



<https://doi.org/10.21122/1683-6065-2024-4-112-118>
УДК 621.762.2

Поступила 09.09.2024
Received 09.09.2024

ПОРИСТЫЕ МАТЕРИАЛЫ ИЗ ГУБЧАТЫХ ПОРОШКОВ ТИТАНА С ПОВЫШЕННОЙ ПРОЧНОСТЬЮ

В. В. САВИЧ, Институт порошковой металлургии НАН Беларуси,

г. Минск, Беларусь, ул. Платонова, 41. E-mail: savich@pminstitute.by

М. В. ТУМИЛОВИЧ, Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,

г. Минск, Беларусь, ул. П. Бровки, 6. E-mail: tumilovich@bsuir.by

Л. П. ПИЛИНЕВИЧ, Институт порошковой металлургии НАН Беларуси,

г. Минск, Беларусь, ул. Платонова, 41

А. М. ТАРАЙКОВИЧ, Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,

г. Минск, Беларусь, ул. П. Бровки, 6

Исследована возможность повышения механической прочности пористых материалов из порошков губчатого титана двумя методами. В первом случае проводили активацию спекания с помощью легирующих добавок на основе Al, ZnO и TiH₂. Установлено, что максимальное (в 1,8–1,9 раза) увеличение прочности по сравнению с образцами, изготовленными только из титанового порошка, достигается за счет добавления до 0,5% TiH₂. При введении других легирующих добавок (Al, ZnO) механическая прочность увеличивается не более чем на 16–20%. Изучено влияние режимов спекания и атмосферы на механическую прочность пористого титана. Показано, что образцы, спеченные в вакууме, имеют в 1,85–1,90 раза более высокую механическую прочность по сравнению с теми же образцами, спеченными в атмосфере аргона. Во втором случае для повышения механической прочности пористого титана предложено использовать бидисперсные смеси, состоящие из мелких и крупных порошков титана. Для этого в титановый губчатый порошок с размером частиц 630–1000 мкм добавляли до 20 мас.% мелкодисперсного титанового порошка с размером частиц 100–160, 40–100 или <40 мкм. Установлено, что введение 10–12 мас.% самого мелкодисперсного (<40 мкм) титанового порошка приводит к увеличению прочности на разрыв пористого материала в 4 раза по сравнению с пористыми материалами, изготовленными только из грубого (630–1000 мкм) титанового порошка того же химического состава.

Ключевые слова. Пористые порошковые материалы, порошок титана, механическая прочность, спекание, пористость.
Для цитирования. Савич, В. В. Пористые материалы из губчатых порошков титана с повышенной прочностью / В. В. Савич, М. В. Тумилович, Л. П. Пилиневич, А. М. Тарайкович // *Литье и металлургия*. 2024. № 4. С. 112–118.
<https://doi.org/10.21122/1683-6065-2024-4-112-118>.

POROUS MATERIALS FROM SPONGE TITANIUM POWDERS WITH INCREASED STRENGTH

V. V. SAVICH, SSI "Powder Metallurgy Institute", Minsk, Belarus, 41, Platonova str.

E-mail: savich@pminstitute.by

M. V. TUMILOVICH, Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics,

Minsk, Belarus, 6, P. Broyka str. E-mail: tumilovich@bsuir.by

L. P. PILINEVICH, SSI "Powder Metallurgy Institute", Minsk, Belarus, 41, Platonova str.

A. M. TARAYKOVICH, Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics,

Minsk, Belarus, 6, P. Broyka str.

The possibility of increasing the mechanical strength of porous materials from sponge titanium powders by two methods has been investigated. In the first case, sintering activation was carried out using alloying additives based on Al, ZnO and TiH₂. It was found that the maximum (1.8–1.9 times) increase in strength compared to samples made only from titanium powder is achieved by adding up to 0.5% TiH₂. With the introduction of other alloying additives (Al, ZnO), the mechanical strength increases by no more than 16–20%. The influence of sintering regimes and atmosphere on the mechanical strength of porous titanium has been studied. It is shown that samples sintered in a vacuum have 1.85–1.90 times higher mechanical strength compared to the same samples sintered in an argon atmosphere. In the second case, to increase the mechanical strength of porous titanium, it was proposed to use bidisperse mixtures consisting of fine and coarse titanium powders. For this purpose, up to 20 wt.% of a fine titanium powder with a particle size of 100–160, 40–100 or <40 μm was added to the titanium sponge powder with a particle size of 630–1000 μm. It was found that the introduction of 10–12 wt.% of the finest (<40 μm) titanium powder leads to a 4-fold increase

in the tensile strength of the porous material compared to porous materials made only from coarse (630–1000 μm) titanium powder of the same chemical composition.

Keywords. Porous powder materials, titanium powder, mechanical strength, sintering, porosity.

For citation. Savich V.V., Tumilovich M.V., Pilinevich L.P., Taraykovich A.M. Porous materials from sponge titanium powders with increased strength. *Foundry production and metallurgy*, 2024, no. 4, pp. 112–118. <https://doi.org/10.21122/1683-6065-2024-4-112-118>.

Введение

Технический титан и его сплавы относятся к числу наиболее совершенных и перспективных материалов современной техники, так как обладают отличным сочетанием высокой коррозионной стойкости в большинстве жидкостей и газов (в том числе стойкости при повышенных температурах), малой плотности (примерно в 2 раза ниже по сравнению со сталями), высокой механической прочности и пластичности. Полуфабрикат титанового производства – губка – все чаще используется для производства губчатых порошков вместо обычных коммерческих изделий (прутков, листов или более сложных конструктивных форм), которые изготавливаются методами плавления или пластического деформирования металла. Губчатые порошки, полученные путем механического измельчения титановой губки с последующим просеиванием до необходимых фракций и магнитным обезжелезиванием, обеспечивают более высокую экономическую эффективность по сравнению с обычными порошками, полученными методом распыления расплава или электролиза.

Пористые проницаемые материалы (ППМ), изготовленные из титановых порошков в виде плоских или трубных элементов, широко используются в системах аэрации, фильтрации, производства носителей для микро- и наночастиц, что обусловлено их бактерицидным действием, сходным с действием ионов серебра. Этот эффект был обнаружен японскими исследователями.

Всемирная организация здравоохранения изучала бактерицидное и дезинфицирующее действие титановых сплавов, используемых для изготовления различных компонентов титановых биоимплантатов [1]. Было установлено, что данный эффект усиливается пропорционально толщине оксидной пленки на поверхности частицы и величине удельной поверхности, которая в случае губчатых титановых порошков во много раз выше по сравнению с порошками сферической формы [2].

Имеется ряд публикаций, посвященных упрочнению конструкционных материалов высокой плотности, изготовленных из титанового порошка различной формы и происхождения с использованием традиционного алюминия, ванадия, молибдена, олова, других элементов и соединений, гидрирования-дегидрирования, пластического деформирования и т.д. [3, 4]. Однако в литературе отсутствуют сведения об упрочнении ППМ из титанового порошка, которое не сопровождалось бы одновременным уменьшением пористости, проницаемости и размера пор. Следует отметить, что повышение прочности ППМ позволит увеличить рабочее давление в фильтрах из таких ППМ и, как следствие, их производительность. Кроме того, в этом случае толщина ППМ может быть уменьшена при том же значении рабочего давления, что позволяет снизить расход порошкового сырья и общие производственные затраты.

Цель настоящей работы – исследование возможности повышения механической прочности ППМ, изготовленных из титановых губчатых порошков, без заметного снижения их пористости, размеров пор и проницаемости по сравнению с обычными ППМ, изготовленными из порошка с тем же распределением частиц по размерам и технологического происхождения.

Материалы и методы исследований

Для проведения исследований был выбран губчатый порошок титана технического качества марки ТПП. Порошок изготавливали путем измельчения титановой губки, которая является продуктом кальциевого-гидридного или магниевого термического восстановления оксида титана. В качестве основного компонента смеси использовали титановый порошок марки ТПП-5 с размером частиц в пределах 630–1000 мкм. В качестве легирующих добавок на первом этапе были выбраны порошки Al, ZnO, TiH₂. Размер их частиц составлял менее 63 мкм, а их содержание в смеси варьировалось в пределах 0,1–3,0 мас.%. В качестве второй добавки к смеси на втором этапе добавляли титановые порошки с меньшими размерами частиц. Исследованы титановые порошки ТПП-8 (100–160 мкм), ПТМ (40–100 мкм) и ПТОМ (<40 мкм). Порошки титана марки ТПП-5, ТПП-8, ПТМ и ПТОМ полностью идентичны по химическому составу, фазовому составу и микроструктуре и отличаются только по гранулометрическому составу, так как изготавливаются из губчатого титана одного происхождения путем механического

измельчения и просеивания на ситах соответствующего размера. Содержание второй добавки составляло 5, 10, 15 и 20 мас. % в смеси. Смеси готовили путем механического перемешивания в барабанном смесителе в течение 2 ч в среде этанола (10 об. %) на обеих стадиях. Образцы для исследований изготавливали методом одноосного прессования в металлической пресс-форме при давлении 80–90 МПа. Образцы представляли собой прямоугольные пластины размерами 54×10 мм и толщиной 4 мм. Спекание проводили в вакуумной печи, а также в атмосфере аргона в течение 1 ч при температурных режимах, которые при более ранних исследованиях были определены как оптимальные для данных порошков (1150 °С).

Свойства исходных порошков и изготовленных из них ППМ изучали методами, описанными в [5]. Состояние поверхности образцов изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ), микроструктуру исследовали стандартными процедурами металлографии. Прочность на разрыв исследовали с помощью универсальной разрывной машины марки Instron 1196 (Великобритания). Погрешность измерения не превышала 1 %.

Результаты и их обсуждение

СЭМ-изображения морфологии поверхности губчатых частиц порошка марки ТПП-5 представлены на рис. 1–3. Из рис. 1 *а, б* видно, что поверхность частиц губчатого порошка титана марки ТПП покрыта хаотичной сетью микротрещин шириной 2–5 мкм; в то же время трещины содержат микронеровности в виде чешуечных отложений размером менее 1 мкм (рис. 1, *б*). Такая развитая структура поверхности частиц обеспечивает их высокие технологические свойства: прессуемость, формуемость без связующего и в конечном итоге повышенную пористость без использования порообразователя при относительно низких давлениях. Вместе с тем губчатые порошки позволяют вводить в смесь удаляемые гранулы порообразователя и получать ППМ с достаточной прочностью при пористости до 0,6–0,8, что невозможно в случае ППМ, получаемых из сферических порошков. Титановые губчатые порошки позволяют изготавливать ППМ с более высокими механическими свойствами по сравнению с ППМ, изготовленными из гладких сферических порошков титана с нативным (природным) оксидным слоем за счет более развитой микро-, макроструктуры поверхности частиц. Следует также отметить, что ППМ из титановых губчатых порошков толщиной до 1–2 мм достаточно пластичны, что дает возможность изготавливать методом пластического деформирования достаточно сложные изделия из образцов относительно простой формы, собирать с компактными компонентами и т. д.

В порошках, полученных магнитотермическим методом восстановления, на поверхности губчатой частицы титана можно наблюдать плотный и достаточно толстый (до 100 нм) слой оксида титана (рис. 2). Этот слой оксида титана в десятки раз превышает толщину нативного оксидного слоя (0,3–3,0 нм).

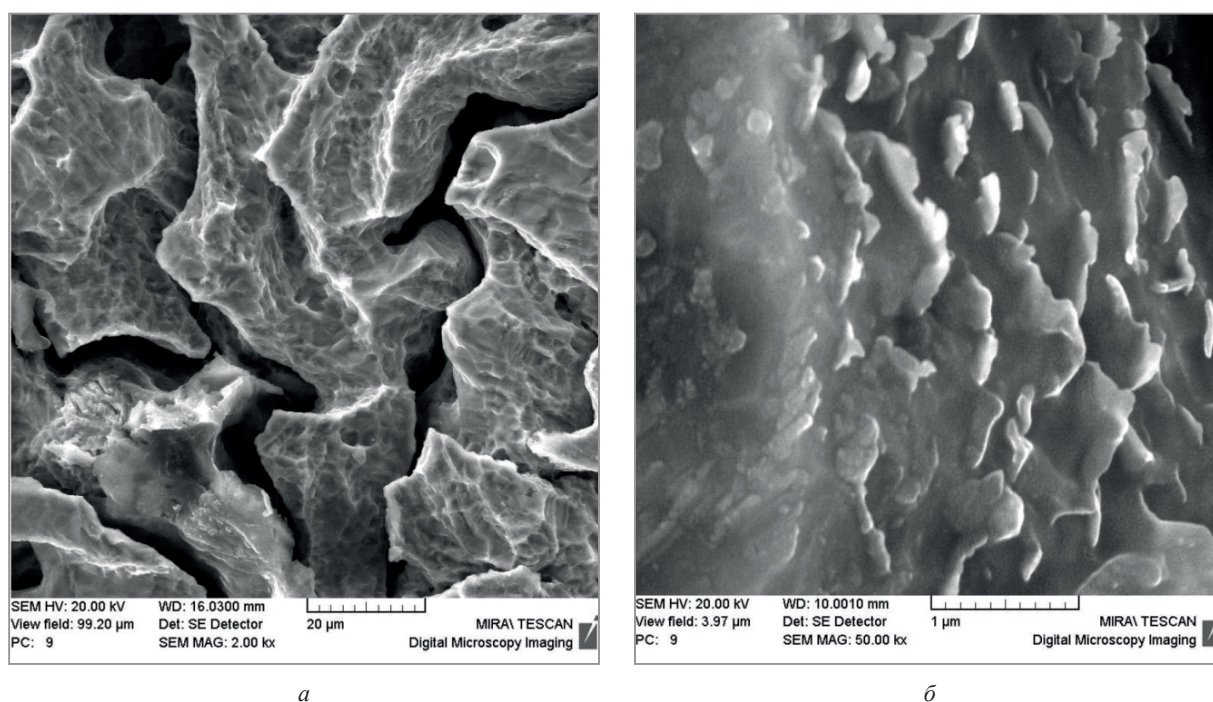


Рис. 1. Морфология поверхности губчатых частиц титана марки ТПП-5, полученных на СЭМ: *а* – ×200; *б* – ×5000

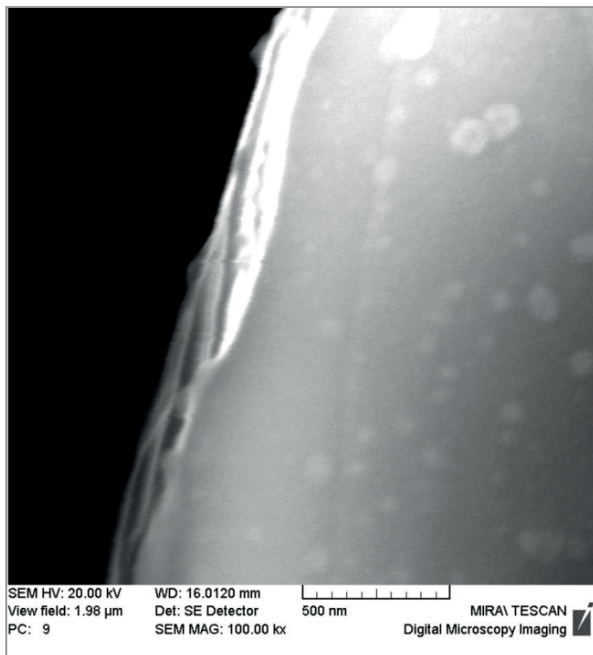


Рис. 2. СЭМ-изображение поверхности скола частицы губчатого порошка марки ТПП-5. × 100 000

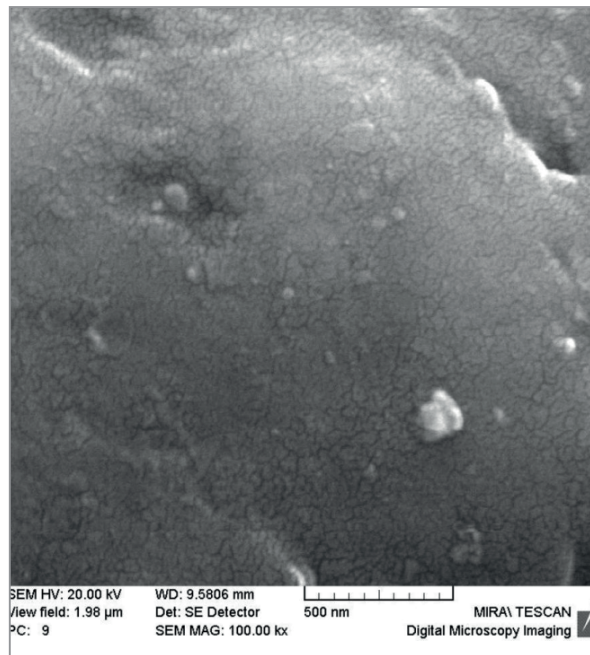


Рис.3. СЭМ-изображение поверхности частиц губчатого порошка марки ТПП-5. × 100 000

Обычно он образуется на поверхности сферических частиц, распыляемых в вакууме или защитной атмосфере. В оксидном слое наблюдается плотная сеть неглубоких нанотрещин, каналов (рис. 3). Эта сетка образует специфическую текстуру на поверхности частиц и, как следствие, на поверхности пор ППМ, сделанных из таких частиц. Последующие исследования показали, что эти две обнаруженные особенности поверхности титановых ППМ, изготовленных из губчатых частиц, определяют их взаимодействие с газами, жидкостями и биологическими средами.

Пористость всех исследованных образцов, изготовленных из порошка марки ТПП-5 как без легирующих добавок, так и с легирующими добавками, а также с мелкодисперсными добавками титанового порошка, была примерно одинаковой и варьировалась в пределах 0,48–0,53. Средние размеры пор составляли 100–120 мкм, а максимальные – 130–150 мкм.

Таким образом, все методы повышения прочности ППМ, использованные в работе, можно в полной мере рассматривать как не приводящие к видимому ухудшению их структурных характеристик и, как следствие, фильтрующих характеристик (эффективности фильтрации, производительности фильтрации).

Результаты исследований влияния содержания легирующих добавок Al, ZnO и TiH₂ на механическую прочность ППМ, изготовленных из титанового губчатого порошка, представлены на рис. 4.



Рис 4. Влияние легирующих добавок на прочность на разрыв ППМ, изготовленных из титанового губчатого порошка марки ТПП-5 (размер частиц 630–1000 мкм): 1 – TiH₂; 2 – ZnO; 3 – Al

Из рисунка видно, что введение добавки TiH_2 в количестве 0,5% в смесь обеспечивает увеличение механической прочности в 1,8–1,9 раза по сравнению с ППМ, изготовленными только из титанового порошка. В этом случае происходит пиковая релаксация концентраторов напряжений при их образовании в области пластического сдвига. Кроме того, уменьшение толщины оксидной пленки происходит на поверхности частиц при спекании за счет взаимодействия водорода, присутствующего в гидриде титана, с кислородом, что обеспечивает снижение скорости диффузии кислорода в металл в зоне контакта между спекаемыми частицами титана. Это также обеспечивает повышение пластичности и, следовательно, механической прочности.

Введение порошка Al в смесь на основе порошка титана на этом этапе исследований (известное как мера по повышению прочности плотных титановых компонентов) привело к некоторому увеличению прочности ППМ из-за вероятного образования промежуточных частиц в контактах между частицами. Однако полученные результаты неоднозначны, поэтому, на наш взгляд, исследования в этом направлении необходимо продолжить и увеличить содержание порошка алюминия в смеси до 5–6 мас.%. Внешение порошка оксида цинка в смесь было вызвано предположением о стимулировании восстановления оксидной пленки на поверхности частицы титана. Однако влияние этого компонента на упрочнение ППМ оказалось незначительным.

Результаты исследования влияния содержания мелкодисперсного порошка на механическую прочность титана ППМ приведены на рис. 5.

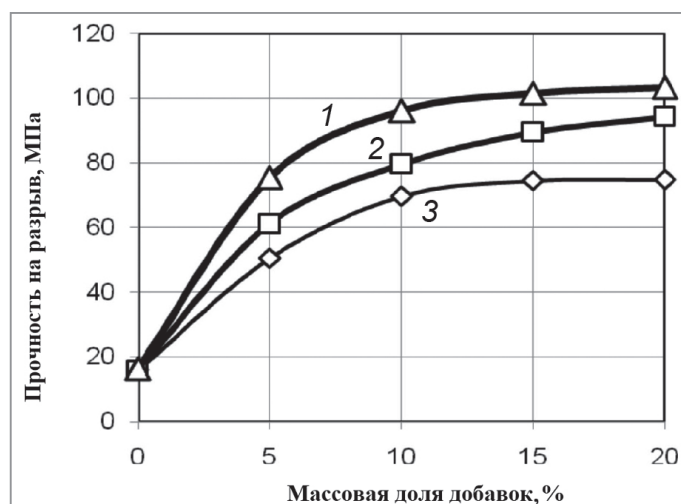


Рис. 5. Влияние мелкодисперсного порошка на прочность на разрыв ППМ, изготовленных из титанового губчатого порошка марки ТПП-5 с размером частиц 630–1000 мкм: 1 – ПТОМ; 2 – ПТМ; 3 – ТПП-8

Из рисунка видно, что введение мелкодисперсных порошков в количестве более 5 мас.% обеспечивает увеличение прочности ППМ на разрыв более чем в 2,5–3,8 раза. Если содержание мелких частиц составляет 10 мас.%, то прочность увеличивается уже в 3,4–4,9 раза по сравнению с ППМ, изготовленным только из крупного титанового порошка. Это следует из того, что в процессе перемешивания мелкие частицы порошка как бы обволакивают и фактически плакируют (при содержании выше 10%) частицы порошка ТПП-5, образуя скелет пористой структуры ППМ. Значительное количество мелких частиц перемещается в зону контакта между крупными в процессе прессования образцов ППМ. Известно [6], что температура спекания порошкового материала зависит от размера исходных частиц: чем они мельче, тем ниже температура спекания для порошковых материалов того же химического состава.

Мелкие частицы порошка активизируют процесс спекания, способствуют разрушению оксидной пленки в титановом порошке в местах контакта крупных частиц и тем самым повышают прочность ППМ. Таким образом, этот упрочняющий эффект наиболее заметен в ППМ, изготовленных с добавками порошка наименьшего размера – марки ПТОМ (менее 40 мкм).

На рис. 6 представлены СЭМ-изображения микроструктуры образца после разрыва ППМ на основе порошка ТПП-5 с порошковыми добавками порошка ПТОМ и без них, полученные при одинаковых увеличениях.

СЭМ-изображения подтверждают ранее сделанную гипотезу. Мелкие частицы титанового порошка ПТОМ равномерно покрывают всю поверхность крупных частиц титанового порошка ТПП-5 (рис. 6 в, г).

Частицы порошка ТПП выглядят как сплавленные после спекания, но размеры пор между частицами титанового порошка ТПП-5 визуально не сильно отличаются от размеров пор между теми же частицами титанового порошка ТПП-5 в ППМ без добавок (рис. 6 а, б).

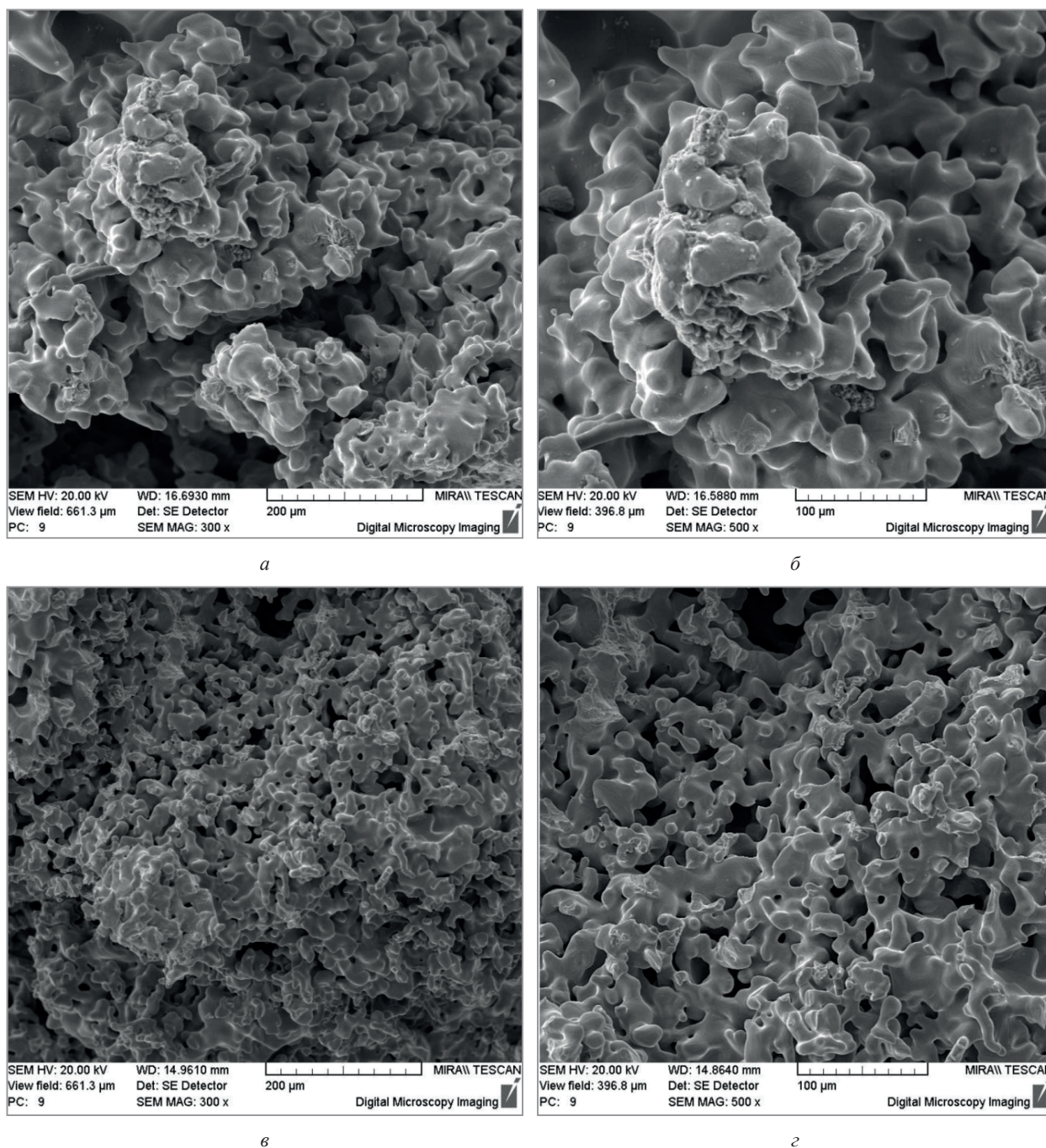


Рис 6. СЭМ-изображения микроструктуры после испытания на разрыв для образцов ППМ на основе порошка ТПП-5 (а, б) и ТПП-5 с 20 мас.% порошка марки ПТОМ (в, г). а, в – $\times 300$; б, г – $\times 500$

Изучено влияние режимов спекания и атмосферы спекания на прочность на разрыв образцов ППМ, изготовленных из титанового губчатого порошка ТПП-5 при прессовании при том же давлении (80–90 МПа). Результаты исследований приведены в таблице (средние значения по результатам трех экспериментов).

Влияние режимов спекания на прочность на разрыв ППМ, изготовленных из титанового порошка ТПП-5

Режим спекания	Атмосфера спекания	Временное сопротивление σ_b , МПа
1150 °С, 2 ч	Вакуум	16,5
1050 °С, 2 ч	Аргон	8,9

Из таблицы видно, что образцы ППМ, спеченные в вакууме, имеют механическую прочность в среднем в 1,85 раза выше, чем образцы, спеченные в атмосфере аргона. Данный эффект объясняется тем, что при спекании в вакууме высокотемпературная ползучесть и дегазация прессованных образцов (газов, поглощаемых на поверхности титанового порошка, особенно водорода) происходят с более высокой полнотой и скоростью. Этого невозможно достичь путем спекания в аргоне.

Выводы

В результате проведенных экспериментальных исследований установлено, что введение 10–12 мас. % мелкодисперсного (менее 40 мкм) титанового порошка марки ПТОМ в шихту из титановых губчатых порошков марки ТПП является перспективным методом упрочнения ППМ. Показано, что данный метод позволяет увеличить прочность ППМ на разрыв в 2,5–3,8 раза по сравнению с ППМ, изготовленным из титанового порошка марки ТПП-5 без добавок.

Введение добавки TiH_2 в смесь на основе титановых губчатых порошков марки ТПП-5 в количестве 0,5% обеспечивает увеличение механической прочности в 1,8–1,9 раза по сравнению с ППМ, изготовленными только из титановых порошков марки ТПП-5.

Изучение влияния легирующих добавок Al, ZnO на механические свойства ППМ, изготовленных из титановых губчатых порошков ТПП, также является перспективным для дальнейших исследований.

Механическая прочность ППМ, изготовленных из титановых губчатых порошков марки ТПП, спеченных в аргоне ниже; вакуумное спекание обеспечивает в 1,85 раза более высокую механическую прочность при аналогичных условиях подготовки порошковых смесей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Антибактериальные и дезодорирующие свойства фотокаталитического титанового сплава / А. Кушибе, Т. Огава, Т. Хасэгава [и др.] // Титановый материал XXI века. Реферативный буклет 9-й Всемирной конференции по титану: 7–11 июня 1999 г. – Санкт-Петербург, 1999. – С. 4–5.
2. Savich, V.V. Porous materials from sponge and spherical titan powders: production technologies and main properties / V.V. Savich // Proceeding of Euro PM 2009 Powder Metallurgy Congress & Exhibition. 12–14 October 2009. Copenhagen, 2009. – Vol. 2. – P. 281–286.
3. Титановая порошковая металлургия / В. С. Устинов [и др.]. – М.: Металлургия, 1973. – 243 с.
4. Глазунов, С. Г. Порошковая металлургия титановых сплавов / С. Г. Глазунов, К. М. Белоцерковская. – М.: Металлургия, 1989. – 136 с.
5. Савич, В. В. Спеченные порошковые материалы: методы и устройства контроля свойств оригинальных порошков, исследование структуры и эксплуатационных характеристик изделий из них / В. В. Савич, Л. Н. Дьячкова, Н. А. Шипица. – Минск: Тонпик, 2008. – 320 с.
6. Schatt, W. Powder Metallurgy. Processing and Materials / W. Schatt, K.-P. Wieters. – Shtewsbury: Liveseys Ltd, 1997. – 492 p.

REFERENCES

1. Kushibe A., Ogava T., Hasjegava T. Antibakterial'nye i dezodorirujushhie svoystva fotokataliticheskogo titanovogo splava [Antibacterial and deodorizing properties of photocatalytic titanium alloy]. *Titanovyy material XXI veka. Referativnyy buklet 9-j Vsemirnoj konferencii po titanu: 7–11 iyunja 1999 g. Sankt-Peterburg, Rossija [Titanium material of the XXI century. Abstract booklet of the 9th World Conference on Titanium. 7–11 June 1999 – St. Petersburg, 1999, pp. 4–5.*
2. Savich, V.V. Porous materials from sponge and spherical titan powders: production technologies and main properties. *Proceeding of Euro PM 2009 Powder Metallurgy Congress & Exhibition, 12–14 October 2009. Copenhagen. vol. 2, pp. 281–286.*
3. Ustinov V.S., Olesov Yu.G., Antilin L.N., Drozdenko V.A. *Titanovaya poroshkovaya metallurgiya [Titanium Powder Metallurgy]. Moscow, Metallurgy Publ., 1973. 243 p.*
4. Glazunov S.G., Belotserkovskaya K.M. *Poroshkovaya metallurgiya titanovykh spлавov [Powder metallurgy of titanium alloys]. Moscow, Metallurgiya. 1989, 136 p.*
5. Savich V.V., D'yachkova L.N., Shipitsa N.A. *Spechennyye poroshkovyye materialy: metody i ustroystva kontrolya svoystv original'nykh poroshkov, issledovaniye struktury i ekspluatatsionnykh kharakteristik izdeliy iz nikh [Sintered powder materials: methods and devices for monitoring the properties of original powders, studying the structure and performance characteristics of products made from them]. Minsk, Tonpik Publ., 2008, 320 p.*
6. Schatt W., Wieters K.-P. Powder Metallurgy. Processing and Materials, Shtewsbury, Liveseys Ltd, 1997, 492 p.