімічний, мікроструктурний та енергодисперсійний аналіз дають можливість рекомендувати титан губчастий, що було отримано за технологією комплексного легування алюмінієм та ванадієм, для виробництва титанових сплавів для потреб адитивних технологій.

Список літератури: 1. Roskill report. Titanium Metal: Market Outlook to 2018. Sixth Edition, 2013 // Copyright © Roskill Information Services Ltd. ISBN 978 0 86214 595 8. 2. TITANIUM 2008: development of international titanium industry, preparation technology and applications [Liu B, Liu YB, Yang X, Liu Y.]. - Materials Science Eng. Pow. Metall 2008. - № 14 (2). – 67–73 p. 3. Довбыш, В. М. Аддитивные технологии и изделия из металла [Електронний ресурс] / В. М. Довбыш, П. В. Забеднов, М. А. Зленко. – Режим доступу: nami.ru/upload/AT_metall.pdf 4. Kitaoka, K. Market development of titanium in Japan and the future prospect [Text] / K. Kitaoka // Mater Forum, 2005. -С 29-30 5. Давыдов, С. И. Получение титана с заданным содержанием кислорода [Текст] / С. И. Давыдов, В. Г. Шевченко, А. В. Овчинников и др. // Теория и практика металлургии. – 2010. – № 5-6. – С. 6 – 10. 6. Давыдов, С. И. Удосконалення технології одержання титану з заданим вмістом кисню [Текст] : автореф. дис. ... канд. техн. наук : 05.16.02 / Давыдов Сергій Іванович ; Запорізька держ. інженерна акад. - Запоріжжя, 2010. - 22 с. 7. Чепрасов, А. И. Получение титано-ванадиевых лигатур из ванадий-содержащих

полупродуктов титанового производства [Текст]: автореф. дис. ... канд. техн. наук: спец. 05.16.03 / А. И. Чепрасов. – М.: МИСиС, 1983. – 27 с. **8.** Новые процессы и материалы порошковой металлургии титана: сб. научн. трудов Ин-т Титана / *гл. ред. А. Н. Петрунько.* - Запорожье, 1992. – 83 с. **9.** А.с. СССР, 448243 / Способ получения сплавов титана / *Б.С. Гамелкин, И.М. Чепрасов;* заявл. 30.03.73, опубл. 30.10.74, Бюл. № 40. **10.** Марочник стали и сплавов [Электронный ресурс] – Режим доступа http://www.splav.kharkov.com/mat_start.php?name_id=1298.

Bibliography (transliterated): **1.** Roskill report (2013). Titanium Metal: Market Outlook to 2018. Sixth Edition. Copyright. Roskill Information Services Ltd. ISBN 978 0 86214 595 8. **2.** Liu, B, Liu, Y. B. , Yang, X, Liu, Y. (2008). TITANIUM 2008: development of international titanium industry, preparation technology and applications - Materials Science Eng. Pow. Metall, 14(2):67–73. **3.** Dovbysh, V. M., Zabednov, P. V., Zlenko, M. A. (2013). Additivnye tehnologii I izdelija iz metalla. Available at: nami.ru/upload/AT_metall.pdf **4.** Kitaoka K. (2005). Market development of titanium in Japan and the future prospect. Mater Forum, 8, 29-30. **5.** Davudov, S. I., Shevchenko, V. G., Ovchinnikov, A. V. (2010). Polychenie titana s zadannym soderganiem kisloroda. Teoria i praktika metallurgii, 5-6. 6 – 10. **6.** Davudo, S. I. (2010) Udoskonalennia tehnologii odergannia tytanu z zadannym vmistom kysniu (Dissertation Abstract, Zaporizhia), 22 p. **7.** Cheprasov, A. I. (1983). Polychenie titano-vanadievyyh ligature iz vanadij-sodergashshih poluproduktov titanovogo proizvodstva (Dissertation Abstract, Moscow). **8.** Petrunko, A. N. (1992). Novye process I materialy poroshkovoj metallurgii titana: In Petrunko AN (eds.) Titanium institute, Zaporozhye, 83. **9.** Gamelkin, B. S., Cheprasov, I. M. (1973). Sposob poluchenija titanovykh splavov. С.с. USSR, 448243. **10.** Marochnik stali I splavov. Available at: http://www.splav.kharkov.com/mat_start.php?name_id=1298.

Надійшла (received) 11.02.2015

УДК 621.315

Р. Н. ВОЛЯР, канд. техн. наук, доц., ЗГИА, Запорожье

ВЫБОР МАТЕРИАЛА КОНТЕЙНЕРА ДЛЯ ПЛАВКИ КРЕМНИЯ

В работе рассматривается взаимодействие материалов контейнера (графита, алунда и кварца) с расплавом кремния. Выполненные термодинамические расчеты подтвердили высокую реакционную способность расплава кремния со всеми контейнерными материалами. Для организации промышленного производства кристаллов кремния рекомендуется использовать кварцевые тигли полученные из природного кварца или синтетическим путем.

Ключевые слова: контейнер, тигель, кремний, монокристалл, плавка, термодинамика.

Введение. Благодаря своим уникальным свойствам, неограниченным природным запасам исходного сырья, коммерческой доступности, технологичности процессов выращивания и механической переработке на пластины монокристаллический кремний остаётся главным и преобладающим среди всех полупроводниковых материалов в приборостроении и электронной технике [1].

Процесс получения полупроводникового кремния можно разделить на три этапа. Первый этап предусматривает карботермическую переработку кварцевого сырья с выплавкой технического кремния. Второй этап - это получение поликристаллического кремния полупроводникового качества. Третий этап включает выращивания монокристаллов кремния методом Чохральского с заданной структурой и распределением примесей.

Производство полупроводникового кремния является чрезвычайно рентабельной отраслью промышленности, так как позволяет получать высокие прибыли при выпуске конечной продукции. Этот относительно дешевый материал по отношению к другим материалам занимает лидирующее место по многим

© Р. Н. ВОЛЯР, 2015