

УДК 669.046.44

**МЕХАНИЗМ ФОРМИРОВАНИЯ ПОРИСТОСТИ ПРИ СПЕКАНИИ
ТИТАНОВЫХ СПЛАВАХ ПОД ВОЗДЕЙСТВИИ ВОДОРОДА.
ПОЛУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ ЛИГАТУР ДЛЯ СИНТЕЗА СОСТАВ
ЛЕГИРОВАННЫХ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ МЕТОДОМ
ПОРОШКОВОЙ МЕТАЛЛУРГИИ**

СКРЕБЦОВ А. А. ^{1*} *к.т.н., науч. сотр.*

ОВЧИННИКОВ А. В. ¹ *д.т.н., проф.*

ШЕВЧЕНКО А. В. ¹ *аспирант*

¹ Запорожский национальный технический университет, 69063, Украина, г. Запорожье, Жуковского, 64. e-mail: nic_tz@ukr.net

Целью работы было исследовать механизм, по которому происходит снижение пористости с одновременным повышением количества сферических пор в результате использования смеси порошков термомеханического порошка титана и порошка гидрида титана. Установить закономерности формирования пор в структуре при спекании титановых сплавов, содержащих порошок гидрид титана. Предложен возможный механизм формирования сферических пор при спекании порошковых титановых сплавов, содержащих порошок гидрида титана.

Ключевые слова: титановый сплав, порошковая металлургия, синтез, водородная технология

**МЕХАНІЗМ ФОРМУВАННЯ ПОРИСТОСТІ ПРИ СПІКАННІ
ТИТАНОВИХ СПЛАВІВ ПІД ВПЛИВОМ ВОДОРОДУ. ОТРИМАННЯ
КОМПЛЕКСНИХ ЛІГАТУРИ ДЛЯ СИНТЕЗУ СКЛАДНОЛЕГОВАНИХ
ТИТАНОВИХ СПЛАВІВ МЕТОДОМ ПОРОШКОВОЇ МЕТАЛУРГІЇ**

СКРЕБЦОВ А. А. ^{1*} *к.т.н., науч. сотр.*

ОВЧИННИКОВ О. В. ¹ *д.т.н., проф.*

ШЕВЧЕНКО А. В. ¹ *аспирант*

¹ Запорізький національний технічний університет, 69063, Україна, м. Запоріжжя, Жуковського, 64. e-mail: nic_tz@ukr.net

Метою роботи було дослідити механізм, за яким відбувається зниження пористості з одночасним підвищенням кількості сферичних пір в результаті використання суміші порошків термомеханічного порошку титану і порошку гідриду титану. Встановити закономірності формування пор в структурі при спіканні титанових сплавів, що містять порошок гідриду титану. Запропоновано можливий механізм формування сферичних пор при спіканні порошкових титанових сплавів, що містять порошок гідриду титану.

Ключові слова: титановий сплав, порошкова металургія, синтез, водородна технологія

**THE FORMATION MECHANISM OF POROSITY DURING
SINTERING OF TITANIUM ALLOYS UNDER THE INFLUENCE OF
HYDROGEN**

SKREBTSOV A. ^{1*} *к.т.н., науч. сотр.*

OVCHINNIKOV A. ¹ *д.т.н., проф.*

SHEVCHENKO A. ¹ *аспирант*

¹ Zaporizhzhya National Technical University, 69063, Ukraine, Zaporozhye, Zhukovsky, 64. e-mail: nic_tz@ukr.net

The goal was to investigate the mechanism by which the reduction in porosity occurs with a simultaneous increase in number of spherical pores resulting from use of the mixture of powders thermomechanical titanium powder and a powder of titanium hydride. Determining patterns of formation of pores in the structure by sintering titanium alloys containing titanium hydride powder. A possible mechanism for the formation of spherical pores during sintering powdered titanium alloy containing titanium hydride powder.

Keywords: titanium alloys, powder metallurgy, synthesis, hydrogen technology

Постановка проблемы и ее связь с практическими задачами

Интерес к порошкам титановых сплавов и сплавам из них в последние годы значительно повысился. Это связано с необходимостью создания конкурентоспособной титановой продукции в отечественных условиях. Необходимость создания таких материалов из титана требует решения ряда научных и технических вопросов. Использование порошков Запорожского производства (АО «ЗТМК», ГП ГНИП «Институт титана») позволяет обеспечивать необходимые требования к синтезированным сплавам. Это, в первую очередь, механические свойства не ниже аналогичных сплавов в литом состоянии. Однако наряду с этим существует ряд материаловедческих проблем.

Анализ исследований и публикаций

На сегодняшний момент существуют несколько промышленных порошков титана, которые широко используются в отечественном машиностроении. Это термомеханический порошок (ПТ) и порошок гидрида титана (TiH_2) [1]. Использование порошка ПТ позволяет за относительно короткое время синтезировать сплавы титана. Это связано с низкой во времени стадией дегазации сплава (рис. 1), простотой технологии получения порошка.

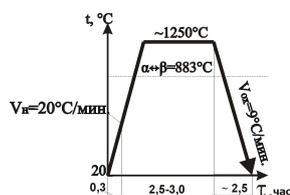


Рис. 1. Теплограмма спекания порошков титана марки ПТ в печи СНВЭ 1.3.1/16 / Heat Map sintering PT grade titanium powder in a furnace [2].

Однако уровень механических свойств сплава, синтезированного из такого порошка, ниже литых. При этом имеет место высокое значение дисперсии свойств, что связано со структурными особенностями таких сплавов. Главной структурной особенностью синтезированных из порошков сплавов являются поры. В сплаве титана, изготовленного из порошка ПТ, поры хаотично распределены и имеют неправильную форму, к тому же их размеры в сравнении с зерном в ряде случаев соизмеримы.

Решить проблему пористости можно при использовании порошка гидрида титана. При его использовании в структуре формируются глобулярные поры с высокой точностью формы (коэффициент формы), а их количество и размеры существенно уменьшаются. Для сплава, синтезированного из TiH_2 , размер пор меньше размера зерна. Обозначенные особенности являются главными преимуществами при использовании порошка TiH_2 . Однако, наряду с благоприятной структурой и, как следствие, большими чем для сплавов из ПТ механическими свойствами,

использование TiH_2 приводит у существенному увеличению времени спекания сплава. Это происходит из-за продолжительной стадии дегазации и дегидрирования скомпанованного порошка (рис. 2).

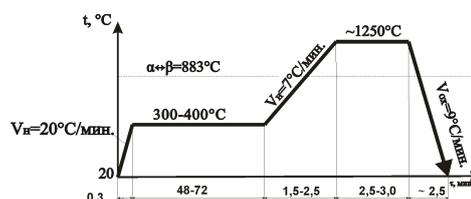


Рис. 2. Теплограмма спекания промышленного порошка гидрида титана в печи СНВЭ 1.3.1/16 / Heat Map sintering furnace industrial powder titanium hydride [2].

Решение проблемы формирования структуры возможно при комбинировании двух выше обозначенных порошков – использование их смеси с достаточным содержанием TiH_2 . В работе [2] показаны преимущества использования этой смеси. Обосновано и доказано, что в результате применения смеси из работы [2] происходят структурные изменения, приводящие к повышению свойств. Однако механизм, по которому происходят эти структурные изменения малоисследован.

Цели и задачи исследования

Целью работы было исследовать механизм, по которому происходит снижение пористости с одновременным повышением количества сферических пор в результате использования смеси порошков термомеханического порошка титана и порошка гидрида титана.

Материалы и методы исследований

Для получения спеченного сплава ВТ1-0 ГОСТ 19807-91 в качестве шихтового материала применяли промышленные порошки термомеханический ПТ5 и гидрида титана (TiH_2) по ТУ 14-10-026-98, фракций 0,50/+0,16. Спекание проводили в печи СНВЭ 1.3.1/16 при температуре 1300°C в течении 2,5 часов.

Микроструктурный анализ проводили с использованием инвертированного микроскопа отраженного света «НЕОФЛОТ-32» (фирма «Carl Zeiss»).

Результаты исследований и их обсуждение

Анализ литературных данных показал, что основополагающим механизмом уменьшения пористости при использовании порошков гидрида титан является следующий [3, 4]. Хрупкие частички порошка гидрида титана при прессовании разрушаются, измельчаясь и формируя небольшие пустоты, размер которых практически не зависит от приложенного давления и составляет 10-15 мкм [5]. При спекании происходит залечивание пористости по одному из механизмов, представленных в [6].

Наряду с происходящими процессами залечивания пор при спекании по механизмам из

источника [6, 7] происходит следующее: выделение водорода в межчастичную пору и последующая сфероидизация из-за избыточного давления газа в ней. Выдвинутая гипотеза включает в себя известные научные догматы.

Первое. Известно, что насыщение водородом происходит при температуре выше 320°C [8, 9] путем его массопереноса в газовой фазе с последующей адсорбцией на поверхности металла, диссоциацией молекулы на атомы и диффузией атомов в кристаллическую решетку титана. Процесс протекает в среде избыточного давления водорода. Второе. Водород, атомный радиус которого составляет 0,041 нм, является элементом внедрения и располагается в октаэдрических пустотах, размером 0,062 нм (см рис. 3) [8].

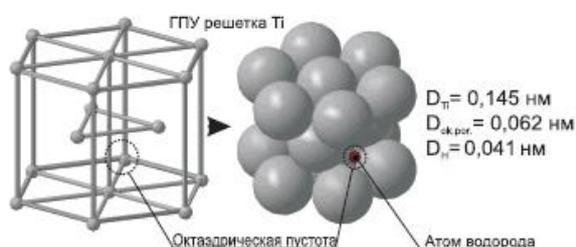


Рис. 3. Атом водорода в октаэдрической поре титана / A hydrogen atom in the octahedral titanium pore.

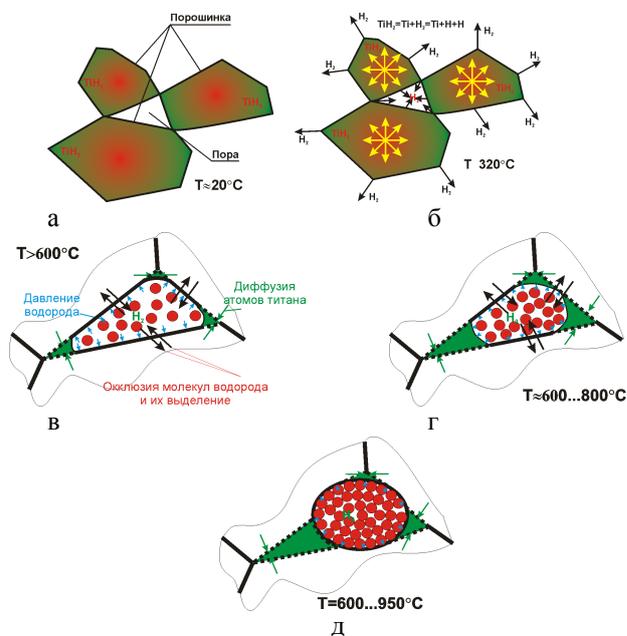
Третье. Известным является факт выделения из насыщенного водородом титанового сплава при температуре выше 320°C газа. Это обуславливает необходимость выдержки при спекании сплавов на основе гидрида титана для избегания вспучивания образца [10]. Этот процесс называют дегидрированием, которая проходит по обратной насыщенности схеме.

При спекании по достижению температуры 320°C активируется процесс интенсивного выделения водорода из октаэдрической поры (рис. 4 а-б) и его адсорбция на поверхности титанового сплава с последующей рекомбинацией атомов в молекулу. Местами, на которых происходит рекомбинация атомов водорода, являются непосредственно поверхности образцов, и поверхности межчастичных пор (рис. 4 б). Порошок титана, согласно работы [5], начинает спекаться при 700°C, когда происходит растворение защитной оксидной пленки из диоксида титана.

Конденсация атомов водорода понижает уровень свободной энергии дефектов кристаллического строения, что блокирует образование вокруг них атмосфер существенно менее подвижных атомов кислорода, углерода и азота [11], и таким образом способствует очищению металла. Это приводит к снижению температуры спекания таких частичек порошка, а, следовательно, и всего образца.

Незамкнутые межчастичные поры при спекании постепенно замыкаются, что обусловлено физикой процесса [6]. Согласно данным авторов [8],

выделение газа будет продолжаться. При этом молекулы водорода будут образовываться как в теле образца – в межчастичной поре, так и на его поверхности. В межчастичной, отчасти уже замкнутой поре, (рис. 4, в) водород обеспечит избыточное давление. Избыточное давление газа в замкнутом объеме приведет к геометрическому изменению объема. Его форма постепенно примет форму сферы.



а - $T \approx 20^\circ\text{C}$; б - $T > 320^\circ\text{C}$; в - $T > 600^\circ\text{C}$; г - $T \approx 600 \dots 800^\circ\text{C}$; д - $T \approx 600 \dots 950^\circ\text{C}$;

Рис. 4. Процесс изменения параметра формы пор при спекании / The process of improving the long form of the parameter during sintering.

Высокие температуры спекания способствуют движению границ зерен в объеме металла, что приводит к перемещению пор и объединению нескольких в одну большую (коалесценция пор). Механизмы, по которым проходит коалесценция пор известны и представлены в литературе [6, 7].

Наряду с этим, в поре (замкнутой и несколько сфероидизированной), происходит диссоциация молекулярного водорода на атомы с постепенным внедрением последних в октаэдрическую полость кристаллической решетки α - титана (см. рис. 4 в-г). Данный процесс проходит по технологической схеме гидрирования в течении всего спекания.

Уменьшение объема газа происходит параллельно с процессом уменьшения размера поры, в которой создано избыточное давление водорода (см. рис. 4 д). При этом в образце с водородом проходят параллельно два процесса: по схеме гидрирования и по схеме дегидрирования. Так молекулы газа, которые образовались на поверхности образцов устраняются вакуумной системой, а молекулы водорода, которые находятся в межчастичной поре, создавшие в ней избыточное давление (атмосферу

водорода), внедряются в металл по схеме гидрирования.

Остаточная пористость является следствием неравномерности технологических параметров процессов [3, 4]. Описанный механизм повышения степени сфероидизации пор при спекании путем выделения водорода не противоречит описанному в работе [8] механизмам диффузии элементов внедрения.

Выводы и перспективы дальнейших исследований

1. Проанализированы и систематизированы механизмы формирования пористости в титановых сплавах из промышленных порошков титана.

2. Теоретически обоснован механизм формирования сферических пор в структуре синтезированного из порошков титана сплавов при воздействии водорода. Систематизировано и проиллюстрировано воздействие водорода на межчастичную пору в процессе спекания.

3. Описанный механизм формирования сферических пор в титановых сплавах, синтезированных с применением технологии гидрирования или порошков гидрида титана, может применяться для широкой номенклатуры сплавов. Эти сплавы должны быть подвергнуты воздействию водорода посредством его выделения из порошков, входящих в состав его смеси, или из газовой среды камеры спекания.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Порошковая металлургия титана / [Устинов В.С., Олесов Ю.Г., Антипин Л.Н. и др.]; - М.: - 1973. - 248с.
2. Скребцов А. А. Повышение механических и служебных свойств спеченных титановых сплавов: дис. канд. техн. наук: защищена 09.02.2015: утв. 27.04.2015 / Скребцов Андрей Андреевич. – Запорожье 154 с. – Библиогр.: с. 79-81.
3. Матвийчук М.В. Синтез высоколегированных титановых сплавов методом порошковой металлургии / М. В. Матвийчук, Д. Г. Саввакин // Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні. - 2010. - №1. - С. 81-84.
4. Титановые пористые проницаемые материалы, полученные из смеси порошковых компонентов TiH₂ и Al(C₅H₇O₂)₃ / О.М. Ивасишин, А.Г. Моляр, М.В. Матвийчук [и др.] // Титан-2011 в СНГ: сб. науч. тр. / Международная конференция Ti-2011 в СНГ 25-28 апреля 2011, г. Львов. – Киев – С 322 – 328.
5. Влияние водорода и легирующих элементов на особенности синтеза титановых сплавов с использованием гидрированного титана / О.М. Ивасишин, Д.Г. Саввакин, Н.М. Гуменяк [и др.] // Титан-2011 в СНГ: сб. науч. тр. / Международная конференция Ti-2011 в СНГ 25-28 апреля 2011, г. Львов. – Киев. – С 322 – 328.
6. Гегузин Я.Е. Физика спекания. 2-е изд., перераб. и доп. / Гегузин Я.Е. - М.: Наука, 1984.- 312 с.
7. Гич Г.А. Теория спекания / Г.А. Гич // Успехи физики металлов. - 1956. - Вып. 1. - С. 120 - 154.
8. Бабенко Е.П. Превращения при нагреве в титановых порошках электролитического способа производства / Е.П. Бабенко, О.М. Шаповалова // Вестник двигателестроения. – 2012. - №1. – С. 147 - 151
9. Поверхневі явища при нагріванні порошку гідриду титану / О.М. Івасишин, О.Б. Бондарчук, М.М. Гуменяк [и др.] // Фізика і хімія твердого тіла. – 2011. – Т. 12, №4. – С. 900 - 907
10. Remberston I.M. Swelling during sintering of titanium alloys based on titanium hydride powder / I.M. Remberston, G.B. Schaffer // Powder Metallurgy. – 2010. – vol. 53. – P. 27 – 33.
11. Шаповалова О.М. Влияние температуры нагрева на процесс насыщения газами титановых порошков / О.М. Шаповалова, Е.П. Бабенко // Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні. - 2008. - №2. - С. 93 -98.

REFERENCES

1. Powder Metallurgy Titanium / [Ustinov VS, Vlasov Yu, Antipin LN and etc.]; - M.: - 1973. – 248p.
2. Skrebtsov A. Increased mechanical and service properties of sintered titanium alloys: dis. cand. tehn. sciences: protected 02.09.2015: approved. 27.04.2015 / Skrebtsov Andrei. - Zaporizhye 154p. - Bibliogr.: p. 79-81.
3. Matviychuk MV Synthesis of high-titanium alloy powder metallurgy / MV Matviychuk, DG Savvakina // Novi materiali i tehnologii in metalurgii that mashinobuduvanni. - 2010. - №1. - P. 81-84.
4. Titanium permeable porous material obtained from a mixture of TiH₂ powder components and Al (C₅H₇O₂)₃ / OM Ivasishin, AG Molar, MV Matviichuk [and others.] // Titan 2011 in the CIS: Sat. scientific. tr. / International Conference Ti-2011 in the CIS April 25-28, 2011 in Lviv. - Kiev – P 322 - 328.
5. The influence of hydrogen and alloying elements on the characteristics of the synthesis of titanium alloys with the use of hydrogenated titanium / OM Ivasishin, DG Savvakina, NM Gumenyak [et al.] // Titan 2011 in the CIS: Sat. scientific. tr. / International Conference Ti-2011 in the CIS April 25-28, 2011 in Lviv. - Kiev. - P 322 - 328.
6. Geguzin YE Physics of sintering. 2nd ed., Rev. and ext. / YE Geguzin - M.: Nauka, 1984.- 312 p.
7. Geach GA Sintering Theory / GA Geach // Successes of Metal Physics. - 1956. - Vol. 1. - P. 120 - 154.
8. Babenko EP Transformations by heating in titanium powder electrolytic method of production / EP Babenko, OM Shapovalova // Herald engine. - 2012. - №1. - P. 147 – 151
9. Poverhnevi yavischa at nagrivanii gidridu titanium powder / OM Ivasishin, OB Bondarchuk, MM Gumenyak [et al.] // I Fizika himiya solid tila. - 2011. - V. 12, №4. - P. 900 – 907
10. Remberston I.M. Swelling during sintering of titanium alloys based on titanium hydride powder / I.M. Remberston, G.B. Schaffer // Powder Metallurgy. – 2010. – vol. 53. – P. 27 – 33.
11. Shapovalova OM Effect of heating temperature on the gas saturation process titanium powders / OM Shapovalova, EP Babenko // Novi materiali i tehnologii in metalurgii that mashinobuduvanni. - 2008. - №2. - P. 93 -98.

Статья рекомендована к публикации в журнале «Вестник двигателестроения», В.И. Большаковым и в журнале «Физика и химия твердого тела», Д.В. Лаухиним (Украина)