

УДК 621.777 : 669.2

DOI 10.17073/0021-3438-2015-2-52-57

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА КОМПАКТИРУЕМОСТЬ БРИКЕТОВ ИЗ ТИТАНОВОЙ ГУБКИ, ЛЕГИРОВАННОЙ ВОДОРОДОМ

© 2015 г. **А.В. Нестеренко, В.И. Новожонов, А.Г. Залазинский, А.В. Скрипов**

Институт машиноведения (ИМАШ) УрО РАН, г. Екатеринбург

Институт физики металлов (ИФМ) УрО РАН, г. Екатеринбург

Статья поступила в редакцию 24.06.13 г., доработана 11.03.14 г., подписана в печать 28.03.14 г.

Исследовано влияние водородного легирования на свойства брикетов, полученных из титановой губки компактированием в закрытой пресс-форме при температурах 170, 325, 400 °С и давлении 1000 МПа. Полученные результаты показывают целесообразность использования эффекта водородного пластифицирования при изготовлении квазимонолитных заготовок из некомпактного сырья в виде титановой губки методами обработки давлением.

Ключевые слова: титановая губка, компактирование, термоводородное легирование.

The influence of hydrogen alloying on the properties of briquettes fabricated from titanium sponge by compaction in a closed mold at temperatures of 170, 325, and 400 °C; and a pressure of 400 MPa. Our results show reasonability of using the hydrogen plasticizing effect when fabricating quasi-monolith billets from noncompact feedstock in a form of sponge by pressure treatment methods.

Keywords: titanium sponge, compaction, thermal hydrogen alloying.

Введение

Титан обладает комплексом уникальных свойств, которые обуславливают его использование для изготовления изделий в авиа- и ракетостроении, военном и гражданском судостроении, энергетике. Области применения этого металла и в других отраслях промышленности могли бы быть существенно расширены при снижении стоимости титановых изделий, которая определяется энергозатратной многоступенчатой технологией производства. По оценке [1] в ее величине 25 % составляет стоимость губки, которая является исходным материалом, а остальная часть стоимости изделий определяется

ее переплавом в вакууме и дальнейшей обработкой выплавленных слитков.

Одним из вариантов снижения себестоимости титановых изделий с физико-механическими свойствами, близкими к регламентируемым для технического титана, является обработка давлением губки, минуя операцию выплавки слитков [2, 3]. Авторами [4–6] предложены технологии изготовления расходоуемых электродов из титановой губки. В перечисленных работах проблемы обеспечения минимальной пористости и повышения механической прочности полуфабрикатов решаются за счет

Нестеренко А.В. – канд. техн. наук, науч. сотрудник лаборатории микромеханики материалов ИМАШ УрО РАН (620049, г. Екатеринбург, ул. Комсомольская, 34). Тел.: (343) 375-35-96. E-mail: nav@imach.uran.ru.

Новожонов В.И. – канд. техн. наук, ст. науч. сотрудник лаборатории прочности ИФМ УрО РАН (620990, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 18). Тел.: (343) 378-38-25.

Залазинский А.Г. – докт. техн. наук, проф., зав. лабораторией системного моделирования ИМАШ УрО РАН. E-mail: zal@imach.uran.ru.

Скрипов А.В. – докт. физ.-мат. наук, гл. науч. сотрудник лаборатории кинетических явлений ИФМ УрО РАН. E-mail: skripov@imp.uran.ru.

применения высоких сжимающих напряжений и температуры деформирования, что снижает стойкость прессовой оснастки, приводит к интенсивному поглощению титаном газов атмосферы и негативно влияет на энергоёмкость процесса.

Известен эффект водородного пластифицирования компактного титана [7], заключающийся в снижении сопротивления деформации и повышении пластичности в температурном диапазоне 200—800 °С. Механизмы, вызывающие это явление, подробно изучены в работах [8—13]. Для процессов порошковой и гранульной металлургии применение термоводородной обработки титановых сплавов исследовалось авторами [14—17]. Влияние водородного легирования на свойства компактных образцов, полученных из титановой губки, изучено в [18]. В этой работе брикеты с относительной плотностью 98,5 мас.% легировались водородом в вакуумной печи при температуре 800 °С до 0,44—0,45 мас.% Н, затем прокатывались при 650—800 °С на гладких валках, после чего дегидрировались в вакууме при 800 °С. Механические показатели образцов после этих операций оказались близкими к свойствам титана марки ВТ1-0, однако в их микроструктуре были обнаружены несплошности и трещины.

Авторы настоящей статьи полагают, что для снижения температуры процесса компактирования при изготовлении высокоплотных образцов титана без увеличения нагрузок на прессовый инструмент целесообразно использовать эффект водородного пластифицирования перед уплотнением титановой губки. В связи с этим требовалось оценить влияние температуры компактирования титановой губки, легированной водородом, на свойства спрессованных брикетов, что и было целью данной работы.

Методика эксперимента

В качестве материала для экспериментов использовались частицы отсева титановой губки марки ТГ-ОП-1, содержащей согласно ТУ 1715-484-05785388—2005 металлические и газовые примеси в количестве, мас.%: 0,24 Fe, 0,064 Mg, 0,025 Ni, 0,041 Cr, 0,089 Cl, 0,007 N, 0,041 O и 0,007 C. Гранулометрический состав соответствовал частицам размером от 2 до 5 мм. С помощью системы энергодисперсионного микроанализа OXFORDINCA Energy 450 (изготовитель «Oxford Instruments», Великобритания) выявлено неоднородное локальное рас-

пределение примесных элементов. Некоторое количество исследуемого материала легировали водородом до концентрации 0,5 мас.% Н.

Гидрирование проводилось в вакуумной установке типа Сиверта методом термодиффузии; в качестве источника чистого водорода использовался дигидрид титана. Содержание Н в титане определялось по изменению давления в калиброванном объеме реактора и контролировалось весовым методом. Состав гидрированного титана соответствовал формуле $TiH_{0,244}$ ($\approx 0,5$ мас.% водорода). Проведенный при комнатной температуре на рентгеновском дифрактометре SHIMADZU XRD-7000 (Япония) рентгеноструктурный анализ показал, что при введении 0,5 мас.% Н в титане появляются гидридные выделения (γ -фаза). Губка без водорода при комнатной температуре представляет собой α -фазу титана.

Образцы губки компактировали на гидравлическом прессе в замкнутом цилиндрическом контейнере при давлении 1000 МПа и температурах $\Theta = 170$ и 325 °С. При этом была реализована схема деформирования с преобладанием сжимающих напряжений (сдвиговые деформации практически отсутствовали, за исключением локальных зон вблизи поверхностей контакта отдельных частиц). Температуры компактирования выбирали, основываясь на фазовой диаграмме системы Ti—H, приведенной в [9]. Согласно ее данным титан, не содержащий водорода, находится в α -области при указанных выше температурах, в то время как легированный титан при $\Theta = 170$ °С представляет собой смесь эвтектоидного типа α -фазы и γ -гидрида, а при 325 °С γ -гидрид растворяется с выделением β -фазы. В соответствии с выводами работы [13] в этом случае происходит «вытеснение водородом атомов примесей с дислокаций, облегчающее поперечное скольжение и способствующее снижению сопротивления деформации и деформационного упрочнения». Проведение опытов при указанных концентрациях водорода и температурах позволяло оценить влияние фазового состава титана на свойства изготовленных брикетов.

Фактическую плотность брикета ($\rho_{бр}$) определяли путем измерения его геометрических размеров и взвешивания, а относительную ее величину ($\rho_{отн}$) находили как отношение $\rho_{бр}$ к $\rho_{теор}$ — теоретической плотности материала брикета. Плотность компактного титана, легированного 0,5 мас.% Н, согласно [19] составляет $\rho_{теор} = 4,34$ г/см³. Порис-

тость брикетов определяли по формуле $\theta = (1 - \rho_{отн}) \cdot 100 \%$ (здесь $\rho_{отн} = \rho_{бр}/\rho_{теор}$). Рассчитанные значения θ при разных температурах компактирования представлены в таблице. В соответствии с ее данными оценивали влияние на пористость брикетов двух факторов:

- концентрации водорода $C_H = 0$ и $0,5$ мас.%;
- температуры компактирования $\Theta = 170$ и 325 °C.

Для каждой экспериментальной точки в таблице показаны результаты 2 опытов (общее их количество было 8). Математическая модель зависимости функции отклика θ от факторов C_H и Θ выглядит следующим образом:

$$\theta = a_0 + a_1 C_H + a_2 \Theta + a_3 C_H \Theta. \quad (1)$$

Параметры a_0, a_1, a_2, a_3 были определены с использованием экспериментальных данных методом регрессионного анализа. В результате соотношение (1) приняло вид

$$\theta = 3,480 + 21,140 C_H - 0,001 \Theta - 0,065 C_H \Theta. \quad (2)$$

По этому уравнению вычислили данные для двух дополнительных точек, относящихся к температуре 400 °C. Графическая интерпретация зависимости (2) приведена на рис.1.

Согласно фазовой диаграмме [9] при $\Theta = 400$ °C система Ti—H с концентрацией водорода, стремящейся к нулю, целиком представляет собой α -фазу титана, а при $C_H = 0,5$ мас.% она состоит из примерно равных по объему α -фазы и более пластичной β -фазы.

После компактирования, для удаления дефектов и загрязнений с поверхности, брикеты были подвержены минимально необходимой механической обработке. На рис. 2 приведены снимки характерных фрагментов брикетов, полученных при $\Theta = 325$ °C. Они сделаны с увеличением $300\times$ и $1000\times$ и показы-

Пористость брикетов, спрессованных под давлением 1000 МПа

C_H , мас.%	θ , %, при температуре Θ , °C				
	170	325	325	325	400
0	3,0	3,6	3,5	2,8	3,1*
0,5	7,1	7,2	2,2	2,0	0,7*

*Значения пористости брикетов, рассчитанные по уравнению (2).

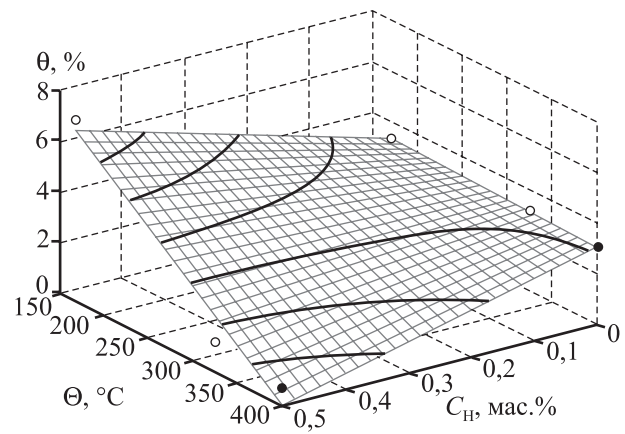


Рис. 1. Зависимость пористости брикетов от концентрации водорода и температуры компактирования
 ○ – физические эксперименты,
 ● – расчет по уравнению регрессии (2)

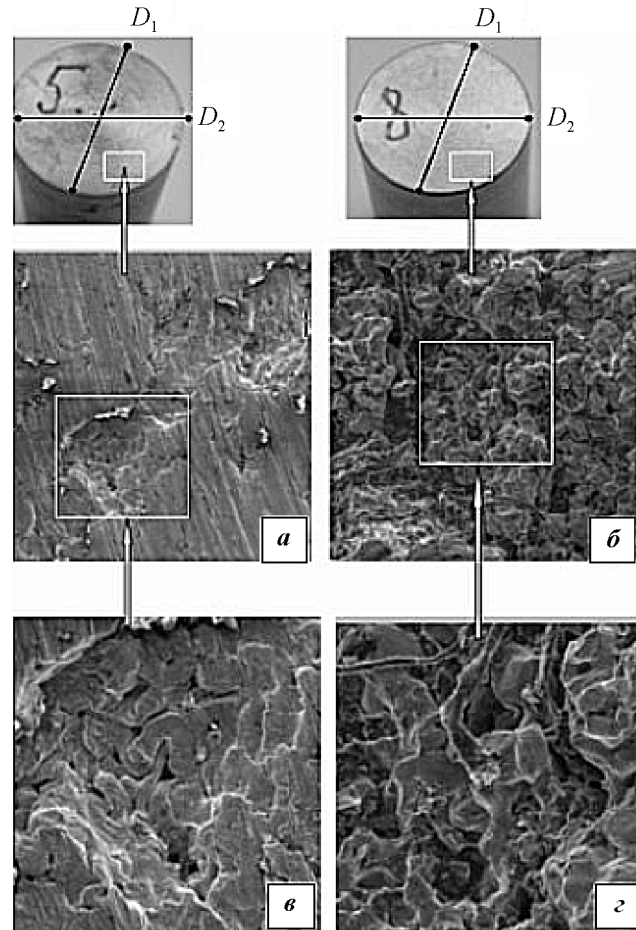


Рис. 2. Характерные фрагменты брикетов, полученных при $\Theta = 325$ °C из губки, не содержащей водорода (а, в) и легированной им до $0,5$ мас.%, H (б, г)
 а и в – $\theta = 3,5$ %; б и г – $2,2$ %
 Увеличение: а, б – $300\times$; в, г – $1000\times$

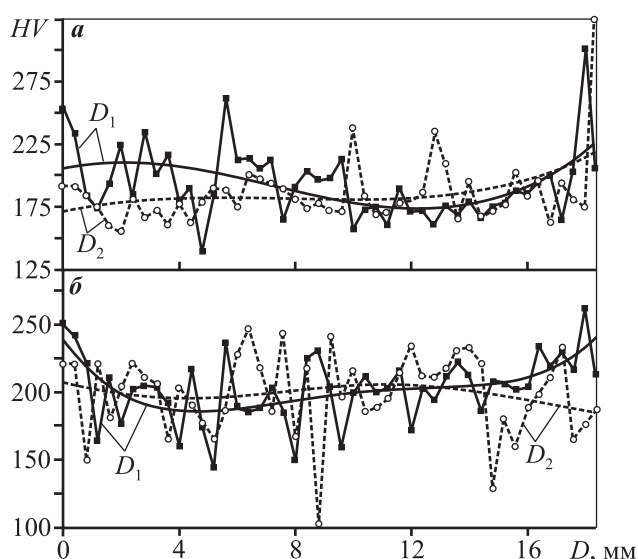


Рис. 3. Распределение микротвердости на торцевой поверхности брикетов, полученных из губки, не содержащей водорода и гидрированной (0,5 мас.% Н)

a – $\theta = 3,5 \%$, *б* – $2,2 \%$

Вдоль диаметра D_1 : ■ – измерения, — — аппроксимация;
Вдоль диаметра D_2 : ○ – измерения, - - - аппроксимация

вают участки торцевой поверхности брикетов, имеющих открытую пористость.

Для оценки механических свойств на торцевой поверхности каждого брикета на микротвердомере Leica VMHT Auto была определена микротвердость при комнатной температуре и нагрузке 50 г. Измерения осуществлялись через 0,4 мм вдоль двух взаимно перпендикулярных диаметров (D_1 и D_2 , см. рис. 2). При этом первое и последнее измерения проводились в начале и конце диаметрального отрезка соответственно. Изменение значений микротвердости вдоль каждого диаметра аппроксимировали полиномиальными кривыми (рис. 3).

Обсуждение результатов

Методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDRS) показано, что примесные элементы в исходных частицах отсева титановой губки распределены неоднородно и локально. Визуальный осмотр губки, проведенный после вакуумного отжига и гидрирования, выявил, что ее поверхность стала значительно более светлой. Однако согласно EDRS в ней остались примеси, присутствовавшие до термоводородной обработки. Эти данные позволяют предположить, что различные микрообъемы частиц титановой губки после гидрирования

также имеют разброс механических свойств, определяемый неоднородностью химического состава.

Визуальный осмотр брикетов (см. рис. 2) после компактирования и механического удаления поверхностного слоя позволяет отметить более чистую поверхность гидрированного брикета, на которой менее заметны границы отдельных частиц спрессованной губки. Однако снимки, сделанные при увеличении $300\times$, показывают наличие остаточной пористости в обоих образцах, а при большем увеличении ($1000\times$) микронесплошности видны и в исходных частицах губки.

Зависимость пористости брикетов от концентрации водорода и температуры компактирования имеет неоднозначный характер. В связи с этим рассмотрим влияние Θ при определенном содержании водорода в губке и C_H при фиксированной температуре. Для губки без водорода увеличение Θ с 170 до 400 °С позволяет лишь незначительно уменьшить пористость брикета. В случае гидрирования губки (0,5 мас.% Н) повышение температуры компактирования с 170 до 325 °С позволяет существенно снизить величину θ с 7 до 2 %, а при $\Theta = 400$ °С, как показывает расчет по уравнению регрессии (2), пористость брикета падает до 0,7 %.

При $\Theta = 170$ °С введение водорода в титан до концентрации 0,5 мас.% увеличивает пористость брикета с 3 до 7 %, однако при 325 °С его наличие в исходной губке, напротив, позволяет получить значительно более плотный брикет. Противоположное влияние водорода на пористость брикетов ниже и выше температуры фазового перехода, согласно [9], можно объяснить упрочнением титана, содержащего водород, при температурах до 300 °С, что связано с наличием твердой γ -фазы, в то время как фазовый переход при нагреве выше 300 °С приводит к растворению гидридов, выделению β -фазы и началу проявления эффекта водородного пластифицирования. При повышении до 400 °С температуры компактирования губки, содержащей 0,5 мас.% Н, рассчитанная величина θ снижается до 0,7 %.

Результаты исследования пористости брикетов, полученных компактированием частиц при одинаковом напряжении, объясняются изменениями фазового состава и, как следствие, сопротивления деформации титана и сплава Ti–0,5%Н при различных температурах компактирования. Эти изменения необходимо учитывать при выборе значений Θ . Отметим, что положительное влияние водородного легирования на деформируемость компактного

титана, подробно исследованное в работах [8—13], существенно проявляется и при компактировании титановой губки.

Проведенная работа показывает, что легирование титановой губки водородом до 0,5 мас.% позволяет при температурах ниже 400 °С получить из нее брикеты с относительной плотностью 99 % и более, которые могут являться заготовками для производства изделий методами обработки давлением и использоваться в качестве расходных электродов. Следует отметить, что изделия, получаемые твердофазной консолидацией гидрированной титановой губки, после удаления водорода будут иметь концентраторы напряжений из-за недостаточных химической чистоты и однородности исходного материала, и это будет неблагоприятно отражаться на их механических свойствах, в частности усталостных характеристиках.

Среднее значение микротвердости брикета из негидрированной губки составило 184 HV_{0,05}, из наводороженной — 202 HV_{0,05}. Повышенную прочность легированного брикета авторы связывают с его большей плотностью. Исследовано распределение микротвердости, измеренной вдоль перпендикулярных диаметров на торцевой поверхности брикетов. «Провалы» в значениях *HV* (см. рис. 3) соответствуют попаданию вершины пирамиды в более пористые частицы губки, а «выбросы вверх» — в более уплотненные и твердые. Разница в микротвердости отдельных участков поверхности брикетов может быть вызвана также изначально неоднородным химическим составом титановой губки, а следовательно, их различными сопротивлениями деформации. Микротвердость в осевой части брикета достаточно стабильна, а ближе к периферийным слоям проявляется существенная зависимость *HV* по отношению к направлению измерений. Это обусловлено, вероятно, возрастанием напряжений трения по мере удаления от осевой зоны и их воздействием на участки поверхности брикета, обладающие различным сопротивлением деформации.

Выводы

1. Вакуумный отжиг и легирование титановой губки водородом приводят к тому, что поверхность ее частиц становится значительно более светлой. При этом, согласно рентгеновскому энергодисперсионному микроанализу, соединения кислорода,

хлора, магния и железа остаются в губке и после ее гидрирования.

2. Применение предварительной термоводородной обработки оказывает существенное влияние на плотность брикетов, получаемых компактированием титановой губки. Однако введение в нее водорода может приводить как к снижению, так и к увеличению плотности брикетов, в зависимости от фазового состава титана, определяемого температурой компактирования.

3. Схема одноосного сжатия процесса компактирования титана в замкнутом цилиндрическом контейнере не позволила получить брикет с плотностью монолитного титана. Это объясняется локализованным характером сдвиговых деформаций частиц титановой губки.

4. Измерения микротвердости свидетельствуют о неоднородности механических свойств брикетов, что вызвано наличием химической и структурной неоднородности исходных частиц губки, а также влиянием напряжений контактного трения.

5. Брикеты, полученные компактированием гидрированной губки, можно рекомендовать для использования в качестве электродов и заготовок для последующего изготовления изделий, не регламентируемых высокими эксплуатационными свойствами.

Исследования проведены по инициативе и под общим руководством чл.-кор. РАН В.Л. Колмогорова в соответствии с планами работ ИМАШ УрО РАН и программой Президиума РАН №25.

Авторы выражают благодарность канд. физ.-мат. наук С.М. Задворкину за рентгеноструктурные исследования, Е.Б. Трушиной за проведение локального микроанализа и электронной микроскопии и Н.П. Антеноровой за измерения микротвердости.

Литература

1. Hartman A.D., Gerdemann S.J., Hansen J.S. Producing Lower-Cost Titanium for Automotive Applications // JOM. 1998. Vol. 50, № 9. P. 16—19.
2. Ободовский Е.С., Лаптев А.М. // Порошковая металлургия. 1987. № 4. С. 28.
3. Залазинский А.Г., Новожинов В.И., Колмыков В.Л. и др. // Металлы. 1997. № 6. С. 64.
4. Жадкевич М.Л., Шаповалов В.А., Константинов В.С. и др. // Современная электрометаллургия. 2005. № 3. С. 64.
5. Сынков А.С. // Вестник двигателестроения. 2007. № 2. С. 142.
6. Ивченко З.А., Лунев В.В. // Новые материалы и техно-

- логии в металлургии и машиностроении. 2010. № 1. С. 90.
7. Pat. 2892742 (USA). Titanium Alloys Deformability Improvement Technique during Hot Pressure Shaping / U. Zwicker, H. Schleicher. 1959.
 8. Носов В.К., Колачев Б.А. Водородное пластифицирование при горячей пластической деформации титановых сплавов. М.: Металлургия, 1986.
 9. Аксенов Ю.А., Башкин И.О., Колмогоров В.Л. и др. // Физика металлов и металловедение. 1989. Т. 67, № 5. С. 993.
 10. Ильин А.А., Колачев Б.А., Носов В.К., Мамонов А.М. Водородная технология титановых сплавов. М.: МИСиС, 2002.
 11. Овчинников А.В. Обоснование и разработка водородной технологии производства деформированных полужабуков из титановых сплавов: Автореф. дис. ... докт. техн. наук. М.: РГТУ-МАТИ, 2011.
 12. Froes F.H., Senkov O.N., Qazi J.I. // Int. Mater. Rev. 2004. Vol. 49, № 3–4. P. 227.
 13. Мурзинова М.А., Салищев Г.А., Афоничев Д.Д. и др. // Металлы. 2000. № 6. С. 73.
 14. Ивасишин О.М., Саввакин Д.Г., Бондарева К.А. и др. // Наука та інновації. 2005. Т. 1, № 2. С. 44.
 15. Шевченко В.В., Низкин И.Д., Мальков А.В., Лукьянова Е.В. // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2008. № 3. С. 39.
 16. Larpovok R., Tomus D., Skripnyuk V.M. et al. // Mater. Sci. Eng. A. 2009. Vol. 513-514. P. 97.
 17. Сенкевич К.С., Скворцова С.В. // Технология легких сплавов. 2012. № 2. С. 70.
 18. Анисимова Л.И., Бухвалов А.Б., Веселов И.Н. и др. // Металлы. 2001. № 4. С. 84.
 19. Мюллер В. Гидриды титана // Гидриды металлов / Под ред. В. Мюллера, Д. Блэкледжа, Дж. Либовица. М.: Атомиздат, 1973. С. 278.

УВАЖАЕМЫЕ АВТОРЫ И ЧИТАТЕЛИ !

Предлагаем вам подписаться на журнал «**Известия вузов. Цветная металлургия**».

Оформить подписку можно в местных отделениях связи по каталогу АО «Роспечать» (**индекс 70382**) или объединенному каталогу АПР, т. 1 (**индекс 38610**), а также непосредственно в редакции.

Стоимость подписки на I полугодие 2015 г. составляет 3900 руб.

Тел./факс: (495) 638-45-35. **E-mail:** izv.vuz@misis.ru