

УДК 669.295:621.762

Д-р техн. наук О. М. Шаповалова, канд. техн. наук Е. П. Бабенко*Национальный университет, г. Днепропетровск***ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НАГРЕВА НА ПРОЦЕСС НАСЫЩЕНИЯ ГАЗАМИ ТИТАНОВЫХ ПОРОШКОВ**

Проведены сравнительные термогравиметрические исследования титановых порошков разного способа производства. Изучено насыщение порошка газами при его нагреве выше температуры полиморфного превращения. Определены интервалы газонасыщения, дегазации и окисления порошка в зависимости от способа производства. Исследована структура титанового порошка при нагреве.

Термогравиметрические исследования, титановые порошки, насыщение газами, структура при нагреве, фаза

Благоприятное сочетание физико-химических и механических свойств дает титану и его сплавам широкое применение в машиностроении, авиастроении, космической технике для изготовления конструкционных изделий из порошков титана. Использование порошков в условиях, требующих высоких эксплуатационных свойств, возможно при достижении определенной плотности металла. К тому же свойства спеченных изделий, полученных методами порошковой металлургии титана, иногда превосходят свойства компактного металла. Это возможно путем получения композитов из несмешивающихся в расплавленном виде материалов.

Для управления свойствами спеченных изделий из титановых порошков к технологии их получения предъявляют общие требования, как и для других порошков, но, кроме того, имеются и специфические требования, особенности, обусловленные свойствами исходных титановых порошков.

Свойства титановых порошков зависят от способа производства, химического состава порошка, формы, структуры частиц [1, 2].

Как установлено [3, 4], скорость поглощения водорода, кислорода и других газов титановыми порошками, зависит от многих факторов.

Однако в литературе недостаточно освещено влияние температуры нагрева при спекании деталей на свойства и структуру готового изделия. Вместе с тем, эти данные важны при спекании конструкционных изделий из титановых порошков, которые представляют научный и практический интерес.

Для исследования были взяты порошки разного способа производства: полученные электролизом в промышленных условиях; электролизом с рафинированием, т. е. порошки повышенной чистоты; а также полученные восстановлением – натрием и магнием. Содержание газовых примесей в металле исследованных порошков оказалось различным (табл.1). Титан, как химически очень активный металл, поглощает газы не только при повышенных температурах, но и при комнатной температуре [4].

Многочисленными исследованиями [5–6] показано, что титановые порошки поглощают водород при комнатной температуре, и скорость абсорбции увеличивается с ростом температуры нагрева. С целью установления поглощения водорода и кислорода проведены исследования на дериватографе Q-1500D системы Паулик-Паулик ЭРДЕЙ фирмы MOM – Венгрия, где термопара была изготовлена из платино-платинородиевого сплава.

Таблица 1 – Содержание газовых примесей в титановых порошках разного производства

Способ производства титанового порошка	Твердость НВ, МПа	Содержание газовых примесей, %					$\Sigma \text{Cl}+\text{H}$	$\Sigma \text{O}+\text{N}+\text{C}$	Σ всех газов
		Cl	N	C	H	O			
Электролитическое рафинирование	867	0,054	0,012	0,005	0,0102	0,029	0,064	0,046	0,101
Промышленный электролиз	1270	0,041	0,017	0,014	0,0075	0,083	0,0485	0,114	0,162
Восстановление натрием	1290	0,121	0,010	0,0056	0,080	0,112	0,201	0,128	0,329
Восстановление магнием	2380	0,105	0,270	0,085	0,126	0,176	0,231	0,531	0,762

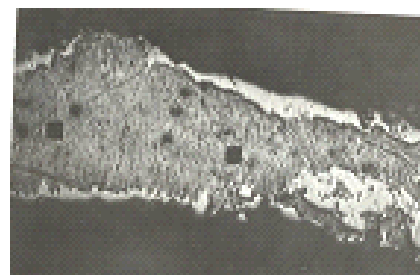
Во всех порошках, независимо от способа производства, в исходном состоянии (при комнатной температуре) титановые порошки содержали определенное количество газовых примесей, которые находятся как на поверхности частицы, так и в порах частиц. Поверхность частиц покрыта защитной пленкой, что подтверждает высокую активность металла к газам. На поверхности частиц титановых порошков находятся остатки электролита, которые с повышением температуры начинают взаимодействовать с металлом, образуя при этом слой из соединений его с газами (рис. 1, а). Например, $Ti + 3Cl = TiCl_3$; $Ti + O_2 = TiO_2$; $Ti + H = TiH$. С течением времени толщина слоя увеличивалась. Образование таких соединений на поверхности частиц влечет за собой изменение массы образца. По своей природе, что подтверждено определением фазового состава порошка, пленка состояла из оксидов, гидридов или их сложных соединений и обладала недостаточной механической прочностью, легко разрушалась под действием напряжений в местах резких переходов рельефа поверхности частиц. Толщина насыщенного слоя была неравномерной и в некоторых местах достигала 35–45 мкм (рис. 1, б). Микротвердость таких участков была значительно ниже (на 15–20 %) в сравнении с микротвердостью основного металла частицы.

Как показали термогравиметрические исследования титановых порошков, изменения температуры, при которых установлено насыщение металла газами, дегазация и окисление в порошках каждого способа получения порошка происходит по-разному (табл. 2 и рис. 2). Это зависит как от способа получения порошка, так и от содержания газовых примесей в них.

Нагрев порошка проводили до температуры выше полиморфного превращения. При этом были экспериментально зафиксированы три температурных интервала, в каждом из которых установлено изменение количества массы порошка и его физико-химических характеристик.



а



б

Рис. 1. Защитная пленка на поверхности (а) и в сечении частицы титанового порошка с оксидной пленкой (б)

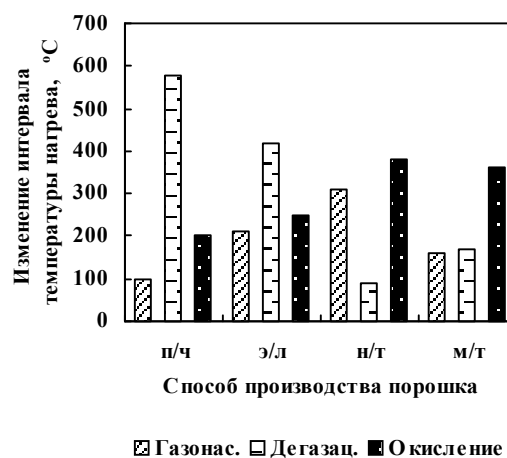


Рис. 2. Изменение интервала температуры нагрева титановых порошков от способа их производства

Таблица 2 – Характеристики дифференциально-термического и термогравиметрического анализа в процессе нагрева и охлаждения проб титановых порошков разных способов производства

Способ производства титанового порошка	НВ, МПа	Навеска m , мг			Нагрев, °C								Окисление m , мг
		До нагрева m_1 , мг	После нагрева m_2 , мг	Δm , мг	T_1-T_2 , °C	ΔT_1 , °C	Газонасыщение, TG m , мг	T_2-T_3 , °C	ΔT_2 , °C	Дегазация, TG m , мг	T_3-T_4 , °C	ΔT_3 , °C	
Электролитическое рафинирование	850	134	154	20	20-120	100	+0,3	120-700	580	-2,9	700-900	200	22,6
Электролиз	1030	145	159,8	14,8	20-230	210	+0,4	230-650	420	-2,6	650-900	250	14,8
Восстановление натрием	1160	133,6	154,7	21,1	20-330	310	+2,8	330-420	90	-1,8	420-800	380	18,4
Восстановление магнием	2390	136,0	155,6	9,6	20-180	160	+0,4	180-350	170	-0,4	350-710	360	0,6

Первый интервал (20–330 °С) — насыщение газами титановых порошков разного способа производства. Кристаллическая решетка компактного металла имеет прочную металлическую связь, которую при комнатной температуре внедренным атомам газа трудно разрушить. Они искажают кристаллическую решетку титана, изменяя при этом ее параметры. С ростом степени загрязненности порошка примесями внедрения, как показали рентгенографические исследования, установлено более сильное искажение параметров решетки титана. А с повышением температуры нагрева, независимо от способа производства порошка, насыщение металла газами растет по разным механизмам. Оно происходит до определенной степени, пока не наступит разрыв атомных связей.

Как было ранее нами установлено [6], титан активно поглощает, в первую очередь, водород и кислород, поскольку их размеры атомов (водорода 0,04 мкм) меньше или немного выше (кислорода 0,068 мкм) размера октаэдрической поры титана (0,062 мкм), в которую он внедряется. Кристаллическая решетка титана повышенной чистоты более совершенна, близка к решетке компактного титана, зерна имеют малую протяженность границы, где сосредоточены дефекты ее. И внедриться в такую решетку даже атому водорода, размер которого меньше, чем размер поры, трудно. Поэтому для насыщения таких кристаллов газами понадобится 10 мин, а температура поднимется на 100 °С.

Наибольшее насыщение титана газами наблюдается в порошках натриетермического производства. Видимо, это связано с образованием высокой пористости и разветвленности в частицах при таком способе производства порошков. Для его насыщения газами понадобится 30 мин, и температура за это время поднимется до 330 °С. Порошок, из-за высокой разветвленности частиц, имеет большую протяженность границ зерен, где присутствует повышенное количество различных дефектов. А с повышением температуры все дефекты перемещаются вовнутрь зерна. В порошках магнетермического способа производства как время (20 мин), так и температурный интервал (160 °С) насыщения порошка газами меньше по сравнению с нагревом порошков натриетермического производства. Объясняется это наличием небольшого количества вакантных мест в октаэдрических порах кристаллической решетки частиц титанового порошка магнетермического способа производства для заполнения их новыми атомами газов, что подтверждено незначительным ростом массы пробы.

Второй интервал (120–700 °С) — дегазация порошка. Наиболее широкий температурный ин-

тервал дегазации установлен в кристаллах рафинированного титана (120–700 °С). Как было указано выше, рафинированный титан чист по содержанию атомов примесей внедрения. Однако для атомов водорода кристаллическая решетка титана «прозрачная». К тому же, скорость диффузии атомов водорода в титане очень высокая, а с ростом температуры еще выше. Поэтому атомы внедрения свободно могут как заполнять, так и освобождать октаэдрические поры титана. При этом хаотичность в движении атомов газа увеличивается, что способствует расширению температурного интервала дегазации до 700 °С. Масса пробы рафинированного титанового порошка при дегазации уменьшается на ~2 %. В магнетермических порошках интервал дегазации в 3,3 раза уже, чем у рафинированного титана, следовательно, массу он теряет в 14 раз меньше. Это подтверждает тот факт, что, несмотря на повышение температуры нагрева при дегазации, другим примесям внедрения (кислороду, азоту, углероду), в силу большего размера их атомного радиуса, чем октаэдрическая пора, покинуть ее практически невозможно. И масса пробы при этом уменьшается незначительно.

Третий интервал — окисление порошка (350–900 °С). Во всех порошках процесс окисления начинается до температуры полиморфного превращения. В магнетермических порошках окисление идет при низких температурах 350–710 °С, в то время как в порошках рафинированного титана окисление только при 700 °С начинается и продолжается до 900 °С. Это можно объяснить тем, что в порошках магнетермического способа производства присутствует 0,176 % кислорода, количество которого достаточно для образования с титаном при нагреве в интервале 350–800 °С неустойчивого соединения Ti_6O , имеющего очень низкую теплоту образования. В рафинированном титане кислорода в 6 раз меньше по сравнению с порошками магнетермического производства, и при этих температурах титану недостаточно атомов кислорода для образования оксида титана. В электролитических промышленных порошках оно продолжается и после остановки нагрева пробы. Температурные интервалы окисления в порошках тоже неравномерные. Например, в порошках с повышенным содержанием примесей, а именно: натриетермического и магнетермического способов производства, где интервалы температур более широкие (360–380 °С), процесс окисления продолжается по времени 36–38 мин. Скорость окисления их при этом составляет 10 град/мин. В электролитическом рафинированном титане или в промышленных электролитических порошках интервал окисления составляет 200–250 °С. Это на 60 % ниже интервала температуры окисления порошков маг-

ниетермического способа производства. Установлено резкое увеличение массы пробы, которое подтверждено рентгенографическим фазовым анализом определением образовавшегося на поверхности оксигидридного слоя, состоящего из TiO_2 , TiO , TiH (рис. 3).

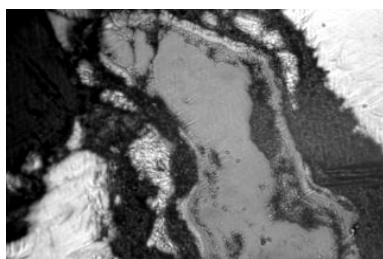


Рис. 3. Микроструктура в сечении частиц нетравленного титанового порошка, $\times 300$

В натрие- и магниетермических титановых порошках окисление заканчивается на 10–20 % ниже температуры полиморфного превращения, и увеличение по массе несколько ниже, чем в рафинированном титане. Например, в порошках магниетермического производства привес на порядок ниже по сравнению с рафинированным титаном, а в натриетермических порошках всего на 30 % ниже. Это еще раз подтверждает повышенное загрязнение этих порошков примесями внедрения. В таких титановых порошках октаэдрические поры уже заполнены подобными атомами, и внедриться новым атомам газа очень трудно.

Эти явления очень важны, их необходимо учитывать при выборе температуры спекания изделий из порошков титана разного способа производства. К тому же, нельзя исключать, что электролитические промышленные порошки продолжают окисляться после спекания, т.е., при охлаждении. Образующаяся при этом оксигидридная пленка будет утолщаться, со временем разрыхляться, отслаиваться, следовательно, размеры спекаемого образца уменьшатся.

Изменение массы пробы для каждого вида порошка с ростом температуры нагрева происходит по-разному. Как показано на рис. 4, изменение в массе порошка идет на всех трех стадиях нагрева, т.е. при газонасыщении, дегазации и окислении, когда происходит уплотнение в кристаллической решетке α -титана атомами примесей внедрения, перестройка ее и образование новых соединений на поверхности кристаллов. Все это будет способствовать насыщению поверхности изделий газами при спекании, образованию оксигидридов и их отслаиванию.

Интервал температур 200–310 °С – это интервал температур, при которых могут происходить одновременно газонасыщение, дегазация и окисление титановых порошков (рис. 5).

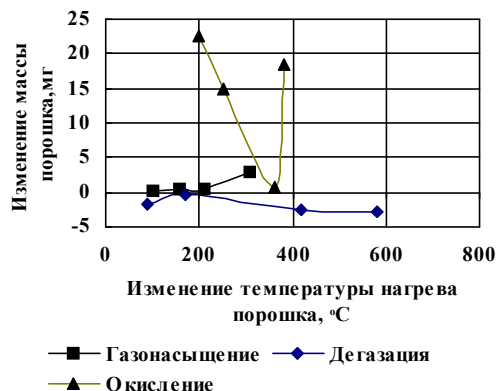


Рис. 4. Изменение массы пробы титановых порошков разного способа производства при нагреве

Длительное газонасыщение и окисление установлено в порошках натриетермического способа производства, но дегазация в них самая короткая. Видимо, это можно объяснить малой летучестью образовавшихся соединений на поверхности и в порах частиц.

Кроме того, с повышением температуры нагрева идет образование закрытых пор или полужакрытых микропор, где сохраняются остатки электролита, для удаления которого требуется разрушение структуры металла.

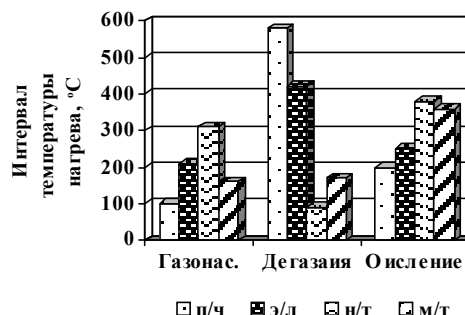


Рис. 5. Изменение интервала температуры нагрева порошков от способа их производства

Наиболее резкие перепады в изменении навески пробы наблюдаются в порошках повышенной чистоты и в порошках натриетермического производства (рис. 6, 7). Это связано как с чистотой металла, так и с наличием повышенного содержания водорода и хлора в них, а также с особенностями производства порошка. Атомы водорода, находящиеся на поверхности частиц, с ростом температуры, имея повышенную скорость диффузии, проникают в октаэдрические пустоты быстрее, чем остальные примеси внедрения.

Для рафинированного титана повышенной чистоты таких пустот не настолько много как в порошках другого производства, и заполнение

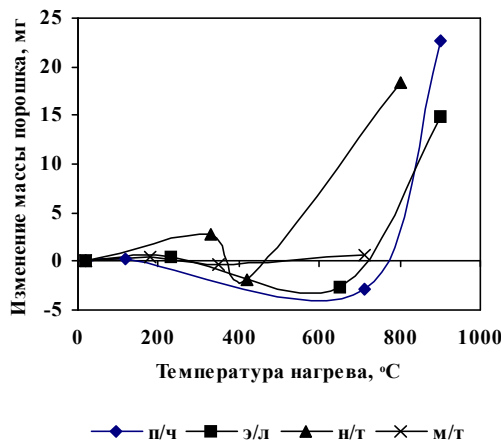


Рис. 6. Изменение массы пробы порошков в зависимости от температуры нагрева



Рис. 7. Изменение массы пробы титанового порошка при нагреве в зависимости от способа его производства

их происходит при низких температурах. В порошках натриетермического способа производства идет наибольший привес по массе вследствие высокой как поверхностной, так и внутренней пористости частиц. С ростом температуры нагрева происходит заполнение этих пор атомами газов, взаимодействие их между собой, с титаном или остатками хлоридов и другими солями, образование новых соединений и дальнейшее захлопывание пор.

При охлаждении пробы электролитического порошка промышленного производства вместе с печью наблюдалось продолжение синусоидального изменения навески порошка (чередующее явление): дегазация с окислением (рис. 8). Как только с понижением температуры происходит удаление водорода из кристаллической решетки α -титана, его место занимает кислород, и вес пробы незначительно, но растет. Молекулы оксигидридного монослоя защитной пленки на поверхности частиц начинают терять металлическую связь с основным металлом и, по истече-

нию некоторого времени или при повышении температуры, наступает полный разрыв в кристаллической решетке титана. Образовавшийся монослой неметаллического соединения становится хрупким, непрочным, легко отслаивается от основы. При этом порошок теряет вес пробы. Однако освобожденная от неметаллических соединений поверхность частицы является чистой и способна вновь поглощать газовые примеси.

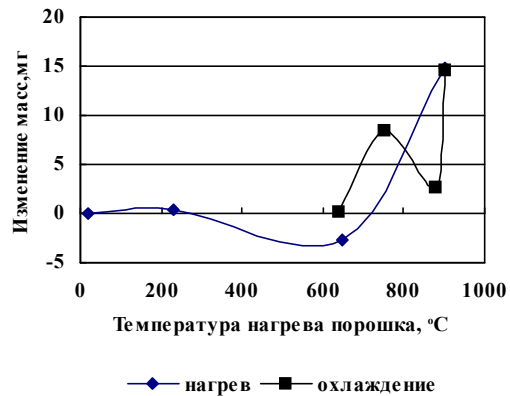


Рис. 8. Изменение навески электролитического титанового порошка при нагреве и охлаждении

Итак, проведенными исследованиями по газонасыщению титановых порошков разного способа производства при нагреве в атмосфере воздуха установлено:

- титановые порошки более активно поглощают газы при нагреве, чем при комнатной температуре;
- насыщение поверхности частиц газами происходит в три стадии: газонасыщение, дегазация, окисление;
- насыщение порошка газами зависит от способа производства порошка, химического, фазового составов, а также от структуры поверхностного слоя;
- насыщение порошка газами необходимо учитывать при спекании изделий;
- спекание изделий из титановых порошков необходимо проводить с учетом способа их производства.

Перечень ссылок

1. Глазунов С. Г. Порошковая металлургия титановых сплавов / С. Г. Глазунов, К. М. Борзцовская. — М. : Металлургия, 1989. — 136 с.
2. Шаповалова О. М. Исследование структуры и свойств титановых порошков / О. М. Шаповалова, Е. П. Мовчан, Ю. И. Рысьева // Производство титана и его применение в народном хозяйстве : матер. Всесоюзн. конф. — Запорожье, 1976. — С. 113–116.

3. Пульцин Н. И. Взаимодействие титана с газами / Пульцин Н. И. – М. : Металлургия, 1969. – 374 с.
4. Лучинский Г. П. Химия титана / Г. П. Лучинский. – М. : Изд-во « Химия », 1971. – 470 с.
5. Шаповалова О. М. Вплив вмісту кисню в титані на поглинання водню / О. М. Шаповалова, О. П. Бабенко // Вісник Академії митної служби України. – Д., 2003. – № 2. – С. 74–79.
6. Shapovalova The production of hydrides in titanic powders under different ways of manufacturing / O. M. Shapovalova, E. P. Babenko // Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials.– Sevastopol-Kiev, 2005. – P. 238–239.

Поступила в редакцію 07.11.2009

O. M. Shapovalova, Ye. P. Babenko

INFLUENCE OF HEAT TEMPERATURE ON SATURATION BY GAUZE OF TITANIUM POWDERS

Проведено порівняльні термогравіметричні дослідження титанових порошків різного способу виробництва. Досліджено насичення порошку газами при його нагріві вище температури поліморфного перетворення. Визначені інтервали газонасичення, дегазації та окислення порошку залежно від способу виробництва. Досліджена структура титанового порошку при нагріві.

Термогравіметричні дослідження, титанові порошки, насичення газами, структура при нагріві, фаза

There were performed comparative thermogravimetric analyses of titanium powders of different kinds of production. There was studied gas saturation of the powder in case of its heating above polymorphic transformation temperature. There were determined intervals of gas saturation, degassing and oxidation of the powder depending on production method. There was studied structure of titanium powder at heating.

Thermogravimetric analyses, titanium powders, saturation with gases, oxidation, structure at heating, phase