

УДК 669.295

В.В. Павлов ⁽¹⁾, гл. инженер, к.т.н.К.С. Шульга ⁽¹⁾, директорГ.А. Колобов ⁽²⁾, зав. кафедрой, к.т.н., профессорЕ.А. Яременко ⁽¹⁾, ст. мастер

МЕХАНИЧЕСКАЯ АКТИВАЦИЯ КАК СПОСОБ ПОДГОТОВКИ ГУБЧАТОГО ТИТАНА К ГИДРИРОВАНИЮ

⁽¹⁾ Запорожский металлургический опытно-промышленный завод ГП «Государственный научно-исследовательский и проектный институт титана»,

⁽²⁾ Запорожская государственная инженерная академия

Наведено порівняльні показники процесу гідрування губчатого титану звичайної марки ТГ- 100 і того ж титану, але активованого. Застосування механічної активації титану перед гідруванням дозволило скоротити тривалість цього процесу на 25...30 % і підвищити коефіцієнт використання обладнання.

Ключові слова: губчатий титан, механічна активація, гідрування, гідрид титану

Приведены сравнительные показатели процесса гидрирования губчатого титана обычного марки ТГ-100 и того же титана, но активированного. Применение механической активации титана перед гидрированием позволило сократить продолжительность данного процесса на 25...30 % и повысить коэффициент использования оборудования.

Ключевые слова: губчатый титан, механическая активация, гидрирование, гидрид титана

There are brought comparative results over for process of hydrogenising of spongy titan of ordinary mark TS-100 and the same titan, but activated. Application of the mechanical activating of titan before hydrogenising allowed to shorten duration of this process on 25-30 % and promote the coefficient of the use of equipment.

Keywords: spongy titan, mechanical activating, hydrogenising of titan, titan hydride

Введение. Снижение стоимости титана и его сплавов по-прежнему остается актуальной задачей, решение которой позволит значительно расширить области их применения.

Анализ литературы. Преимущества титановых сплавов β - и псевдо β -классов по сравнению со многими высокопрочными сплавами обсуждаются в работе [1]. Вопрос создания сплавов этих классов серии *low-cost* может быть решен путем реализации двух составляющих: использования в качестве β -стабилизаторов более дешевых, по сравнению с молибденом, легирующих элементов (например, железа или хрома) и применения энергосберегающих процессов деформационной и термической обработки.

В работе [2] обращается внимание на другие факторы, способствующие удешевлению титановой продукции: замена в составе шихты для выплавки слитков титановых сплавов губчатого титана кондиционными отходами, а высокосортного губчатого титана – низкосортным и использование для получения титана коммерческой чистоты таких способов переплава шихты, как камерный электрошлаковый и дугошлаковый вместо вакуумной дуговой и гарнисажной плавок.

Следующие пути снижения стоимости титановой продукции представлены в работе [3]: ис-

пользование в шихте вторичных материалов, экономное легирование и усовершенствование технологии получения слитков и готовых изделий (в частности, путем применения методов порошковой металлургии с использованием дешевых титановых порошков, полученных из низкокачественного губчатого титана).

Рециклинг отходов титана и титановых сплавов [4] включает в себя такие экономические аспекты, как формирование металлофонда титана, показатели прибыли, добавленной стоимости и себестоимости. Технологические составляющие рециклинга – это использование низкокачественного губчатого титана марки ТГ-Тв, кусковых отходов, стружки, листовой обрезки и амортизационного лома в шихте при выплавке слитков и в производствах другой продукции (фосфата титана, титановых порошков, гидрида титана, СВС-продуктов, никелида титана).

Как отмечалось ранее [3], существенно снизить стоимость титановых изделий позволяют методы порошковой металлургии. Один из них основан на прессовании и спекании смесей порошковых компонентов на основе гидрированного порошка титана. Применение гидрида титана в сравнении с традиционным порошком губчатого титана с добавками легирующих элементов позволяет улучшить синтез, химическую гомогенность, однородность микроструктуры, обеспечить повышенную относительную плот-

ность, высокие механические свойства изделий при снижении их стоимости [5,6].

Процесс гидрирования сопровождается появлением так называемой «водородной хрупкости» титана при насыщении его водородом. Обратимая реакция образования металлгидрида осуществляется прямым взаимодействием гидридообразующего металла (титана) с газообразным водородом по экзотермической реакции:



Процесс абсорбции водорода по реакции (1) включает в себя: транспорт молекул водорода к поверхности материала, их физическую адсорбцию, диссоциацию адсорбированных молекул водорода и переход его атомов в объем материала (собственно абсорбция) с образованием твердого раствора внедрения (α -фаза) и далее – гидрида (β -фаза).

Процесс гидрирования титана можно использовать как промежуточную стадию при получении мелкого металлического порошка, а также для получения товарного гидрида титана. Исследованию процесса гидрирования титана посвящено большое количество работ, в частности, работы [7-10].

Можно выделить следующие технологические этапы процесса гидрирования:

- дегазация гидрируемого материала при температуре 330...340 °С;
- дальнейший нагрев материала до температуры 450 °С;
- подача водорода с контролем давления в аппарате с саморазогревом гидрируемого материала за счет теплоты реакции до температуры 550...600 °С;
- ступенчатое охлаждение при выключенной электропечи в среде водорода до температуры 250...350 °С;
- охлаждение материала в среде аргона до комнатной температуры.

В последнее время появились работы по исследованию влияния механической активации исходного материала на последующее его гидрирование. В работах [11,12] указывается, что на скорость процесса гидрирования большое влияние оказывают тип исходного сырья, его удельная поверхность и ее состояние. Уменьшение размера частиц материала приводит к заметному снижению продолжительности насыщения материала водородом [13].

Как известно, поверхность частиц губчатого титана покрыта защитной пленкой. Подобная пассивирующая пленка, в составе которой на-

ходятся кислород и азот в виде соединений, располагается как на поверхности частиц, так и в их порах. Наличие пассивирующей пленки негативно влияет на процесс гидрирования, поэтому ее механическое разрушение должно положительно сказываться на процессе гидрирования.

Постановка задачи. Задачей настоящего исследования является установить эффективность влияния механической активации губчатого титана на технологические показатели его гидрирования

Методика эксперимента. Работу выполняли в два этапа. На первом этапе гидрирование проводили по методикам, описанным в литературе. В качестве исходного сырья использовали губчатый титан марки ТГ-100 (ГОСТ 17746-96 «Технические условия») с размером кусков -30 +10 мм и -12 +2 мм. На втором этапе исследовали влияние механической активации материала на процесс гидрирования. Материал для гидрирования - дробленый губчатый титан ТГ-100 с размером частиц +2 -5 мм.

Гидрирование выполняли на опытно-промышленной установке с ретортой диаметром 600 мм по технологии, применяемой длительное время на Запорожском металлургическом опытном заводе института титана, которая предусматривает следующие этапы:

- загрузка материала в аппарат гидрирования, вакуумирование, проверка аппарата на герметичность, нагрев;
- сушка материала до температуры 200 °С при постоянно работающем вакуумном насосе;
- дальнейший нагрев материала до температуры 340...450 °С при остаточном давлении в аппарате 5,0...10,0 кПа;
- подача водорода с контролем давления в аппарате.

Подготовка к процессу гидрирования заключается в ступенчатом разогреве материала до температуры 200 °С при постоянном вакуумировании аппарата. После проверки аппарата на герметичность материал выдерживали под вакуумом, при этом температуру в аппарате гидрирования поднимали до 400 °С. По достижении указанной температуры в аппарат подавали водород до давления 0,13 МПа. Начало поглощения водорода материалом определяли по изменению давления в аппарате, при этом фиксировали температуру начала реакции. Количество пропущенного водорода определяли по газовому счетчику РГК-10-Е.

После прекращения поглощения материалом водорода в аппарат подавали аргон до достижения давления 0,13 МПа. Аппарат гидриро-

вания извлекали из печи и устанавливали в холодильник. Охлажденный до температуры окружающей среды гидрид титана извлекали из аппарата и анализировали на содержание водорода и регламентируемых примесей.

Механическую активацию губчатого титана выполняли путем измельчения исходного материала (ТГ-100 фракции -30..+10 мм) в роторной дробилке. Дробленый металл рассеивали на сите и фракцию +2 -5 мм направляли на гидрирование. В зависимости от количества проходов че-

рез дробилку насыпная масса металла изменялась в пределах 1,018...1,991 г/см³. Технология механического дробления описана в работе [3]. Подготовку аппарата к гидрированию проводили по методике, описанной выше. Подачу водорода начинали при достижении в аппарате температуры 300 °С.

Обсуждение результатов. Характеристика губчатого титана, направляемого на гидрирование, приведена в табл. 1.

Таблица 1 – Качественные характеристики материала для гидрирования

Исходный материал	Стадия переработки	Гранулометрический состав, мм	Насыпная масса, г/см ³	Химический состав, %, не более			
				Ti	Массовая доля примесей, %, не более		
					Fe	Cl	N
ТГ-100*	-	-12 +2	не опред.	основа	0,060	0,080	0,020
	-	-3 +10	не опред.	основа	0,060	0,080	0,020
ТГ-100* фракция -30 +10мм	одно дробл.	-5 +2	1,018	основа	0,057	0,072	0,018
	2-3 дробл.	-5 +2	1,229	основа	0,054	0,070	0,017
	многократн. дробление	-5 +2	1,991	основа	0,050	0,070	0,016
	отсевы при дроблении	-2 +0	не опред.	основа	0,142	0,079	0,019

Примечание: * губчатый титан ТГ-100 (ГОСТ 17746-96 «Технические условия»);

- столбец «стадия переработки» характеризует количество проходов материала через дробилку

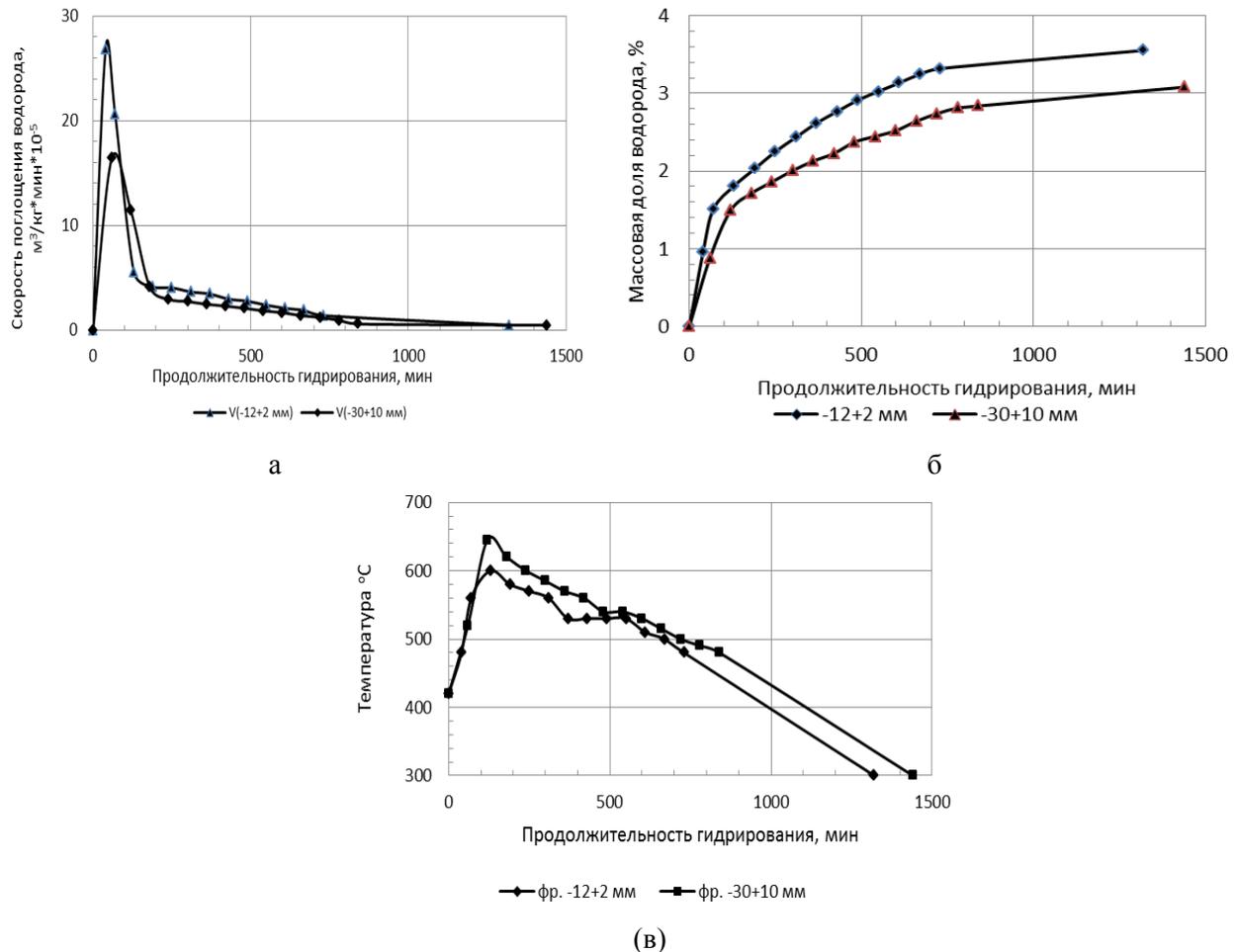
Гидрирование губчатого титана фракций -12 +2 и -30 +10 мм протекает практически одинаково. В начальный период происходит бурное поглощение водорода материалом с резким подъемом температуры в реакторе. При достижении температуры более 600 °С, а это происходит практически через два часа после начала поглощения водорода, реакция замедляется и давление в аппарате повышается до 0,13 МПа. Это связано с тем, что при таких температурах протекает обратная реакция (дегидрирование). Для снижения влияния обратной реакции производится охлаждение аппарата, после чего реакция поглощения водорода продолжается, но с заметно пониженной скоростью. Изменение скорости поглощения и массовой доли водорода при гидрировании губчатого титана фракции -12..+2 мм и -30..+10 мм приведено на рис. 2.

При анализе данных, приведенных на рис. 1, обнаруживаются различия в скорости поглощения водорода материалом разной крупности, что связано с различной удельной поверхностью губчатого титана, участвующего в процессе гидрирования, о чем упоминается в работе [13]. Также можно отметить, что в начальный период процесса (во время бурной реакции) поглощает-

ся практически половина необходимого количества водорода. Как отмечалось ранее, процесс насыщения титана водородом характеризуется увеличением объема элементарных ячеек и разрушением материала (растрескиванием частиц). Появление трещин на поверхности частиц гидрируемого материала позволяет проникнуть водороду вглубь материала.

Продолжительность гидрирования губчатого титана фракции -12 +2 мм и -30 +10 мм составляет 22 и более 24 часов соответственно (без учета времени, затраченного на подготовительные операции, в частности разогрев и охлаждение аппарата). При этом половина необходимого для гидрирования водорода поглощается в первые два часа после начала взаимодействия водорода с титаном.

Подготовку к гидрированию механически активированного губчатого титана выполняли так же, как и на первом этапе, за исключением температуры начала подачи водорода в аппарат гидрирования. Показатели процесса гидрирования механически активированного губчатого титана фракции -5 +2 мм приведены на рис. 2.



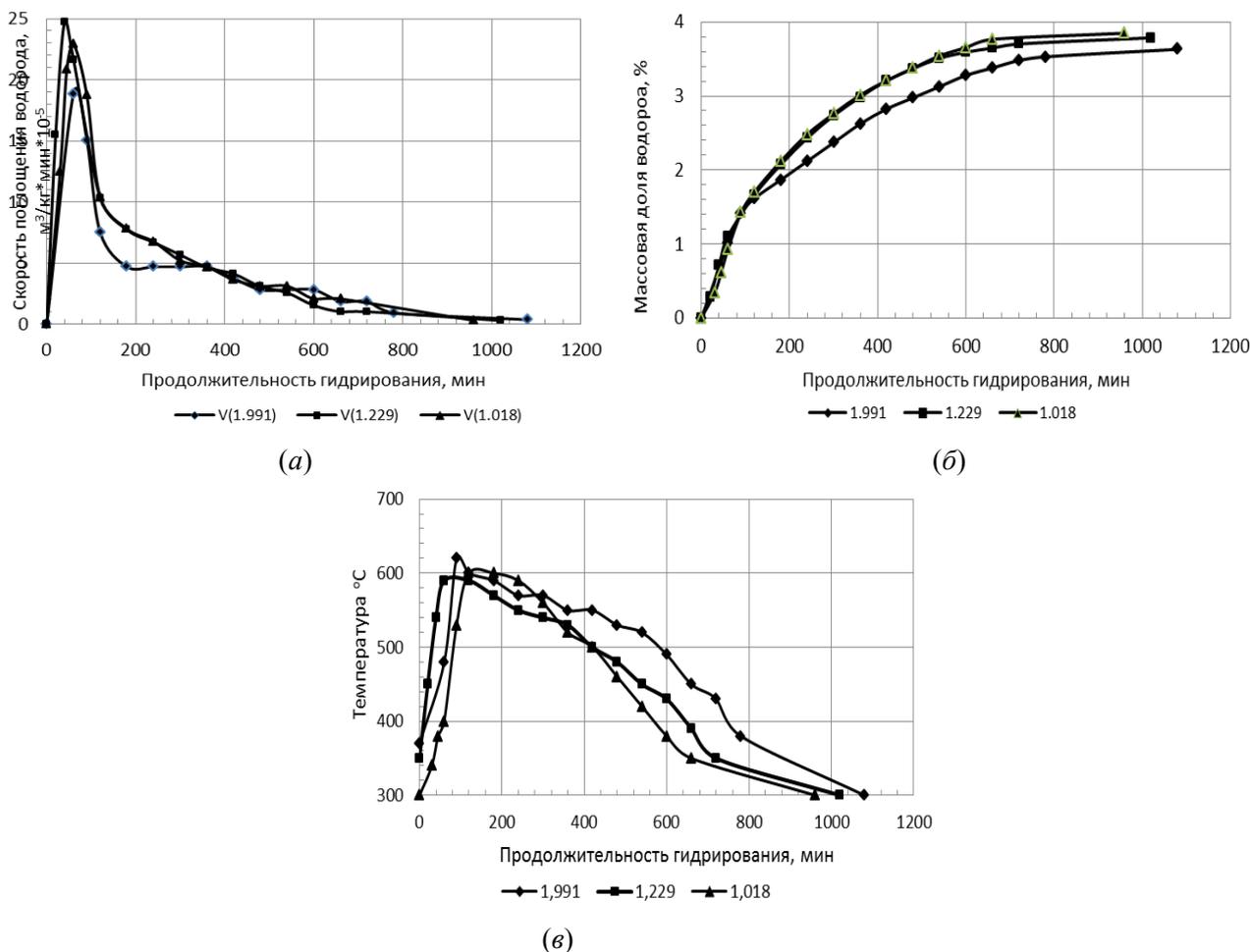
а – изменение скорости поглощения водорода; б – изменение массовой доли водорода в гидриде; в – изменение температуры

Рисунок 1 - Изменение показателей в процессе гидрирования губчатого титана (первый этап исследований)

Характер гидрирования механически активированного губчатого титана является аналогичным проведенному на первом этапе исследований, а именно – наличие бурной реакции в начальный период процесса с подъемом температуры в аппарате. После достижения температуры начала обратной реакции (~ 600 °С) скорость поглощения водорода снижается.

Из данных, приведенных на рис. 2, видно, что скорость поглощения водорода губчатым титаном одинакового гранулометрического состава (-5 +2 мм) зависит от состояния поверхности титана. В опытах, выполненных на втором этапе исследований, наибольшую скорость поглощения водорода имеет материал после первого дробления (однократный проход материала через дробилку, см. табл. 1).

Чем чаще частица материала подвергается воздействию давления (количество проходов через дробилку), тем при более высокой температуре начинается реакция взаимодействия титана с водородом. Объяснение этого факта заключается в том, что изменение концентрации точечных дефектов под действием давления определяется тем, расширяется решетка при образовании дефекта или сжимается. Отсюда следует, что с увеличением давления, при прочих равных условиях, концентрация ионных вакансий должна уменьшаться, а межузельных ионов увеличиваться. Этим обусловлен разный характер влияния давления на процессы диффузии в твердом теле, в том числе на твердофазные химические реакции, в которых диффузия через слой твердофазного продукта является лимитирующей [14].



а - изменение скорости поглощения водорода;
 б — изменение массовой доли водорода в гидриде;
 в изменение температуры

Рисунок 2 - Изменение показателей в процессе гидрирования механически активированного губчатого титана (второй этап исследований)

Таблица 2 - Технологические показатели гидрирования губчатого титана фракции -12 +2 мм и -30 +10 мм и механически активированного титана фракции -5 +2 мм

Этап исследований	Исходный материал	Насыпная масса, г/см ³	Гранулометрический состав, мм	Температура начала реакции гидрирования, °С	Максимальная температура, °С	Время до достижения максимальной температуры, мин	Кол-во водорода, пропущенного до достижения максимальной температуры, %	Продолжительность гидрирования, мин	Содержание водорода в гидриде, %
1	ТГ 100	не опр.	-12 +2	420	600	120	50,86	1320	3,66
		не опр.	-30 +10	420	645	130	48,41	1460	3,08
2	ТГ 100	1,018	-5 +2	300	590	180	55,88	960	3,84
		1,229		350	600	120	43,80	1020	3,78
		1,991		370	620	90	38,89	1080	3,63

Продолжительность гидрирования механически активированного материала различной степени обработки составляет 16...18 часов (без учета времени на подготовительные операции), что существенно ниже продолжительности гидрирования крупнокускового материала (22 и более 24 часов).

Итоговые показатели процесса гидрирования губчатого титана обоих этапов исследования приведены в табл. 2.

Выводы. На основании выполненных исследований показано положительное влияние механической активации губчатого титана перед гидрированием. Это позволило снизить продолжительность гидрирования на 25...30 %, а также повысить коэффициент использования оборудования.

Библиографический список

1. **Ширяев, А. А.** Перспективы и возможности создания экономнолегированных бета-титановых сплавов [Текст] / А. А. Ширяев, Н. А. Ночовная, А. А. Бурханова и др. // Титан-2013 в СНГ: сб. трудов Междунар. конф. – Донецк-Киев : ИМФ НАНУ. – 2013. – С. 14-18. – Библиогр.: с. 18.
2. **Колобов, Г. А.** Вторичное титановое сырье: эффективность использования и рафинирование [Текст] / Г. А. Колобов, К. А. Печерица, В. В. Павлов и др. // Там же. – С. 119-121. – Библиогр.: с. 121.
3. **Колобов, Г. А.** Технологические аспекты некоторых путей снижения стоимости титановой продукции [Текст] / Г. А. Колобов, В. В. Павлов, А. В. Овчинников, В. И. Иванов // Титан. – 2013. – № 3. – С. 39-44. – Библиогр.: с. 44.
4. **Колобов, Г. А.** Рециклинг отходов титана и титановых сплавов [Текст] / Г. А. Колобов // Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні. – 2013. – № 1. – С. 138-139. – Библиогр.: с. 139.
5. **Ивасишин, О. М.** Производство титановых сплавов и деталей экономичным методом порошковой металлургии для широкомасштабного промышленного применения [Текст] / О. М. Ивасишин, Д. Г. Саввакин, К. А. Бондарева и др. // Наука та іновації. – 2005. – № 2. – С. 44-57. – Библиогр.: с. 56-57.
6. **Быков, И. О.** Применение гидрированного титана с заданным содержанием кислорода для получения изделий методом порошковой металлургии [Текст] / И. О. Быков, А. В. Овчинников, С. И. Давыдов и др. // Теория и практика металлургии. – 2011. – № 1-2. – С. 65-69. – Библиогр.: с. 69.
7. **Рубцов, А. Н.** Гидрирование титановых материалов [Текст] / А. Н. Рубцов, Ю. Г. Олесов, М. М. Антонова. – Киев : Наукова думка, 1971. – 127 с. – Библиогр.: с. 126-127. – 300 экз.
8. **Бережко, П. Г.** Гидрирование титана и циркония и термическое разложение их гидридов. [Текст] / П. Г. Бережко, А. И. Тарасова, А. А. Кузнецов и др. // Альтернативная энергетика и экология. – 2006. – № 11 (43). – С. 47-56. – Библиогр.: с. 55-56.
9. **Пат. 2208573 Российская Федерация: МПК 7 C01B 06/02.** Способ получения гидрида титана [Текст] / И. П. Боровинская, А. Г. Мерланов, В. И. Ратников; заявитель и патентообладатель Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН. – № 200210107/12; заявл. 23.01.2002; опубл. 20.07.2003.
10. **Рябец, А. Н.** Исследование процесса наводороживания титана губчатого в опытно-промышленных установках с прямым нагревом [Текст] / А. Н. Рябец, А. В. Богомаз, Л. Е. Березенко // Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні. – 2010. – № 1. – С. 85-89. – Библиогр.: с. 89.
11. **Петрунько, А. Н.** Механохимическая обработка порошков титана с регулированием их свойств [Текст] / А. Н. Петрунько, В. А. Дрозденко, В. И. Гомонай и др. // Международная конференция «Ti-2005 в СНГ». – Сб. трудов. – Киев : РИО ИМФ им. Г.В. Курдюмова НАН Украины. – С. 109-112. – Библиогр.: с. 112.
12. **Иванов, Д. О.** Влияние механического активирования на синтез гидрида титана из стружковых отходов сплава ВТ 1-0. [Текст] / Д. О. Иванов, А. А. Аксенов, С. И. Рупасов // Цветные металлы. – 2007. – № 12. – С. 74-78. – Библиогр.: с. 78.
13. **Фокин, В. Н.** О взаимодействии водорода со сферическими частицами сплава типа ВТ5-1 [Текст] / В. Н. Фокин, Э. Э. Фокина, В. И. Торбов и др. // Hydrogen materials science and chemistry of carbon nanomaterials : ICHMS 2005/ ed. By Schur D,V, Zaginaichenko S.Yu., Veziroglu T.N. – Kiev, 2005. – P. 1275.
14. **Болдырев, В. В.** Механохимия и механическая активация твердых веществ [Текст] / В. В. Болдырев // Успехи химии. – 2006. – № 75 (3). – С. 203-216. – Библиогр.: с. 215-216.

Стаття надійшла до редакції 04.05.2016 р.
Рецензент, проф. В.С. Ігнат'єв