

УДК 669.295: 621.762

Канд. техн. наук **Е. П. Бабенко**, **О. М. Шаповалова***Днепропетровский национальный университет имени Олеся Гончара, г. Днепропетровск*

ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРИ НАГРЕВЕ В ТИТАНОВЫХ ПОРОШКАХ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО СПОСОБА ПРОИЗВОДСТВА

В работе проведены исследования титановых порошков промышленного электролитического способа производства при нагреве в атмосфере печи. Установлено, что насыщение порошков газами имеет синусоидальный характер. Изучены дифференциально-термогравиметрические характеристики титановых порошков при нагреве до температуры полиморфного превращения и охлаждения. Определены интервалы температур насыщения и дегазации порошков титана при нагреве.

Ключевые слова: титановые порошки, нагрев, охлаждение, электролитический способ производства, насыщение газом, дифференциально-термогравиметрический анализ.

Способы получения полуфабрикатов или изделий из порошков титана сопровождаются повышением температуры и выдержкой при температуре спекания. Это всегда приводит к увеличению плотности образца, возможному росту зерна, изменению структуры и механических свойств готового изделия, которое нельзя получить обычным методом литья.

Для управления свойствами спеченных изделий из титановых порошков к технологии их получения предъявляют общие требования, как и для всех порошков. Кроме того, имеются и специфические требования – это особенности, обусловленные свойствами исходных титановых порошков.

Свойства спеченных изделий из титановых порошков зависят от способа производства, химического состава порошка, формы, структуры частиц.

Как установлено [1–2], скорость поглощения газов титановыми порошками зависит от многих факторов, которые описаны в литературе. Однако, в литературе [3, 4] недостаточно освещена связь способа производства порошка с влиянием температуры нагрева при спекании деталей на свойства и структуру готового изделия. Вместе с тем, эти данные важны при спекании конструктивных изделий из титановых порошков или создании композитов, которые представляют научный и практический интерес.

Для сравнительного исследования были взяты порошки одного способа производства, полученные электролизом в промышленных условиях. Содержание газовых примесей в исследованных порошках оказалось различным (рис. 1).

Как видно, содержание примесей внедрения в титановых порошках электролитического способа производства колеблется от 0,031 до 0,333 %,

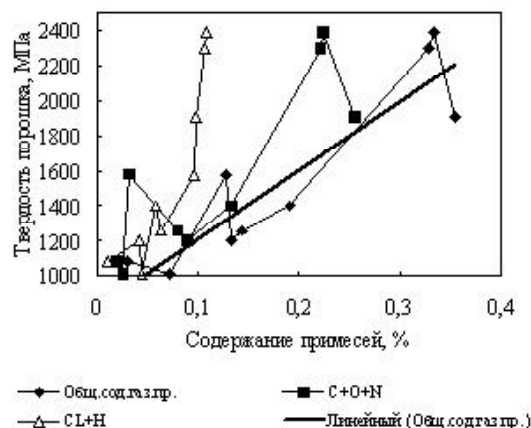


Рис. 1. Изменение содержания примесей внедрения в титановых порошках промышленного электролитического способа производства

т. е. разброс больше чем в 10 раз. Твердость титановых порошков монотонно растет в зависимости от роста содержания примесей внедрения. Поскольку эти порошки имеют промышленное применение и конструкционные изделия спекают в основном из них, то для правильного выбора режима спекания необходимо знать как примеси внедрения, зависящие от способа производства титанового порошка, будут влиять на температуру спекания.

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

Микротвердость в сечении частиц порошков колебалась от 1070 до 1260 МПа. Поверхность частиц была покрыта защитной пленкой, что подтверждает его высокую активность к газам (рис. 2 а, б). При очень больших увеличениях пленка состояла из оксидов, гидридов или их сложных соединений с остатками солей электролизного производства (рис. 2 в, г) и обладала недостаточной механической прочностью, легко разрушалась под действием напряжений в местах резких переходов рельефа поверхности частиц.

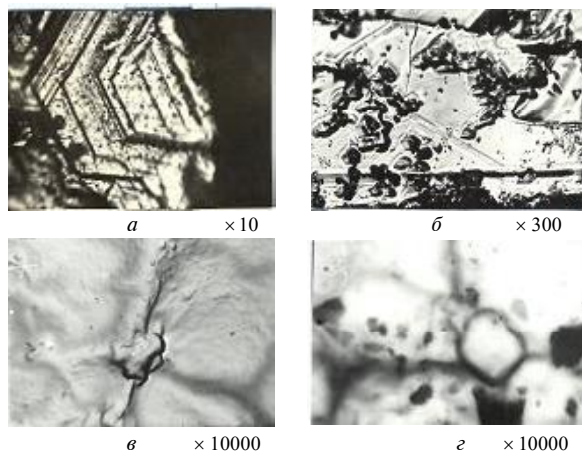


Рис. 2. Окисление и присутствие солей на поверхности частиц порошка

Нагревали порошки до температуры 1000 °С, т. е. выше температуры полиморфного превращения в течение 200 мин, а затем охлаждали. Как показали термогравиметрические исследования, титановые порошки неоднозначно ведут себя во всем интервале нагрева. Это зависит, прежде всего, от содержания газовых примесей в них (рис. 3).

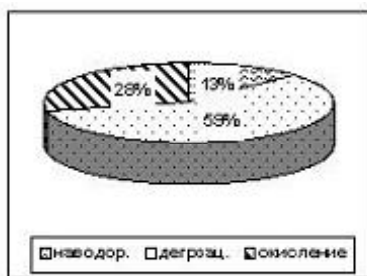


Рис. 3. Изменение интервалов температуры на стадиях нагрева титановых порошков

При этом было экспериментально зафиксировано три температурных интервала, в каждом из которых установлено изменение количества массы порошка и физико-химических характеристик его. Все они связаны с изменением массы порошка, т. е. поглощением или выделением газовых примесей.

В каждом температурном интервале порошок нагревался с различной скоростью. Происходили прямо противоположные процессы насыщения газами и дегазации частиц титановых порошков.

Первый интервал (20–320 °С) – насыщение титановых порошков атомами водорода, остатками воды, солей или их ионами. Продолжительность по времени 5–15 мин, а температура изменяется от 20 °С до 320 °С. Все будет зависеть от содержания газовых примесей, находящихся на поверхности частицы. При этом масса пробы может увеличиться от 0 мг до 0,4 мг за счет продвижения тех атомов внедрения, которые находились на поверхности, вглубь частицы. Кривая ДТА в этом интервале температур имеет экзотермический пик (выделение тепла), который характеризуется положительным значением (разницей между температурой исследуемого образца и температурой эталона). В некоторых случаях в этом интервале температур есть возможность появления второго экзотермического пика (рис. 4).

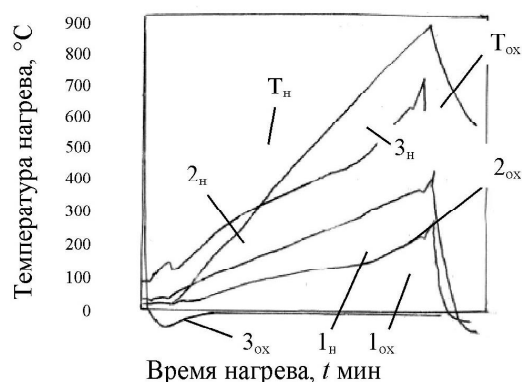


Рис. 4. Кривые ДТА электролитического титанового порошка разной твердости:
1_н – нагрев, 1_{ок} – охлаждение (титановый порошок твердостью 1030 МПа);
2_н – нагрев, 2_{ок} – охлаждение (титановый порошок твердостью 1160 МПа);
3_н – нагрев, 3_{ок} – охлаждение (титановый порошок твердостью 1340 МПа)

Высота пика составляет 3–10 мм. Видимо, это связано с гидрометаллургической обработкой порошков, насколько хорошо были они промыты и какие соли остались на поверхности частиц. Если остатки – соли натрия, магния, то при низких температурах они переходят из аморфного в кристаллическое состояние, которое затем разлагается, что отмечено на графике появлением эндотермического пика (поглощение тепла, когда температура образца падает ниже температуры эталона). Температура перехода от одного эффекта к другому зависит от содержания количества примесей внедрения на поверхности частиц и их быстрому продвижению вовнутрь частицы (рис. 5). С повышением температуры нагрева разница температур между исследуемым образцом и эталоном увеличивается.

В порошках с большей твердостью, а значит большим содержанием примесей внедрения, мож-

но обнаружить два-три эндотермических пика, которые указывают на то, что при росте температуры происходят на поверхности разные процессы: разложение воды или солей на ионы, испарение или взаимодействие их с металлом. Одни ионы начинают диффундировать вглубь частицы, другие – как ионы водорода, за это время успевают частично дегидрироваться, третьи – как кислород, образуют с металлом ковалентную связь. Высота пиков при этом будет расти.

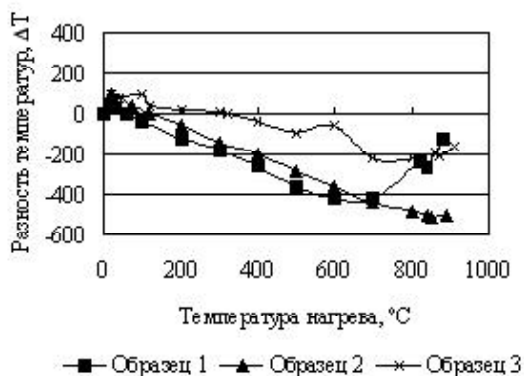


Рис. 5. Кривые скорости нагрева титановых порошков электролитического способа производства: образец 1 – титановый порошок твердостью 1030 МПа; образец 2 – титановый порошок твердостью 1160 МПа; образец 3 – титановый порошок твердостью 1340 МПа

Дифференциальный термический анализ сочетают с рентгенографическими исследованиями. При этом установлено, что искажение параметров решетки титана происходит тем сильнее, чем выше содержание газовых примесей и температура нагрева порошка. Такое изменение параметров решетки металла растет до определенной степени, пока не наступит разрыв атомных связей поверхностного слоя в решетке титана с основным металлом. Действительно установлены изменения как в размерах интерференционных линий исследуемых фаз, так и в фазовом составе. С увеличением температуры нагрева интерференционные линии изучаемых фаз смещались до 4° в сторону уменьшения угла отражения рентгеновского луча (рис. 6). Такое смещение может быть вызвано значительными искажениями кристаллографических ориентированных плоскостей в решетке α -Ti и образованием новых фаз на поверхности частицы: TiO_2 и TiH , что подтверждено появлением эндотермических пиков на дериватограмме. Одновременно изменяются размеры интенсивности линий, отраженных рентгеновских лучей от разных кристаллографических плоскостей.

Рентгенографический анализ титанового порошка, как и сплава титана, имеет ряд особенностей:

- большое количество линий на рентгенограмме, полученных в стандартных излучениях;
- близость и совпадение линий различных фаз.

Атомы примесей внедрения, располагаясь в октаэдрических порах боковых граней кристаллической решетки титана или в дефектных местах, увеличивают параметр «с» решетки.

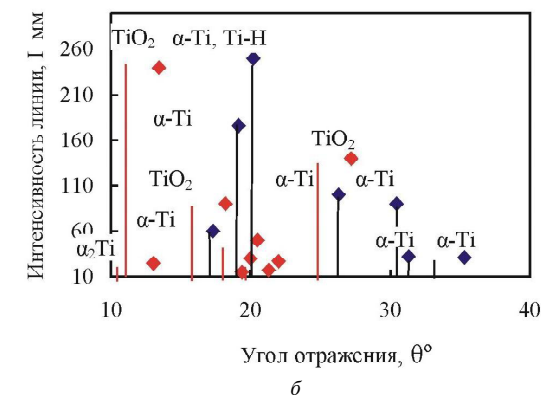
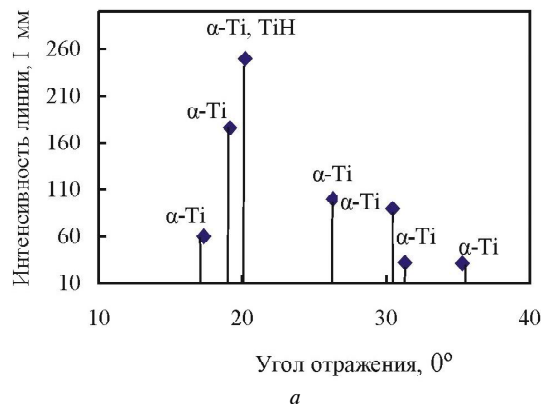


Рис. 6. Расщепление интерференционных линий и появление новых фаз при нагреве: а – порошок до нагрева; б – порошок после нагрева в атмосфере печи

Порошок состоит из сростков кристаллов, имеющих субзеренную структуру. Сростки имеют большую протяженность границы зерна, где сосредоточено много дефектов. Поэтому для насыщения таких кристаллов газами понадобится повышение температуры (рис. 7).

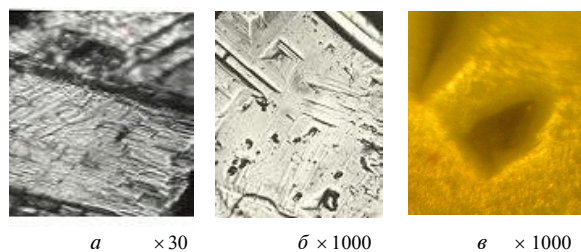


Рис. 7. Микроструктура титанового порошка на поверхности частиц: а, б – до нагрева; в – после нагрева

Второй интервал (110 – 680 °С) – дегазация порошка. При этом происходило уменьшение массы пробы при достаточно длительном времени и одновременном повышении температуры. Такой широкий диапазон температуры связан с некоторым затруднением в освобождении октаэдрических пор от атомов кислорода, азота и др. примесей внедрения, имеющих больший размер радиуса атома, чем сама пора в металле. Это соответствовало следующим показателям: дегазация продолжалась 96 мин, температура нагрева печи повысилась на 180 °С – 570 °С, а масса порошка уменьшилась на 2,6 – 3,4 мг. Линия ДТА нагрева плавно росла. Масса пробы титанового порошка при дегазации уменьшается до ≈ 4,5%.

Третий интервал – насыщение порошка кислородом или окисление порошка (580 °С–900 °С). Он характеризуется наличием как эндотермического, так и экзотермического пиков, которые указывают, что при температурах 700 – 900 °С происходят два противоположных процесса: один идет с поглощением тепла, а другой – с выделением. Во всех порошках процесс окисления начинается до температуры полиморфного превращения. Это можно объяснить тем, что в порошках присутствует достаточное количество 0,083% кислорода и 0,01% азота, которые повышают температуру перехода α- в β- фазу. Такое количество кислорода способно образовать с титаном при нагреве в атмосфере печи неустойчивые соединения TiO, Ti₂O, Ti₆O, имеющие очень низкую теплоту образования (33,44–125,4 кДж/моль). В промышленных порошках образование неустойчивых соединений титана с кислородом продолжается и после остановки нагрева печи. Температурные интервалы окисления неравномерные, они зависят от содержания примесей в порошках. Скорость окисления их при этом составляет 10 град/мин. Установлено продолжение роста массы пробы, которое подтверждено дериватографическим методом и рентгенографическим определением фазового состава, образовавшегося на поверхности оксигидридного слоя, состоящего из TiO₂, TiO, TiH (рис. 8). После нагрева и охлаждения титанового порошка микротвердость частиц основного металла составляла 1896 МПа, а газонасыщенного слоя – 16740 МПа.

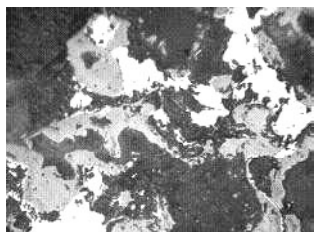


Рис. 8. Микроструктура электролитического титанового порошка после нагрева, × 300

После нагрева титанового порошка в атмосфере печи на поверхности частиц образовались метастабильные α''-фаза и α₂-Ti. Мартенситная α''-фаза имеет орторомбическую кристаллическую решетку и отличается от рентгенограммы α-Ti расщеплением некоторых интерференционных линий. Расщепление растет с появлением новых фаз и с увеличением содержания примесей внедрения. Высокая температура в печи привела к тому, что на поверхности частиц титанового порошка металл вступил в реакцию с кислородом, образуя оксид TiO₂. На рентгенограмме оксид TiO характеризуется появлением сильных интерференционных линий при углах 13°40' и 18°, отраженных от кристаллографических плоскостей (110 и 101). При углах 13–15° интерференционные линии оксида TiO₂ и α₂-Ti так близко расположены, что возможно совпадение их.

При охлаждении пробы порошка вместе с печью установлено продолжение синусоидального изменения массы порошка (чередующее явление) – дегазация с окислением.

Как только с понижением температуры происходит удаление водорода из кристаллической решетки α-Ti, 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 истечении некоторого времени наступает полный разрыв его с титаном. Монослой неметаллического соединения на поверхности является хрупким, непрочным, легко отслаивается от основы. При этом порошок теряет массу. Однако, освобожденная от неметаллических соединений поверхность частицы порошка способна вновь поглощать газовые примеси.

Итак, проведенными исследованиями по газонасыщению титановых порошков при нагреве в атмосфере печи установлено:

- титановые порошки более активно поглощают газы при нагреве, чем при комнатной температуре;
- при нагреве титановые порошки проходят три этапа изменений в массе: насыщение поверхности частиц газами, ионами остатков солей, дегазация, окисление;
- нагрев порошка выше 500 °С приводит к сильному окислению частиц, что способствует образованию новых фаз, хрупких неметаллических соединений, которые с течением времени отслаиваются;
- насыщение порошка газами зависит от химического, фазового составов, а также от структуры поверхностного слоя.

Список литературы

1. Колачев Б. А. Физическое металловедение титана / Б. А. Колачев. — М. : Металлургия, 1976. — 184 с.
2. Лучинский Г. П. Химия титана / Г. П. Лучинский. — М. : Химия, 1971. — 470 с.
3. Устинов В. С. Электролитическое получение титана / В. С. Устинов, В. А. Дрозденко, Ю. Г. Олесов. — М. : Металлургия, 1978. — 176 с.
4. Металлография титановых сплавов / Под ред. В. Ф. Аношкина. — М. : Металлургия, 1980. — 464 с.
5. Шаповалова О. М. Поглощение газовых примесей при производстве титановых порошков / О. М. Шаповалова, Е. П. Бабенко // Вестник ДНУ. — Д., 2003. — № 7. — С. 31–36.
6. Шаповалова О. М. Взаимодействие водорода с примесями внедрения в титановых порошках / О. М. Шаповалова, Е. П. Бабенко // Международный конф. ICNMS'2007 «Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов». — Украина, Крым, 2007. — С. 345–347.

Поступила в редакцию 06.04.2011

Бабенко О.П., Шаповалова О.М. Перетворення при нагріві в титанових порошках електролітичного способу виробництва

У роботі наведено дослідження титанових порошків промислового електролітичного способу виробництва при нагріві в атмосфері нічі. Встановлено, що насичення порошків газами має синусоїдальний характер. Досліджені диференціально-термогравіметричні характеристики титанових порошків при нагріві до температури поліморфного перетворення й охолодження. Визначено інтервали температур насичення й дегазації порошків титана при нагріві.

Ключові слова: титанові порошки, нагрів, охолодження, електролітичний спосіб виробництва, насичення газом, поліморфне перетворення, диференціально-термогравіметричний аналіз.

Babenko E., Shapovalova O. Transformations at heating in titanic powders by industrial electrolytic method

We have studied titanium powders obtained by industrial electrolytic method of production when heated in the furnace. It was established that the saturation of powder gases has a sinusoidal character. We have also studied differential thermogravimetric characteristics of titanium powders heated to a temperature of polymorphous transformation and consequent cooling. We have established the temperature ranges of saturation and degassing of the titanium powders during the process of heating.

Key words: titanium powders, heated, consequent cooling, by industrial electrolytic method, the saturation of gases, differential thermogravimetric characteristics.