

# ПРОИЗВОДСТВО ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ И ДЕТАЛЕЙ ЭКОНОМИЧНЫМ МЕТОДОМ ПОРОШКОВОЙ МЕТАЛЛУРГИИ ДЛЯ ШИРОКОМАСШТАБНОГО ПРОМЫШЛЕННОГО ПРИМЕНЕНИЯ

О. М. Ивасишин<sup>1</sup>, Д. Г. Саввакин<sup>1</sup>, К. А. Бондарева<sup>1</sup>,  
В. С. Моксон<sup>2</sup>, В. А. Дузь<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины, Киев

<sup>2</sup>Компания ADMA Products, Inc., Хадсон, Огайо, США

*Надійшла до редакції 30.03.05*

**Резюме:** Получение титановых сплавов и изделий из них методами порошковой металлургии позволяет существенно снизить их стоимость, способствуя расширенному использованию этих материалов. В данной работе сплавы Ti-6Al-4V, Ti-5Al-2.5Fe и Ti-8Mn были синтезированы по простейшей технологии прессования и спекания смесей порошковых компонентов. В этом подходе критическим параметром является конечная пористость, влияющая на механические свойства. Показано, что использование порошка наводороженного титана вместо традиционного порошка титана с добавками легирующих элементов в виде лигатур улучшает синтез, обеспечивая повышенную относительную плотность (до 99 %), улучшенную химическую однородность, однородную микроструктуру и высокие механические свойства конечных сплавов при снижении их стоимости. Синтезированные материалы имели усталостные свойства и свойства на растяжение на уровне соответствующих сплавов, полученных по стандартной технологии. Данный подход предполагается задействовать для экономичного получения автомобильных деталей.

**Ключевые слова:** титановые сплавы, порошковые смеси, синтез, механические свойства.

**О. М. Івасишин, Д. Г. Саввакін, К. О. Бондарева, В. С. Моксон, В. А. Дузь. ВИРОБНИЦТВО ТИТАНОВИХ СПЛАВІВ І ДЕТАЛЕЙ ЕКОНОМІЧНИМ МЕТОДОМ ПОРОШКОВОЇ МЕТАЛЛУРГІЇ ДЛЯ ШИРОКОМАСШТАБНОГО ПРОМИСЛОВОГО ВИКОРИСТАННЯ.**

**Резюме:** Отримання титанових сплавів та виробів з них методами порошкової металлургії дозволяє суттєво знизити їх вартість і сприяє розширеному використанню цих матеріалів. В даному дослідженні сплави Ti-6Al-4V, Ti-5Al-2.5Fe та Ti-8Mn було синтезовано за найпростішою технологією пресування та спікання сумішей порошкових компонентів. В такому підході критичним параметром є залишкова пористість, яка визначає рівень механічних властивостей. Показано, що використання порошку наводненого титану замість традиційного порошку титану в сумішах з лігатурами покращує синтез, забезпечуючи високу відносну густину (до 99 %), кращу хімічну однорідність, однорідну микроструктуру та високі механічні властивості сплавів при зниженій їх вартості. Синтезовані матеріали мали властивості на розтяг та втомні властивості на рівні відповідних сплавів, отриманих за стандартною технологією. Даний підхід планується використати у економічному виробництві автомобільних деталей.

**Ключові слова:** титанові сплави, порошкові суміші, синтез, механічні властивості.

**O. M. Ivasishin, D. G. Savvakina, K. A. Bondareva, V. S. Moxson, V. A. Duz. PRODUCTION OF TITANIUM ALLOYS AND COMPONENTS BY COST-EFFECTIVE POWDER METALLURGY APPROACH FOR WIDE INDUSTRIAL APPLICATION.**

**Abstract:** Production of powder metallurgy titanium alloys and components can lead to a substantial reduction in the cost of parts compared to the more conventional cast and wrought processes and, therefore, has the potential to increase the use of titanium. In this study Ti-6Al-4V, Ti-5Al-2.5Fe and Ti-8Mn materials were synthesized with simplest press-and-sinter technique using blended elemental powder metallurgy. Final porosity which influences the mechanical properties is critical issue in this approach. It was shown that use of hydrogenated titanium powder instead of traditional titanium powder combined with master alloy additions significantly improved the synthesis in sense that higher relative density (up to 99 %, i.e. density close to theoretical), better chemical homogeneity, uniform sintered microstructure, the high mechanical properties and the lowest cost were achieved. Sintered materials had tensile and fatigue properties that rival those of conventionally processed alloys. This approach is particularly amenable to the production of components in the cost-sensitive auto industry.

**Keywords:** titanium alloys, powder alloys, synthesis, stress-strain properties.

## **1. ВВЕДЕНИЕ**

Титановые сплавы обладают уникальной комбинацией высоких прочностных свойств, малой плотности и хорошей коррозионной стойкости, что делает их весьма привлекательными для различных областей применения. Однако, относительно высокая стоимость этих материалов ограничивает их использование, главным образом, авиакосмической промышленностью и медициной. Основным направлением развития титановой науки сегодня является расширение области применения титана путем разработок новых экономичных технологий, обеспечивающих значительное снижение стоимости как самого металла, так и изделий из него по сравнению с уже существующими подходами. При соблюдении этого условия, автомобильная промышленность является наиболее перспективной областью для широкомасштабного использования титановых сплавов в качестве шатунов, клапанов, роликов и др.

Существенно снизить стоимость титановых изделий позволяют методы порошковой металлургии [1–3]. Наиболее экономичным является метод смесей порошковых компонентов (СПК), при котором к порошку титановой основы легирующие элементы добавляются в виде порошков металлов или лигатур.

Основные технологические операции метода СПК включают приготовление смесей, холодное прессование в изделие требуемой формы и последующий нагрев в вакууме для превращения исходных гетерогенных прессовок в массивный однородный сплав.

С другой стороны, для практического применения порошковых титановых сплавов необходимо достижение высокого комплекса их механических свойств, достаточного для удовлетворения требований промышленности. Высокие механические свойства порошковых сплавов обеспечиваются химической и микроструктурной однородностью, сохранением примесей на допустимом уровне и достижением относительной плотности порядка 99 %. Как правило, относительная плотность титановых сплавов после прессования и спекания составляет не более 95 %, что вынуждает дополнительно применять дорогостоящую технологию горячего изостатического прессования (ГИП) [1, 2], уменьшая экономический эффект порошковых технологий. Очень важным как с научной, так и с практической точки зрения является достижение необходимого уровня плотности без применения ГИП. Единственно известное успешное решение этой задачи [4] основано на использовании высокодисперсных легирующих порошков.

**Целью** данного исследования было получение титановых сплавов, обладающих достаточными плотностью, химической однородностью и механическими свойствами, простейшим методом прессования и спекания СПК без дополнительных технологических операций. В наших предыдущих работах [5–7] было показано, что использование порошка гидрида титана  $TiH_2$  вместо традиционного порошка титана оказывает положительное действие на процесс синтеза алюминидов титана и сплава  $Ti-6Al-4V$ , обеспечивая ускоренную гомогенизацию системы и высокую конечную плотность. Поэтому в настоящем исследовании повышенное внимание уделялось исследованию смесей на основе гидрида титана. Параллельное использование СПК на основе порошка титана и сравнительный анализ результатов позволили

прояснить особенности процессов, протекающих при синтезе, и факторы, влияющие на свойства конечного материала.

## **2. ИССЛЕДОВАННЫЕ ПОРОШКОВЫЕ СМЕСИ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДИКИ**

Изучался синтез трех сплавов:  $Ti-6Al-4V$ ,  $Ti-5Al-2,5Fe$  и  $Ti-8Mn$  (масс. %). Первый является наиболее распространенным в мире титановым сплавом, применяемым в различных областях. Второй сплав был разработан для медицинского применения [8], его состав близок к составу экономичного сплава **TIMETAL®62S** [9] (США). Третий широко использовался в авиации в 50-е годы, но позже от него вынуждены были отказаться по причине проблем металлургического харак-

**Таблица 1. Состав порошковых смесей**

#	Смесь	Легирующие компоненты
1	$Ti-6Al-4V$ ЭП	Al (<100 мкм, 98%), V (<100 мкм, 99%)
2	$Ti-6Al-4V$ ДЭП	Al (<20 мкм, 95%), V (<40 мкм, 98%)
3	$Ti-6Al-4V$ ПЛ	25Al-75V (<100 мкм, 98.3%), 65Ti-35Al (<40 мкм, 98.5%)
4	$TiH_2-6Al-4V$ ЭП	Al (<100 мкм, 98%), V (<100 мкм, 99%)
5	$TiH_2-6Al-4V$ ДЭП	Al (<20 мкм, 95%), V (<40 мкм, 98%)
6	$TiH_2-6Al-4V$ ПЛ	25Al-75V (<100 мкм, 98.3%), 65Ti-35Al (<40 мкм, 98.5%)
7	$TiH_2-5Al-2.5Fe$ ЭП+ПЛ	Fe (<100 мкм, 98.8%), 65Ti-35Al (<40 мкм, 98.5%)
8	$TiH_2-5Al-2.5Fe$ ПЛ	44Ti-56Fe (<100 мкм, 98.6%), 65Ti-35Al (<40 мкм, 98.5%)
9	$TiH_2-8Mn$ ЭП	Mn (<100 мкм, 99.3%)
10	$TiH_2-8Mn$ ПЛ	31Ti-69Mn (<100 мкм, 99.2%)

**Таблица 2. Титановые порошки с различным содержанием водорода**

#	Содержание водорода, масс. %	Фазовый состав
1	3.9%	Однофазный $TiH_2$ – тетрагональная $\epsilon$ -фаза
2	3.0%	Однофазный $TiH_2$ – кубическая $\delta$ -фаза
3	1.1%	Двухфазный: $\alpha$ -титан+ $TiH_2$ ( $\delta$ )
4	0.2%	Двухфазный: $\alpha$ -титан + следы $TiH_2$ ( $\delta$ )

тера, связанных с введением марганца. Выбранные составы включают в себя различные типы  $\beta$ -стабилизирующих легирующих элементов: формирующих (Fe, Mn) или не формирующих (V) эвтектики с титаном.

Были исследованы различные смеси на основе как порошка титана (чистота 99 %, размер частиц менее 100 мкм), полученного методом гидрирования–дегидрирования титановой губки, так и гидрида титана (99 %, менее 100 мкм, содержание водорода 3,2 масс. %), взятого после первой стадии этого процесса. Легирующие добавки вводились в виде или элементарных порошков (ЭП) или порошков лигатур (ПЛ) (табл. 1). Также были использованы элементарные порошки повышенной дисперсности (ДЭП) для изучения влияния их размера на характеристики синтезированного материала.

Дополнительно, для определения влияния исходного содержания водорода на процессы синтеза, изучали четыре смеси  $TiH_x$ -6Al-4V ПЛ на основе титановых порошков (100 мкм) с содержанием водорода от 0,2 до 3,9 % (табл. 2).

Смеси прессовали в пресс-формах при комнатной температуре и давлениях от 320 до 960 МПа, после чего спекали в вакууме по идентичным режимам (нагрев 10 Кмин<sup>-1</sup> до температуры 1350°С, выдержка 4 ч, охлажде-

ние в печи). Предварительно установлено, что 4-часовая выдержка при указанной температуре достаточна для формирования гомогенного материала с максимальным уровнем плотности; увеличение времени выдержки уже не приводит к повышению плотности. Для изучения начальных стадий эволюции микроструктуры, консолидации порошковых частиц и химической гомогенизации системы нагрев прерывали в интервале температур 750–1350°С. Для изучения фазовых превращений и усадки прессовок при нагреве использованы дифференциальный термический анализ (ДТА) и дилатометрический анализ. Микроструктура изучалась методом оптической микроскопии, фазовый состав – рентгеновским анализом, процессы химической гомогенизации – микрорентгеноспектральным анализом. Плотность прессовок определяли гидростатическим взвешиванием и дополнительно контролировали, анализируя поверхности металлографических шлифов. Содержание водорода в исходных порошках и газовых примесей в синтезированных сплавах определяли с помощью газоанализаторов LECO RO-316 и RH-2. Механические свойства на растяжение и усталостные характеристики материалов с оптимизированными свойствами исследовали по стандартным методикам.

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

#### 3.1. Физические основы использования гидрида титана

Поскольку традиционный метод СПК, основывающийся на использовании титанового порошка, обычно приводит к недостаточно высокой плотности после спекания, неизбежным является дополнительное применение ГИП или горячей деформации для достижения необходимых характеристик. Очевидно, что модификация метода СПК с целью активизации диффузионных процессов при нагреве будет полезной для синтеза, обеспечивая лучшее закрытие пор и повышение плотности. Для этого было предложено использовать гидрид титана вместо титанового порошка. Водород, в принципе, оказывает вредное влияние на свойства титана, поэтому его содержание обычно не должно превышать 0,010–0,015 %. Однако, реакция  $Ti + H_2 \leftrightarrow TiH_2$  является обратимой, что широко используется технологически [10, 11].

Гидрид титана – хрупкий материал с высокой прочностью [12] (250 МПа) и низкой плотностью (3,9 г/см<sup>3</sup>), его частицы легко измельчаются под действием нагрузки прессования. Фазовое превращение гидрида в титан при нагреве и выделение водорода из решетки сопровождаются отрицательными объемными эффектами, которые приводят к растрескиванию порошковых частиц, увеличению их удельной поверхности и значительному повышению плотности дефектов кристаллической структуры. Активированное состояние титановой матрицы, которое формируется в результате распада гидрида, обеспечивает ускорение диффузионного массопереноса в твердой фазе, способствуя синтезу и спеканию порошковых частиц. Кроме того, термодинамические расчеты [6] доказали, что высокоактивный атомарный водород, выделяющийся при распаде гидрида, до ре-

комбинации в молекулы способен восстанавливать оксиды металлов, очищая поверхность частиц [13] и улучшая массоперенос между ними. После своего полезного действия на материал водород может полностью удаляться нагревом до высоких температур в вакууме, не приводя к ухудшению конечных механических свойств.

#### 3.2. Синтез сплава Ti-6Al-4V

Плотности сырых прессовок и конечного сплава, синтезированного из различных смесей, в зависимости от давления прессования приведены на рис. 1. Для смесей на основе порошка титана (рис. 1, а) плотность и сырых прессовок, и спеченного материала существенно зависела от давления. Изменение типа легирующих добавок слабо влияло на плотность сырых прессовок, однако оказывало значительное действие на конечную плотность. Минимальную конечную плотность имел сплав, полученный из смеси с ЭП. Плотность существенно повышалась при замене ЭП на ДЭП и, особенно, ПЛ.

Плотность сырых смесей на основе порошка гидрида титана существенно ниже (65–80 %), чем титановых смесей с аналогичными легирующими добавками, если отнести ее к плотности конечного сплава Ti-6Al-4V (рис. 1, б). Однако, учитывая низкую плотность гидрида (~ 3,9 г/см<sup>3</sup>) по сравнению с титаном (4,51 г/см<sup>3</sup>), можно заключить, что относительная плотность двух групп смесей зависит от давления идентично. Тип легирующих порошков оказывает слабое влияние на плотность сырых прессовок TiH<sub>2</sub>-6Al-4V. В противоположность сырым прессовкам, синтезированный из гидридных смесей сплав имеет плотность заметно выше, чем синтезированный из титановых смесей – от 93–94 % для случая ЭП до 99 % для случаев ДЭП и ПЛ. Чрезвычайно важным и интересным результатом является то, что конеч-

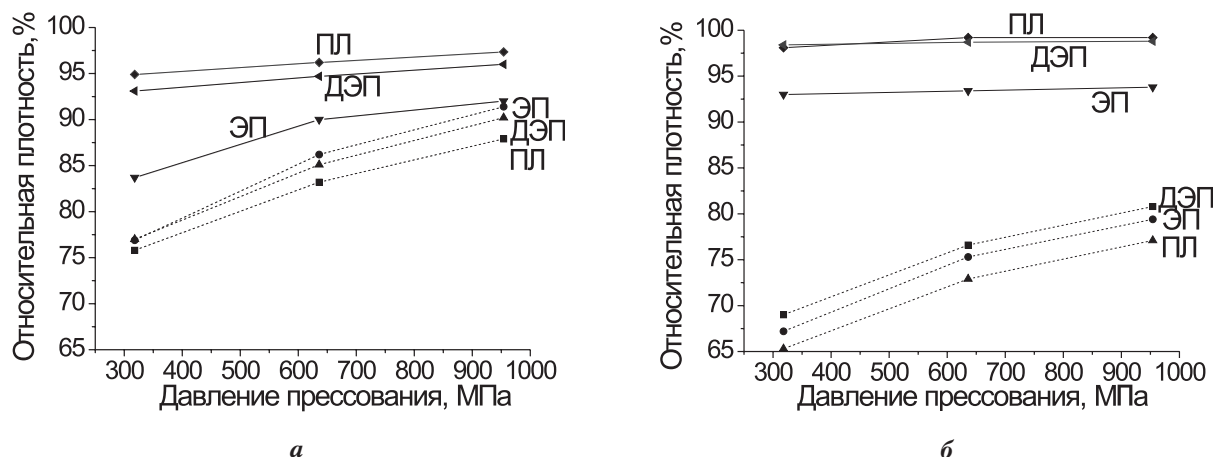


Рис. 1. Влияние давления прессования на плотность сырых прессовок (пунктирные линии) и конечного сплава Ti-6Al-4V (сплошные линии), синтезированного из смесей на основе титана (а) и гидроксида титана (б)

ная плотность практически не зависит от давления.

Достигнутые уровни плотности объясняются, прежде всего, различием в механизмах компактирования порошков титана и гидроксида, и, соответственно, в характере пористости прессовок. Пластичные частицы титана деформируются при прессовании, образуя относительно крупные поры, размер которых уменьшается с увеличением давления. В противоположность, хрупкие частицы гидроксида при прессовании ломаются, измельчаясь и формируя мелкие поры, размер которых практически не зависит от приложенного давления. Очевидно, что поры меньшего размера легче залечиваются при последующем спекании.

Вторым фактором, определяющим конечную плотность, является образование дополнительных пор при нагреве смесей с ЭП. Низкий уровень плотности Ti-6Al-4V ЭП сплава не удивителен, поскольку плавление элементарного алюминия и немедленная реакция  $Ti + Al = TiAl_3$  препятствуют уплотнению [14, 15]. Для устранения этой проблемы алюминий должен полностью реагировать в твердой фазе. Однако, этого не удалось до-

биться даже выдержкой 15 мин при 600°C: непосредственно при температуре плавления алюминия наблюдались экзотермический эффект образования соединения  $TiAl_3$  (рис. 2, кривая 1) и соответствующее расширение прессовок (рис. 3, кривая 1). Жидкий алюминий вследствие капиллярного эффек-

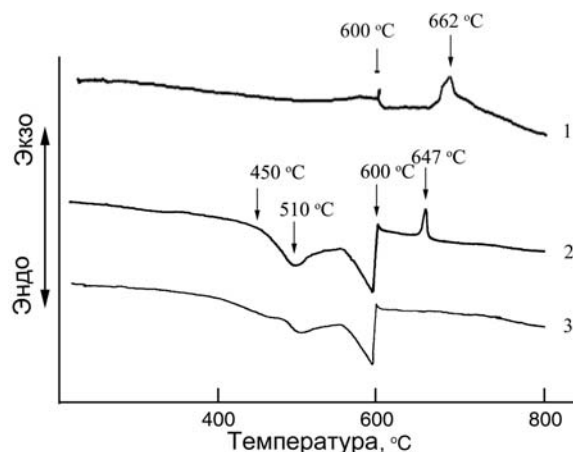


Рис. 2. Кривые ДТА прессовок: Ti-6Al-4V ЭП (1),  $TiH_2-6Al-4V$  ЭП (2) и  $TiH_2-6Al-4V$  ПЛ (3). Выдержка 15 мин при 600°C. Эндотермические эффекты (кривые 2 и 3) соответствуют распаду гидроксида титана



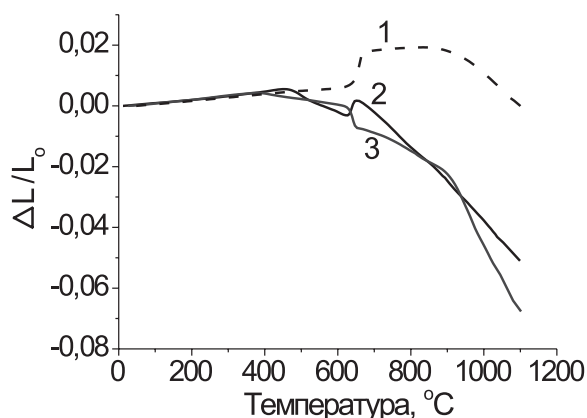


Рис. 3. Дилатометрические кривые нагрева прессовок Ti-6Al-4V ЭП (1), TiH<sub>2</sub>-6Al-4V ЭП (2) и TiH<sub>2</sub>-6Al-4V ПЛ (3)

та проникает между титановыми частицами, реагируя с ними. При этом в местах исходных частиц алюминия образуются пустоты, которые только незначительно уменьшаются при высокотемпературных выдержках (рис. 4).

При нагреве прессовок TiH<sub>2</sub>-6Al-4V ЭП упомянутые положительные особенности гидрида титана приводят к тому, что реакция  $Ti + Al \rightarrow TiAl_3$  начинается при более низких температурах (рис. 2, кривая 2), ниже точки плавления алюминия. Это ведет к локальному разогреву, плавлению остатков алюминиевых частиц и образованию пор, которые меньше, чем в титановой смеси в той мере, в какой алюминий успел частично прореагировать до своего плавления. Хотя для смеси гидрида титана с ЭП плотность несколько выше (93–94 %), она все еще далека от желаемого уровня. Роль водорода в процессе усадки хорошо видна из сравнения кривых 1 и 2 на рис. 3 для смесей с ЭП на основе титана и гидрида титана соответственно. Для гидридной смеси эффект распухания при 650–660°C меньше и усадка по причине десорбции водо-

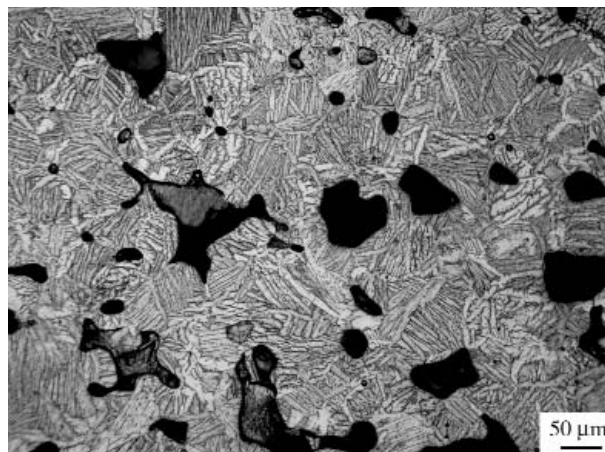


Рис. 4. Крупные поры на месте исходных частиц алюминия в сплаве, синтезированном из смеси Ti-6Al-4V ЭП

рода при последующем нагреве значительна.

Применение ЭП с меньшими размерами частиц (ДЭП смеси) приводит к резкому увеличению плотности, очевидно, по причине более полного протекания реакции алюминия с титаном в твердой фазе и образования пор меньших размеров на месте дисперсных частиц алюминия. Так как в смеси Ti-6Al-4V ПЛ жидкие фазы не образуются вовсе, то в этом случае достигнута плотность 98 %, однако только при наибольшем давлении прессования. Максимальный уровень плотности 99 % был достигнут для смесей на основе гидрида титана с ДЭП и ПЛ добавками. Частицы лигатур растворяются без каких-либо термических эффектов (рис. 2, кривая 3), так же как и частицы элементарного ванадия. При нагреве прессовок с лигатурами вместо распухания имеет место заметная усадка при 640°C в момент превращения  $TiH_2 \rightarrow Ti$  (рис. 3, кривая 3).

Перераспределение легирующих элементов и химическая гомогенизация прессовок происходят одновременно с процессами спекания. При всех типах легирования однород-

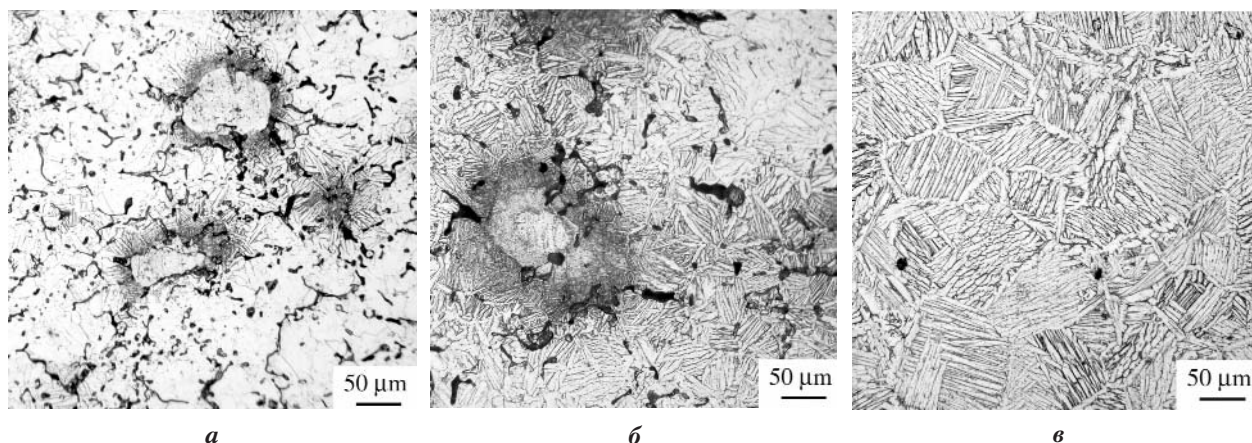


Рис. 5. Мікроструктура пресовки  $\text{TiH}_2\text{-6Al-4V}$  ПЛ після нагріву до (а)  $1200^\circ\text{C}$ , (б)  $1350^\circ\text{C}$  і (в) видержки 4 часа при  $1350^\circ\text{C}$

ное распределение алюминия достигается гораздо быстрее, чем ванадия, как правило, еще в процессе нагрева до  $1350^\circ\text{C}$ . Перераспределение ванадия при  $1200^\circ\text{C}$  (рис. 5, а) только начинается, и его повышенная концентрация четко прослеживается по неоднородностям микроструктуры после нагрева до  $1350^\circ\text{C}$  (рис. 5, б). Вследствие высокой концентрации ванадия вокруг его частиц или частиц лигатуры Al-V стабилизируется бета фаза или дисперсная  $\alpha + \beta$  микроструктура. Равномерное распределение ванадия достигается в течение 2 часов при  $1350^\circ\text{C}$  (рис. 5, в).

### 3.3. Сплав $\text{Ti-5Al-2,5Fe}$

Учитывая, что для состава  $\text{Ti-6Al-4V}$  наилучшие результаты по плотности достигнуты для смеси на основе гидрида титана, в которую, чтобы избежать плавления, алюминий вводился в виде лигатур, то эти же компоненты были выбраны для синтеза и в данном случае.

Однако, помимо плавления алюминия, при синтезе сплава  $\text{Ti-5Al-2,5Fe}$  возникает

дополнительная проблема, связанная с эвтектическим типом диаграммы состояний системы Ti-Fe. Взаимная диффузия между титановой матрицей и частицами, содержащими железо, приводит к формированию твердых растворов с широким спектром концентраций. Если содержание железа в этих растворах находится в интервале 24,7–53 % Fe [16], то они плавятся при достижении эвтектической температуры в системе Ti-Fe ( $1085^\circ\text{C}$ ). Для смесей на основе гидрида титана в обоих случаях – ЭП + ПЛ и ПЛ – экзотермические эффекты образования твердых растворов Ti-Fe аналогичны и начинаются задолго до эвтектической температуры (рис. 6). При достижении  $1085^\circ\text{C}$  образование эвтектических расплавов ведет к ускоренному растворению остатков частиц, содержащих железо, и формированию на их месте пор, что было подтверждено прямыми наблюдениями микроструктуры и измерением концентраций элементов (рис. 7). Размер образовавшихся пор уменьшается с уменьшением размеров исходных частиц, содержащих железо, а наиболее мелкие частицы ус-



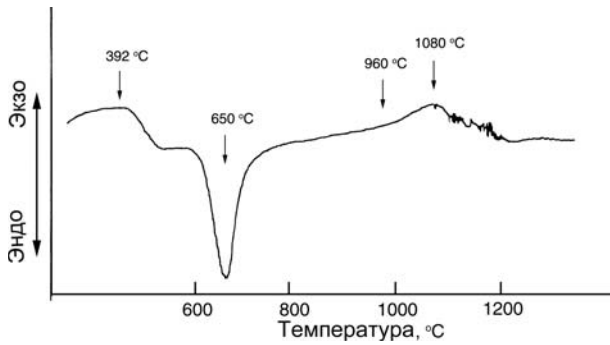


Рис. 6. Типичная кривая ДТА состава  $TiH_2-5Al-2,5Fe$  (на примере прессовки  $TiH_2-5Al-2,5Fe$  ПЛ). Эндотермические эффекты плавления нечеткие по причине более мощных экзотермических эффектов образования твердых растворов Ti-Fe

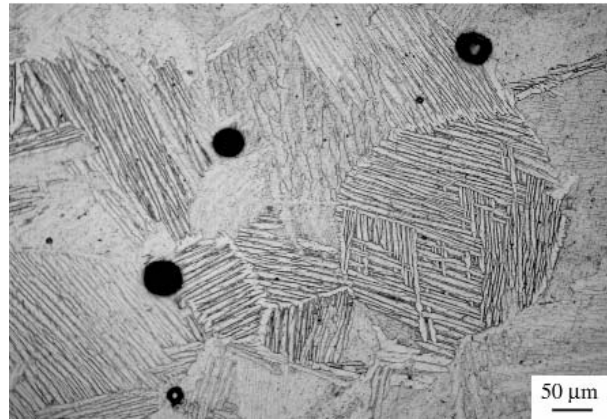


Рис. 8. Микроструктура сплава, полученного из смеси  $TiH_2-5Al-2,5Fe$  ПЛ после выдержки 4 часа при  $1350^\circ C$

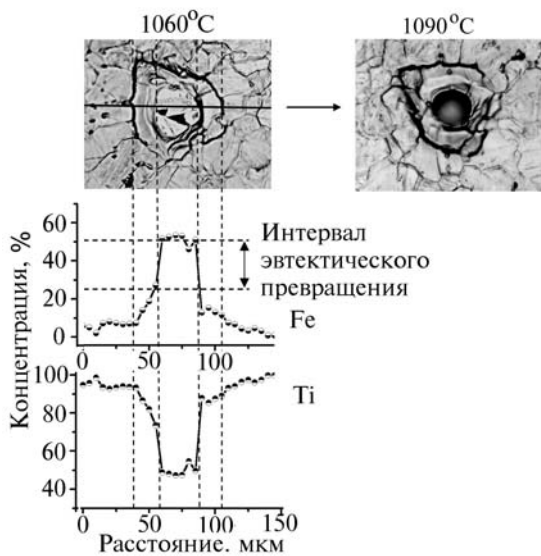


Рис. 7. Распределение элементов вокруг частицы лигатуры Ti-Fe после нагрева до  $1060^\circ C$ , приводящее к формированию поры при последующем нагреве до  $1090^\circ C$

певают раствориться, не образуя пор. Часть образовавшихся пор сохраняется и после выдержки при  $1350^\circ C$  (рис. 8). Использование лигатуры Ti-Fe вместо порошка элементарного железа не позволяет решить данную проблему. Избежать порообразования и, со-

ответственно, достичь максимального уровня плотности можно достаточно длительной выдержкой прессовок ниже эвтектической температуры для снижения концентрации железа в обогащенных им зонах ниже 24,7%, что исключит плавление при дальнейшем нагреве. Другим способом повысить плотность является использование более дисперсных частиц, содержащих железо.

Необходимо отметить, что присутствие алюминия несколько снижает конечную плотность сплавов с железом. Параллельные исследования составов Ti-5Al-2,5Fe и Ti-2,5Fe [17] установили, что алюминий первым проникает в титановую матрицу, препятствуя  $\alpha \rightarrow \beta$  превращению. Поскольку железо является  $\beta$ -стабилизатором, его диффузия в стабилизированные алюминием  $\alpha$ -области затруднена. Это замедляет перераспределение железа и способствует образованию большего количества пор. По этой причине максимальная плотность, достигаемая при непрерывном нагреве для смесей  $TiH_2-5Al-2,5Fe$ , была 97,7%. В то же время, нагрев с достаточно длительной выдержкой ниже эвтектической температуры обеспечил растворение железосодержащих частиц, что привело

к повышению конечной плотности до 99,3 %. Использование меньших размеров легирующих частиц, не превышающих 65 мкм, позволило достичь плотности 98,9 % даже без дополнительной выдержки ниже эвтектической температуры.

### **3.4. Сплав Ti-8Mn**

Непрерывный нагрев прессовок TiH<sub>2</sub>-8Mn приводит к формированию пор по механизму, аналогичному наблюдаемому в системе Ti-Fe. Значительная часть пор сохраняется в сплаве после спекания, что не позволяет получить плотность выше 97,5 %.

Дальнейшие исследования обнаружили характерную особенность системы Ti-Mn, не наблюдаемую в системе Ti-Fe: при выдержке ниже эвтектической температуры (1180°C) для уменьшения пористости зафиксировано принципиальное различие в поведении прессовок TiH<sub>2</sub>-8Mn ЭП и ПЛ. Частицы элементарного марганца, растворяясь, постепенно

превращаются в губчатоподобную структуру, разрывая контакт на границе с матрицей (рис. 9). Такое микроструктурное превращение объясняется эффектом Киркендалла и/или существенными объемными эффектами при  $\beta \rightarrow \alpha$  превращении в марганце [18]. Высокая летучесть марганца приводит к его переносу в матрицу через газовую фазу и постепенному превращению губчатых частиц в поры. В прессовках TiH<sub>2</sub>-8Mn ПЛ этот механизм порообразования отсутствует, поскольку  $\beta \rightarrow \alpha$  превращение при таких концентрациях марганца [18] невозможно. Частицы лигатуры растворялись ниже эвтектической температуры без образования пор, что обеспечило конечную плотность 99 %.

### **3.5. Микроструктура и механические свойства**

Синтезированные по оптимальным режимам сплавы имели сходную  $\alpha + \beta$  микроструктуру пластинчатого типа, характерной чертой

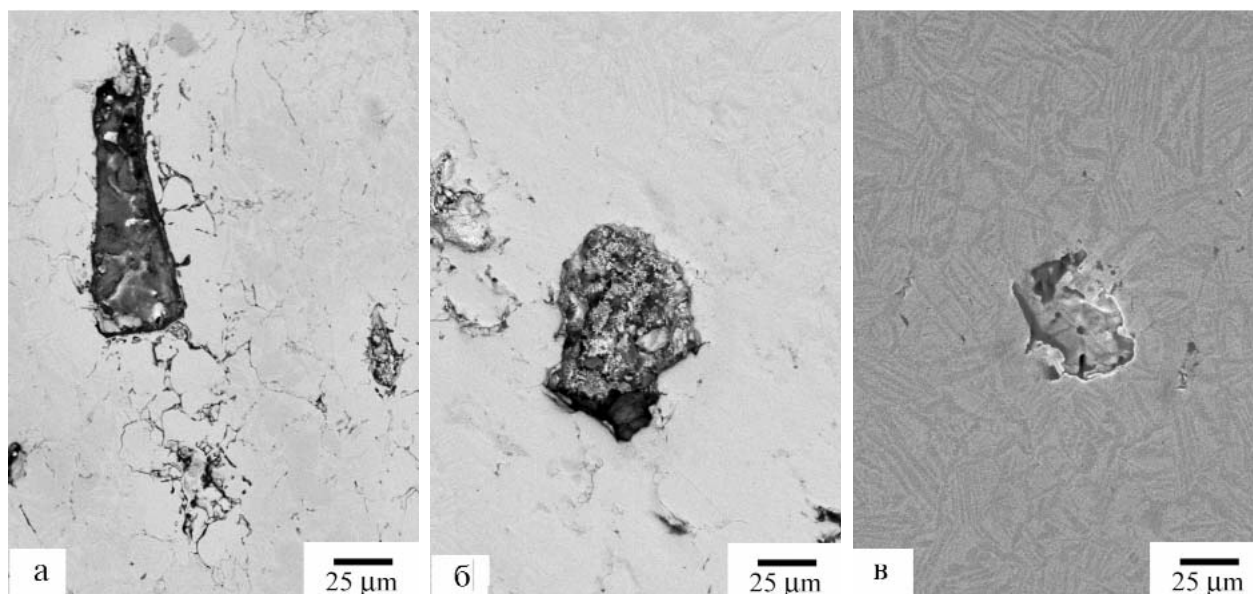


Рис. 9. Возникновение поры на месте частицы марганца в прессовке TiH<sub>2</sub>-Mn ЭП

которой был относительно небольшой средний размер зерен: 100–120 мкм для сплава Ti-6Al-4V (рис. 5, в), 150–200 мкм для Ti-5Al-2,5Fe (рис. 8) и около 150 мкм для Ti-8Mn. Это примерно на порядок меньше, чем после аналогичной обработки сплавов, полученных традиционными металлургическими методами, что объясняется присутствием остаточных пор, тормозящих движение высокоугловых границ зерен. Сплавы содержали небольшое количество дисперсных пор, форма которых приближалась к сферической.

Относительно мелкозернистая структура, снижение количества и размеров остаточных пор до минимума являются факторами, благоприятно воздействующими на пластичность и прочностные свойства. Поэтому механическим испытаниям подвергали сплавы, имеющие плотность 98 % и выше (табл. 3).

Преимущество гидридного подхода очевидно при сравнении свойств сплавов, полученных из смесей Ti-6Al-4V ПЛ и TiH<sub>2</sub>-6Al-4V ПЛ. Порошки титана и гидрида титана изготавливались из одной и той же губки, однако конечное содержание кислорода значительно ниже в сплаве, полученном из гидрида титана, что приводит к заметному повышению пластических свойств. Это свидетельствует о восстанавливающем действии

водорода, выделяемого при нагреве. В то же время, этого недостаточно для снижения содержания кислорода до приемлемого уровня при использовании дисперсных легирующих порошков, такой сплав был абсолютно хрупким. Очень важно, что конечное содержание водорода во всех случаях не превышало 0,002–0,003 %, не приводя поэтому к ухудшению конечных свойств.

Таким образом, можно сделать вывод, что оптимальное сочетание прочности и пластичности порошкового сплава Ti-6Al-4V достигается при использовании смеси TiH<sub>2</sub>-6Al-4V ПЛ. Более того, в данном материале достигнут предел усталости 450–500 МПа, который также является достаточно высоким [19]. Незначительная остаточная пористость, дисперсная микроструктура и приемлемое содержание примесей обеспечивают свойства синтезированного сплава Ti-6Al-4V на уровне, соответствующем литому и деформированному состоянию.

Синтезированные сплавы Ti-5Al-2,5Fe и Ti-8Mn также демонстрируют высокие свойства на растяжение. Более того, свойства высоколегированного сплава Ti-8Mn могут быть дополнительно повышены термообработкой.

**Таблица 3. Механические свойства синтезированных сплавов**

Смесь	Давление прессования, МПа	$\sigma_{0.2}$ , Мпа	$\sigma_b$ , МПа	$\delta$ , %	$\psi$ , %	Содержание кислорода, %
Ti-6Al-4V ПЛ	960	830	880	3	7	0.39
TiH <sub>2</sub> -6Al-4V ПЛ	700	850	970	12.5	29	0.21-0.25
TiH <sub>2</sub> -6Al-4V ДЭП	700	920	970	<1.0	--	0.80
TiH <sub>2</sub> -5Al-2.5Fe ПЛ	700	850	960	9	18	0.25
TiH <sub>2</sub> -8Mn ПЛ	700	910	990	7.4	26	0.26

### 3.6. Влияние исходной концентрации водорода

Для определения влияния исходного содержания водорода в титане на процессы синтеза исследовано четыре смеси  $TiH_x-6Al-4V$  ПЛ (табл. 2). Изменение содержания водорода в широких пределах – от минимального, стабилизирующего только незначительное количество гидрида, до максимального, соответствующего однофазному  $\epsilon$ -гидриду, оказало значительное воздействие на плотность как сырых прессовок, так и спеченного материала (рис. 10).

При одинаковых давлениях большее содержание водорода в титане приводит к меньшей плотности сырых прессовок, что связано, главным образом, с меньшей плотностью гидрида в сравнении с плотностью  $\alpha$ -титана.

После спекания наблюдается обратная зависимость: плотность спеченного материала тем больше, чем больше исходное содержание водорода. Характерно, что с ростом содержания водорода уменьшается различие в плотности образцов, спрессованных при различных давлениях. Например, использова-

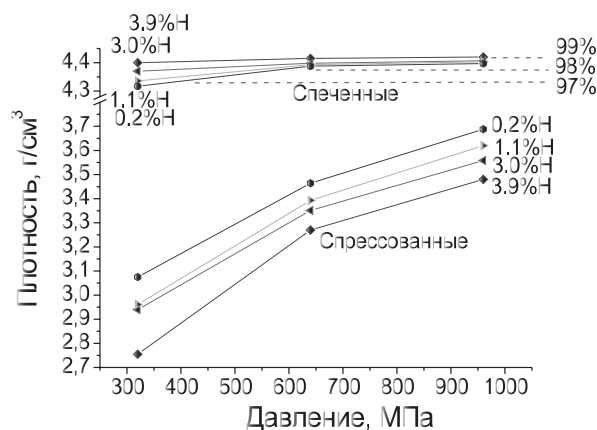


Рис. 10. Влияние содержания водорода в исходных порошках на плотность сырых прессовок и спеченного сплава  $Ti-6Al-4V$

ние порошка с содержанием водорода 3,9 % дает практически одинаковую плотность после спекания: от 4,40 г/см<sup>3</sup> (320 МПа) до 4,42 г/см<sup>3</sup> (960 МПа), т. е. различие в плотности при минимальном и максимальном давлениях не превышает 0,5 %. В то же время, синтезированный из слабо гидрированного (0,2 %) порошка сплав имеет плотность от 4,31 г/см<sup>3</sup> (320 МПа) до 4,39 г/см<sup>3</sup> (960 МПа), т. е. различие составляет уже около 2 %.

Данные результаты объясняются различным механизмом компактирования порошков с низким и высоким содержанием водорода. Первые, относительно пластичные, прессуются с образованием крупных пор, как это происходит в смесях на основе ненаводороженного титана. При увеличении содержания водорода хрупкие порошки прессуются с образованием дисперсных осколков и таких же дисперсных пор между ними. При этом наблюдается уменьшение объемной доли пор при повышении давления, но размер пор практически не зависит от давления.

После спекания во всех случаях получена однородная пластинчатая  $\alpha + \beta$  микроструктура, подобная изображенной на рис. 5, в. Пористость несколько увеличивается при меньших давлениях, особенно при уменьшении содержания водорода в исходном порошке. При этом наблюдается некоторое увеличение средних размеров пор (с 20–25 до 30–40 мкм). При максимальном давлении (960 МПа) различия в микроструктурах сплавов, синтезированных из порошков с различным содержанием водорода, практически незаметны.

Вышеизложенные результаты свидетельствуют, что максимальное исходное содержание водорода является предпочтительным для получения высокой плотности методом прессования–спекания. С другой стороны, такое высокое содержание водорода вызывает увеличение усадки (до 10–15 %), которое





Рис. 11. Титанові деталі, отримані методом СПК з порошку гідрида титану: 1 – шатун, 2 – седла впускного і випускного клапанів, 3 – тарелка пружини клапана, 4 – шестерня, 5 – ролик, 6 – гайка, 7–8 – фільтри системи підготовки палива

необхідно учитивати при виробстві деталей, і більші затрати, пов'язані з наводраживанням. Таким чином, в кожному конкретному випадку слід вибирати оптимальне вміст водороду.

### 3.7. Отримання титанових деталей

Переваги гідридного підходу, а саме, досягнення високої щільності, причому практично незалежно від тиску пресування, були використані для виготовлення експериментальних деталей складної форми. Учитиваючи значительний потенціал використання титану в автомобілебудуванні, в першу чергу, спільно з Державним науково-дослідницьким і проектним інститутом титану, були виготовлені

деталі автомобільного призначення (рис. 11). Слід зауважити, що ця технологія може широко використовуватися і в авіаційній промисловості для виготовлення деталей, не піддаються критичним навантаженням, а також в інших галузях промисловості.

### ВИВОДИ

1. Розроблена економічна технологія синтезу титанових сплавів і виробів з них, заснована на використанні порошкових сумішей на основі гідрида титану.
2. По даній технології успішно синтезовані сплави  $Ti-6Al-4V$ ,  $Ti-5Al-2,5Fe$  і  $Ti-8Mn$ . Висока щільність сплавів досягається найпростішим методом пресування і спекання.
3. Низький рівень залишкової пористості, однорідна дисперсна мікроструктура і збереження низького вмісту домішок забезпечили комплекс механічних властивостей синтезованих сплавів на рівні відповідних литих і деформованих сплавів.
4. Збільшення вмісту водороду в вихідних порошках призводить до підвищенню кінцевої щільності незалежно від тиску пресування.

### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. **Froes F. H., Eylon D.** Powder metallurgy of titanium alloys – a review. In: Titanium Technology: Present Status and Future Trends, F. H. Froes, D. Eylon, H. B. Bomberger, eds., Titanium Development Association, 1985, pp. 49–59.
2. **Abkowitz S., Abkowitz S. M., Weihrauch P. F., Wells M. G. H.** Low cost PM manufacture of titanium alloy components for fatigue critical application. In: PM in Aerospace, Defense and Demanding Applications, F.H.Froes, ed., Metal Powder Industries Federation, Princeton, NJ, 1993, p. 241.
3. **Moxson V. S., Senkov O. N., Froes F. H.** Production and applications of low cost titanium powder products. The International Journal of Powder Metallurgy, 1998, vol. 34 (5), pp. 45–53.
4. **Andersen P. J.** US Patent No 4432795.



5. **Ивасишин О.М., Демидик А.Н., Саввакин Д.Г.** Использование гидрида титана для синтеза алюминидов титана из порошковых материалов // Порошковая металлургия.–1999.–№ 9/10.–С. 3–70.
6. **Ivasishin O. M., Demidik A. N., Savvakin D. G.** Phase Transformations on Synthesis of Titanium Aluminides from  $TiH_2$  and Al Powders, *Titanium`95: Science and Technology*, P. A. Blenkinsop, W. J. Evans, H. M. Flower, eds., The University Press, UK, 1996, pp. 440–447.
7. **Ivasishin O. M., Anokhin V. M., Demidik A. N., Savvakin D. G.** Cost-Effective Blended Elemental Powder Metallurgy of Titanium Alloys for Transportation Application // *Key Engineering Materials*.–2000.–v. 188.–P. 55–62.
8. **Zwicker U., Buehler K., Mueller R. et al.** Mechanical properties and tissue reactions of a titanium alloy for medical implants. In: *Titanium 80: Science and Technology*, H. Kimura, O. Izumi, eds., Met. Soc. AIME, 1980, pp. 505–514.
9. **TIMETAL®62S** Data Sheet, Titanium Metal Corporation, USA, 2000.
10. **Ильин А. А., Колачев Б. А., Носов В. К., Мамоннов А. М.** Водородная технология титановых сплавов.–Москва: МИСИС, 2002, 390 с.
11. **Senkov O. N., Froes F. H.** Beneficial effect of hydrogen as a temporary alloying element on processing and properties of titanium alloys // *Proc. of 10<sup>th</sup> World Conf. on Titanium (Germany, 2003)*, WILEY-VCH Verlag, Weinheim.–2004.–v. 2. – pp. 1353–1360.
12. **Колачев Б. А., Ильин А. А., Лавренко Б. А., Левинский Ю. В.** Гидридные системы. Справочник.–Москва: Металлургия, 1992, 349 с.
13. **Torresi R. M., Samara O. R., De Pauli C. D.** Influence of the hydrogen evolution reaction on the anodic titanium oxide film properties. *Electrochimica Acta*.–1987.–vol. 32 (9).–pp. 1357–1363.
14. **Dahms M., Leitner G., Poessnecker W. et al.** Pore formation during reactive sintering of extruded titanium-aluminum powder mixtures, *Z. Metallkd.*, 1993, vol. 84 (5), pp. 351–357.
15. **Bohma A., Kieback B.** Investigation of swelling behavior of Ti-Al elemental powder mixtures during reaction sintering. *Z. Metallkd.*, 1998, vol. 89 (2), pp. 90–95.
16. **Murray J. L.** The Fe-Ti system // *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*.–1981.–vol. 2 (3).–pp. 320–334.
17. **Ивасишин О. М., Бондарева К. А., Дехтяр А. И., Саввакин Д. Г. и др.** Синтез сплавов Ti-Fe и Ti-Al-Fe из элементарных порошковых смесей // *Металлофизика и новейшие технологии*.–2004.– 26.–№ 7.–С. 963–980.
18. **Murray J. L.** The Mn-Ti system // *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*.–1981.–vol. 2 (3).–pp. 334–343.
19. **Ивасишин О. М., Бондарева К. А., Бондарчук В. И., Саввакин Д. Г. и др.** Усталостные свойства сплава Ti-6Al-4V, полученного методом порошковой металлургии // *Проблемы прочности*.–2004.–№3.–С. 5–13.