

90 лет
БНТУ

The comparative analysis of influence of technological procedures of vacuum sintering and electrocontact heating in protective atmosphere on microstructure and solidity of porous materials of pure titanium powders is given.

К. Е. БЕЛЯВИН, БНТУ, Д. В. МИНЬКО, Н. В. РЕШЕТНИКОВ,
Л. Н. ДЬЯЧКОВА, ГНУ «Институт порошковой металлургии»

УДК 621.762.4

СРАВНИТЕЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МИКРОСТРУКТУРЫ И ПРОЧНОСТИ ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ ПОРОШКА ТИТАНА, ПОЛУЧЕННЫХ СПЕКАНИЕМ В ВАКУУМЕ И МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОКОНТАКТНОГО НАГРЕВА В ЗАЩИТНОЙ АТМОСФЕРЕ

Введение. В настоящее время пористые порошковые материалы (ППМ) широко применяются в различных отраслях народного хозяйства. Наиболее широкое распространение получило применение ППМ в качестве фильтров, назначение которых сводится к очистке газов и жидкостей от посторонних примесей [1], для транспорта жидкостей по поровым каналам под действием капиллярных сил в капиллярных насосах [2–5], фитилях тепловых труб, испарителях, конденсаторах, в качестве огнепреградителей и глушителей шума и многих других случаях [6–11].

Для изготовления ППМ на сегодняшний день предлагается и используется широкая гамма порошков различных материалов (от керамики и металлов до различного рода полимеров) [4]. Однако большое разнообразие материалов, конструкций и методов получения изделий не решает всех задач, поставленных постоянно развивающимися отраслями народного хозяйства.

Так, например, широкое распространение ППМ получили в медицине, например, для использования в качестве остеointегрируемых элементов дентальных, челюстно-лицевых, тазобедренных и других имплантатов [12, 16].

Применение титановых имплантатов с пористой поверхностью из сферических порошков титана в современной медицине обусловлено важными преимуществами, которыми они обладают по сравнению с различными существующими конструкциями титановых имплантатов с измененной морфологией поверхности. Разветвленная система пор, образованная спеченным порошком, хорошо

подходит по своим параметрам для процесса прорастания костной ткани (остеоинтеграции), позволяя пожизненно зафиксировать имплантат в организме пациента. В то же время равномерные и стабильные структурные свойства, характерные для пористых материалов из сферических порошков, позволяют уменьшить реакцию отторжения за счет более равномерного распределения напряжений в кости вокруг функционирующего имплантата. Клинические исследования показывают, что такие имплантаты имеют более высокие физические и химические характеристики [13].

В конце 90-х годов в Институте порошковой металлургии разработана технология получения ППМ из порошков титана со сферической формой частиц, заключающаяся в спекании в вакууме пористых заготовок, сформованных методом электроимпульсного спекания (ЭИС). При пропуске через порошок титана импульса электрического тока длительностью $\sim 10^{-5}$ – 10^{-3} с [16] происходит локальный разогрев частиц порошка в зоне контакта и их спекание с образованием контактных шеек размером 0,1–0,2 диаметра частицы. При этом получается пористая заготовка с однородной плотностью и формой, близкой к готовой. Данная технология позволяет работать с трудноформуемыми порошками титана со сферической формой частиц без применения связующих веществ, вносящих в исходный материал посторонние примеси. Дальнейшее спекание в вакууме с остаточным давлением $\sim 10^{-3}$ Па в течение 2–3 ч при температуре 1200–1300 °С позволяет увеличить прочность исходных заготовок за счет увеличения размеров

контактных шеек между частицами порошка до 0,3–0,4 диаметра частицы. При этом форма частиц порошка и пористость остаются практически неизменными [16].

Основным недостатком такой технологии изготовления ППМ является рост зерна титана в процессе вакуумного спекания. Это связано с длительным нахождением пористых заготовок под воздействием температур, значительно превышающих температуру рекристаллизации. Образование крупнозернистой структуры отрицательно сказывается на усталостных свойствах получаемых ППМ [1].

В качестве альтернативы вакуумному спеканию было решено прибегнуть к методу электроконтактного нагрева (ЭКН) в защитной атмосфере. Суть его состоит в дополнительном пропускании через полученную с помощью ЭИС пористую заготовку импульсов переменного электрического тока длительностью 10^{-1} – 10^1 с. В процессе ЭКН тепловыделение с образованием жидкой фазы и ростом площади межчастичных контактов происходит преимущественно в области контактных шеек между частицами. Длительность процесса ЭКН в сотни раз меньше длительности процесса вакуумного спекания, что в значительной степени замедляет процесс образования крупнозернистой структуры.

Целью данной работы являются сравнительные исследования влияния технологических операций спекания в вакууме и ЭКН в защитной атмосфере на микроструктуру и прочность пористых образцов из порошка титана, полученных методом ЭИС.

Материалы, оборудование и методики исследований. В качестве материала для изготовления образцов использовали порошок технически чистого титана марки ВТ1-0 (ГОСТ 19807-91), полученный методом плазменного распыления, со сферическими частицами размером 0,315–0,4 мм. Из порошка методом ЭИС были изготовлены пористые образцы диаметром 4 мм и высотой 10 мм. Для проведения микроструктурного анализа общее количество образцов разделили на три партии.

Первую партию образцов дополнительному температурному воздействию не подвергали. Вторую партию образцов спекали в вакууме с остаточным давлением $\sim 10^{-3}$ Па в течение 3 ч при температуре 1300 °С. Третью партию образцов подвергли ЭКН в защитной атмосфере аргона в специально разработанной камере (рис. 1).

Для получения пористых образцов из порошка титана использовали установку ЭИС «Импульс-БМ». Для ЭКН пористых образцов использовали

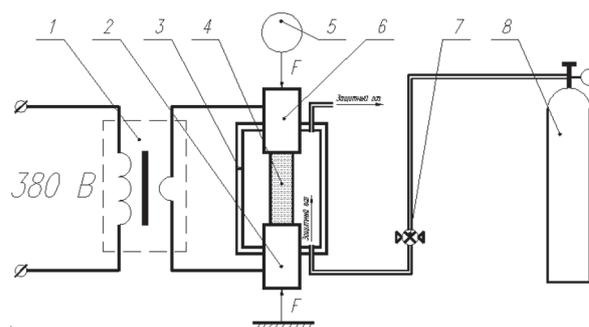


Рис. 1. Схема устройства ЭКН пористых образцов: 1 – понижающий трансформатор; 2 – электрод нижний; 3 – камера с защитной атмосферой; 4 – обрабатываемый образец; 5 – устройство нагружения; 6 – электрод верхний; 7 – редуктор; 8 – баллон с аргоном

модернизированную машину точечной сварки мод. МТ-2201 с конструктивной доработкой сварочной цепи. Вакуумное спекание пористых образцов проводили в вакуумной электропечи мод. СНВЭ-1.3.1/16ИЗ.

Для проведения металлографических исследований изготавливали шлифы: пористые образцы подвергали вакуумной пропитке эпоксидной смолой марки ЭД-6 ТУ 84-606-76 в специальном приспособлении [16]. После полимеризации смолы образцы обрабатывали на шлифоприспособительном оборудовании фирмы «Райхерт» (Австрия).

Исследования микроструктуры исходного порошка и пористых образцов проводили на металлографическом микроскопе «Поливар» (фирма «Райхерт», Австрия). Для выявления структуры шлифы травили 5%-ным раствором плавиковой кислоты в дистиллированной воде.

Исследования фрактограмм хрупкого излома пористых образцов проводили с использованием электронного сканирующего микроскопа «CamScan» (Oxford, Англия).

Прочностные испытания проводили на универсальной испытательной машине мод. 1195 (фирма «Инстрон», Великобритания) с использованием специально разработанных приспособлений.

Результаты исследований. Титан марки ВТ1-0 (ГОСТ 19807-91) является технически чистым титаном и по классификации титановых сплавов относится к деформируемым сплавам невысокой прочности и повышенной пластичности, имеет две полиморфные модификации: α -титан с гексагональной плотноупакованной решеткой (ГПУ) и высокотемпературную модификацию – β -титан с кубической объемно-центрированной решеткой (ОЦК). Температура полиморфного $\alpha \rightarrow \beta$ -превращения составляет 882 °С, причем обратное превращение может происходить двумя путями. При медленном охлаждении и высокой подвижности

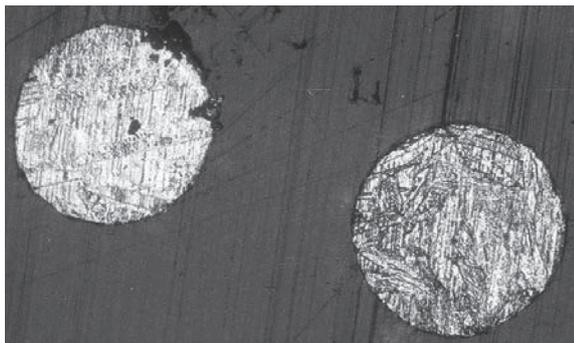


Рис. 2. Микроструктура исходных сферических частиц порошка титана VT1-0. $\times 50$

атомов оно происходит по обычному диффузионному механизму с образованием полиэдрической структуры твердого α -раствора, а при быстром охлаждении – по бездиффузионному мартенситному механизму с образованием игольчатой мартенситной структуры, обозначаемой α' . Кристаллические структуры α и α' модификаций практически однотипные (ГПУ), однако решетка α' модификации более искажена [15].

В отличие от мартенсита углеродистых сталей, являющегося раствором внедрения и характеризующегося высокой прочностью и хрупкостью, титановый мартенсит является раствором замещения и закалка титановых сплавов на мартенсит α' приводит к небольшому упрочнению и не сопровождается резким снижением пластичности.

Микроструктура исходных сферических частиц порошка титана VT1-0 представляет собой зерна α -фазы пластинчатой формы с небольшим количеством игольчато-пластинчатой мартенситной структуры α' -фазы (рис. 2), образовавшейся в результате быстрого охлаждения при распылении.

В результате ЭИС порошка титана в объеме частиц сохраняется микроструктура исходного порошка с незначительными изменениями количественного соотношения α - и α' -фазы (рис. 3). Это объясняется тем, что в процессе ЭИС охлаждение происходит также быстро, как и нагрев. Полиморфное превращение при скоростном охлажде-



Рис. 3. Микроструктура пористого образца, полученного методом ЭИС. $\times 100$

нии происходит по бездиффузионному мартенситному механизму, что определяет сохранение игольчато-пластинчатой мартенситной структуры α' -фазы.

Для процесса вакуумного спекания пористых образцов из порошка титана характерны длительная выдержка при температурах, превышающих температуры рекристаллизации, и длительное охлаждение. При этом полиморфное превращение происходит диффузионным путем и образуется крупнозернистая структура α -фазы (рис. 4).

Анализ микроструктуры пористых образцов, полученных методом ЭИС с последующим ЭКН в защитной атмосфере (рис. 5), показал, что в связи с высокой скоростью нагрева до температур, превышающих температуры рекристаллизации, и последующего быстрого охлаждения наряду с α -фазой возможно образование α' -фазы. Такая мелкоигольчатая мартенситная структура образуется при исходной мелкозернистой структуре твердого раствора, образовавшейся после ЭИС, и должна обеспечить высокий комплекс механических свойств ППМ. Скоростному охлаждению в процессе ЭКН свойственны некоторые особенности структурных превращений. Скорости зарождения и роста центров рекристаллизации увеличиваются в зависимости скорости охлаждения по экспоненциальному закону, причем рост скорости зарождения происходит более интенсивными



Рис. 4. Микроструктура пористого образца, полученного методом ЭИС с последующим спеканием в вакууме. $\times 100$

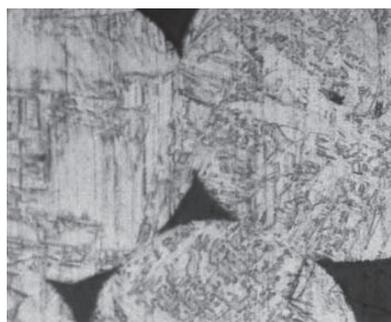


Рис. 5. Микроструктура пористого образца, полученного методом ЭИС с последующим ЭКН в защитной атмосфере. $\times 100$

темпами, чем повышение скорости роста. Это приводит к тому, что увеличение числа центров рекристаллизации при скоростном охлаждении начинает опережать увеличение скорости их роста. Чем выше скорость охлаждения, тем больше кратность опережения скорости зарождения над скоростью роста. Это создает предпосылки для вовлечения в процесс первичной рекристаллизации большого количества центров, обеспечивающих в условиях торможения их роста получение мелкозернистой структуры.

Установлено, что образование контактных шеек между частицами порошка, возникающих путем массопереноса из объема частиц в область шейки, при различных методах спекания (рис. 3–5) происходит по различным механизмам.

В процессе ЭИС происходит быстрый нагрев материала в зоне контакта частиц, образование жидкой фазы и ее кристаллизация с формированием начального межчастичного контакта размером 0,1–0,2 диаметра частицы порошка (см. рис. 3). При этом вследствие быстрого отвода тепла вглубь частицы в контактной зоне образуется метастабильная структура, близкая к аморфному или микрокристаллическому состоянию, наличие которой приводит к активации процесса последующего вакуумного спекания [16].

Для процесса спекания в вакууме пористых образцов, полученных методом ЭИС, характерен диффузионный механизм увеличения размеров

контактных шеек. Вследствие направленного массопереноса происходит увеличение размеров контактных шеек до 0,3–0,4 диаметра частицы и увеличение радиуса закругления линии перехода «частица – контактная шейка – частица», при этом расстояние между частицами существенно не изменяется (см. рис. 4).

Для процесса ЭКН пористых образцов, полученных методом ЭИС (рис. 5), наряду с диффузионным механизмом контактообразования характерен процесс формирования контактных шеек под воздействием пластической деформации. Об этом свидетельствуют малый радиус закругления линии перехода «частица – контактная шейка – частица», незначительная деформация частиц и уменьшение расстояний между ними одновременно с увеличением размеров контактных шеек между частицами до 0,3–0,4 диаметра частицы, так же как и при вакуумном спекании. При этом ускоренный перенос массы определяется дефектами, устойчивыми в области тех температур, где этот перенос происходит. К дефектам, определяющим высокотемпературную активность, относятся дислокации и микроскопические дефекты типа границ раздела между элементами структуры, капиллярные несплошности и др. В результате этого мартенсит упрочняет внутризеренные границы и дислокации. Следовательно, количество игольчатой мартенситной структуры должно оказывать влияние на увеличение прочности полученных этим методом пористых образцов.

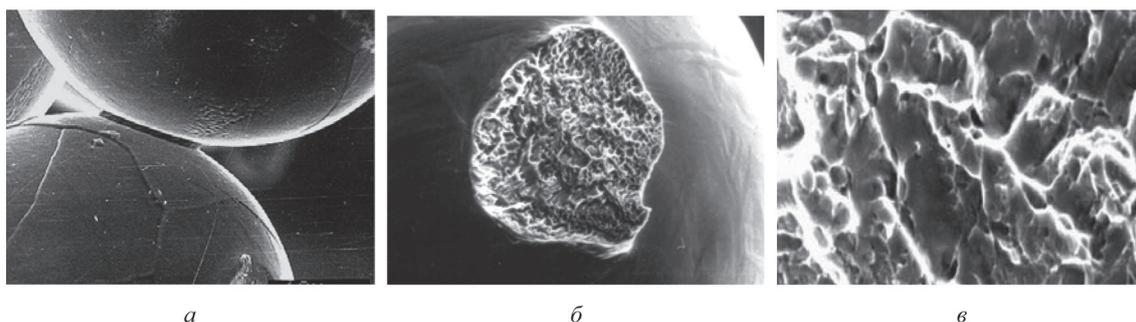


Рис. 6. Фрактограмма хрупкого излома пористого образца, полученного методом ЭИС: *a* – $\times 150$; *б* – $\times 300$; *в* – $\times 5000$

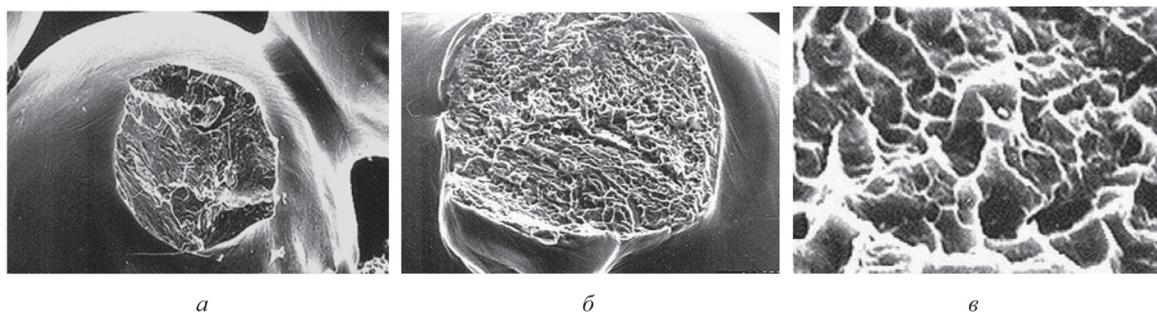


Рис. 7. Фрактограмма хрупкого излома пористого образца, полученного методом ЭИС с последующим спеканием в вакууме: *a* – $\times 150$; *б* – $\times 300$; *в* – $\times 5000$

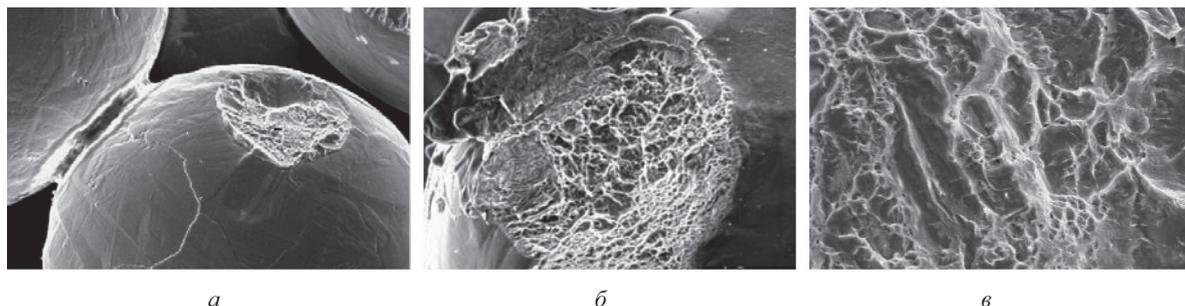


Рис. 8. Фрактограмма хрупкого излома пористого образца, полученного методом ЭИС с последующим ЭКН в защитной атмосфере: а – $\times 150$; б – $\times 300$; в – $\times 5000$

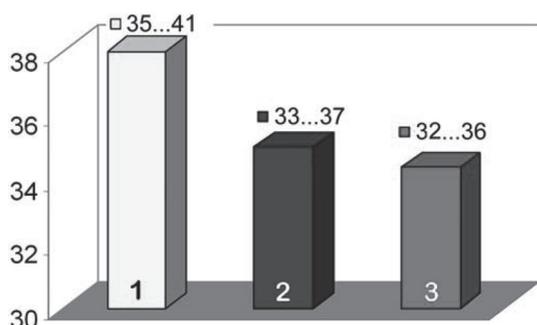


Рис. 9. Пористость P , %, пористых титановых образцов: 1 – ЭИС; 2 – ЭИС + спекание в вакууме; 3 – ЭИС + ЭКН

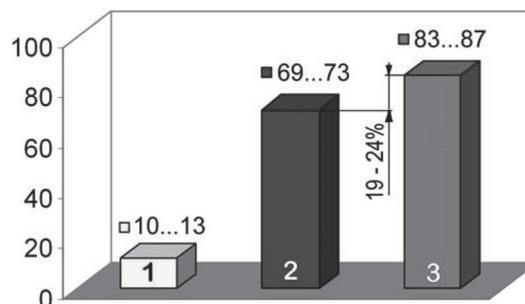


Рис. 10. Прочность на срез σ_{cp} , МПа, пористых титановых образцов: 1 – ЭИС; 2 – ЭИС + спекание в вакууме; 3 – ЭИС + ЭКН

Ниже приведены фрактограммы хрупких изломов пористых образцов, полученных методами ЭИС (рис. 6), ЭИС с последующим спеканием в вакууме (рис. 7) и ЭИС с последующим ЭКН в защитной атмосфере (рис. 8).

Анализ фрактограмм позволил установить, что морфология поверхностей разрушения контактных шеек зависит от способа получения пористых образцов. Так, после ЭИС (см. рис. 6) на поверхности разрушения в контактной зоне пористых образцов четко видны фасетки хрупкого излома. У пористых образцов, подвергнутых дополнительному спеканию в вакууме (см. рис. 7), увеличивается доля вязкого разрушения, на что указывает появление на фрактограмме равновесных ямок, характерных для крупнозернистой структуры материала. На поверхности разрушения контактных шеек в зоне у пористых образцов после ЭИС с последующим ЭКН в защитной атмосфере (рис. 8) также заметны характерные фасетки хрупкого излома, что говорит о сохранении исходной микроструктуры материала образцов.

Для сравнительной оценки влияния процессов вакуумного спекания и ЭКН в защитной атмосфере

на прочностные характеристики пористых образцов, полученных методом ЭИС, провели серию сравнительных испытаний на срез.

Установлено, что, несмотря на то что относительная пористость образцов, полученных методом ЭКН в защитной атмосфере меньше, чем образцов, полученных спеканием в вакууме, в среднем всего на 1% (рис. 9), их прочность на срез выше на 19–24% (рис. 10).

Учитывая, что диаметр контактных шеек между частицами порошка в том и другом случае примерно одинаков и составляет 0,3–0,4 диаметра частицы, полученные результаты подтверждают сделанное выше предположение об упрочнении межзеренных границ контактных шеек игольчато-пластинчатой мартенситной α' -фазой при использовании метода ЭКН в защитной атмосфере. Причина увеличения прочности полученных этим методом пористых образцов косвенно подтверждена также результатами измерения микротвердости (см. таблицу). Сравнив значения микротвердости внутри частиц и в контактных шейках, можно заметить, что прочность титана в межчастичном контакте пористых образцов, полученных

Средняя микротвердость в структурных зонах пористых титановых образцов

Метод получения образцов	Средняя микротвердость частиц, МПа	Средняя микротвердость межчастичных контактов, МПа
ЭИС	1630	1690
ЭИС + спекание в вакууме	1470	1460
ЭИС + ЭКН	1640	1750

методом ЭКН в защитной атмосфере, на 20% выше по сравнению с методом спекания в вакууме.

Выводы

Показано, что замена технологической операции вакуумного спекания пористых титановых образцов на операцию ЭКН в защитной атмосфере, заключающуюся в дополнительном пропускании через пористую заготовку импульсов переменного электрического тока длительностью 10^{-1} – 10^1 с, позволила уменьшить рост зерна титана, привела к увеличению прочности контактных шеек и, как следствие, к повышению прочности полученных пористых образцов.

Установлено, что в процессе ЭКН заготовок, полученных методом ЭИС, наряду с сохранением исходной α -фазы и мелкозернистой структуры происходит образование мелкоигльчатой мартенситной структуры α' -фазы в отличие от образцов с крупнозернистой структурой α -фазы при вакуумном спекании. Показано, что прочность на срез пористых образцов, полученных методом ЭИС с последующим ЭКН, на 19–24%, а микротвердость межчастичных контактов на 20% выше соответствующих характеристик образцов, при получении которых применялось спекание в вакууме.

Литература

1. Андриевский Р. А. Пористые металлокерамические материалы. М.: Металлургия, 1964.
2. Спеченные проницаемые материалы и их применение в технике / В. К. Шелег, В. М. Капщевич, Р. А. Кусин // Совершенствование производства изделий порошковой металлургии в республике. Мн.: БелНИИНТИ, 1981. С. 21–28.
3. Разработка и применение тепловых труб в различных отраслях техники / Л. Л. Васильев и др. // Совершенствование производства изделий порошковой металлургии в республике. Мн.: БелНИИНТИ, 1981. С. 29–33.
4. Витязь П. А. Состояние и перспективы развития порошковой металлургии в Белоруссии // Совершенствование производства изделий порошковой металлургии в республике. Мн.: БелНИИНТИ, 1981. С. 3–16.
5. Исследование свойств тепловой трубы с капиллярной структурой из спеченного порошка хрома / А. Г. Косторнов и др. // Порошковая металлургия. 1981. № 3. С. 47–50.
6. Лев М. Б., Павловская Е. И. Применение пористых металлокерамических перегородок для локализации пламени // Порошковая металлургия. 1965. № 5. С. 74–78.
7. Исследование пористых металлокерамических огнепреградителей для локализации ацетилено-кислородного и водородно-кислородного пламени / И. И. Стрижевский, С. М. Солонин, В. С. Пугин и др. // Порошковая металлургия. 1967. № 9. С. 18–22.
8. Эксплуатация и регенерация спеченных фильтров, используемых как огнепреградители в детонационных установках / В. А. Смирнов, М. М. Одокненко, Я. А. Астахов и др. // Порошковая металлургия. 1977. № 2. С. 76–80.
9. Гидравлические и акустические свойства пористых металлов / Г. П. Павлихин, А. Н. Николаев, С. К. Баланцев и др. // Порошковая металлургия. 1980. № 7. С. 95–99.
10. Акустические характеристики пористой бронзы / С. В. Белов, А. С. Терехин, С. К. Баланцев и др. // Порошковая металлургия. 1983. № 1. С. 22–25.
11. Белов С. В. Пористые металлы в машиностроении. М.: Машиностроение, 1981.
12. Современные материалы хирургических имплантатов и инструментов / В. В. Савич, М. Г. Киселев, А. И. Воронович. 2-е изд. перераб. и доп. Мн.: ООО «ДокторДизайн», 2004.
13. Veljavin K. E., Shelig V. K., Minko D. V. Application of Porous Products of Spherical Titanium Powders in Implant Surgery // Euro PM 2004. Vol. 5. PM Applications. P. 515–521.
14. Порошковая металлургия. Спеченные и композиционные материалы // Под ред. В. Шатта; Пер. с нем. М.: Металлургия, 1983.
15. Акэти К., Хара Д. Микроструктура и коррозионная стойкость сплавов титана, полученных из смешанного порошка методом спекания сопротивлением // Сэйсан Кэнкю. 1976. Т. 28. № 24. С. 30–32.
16. Белявин К. Е., Мазюк В. В., Минько Д. В., Шелег В. К. Теория и практика электроимпульсного спекания пористых порошковых материалов. Мн.: Ремико, 1997.