

УДК 621.762.4:620.18.539.4

В.А.Назаренко
ІПМ НАНУ**ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СМЕСЕЙ ИЗ ПОРОШКОВ
ТИТАНА И ГИДРИДА ТИТАНА**

В статье анализируется начальный этап технологической цепочки получения порошкового изделия – процесс уплотнения при прессовании в жесткой пресс-форме.. Проведен синхронный термический анализ на установке STA 449C Jupiter фирмы Netzsch, включающий в себя одновременное применение термогравиметрии и сканирующего дифференциального термического анализа.

Ключевые слова: порошок титана, гидрид титана, пористость прессовки, прессование порошка.

Титан – один из наиболее востребованных металлов, поскольку он обладает рядом несомненных преимуществ перед другими металлами. Прежде всего, это связано с сочетанием в нем малого удельного веса и высокой прочности. Металлургия титана вообще, и порошковая металлургия, в частности, достаточно сложна, так как титан имеет большое сродство к кислороду. Поэтому в течение многих лет идет поиск путей совершенствования технологии получения титана и его сплавов. В литературе существует достаточно много информации о получении титановых изделий методами порошковой металлургии [1-6], используя которые можно было бы снизить себестоимость их изготовления. Главным сдерживающим фактором этого являются механические характеристики порошковых изделий, которые в комплексе уступают свойствам изделий из титана полученным традиционной технологией, одним из этапов которой является литейный передел. В особенности это касается легированных сплавов.

Как справедливо отмечается в [1] существенно снизить стоимость титановых изделий позволяют методы порошковой металлургии [2–4]. Наиболее экономичным является метод смесей порошковых компонентов, при котором к порошку титановой основы легирующие элементы добавляют в виде порошков металлов или лигатур. С другой стороны, для практического применения порошковых титановых сплавов необходимо достижение высокого комплекса их механических свойств, достаточного для удовлетворения требований промышленности. Высокие механические свойства порошковых сплавов обеспечиваются химической и микроструктурной гомогенностью, сохранением примесей на допустимом уровне и достижением относительной плотности порядка 99 %. Как правило, относительная плотность титановых сплавов после прессования и спекания составляет не более 95 %, что вынуждает дополнительно применять дорогостоящую технологию горячего изостатического прессования (ГИП) [1, 2], уменьшая экономический эффект порошковых технологий. Очень важным как с научной, так и с практической точки зрения является достижение необходимого уровня плотности без применения ГИП. Единственно известное успешное решение этой задачи [5] основано на использовании высокодисперсных легирующих порошков.

В предыдущих работах академика О.М. Ивасишина с сотрудниками [6–8] было показано, что использование порошка гидрида титана TiH_2 вместо традиционного порошка титана оказывает положительное действие на процесс синтеза алюминидов титана и сплава $Ti-6Al-4V$, обеспечивая ускоренную гомогенизацию системы и высокую конечную плотность. Это связано прежде всего с тем, что гидрид титана является хрупким порошком и в процессе совместного размолла-смешивания легко достигает микронных размеров. Поэтому в настоящей работе исследовались смеси на основе гидрида титана. Принципиально важным является достижение в процессе спекания максимально полного дегидрирования заготовок для достижения высоких механических свойств.

В работе в качестве исходных порошков использовались порошки электролитического титана марки ПТЭС фракции -063 и запорожский порошок гидрида титана фракции -01. Технологические свойства исходных порошков и их смесей, полученных путем совместного

размола в планетарной мельнице в течении 30 минут приведены в табл.1. Технологические свойства определялись по ГОСТ 25281-82, ДСТУ 3795-98.

Таблица 1

Данные технологических свойств смесей порошков титана и гидрида титана

№ п/п	Содержание TiH, % вес	Насыпной вес г/см ³	Вес утряски г/см ³	Текущность 50 г, сек
1	0	1.91	2.30	9.55
2	5	2,03	2,39	9,65
3	10	2.10	2.50	9.75
4	20	2.00	2.48	11.6
5	40	1.87	2.50	-
6	60	1.67	2.21	-
7	100	1.29	1.72	-

Из данных Табл.1 следует, что начиная с содержания гидрида титана более 20 % через отверстие воронки диаметром 5мм порошок смеси перестает течь. Следовательно, такая пониженная текущность гидрида титана и смесей порошков титана и гидрида титана серьезно затрудняет возможность автоматизации процессов прессования деталей на прессах автоматах. Это потребует решение вопросов подачи материалов в матрицу пресс-автоматов с использованием дополнительных присадок, применения вибраций (ультразвука) и или других дополнительных ухищрений и приспособлений.

По данным термогравиметрии и химического анализа используемый порошок содержал 2,2% весовых водорода. На Рис.1 приведена экспериментальная зависимость плотности гидрида титана от содержания водорода ([9] рис.6.14) по которой мы определили, что плотность порошка чистого гидрида титана, который мы применяем в работе, составляет 4,0 г/см³. Для подсчета пористостей полученных стандартных образцов диаметром 11,3 мм были рассчитаны плотности компактных образцов, содержащих разное количество гидрида титана от 0 % до 100%(см. табл.2). Расчет пористостей (плотностей) прессовок проводился в соответствии с ГОСТ 25281-82.

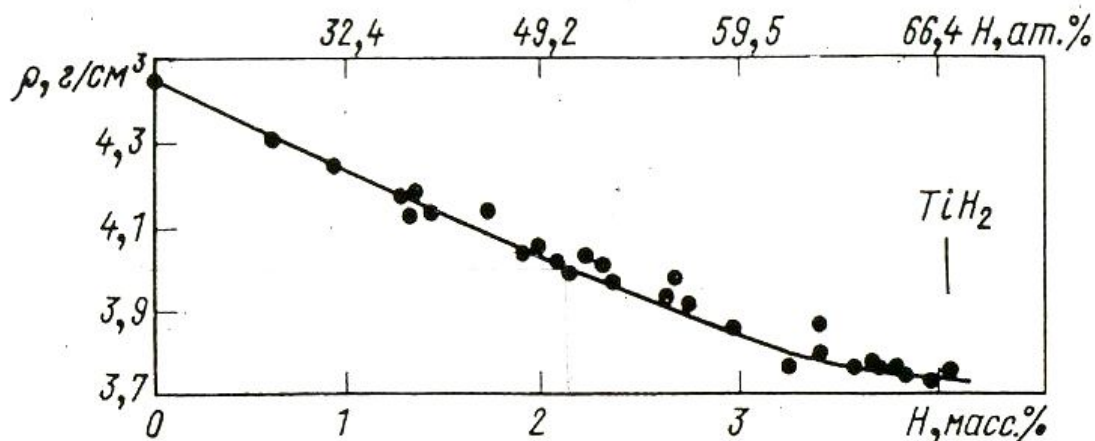


Рис. 1. Влияние содержания водорода на плотность сплавов Ti-H

Таблица 2

Расчетные данные плотности смеси порошков титана и гидрида титана.

Содержание в весовых % гидрида титана	0	5	10	20	40	60	100
Плотность смеси г/см ³	4,490	4,472	4,437	4,385	4,285	4,189	4,00

В дальнейшем смеси порошков титана и гидрида титана были спрессованы методом холодного прессования при разном давлении и в соответствии с ГОСТ 25280-90 проанализирована связь между давлением прессования и пористостью композита. В табл.3 представлены экспериментальные значения пористости неспеченных материалов, полученных двухсторонним прессованием смеси порошков титана и гидрида титана.

Таблица 3

Таблица значений пористости неспеченных материалов при прессовании

Давление Прессования МПа	Ti исх. -063	Ti исх после пл. мел	Ti+ 5% TiH	Ti+ 10% TiH	Ti+ 20% TiH	Ti+ 40% TiH	Ti+ 60% TiH	100 % TiH
200	46,0	31,4	-	-	-	-	-	35,0
300	-	-	-	-	-	-	-	30,0
400	36,2	21,2	25,9	20,3	21,1	-	25,4	26,3
500	-	-	-	-	17,8	23,9	18,7	22,9
600	13,9	14,6	16,1	14,5	15,2	14,8	15,6	19,9
800	9,5	10,3	11,4	9,9	11,1	11,2	12,5	15,3

Далее полученные прессовки смесей порошков титана и гидрида титана исследовались на установке STA 449CJupiter фирмы Netzsch. Был проведен синхронный термический анализ (СТА) и проанализирована потеря массы в процессе нагрева. На рисунках 2-6 представлены результаты измерения смесей порошков титана и гидрида титана.

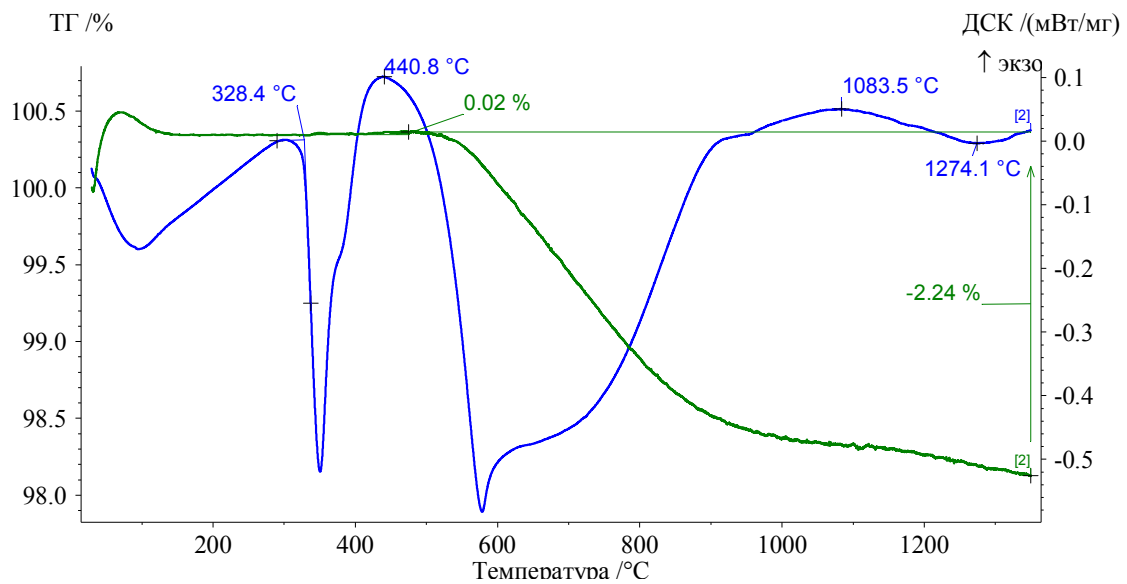


Рис. 2. Кривые СТА порошка гидрида титана

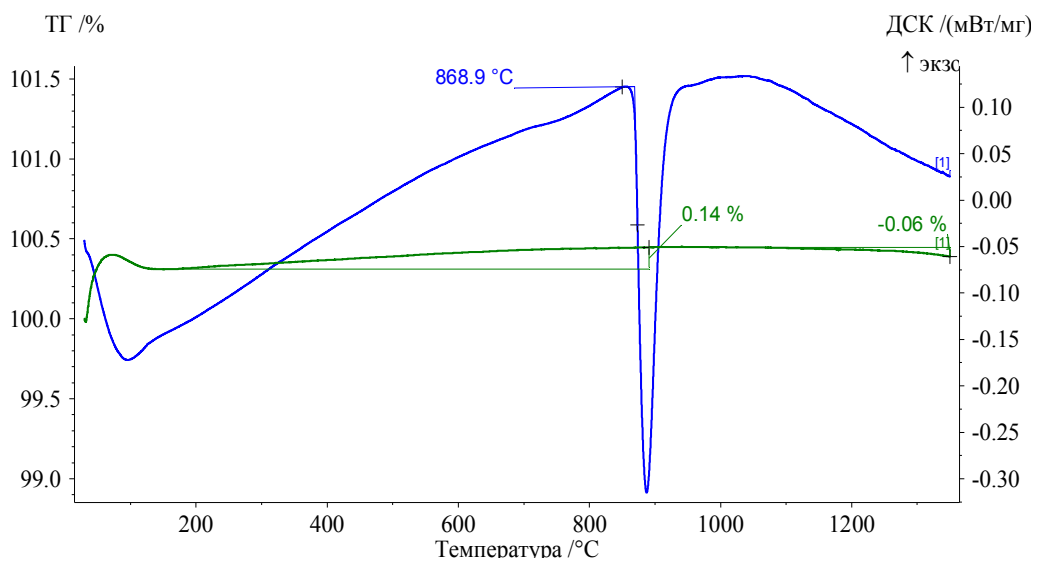


Рис. 3. Кривые СТА порошка титана

Мы проводили СТА, который включал одновременное применение термогравиметрии (ТГА) и сканирующий дифференциальный термический анализ. Сравнительный анализ данных, полученных для образцов с разным соотношением титана и гидрида титана свидетельствует о том, что температурные интервалы превращений, характерные для отдельных компонентов смеси (рис.3,4) и композитов (рис.5,6) практически совпадают, однако удельные тепловые эффекты (приходящиеся на единицу веса компонентов) несколько отличаются, что свидетельствует о перераспределении соотношения между титаном и гидридом титана в процессе нагрева. Об этом же свидетельствуют данные о потере веса заготовок при нагреве. С этой точки зрения наиболее показательными являются данные о потере веса в заготовке из гидрида титана (рис.3). Из полученных данных видно, что при повышении температуры до 1350 °С вес заготовки уменьшается на 2,24%), за счет выделения водорода из гидрида. Таким образом, при изменении температуры нагрева количество водорода в гидриде изменяется и процессы, характеризующие термодинамику фазовых переходов, смещаются. В этом смысле особенно сложна для интерпретации часть термограммы, соответствующая средним температурам нагрева (500- 850 °С), где наблюдается резкое понижение концентрации водорода в гидриде. Еще одним важным следствием результатов сравнительного анализа являются данные о потере массы образцов при повышенных температурах. Из представленных кривых следует, что при температуре 1200 °С (кривая не приведена) потеря массы в гидриде титана составляет 2,09%. Таким образом при температуре 1200 °С в образце остается, примерно 0,15% водорода, что вполне достаточно, чтобы титановый образец имел низкие показатели пластичности. Обращает на себя внимание тенденция к уменьшению веса образцов при повышенных температурах не только у прессовки из гидрида титана, но и у прессовок композита. Следовательно высокотемпературный нагрев не является достаточным условием для полного удаления водорода из прессовок, что является существенным моментом при получении изделий из титана и его сплавов при использовании гидридных технологий. Полученные результаты требуют дальнейшего анализа с привлечением фазовых диаграмм титан – водород, а также исследования кинетики процесса. Важной составляющей дальнейших исследований является проведения комплекса механических испытаний материалов на разных стадиях получения образцов и изделий по гидридной технологии.

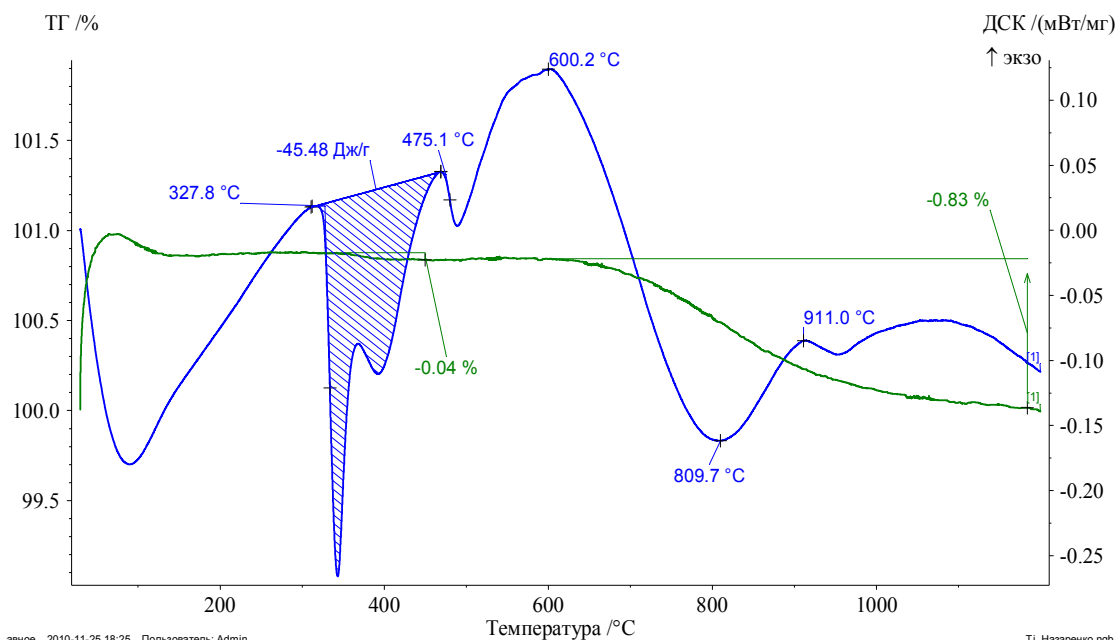


Рис. 4. Кривые СТА смеси порошков титана и 40% весовых гидрида титана

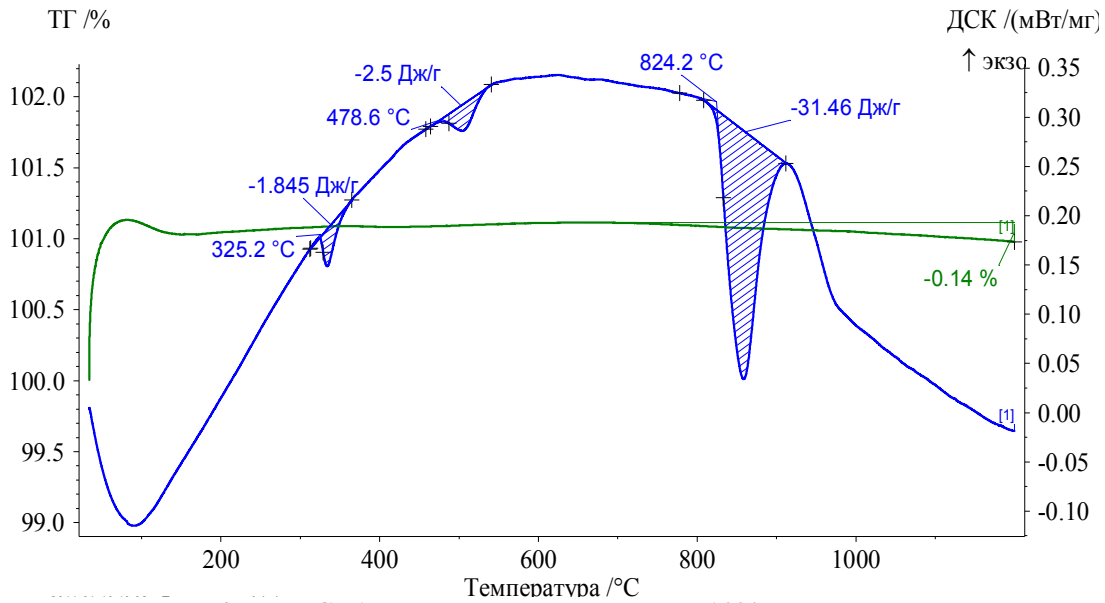


Рис. 5. Кривые СТА смеси порошков титана и 10% весовых гидроксида титана

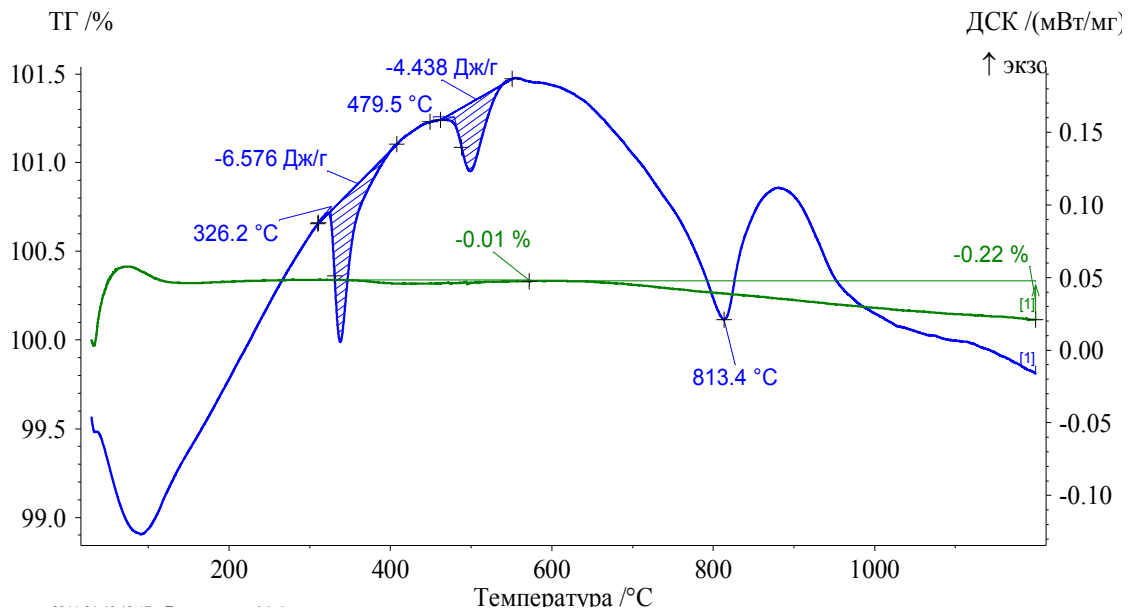


Рис. 6. Кривые СТА смеси порошков титана и 20% весовых гидроксида титана

Выводы

1. Высокотемпературный нагрев не является достаточным условием для полного удаления водорода из прессовок, что является существенным моментом при получении изделий из титана и его сплавов при использовании гидридных технологий.
2. Температурные интервалы превращений, характерные для отдельных компонентов смеси (титана и гидроксида титана) и композитов практически совпадают, однако удельные тепловые эффекты (приходящиеся на единицу веса компонентов) несколько отличаются, что свидетельствует о перераспределении соотношения между титаном и гидридом титана в процессе нагрева.

1. О.М. Ивасишин, Д.Г. Саввакин, М.В. Матвийчук, А.Г. Моляр, Вплив способу легування на мікроструктуру і властивості сплаву Ti-5Al-5V-5Mo-3Cr, синтезованого методом сумішей порошкових компонентів. Науковий вісник НТУУ "КПІ" 2009 / 4 С.79-84.
2. Froes F. H., Eylon D. Powder metallurgy of titanium alloys – a review. In: Titanium Technology: Present Status and Future Trends, F. H. Froes, D. Eylon, H. B. Bomberger, eds., Titanium Development Association, 1985, pp. 49–59.
3. Abkowitz S., Abkowitz S. M., Weihrauch P. F., Wells M. G. H. Low cost PM manufacture of titanium alloy components for fatigue critical application. In: PM in Aerospace, Defense and Demanding Applications, F.H.Froes, ed., Metal Powder Industries Federation, Princeton, NJ, 1993, p. 241.
4. Moxson V. S., Senkov O. N., Froes F. H. Production and applications of low cost titanium powder products. The International Journal of Powder Metallurgy, 1998, vol. 34 (5), pp. 45–53.
5. Andersen P. J. US Patent No 4432795.
6. Ивасишин О.М., Демидик А.Н., Саввакин Д.Г. Использование гидрида титана для синтеза алюминидов титана из порошковых материалов // Порошковая металлургия.–1999.–№9/10.–С. 3–70.
7. Ivasishin O. M., Demidik A. N., Savvakina D. G. Phase Transformations on Synthesis of Titanium Aluminides from TiH₂ and Al Powders, Titanium`95: Science and Technology, P. A. Blenkinsop, W. J. Evans, H. M. Flower, eds., The University Press, UK, 1996, pp. 440–447.
8. Ivasishin O. M., Anokhin V. M., Demidik A. N., Savvakina D. G. Cost Effective Blended Elemental Powder Metallurgy of Titanium Alloys for Transportation Application // Key Engineering Materials.–2000.–v. 188.–P. 55–62.
9. Мюллер В., Блэкледж Д., Либовиц Дж., Гидриды металлов.-М., Атомиздат. 1973, 432 с.