

УДК 669.295:621.762.01

Канд. техн. наук Д. В. Павленко

Запорожский национальный технический университет, г. Запорожье

ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ПОРОШКОВ ТИТАНА НА ПРОЧНОСТЬ СПЕЧЕННЫХ ПОЛУФАБРИКАТОВ

Исследованы параметры различных партий порошков титана, получаемых из отсевов титановой губки. Установлено, что различия в морфологии частиц не приводят к изменениям прочности образцов, изготавливаемых из исследуемых порошков титана методом твердофазного спекания.

Ключевые слова: порошок, титан, частица, титановая губка, плотность, пористость, морфология, состав, прочность.

Постановка проблемы в общем виде и анализ публикаций

Методы порошковой металлургии находят все более широкое применение при производстве авиационной техники [1]. Особую роль в этом играют порошковая металлургия титана. Такая тенденция связана как с необходимостью снижения себестоимости получения изделий, так и с возможностью реализации технологического цикла производства без дорогостоящего металлургического передела титановой губки. Активно развивающиеся в настоящее время альтернативные методы получения порошков титана, например, такие как процессы электрохимического восстановления FFC, OS, EMR и PRP [2, 3] являются залогом снижения стоимости получения изделий и дальнейшего активного развития технологий порошковой металлургии.

Порошки титана являются исходным сырьем для реализации перспективной технологии получения деформированных полуфабрикатов, из которых могут быть изготовлены ответственные детали газотурбинных двигателей [4]. Они являются основной составляющей определяющей как свойства изготавливаемых из них изделий, так и их себестоимость. В связи с этим к ним предъявляется комплекс требований как с технической, так и экономической сторон.

Стоимость, например, порошков сферической формы, получаемых методом диспергирования расплава металла, может на порядок превышать стоимость порошков, получаемых путем дробления и размол твердых материалов. В связи с этим, учитывая концепцию, направленную на разработку новой, ресурсосберегающей технологии получения деформированных титановых полуфабрикатов методами порошковой металлургии [4], для синтеза спеченных полуфабрикатов применяли наиболее дешевые порошки титана марки ПТ5, производства Запорожского металлургического опытно-промышленного завода.

Основными факторами, определяющими свойства порошков является метод и способ получения. Порош-

ки, изготовленные в одинаковых условиях, могут различаться по ряду критериев, что отражается на качестве изготавливаемых из них изделий. Так частицы порошков могут различаться по размеру, форме, особенностям морфологии поверхности, наличием окисных пленок, твердости, пикнометрической и насыпной плотности и ряду других параметров. Изучение особенностей частиц применяемых порошков и их влияние на прочность изготавливаемых из них путем твердофазного спекания изделий является актуальной задачей для развития технологий порошковой металлургии титана.

Для получения спеченных заготовок, являющихся исходными для получения деформированных полуфабрикатов методом интенсивной пластической деформации, параметры качества порошков должны быть стабильными и не изменяться в течении времени хранения. Известно [5], что в процессе длительного хранения поверхность частиц интенсивно окисляется. Окисленный слой препятствует образованию прочных металлических связей между частицами в процессе консолидации и является одним из источников газовых примесей.

Цели и задачи исследования

Целью настоящей работы являлось оценка стабильности параметров порошков титана, а также изучение их влияния на прочность синтезируемых из них путем твердофазного спекания изделий. Основные задачи заключались в исследовании параметров частиц и их технологических свойств различных партий порошков, а также прочности спеченных из них образцов при статических нагрузках.

Материалы и методы исследований

Исследовали порошки титана марки ПТ5 производства Запорожского металлургического опытного завода (ЗМОЗ). Порошки титана получали путем дополнительного размол и последующего рассева нефракционных отходов, получаемых при дроблении гарнисажной части блока титана губчатого марки ТГ-100. Размол выполняли в шаровой мельнице. Учитывая, что для про-

изводства используемых порошков титана применяли нефракционные отходы титановой губки, их стоимость является минимальной в сравнении с порошками титана получаемых другими способами.

Для оценки влияния особенностей технологии получения порошков и их хранения исследовали пять проб порошков, изготовленных в одинаковых условиях в разное время (рис. 1). Учитывая, что качество порошков в пределах требований технических условий могут существенно различаться, исследовали основные физические и технологические свойства порошков. Исследовали пять различных партий порошков (табл. 1). Партии порошков были изготовлены с промежутком в несколько лет.

Таблица 1 – Характеристики исследованных порошков титана

№ партии порошка	Исследуемый порошок титана
1	Серийной производимый порошок титана ПТ5 (ТУ У14-10-026-98)
2	Порошковая смесь: порошок титана ПТ5 с оксидом титана TiO_2 .
3	Отсев губки титановой без дополнительного размола
4	Отсев губки титановой без дополнительного размола после длительного хранения
5	Отсев губки титановой после дополнительного размола



Рис. 1. Общий вид исследованных партий порошков титана

Для исследованных порошков определяли насыпную и пикнометрическую плотность, размеры, форму и морфологию поверхности частиц. Для спеченных из исследованных порошков образцов оценивали общую пористость и характеристики прочности при растяжении. Насыпную плотность определяли в соответствии с требованиями [6]. Использовали метод волюметра Скотта. Взвешивание навесок и порошков в мерном стакане выполняли на электронных весах с точностью 0,001 г.

Пикнометрическую плотность частиц порошков определяли в соответствии с требованиями [7]. Использовали пикнометр объемом 10 мл. Пикнометр заполняли порошком на 2/3 объема. В качестве диспергирующей жидкости использовали этиловый спирт. Дегазацию заполненного пикнометра выполняли путем вакууммирования до давления 0,06 МПа.

Гранулометрический состав определили методом сухого просеивания порошков в соответствии с требованиями [8] и микроскопическим методом [9]. Морфологию частиц порошков исследовали на стереографическом микроскопе Leica PM L82 и растровом электронном микроскопе РЭМ-106И во вторичных электронах. Порошки фиксировались на предметном столике углеродной токопроводящей клейкой лентой, что позволило изучить химический состав и провести измерение линейных размеров отдельных частиц в режиме высокого вакуума. Количественную обработку изображений выполняли в системе ImagePro Plus. Морфологию частиц оценивали по методике работы [5].

Для получения информации о химическом составе частиц использовали метод энергодисперсионного анализа. Исследования выполняли с использованием блока ЭДАР растрового электронного микроскопа РЭМ-106И.

Общую пористость определяли методом гидростатического взвешивания [11]. Образцы погружали в дистиллированную воду, температуру которой контролировали при помощи ртутного термометра. Для защиты открытых пор от проникновения воды поверхность образцов перед взвешиванием покрывали защитной пленкой.

Спекание прессовок выполняли в вакуумной печи СНВЭ-1.3.1/16И₃ при давлении 10^{-5} Па, температуре 1250 °С в течении 3 часов. Заготовки охлаждали совместно с печью.

Из каждой партии порошка выполняли прессование при давлении 700 МПа и последующее вакуумное спекание призматических заготовок, из которых путем механической обработки изготавливали цилиндрические образцы для испытаний на прочность при статическом нагружении (рис. 2, а). Испытания на растяжение выполняли в соответствии с требованиями [13]. Использовали образцы с гладкой головкой (рис. 2, б). Для каждого образца проводили измерение пористости методом гидростатического взвешивания.

Результаты исследований и их обсуждение

Наиболее качественные порошки титана, содержание примесей в которых не превышает одного процента, изготавливают из центральной части титанового блока – крицы. Малое содержание примесей в крице делает ее вязкой, что ограничивает использование

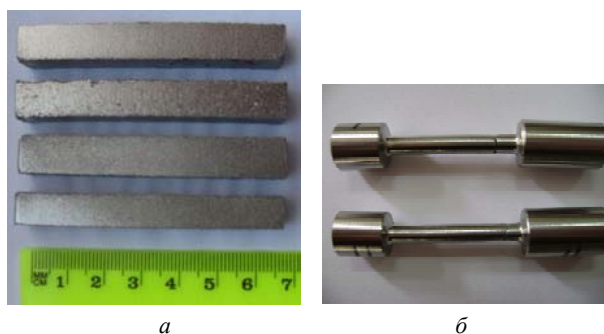


Рис. 2. Спеченные заготовки (а) и общий вид образца (б) для испытаний на растяжение

возможности механического размола без вспомогательных операций гидрирования и дегидрирования, увеличивающих стоимость порошка. В условиях ЗМОЗ, расположенного на рабочих площадках титаномagneйового комбината, серийно производящего титановую губку, необходимый гранулометрический состав порошков, оговоренный ТУ, получали путем селективной выборки частиц требуемого размера из большого объема нефракционных отходов, образующихся в процессе диспергирования крицевой и гарнисажной частей титанового блока. Отсевы, получаемые при дроблении рассеивали для получения титанового порошка требуемого гранулометрического состава. Особенностью технологии получения порошков на данном этапе являлся номер помола. Порошки, получаемые при первом размоле титанового блока, при одинаковом гранулометрическом составе принципиально отличаются от порошков, получаемых в процессе последующих размолот титановой губки. Основные отличия заключаются в строении поверхности и пикнометрической плотности частиц порошков.

При исследовании морфологии частиц порошков установлено, что для всех исследованных партий они имели развитую поверхность. Как было показано в работе [14], спекание происходит более эффективно с увеличением дисперсности и шероховатости поверхности частиц. Наличие окислов, которые восстанавливаются при спекании, способствуют активированию диффузионной подвижности атомов на поверхности частиц порошка. При восстановлении окислов на поверхности частиц неметаллические контакты заменяются металлическими.

Результаты измерения плотности исследованных партий порошков показали (табл. 2), что значения насыпной плотности, в отличие от пикнометрической статистически не различаются.

Анализ морфологии поверхности частиц позволил установить основные количественные характеристики их размерности. Для исключения влияния на результаты измерений агрегаций, исследования выполняли для изолированных частиц порошка (рис. 3).

Параметры частиц порошков, согласно рекомендациям работы [12], оценивали диаметром окружности, описанной вокруг ее контура, степенью разности (аспектом), а также округлостью частицы, определяемой отношением квадрата периметра контура к его площади. Значение фрактальной размерности позволило оценить степень развитости границ контура частиц порошков. Анализ количественных характеристик частиц порошков показал (табл. 3), что независимо от способа получения они имеют очень близкие, статистически не различимые значения, что позволяет считать их идентичными, с точки зрения морфологии строения поверхности и формы. Исключением являлись частицы порошков № 1 и № 3, которые имели меньшее значение диаметра частиц.

Электронно-микроскопические исследования внешнего вида частиц порошков выполняли для наиболее различающихся по размеру частиц порошков № 3 и № 5. Следует отметить, что поверхность частиц порошка № 3 более гладкая в сравнении с порошком № 5 (рис. 4), что соответствует установленной при количественном анализе значениям фрактальной размерности.

Таблица 2 – Плотность исследованных порошков титана

№ партии порошка	Насыпная плотность, кг/м ³	Пикнометрическая плотность, кг/м ³
1	1350±140	5751±29
2	1380±160	4244±7
3	1470 ±60	4334±11
4	1270±180	4627±16
5	1500±80	4566±17



Рис. 3. Общий вид исследованных порошков титана (× 40): а – № 1; б – № 2; в – № 3; г – № 4; д – № 5

Таблица 3 – Параметры частиц исследованных порошков

№ партии порошка	Аспект		Диаметр, мкм		Округлость		Фрактальная размерность	
	Ср. знач.	СКО	Ср. знач.	СКО	Ср. знач.	СКО	Ср. нач.	СКО
1	2,08	0,92	8,63	2,2	2,98	3,06	1,13	0,05
2	1,83	0,75	29,5	10,4	2,26	2,64	1,10	0,03
3	2,19	0,95	4,89	1,4	2,80	3,02	1,11	0,05
4	1,87	0,78	32,13	12,6	2,62	3,04	1,09	0,03
5	1,80	0,81	36,68	19,08	2,65	3,79	1,16	0,04

Примечание: Ср. знач. – среднее значение; СКО – среднеквадратическое отклонение.

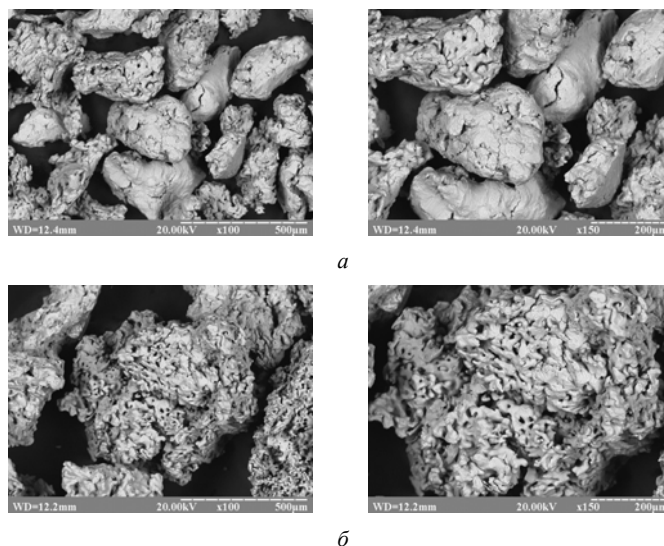


Рис. 4. Частицы порошков партии № 3 (а) и № 5 (б)

Особую роль в качестве изделий, изготавливаемых из металлических порошков играют примеси. Загрязнение частиц порошков металлическими и неметаллическими примесями является одним из основных механизмов, определяющих их конечное содержание в изделиях, получаемых путем твердофазного спекания. Металлические примеси в частицах порошка титана можно разделить на две категории: металлы, входящие в состав сплава и являющиеся легирующими элементами, и металлы, содержание которых ограничено техническими условиями на сплав. Попадание в сплав примесей первой группы не приводит к изменению химического состава и свойств синтезируемого сплава. К ним можно отнести железо и алюминий. Их учет необходим для расчета массы легирующих элементов, при подготовке смеси порошковых компонентов. Содержание в смеси порошковых компонентов примесей второй группы должно быть строго ограничено, что обеспечит их предельную концентрацию, в соответствии с требованиями к сплаву. Источниками попадания негазовых примесей в сплав являются их наличие в блоке титана губчатого.

Анализ спектрограмм исследованных порошков показал, что по химическому составу все партии порошков соответствуют требованиям технических условий (табл. 4). В пробах порошка партии № 5 отмечается незначительное количество (менее 1 %) железа (рис. 6).

Для анализа химического состава поверхности частиц порошков исследовали распределение химических элементов в режиме картирования. Исследования различных зон частиц порошка ПТ5 показали присутствие

Таблица 4 – Химический состав порошков ПТ5 в соответствии с ТУ У14-10-026-98

Химический состав, %			
Ti	Массовая доля примесей не более, %		
	Fe	Cl	N
основа	0,15	0,08	0,09

на их поверхности таких металлов как алюминий и железо, а также кремния (рис. 7, табл. 5). Их наличие может являться источником порообразования в процессе консолидации частиц порошков вакуумным спеканием. Содержание железа и его рассеяние указывает на то, что вероятно частицы железа находятся на поверхности частиц порошка вследствие взаимодействия с элементами технологической оснастки. Однако, с точки зрения предельной концентрации в заготовке и конечной детали, их содержание находится в допустимых пределах.

Результаты испытаний на растяжение образцов, синтезированных из всех исследованных партий порошков показали (табл. 6), что несмотря на установленные различия в физических свойствах порошков, а также морфологии поверхности частиц исследованных порошков, пределы прочности образцов статистически не различимы. Все испытанные образцы имели низкие значения характеристик пластичности. Относительное удлинение не превышало 6 %, относительное сужение 3 %. В процессе испытаний шейка на всех образцах практически не образовывалась (рис. 8). Значения общей пористости, определённой на образцах для испытаний на растяжение различаются незначительно (табл. 6).

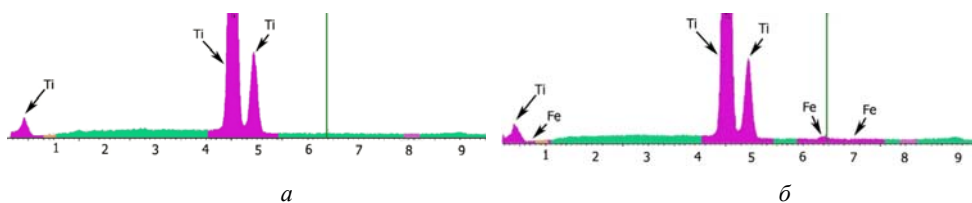


Рис. 6. Спектрограммы порошков № 3 (а) и № 5 (б)

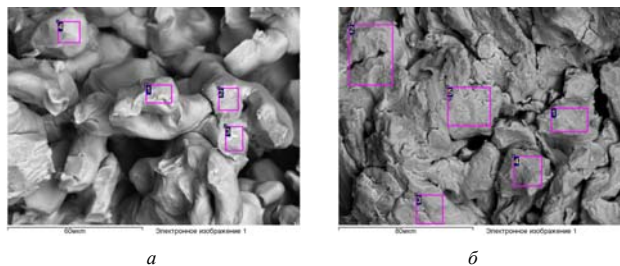


Рис. 7. Зоны анализа поверхности частиц порошков ПТ5

Таблица 5 – Содержание примесей в различных зонах частиц порошка ПТ5 (% по массе)

Ti	Al	Si	Fe	Итого
98,93±0,05	0.1±0,03	0,07±0,06	1±0,6	100

Таблица 6 – Результаты измерения пористости образцов и испытаний на растяжение

№ партии порошка	Пористость, θ %	Предел прочности, σ_b МПа
1	9,30±0,46	345±10
2	9,82±0,78	298±54
3	9,88±0,9	301±39
4	9,58±1,06	316±67
5	9,37±0,87	305±72



Рис. 8. Фрактография излома образца после испытания на растяжение

Выводы и перспективы дальнейших исследований

Результаты исследований параметров порошков и получаемых из них спеченных образцов указывают на стабильность механических свойств независимо от партии и времени хранения порошков. Различия в морфологии частиц и особенностях строения их поверхности, в исследованном диапазоне, не приводят к статистически значимым различиям в прочности при статических нагрузках.

Таким образом, порошки титана, получаемые из отсевов при рассеивании титановой губки производства Запорожского металлургического опытного завода могут быть использованы как основа для получения качественных полуфабрикатов титановых сплавов.

Список литературы

1. Martin Jackson Titanium – 21st century // Materials world. № 3. – 2007. – P. 32–34.
2. George Zheng Chen The FFC cambridge process for metal production: principle, practice and prospect: 3rd

International Slag Valorisation Symposium transition to sustainable materials management 19–20 March 2013 Leuven, Belgium. – P. 217–233.

3. Wang Bixia. ZhouLianb: Lan Xinzhea; Zhao Xichenga and Cui Jingtaoc. Rare Metal Materials and Engineering, Volume 39. Issue 9; September 2010. – P. 1513–1518.
4. Павленко Д. В. Материаловедческие аспекты ресурсосберегающей технологии получения титановых полуфабрикатов / Д. В. Павленко // Технологические системы. – 2013. – № 4(65). – С. 21–29.
5. S. Axelsson Surface Characterization of Titanium Powders with X-ray Photoelectron Spectroscopy [Электронный ресурс] / S. Axelsson Режим доступа на 01.11.2014 <http://publications.lib.chalmers.se/records/fulltext/164534.pdf>
6. ГОСТ 19440-94 Порошки металлические. Определение насыпной плотности. – Введ. 1997-01-01. – Минск : Межгос. совет по стандартизации, метрологии и сертификации, 1996. – 15 с.
7. ГОСТ 22662-77 Порошки металлические. Методы седиментационного анализа. Введ. 1977-11-08. – М : Изд-во стандартов, 2001. – 7 с.
8. ГОСТ 18218-94 Порошки металлические. Определение размеров частиц сухим просеиванием. Введ. 1997-01-01. Минск : Межгос. совет по стандартизации, метрологии и сертификации, 1996. – 11 с.
9. ГОСТ 23402-78 Порошки металлические. Микроскопический метод определения размеров частиц. Введ. 1980-01-01. – М. : Изд-во стандартов, 1974. – 16 с.
10. John Slotwinski Properties of Metal Powders for Additive Manufacturing: A Review of the State of the Art of Metal Powder Property Testing [Электронный ресурс] / John Slotwinski Режим доступа на 01.11.2014 <http://dx.doi.org/10.6028/NIST.IR.7873>.
11. ГОСТ 18898-89 Изделия порошковые. Методы определения плотности, содержания масла и пористости.

- Введ 1991-01-01. М: Государственный совет СССР по управления качеством продукции и стандартам, 1990. – 12 с.
12. John Slotwinski Properties of Metal Powders for Additive Manufacturing: A Review of the State of the Art of Metal Powder Property Testing [Электронный ресурс] / John Slotwinski Режим доступа на 01.11.2014 <http://dx.doi.org/10.6028/NIST.IR.7873>.
13. ГОСТ 1497-84 Металлы. Методы испытаний на растяжение. Введ. 1986-01-01. – М. : Изд-во стандартов, 2006. – 22 с.
14. Кипарисов С. С. Порошковая металлургия / С. С. Кипарисов, Г. А. Либенсон. – М. : 1980. – 496 с.

Одержано 30.03.2015

Павленко Д.В. Вплив параметрів порошків титану на міцність спечених напівфабрикатів

Досліджено параметри різних партій порошків титану, одержуваних з відсіву титанової губки. Встановлено, що відмінності в морфології частинок не призводять до змін міцності зразків, виготовлених з досліджуваних порошків титану методом твердофазного спікання.

Ключові слова: порошок, титан, частка, титанова губка, щільність, пористість, морфологія, склад, міцність.

Pavlenko D. Influence the parameters of titan powders strength sintered semi-finished products

The parameters of the different titanium powders batches which are derived from the screenings of titanium sponge have been investigated. It has been proved that the differences in particle morphology do not cause changes in the strength and durability of the samples manufactured from them using solid phase sintering method.

Key words: powder, titanium, particles, titanium sponge, density, porosity, morphology, composition, strength.
