

УДК 621.763:621.74.043

Л.П. КЛИМЕНКО, В.І. АНДРЕЄВ, О.Ф. ПРИЩЕПОВ, Л.М. ДИХТА, В.Ю. ГОЛДУН

*Чорноморський державний університет імені Петра Могили, Миколаїв, Україна***ВИЗНАЧЕННЯ КРИТИЧНИХ ТЕМПЕРАТУР РОБОТИ КОКІЛІВ  
З КОМПОЗИЦІЙНИХ ПОРИСТИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ ТИТАНОВОЇ ГУБКИ**

*З метою визначення критичної температури роботи кокілю, виготовленого з композиційного пористого матеріалу, розглянуто деякі особливості структурних перетворень титану та хімічну активність зразків при тепловому навантаженні за наступною програмою: нагрівання від кімнатної температури до температури 950 °С зі швидкістю 30 °С/хв; витримка при температурі 950 °С; охолодження до температури 350 °С зі швидкістю 30 °С/хв. Хімічна активність зразка перевірялася методом синхронного термічного аналізу. Мета дослідження – встановити максимальну робочу температуру для кокілів виготовлених з композиційних пористих матеріалів на основі титанової губки. За результатами дослідження встановлено, що оптимальна робоча температура для кокілю з композиційного матеріалу на основі титану становить 500 °С.*

**Ключові слова:** кокіль, титан, композиційний пористий матеріал, синхронний термічний аналіз, термогравіметрія, диференціальна скануюча калориметрія, губчатий титан, дослідний зразок, температура.

**Вступ**

Одним з основних методів виготовлення заготовок деталей машин є литво. В практиці ливарного виробництва здебільшого використовуються ливарні форми виготовлені зі сталі, чавуну або піщано-глинистих сумішей. Але рівень розвитку сучасних технологій потребує вдосконалення існуючих технологій ливарного виробництва, зокрема кокільного лиття. Це безпосередньо стосується використання принципів нових матеріалів для виготовлення ливарних форм. Провідне місце серед нових конструкційних матеріалів, на сьогоднішній день, займають композиційні матеріали. Саме тому автори пропонують використовувати для виготовлення ливарних форм пористий губчатий титан та титановий порошок, як матеріали з достатньо низькими теплофізичними властивостями. Розроблений матеріал має властивості разових піщано-глинистих сумішей, але використовується для виготовлення постійних ливарних форм.

**Предметом дослідження** є ливарні форми виготовлені з композиційного пористого матеріалу на основі губчатого титану. Зазначений матеріал при нагріванні стає хімічно активним. Підвищена хімічна активність та особливості структурних перетворень титанової губки призводить до активного газонасичення та окрихчування матеріалу.

**1. Особливості структурних перетворень титану**

Мікро- та макроструктура напівфабрикатів з титану формується в результаті двох основних процесів: перекристалізації при  $\beta \rightarrow \alpha$ -перетворенні та рекриста-

лізації. Теплота  $\alpha \leftrightarrow \beta$ -перетворення у титана складає 850 кал/г-атом, що більш ніж в 4 рази перевищує теплоту перетворення  $\alpha \leftrightarrow \gamma$  у заліза [1]. В зв'язку з цим, енергетично, початок  $\alpha \leftrightarrow \beta$ -переходу в титані більш ускладнений, ніж у заліза, але після початку реакції швидкість його протікання значно вища.

Різниця питомих об'ємів кристалічних ґратниць  $\alpha$  та  $\beta$ -модифікацій титана відносно невелика – близько 0,17%. Модуль пружності у титана при всіх температурах приблизно в 2 рази менший, ніж у заліза. В результаті цього пружна енергія при рості зародка нової фази при поліморфному перетворенні титана значно нижча, ніж при поліморфному перетворенні заліза, що значно полегшує ріст зародків. Дифузійна рухливість атомів у титана як  $\alpha$ - так і  $\beta$ -модифікацій, більш вища ніж у заліза.

Таким чином, нагрівання титанових напівфабрикатів вище температури поліморфного перетворення незалежно від умов нагрівання – охолодження (швидкість, температура і т. д.) завжди призводить до укрупнення структури [2].

**2. Результати досліджень**

При кокільному литві робоча температура ливарних форм не перевищує 550...650 °С. [3] Використання кокілів виготовлених з композиційних пористих матеріалів на основі губчатого титану, при даній температурі, є дещо проблематичним. Проблема полягає в тому, що при нагрівання пористої титанової форми до зазначеної температури, титанова губка починає активно взаємодіяти з киснем, воднем та азотом, які входять до складу повітря. У

разі отримання матеріалом лише 0,003%  $H_2$ , 0,02%  $N_2$  або лише 0,7%  $O_2$  основний компонент композиції титанова губка повністю втрачає здатність до пластичного деформування та крихко руйнується [2].

З метою встановлення критичної температури роботи пористих титанових форм було виготовлено експериментальні зразки пористого композиційного матеріалу на основі губчатого титану (рис. 1).



Рис. 1. Зразок композиційного пористого матеріалу на основі титанової губки

Зразки виготовлялися методом прямого пресування з порошку губчатого титану марки ТГ-ТВ фракція  $-1,3+0$  мм, з додаванням 7 % ливарного графіту. Хімічний склад зразка: 1,425% – Fe; 0,017% – C; 0,057 – Cl; 0,073% –  $N_2$ ; 98,428% – Ti. Маса зразків  $32 \pm 5$  мг. Зразки досліджувалися методом синхронного термічного аналізу (СТА) на термічному аналізаторі STA 449 F1 Jupiter фірми «NETZSCH» Німеччина.

Метод синхронного термічного аналізу поєднує в собі методи термогравіметрії та диференціальної скануючої калориметрії (ДСК) в одному дослідженні. Калориметрія – група методів фізико-хімічного аналізу, в яких вимірюється теплота різноманітних процесів: хімічних реакцій, фазових переходів, теплоємність. В методі ДСК теплоту визначають через тепловий потік – похідну теплоти за часом. Теплові потоки вимірюються за різницею температур в двох точках вимірювальної системи в один момент часу:

$$\Phi \sim \Delta T = T(x_2) - T(x_1) = f(x). \quad (1)$$

Вимірювання можна проводити як за ізотермічних умов, так і в динамічному режимі при програмуваній зміні температури оболонки.

Термогравіметрія – метод термічного аналізу, який полягає у безперервній реєстрації зміни маси зразка в залежності від його температури в умовах запрограмованої зміни температури середовища.

Аналіз дослідних зразків проводиться за наступною програмою дослідження: нагрівання зразка від кімнатної температури до температури 950 °C зі швидкістю 30 °C/хв., витримка 10 хвилин при тем-

пературі 950 °C, охолодження до температури 350 °C зі швидкістю 30 °C/хв., газове середовище проведення дослідження – повітря.

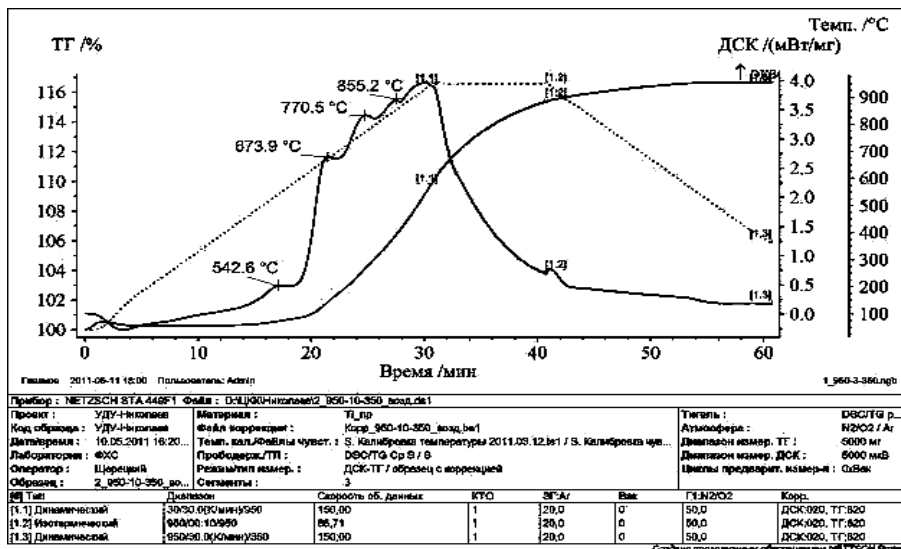
Крива ДСК на рис. 2, а має ряд аномалій.

Аномалією називається любе відхилення від монотонної зміни залежності сигналу від часу на кривій ДСК. Такі відхилення можливі при протіканні в зразку процесів, які пов'язані з виділенням або поглинанням теплоти (хімічні реакції, фазові переходи першого роду).

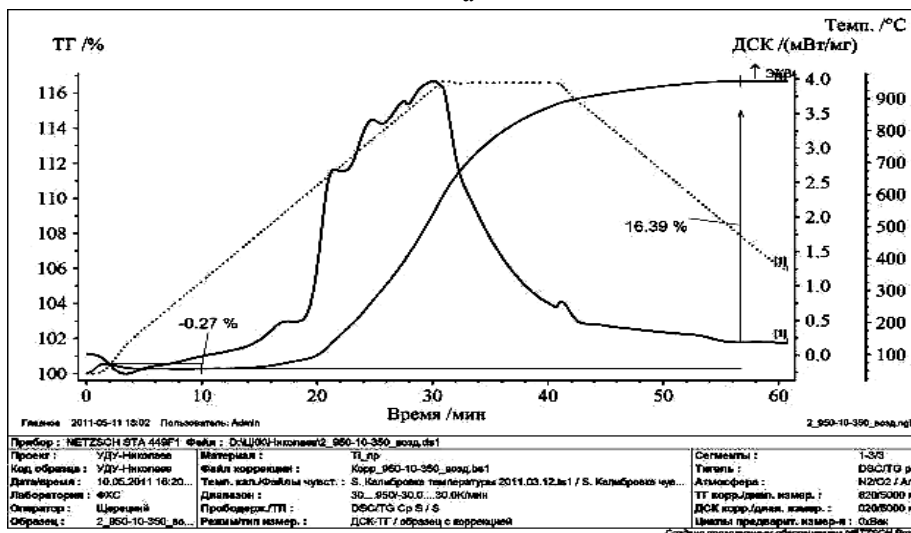
Якщо в зразку відбувається якась хімічна реакція, він випромінює або поглинає теплоту. В результаті генерується додатковий тепловий потік  $\Phi_r$ , причому  $\Phi_r > 0$  для ендотермічних реакцій (процесів, що протікають з поглинанням теплоти) та  $\Phi_r < 0$  для екзотермічних (процесів, що протікають з виділенням теплоти). Як видно з графіку на рис. 2, а, хімічні перетворення в дослідному матеріалі починаються при температурі 542,6 °C, чому відповідає скачок кривої ДСК. При подальшому нагріванні зразка до температури 950 °C, відбувається різке збільшення теплового потоку, який підводиться до зразка, про що свідчить кут нахилу кривої ДСК до вісі часу. Окрім того на деяких ділянках кривої ДСК спостерігається вирівнювання теплового потоку. Тепловий потік, що підводиться до зразка стабілізується при наступних значеннях температури: 673,9 °C, 770,5 °C та 855,2 °C. При нагріванні зразка до зазначених температур на кривій ДСК з'являються прямолінійні ділянки. Кожна ділянка свідчить про стабілізацію системи на незначний період часу, після чого знову спостерігається скачок кривої ДСК, що свідчить про початок протікання певних хімічних реакцій. Слід також зазначити, що при досягненні зразком температури 882 °C відбувається алотропічне перетворення  $\alpha$ -титану на  $\beta$ -титан, що також супроводжується генеруванням додаткового теплового потоку [4]. При досягненні зразком температури ізотермічної витримки (950 °C), спостерігається падіння теплового потоку. Під час ізотермічної витримки зразка відбувається стабілізація його хімічного складу та маси, про що свідчить вирівнювання кривої ДСК та термогравіметричної кривої.

Результати термогравіметричного аналізу показують збільшення маси зразка на 16,4% після закінчення експерименту (рис. 2, б). З графіку видно, що інтенсивне зростання маси зразка відбувається під час протікання хімічних реакцій в матеріалі. В режимі ізотермічної витримки при температурі 950 °C інтенсивність зростання маси дещо знижується. Остаточна стабілізація маси зразка спостерігається під час його охолодження до температури 350 °C.

Виходячи з результатів СТА можна стверджувати, що кокілі виготовлені з даного матеріалу можуть працювати без будь-яких змін в їх хімічному та структурному складі до температури 500 °C.



а



б

Рис. 2. Результаты СТА зразка композиційного пористого матеріалу на основі титанової губки

При нагріванні матеріалу вище 540 °C починається інтенсифікація процесів газонасичення матеріалу. Це призводить до утворення окисних плівок на поверхні зерен матеріалу, які викликають руйнування міжчасткових зв'язків.

Слід також зазначити, що робочі поверхні форми нагріваються до значно більших температур ніж весь об'єм матеріалу форми. Тому актуальною залишається задача захисту робочої поверхні кокілю від газонасичення та термічного удару під час експлуатації.

Існує два шляхи вирішення даної проблеми: хімічний та технологічний. Суть хімічного методу полягає в додаванні до композиції складників, які під час спікання композиційного матеріалу можуть утворити стабільні хімічні сполуки стійкі до високо-температурного впливу. Технологічний метод передбачає напilenня на робочі поверхні кокілю шару захисного термостійкого матеріалу.

### Висновки

1. Експериментальне визначення критичних температур роботи кокілів з композиційних пористих матеріалів на основі титанової губки проводилося з використанням методу синхронного термічного аналізу. В результаті дослідження було встановлено, що критичною температурою для кокілів виготовлених з запропонованого матеріалу є температура 542,6 °C. При нагріванні матеріалу до зазначеної температури він починає активно взаємодіяти з газами, які входять до складу повітря, що призводить до окислення зерен матеріалу.

2. Для кокілів виготовлених з композиційних пористих матеріалів на основі титану рекомендована робоча температура становить 500 °C.

3. Актуальною залишається задача захисту робочих поверхонь ливарної форми від термічного удару та газонасичення під час експлуатації.

## Література

1. Мороз Л.С. Титан и его сплавы / Л.С. Мороз, Б.Б. Чечулин, И.В. Полин. – Л.: Судпромгиз, 1960. – Т. 1. – 516 с.
2. Титановые сплавы в машиностроении / Б.Б. Чечулин, С.С. Ушков, И.Н. Разуваева, В.Н. Гольдфайн; под ред. Г.И. Капырина. – Л.: Машиностроение, 1977. – 241 с.
3. Бураков С.Л. Литье в кокиль / С.Л. Бураков, А.И. Вейник, Н.П. Дубинин; под ред. А.И. Вейника. – М.: Машиностроение, 1980. – 415 с.
4. Панов В.С. Технология и свойства спеченных твердых сплавов и изделий из них / В.С. Панов, А. М. Чувилин. – М.: МИСИС, 2001. – 428 с.
5. Материаловедение и технология металлов / Г.П. Фетисов, М.Г. Карлман, В.М. Матюнин, В.С. Гаврилюк, В.С. Соколов, Н.Х. Соколова, Л.В. Тутатчикова, И.П. Спирихин, В.А. Гольцов. – М.: Высшая школа, 2001. – 640 с.
6. Либенсон Г.А. Производство порошковых изделий / Г.А. Либенсон. – М.: Металлургия, 1990. – 240 с.
7. Абковиц С. Титан в промышленности / С. Абковиц, Дж. Бурке, Р. Хильц. – М.: ОБОРОНГИЗ, 1957. – 346 с.

Надійшла до редакції 20.05.2011

**Рецензент:** д-р техн. наук, проф. Ю.П. Кондратенко, Чорноморський державний університет ім. П. Могили, Миколаїв, Україна.

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРИТИЧЕСКИХ ТЕМПЕРАТУР РАБОТЫ КОКИЛЕЙ ИЗ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ТИТАНОВОЙ ГУБКИ

*Л.П. Клименко, В.И. Андреев, О.Ф. Прищепов, Л.М. Дыхта, В.Ю. Голдун*

С целью определения критической температуры работы кокиля, изготовленного из композиционного пористого материала, рассматривались некоторые особенности структурных превращений титана и химическая активность образца при тепловой нагрузке по следующей программе: нагрев от комнатной температуры до температуры 950 °С со скоростью 30 °С/мин.; выдержка при температуре 950 °С; охлаждение до температуры 350 °С со скоростью 30 °С/мин.. Химическая активность образца проверялась методом синхронного термического анализа. Цель исследования – установить максимальную рабочую температуру для кокилей изготовленных из композиционных пористых материалов на основе титановой губки. В результате исследования установлено, что оптимальная рабочая температура для кокиля из композиционного материала на основе титана составляет 500 °С.

**Ключевые слова:** кокиль, титан, композиционный пористый материал, синхронный термический анализ, термогравиметрия, дифференциальная сканирующая калориметрия, губчатый титан, исследуемый образец, температура.

### DEFINITION OF CRITICAL TEMPERATURES OF MOLDS ACTION MADE FROM COMPOSITE CELLULAR MATERIALS BASED ON THE TITANIUM SPONGE

*L.P. Klymeko, V.I. Andreev, O.A. Pryshchepov, L.M. Dykhta, V.Yu. Goldun*

For the purpose of critical temperature definition of molds action, made of a composite cellular material, some features of structural transformations of the titanium and chemical activity of the sample were considered at thermal loading under the following program: heating from room temperature to temperature 950 °С with a speed of 30 °С/min.; endurance at temperature 950 °С; cooling to temperature 350 °С with speed of 30 °С/min. Chemical activity of the sample was checked by a method of the synchronous thermal analysis. A research objective – to establish the maximum working temperature for molds made of composite cellular materials based on the titanium sponge. As a result of research it is established that the optimum working temperature for molds made of composite material based on the titanium makes a 500 °С.

**Key words:** mold, titanium, composition cellular material, synchronous thermal analysis, thermogravimetric analysis, differential scanning calorimetry, spongy titanium, investigated sample, temperature.

**Клименко Леонід Павлович** – д-р техн. наук, професор кафедри екології та природокористування Чорноморського державного університету ім. П. Могили, Миколаїв, Україна, e-mail: rector@kma.mk.ua.

**Андрєєв Вячеслав Иванович** – канд. техн. наук, доцент, завідувач науково-дослідного відділу Чорноморського державного університету ім. П. Могили, Миколаїв, Україна, e-mail: avi@kma.mk.ua.

**Прищепов Олег Федорович** – канд. техн. наук, доцент кафедри медичних приладів та систем Чорноморського державного університету ім. П. Могили, Миколаїв, Україна.

**Дыхта Леонід Михайлович** – д-р. техн. наук, професор кафедри вищої та прикладної математики Чорноморського державного університету ім. П. Могили, Миколаїв, Україна.

**Голдун Віктор Юрійович** – аспірант кафедри екології та природокористування Чорноморського державного університету ім. П. Могили, Миколаїв, Україна, e-mail: v\_goldun@mail.ru.