

На правах рукописи



ВОХМЕНЦЕВ Сергей Анатольевич

**РАЗРАБОТКА УСОВЕРШЕНСТВОВАННОЙ ТЕХНОЛОГИИ  
АЛЮМИНОТЕРМИЧЕСКОЙ ВЫПЛАВКИ КАРБИДИЗИРОВАННОЙ  
ВАНАДИЕВОЙ ЛИГАТУРЫ ДЛЯ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ**

Специальность 05.16.02 – Metallургия черных, цветных и редких металлов

Автореферат диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Екатеринбург – 2018

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте металлургии Уральского отделения Российской академии наук

Научный руководитель доктор технических наук, профессор  
Чумарев Владимир Михайлович

Официальные оппоненты: Мысик Раиса Константиновна,  
доктор технических наук, ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», профессор кафедры «Литейное производство и упрочняющие технологии», г. Екатеринбург

Николаенко Ирина Владимировна,  
кандидат химических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук, старший научный сотрудник лаборатории физико-химических методов анализа, г. Екатеринбург

Ведущая организация ОАО «Уральский институт металлов», г. Екатеринбург

Защита состоится 12 октября 2018 г. в 14:00 на заседании диссертационного совета Д 004.001.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте металлургии Уральского отделения Российской академии наук по адресу: 620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, 101.

С диссертацией можно ознакомиться в Центральной научной библиотеке Уральского отделения Российской академии наук и на сайте Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института металлургии Уральского отделения Российской академии наук <http://www.imet-uran.ru>.

Автореферат разослан «\_\_»\_\_\_\_\_2018 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
доктор технических наук



Дмитриев Андрей Николаевич

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность темы исследования

Физические, химические и механические свойства титановых сплавов открыли широкие возможности для применения их в авиации и космонавтике, судостроении, химическом машиностроении, атомной энергетике, медицине и других отраслях промышленности (добыча нефти и газа, энергетика). На мировом рынке наблюдается постоянный рост спроса на титановые сплавы как ответственного, так и общепромышленного назначения. Соответственно, растет потребление легирующих материалов.

Среди серийно выпускаемых в России и за рубежом титановых сплавов важное место занимают сплавы, микролегированные углеродом. Такие сплавы используются для изготовления деталей газотурбинных двигателей и паровых турбин, валов, сварных конструкций, химической аппаратуры. При вакуумно-дуговой выплавке титановых сплавов на ПАО «Корпорация «ВСМПО-АВИСМА» углерод вводят в виде карбидизированных комплексных четырех-пятикомпонентных лигатур, которые получают на ОАО «Уралредмет» внепечной плавкой шихт, содержащих элементные алюминий, титан, углерод и оксиды редких металлов (V, Nb, Mo). За рубежом для этих целей применяют лигатуры V-Al-C, Ti-Al-C. Наиболее востребованная лигатура Al-V-Ti-C (марка АВТУ) и шихта для её выплавки разработаны в ОАО ЦНИИ «Прометей». Введение в её состав титана обосновано тем, что в сплавах системы Al-V-C при содержании V менее 50 % не достигали требуемого отношения  $V/C \leq 22,5$ , а при концентрации более 50% V – неприемлемо высока температура плавления.

Применение элементного углерода влечет за собой неравномерное распределение его по объему шихты и повышенное газообразование в процессе плавки. Это в сочетании с быстрой кристаллизацией продуктов способствует формированию пористости слитка и обширной усадочной раковины с большим количеством шлаковых включений, которые невозможно удалить способами очистки. Следствие этого – снижение выхода продукции, отвечающей требованиям технических условий (ТУ). Кроме этого, слитки наиболее массовой лигатуры АВТУ имеют высокую механическую прочность, трудно поддаются дроблению, часто характеризуются повышенным содержанием кислорода. На стадиях очистки и дробления образуется до 20 % отходов, которые невозможно полностью использовать

в качестве «оборотного» материала во внепечном алюминотермическом процессе. Извлечение ванадия из сырья в готовую продукцию не превышает 75,0 %. В этой связи тематика выполненных исследований, разработок, направленных на усовершенствование состава и технологии карбидизированных лигатур, представляется актуальной.

### **Степень разработанности темы исследования**

Сведений о карбидизированных лигатурах для титановых сплавов крайне мало. Известно, что такие лигатуры производят в США Evraz Stratcor (V-Al-C), Reading Alloys (Ti-Al-C), а в России – ОАО «Уралредмет» (Al-V-Ti-C; Al-Mo-V-Ti-C; Al-Mo-Nb-Ti-C; V-Al-C-N).

При постановке темы отсутствовали публикации о способах введения углерода в лигатуры на зарубежных фирмах, о результатах отечественных разработок и исследований по совершенствованию составов и технологии производства углеродсодержащих лигатур. Весьма мало информации о фазовом составе, структуре и физико-химических свойствах лигатур и шлаков от их выплавки, о научно-обоснованном подходе к выбору карбидизатора и карбидообразующих добавок. Не было технических решений по автономной переработке отходов производства карбидизированных лигатур.

Научно-технологической базой при разработке темы были работы ИМЕТ им. А.А. Байкова, «Гиредмет», ФГУП «Прометей», «ВИАМ», «ВИЛС» в области алюминотермических процессов и сплавов, публикации отечественных ученых, в частности Н.Н. Мурача, Н.П. Лякишева, А.В. Елютина, Ю.А. Плинера, В.А. Подергина и др.

**Объект исследования** – технология производства карбидизированных ванадиевых лигатур.

**Предмет исследования** – структура, фазовый состав, физико-химические свойства карбидизированных ванадиевых лигатур и шлаков от их алюминотермической выплавки.

**Цель диссертационной работы** – Научно обосновать и проверить применение в алюминотермическом процессе выплавки карбидизированной ванадиевой лигатуры альтернативных графиту и титану реагентов, разработать технологию автономной переработки отходов и некондиционной лигатуры АВТУ.

### **Задачи исследования**

1. Восполнить и уточнить сведения о физико-химических свойствах лигатуры АВТУ и шлака от её алюминотермической выплавки из шихт, содержащих углерод в элементной форме.
2. Провести термодинамическое моделирование и экспериментальную проверку процесса внепечной выплавки лигатуры АВТУ из шихт, содержащих карбиды металлов, оценить качество продуктов.
3. Методом ТДМ и экспериментально обосновать возможность замещения в сплаве Al-V-Ti-C титана железом, изучить состав, свойства сплава V-Al-Fe-C и тестировать его на пригодность для легирования титана.
4. Разработать параметры, испытать технологию вакуум-индукционного рафинировочного переплава отходов и некондиционной лигатуры АВТУ.

### **Научная новизна и теоретическая значимость работы**

1. Уточнены известные и получены новые данные о составе, микроструктуре и термических свойствах лигатурного сплава Al-V-Ti-C (АВТУ) и шлаков от его выплавки. Установлено, что матрица сплава представлена алюминиды  $V_5Al_8$ ,  $VAl_3$ , карбидная составляющая – фазой изоструктурной  $V_2AlC$ , в которой содержится Ti. Фазовый состав и термические свойства шлака алюминотермической выплавки АВТУ и чистых расплавов системы  $Al_2O_3$ -CaO с аналогичным содержанием  $Al_2O_3$ , CaO и кристаллизованных в идентичных условиях достаточно близки.
2. Впервые измерены поверхностное натяжение, плотность, вязкость реальных шлаков алюминотермической выплавки лигатуры АВТУ и рассчитано межфазное натяжение на границе лигатура-шлак. Показано, что шлак вносит меньшую долю в свободную энергию межфазной границы.
3. Термодинамически обосновано и экспериментально подтверждено образование сложного карбида  $V_2AlC$  при синтезе сплавов Al-V-Ti-C и V-Al-Fe-C методом автогенной алюминотермической плавки шихт, содержащих карбидизирующий реагент в виде элементного углерода или карбидов алюминия, кальция.

### **Практическая значимость работы**

Подготовлен к промышленному освоению процесс алюминотермической выплавки углеродсодержащих ванадиевых лигатур с использованием в качестве карбидизатора карбида алюминия;

– Разработан состав и освоена на ОАО «Уралредмет» технология получения нового комплексного сплава V-Al-Fe-C, предназначенного для легирования титановых сплавов;

– Внедрен на ОАО «Уралредмет» рафинировочный вакуум-индукционный переплав некондиционной лигатуры и отходов АВТУ, что позволило получать дуплекс-процессом бездефектные слитки лигатуры АВТУ.

### **Методология и методы диссертационного исследования**

В работе использованы расчетные методы моделирования металлотермических процессов, экспериментальные (рентгенофазовый, микрорентгеноспектральный и дифференциально-термический) методы исследования фазовых превращений. Моделирование процессов выплавки сплавов и расчет равновесных состояний проведены по программе HSC 6.12 Chemistry. При проверке разрабатываемых процессов получения лигатурных сплавов использовали плавильную камеру П-2326 (для внепечной плавки), вакуумную индукционную печь УППФ-3М. Фазовый состав продуктов определяли методом дифрактометрии (ДРОН-2.0, база данных ICDD, картотеки JCPDS и ASTM). Структуру, состав фаз сплавов изучали методами электронографии (микроскоп JSM-5900LV) и рентгеноспектрального микроанализа (PCMA). Химический состав - методами атомно-абсорбционной (SOLAARM6) и оптической эмиссионной (Spectro Flame) спектроскопии. Температуры фазовых превращений определены методами ДТА (NETZSCH STA 449 F3 Jupiter), плотность лигатуры – гидростатическим взвешиванием. Для измерения вязкости шлаков внепечной алюминотермической выплавки лигатуры АВТУ применен метод вибрационной вискозиметрии, а поверхностного натяжения – метод «максимального давления в газовом пузырьке».

### **Положения, выносимые на защиту**

1. Применение графита во внепечной алюминотермии не гарантирует получение бездефектных слитков лигатуры АВТУ.

2. Для повышения качества лигатуры АВТУ, снижения количества отходов, образующихся при очистке и дроблении слитков, можно использовать альтернативные графиту карбидизаторы, например, карбиды алюминия.

3. Лигатурный сплав V-Al-Fe-C обладает лучшими в сравнении с АВТУ физико-химическими и механико-физическими характеристиками. Выплавка сплава V-Al-Fe-C возможна внепечным алюминотермическим процессом.

4. Состав, свойства металлической и шлаковой фазы и их соотношение в отходах производства лигатуры АВТУ, позволяют эффективно применять для переработки отходов метод рафинировочного вакуум-индукционного переплава.

#### **Степень достоверности результатов**

Достоверность научных результатов диссертационной работы обеспечена применением при её выполнении современных методов и аппаратуры, которые широко используются в России и за рубежом в исследовательских центрах. Научные результаты работы подтверждены данными укрупненной и промышленной проверки технологических разработок.

#### **Апробация результатов**

Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на конференциях «Перспективы развития металлургии и машиностроения с использованием завершенных фундаментальных исследований и НИОКР», г. Екатеринбург, 2015г, «Ti-2017 в СНГ», г. Екатеринбург, 2017г.

#### **Личный вклад автора**

Изложенные в работе результаты получены автором лично или при его непосредственном участии: анализ литературных данных, термодинамическое моделирование, лабораторные эксперименты, промышленные испытания, обработка и анализ результатов, формулирование выводов, подготовка материалов к опубликованию.

#### **Публикации**

Основное содержание диссертации изложено в 8 работах, в числе которых 7 - статьи в изданиях из перечня ВАК, 1 – в сборнике докладов научной конференции. Подана заявка на изобретение, получено решение о выдаче патента на изобретение.

**Связь диссертации с планами НИР.** Исследование выполнено в соответствии с планами научно-исследовательской работы Института металлургии УрО РАН (проект № 15-6-3-30).

#### **Структура и объем диссертации**

Диссертационная работа изложена на 109 страницах машинописного текста, содержит 26 рисунков, 22 таблицы, 5 приложений и состоит из введения, шести глав, заключения, списка литературы из 110 источников отечественных и зарубежных авторов.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность диссертационной работы, поставлена цель и сформулированы основные задачи исследования, научная новизна работы, ее практическая значимость, а также положения, выносимые на защиту. Приведены методология и методы исследования, используемые при решении поставленных задач.

**В первой главе** сообщаются краткие сведения о влиянии углерода на физико-механические свойства титановых сплавов, об области применения титановых сплавов, содержащих углерод, способах легирования титана и получения лигатур, приведены производители углеродсодержащих лигатур, и применяемые технологии их изготовления. Сделан вывод о необходимости совершенствования отечественной технологии получения углеродсодержащих лигатур. Сформулированы задачи, решение которых необходимо для достижения поставленной цели.

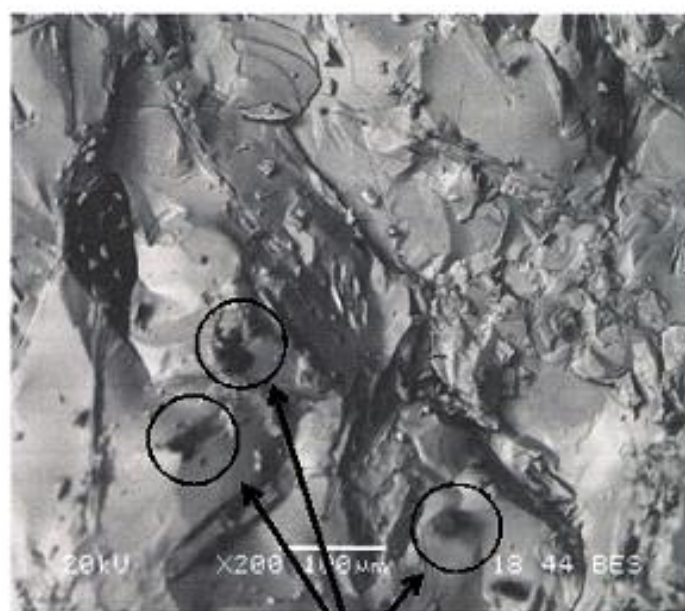
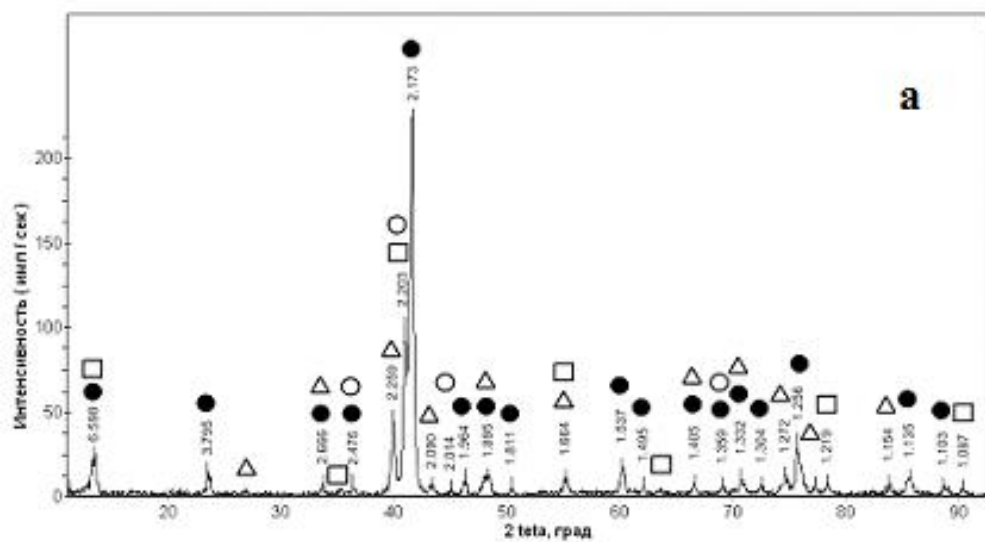
**Во второй главе** изложены результаты изучения фазового состава, микроструктуры компонентов отхода производства лигатуры АВТУ - сплава (39,8 % Al; 50,9% V; 6,3 % Ti; 2,5 % C) и шлака, измерений вязкости, поверхностного натяжения и плотности шлака, состава, %: 49,2 Al; 4,4 Ca; 0,1 Ti; 0,1 Fe; 0,2 V; 0,4 F, 0,2 K.

Фазовый состав лигатуры (Рисунок 1, а) представлен алюминидом ванадия  $V_5Al_8$ ,  $VAl_3$  и твердым раствором на основе карбида  $V_2AlC$ . Рентгеноспектральным микроанализом в матрице некоторых образцов выявлены включения углерода размером от 10 до 300 мкм (рисунок 1, б).

Методами РФА и РСМА в шлаке (состав, % масс.: 92,9  $Al_2O_3$ ; 5,4 CaO; 0,8  $CaF_2$ ; 0,3 VO; 0,2  $TiO_2$ ; 0,1  $SiO_2$ ) выявлены  $Al_2O_3$  и  $CaO(Al_2O_3)_2$ , как основные фазы, и примеси – KCl,  $CaF_2$ . Кроме этого, идентифицированы интерметаллид  $Al_3V_{0.333}Ti_{0.666}$ , присутствующий в виде корольков металла, а также углерод, который был введен в шихту выплавки АВТУ в виде графита, и два алюмината кальция:  $CaAl_2O_4$  и  $Ca_2Al_2O_5$ . Температура плавления (ликвидус) образцов шлака АВТУ, измеренная визуально-политермическим методом, равна  $1880 \pm 20^\circ C$ .

Величины поверхностного натяжения ( $\sigma$ ) и плотности ( $\rho$ ) алюминотермических шлаков (Таблица 1) близки к литературным данным о  $\sigma$  и  $\rho$  чистых расплавов системы  $Al_2O_3$ -CaO.





**графит**

Рисунок 1 – Дифрактограмма (а) и структуры (б) образца лигатуры АВТУ:

● -  $V_5Al_8$ ;  $\Delta$  –  $VAI_3$ ;  $\square$  –  $V_2AlC$ ;  $\circ$  -  $AlV_3$

Таблица 1 – Поверхностное натяжение и плотность шлага АВТУ

| Тип шлага                           | $\sigma$ , мДж/м <sup>2</sup> при $T \approx T_{пл}$ | $\rho$ , г/см <sup>3</sup> при $T$ , °С |      |      |
|-------------------------------------|--|---|------|------|
|                                     |  | 1860                                    | 1880 | 1900 |
| АВТУ                                | 500-520  | 3,15                                    | 2,95 | 2,84 |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CaO | 545  | 2,96                                    | 2,94 | 2,92 |

Расчетные значения (Таблица 2) поверхностного натяжения расплава лигатуры АВТУ ( $\sigma_1$ ) и межфазного натяжения на границе лигатура-шлаг:

$$\sigma_{1,2} = \sigma_1 - \sigma_2, \quad (1)$$

$$\sigma_1 = \sum_{i=1}^k \sigma_i \cdot x_i, \quad (2)$$

при  $\sigma_i$  (мДж/м<sup>2</sup>):  $\sigma_{Al} = 860$ ;  $\sigma_V = 1950$ ;  $\sigma_{Ti} = 1650$ ; указывают на то, что в процессе алуминотермической выплавки лигатуры АВТУ оксидная фаза вносит меньшую долю в величину свободной энергии межфазной границы лигатура-шлак, т.е. капиллярная активность компонентов шлака АВТУ слабо влияет на межфазное натяжение  $\sigma_{1,2}$ . Небольшое количество поверхностно-активных соединений существенно не отражается на адгезии металлической и шлаковой фаз.

Таблица 2 – Межфазное натяжение лигатура АВТУ - шлак

| Содержание в лигатуре, % масс. / % ат. |             |            |            | $\sigma_1$ , мДж/м <sup>2</sup> | $\sigma_{1,2}$<br>мДж/м <sup>2</sup> |
|--|-------------|------------|------------|---------------------------------|--------------------------------------|
| Al                                     | V           | Ti         | C          |                                 |                                      |
| <u>41,0</u>                            | <u>52,0</u> | <u>5,0</u> | <u>2,0</u> | 1234,0                          | 724,0                                |
| 53,9                                   | 36,3        | 3,8        | 6,0        |                                 |                                      |

Зависимость вязкости шлаков от температуры в координатах  $\ln \eta - 1/T$  (Рисунок 2) описывается двумя прямыми, точка пересечения которых, как известно, характеризует температуру начала его кристаллизации. Температура кристаллизации шлака АВТУ – 1860 °С, оцененная таким методом, согласуется с температурой ликвидуса, измеренной визуально-политермическим методом и близка к  $T_{пл}$  чистого расплава Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-СаО при соответствующих значениях концентраций Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Вблизи температуры кристаллизации шлак жидкотекуч, его вязкость менее 0,5 Па·с.

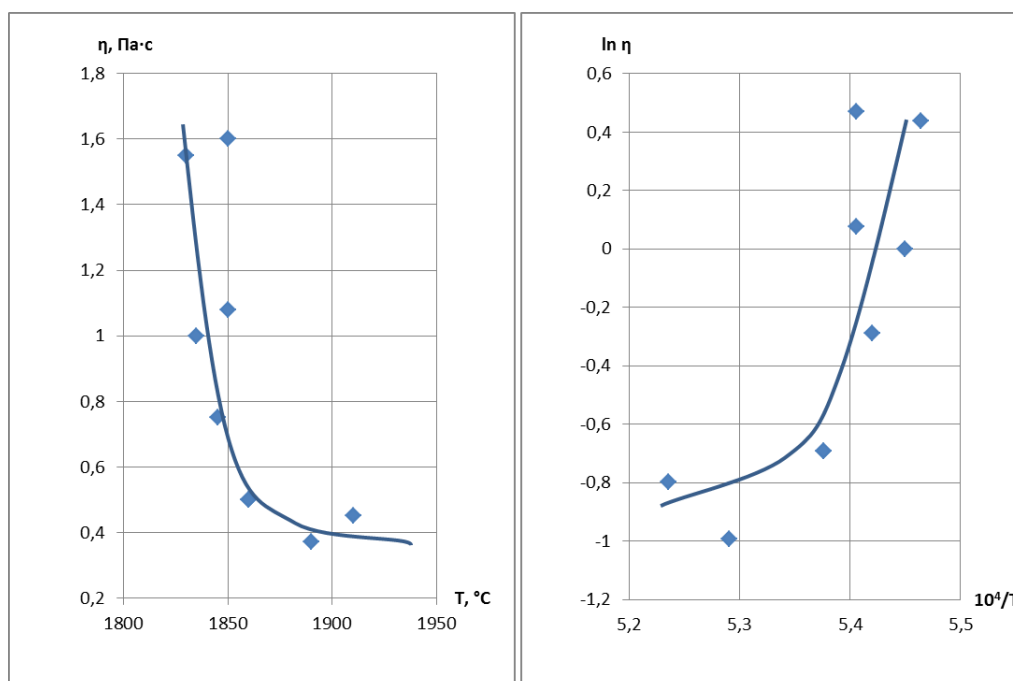


Рисунок 2 – Температурная зависимость вязкости шлака

Результаты изучения состава, свойств сплава и шлака АВТУ указали на целесообразность адаптации метода рафинировочного переплава для переработки отходов АВТУ.

**В третьей главе** методом термодинамического моделирования дана оценка возможности замены графита в шихте выплавки лигатуры АВТУ на карбиды алюминия, кальция или титана.

Согласно термодинамической модели замена углерода карбидом  $Al_4C_3$  в составе шихты, регламентированной технологией промышленного получения лигатуры АВТУ, не оказывает влияния на процесс плавки. Ход фазообразования при нагреве и плавлении шихт с графитом (Рисунок 3, а) и карбидом алюминия (Рисунок 3, б) практически одинаков. Углерод в сплаве АВТУ представлен карбидами ванадия и титана. До  $1500^\circ C$  металлическая фаза преимущественно состоит из алюминидов ванадия ( $VAl_3$ ,  $V_5Al_8$ ,  $V_3Al_2$ ). Доля карбидов ванадия и титана ( $VC$ ,  $V_2C$  и  $TiC$ ) не превышает 17,0 %.

Замена углерода карбидом  $CaC_2$  не повлияет на элементный и фазовый состав сплава АВТУ (Рисунок 3, в). Карбид кальция способен не только полноценно играть роль карбидизатора металлической фазы, но и замещать в шихте выплавки лигатуры АВТУ эквивалентную часть алюминия и повышать ее термичность (Таблица 3). Судя по результатам ТДМ, при применении карбида кальция можно исключить из шихты оксид кальция, сохранив при этом неизменным состав шлака и повысив температуру продуктов плавки.

Замена углерода карбидом титана  $TiC$  не вносит существенных изменений в фазообразование. Сплав, образующийся при плавке шихты, содержащий карбид титана, преимущественно состоит из алюминидов ванадия. Однако количественные соотношения между фазами отличаются (Рисунок 3, г). В сравнении со сплавом, выплавленным с использованием графита, иной состав ожидается у карбидной составляющей. Судя по ТДМ, карбид титана в отличие от  $CaC_2$ , при температурах до  $1500^\circ C$  не принимает активного участия в реакциях восстановления и карбидизации ванадия, а непосредственно переходит из шихты в сплав. Только в области высоких температур равновесный сплав АВТУ может содержать в 2-3 раза меньше карбида ванадия и больше алюминида титана. Образование  $TiAl_3$  может быть следствием реакций взаимодействия между алюминидами ванадия и карбидом титана, например:

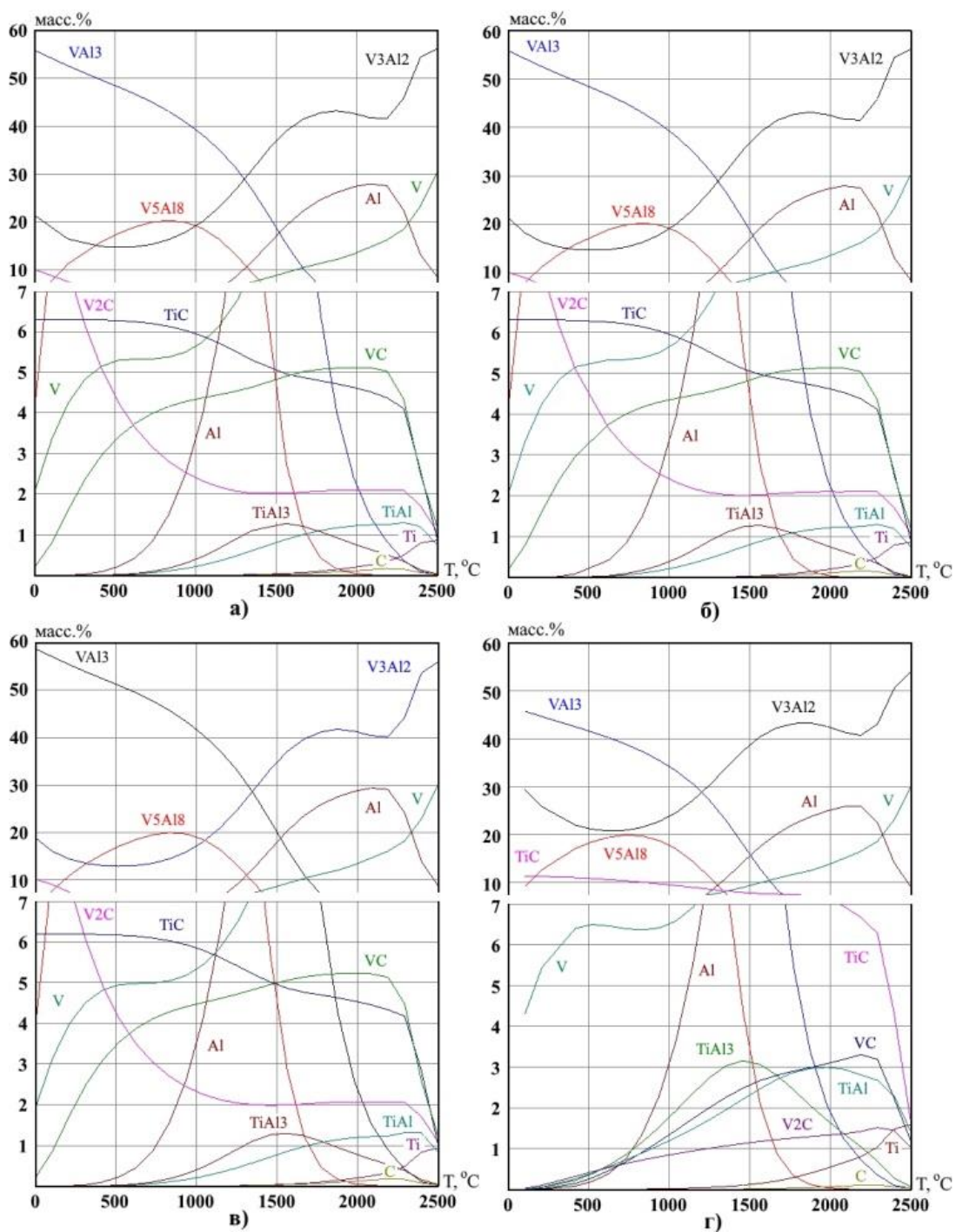
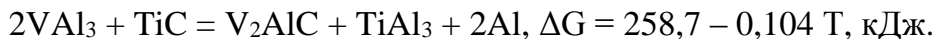
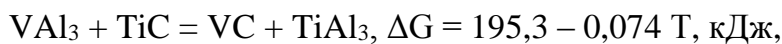


Рисунок 3 – Равновесный фазовый состав сплава, образующегося из шихт, содержащих: графит (а);  $Al_4C_3$  (б);  $CaC_2$  (в);  $TiC$  (г)

Для выплавки лигатуры АВТУ, состав которой идентичен получаемому из шихты, содержащей углерод, необходимо использовать смесь  $TiC+C$ , так как при достижении требуемых ТУ концентраций углерода ( $C \geq 2,0\%$ ) содержание  $Ti$  в сплаве будет в 1,75 раза больше необходимого (Таблица 3).

Таблица 3 – Расчетные показатели плавки шихт, содержащих различные карбидизаторы

| № шихты | Содержание карбидизатора в шихте, % | T <sub>max</sub> плавки, °C | Состав сплава, % масс. |      |       |       | Извлечение в сплав, % |      |      |      |
|---------|-------------------------------------|-----------------------------|------------------------|------|-------|-------|-----------------------|------|------|------|
|         |                                     |                             | C                      | Ti   | C     | Al    | C                     | Ti   | V    | Al   |
| 1       | 1,30 C                              | 3276                        | 2,25                   | 4,91 | 52,21 | 40,63 | 91,1                  | 94,8 | 99,6 | 48,6 |
| 2       | 5,18 Al <sub>4</sub> C <sub>3</sub> | 3201                        | 2,25                   | 4,91 | 52,21 | 40,63 | 91,1                  | 94,8 | 99,6 | 48,6 |
| 3       | 3,43 CaC <sub>2</sub>               | 3387                        | 2,25                   | 4,84 | 51,17 | 41,73 | 93,2                  | 95,2 | 99,6 | 50,9 |
| 4       | 3,53 CaC <sub>2</sub>               | 3399                        | 2,24                   | 4,85 | 51,27 | 41,64 | 92,3                  | 95,3 | 99,6 | 50,7 |
| 5       | 3,47 TiC                            | 3096                        | 1,23                   | 4,75 | 52,70 | 41,32 | 93,8                  | 90,8 | 99,6 | 49,0 |
| 6       | 3,45 TiC + 0,61 C                   | 3176                        | 2,25                   | 4,91 | 52,22 | 40,62 | 93,8                  | 94,6 | 99,6 | 48,6 |
| 7       | 6,33 TiC                            | 3017                        | 2,22                   | 8,59 | 49,89 | 39,30 | 95,7                  | 92,2 | 99,6 | 49,2 |

Таким образом, с точки зрения термодинамики замена в шихте выплавки лигатуры АВТУ карбидизатора - графита на Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>, CaC<sub>2</sub> или TiC + C положительно отразится на извлечении углерода и не вызовет негативных изменений в ее фазовом составе.

**В четвертой главе** приведены результаты выплавки слитков лигатуры АВТУ с применением Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> и CaC<sub>2</sub>, изучения элементного и фазового состава лигатуры, а также распределения углерода по ее фазовым составляющим.

В результате экспериментальных плавок установлено (Таблица 4), что при замене карбидизатора – графита карбидами алюминия или кальция содержание ванадия в сплаве АВТУ остается неизменным, не снижается извлечение ванадия и увеличивается степень усвояемости углерода.

Таблица 4 – Показатели выплавки сплава АВТУ

| Показатель                      | Карбидизатор |                                |                  |
|---------------------------------|--------------|--------------------------------|------------------|
|                                 | Графит       | Al <sub>4</sub> C <sub>3</sub> | CaC <sub>2</sub> |
| Содержание в слитке, % (масс.): |              |                                |                  |
| углерод                         | 2,0-2,5      | 2,20                           | 3,0              |
| кислород                        | 0,2-0,3      | 0,14                           | 0,2              |
| азот                            | < 0,1        | < 0,1                          | < 0,1            |
| Извлечение, %:                  |              |                                |                  |
| ванадия                         | 98,0-99,0    | 99,0                           | 96,0             |
| углерода                        | 83,0-85,0    | 91,0                           | 92,0             |

Согласно результатам РФА, основными фазами сплава АВТУ являются  $Al_8V_5$  и  $Al_3V$ . Карбидная фаза изоструктурна  $V_2AlC$ . Элементный состав карбидной фазы (по данным РСМА) указывает на то, что ее основой является  $V_2AlC$ . В ней, кроме  $V_2AlC$ , присутствуют в заметных количествах простые карбиды и алюминиды титана, ванадия. Слиток сплава, выплавленный с использованием  $Al_4C_3$ , характеризуется хорошей равномерностью распределения углерода, кислорода и карбидной фазы (Рисунок 4, 5).

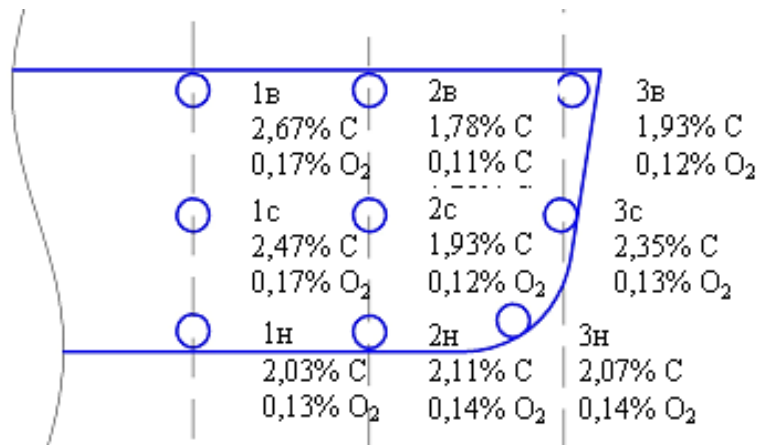


Рисунок 4 – Содержание углерода и кислорода в слитке лигатуры АВТУ

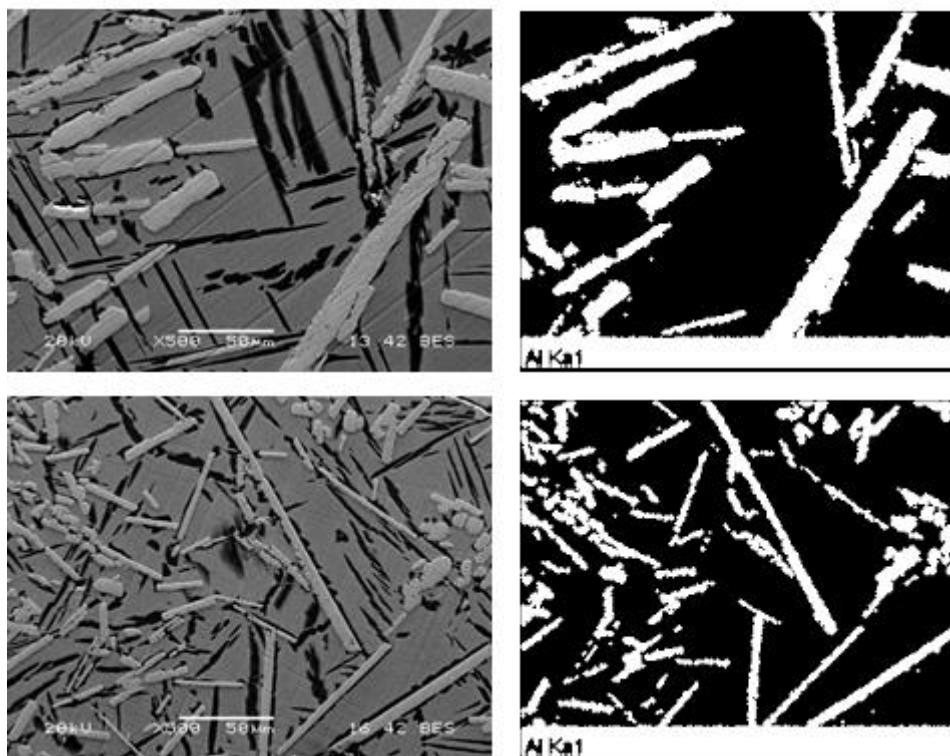


Рисунок 5 – Доля карбидной фазы в структуре слитка:

- а) – образец 2В (число частиц 36, доля 29,3 %);
- б) – образец 2Н (число частиц 77, доля 26,8 %)



Таким образом, химическим анализом, РФА и РСМА установлена идентичность элементного и близость фазовых составов лигатур, выплавленных с применением карбидов  $Al_4C_3$ ,  $CaC_2$  и графита ГТ-1. Важно, что в отличие от лигатуры АВТУ, полученной при плавке шихт, содержащих  $Al_4C_3$  и  $CaC_2$ , не обнаружен элементный углерод.

**В пятой главе** изложены результаты термодинамического обоснования, а также экспериментальной выплавки и изучения состава и служебных характеристик лигатурного сплава V-Al-Fe-C.

Материальный и тепловой балансы алюминотермической плавки, рассчитанные методом ТДМ, показали, что из шихты состава, %: 47,4  $V_2O_5$ ; 44,4 Al; 4,1 Fe; 1,6 C; 2,1 CaO; 0,4  $CaF_2$ , внепечным процессом возможно получить сплав, содержащий, % масс.: V – 51,2; Al – 38,3; Fe – 8,0; C – 2,5. Согласно результатам ТДМ теплотворность шихты – 3051 кДж/моль температура разогрева продуктов (без учета теплотерь) – 3300 °C, выход сплава V-Al-Fe-C – 49,8 % от массы шихты. Фазовый состав сплава представлен алюминидами  $VAI_3$ ,  $V_5Al_8$ , карбидами  $V_2C$ , VC и элементным железом (Рисунок 6). Основа шлака, как и в модели выплавки лигатуры АВТУ, состоит из  $Al_2O_3$  и алюминатов кальция.

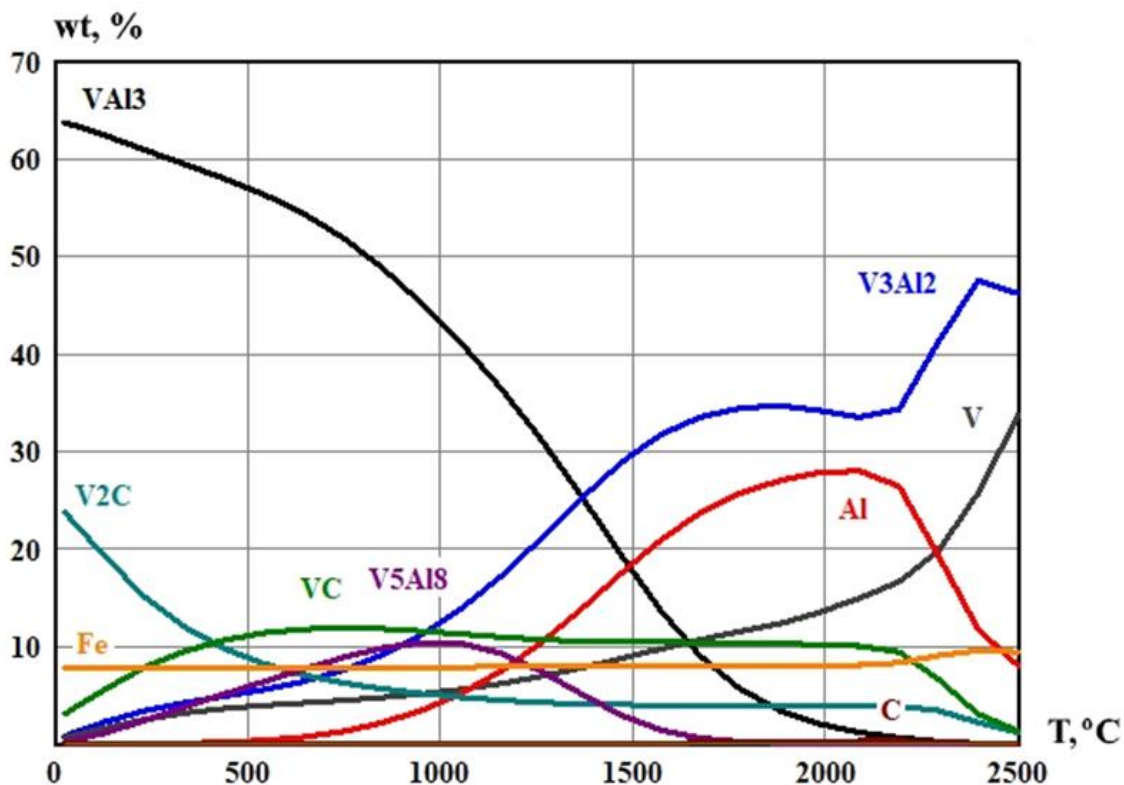


Рисунок 6 – Зависимость равновесного фазового состава сплава V-Al-Fe-C от температуры

Результаты экспериментальных плавов шихт состава, указанного выше, подтвердили возможность выплавки внепечным процессом сплава, состав которого близок к рассчитанному, % масс.: 51,0 V; 36,8 Al; 8,8 Fe; 3,1 C. Содержание O – 0,12 %, N - <0,01 %. Масса слитков Al-V-Fe-C была 99,2 % от расчетного значения. Извлечение ванадия - 96,0 %, степень усвоения углерода – 89,0 %. Плотность сплава определена равной 4,3 г/см<sup>3</sup>. Верхняя и нижняя части слитка имеют одинаковые микроструктуру, фазовые составы и близкий состав фаз, отличающийся от фаз лигатуры АВТУ наличием карбида Fe<sub>3</sub>C (Рисунок 7-8, Таблица 5).

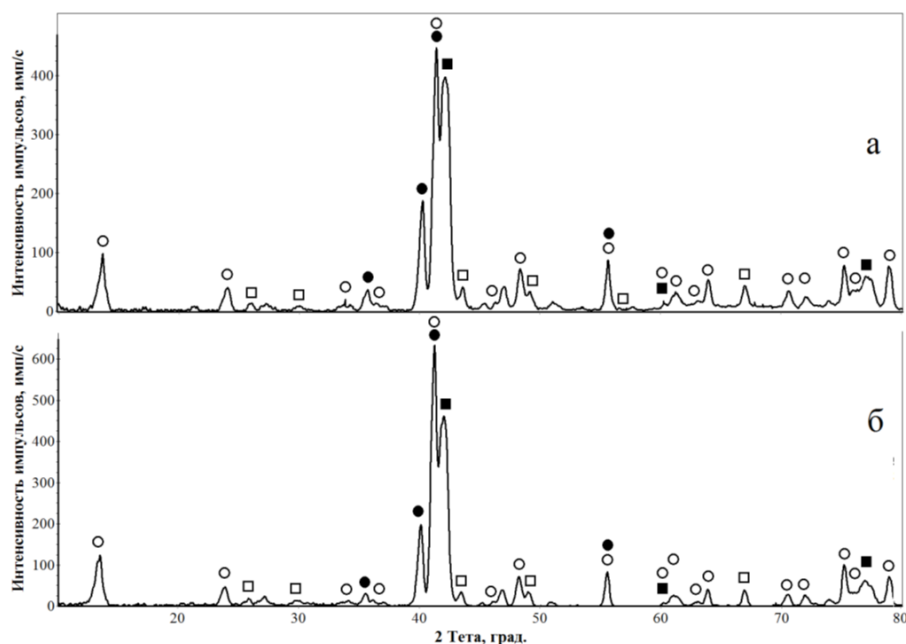


Рисунок 7 – Дифрактограммы лигатуры V-Al-Fe-C:

верхняя – (а) и нижняя – (б) части слитка ○ – Al<sub>8</sub>V<sub>5</sub>, ■ – V<sub>2</sub>AlC, ● – Al<sub>3</sub>V, □ – Fe<sub>3</sub>C

Таблица 5 – Элементный состав фаз в анализируемых точках микроструктур

| Анализируемая область |                  | Лигатура Al-Fe-V-C<br>(верхняя часть слитка, Рисунок 9а) |      |      |      | Фаза  | Лигатура Al-Fe-V-C<br>(нижняя часть слитка, Рисунок 9б) |      |      |      | Фаза  |
|-----------------------|------------------|--|------|------|------|---|---|------|------|------|---|
| № п/п                 | Описание         | Содержание, масс. %                                      |      |      |      |   | Содержание, масс. %                                     |      |      |      |   |
|                       |                  | Al   | V    | Fe   | C    | Al  | V   | Fe   | C    |      |   |
| 1                     | Темные кристаллы | 35,8   | 45,7 | 4,4- | 3,9- | Al <sub>8</sub> V <sub>5</sub> +Fe <sub>3</sub> C             | 37,7  | 50,8 | 2,2- | 4,9- | Al <sub>8</sub> V <sub>5</sub> +Fe <sub>3</sub> C     |
|                       |                  | -  | -    | 14,5 | 4,0  |   | -   | -    | 6,6  | 6,4  |   |
|                       |                  | 39,8   | 51,9 |      |      |   | 40,1  | 51,3 |      |      |   |
| 2                     | Светлые частицы  | 10,7   |      |      | 2,8- | [V] <sub>т.р.</sub> +V <sub>2</sub> AlC                       | 11,1  | 84,1 | 0,2- | 4,0- | [V] <sub>т.р.</sub> +V <sub>2</sub> AlC               |
|                       |                  | -  | 85,8 | 0,3  | 3,1  |   | -   | -    | 0,3  | 4,2  |   |
|                       |                  | 11,1   |      |      |      |   | 11,4  | 84,7 |      |      |   |
| 3                     | Светлая основа   | 27,2   | 45,6 | 20,3 | 2,9- | Al <sub>1,1</sub> VFe <sub>0,3-0,5</sub> C <sub>0,3-0,7</sub> | 28,8  | 49,2 | 18,1 | 3,0- | Al <sub>1,1</sub> VFe <sub>0,3</sub> C <sub>0,3</sub> |
|                       |                  | -  | -    | -    | 3,0  |   | -   | -    | -    | 3,6  |   |
|                       |                  | 28,1   | 48,6 | 24,3 |      |   | 29,3  | 49,5 | 18,4 |      |   |



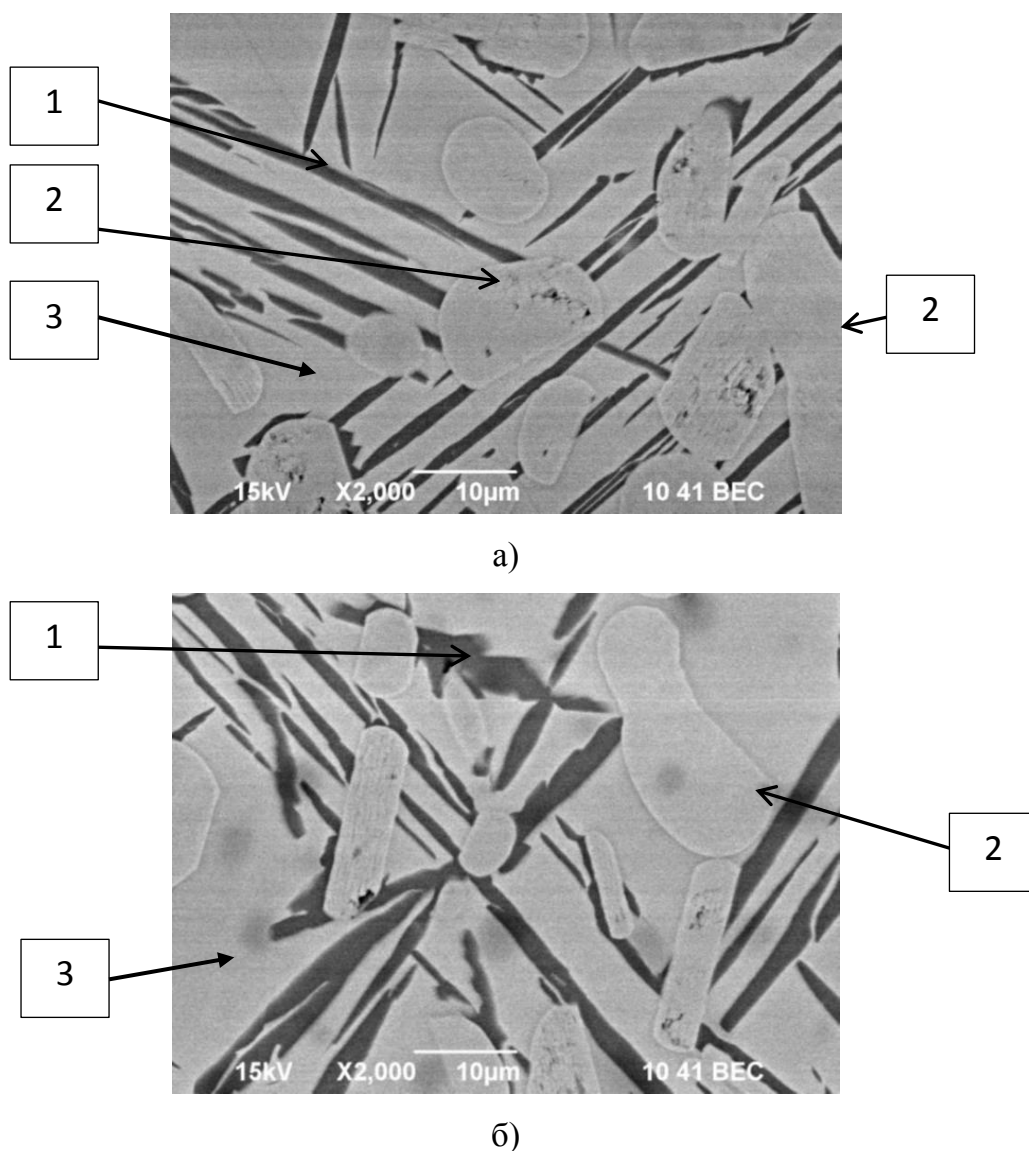
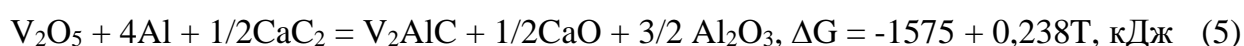
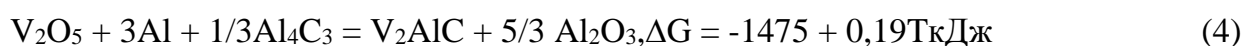
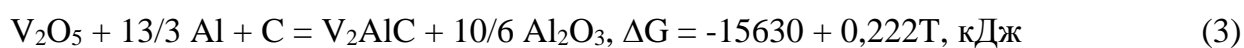


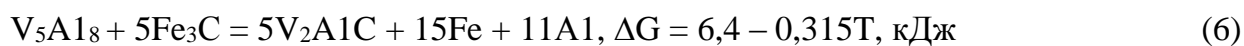
Рисунок 8 – Микроструктуры образца лигатуры V-Al-Fe-C:

а) - верхняя часть слитка, б) – нижняя часть слитка

В составе карбидных фаз сплавов V-Al-Fe-C и Al-V-Ti-C имеется  $V_2AlC$ . Его образование при плавке шихт, содержащих графит,  $Al_4C_3$  или  $CaC_2$ , возможно в ходе восстановления ванадия из  $V_2O_5$ :



а также путем взаимодействия карбидов с алюминидами, например, при выплавке V-Al-Fe-C по реакциям:



Судя по данным ДТА (Рисунок 9), медленное (20 град/мин) нагревание и последующее охлаждение сплава V-Al-Fe-C не сопровождается фазовыми превращениями, приводящими к образованию тугоплавких соединений, регламентированных требованиями к материалам для легирования титана. Температуры ликвидуса и кристаллизации сплава Al-V-Fe-C ниже, чем у лигатуры АВТУ.

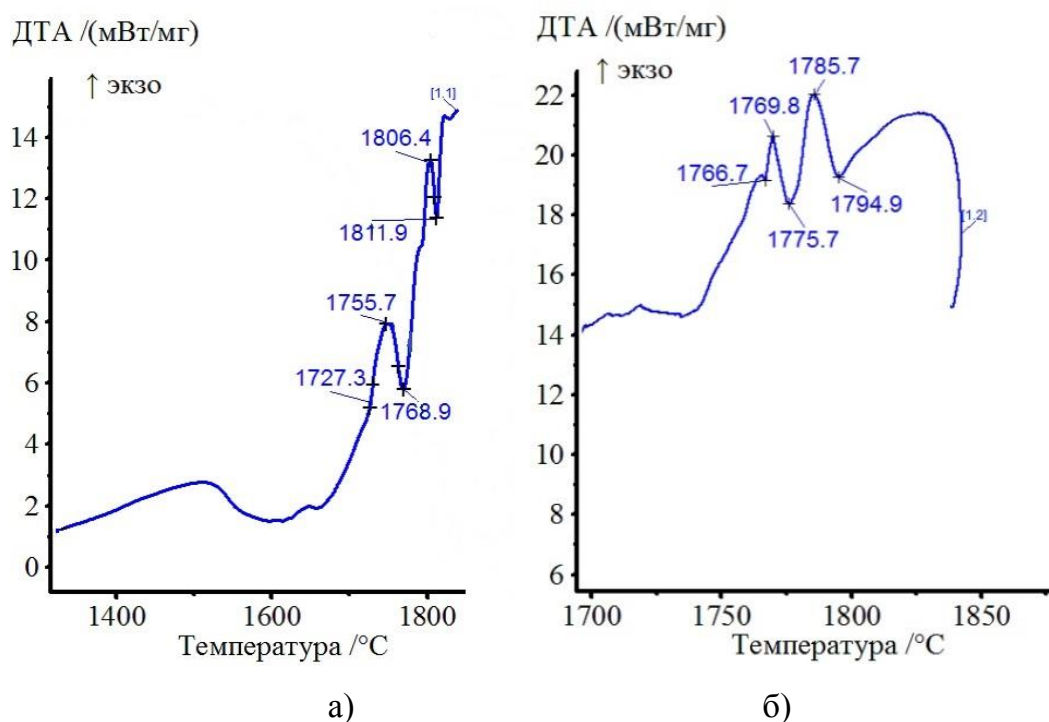


Рисунок 9 – Термограммы нагрева (а) и охлаждения (б) сплава V-Al-Fe-C:

$\nu = 20$  град/мин; ток гелия – 50 мл/мин

Замена титана железом привела к значительному снижению содержания кислорода в сплаве и уменьшению его прочности (Таблица 6), что облегчило проведение операций дробления слитков до товарной крупности. Изготовленная на ОАО «Уралредмет» опытная партия лигатурного сплава V-Al-Fe-C исследована и тестирована на ПАО «Корпорация «ВСМПО-АВИСМА» при вакуум-дуговой выплавке промышленных слитков легированного углеродом и железом сплава Ti-6Al-4V. Результаты тестирования показали целесообразность и эффективность применения лигатуры V-Al-Fe-C в технологии производства титановых сплавов, легированных углеродом. Замена лигатуры АВТУ на V-Al-Fe-C в технологии вакуум-дуговой выплавки титановых сплавов повышает качество слитков и снижает затраты на их изготовление.

Таблица 6 – Служебные характеристики лигатурных сплавов V-Al-Fe-C и АВТУ

| Марка лигатуры | Содержание кислорода, масс. % | Физические характеристики    |                           |                                       |
|----------------|-------------------------------|------------------------------|---------------------------|---------------------------------------|
|                |                               | Плотность, г/см <sup>3</sup> | Температура плавления, °С | Механическая прочность на сжатие, МПа |
| V-Al-Fe-C      | 0,12                          | 4,3                          | 1812                      | 370                                   |
| АВТУ           | 0,30                          | 4,1                          | 1880                      | 680                                   |

**В шестой главе** изложены результаты испытаний технологии рафинировочного вакуумно-индукционного переплава отходов и бракованной лигатуры АВТУ.

Для плавки отходов АВТУ на промышленной установке УППФ-3М были опробованы тигли из графита марки ГМЗ и керамические (на основе Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) тигли ТА-505 производства Eng. Ceramics (США). Набивные тигли не рассматривали ввиду конструктивных особенностей установки, не позволяющих использовать такой тип футеровки.

Тигли ТА-505 показали низкую термостойкость, они выдерживали не более 5 плавов. Из-за низкой термостойкости и высокой стоимости применение керамических тиглей ТА-505 было признано нецелесообразным. Стандартные тигли из графита марки ГМЗ выдерживали до 30 плавов. В ходе опытных плавов они показали хорошую химическую и термическую стойкость и не вносили дополнительно примесей.

Вакуум-индукционным переплавом перерабатывали отходы лигатуры АВТУ крупностью от 3 до 100 мм, содержащие от 48 до 52 % V; 38-41 % Al; 4-6 % Ti; 1,5-2,2 % С, шлак и примеси - остальное. Подготовка их к плавке заключалась в выборе отходов близких по крупности и химическому составу.

Отходы загружали в тигель, затем установку вакуумировали до остаточного давления не более 0,2 мм рт. ст., заполняли объем установки аргоном до давления 0,2-0,6 кгс/см<sup>2</sup> и, постепенно повышая нагрузку, подаваемую на индуктор, производили расплавление материала. После расплавления загруженного материала нагрузку на индуктор отключали и производили слив расплава в графитовую изложницу, при этом часть металлического расплава (около 5%) оставляли в тигле в виде «болота».

Результаты испытаний (Таблица 7) показали, что рафинировочный вакуум-индукционный переплав отходов лигатуры АВТУ в графитовых тиглях позволяет получать слитки, соответствующие требованиям ТУ 48-4-411-83. Технология вакуум-индукционного переплава отходов, образующихся в производстве лигатуры АВТУ

внепечным алюминотермическим методом, внедрена на ОАО «Уралредмет». Согласно результатам промышленных испытаний, технология рафинировочного вакуум-индукционного переплава позволяет извлекать из отходов лигатуры АВТУ не менее 86,0 % ванадия в готовую продукцию.

Таблица 7 – Пример состава слитков, выплавленных вакуум-индукционным методом

| Плавка №      | Содержание, % масс. |       |      |         |      |
|---------------|---------------------|-------|------|---------|------|
|               | V                   | Al    | Ti   | C       | Cu   |
| 1             | 51,8                | 39,6  | 5,8  | 2,3     | 0,15 |
| 2             | 51,6                | 39,8  | 5,9  | 2,2     | 0,16 |
| 3             | 51,6                | 39,7  | 6,0  | 2,2     | 0,11 |
| 4             | 51,7                | 39,8  | 5,9  | 2,1     | 0,17 |
| 5             | 51,8                | 39,0  | 6,2  | 2,6     | 0,16 |
| Требования ТУ | 45-60               | 24-50 | Ост. | 1,8-3,5 | <0.2 |

Таким образом, дополнение внепечной алюминотермической выплавки лигатуры АВТУ операцией рафинировочного вакуум-индукционного переплава отходов позволило увеличить извлечение ванадия в товарную продукцию с 75 % до 91,0 %. Товарная лигатура марки АВТУ, полученная вакуум-индукционным рафинировочным переплавом, используется на ПАО «Корпорация ВСМПО-АВИСМА» для легирования титановых сплавов углеродом.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Изучены состав и свойства продуктов алюминотермической выплавки лигатуры Al-V-Ti-C марки АВТУ. Выявлено, что основными составляющими лигатуры являются алюминиды ванадия  $V_5Al_8$ ,  $VAI_3$  и карбид  $V_2AlC$ . В структуре отдельных образцов лигатур обнаружен элементный углерод и предположительно оксикарбиды или карбонитриды титана, ванадия. Основа шлака АВТУ – оксид алюминия, в котором в виде обособленных фаз находятся алюминаты кальция, а отдельные мелкие включения фторида кальция, хлорид калия, элементного углерода, алюмининада титана и частицы лигатурного сплава.

2. Поверхностное натяжение расплава шлака вблизи температуры ликвидуса ( $\sigma = 500-520$  мДж/м<sup>2</sup>) и плотность ( $\rho = 3,1-3,2$  г/см<sup>3</sup>), мало отличаются от значений  $\sigma$  и  $\rho$  чистых расплавов системы  $Al_2O_3-CaO$ . Шлак вносит меньшую долю в величину свободной энергии межфазной границы лигатура-шлак. Вязкость шлака в

жидкотекучем состоянии не более 5,0 Пз, температура начала кристаллизации шлака АВТУ ~ 1860 °С. Состав, свойства сплава и шлака АВТУ позволяет применить для переработки металло-шлаковых отходов производства лигатуры АВТУ метод рафинировочного переплава.

3. Методом термодинамического моделирования показано и экспериментально подтверждено, что замена углерода в шихте выплавки лигатуры АВТУ карбидами  $Al_4C_3$ ,  $CaC_2$  не вносит негативных изменений в элементный, фазовый составы продуктов плавки и не снижает степень извлечения металлов и углерода. Установлена идентичность фазовых составов сплавов Al-V-Ti-C, выплавленных из шихт содержащих углерод в виде графита ГТ-1, карбидов алюминия и кальция. Матрица и карбидная фаза сплавов представлена в основном алюминидами ванадия  $V_5Al_8$ ,  $VA1_3$  и  $V_2AlC$ , соответственно. Существенно важным отличием слитков Al-V-Ti-C, полученных при плавке шихт, содержащих  $Al_4C_3$  и  $CaC_2$ , является отсутствие в них элементного углерода.

4. Термодинамически обоснованы состав и технология внепечной алюминотермической выплавки нового сплава V-Al-Fe-C, предназначенного для легирования титана. В ходе испытаний и промышленной выплавки на ОАО «Уралредмет» получены слитки V-Al-Fe-C, характеризующиеся высокой равномерностью распределения углерода, низким содержанием кислорода ( $\leq 0,3$  % масс.) и азота ( $\leq 0,1$  % масс.), небольшой плотностью ( $4,3$  г/см<sup>3</sup>) и невысокой температурой ликвидуса (1812 °С). Фазовый состав сплава V-Al-Fe-C, идентичного лигатуре АВТУ по содержанию ванадия, алюминия и углерода, представлен в основном алюминидами  $Al_8V_5$ ,  $VA1_3$  и карбидами  $V_2AlC$ ,  $Fe_3C$ .

Опытная партия лигатуры V-Al-Fe-C успешно прошла тестирование на ПАО «Корпорация «ВСМПО-АВИСМА» при вакуум-дуговой выплавке промышленных слитков массой 4000 кг сплава Ti-6Al-4V, легированного углеродом и железом.

5. Разработан и в опытно-промышленном масштабе испытан вакуум-индукционный процесс рафинирования некондиционной продукции и отходов, образующихся при производстве лигатуры АВТУ. Результатами испытаний на промышленной установке УППФ-3М ОАО «Уралредмет» подтверждено, что вакуум-индукционным переплавом в графитовом тигле можно рафинировать некондиционную лигатуру и отходы АВТУ от неметаллических, тугоплавких

включений и получать слитки лигатуры с требуемыми ТУ содержаниями кислорода ( $\leq 0,1$  % масс.) и азота ( $\leq 0,05$  % масс.). На ОАО «Уралредмет» «традиционная» выпечная алюминотермическая технология получения слитков лигатуры АВТУ дополнена вакуум-индукционным переплавом некондиционной лигатуры и отходов АВТУ и таким путем организован дуплекс-процесс производства слитков лигатуры АВТУ. Это позволило вовлечь в производство ранее не перерабатывавшиеся отходы и некондиционную лигатуру АВТУ и за счет этого увеличить извлечение ванадия в товарную продукцию до 91,0 %. Потребитель лигатуры – ПАО «Корпорация ВСМПО-АВИСМА» положительно оценил качество лигатуры АВТУ, полученной на ОАО «Уралредмет» дуплекс-процессом.

### **Рекомендации и перспективы дальнейшей разработки темы.**

Результаты изучения возможности замены графита в шихте лигатуры АВТУ на альтернативный карбидизатор свидетельствуют о целесообразности расширения исследований в направлении замены графита в шихтах алюминотермической выплавки лигатур АМВТУ, АМНТУ и V-Al-N-C.

Положительные результаты вакуум-индукционного переплава отходов и некондиционной лигатуры АВТУ указывают на целесообразность испытания технологии переплава отходов лигатуры V-Al-Fe-C вакуум-индукционным методом.

### **Основное содержание диссертации изложено в следующих печатных работах:**

*В научных изданиях, рекомендуемых ВАК РФ:*

1. Вохменцев, С. А. Выплавка лигатуры алюминий-ванадий-титан-углерод (АВТУ) дуплекс-процессом / С. А. Вохменцев, А. Н. Рылов, М. В. Трубачев, Д. В. Таранов, В. М. Чумарев, А. В. Ларионов // Титан. – 2016. – № 3 – С. 43-46.

2. Вохменцев, С. А. Фазовый состав продуктов алюминотермической выплавки лигатуры Al-V-Ti-C / С. А. Вохменцев, В. М. Чумарев, А. В. Ларионов, С. В. Жидовинова, Д. В. Таранов // Титан. – 2017. – № 3 – С. 20-23.

3. Вохменцев, С. А. Фазовый состав и термические свойства шлаков выпечной выплавки лигатур АВТУ, АХМК и АЦМО / С. А. Вохменцев, А. В. Ларионов, Р. И. Гуляева, В. М. Чумарев // Цветные металлы. – 2017. – №. 11. – С. 60-64.

4. Чумарев, В. М. Моделирование алюминотермической выплавки углеродсодержащих лигатур для титановых сплавов / В. М. Чумарев, Л. Ю. Удоева,

А. В. Ларионов, С. А. Вохменцев, Д. В. Таранов // Бутлеровские сообщения. – 2017. – Т. 49 – № 1 – С. 50-56.

5. Чумарев, В. М. Вязкость шлаков алюминотермического производства лигатур для титановых сплавов / В. М. Чумарев, С. А. Истомин, В. В. Рябов, А. В. Ларионов, Д. В. Таранов, С. А. Вохменцев, М. В. Трубачев // Титан. – 2017. – № 3 – С. 24-27.

6. Чумарев, В. М. Поверхностное натяжение и плотность жидких шлаков алюминотермической выплавки лигатур Al-V-Ti-C (АВТУ) и Al-Cr-Mo-Si (АХМК) / В. М. Чумарев, А. В. Ларионов, Д. В. Таранов, С. А. Вохменцев // Титан. – 2017. – № 4. – С. 4-7.

7. Ларионов, А. В. Термодинамическое моделирование процесса алюминотермической выплавки лигатуры Al-V-Ti-C / А. В. Ларионов, В. М. Чумарев, Л. Ю. Удоева, Д. В. Таранов, С. А. Вохменцев // Бутлеровские сообщения. – 2017. – Т. 49. – № 1. – С. 43-49.

*В других изданиях:*

1. Трубачев, М. В. Выплавка лигатур редких металлов дуплекс-процессом / М. В. Трубачев, И. А. Паньков, С. А. Вохменцев, А. Н. Рылов, А. В. Ларионов, В. М. Чумарев // Труды научно-практической конференции с международным участием и элементами школы молодых ученых «Перспективы развития металлургии и машиностроения с использованием завершенных фундаментальных исследований и НИОКР». – Екатеринбург: Уральский рабочий. – 2015. – С. 370-374.

2. Лигатура для выплавки титановых сплавов / М. О. Ледер, И. Ю. Пузаков, Н. Ю. Таренкова, А. В. Зелянский, А. Н. Рылов, А. П. Алешин, М. В. Трубачев, С. А. Вохменцев, А. В. Ларионов // Заявка на изобретение №2017129166 от 15.08.2017.

Подписано в печать \_\_.\_\_.2018      Формат 60x84 1/16  
Бумага офсетная Печать офсетная Усл. печ. л. 1,0 Заказ №\_\_\_\_ Тираж 110 экз.

Отпечатано в типографии ООО «Издательство УМЦ УПИ»  
г. Екатеринбург, ул. Гагарина, 35а, оф. 2, тел.: (343) 362-91-16, 362-91-17