



# Металлургия и материаловедение

## Рефераты отчетов по темам за 2009–2012 гг.

### Исследование инструментальными методами физического металловедения и аналитической химии распределения и концентрации легирующих элементов, примесей и газов, особенностей структуры и структурных преобразований, а также кинетики образования новых фаз в сварных швах, зоне термического влияния и газотермических покрытиях

Руководитель академик Г.М. Григоренко

По теме выполнялся комплекс аналитических, материаловедческих и технологических работ. Использовались методы химического атомно-абсорбционного, кулонометрического, эмиссионно-спектрального и рентгеновского микроспектрального анализов.

Для металлографических исследований привлекались методы световой, растровой и просвечивающей электронной микроскопии, Оже- и масс-спектрометрии. При исследовании фаз и фазовых преобразований применялись методы рентгеновской дифракции, рентгеноструктурный, дифференциальный термический анализ и дилатометрия.

В технологических работах применялись индукционная и электрошлаковая плавки. В работах, которые проводились вместе с технологическими отделами, использовались разные способы сварки, напылка и напыление.

Работы по теме выполнялись по восьми разделам.

*Раздел 1. Исследовать влияние степени окисленности тройной системы газ–шлак–металл на поведение активных газов в металле и шлаке при сваривании и переплавных процессах.* Изучали влияние окислительного потенциала металлургической системы на поведение активных газов на примере азота и определяли параметры управления процессами взаимодействия компонентов системы.

Установили, что окислительный потенциал системы определяется парциальным давлением кислорода газовой фазы и активным кислородом шлаков, который образуется при взаимодействии компонентов шлаков.

Определили, что активный кислород в тройной металлургической системе газ–шлак–металл снижает скорость взаимодействия азота со шлаком и металлом без уменьшения его растворимости.

Путем подбора состава газовой и шлаковой фазы в соответствии с результатами работы можно управлять процессом деазотации и легирования металла азотом при сварке и плавке.

Определен оптимальный состав шлаков 40 % CaF<sub>2</sub>–30 % CaO–30 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Для выявления механизма влияния кислорода в тройной металлургической системе газ–шлак–металл на поведение азота необходимы дополнительные исследования.

*Раздел 2. Исследование физико-химических процессов при получении порошков и покрытий из сложнелегированных сплавов, которые содержат квазикристаллические или апроксимантные фазы.* Исследованы физико-химические процессы формирования композиционных порошков сложнелегированных сплавов на основе Al–Cu–Fe при использовании способа механохимического синтеза (МХС). Установлен оптимальный состав композиций систем Al–Cu–Fe и Ti–Cr–Si, технологические режимы МХС и последующей термообработки, которые обеспечивают химическую и фазовую однородность синтезированных порошков, а также максимальное содержание в них квазикристаллической или апроксимантной фазы.

Установлены, что из порошков сплавов AlCuFe и AlCuFeTiCrSi, полученных способом МХС, формируются более однородные по составу и плотные покрытия, чем из водораспыленных порошков. Это связано с тем, что МХС композиционных порошков происходит в твердой фазе, позволяющей избежать флуктуации концентрации элементов с большой разностью температур плавления и плотности. У всех используемых способов напыления зафиксировано снижение содержания квазикристаллической и апроксимантной фаз в покрытиях (в сравнении с исходным составом порошков) и образование оксидов.

На основании исследования коррозионных и теплозащитных свойств ГТН покрытий из разработанных порошков показано, что они превосходят по своим служебным характеристикам традиционное покрытие Zr<sub>2</sub>/NiCrAl и могут быть рекомендованы в качестве теплозащитных для деталей ДВЗ из алюминиевого жароустойчивого сплава Д16, а также других деталей из легких сплавов.

*Раздел 3. Исследовать влияние структур, которые формируются при разных режимах сваривания, на циклическую прочность и трещиностойкость соединений высокопрочной низкоуглеродистой стали в условиях статической и циклической внешней нагрузки.* С помощью экспериментальных аналитических методов установлена взаимосвязь структурных изменений в зоне термического влияния сварных соединений высокопрочных низкоуг-



леродистых, низколегированных сталей с механическими свойствами.

Исследования проводили на образцах-имитаторах из основного металла, которые нагревали и охлаждали по термическому циклу аналогично циклу дугового сваривания в защитном газе с использованием расходующих электродов, подвергали внешней статической или циклической нагрузке со сгибом, что имитирует нагрузку сварного соединения при эксплуатации.

Наиболее высокий уровень физико-химических свойств и трещиностойкости обеспечивают условия сварки, при которых формируются игольчатые структуры нижнего бейнита, феррита и мартенсита отпуска.

*Раздел 4. Исследовать структуру, фазовый состав и свойства сварных соединений титановых сплавов нового поколения с разными системами легирования в деформированном состоянии, полученных способами сваривания давлением и плавлением.* Установлено, что для обеспечения необходимых уровней прочности и пластичности в сварных соединениях жаропрочных титановых сплавов с дисперсионным упрочнением, выполненных ЭЛС, необходимо обеспечить формирование в металле швов метастабильных мартенситного типа  $\alpha'$ - и  $\beta'$ -фаз, а также измельчение зерна.

Исследованы распределение и морфология упрочняющих фаз, установлено, что эти частички имеют неоднородный химический состав (интерметаллиды титана и сложные силициды систем Al-Zr-Si, Ti-Zr-Si, Ti-Si и др.), равномерное распределение по сечению шва, их размер уменьшается от металла шва к основному металлу и приближается к наноразмерам.

Установлено, что во всех исследуемых сплавах микротвердость металла шва выше, чем металла ЗТВ и ОМ за счет увеличения количества мелкодисперсных частичек и образования  $\alpha'$ -фазы, которая имеет высокую прочность и низкую пластичность.

При механических испытаниях на разрыв все исследуемые образцы разрушались по основному металлу, что свидетельствует о высоком качестве сварного соединения.

Установлено, что мелкодисперсные частицы когерентны с матрицей и значительно повышают прочность сплавов (до 1422,2 МПа в  $\alpha + \beta$  сплаве), но при этом не обеспечивают необходимую ударную вязкость (4,9...8,5 Дж/м<sup>2</sup>).

При сварке давлением для псевдо  $\alpha$ -титановых сплавов структура металла шва представляет собой вытянутые зерна, расположенные перпендикулярно направлению нагрузки. В ( $\alpha + \beta$ ) титановых сплавах выявлены общие зерна в зоне контакта.

В результате печной термообработки (закалка + старение) происходит полная перекристаллизация через первичную границу раздела и прорастание общих зерен, исчезают дефекты в зоне контакта и улучшаются показатели механических свойств.

*Раздел 5. Исследовать механизмы формирования структурных составляющих металла швов, определить пути управления структурой с целью оп-*

*тимизации механических свойств металла в сварных швах высокопрочных низколегированных сталей, выполненных автоматическим свариванием под керамическими флюсами.* В ходе работы предложен комплекс современных методик исследования структурно-фазового состава с привлечением уникального исследовательского комплекса Gleeble 3800, разработан ряд оригинальных методик и приспособлений для исследования структуры и механических свойств на образцах-имитаторах, термомодеформационного состояния металла швов и ЗТВ сварных соединений. Изучены структурные преобразования и особенности усвоения легирующих элементов при неравновесных процессах кристаллизации, установлено влияние неметаллических включений на кинетику распада аустенита и формирование микроструктуры сварных швов высокопрочных низколегированных сталей, выполненных автоматической сваркой под керамическими флюсами.

Изучено влияние легирующих элементов (марганца и титана) на формирование структуры и фазового состава металла швов и ЗТВ, построены термокинетические диаграммы распада аустенита при разных скоростях охлаждения.

Проведена математическая обработка результатов исследований, получены уравнения регрессии для прогнозирования температур начала ферритного, бейнитного и мартенситного преобразований. На основании этих результатов реализована компьютерная программа прогнозирования структурного состава металла швов с учетом влияния неметаллических включений для оптимизации структуры, которая обеспечит высокие показатели прочности и ударной вязкости, особенно при низких температурах.

Установлено, что для обеспечения требуемых уровней прочности, пластичности и трещиностойкости сварных соединений низколегированных высокопрочных сталей необходимо обеспечить формирование в металле швов комплекса структур, состоящего из бейнитных структур, игольчатого феррита, отпущенного мартенсита, а также измельченных зерен, которые можно получить путем выбора технологических режимов, сварочных материалов, микролегирования, раскисления и других металлургических средств.

*Раздел 6. Разработать методики анализа химического состава кремния.* Обобщены результаты разработки трех методик определения химических элементов в техническом кремнии и продукте дальнейшей его очистки — «солнечном» кремнии.

Первая основана на методе оптико-эмиссионного спектрального анализа с индукционно связанной плазмой (ИСП-ОЭС) и направлена на определение нескольких десятков элементов, среди которых интерес вызывают следующие: Ag, Al, Bi, Ca, Co, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Mg, Ni, Pb, Sb, Sn, Ti и Zn. Метод базируется на возбуждении спектра индукционно связанной плазмы последующей регистра-



цией излучения спектральных линий фотоэлектрическим способом. Изучено вероятное взаимное наложение спектральных линий элементов. Определено, что с учетом наложения данная методика разрешает проводить параллельный анализ элементов в диапазоне концентраций, охватывающем 3–4 порядка значений. За начало отсчета для кремния выбрана следующая граница выявления примесей, ppm: 0,002 — для Cd, Co; 0,02 — для Bi, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb, Sn; 0,2 — для Ag, Al, Mg, Ti, Zn; 0,5 — для Ca и Fe. Наилучшая воспроизводимость результатов получена при концентрации элементов в растворах 0,1...10 мг/дм<sup>3</sup>.

Вторая методика базируется на атомно-абсорбционном методе анализа, где перевод элементов в атомарное состояние осуществляется в пламени газовой горелки. Данная методика позволяет последовательно проанализировать следующие элементы: Al, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni и Zn. Для атомизации Al, Ca и Cr применяли газовую смесь ацетилен–закись азота, остаток элементов анализировали с помощью смеси ацетилен–воздух. В сравнении с ИСП–ОЭС атомно-абсорбционный анализ, отличаясь несколько меньшей чувствительностью, имеет преимущество в анализе растворов с более высокой начальной концентрацией элементов.

Третья методика предназначена для определения наличия в кремнии кислорода, азота и водорода. Она базируется на восстановительном плавлении образца в графитовом тигле в потоке газа и сравнительном анализе газовых смесей по эффектам теплопроводности или поглощению инфракрасного излучения.

Результаты НИР планируется использовать при контроле технологии производства моно- и мультикристаллического кремния для фотоэлектрических преобразователей.

*Раздел 7. Исследовать влияние разных способов наплавки с использованием электродных и присадочных материалов на структурную и химическую микронеоднородность и износостойчивость наплавленного металла типа инструментальных сталей и чугунов, применяемых с целью укрепления и восстановления оснастки для горячей деформации металлов и сплавов.* Исследования химической микронеоднородности в наплавках инструментальной стали, выполненные электродуговым способом на заготовках из углеродистой и высокоуглеродистой стали, позволили установить, что для предупреждения образования закалочных структур в зоне сплавления наплавку нужно выполнять через промежуточный слой низкоуглеродистой стали. Такой технологический способ дает возможность избегать образования сколов наплавленного металла и увеличивать износостойчивость инструмента при термоциклических нагрузках на 20 %.

Использование присадки в виде дискретных легированных материалов при электрошлаковой наплавке позволяет регулировать тепловые процессы при кристаллизации наплавленного металла, кото-

рый дает возможность получать оптимальную химическую микронеоднородность, обеспечивающую большую продолжительность надежной эксплуатации инструмента в условиях термосиловых нагрузок.

Наплавки, выполненные электрошлаковым способом с использованием присадок в виде дроби 2...4 мм и прессованных таблеток диаметром 10 мм, толщиной 4...5 мм, изготовленных из мелкой фракции дроби 0,1...2,0 мм, имеют высокие эксплуатационные показатели.

*Раздел 8. Освоение методических средств и выявление исследовательских возможностей Оже-микронзонда с полевым катодом JAMP-9500F (Япония) с энергодисперсионным анализатором INCA (Англия) относительно объектов сваривания и родственных технологий.* Представлена общая характеристика многофункциональной установки JAMP-9500F с присадкой INCA ENERGY 350, определен оптимальный способ подготовки поверхности образцов для дальнейшего исследования на приборе.

Оценено влияние таких параметров, как ускоряющее напряжение и ток, угол бомбардировки электронами поверхности образца, продолжительность ионного травления и образование адсорбционной пленки на поверхности образца в паузах между отдельными измерениями. Также представлены выводы относительно воспроизводимости результатов.

Выявлены оптимальные параметры режимов работы на комплексе JAMP-9500F в режиме Оже-микронзонда, Оже-микропрофилометра, растрового электронного микроскопа и энергодисперсионного спектрального анализатора во время работы с объектами сварочной техники и родственных технологий.

На основе сравнения возможностей энергодисперсионного анализа и Оже-микронзонда разработаны методические рекомендации по использованию прибора JAMP-9500F для исследований объектов сварочной технологии.

*Важнейшие результаты.* Развита научная представления о закономерностях формирования структурно-фазового состава металла сварных швов и ЗТВ при электродуговой сварке высокопрочных низкоуглеродистых сталей и влияния структурных факторов на механические свойства сварных соединений.

С привлечением компьютеризированной системы «Глибл» изучено влияние термомодеформационного состояния металла на структуру и фазовый состав металла сварных соединений, построены кинетические диаграммы распада аустенита при разных скоростях охлаждения.

Проведена математическая обработка полученных результатов и составлены уравнения регрессии для прогнозирования значений температуры начала и конца ферритного, бейнитного и мартенситного превращений для того, чтобы управлять формированием в металле сварных соединений комплекса



бейнитных структур, игольчатого феррита и марганца отпуска, обеспечивающих высокие показатели прочности и ударной вязкости, особенно при минусовых температурах.

Полученные в проведенных по теме исследования результаты позволяют инженерам и исследо-

вателям-специалистам в области сварки, родственных технологий и специальной электрометаллургии управлять химическим составом, структурой соединений, покрытий, слитков и полуфабрикатов, оптимизировать энергетические и металлургические параметры технологических процессов.

## Создание технологии рафинирования металлургического кремния способом ЭЛП

Руководитель д-р техн. наук С.В. Ахонин

*Глава 1. Кремний — базовый материал современной электроники.* Базовой отраслью экономики развивающихся стран является энергетика. Одно из стратегических заданий развития экономики современной Украины заключается в обеспечении энергетической независимости страны. Важнейшее условие успешного решения такой задачи — максимальное увеличение в стратегическом балансе части энергии, полученной за счет собственных энергетических ресурсов. Острота проблемы обеспечения экономики Украины собственными энергоресурсами определяет необходимость вместе с энергосбережением развивать альтернативную энергетику на основе возобновляемых источников.

Кремний играет решающую роль в развитии полупроводниковой солнечной энергетики. Для прямого преобразования солнечной энергии в электрическую используют полупроводниковые фотоэлектрические преобразователи (ФЭП) и прежде всего ФЭП на основе кремния.

Растущий дефицит на рынке фотоэлектрических преобразователей и модулей для солнечных электростанций формирует неудовлетворенный спрос на поликремний для их производства. Имеющиеся оценки этого дефицита на ближайшую перспективу колеблются от 5 до 15 тыс. т поликремния в год. В этих условиях расширение мощностей по производству поликремния имеет хорошую экономическую перспективу.

Полный цикл производства кремния, включая и поликремний, осуществляется в трех странах — США, Японии и Германии. Всего семь корпораций из этих стран контролируют весь мировой рынок, что позволяет им держать цены и получать прибыль на достаточно высоком уровне. Другие страны крайне заинтересованы в собственном производстве кремния.

В настоящее время в целях снижения стоимости солнечных элементов при их изготовлении используют отходы полупроводникового кремния, образующиеся при производстве изделий микроэлектроники. Однако используемые отходы производства полупроводникового кремния ограничены и не смогут удовлетворить растущий спрос в ближайшем будущем. Кроме того, при производстве поликристаллических кремниевых слитков, выплавленных из отходов полупроводникового кремния, существует проблема загрязнения расплава примесями из материала тигля. Решить эти проблемы можно в резуль-

тате существенного улучшения качества кристаллического кремния, получаемого способом карботермического восстановления в электродуговых печах, который после дальнейшей относительно простой и недорогой очистки будет пригоден для изготовления солнечных элементов. Исключение из цикла производства кристаллического кремния хлорсиланового передела и водородного восстановления позволит существенно уменьшить его стоимость.

*Глава 2. Оборудование для проведения исследований.* Ввиду высокой реакционной способности кремния в расплавленном состоянии необходимо вести процесс в вакууме или в защитном газе. Для увеличения объема кремния в процессе кристаллизации требуется разработка технологических приемов, исключающих возможность отвердевания свободной поверхности прежде, чем состоится кристаллизация всего объема отливки. Выбор материала изложницы является сложной задачей, поскольку расплав кремния смачивает большинство тугоплавких материалов или при отвердевании вступает в соединение с ними. Применение графита, кварца и других материалов для изготовления изложниц возможно при условии, что температура в месте контакта расплава с изложницей не будет превышать допустимую.

Качество подготовки оборудования и технологической оснастки в значительной степени определяет эффективность очистки кремния от вредных примесей.

Опыт работы по применению способа электронно-лучевой обработки материалов в различных областях техники, широкое развитие вакуумной металлургии, создание высокопроизводительных вакуумных насосов позволило приступить к исследованиям по рафинированию металлов с применением нового способа — электронно-лучевого переплава (ЭЛП) исходных материалов, заготовок, шихты и других в вакууме. Особенности электронного луча (источника нагрева) следует считать возможность плавного изменения температуры нагреваемого материала в очень широком диапазоне, исключительную гибкость, позволяющую создавать различные легко регулируемые конфигурации зон нагрева, простоту стабилизации, автоматизации и программирования процесса нагрева. Применение способа ЭЛП позволяет выполнять следующие процессы:

выдерживать переплавляемый материал в жидком состоянии в высоком вакууме любое длительное время;



получать температуру, значительно превышающую температуру плавления материала вследствие высокой концентрации энергии электронного луча;

мобильное управление электронным лучом (его мощностью, фокусировкой, формой развертки и т.д.);

раздельное управление процессами плавления, рафинирования и кристаллизации, что позволяет оперативно регулировать и контролировать технологические режимы электронно-лучевого переплава шихты и получение качественного слитка;

введение системы контроля технологических параметров ЭЛП материала;

автоматическое включение-выключение вакуумной установки;

возможность использования брикетов из порошка, стружки, стержней, кусков и других заготовок в качестве переплавляемого материала;

исключение попадания в выплавляемый слиток не расплавляемых включений из шихты.

ЭЛП позволяет осуществлять такие физико-химические процессы рафинирования, которые при иных способах плавки не успевают проходить полностью или не могут протекать вообще. Следует отметить экологическую чистоту технологического процесса. Указанные особенности электронно-лучевого переплава позволяют в перспективе разработать способ рафинирования металлургического кремния в вакууме.

Для проведения исследований использовали электронно-лучевую установку УЭ-208, которая характеризуется высокой эксплуатационной надежностью электро- и вакуумного оборудования, ее конструкция и сменная технологическая оснастка дают возможность проводить экспериментальные работы по созданию и отработке новых электронно-лучевых технологий.

*Глава 3. Рафинирование кремния способом электронно-лучевой плавки.* В ходе выполнения научно-исследовательской работы разработали технологию очистки металлургического кремния способом электронно-лучевой плавки, сочетающую в себе три этапа рафинирования по механизмам вакуумной дисциляции, окислительного рафинирования и зонной перекристаллизации. По механизму вакуумной дисциляции удаляются примеси и их соединения с упругостью пара большей, чем у кремния.

Проведенные эксперименты по очистке металлургического кремния вакуумным рафинированием при ЭЛП показали, что эффективность испарения примесей P, Si, Al, Mg, Ca, Ni из расплава кремния составляет не менее 60 %. Способ окислительного рафинирования при ЭЛП заключается в обработке расплава газовой смесью, содержащей окислительные составляющие (смесь кислорода с инертным газом). В результате образования на поверхности расплава оксидов бора с высокой упругостью пара (B, B<sub>2</sub>O, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) и их удаления с поверхности расплава при электронно-лучевом нагреве удается уменьшить концентрацию бора в кремнии примерно

на 30 %. Во время зонной перекристаллизации примеси с низкими значениями эффективного коэффициента распределения между твердой и жидкой фазами не переходят из жидкой фазы в твердую, а накапливаются в расплаве и перемещаются на торец заготовки. Установлено, что по механизму зонной перекристаллизации в ходе ЭЛП эффективность удаления примесей Al, Ti, Fe достигает 70 %.

Определены оптимальные параметры электронно-лучевой очистки металлургического кремния в процессе ЭЛП. По результатами проведенных экспериментов по очистке металлургического кремния удалось увеличить его удельное электросопротивление в шесть раз — с 0,03 до 0,175 Ом·см. Таким образом, разработанная технология позволяет существенно улучшить качество кристаллического кремния.

*Глава 4. Разработка технологических схем электронно-лучевой плавки кремния.* Создание новых полупроводниковых приборов, стремление уменьшить их стоимость приводит к необходимости не только усовершенствовать существующую технологию поли- и монокристаллического кремния, но и создавать новые технологии. Другими словами, для нового поколения полупроводниковых приборов необходимы кремниевые монокристаллические пластины также нового поколения.

Усложнение элементов электронной техники (силовой электроники, микроэлектроники и др.) сопровождается значительным увеличением требований к качеству монокристаллов и пластин кремния. Новым шагом в этом направлении являются работы, которые приведут к уменьшению толщины кремниевой пластины, что резко сократит затраты кремния на единицу мощности. Во-первых, батареи классической конструкции используют относительно толстый кристаллический кремний (от 100 до 300, обычно 200 мкм). Во-вторых, при резке полупроводника на пластины возникает немало отходов (иногда до половины начальной массы). Во многом улучшению экономических показателей фотоэлектронпреобразователей (ФЭП) способствует разработка новых процессов их производства на основе тонких слоев кремния, наносимых на подкладку из диэлектрика.

Проведенные исследования позволили установить, что электронно-лучевое напыление кремния характеризуется хорошими перспективами для получения тонкопленочных ФЭП на керамических поверхностях, которые могут быть использованы, в том числе, и в качестве кровельных материалов.

Проведенные эксперименты позволили разработать схему дуплекс процесса очистки металлургического кремния с последующим получением пластин монокристаллического кремния в установках электронно-лучевого переплава, разработана промежуточная емкость специальной конструкции, которая позволяет существенно улучшить условия проведения очистки расплава кремния.