

УДК 669.295

DOI: 10.30838/P.CMM.2415.200418.217.33

ТИТАН В АДДИТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЯХ

ЯНКО Т.Б. ¹ к.т.н.ОВЧИННИКОВ А.В. ² д.т.н.

Аннотация. Рассмотрены основные направления применения губчатого титана, легированного алюминием и ванадием. Показаны преимущества применения легированной губки для производства как сплавов, так и готовых изделий, за счет сокращения производственного цикла. Предложена технология получения легированных порошков титана для порошковой металлургии и аддитивных технологий методом гидрирования-дегидрирования.

Ключевые слова: титановые сплавы, легирование, порошки, технология, свойства, структура, губка

ТИТАН В АДДИТИВНИХ ТЕХНОЛОГІЯХ

ЯНКО Т.Б. ¹ к.т.н.ОВЧИННИКОВ А.В. ² д.т.н.

¹ПАТ «Інститут титану», e-mail: Titanlab3@ukr.net

²НЦ «Титан Запоріжжя», Запорізький національний технічний університет, e-mail: iaov@rambler.ru

Анотація. Розглянуто основні напрямки застосування губчастого титану, легованого алюмінієм і ванадієм. Показано переваги застосування легованої губки для виробництва як сплавів, так і готових виробів, за рахунок скорочення виробничого циклу. Запропоновано технологію отримання легованих порошків титану для порошкової металургії і адитивних технологій методом гідрування-дегідрування.

Ключові слова: титанові сплави, легування, порошки, технологія, властивості, структура, губка

TITAN IN ADDITIVE TECHNOLOGIES

YANKO T.¹,
OVCHINNIKOV A2.

¹PAT «Instytut tytanu», e-mail: Titanlab3@ukr.net

²NITS «Tytan Zaporizhzhya», Zaporiz'kyi natsional'nyy tekhnichnyy universytet, e-mail: iaov@rambler.ru

Annotation. The main directions of application of titanium sponge alloyed with aluminum and vanadium are considered. The advantages of using an alloyed sponge for the production of both alloys and finished products by reducing the production cycle are shown. The technology for producing titanium alloy powders for powder metallurgy and additive technologies of the hydride-dehydride (HDH) process has been presented.

Key words: titanium alloys, powders, alloying, technology, properties, structure, sponge

Высокая потребность современной мировой промышленности в титановых сплавах [1,2,3] ставит перед производителями актуальные вопросы по снижению стоимости продукции из титана путем разработки новых процессов производства, а также внедрения ресурсосберегающих технологий. Решение задач по обеспечению необходимого уровня механических свойств титановых сплавов в сочетании с приемлемой себестоимостью требует совершенствования технологий легирования титана.

В настоящее время титан губчатый высших марок, произведенный магнийтермическим методом,

является исходным сырьем для производства большинства титановых сплавов. Такой материал содержит низкий уровень примесей, однако не содержит легирующих компонентов, что не дает возможности достичь требуемого уровня механических характеристик и коррозионных свойств даже для наиболее простых и широко применяемых сплавов технического титана. Опыт производства сплавов показал, что применение титана губчатого с низким содержанием примесей требует его комплексного долегирования.

Большинство известных способов легирования титана заключается в технологическом этапе введения легирующих элементов в виде лигатур в титановую шихту [3]. Данная операция, наряду с технологическими трудностями, не обеспечивает полного и равномерного распределения легирующих элементов в получаемых полуфабрикатах, что вызывает необходимость увеличения количества технологических операций до получения готовой продукции – титановых полуфабрикатов [4]. Альтернативным способом является получение исходного сырья для производства титановых сплавов – титана губчатого с заданным содержанием легирующих элементов.

На сегодняшний день одними из наиболее распространенных титановых сплавов, как литых так и порошковых, являются сплавы типа BT-6 (6Al-4V, Grade 5, SAT-64, T-A6V, Ti-Al-V и др.) [5,6]. Исходя из высокой востребованности приведенной системы легирования, разработанная технология получения титана губчатого, легированного алюминием и ванадием в процессе восстановления [7] открывает широкие перспективы к использованию материала.

Целью данной работы является апробирование по разным технологиям полученного титана губчатого, легированного алюминием и ванадием.

Материалы и методики исследования

Титан губчатый, легированный алюминием и ванадием, получили магнийтермическим восстановлением по методу Кролла, на специально разработанной установке восстановления [8]. Гидрирование-дегидрирование (HDH) титановых материалов проводили в аппарате гидрирования-дегидрирования [8].

Получение литых титановых сплавов типа BT-6

Для получения титановых сплавов системы легирования Ti-6Al-4V в основном используется технология вакуумно-дугового переплава. Зачастую для получения качественного слитка с равномерным распределением механических свойств и однородности химического состава необходимо проводить двух-, а то и трехкратный переплав, что значительно повышает себестоимость продукции.

Плавку образцов проводили на лабораторной установке вакуумно-дугового переплава (ВУ-1) в защитной атмосфере аргона. Титан губчатый легированный предварительно спрессовали в брикет на гидравлическом прессе ДБ2432А с усилием прессования 350-400 МПа.

Для сравнения с опытным образцом получили по стандартной схеме слиток сплава BT-6 из титана губчатого ТГ-100 и лигатуры ВнАл-1. Произвели смешивание в барабанной мельнице и спрессовали на прессе с усилием 350-400 МПа с последующей плавкой на лабораторной установке вакуумно-дугового переплава (ВУ-1).

Микроструктура образцов, выплавленных из титана губчатого, легированного алюминием и ванадием, не имела существенных отличий от микроструктуры сплава BT-6, полученного по

стандартной технологии с применением лигатур (рис.1).

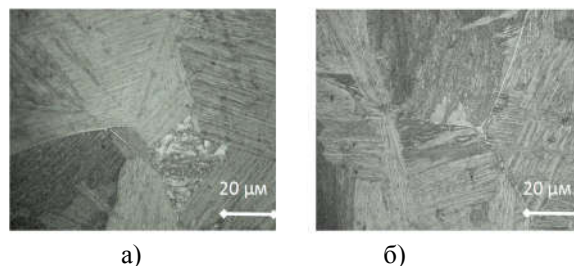


Рис. 1– Микроструктура плавных образцов: а) из титана губчатого, легированного алюминием и ванадием; б) из ТГ-100 и лигатуры / Microstructure of fused samples: a) from sponge titanium doped with aluminum and vanadium; b) from TG-100 and ligature

Структура сплавов BT-6 из материалов различного происхождения имела пластинчатый характер с незначительными включениями β -фазы по границам первичных α -зерен.

Следует отметить, что для более равномерного распределения легирующих компонентов образец на основе титана губчатого и лигатур необходимо было подвергнуть как минимум двум переплавам. Для опытного образца, выплавленного на основе сырья из легированного титана губчатого, однократного переплава оказалось достаточно для равномерного распределения легирующих элементов.

Результаты исследований механических свойств сплавов титана, полученных методом вакуумно-дугового переплава из легированного титана губчатого, в сравнении с материалом, полученным по стандартной технологии, представлены в таблице 1.

Исходя из анализа данных, приведенных в табл. 1, можно отметить, что прочностные и пластичные характеристики, а также твердость опытного и стандартного образцов находятся практически в одном диапазоне.

Таблица 1

Механические свойства плавных образцов титана (ГОСТ 26492–85 и ГОСТ 30311-96) / Mechanical properties of fused titanium samples (GOST 26492-85 and GOST 30311-96)

Исходное сырье	σ_b , МПа	δ , %	ψ , %	НВ
Титан губчатый легированный	835...870	11...15	28...36	280...300
Стандартный образец	820...880	10...12	30...38	290...290

Производство титана губчатого с заданным содержанием легирующих компонентов позволяет исключить использование дорогостоящих лигатур, а также вывести из производственной цепочки получения сплавов операции смешения и усреднения шихты. В конечном итоге цикл производства будет

включать следующие операции: получение блока легированного титана губчатого, обработку и дробление блока, получение брикетов (формирование электродов) для плавки, вакуумно-дуговой или электронно-лучевой переплав плавка и обработку слитка (рис. 2).



Рис. 2 – Технологическая схема получения титановых сплавов [9] / *Technological scheme for the production of titanium alloys [9]*

Оценочные расчеты внедрения технологии производства титановых сплавов из легированного титана губчатого показали экономический эффект в размере не менее 1500 \$ дол./США на 1 тонну продукции.

Порошковая металлургия и аддитивные технологии

В связи с активным развитием аддитивных технологий производство легированных порошков титановых сплавов с низкой себестоимостью является перспективным направлением развития технологии производства титана губчатого, легированного алюминием и ванадием в процессе восстановления.

Наиболее эффективным способом получения порошка из легированного титана губчатого является процесс гидрирования-дегидрирования (HDH). Данный процесс позволяет получать качественные мелкодисперсные порошки титановых сплавов без привнесения металлических и газовых примесей за счет исключения натирания рабочих тел при измельчении, а также снижения температуры измельчения за счет высокой хрупкости гидридов.

Для апробации легированного титана губчатого применительно к порошковым технологиям получение порошков проводили методом гидрирования-дегидрирования. Для сравнительного анализа порошок сплава ВТ-6 получали из прутковой заготовки (ГОСТ 19807-91) также методом гидрирования-дегидрирования. Спеченные образцы получали из порошка опытного титана губчатого легированного и на основе смеси элементарных порошков титана, алюминия и ванадия.

Следует отметить, что при производстве порошков из легированного титана губчатого методом HDH процесс гидрирования проходил с большей скоростью, и выход годного продукта в

виде порошка заданных фракций был на уровне 85-90%. Частицы порошка при этом представляли собой кусочки губки неправильной формы (рис. 3).

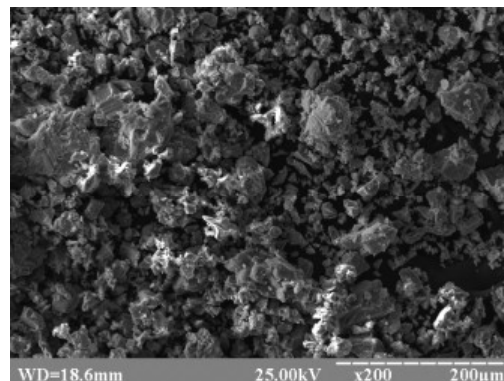


Рис. 3 – Частицы порошка гидрированного титана губчатого / *Particles of hydrogenated titanium spongy powder*

При переработке прутковых заготовок сплава ВТ-6 процесс гидрирования происходил значительно менее интенсивно, частицы порошка имели форму преимущественно в виде плоских хлопьев. При этом процесс гидрирования проходил дольше, а также образовывалось некоторое количество негидрированного материала в виде сфероподобных конгломератов (рис. 5).



Рис. 4 – Вид заготовки титанового сплава после гидрирования / *Type of billet of titanium alloy after hydrogenation*

Различную интенсивность и продолжительность процессов гидрирования этих материалов можно объяснить тем, что титан губчатый легированный представляет собой пористую структуру губчатого типа со значительно развитой поверхностью. При гидрировании прутковых материалов проникновение водорода вглубь образцов ограничено высокой плотностью металла, что приводит к увеличению продолжительности процесса за счет послойного гидрирования. Это хорошо заметно по слоистому характеру поверхности заготовки после гидрирования (см. рис. 4).

Приготовление смесей порошковых материалов проводили в барабанной мельнице, что обеспечивало

равномерность смешивания компонентов. В качестве основного материала использовали порошок титана ПТ-5 производства Запорожского опытно-металлургического завода (ЗМОЗ) ПАО «Институт титана», порошок алюминия АСД-4 и ванадия ВЭЛ-1. Смешанный материал в дальнейшем подвергали прессованию и спеканию.

Для изготовления спеченных образцов конструкционных материалов также использовали опытные порошки из титана губчатого, легированного алюминием и ванадием, фракционного состава 100...250 мкм, полученные по технологии HDH. Перед прессованием гидрированные порошки титанового сплава из опытного титана губчатого, легированного алюминием и ванадием, подвергали вакуумной дегазации с целью снижения содержания водорода.

Прессование проводили на гидравлическом прессе ДБ2432А с усилием прессования 700 МПа. Спекание проводили в лабораторной вакуумной электропечи модели СНВЭ-1.3.1/16ИЗ по следующему режиму: нагрев со скоростью $V_{\text{наг.}} = 20$ °С/мин, изотермическая выдержка при температуре $1250^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$ в течение 180 мин., защитная среда - вакуум 13,3 Па и охлаждение образцов с печью в вакууме. Заготовки после спекания проходили сортировку и калибровку. Химический состав титановых порошков, полученных по технологии HDH, представлен в табл. 3.

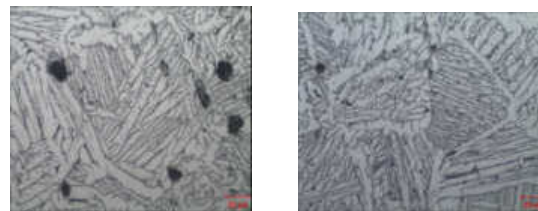
Таблица 2

Химический состав титановых порошков, полученных по технологии HDH / Chemical composition of titanium powders obtained by HDH technology

Материал	Содержание примесей и легирующих элементов, масс. доля, %, не более						
	Al	V	Fe	N	C	O	H
ТГ (ВТ-6)	6,00	4,25	0,09	0,024	0,021	0,14	0,030
ВТ-6 (пруток)	5,10	4,07	0,34	0,041	0,066	0,18	0,032

Структура спеченного титанового сплава на основе порошков из легированного титана состояла из тонких α -пластин, которые располагались внутри β -преобразованного зерна. По сравнению со сплавом, приготовленным механическим смешением элементарных порошков, опытный сплав имел меньшую пористость и более однородную структуру.

Микроструктура спеченного титана, полученного методами порошковой металлургии (ПМ), представлена на рис. 4.



а) б)

Рис. 5 – Микроструктура спеченного титана, полученного методами ПМ:

- а) из элементарных порошков алюминия и ванадия,
б) из легированного титана губчатого

Структура спеченного титанового сплава на основе элементарных порошков титана, алюминия и ванадия представляла собой α -фазы с четкими межчастичными границами и порами различной конфигурации, расположенными по телу и границам зерен.

Структура детали, полученной из порошка легированного титана губчатого, состояла из тонких α -пластин, расположенных внутри β -преобразованного зерна.

Большая пористость образцов (см. рис. 5), спеченных из элементарных порошков, объясняется тем, что элементарный алюминий плавится при температурах выше 600°C с образованием алюминидов титана по реакции:



Вследствие этого появляется эффект «распухания» материала. Жидкий алюминий из-за капиллярных эффектов просачивается между частицами и реагирует с ними, а на месте частичек алюминия образуются поры [10]. Поскольку перераспределение легирующих элементов и гомогенизация происходит одновременно со спеканием, алюминий распределяется раньше, а перераспределение ванадия только начинается при температуре спекания 1250°C .

Продолжительность процесса гомогенизации и перераспределения легирующих элементов у образцов из легированного титана губчатого происходит несколько быстрее вследствие того, что в исходном сырье распределение наличествовало в достаточной мере.

Результаты исследования механических свойств экспериментальных и стандартных сплавов (табл. 4) показывают, что уровень прочностных и пластических свойств находятся практически в одном диапазоне с незначительным преимуществом у образцов, изготовленных из легированного титана. Это можно объяснить более равномерным распределением свойств в объеме материала вследствие более высокой равномерности распределения легирующих элементов в исходном сырье.

Таблица 4

**Механические свойства опытных образцов
сплавов титана типа BT-6 / Mechanical properties
of prototypes of titanium alloys such as BT-6**

Материал	σ_b , МПа	δ , %	ψ , %	НВ	Р, %
Сплав спеченный порошковый BT-6	825...860	7...9	11... 17	260... 280	97
Сплав спеченный опытный ТГ (BT- 6)	840...870	8...12	15... 21	285... 290	98
Сплав литой BT-6 ГОСТ19807 - 91	835... 1050	6...10	20... 30	293... 361	100

Из анализа данных табл. 4 следует, что прочностные характеристики, пластичность, а также твердость спеченных порошковых изделий ниже, чем у литого образца, что характерно для титановых изделий, изготовленных методами порошковой металлургии. Однако изделия из легированного титана губчатого обладают более равномерным распределением характеристик за счет более однородного распределения легирующих элементов. К тому же использование исходного порошка, полученного из легированного титана губчатого, позволяет исключить операцию смешивания с лигатурами, усреднения и использования дорогостоящих легирующих порошковых элементов.

С учетом интенсивного развития аддитивных технологий и стремительного возрастания потребности в качественном сырье для 3-D принтеров, приведенная технологическая схема получения порошков титановых сплавов является актуальной. Исходя из особенностей структуры и формы частиц HDH-порошка титановых сплавов, произведенных из легированного титана губчатого, технология послойного спекания (SLS) по типу «powder bed fusion» является приемлемой и не требует внесения существенных конструктивных и технологических изменений в аппаратное и техническое оформление [11].

Заключение.

1. Разработанная технология получения титана губчатого, легированного алюминием и ванадием, позволяет получать конечный продукт с заданным содержанием легирующих элементов и содержанием примесей на уровне отраслевых стандартов.

2. Использование легированного титана губчатого в качестве сырья для получения литых титановых сплавов из стандартной схемы производства позволяет упростить технологическую схему – возникает возможность исключить операции смешивания с лигатурами, усреднения и использования дорогостоящих лигатурных компонент. К тому же возможно сокращение количества вакуумных переплавов для гомогенизации слитка по легирующим элементам и усреднения состава, вплоть до однократного переплава с достаточно высокой однородностью и равномерным распределением элементов.

3. Применение технологии HDH для получения порошковых композиций на основе легированного титана позволяет производить качественные порошки мелкодисперсного состава в заданном диапазоне без изменения примесного состава.

4. Использование HDH-порошка ТГ (BT-6) в технологиях порошковой металлургии позволяет получать качественные изделия с равномерными прочностными и пластическими характеристиками, однородным химическим составом, а также сниженной пористостью по сравнению с изделиями из элементарных порошковых смесей. К тому же использование исходного порошка, полученного из легированного титана губчатого, позволяет исключить операцию смешивания с лигатурами, усреднения и использования дорогостоящих легирующих порошковых элементов.

5. Перспективным направлением использования порошка титанового сплава на основе легированного титана губчатого являются аддитивные технологии и 3-D печать типа «powder bed fusion».

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. C. X. Cui, B. M. Hu, L. C. Zhao and S. J. Liu: 'Titanium alloy production technology, market prospects and industry development', Mater. Des., 2011, 32, 1684–1691.
2. Хорев А.И. Титановые сплавы: применение и перспективы развития / А.И.Хорев, М.А. Хорев // Титан.– 2005.– №1.– С.40-53.
3. Титановые сплавы. Состав, структура, свойства: Справочник / А.А.Ильин, Б.А. Колачев, И.С. Полькин.– М.: ВИС-МАТИ, 2009.– 520 с.
4. Хорев А.И. Теория и практика создания современных конструкционных титановых сплавов / А.И. Хорев // Титан. – 2007. – № 2(21).–С. 26 – 38
5. Roskill. Titanium Metal: Market Outlook to 2018. Sixth Edition, 2013// Copyright © Roskill Information Services Ltd. ISBN 978 0 86214 595 8.
6. Francis H. (Sam) Froes, Ma Qian 'A perspective on the future of titanium powder metallurgy', Mater. Des., 2015, 601–608.
7. Янко Т.Б., Розробка технології комплексного легування рідкісних тугоплавких металів титану та цирконію / Т.Б. Янко, О.В. Овчинніков // Вісник «ХП» Збірник наукових праць. Серія: Механіко-технологічні системи та комплекси. – Х.: НТУ „ХП” – 2015р. - №22 (1131) – 155 с.

8. Янко Т.Б. Розробка технології комплексного легування титану та цирконію в процесі магнієтермічного відновлення: Автореф. дис. к.т.н. Спец. 05.16.02 / Т.Б. Янко. – Дніпро: НМетАУ, 2016. – 20 с.
9. Янко Т.Б. Технология получения «low-cost» порошков легированного титана для аддитивных процессов / Т.Б. Янко, О.В. Овчинников, М.В.Хазнаферов // Титан: Науч.-техн. Журн. - М., - ISSN 2075-2903// 2015 № 2 – стр. 31-36. (РИНЦ)
10. Mukhopadhyay D.K., Srisukhumbowornchai N., Senkov O.N., Froes F.H. Synthesis of titanium aluminides using a combined mechanical alloying and thermohydrogen processing approach // Advanced Particulate Materials & Processes, 1997, p.145-152/ Titanium'92. ScienceandTechnology. TMS, 1993, p. 829-835.
11. Моделирование процесса 3-D печати с использованием несферических гидрированных-дегидрированных порошков титана / А.В. Овчинников, А.А.Джуган, Т.Б. Янко, А.Г. Селиверстов, А.Г. Шевченко // Стародубовские чтения: сборник научных трудов – Днепропетровск, 2015. – стр. 222 – 227.

REFERENCES

1. C. X. Cui, B. M. Hu, L. C. Zhao and S. J. Liu: 'Titanium alloy production technology, market prospects and industry development', Mater. Des., 2011, 32, 1684-1691.
2. Khorev A.I. Titanium alloys: application and development perspectives / A.Khoreev, M.A. Horev // Titan.-2005.- No. 1.- P.40-53.
3. Titanium alloys. Composition, structure, properties: Reference / A.Alyin, B.A. Kolachev, I.S. Polkin .- M.: VILS-MATI, 2009.- 520 p.
4. Khorev A.I. Theory and practice of the creation of modern structural titanium alloys / A.I. Horev // Titan. - 2007. - No. 2 (21) .- C. 26 - 38
5. Roskill. Titanium Metal: Market Outlook to 2018. Sixth Edition, 2013 // Copyright © Roskill Information Services Ltd. ISBN 978 0 86214 595 8.
6. Francis H. (Sam) Froes, Ma Qian 'A perspective on the future of titanium powder metallurgy', Mater. Des., 2015, 601-608.
7. Yanko TB, The explosion of the technology of the complex levuvannya of the riddles of refractory metals in titanium and zirconium / Т.Б. Янко, О.В. Овчинников // Вісник «ХПІ» Збірник наукових праць. Серія: Механіко-технологічні системи та комплекси. - Н.: NTU "KhPI" - 2015г. - No. 22 (1131) - 155 p.
8. Yanko TB Розробка технології комплексного легування титану та цирконію в процесі магнієтермічного відновлення: Author's abstract. dis. Ph.D. Specialist. 05.16.02 / Т.Б. Янко. - Дніпро: НМетАУ, 2016. - 20 с.
9. Yanko TB Technology for obtaining low-cost powders of doped titanium for additive processes. Janko, O.V. Ovchinnikov, MV Khaznaferov // Titan: Scientific and Technical. Jour. - М., - ISSN 2075-2903 // 2015 № 2 - pp. 31-36. (RICC)
10. Mukhopadhyay D.K., Srisukhumbowornchai N., Senkov O.N., Froes F.H. Synthesis of titanium aluminides using a combined mechanical alloying and thermohydrogen processing approach // Advanced Particulate Materials and Processes, 1997, p.145-152 / Titanium'92. ScienceandTechnology. TMS, 1993, p. 829-835.
11. Simulation of the 3-D printing process using nonspherical hydrogenated-dehydrated titanium powders / A.V. Ovchinnikov, AA Dzhugan, T.B. Janko, A.G. Seliverstov, A.G. Shevchenko // Starodubov readings: collection of scientific works - Dnepropetrovsk, 2015. - pp. 222 - 227.

Стаття рекомендована до публікації д-ром. техн. наук, проф. Д.В. Лаухінім (Україна), д-ром. техн. наук, проф. Г.Д. Сухомлінім (Україна)