

УДК 621.762.4:620.18.539.4

Назаренко В. А.

МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ТИТАНА, ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДАМИ ПОРОШКОВОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

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], однако, комплексные работы, в которых прослеживается эволюция структуры и свойств титановых заготовок практически отсутствуют.

Обзор эффектов и явлений, происходящих на границе между двумя частицами, сделан В. В. Покропивным и В. В. Скороходом [7]. Ими развиты представления об эволюции межчастичной границы по мере образования контакта, как о ряде энергетических состояний от начального, где взаимодействие отсутствует ($2\gamma_s$ – удвоенная поверхностная энергия), до состояния равновесной межзеренной границы с энергией приблизительно равной $1/3 \gamma_s$. Авторы насчитывают более 25 механизмов реализации межчастичного контакта. В зависимости от вида материала частиц, температуры, схемы, величины и скорости деформирования могут реализовываться (инициироваться и протекать) те или иные механизмы взаимодействия. Эти представления основаны на положениях о качестве и совершенстве межчастичных контактов, введенных ранее В. В. Скороходом [8–9].

Вопросу образования химической связи на границе материалов при холодной сварке посвящена работа Ю. Л. Красулина и сотрудников [10], в которой применен подход оптимизации механической и термической обработки. Этот подход можно использовать для описания прочности формовки с учетом общности явлений протекающих при холодной сварке и при прессовании: значительная пластическая деформация свариваемых металлов и прессуемых порошков. Э. С. Каракозов [11], развивая представления Ю. Л. Красулина [12] о трех стадиях соединения разнородных материалов, распространяет их на любые способы соединения (сварки) и конкретизирует границы этих стадий: Это во-первых, образование физического контакта, то есть сближение атомов соединяемых материалов за счет пластической деформации на расстояние, при котором возникает физическое взаимодействие. во-вторых, активация контактных поверхностей (образование активных центров) и, наконец, объемное взаимодействие, которое характеризуется образованием прочных химических (металлических) связей как в плоскости контакта, так и во всем объеме.

Целью работы является изучение влияния структурных и технологических параметров на свойства образцов из порошкового титана, полученных разными технологиями, отработка оптимальных условий получения образцов из порошкового титана различными технологиями.

Более глубокое изучение процессов активации контактных поверхностей является предметом отдельного рассмотрения и требует принятия ряда допущений как физического, так и математического характера, часть из которых была сделана в работе [8]. Следует отметить, что автор в своей работе под физическим контактом подразумевает образование нового энергетического состояния материала, переход в которое происходит в результате перекристаллизации многочисленных внутренних границ раздела порошинок. Вопрос формирования физического контакта в порошковых материалах рассмотрен в монографии [13], где перекристаллизации межчастичных границ отводится определяющая роль.

В предлагаемой работе анализируется влияние структурных и технологических параметров на закономерности формирования контакта и, как следствие, на комплекс физико-механических свойств нелегированного порошкового титана, полученного по технологии прессования и спекания, технологии горячего импульсного прессования, технологии прокатки с промежуточными отжигами. Данная работа обобщает результаты, полученные за последние несколько лет ИПМ НАНУ им. И. Н. Францевича и изложенных в серии статей, опубликованных в журнале «Порошковая металлургия в 2008–2009 годах [14–18].

Для получения изделий использовался титановый порошок марки ПТЭС, который рассеян на фракции – 063; – 063 ... + 05; – 05 ... + 0315; – 0315 ... + 02; – 02 ... + 01. Из каждой фракции путем холодного двухстороннего прессования готовились образцы прямоугольной формы $5 \times 7 \times 5$ мм, для испытаний на четырехточечный изгиб и растяжение. В процессе прессования фиксировалось напряжение прессования, а после выпрессовки измерялась пористость образцов. В работе для прокатки использовался порошок титана марки ПТЭС фракции – 05 + 01. Свойства этого порошка обеспечивают легкое попадание в интервал между верхней критической скоростью и нижней критической скоростью прокатки порошка [20]. Технологии получения титановых образцов методами холодного прессования и спекания, горячего динамического прессования и прокаткой порошков промежуточными термообработками приведено в работах [16–18].

Качество контактов после различных режимов деформации исследовалось по методикам, описанным в работе [16–18]. Для проведения сравнительного анализа нами были определены коэффициенты, характеризующие качество электрического K_I , механического K_E и физического контакта K_e . Коэффициенты вычислялись по следующим формулам.

Коэффициент, характеризующий качество электрического контакта:

$$K_I = (I_{изм} - I_{несп} / I_{теор} - I_{несп}) \times 100 \%. \quad (1)$$

Коэффициент, характеризующий качество механического контакта:

$$K_{S02} = (\sigma_{изм} - \sigma_{несп} / \sigma_{теор} - \sigma_{несп}) \times 100 \%. \quad (2)$$

Коэффициент, характеризующий качество физического контакта:

$$K_{e_p} = (e_{pизм} - e_{pнесп} / e_{pтеор} - e_{pнесп}) \times 100 \%, \quad (3)$$

где I , σ , e_p – электропроводность, предел текучести и деформация до разрушения соответственно; индекс «теор» означает, что соответствующая величина рассчитана при наличии идеального контакта, индекс «несп» означает, что величина измерена на образце в неспеченном состоянии, индекс «изм» означает, что свойства образца были измерены при заданных термомеханических условиях получения материала.

Расчет параметров K_I , K_E , K_e для разных структурных состояний (разных пористостей и разного фракционного состава порошка) и построение по этим параметрам зависимостей качества контакта от температуры спекания позволяет сравнивать условия формирования контакта. Кривые изменения этих коэффициентов от температуры имеют S-образный характер и во всех случаях изменяются от 0 для прессовки до 100 % в случае идеально спеченного материала. Очевидно, что для сравнения разных прессовок целесообразно выбрать какую-либо конкретную степень совершенства контакта и определить температуру спекания, при которой она достигается. Наиболее логично выбрать либо температуру, характеризующую создание контакта сформированного на 50 %, либо температуру, при которой качество контакта улучшилось ровно на столько, насколько контакт остался несовершенен, очевидно, это случай, когда контакт сформирован на 10 % (что соответствует половине логарифмической шкалы). Пример определения этих температур показан на рис. 1. Используя результаты испытаний электрических и механических свойств спеченных прессовок, были построены зависимости изменения качества контакта от температуры спекания для образцов с разными пористостями и разными размерами фракций порошка. Сопоставление результатов исследования закономерностей формирования электрического и механического контакта свидетельствует

о том, что значение величин, характеризующих качество контакта по электрическим характеристикам выше, чем по результатам измерения модуля упругости. Следуя предложенной методологии определения качества контакта, можно заключить, что механический контакт во всех случаях формируется несколько позже, чем электрический. Это видно, например, из сопоставления температурных зависимостей формирования контактов для прессовки с пористостью 10 % из порошка фракции – 05... + 0315 (рис. 2).

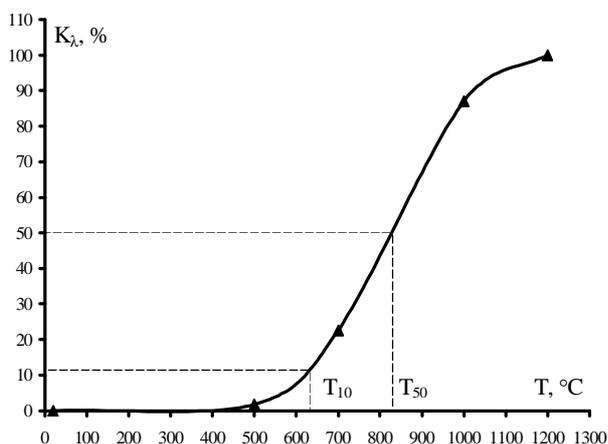


Рис. 1. Зависимость изменения коэффициента K_I от температуры спекания для образцов с пористостью 10 %, изготовленных из порошка фракции – 05 ... + 0315

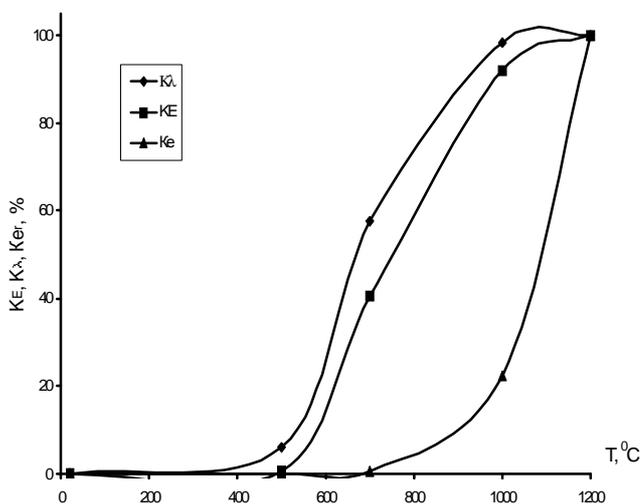


Рис. 2. Зависимость изменения коэффициентов K_I , K_E и K_e от температуры спекания для образцов, изготовленных из порошка фракции – 05 ... + 0315 с пористостью 10 %

Из представленных данных видно, что электрический контакт формируется при температуре примерно на 50 °С ниже. На этом же рисунке приведены данные о формировании физического контакта. Видно, что физический контакт формируется при значительно более высоких температурах, чем электрический и механический. Его формирование также зависит от пористости материала, однако значительно в меньшей степени зависит от фракционного состава. Это связано с различием механизмов, ответственных за условия формирования электрического и механического контакта с одной стороны и физического контакта с другой.

В случае динамического горячего прессования температурные интервалы, в которых происходит формирование контактов, существенно смещаются в область более низких температур, благодаря взаимодействию деформационных дефектов с границами. Из рис. 3 видно, что механический, электрический и физический контакты при ГДП формируются значительно раньше, чем при спекании. Так, температура формирования 50 % электрического контакта при ГДП соответствует 375 °С, а при спекании – 585 °С, для механического контакта эти цифры: 450 °С и 730 °С и, наконец, для физического контакта: 860 °С и 1120 °С, соответственно. Причина этих различий связана с тем, что в процессе ГДП деформационные дефекты взаимодействуют с контактирующими поверхностями и передают им часть своей энергии, интенсифицируя процесс контактообразования. При спекании роль деформационных дефектов ограничивается лишь ускорением процесса диффузии атомов в область контакта. Анализ физических причин ответственных за структурообразование контакта при ГДП предполагает исследование структурных перестроек в процессе горячей деформации. Процесс образования механического контакта связан с залечиванием межчастичных плоских пор, возникающих при уплотнении пластичного порошка. В этом случае одним из эффективных методов структурных исследований является фрактографический анализ, который позволяет судить об эволюции структуры в зоне контакта после ГДП при разных температурах.

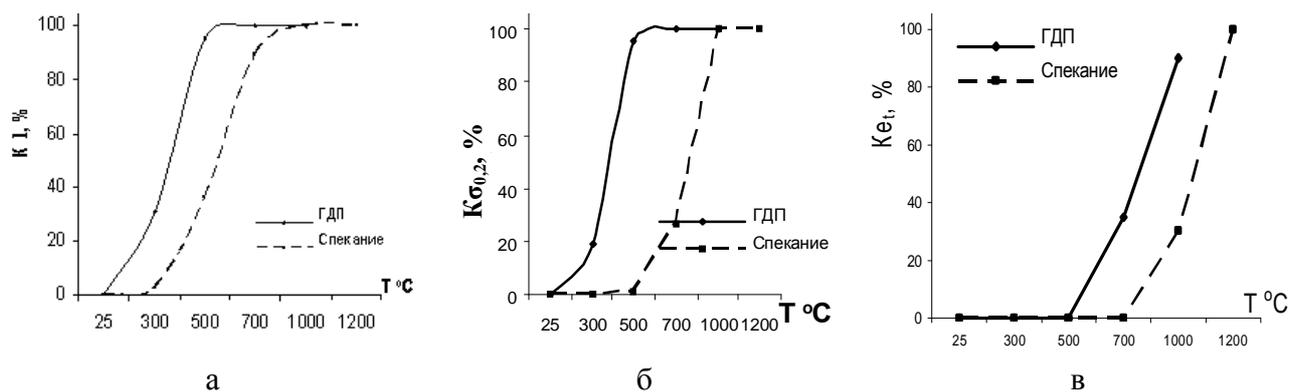


Рис. 3. Температурная зависимость коэффициентов, характеризующих качество электрического (а), механического (б) и физического (в) контактов

Результаты фрактографических исследований представлены на рис. 4. После динамического прессования при комнатной температуре на изломе образца наблюдаются плоские поры, ширина которых составляет ~ 3 мкм (рис. 4, а). При 950 °C излом полностью ямочный (рис. 4, б).



Рис. 4. Фрактография образцов, полученных горячим динамическим прессованием при разных температурах

Полученные данные о температурных режимах формирования контакта в титановых заготовках были использованы для оптимизации режимов прокатки титановой ленты. В нашей работе выбрана горизонтальная схема прокатки. Диаметр валков 190 мм. Скорость прокатки 1 м/мин. Были прокатаны 4 ленты из порошков, отожженных при разных температурах. Ленты имели размеры $1,5 \times 100 \times 900$ мм. На каждой заготовке определяли пористость весовым методом. Первичное спекание заготовок проводили при температурах 1000 °C или 1200 °C, что по данным [3] соответствует температурам формирования физического контакта в титане. После спекания на заготовках вновь определялась пористость. После спекания проводилась первая уплотняющая прокатка заготовки при комнатной температуре. Уплотнение осуществлялось на вертикальном стане кварто с диаметром $160/100$ мм до толщины заготовки $0,8$ мм. На образцах измерялась конечная толщина и пористость. Далее образцы отжигались в течение 1 часа в вакууме при температурах, соответствующих температуре формирования физического контакта (1000 °C или 1200 °C), либо при температуре формирования механического контакта (650 °C). На последнем этапе технологического цикла проводилась окончательная уплотняющая прокатка до толщины $0,4$ мм, измерение пористости полученной ленты, затем и на части заготовок проводилась финишная термообработка – рекристаллизационный отжиг (650 °C или 1000 °C 1 час в вакууме). Обнаружена взаимосвязь между характером разрушения материала и механическими свойствами порошковой титановой ленты. Ямочный характер разрушения наблюдается в образцах, спеченных при температурах образования физического контакта. Установлено, что для получения качественной титановой ленты целесообразно проводить два промежуточных отжига, температура которых соответствует температуре образования физического контакта в титане. В этом случае свойства полученного изделия не уступают свойствам лент, полученных методами традиционной металлургии.

В статье приведен анализ влияния режимов прессования и прокатки порошка в сочетании со спеканием, горячего импульсного прессования на структуру и свойства порошкового титана. Варьировали исходную пористость прессовки, температуру и время спекания заготовки, температуру горячего импульсного прессования.

ВЫВОДЫ

1. Существующие базовые принципы теории спекания: об определяющей роли капиллярных сил и об основном механизме массопереноса – процессе ползучести – могут быть в полной мере применены к титановым прессовкам и позволяют принципиально правильно описать законы структурообразования в порошковых материалах на основе титана.

2. Введение параметров K_I , K_E , K_e и построение по ним зависимостей качества контакта от температуры спекания позволяет сравнивать условия формирования контакта в зависимости от структуры материала, а также сравнивать условия формирования электрического, механического и физического контакта в прессовках с одинаковой структурой.

ЛИТЕРАТУРА

1. Gorsse S. Mechanical properties of Ti–6Al–4V/TiB composites with randomly oriented and aligned TiB reinforcements / S. Gorsse, D. B. Miracle // *Acta Mater.* – 2003. – 51, № 9. – P. 2427–2442.
2. Investigation of the Young's modulus of TiB needles in-situ produced in titanium matrix composite / S. Gorsse, Y. Le. Petitcorps, S. Matar, F. Rebillat // *Ibid.* 2003. – A 340. – P. 80–87.
3. Microstructure and tensile properties of mechanically alloyed Ti-6Al-4V with boron additions / Godfrey T. M. T., Wisbey A., Goodwin P. S., Bagnall K. et al. // *Mater. Sci. Eng. A.* – 2000. – 282. – P. 240–250.
4. Порошковая металлургия титана / В. С. Устинов, Ю. Г. Олесов, Л. Н. Антипин, В. А. Дрозденко. – М. : Металлургия, 1973.
5. Порошковая металлургия титановых сплавов : сб. научных трудов / под ред. Ф. Х. Фроуса и Дж. Е. Смугерески. – М. : Металлургия, 1985.
6. Патон Б. Е. Основні напрямки наукових досліджень з титанової проблематики в Україні / Б. Е. Патон, О. М. Івасишин, А. П. Шпак // *Фізико-хімічна механіка матеріалів.* – 2006. – № 3. – С. 5–16.
7. Покропивный В. В. Когезия (адгезия, схватывание, соединение, сваривание) межчастичных поверхностей и образование границ зерен в процессах спекания, возврата, рекристаллизации, сверхпластичности, трения и разрушения / В. В. Покропивный, В. В. Скороход. – Киев, 1995. – 60 с. – (Препр. НАН Украины. Ин-т проблем материаловедения им. И. Н. Францевича ; 95–2).
8. Скороход В. В. Теория твердофазного спекания металлокерамических изделий / В. В. Скороход // *Современные материалы.* – Винча (Югославия) : Ин-т ядер. наук, 1967. – С. 99–109.
9. Skorohod V. V. The main trends in study and quantitative description of the sintering processes / V. V. Skoroho ; ed. by D. P. Uskokovic, H. Palmour III, R. M. Spriggs // *Science of sintering.* - Pl. Press, 1989. – P. 39–54.
10. О соединении порошков при термической деформации / Ю. Л. Красулин, С. М. Баринов, В. С. Иванов, Ф. Р. Карелин // *ДАН СССР.* – 1986. – Т. 291. – № 6. – С. 1355–1358.
11. Каракозов Э. С. Сварка металлов давлением / Э. С. Каракозов. – М. : Машиностроение, 1986. – 277 с.
12. Красулин Ю. Л. Взаимодействие металла с полупроводником в твердой фазе / Ю. Л. Красулин. – М. : Наука, 1971. – 120 с.
13. Структура и прочность порошковых материалов / С. А. Фирстов, А. Н. Демидик, И. И. Иванова и др. ; под ред. С. А. Фирстова, М. Шлессара. – Киев : Наук. Думка, 1993. – 175 с.
14. Механические свойства порошкового титана на разных стадиях его получения. I. Кривые уплотняемости заготовок из титанового порошка / [Борисовская Е. М., Назаренко В. А., Подрезов Ю. М., Коряк О. С., Евич Я. И., Горбань В. Ф.] // *Порошковая металлургия.* – 2008. – № 7/8. – С. 43–52.
15. Механические свойства порошкового титана на разных стадиях его получения. II. Механическое поведение пористых титановых прессовок / [Борисовская Е. М., Назаренко В. А., Подрезов Ю. М., Коряк О. С., Евич Я. И., Вдовиченко А. В.] // *Порошковая металлургия.* – 2008. – № 9/10. – С. 43–52.
16. Механические свойства порошкового титана на разных стадиях его получения. III. Влияние технологических и структурных параметров порошкового титана на закономерности контактообразования / [Подрезов Ю. М., Назаренко В. А., Евич Я. И., Вдовиченко А. В.] // *Порошковая металлургия.* – 2009. – № 3–4. – С. 43–52.
17. Механические свойства порошкового титана на разных стадиях его получения. IV. Физико-механические свойства и закономерности контактообразования в порошковом титане, полученном ГПД / [Подрезов Ю. М., Назаренко В. А., Лаптев А. В., Толочин А. И., Коряк О. С., Евич Я. И., Вдовиченко А. В.] // *Порошковая металлургия.* – 2009. – № 5/6. – С. 46–55.
18. Механические свойства порошкового титана на разных стадиях его получения. V. Свойства титановой ленты полученной прокаткой порошка / [Гогаев К. А., Назаренко В. А., Воропаев В. С., Подрезов Ю. Н., Вербило Д. Г., Коряк О. С., Окунь И. Ю.] // *Порошковая металлургия.* – 2009. – № 11/12. – С. 66–75.