

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
НАУКИ ИНСТИТУТ СТРУКТУРНОЙ МАКРОКИНЕТИКИ И ПРОБЛЕМ
МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ ИМ. А.Г. МЕРЖАНОВА
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

ЧЕРЕЗОВ НИКИТА ПЕТРОВИЧ

СИНТЕЗ, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ ПОРОШКОВ НА ОСНОВЕ
ТИТАНА, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ СВС-ГИДРИРОВАНИЯ
И ТЕРМИЧЕСКОГО ДЕГИДРИРОВАНИЯ

1.3.17 - Химическая физика, горение и взрыв,
физика экстремальных состояний вещества

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
д.т.н., профессор,
чл.-корр. РАН Алымов М.И.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	14
1.1 Свойства титана	14
1.2 Соединения титана и его сплавы.....	16
1.3 Области применения титана и его сплавов.....	20
1.4 Порошковая металлургия титана	24
1.5 Гидриды титана и получение порошка титана методом гидрирования-дегидрирования	34
1.6 Технология СВС-гидрирования	42
1.7 Постановка цели и задач	50
ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ.....	52
2.1 Исходные материалы.....	52
2.2 Оборудование и методы синтеза порошков.....	54
2.3 Приборы и методы исследования образцов	60
ГЛАВА 3. СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОРОШКОВ ТИТАНА ИЗ ТИТАНОВОЙ ГУБКИ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ СВС-ГИДРИРОВАНИЯ И ТЕРМИЧЕСКОГО ДЕГИДРИРОВАНИЯ	65
3.1 Исследование процесса горения титановой губки в водороде в режиме СВС.....	65
3.2 Особенности получения, морфология и свойства порошков, из титановой губки методом СВС-гидрирования и дегидрирования.....	70
3.3 Получение и свойства сферических порошков титана из титановой губки комбинированием методов СВС-гидрирования, термического дегидрирования и плазменной сфероидизации	84
3.4 Выводы по главе.....	87

ГЛАВА 4. РАЗРАБОТКА МЕТОДА СВС-ГИДРИРОВАНИЯ И ТЕРМИЧЕСКОГО ДЕГИДРИРОВАНИЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРОШКОВ НА ОСНОВЕ ТИТАНА ИЗ СТРУЖКИ. СВОЙСТВА ПОЛУЧЕННЫХ ПОРОШКОВ.....	90
4.1 Разработка метода СВС-гидрирования и термического дегидрирования для получения порошка титана из титановой стружки	90
4.2 Свойства порошка ВТ1-0, полученного из стружки методом СВС-гидрирования и дегидрирования	93
4.3 Свойства порошка ВТ6, полученного из стружки методом СВС-гидрирования и дегидрирования	98
4.4 Выводы по главе.....	105
ГЛАВА 5. ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ ПОРОШКОВ ТИТАНА, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ СВС-ГИДРИРОВАНИЯ И ТЕРМИЧЕСКОГО ДЕГИДРИРОВАНИЯ. ОЦЕНКА ЭКОНОМИЧЕСКОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ МЕТОДА	107
5.1 Влияние условий спекания и содержания порообразователя в исходной смеси на характеристики пористого титана, изготовленного из порошка TiH_2	107
5.2 СВС-компактирования никелида титана: влияние исходного порошка титана на структуру и свойства сплавов.....	121
5.3 Оценка экономической эффективности метода СВС-гидрирования и дегидрирования для получения порошков титана.....	133
5.4 Выводы по главе.....	137
ОБЩИЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ	139
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	142
ПРИЛОЖЕНИЕ А	157
ПРИЛОЖЕНИЕ Б.....	158

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы

Титан и титановые сплавы являются одними из наиболее востребованных материалов, которые играют ключевую роль в аэрокосмической, энергетической и медицинской областях. Такое повышенное внимание к этому материалу вызвано оптимальным сочетанием механических и коррозионных свойств. Однако более распространенному применению препятствует высокая стоимость титана и его сплавов по сравнению с конкурирующими материалами (сталь, алюминий). Основной технологией изготовления изделий из титана является литье с последующей прокаткой и механической обработкой. Титан характеризуется высокой химической активностью и реакционной способностью с большинством элементов периодической таблицы. В частности, титан активно реагирует с азотом, углеродом и особенно с кислородом. Эти факторы затрудняют получение титана в металлургических печах и требуют создания инертной среды или вакуума. При этом в процессе изготовления изделий из титана образуется значительное количество отходов, а коэффициент использования материала составляет всего 40-60 %. Таким образом высокая стоимость титана по сравнению с алюминием и сталью является результатом высоких затрат на его получение и обработку.

Изготовление изделий из титана методами порошковой металлургии является перспективным направлением, целью которого является снижения конечной стоимости изделий. Детали, получаемые методом порошковой металлургии максимально близки к конечной форме, что исключает механическую обработку и образование большого количества отходов.

Порошки титана и его сплавы применяются в производстве коррозионностойких фильтров, в медицине для изготовления имплантов, в производстве пиротехнических средств пористых геттеров, для изготовления композитов с алюминием и другими металлами, для напыления покрытий. В связи с чем возникает высокая потребность в дешевых и качественных

исходных порошках титана. Более того титан активно применяется в технологиях аддитивного производства, благодаря чему обеспечивается до 75 % экономии ценного металла.

В дополнении к этому, в процессе изготовления изделий из титана образуется значительное количество отходов (стружки). Стружка титана в настоящее время из-за отсутствия эффективной промышленной технологии ее переработки складывается или идет на переплавку. Однако титановую стружку можно перерабатывать в порошок, который в дальнейшем используют для изготовления изделий методами порошковой металлургии.

В связи с чем разработка эффективной ресурсосберегающей технологии получения порошка титана для применения в различных областях промышленности (изготовление деталей методами порошковой металлургией, аддитивными технологиями) является весьма актуальной задачей.

Технология гидрирования-дегидрирования для получения порошков титана считается наиболее перспективной, поскольку позволяет получать титановый порошок с низким содержанием примесей и по низкой цене. Технология является экологически чистой и практически безотходной. Кроме того, в качестве исходного сырья возможно применение отходов титана (стружки, опилок, мелкого лома), что делает данный метод ресурсосберегающим.

Повысить эффективность технологии гидрирования-дегидрирования титана можно с помощью метода самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Особенностью СВС является то, что процесс гидрирования протекает без внешних энергозатрат, лишь за счет собственного тепла экзотермической реакции $Ti + H_2 \rightarrow TiH_2 + Q$ (39 ккал/моль). Далее синтезированный гидрид титана проходит те же операции, что и в процессе стандартной технологии: измельчение, рассев, дегидрирование.

Целью настоящей работы является разработка и исследование метода СВС-гидрирования и термического дегидрирования для получения порошков на основе титана, изучение свойств получаемых порошков и их апробация в технологиях порошковой металлургии.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

1. Исследовать процесс горения титановой губки в водороде (2 МПа) в реакторе СВС. Определить параметры процесса горения. На основании проведенных исследований установить механизм горения титановой губки в водороде.

2. Изучить особенности процесса синтеза порошка титана из губки методом СВС-гидрирования и термического дегидрирования.

3. Определить физические и технологические свойства, химический состав порошков, полученных в процессе СВС-гидрирования и термического дегидрирования.

4. Исследовать особенности сфероидизации порошка титана, полученного из губки, определить свойства получаемых порошков.

5. Разработать способ получения порошков на основе титана из титановой стружки методом СВС-гидрирования и термического дегидрирования. Исследовать особенности метода и изучить свойства получаемых порошков.

6. Апробировать получаемые порошки титана в технологиях порошковой металлургии, в процессах СВС. Оценить экономический эффект исследуемой технологии.

Научная новизна работы

1. Установлено влияние давления водорода (2 МПа) на параметры горения титановой губки в реакторе СВС. Температура горения 1050-1060 °С, скорость горения 2 мм/с. Предложен механизм горения титановой губки в режиме СВС: в первую очередь в зоне реакции образуется твердый раствор водорода в титане на поверхности губки, далее водород за счет диффузии проникает вглубь губки, образуется твердый раствор водорода в титане по

всему объему губки, образование TiH_2 происходит на стадии догидрирования, когда губка остывает до температуры ~ 750 °С и процесс образования TiH_2 преобладает над процессом дегидрирования.

2. Установлено, что режим дегидрирования порошка гидроксида титана (750 °С; 5 ч) наиболее подходит для тонкой фракции со средним размером частиц 35 мкм. В процессе термического разложения гидроксида титана происходит уменьшение среднего размера частиц порошка на 6 – 28 % в зависимости от образцов.

3. Разработана схема СВС-гидрирования титановой стружки и установлено, что для повышения теплопроводности и обеспечения стабильности процесса горения стружку титана необходимо предварительно спрессовать в брикеты до относительной плотности $0,30$ – $0,55$ и смешать с 50 – 70 масс. % титановой губки.

4. Определено, что после СВС-гидрирования титановая стружка обладает δ -фазой, а титановая губка более насыщенной водородом ϵ -фазой. Данное различие вызвано меньшим содержанием водорода в стружке (4 масс. %) ввиду менее развитой поверхности стружки и меньшей площади для адсорбции водорода в процессе синтеза.

5. Изучено влияние доли порообразователя (NH_4HCO_3) в исходной смеси, температуры и среды спекания на пористость и механические свойства пористого титана. Показано, что изменение объемной доли порообразователя от 0 до 60 % позволяет регулировать пористость образцов титана от 3 до 59 %. Прочность пористых образцов снижается с увеличением доли порообразователя и зависит от среды и температуры спекания. Установлено, что прочность образцов, спеченных в вакууме, как правило выше и достигает 1449 МПа. Установлено, что модуль упругости при сжатии пористого титана снижается с 50 до 4 ГПа при увеличении пористости с 3 до 59 %.

6. Изучено влияние содержания кислорода и водорода в исходных смесях на параметры СВС, фазовый состав, структуру и микротвердость

сплавов никелида титана. Показано, что максимальное содержание фазы NiTi (85 %) в сплаве наблюдается при более высокой температуре горения (1400 °C) и минимальном содержании кислорода (0,35 масс. %) и водорода (0,07 масс. %) в порошковом титане. Установлено, что сплав с максимальным содержанием фазы NiTi обладает минимальной микротвердостью (HV = 6,2 ГПа). При повышении концентрации вторичных фаз (NiTi₂, Ni₃Ti, Ni₄Ti₃) в синтезированных сплавах микротвердость увеличивается. Было отмечено, что применение порошка титана, полученного СВС-гидрированием и термическим дегидрированием, позволяет получать продукт с наилучшими свойствами.

Практическая значимость работы

1. Получены мелкодисперсные порошки титана из титановой губки методом СВС-гидрирования и дегидрирования. Установлены физические, технологические свойства и химический состав получаемых порошков. По результатам химического анализа полученный гидрид титана содержит повышенное содержание водорода 4,2 масс. %, вызванное высоким давлением водорода при синтезе. Технологические свойства и химический состав дегидрированных порошков отвечают требованиям (ТУ 14-22-57-92) для их применения в порошковой металлургии. Наличие сателлитов и осколочная форма частиц сильно снижают текучесть порошков, что вызовет трудности при использовании их в автоматизированных процессах.

2. Показана принципиальная возможность получения сферических порошков из титановой губки методом СВС-гидрирования и дегидрирования с последующей сфероидизацией. В конечном продукте удалось добиться следующего содержания примесей: водород 0,07 масс. %, углерод 0,08 масс. %, азот 0,15 масс. %, кислород 0,30 масс. %, железо 0,08 масс. %. Технологические характеристики сфероидизированного продукта: насыпная плотность 2,54 г/см³, удельная поверхность 0,12 м²/г, текучесть 30 с/50 г. Полученные сферические порошки титана обладают характеристиками для применения в аддитивных технологиях.

3. Получены мелкодисперсные порошки из титановой стружки ВТ1-0 и ВТ6 методом СВС-гидрирования и дегидрирования (патент РФ на изобретение № 2833028 от 13.01.2025 г.). Содержание водорода в порошке гидрида титана, полученного из стружки, ниже (4 масс. %) в сравнении с гидридом из губки. Порошок, полученный из стружки, имеет осколочную неправильную форму. Последующая термическая обработка в вакууме позволила получить порошки на основе титана с низким содержанием примесей (0,5-0,6 масс. %) и осколочной морфологией. Свойства порошков соответствуют характеристикам титана ВТ1-0 и ВТ6.

4. Установлено, что исследуемый метод позволяет получать порошки на основе титана с размером частиц 20-40 мкм, которые были апробированы в технологиях порошковой металлургии, а именно: при изготовлении пористого титана и при изготовлении сплавов никелида титана. Благодаря сочетанию высокой энергоэффективности метода СВС и применению дешевого исходного сырья, метод позволяет получать порошки титана по цене в 2-9 раз ниже аналогов.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Параметры горения (температура, скорость) титановой губки в водороде (2 МПа) в реакторе СВС. Механизм горения титановой губки в водороде. Представлены результаты исследования влияния размера частиц гидрида титана при дегидрировании на параметры процесса и свойства конечного порошка титана.

2. Результаты исследования плазменной сфероидизации порошка титана, полученного из губки и свойства получаемых порошков.

3. Новый способ получения порошков на основе титана из титановой стружки (ВТ1-0, ВТ6) методом СВС-гидрирования и термического дегидрирования. Исследование особенностей метода и свойства получаемых порошков.

4. Результаты апробации получаемых титановых порошков. Исследованы характеристики образцов пористого титана и сплава никелида

титана. В результате было установлено, что получаемые образцы обладают необходимыми эксплуатационными характеристиками.

5. Расчет экономической эффективности метода СВС-гидрирования и дегидрирования. Показано, что благодаря сочетанию высокой энергоэффективности метода СВС и применению дешевого исходного сырья метод позволяет получать порошок титана и его сплавов с необходимыми свойствами и по низкой цене в сравнении с конкурентами.

Соответствие содержания диссертации паспорту специальности, по которой она рекомендуется к защите

Диссертационная работа Черезова Н. П. «Синтез, свойства и применение порошков на основе титана, полученных методом СВС-гидрирования и термического дегидрирования» соответствует паспорту научной специальности: 1.3.17 – «Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества»;

– формуле паспорта диссертации, т.к. в диссертационной работе рассматривается применение процессов горения в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза для синтеза порошков на основе титана, влияние синтеза на процессы фазо- и структурообразования порошков на основе титана, характер взаимодействия водорода с титаном (ВТ1-0, ВТ6) в режиме горения;

– областям исследования паспорта специальности, в частности:

✓ пункт 1 «Поведение веществ и структурно-фазовые переходы в экстремальных условиях»;

✓ пункт 2 «Экспериментальные методы исследования химической динамики»;

✓ пункт 4 «Закономерности и механизмы распространения, структура, параметры и устойчивость волн горения...», «связь химической и физической природы веществ и систем с их термохимическими параметрами, характеристиками горения...», «...макрокинетика процессов горения...»;

✓ пункт 5 «Процессы горения в устройствах и аппаратах для получения веществ и продуктов; управление процессами горения».

Апробация работы

Основные результаты и положения диссертации докладывались и обсуждались на следующих научных конференциях: VII Международная конференция «Лазерные, плазменные исследования и технологии» ЛаПлаз-2021, Москва, НИЯУ МИФИ, 2021; XXXIII Симпозиум «Современная химическая физика», Туапсе: 2021; Международная конференция «Физика и технологии перспективных материалов», Уфа, РИЦ БашГУ, 2021; Молодёжные научно-инновационные проекты Московской области «Тезисы 16-ой научно-практической конференции», Москва, 2021; XVIII Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов», Москва, 30 ноября – 03 декабря 2021, ИМЕТ РАН; VIII Международная конференция «Лазерные, плазменные исследования и технологии» ЛаПлаз-2022, Москва, НИЯУ МИФИ, 2022; IV Международной школы-конференции «Перспективные высокоэнтропийные материалы», 26–30 октября 2022, Черногоровка, Россия; XIX Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов», Москва, 18 – 21 октября 2022; 21-й Международная школа-конференция имени Б.А. Калина для молодых ученых и специалистов «Новые материалы: Перспективные технологии получения материалов и методы их исследования», Москва, 17 – 19 октября 2023, НИЯУ МИФИ. XX Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» 17 – 20 октября 2023, Москва, ИМЕТ РАН; Sino-Russian Doctoral Forum on Self-Propagating High-Temperature Synthesis, 11 November 2023, Harbin, China; XVI International Symposium on “Self-propagating High-Temperature Synthesis” (SHS) September 9-13, 2024 in Yerevan, Armenia; XVII

Всероссийский симпозиум по горению и взрыву. Суздаль, 16 — 20 сентября 2024.

Публикации по теме диссертации

По теме диссертации опубликовано 21 печатная работа, в том числе 9 статей в реферируемых научных журналах, входящих в Перечень ВАК и базы данных Web of Science и Scopus, 13 тезисов в сборниках трудов перечисленных выше конференций, получен 1 патент РФ.

Личный вклад автора

Автором были проведены: анализ литературных данных по теме исследования, сформулированы цели и задачи работы; эксперименты по СВС-гидрированию, механическому измельчению, термическому дегидрированию; подготовка образцов к анализу; определение свойств полученных порошков; изучен механизм горения титановой губки в водороде; исследование влияния размера частиц гидрида титана на параметры дегидрирования. При участии автора были проведены: экспериментальные исследования по сфероидизации получаемого порошка титана; исследование параметров горения титана в водороде; исследование режимов спекания, определение прочности на сжатие и модуля упругости пористого титана; изучение влияния содержания кислорода и водорода в исходных порошковых смесях на параметры СВС, фазовый состав, структуру и микротвердость сплавов никелида титана. Автором лично: разработана схема СВС процесса для гидрирования титановой стружки, исследованы особенности процесса; проведены металлографические исследования; сформулированы основные результаты работы; подготовлены публикации; представлялись результаты работ на научно-практических конференциях с международным участием.

Достоверность полученных результатов

Достоверность полученных результатов диссертационной работы обеспечивается использованием современных, взаимодополняющих аттестованных физико-химических методов и методик при проведении

экспериментов, исследовании микроструктуры и физико-механических свойств полученных материалов, сопоставлением полученных результатов с результатами других авторов. Достоверность полученных результатов подтверждена публикацией основных данных в высокорейтинговых научных журналах, докладами, обсуждениями результатов на конференциях и лабораторных семинарах, патентом РФ.

Структура и объем работы

Диссертационная работа содержит введение, 5 глав, выводы, список использованных источников и приложение. Общий объем работы составляет 158 страниц, включая 66 рисунков, 19 таблиц и библиографию из 119 наименований.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Металл с атомным номером 22, располагающийся в IV А группе периодической системы элементов, был открыт немецким химиком Клапротом в 1795 г. и назван титаном. Название данному металлу, уникальные свойства которого в полной мере были установлены только почти полтора столетия спустя, оказалось пророческим, так как по ряду ключевых характеристик, и прежде всего по прочности, приходящейся на единицу массы (особенно при повышенных температурах) и химической стойкости по отношению ко многим агрессивным средам, этот металл действительно является «Титаном» среди металлов конструкционного назначения [1].

1.1 Свойства титана

Титан – самый тяжелый из легких металлов ($4,5 \text{ г/см}^3$) с различными кристаллическими структурами, включая гексагональную плотноупакованную структуру (ГПУ) и объемно-центрированную кубическую структуру (ОЦК), которые также называются альфа- (α) и бета- (β) фазами. Они стабильны при определенных температурах, α -фаза существует при более низких температурах, а аллотропное превращение происходит при $882 \text{ }^\circ\text{C}$, где стабильна β -фаза. Это один из переходных элементов с неполными электронными оболочками, в связи с чем титан обладает высокой способностью образовывать твердые растворы с другими элементами. Некоторые характеристики чистого титана приведены в таблице 1. Чистый титан имеет высокую температуру плавления – $1670 \text{ }^\circ\text{C}$, кроме того, он обладает низким модулем упругости и теплопроводностью [1].

Электрическое сопротивление титана при комнатной температуре $4\text{-}7 \times 10^{-3} \text{ Ом}\cdot\text{м}$ (выше, чем у железа и меди, примерно в 4 и 25 раз соответственно). Большое влияние на электрическое сопротивление оказывает содержание в металле кислорода и азота. Переход из α в β -

модификацию сопровождается падением электросопротивления. При комнатной температуре титан обладает слабо выраженной магнитной восприимчивостью.

Таблица 1 – Основные свойства титана

Свойства	Значение
Атомная масса	47,9
Температура фазового превращения, °С	882
Температура плавления, °С	1668 ± 5
Температура кипения, °С	3177
Плотность, г/см ³	4,5
Модуль упругости, ГПа	100-120

Теплопроводность титана и его сплавов примерно в 15 раз ниже, чем у алюминия и его сплавов, и в 3,5-5 раз ниже, чем у стали. Низкое значение теплопроводности определяет специфические особенности термической обработки титана и его сплавов, так как при их нагреве по сечению могут возникать значительные температурные перепады и, как следствие, большие локальные напряжения, приводящие к образованию трещин в металле. Коэффициент линейного термического расширения титана также заметно ниже, чем у алюминия и нержавеющей стали [1].

Модуль упругости титана при комнатной температуре, в зависимости от ориентировки кристаллов, находится в пределах 100-120 ГПа. Относительно низкий модуль упругости титана – один из недостатков этого металла, так как в отдельных случаях для придания необходимой жесткости конструкции приходится их утяжелять. Другим недостатком титана является низкие антифрикционные свойства и чувствительность к различным видам дефектов поверхности.

Титан входит в группу переходных элементов со средним атомным радиусом. Атомный радиус титана близок к атомному радиус циркония, гафния, ванадия, ниобия и тантала, что обуславливает близость

металлохимический свойств этих металлов, выражающуюся, в частности, в их способности легко образовывать твердые растворы.

По удельной прочности титана превосходит основные марки стали и другие конструкционные металлы. Это преимущество титана значительно увеличивается у его сплавов, удельная прочность которых может быть повышена в 2 раза. Важно отметить, что высокие механические свойства титана и особенно его сплавов сохраняются при повышенной температуре, при которой многие конструкционные материалы разупрочняются.

Чистый титан, может быть, подвергнут всем видам холодной и горячей механической обработки, также титан и его сплавы хорошо свариваются.

Титан технической чистоты обладает высокой коррозионной стойкостью во многих агрессивных средах, которая превосходит стойкость нержавеющей сталей. Он практически не подвергается воздействию атмосферного воздуха и морской воды, многих органических и неорганических кислот, щелочей, солей. В отличие от нержавеющей стали, титан практически не подвержен точечной и межкристаллитной коррозии [1-3].

1.2 Соединения титана и его сплавы

Титановые сплавы относятся к монофазным сплавам. Известны две аллотропические модификации титана. Низкотемпературная ГПУ альфа-модификация существует до 882,5 °С выше этой температуры бета-титан имеет ОЦК решетку. Механические свойства титановых сплавов чувствительны к типу и параметрам микроструктуры. Для обеспечения необходимых свойств в промышленности легируют титан различными элементами. Основным легирующим элементом является алюминий (Al), он присутствует во всех титановых сплавах. Другие важные элементы: ванадий (V) и молибден (Mo). В зависимости от влияния на полиморфизм, легирующие элементы делят на три группы:

1) Альфа-стабилизаторы – элементы металлов Al, Ga и неметаллов C, N, O стабилизируют α -фазу, повышая температуру полиморфного превращения титана. Из стабилизаторов α -фазы Al является единственным элементом, который увеличивая прочность сплава, не снижает значительно его пластичность. Его значение ограничено пределом в 7–8 % вследствие образования хрупкой фазы. Другие стабилизаторы: O, N, C даже в небольших количествах резко повышают прочность и снижают пластичность. Титановые сплавы с α -структурой имеют высокую термическую стабильность, хорошую свариваемость, высокое сопротивление окислению, но чувствительны к водородному охрупчиванию и не поддаются упрочнению термической обработкой.

2) Бета-стабилизаторы – элементы, понижающие температуру полиморфного превращения и увеличивающие область β -модификации. Они разделяются на подгруппы:

а) элементы, ограниченно растворимые как в альфа, так и в бета-фазах. При превышении предела растворимости образуют с титаном интерметаллидные соединения. При охлаждении из бета-области твердый раствор бета распадается на альфа-твердый раствор и интерметаллид по эвтектоидной реакции. К ним относятся Cr, Mn, Fe, Ni, Co, Si, Cu;

б) элементы изоморфные β -модификации титана образуют с ним ряд твердых растворов с ограниченным растворением в α -модификации. Это такие элементы, как Ta, Nb, V, Mo. При их достаточно высоких концентрациях бета-фаза сохранится до комнатных температур. Они называются изоморфными бета-стабилизаторами;

в) элементы, стабилизирующие равновесную бета-фазу при комнатной температуре, но не образующие непрерывных бета-твердых растворов из-за отсутствия изоморфности в кристаллическом строении бета-фазы титана и легирующего элемента. Это элементы Re, Ru, Rh, Os, Ir, которые называются изоморфными квазибета-стабилизаторами.

3) Нейтральные упрочнители – элементы, мало влияющие на температуру полиморфного превращения титана. К ним относятся элементы: Sn, Zr, Ge, Hf, Th.

Элементы алюминий Al и ванадий V дают наиболее сбалансированную структуру ($\alpha + \beta$), увеличивающую прочность и незначительно снижающую пластичность [4].

Промышленные титановые сплавы со структурой ($\alpha + \beta$), легированные бета-стабилизаторами, можно классифицировать по степени приближения сплава к сплавам критического состава на основании условного коэффициента бета-стабилизации сплава K_β . Классификация промышленных титановых сплавов представлена в таблице 2.

Таблица 2 – Виды титановых сплавов

Наименование титанового сплава	K_β
α – сплавы	0
Псевдо α – сплавы	<0,25
$\alpha + \beta$ сплавы мартенситного типа	0,3-0,9
$\alpha + \beta$ сплавы переходного типа	1,0-1,4
Псевдо β – сплавы	1,6-2,4
β – сплавы	2,5-3,0

Наиболее востребованным титановым сплавом является ВТ6 (Ti-6Al-4V), обладающий ($\alpha + \beta$) структурой. Основные компоненты: Ti = (87–90 %), Al = (5,3– 6,8 %), V = (3,5–5,3 %). Температура полиморфного превращения 980–1010 °С. В исходном состоянии ВТ6 имеет глобулярную (мелкозернистую) структуру. Для получения пластинчатой структуры проводят термическую обработку при температуре закалки 1000 °С в течение 30 минут охлаждение в воде, температура старения 500 °С в течение 4 часа охлаждение на воздухе. Основной причиной высокой востребованности данного сплава является то, что он имеет отличное сочетание прочности и

пластичности в самых различных условиях, сравнительно хорошо сваривается и формируется. Основной потребитель данного сплава авиакосмическая промышленность, которая требует высокого качества и надежности [4].

Цирконий, как и гафний, ближайший аналог титана, имеет близкую температуру плавления и также обладает полиморфизмом. С соответствующими модификациями циркония титан образует непрерывные ряды твердых растворов. Цирконий, по сравнению с другими легирующими добавками, является довольно слабым упрочнителем. Однако при повышенных температурах упрочняющее свойство циркония проявляется сильнее. По этой причине цирконий нередко добавляют в состав жаропрочных титановых сплавов.

Ванадий относится к группе элементов, стабилизирующих β -фазу титана и резко снижающих температуру полиморфного превращения с увеличением его концентрации. При содержании более 15 % ванадия образуется полностью β -фаза. Важное значение для создания промышленных титановых сплавов имеет большая растворимость ванадия в титане, поскольку это дает возможность создавать сплавы, сочетающие преимущества однофазных α -сплавов и двухфазных $\alpha + \beta$ сплавов.

Водород, подобно металлическим β -стабилизаторам, понижает температуру полиморфного превращения титана и образует эвтектоидную реакцию, в результате которой твердый β -раствор распадается с образованием α -фазы и гидроксида титана. Растворимость водорода в α -титане 0,18 %. При этом, в отличие от металлов, водород образует раствор типа внедрения и относится к категории вредных примесей, так как вызывает водородную хрупкость. При достаточном высоком уровне примеси водорода хрупкость наблюдается у всех видов титановых сплавов. Наиболее чувствительны к водородной хрупкости чистый титан и сплавы с α -структурой. Для удаления водорода требуется вакуумный отжиг при

сравнительно низкой температуре 700 °С, что позволяет сохранить структуру.

Кислород – вредная примесь, вызывающая хрупкость титана, вместе с тем при содержании кислорода до 0,2 % его можно рассматривать как естественную. Легирующую добавку, определяющую уровень прочности технического титана и сплавов. Попытки снизить содержание кислорода в титановых сплавах не имели успеха в виду очень сильного химического сродства титана к кислороду. Это затрудняет использование титанового лома и отходов.

Алюминий в интервале концентраций 25-35 % образует с титаном упорядоченную фазу Ti_3Al взамен ранее предполагаемого α -твердого раствора. Именно эта фаза вызывает потерю термической стабильности при содержании алюминия более 6 %. При большей концентрации алюминия образуются интерметаллиды $TiAl$, которые обладают высокой жаропрочностью и низким весом.

Среди новых типов сплавов на основе титана необходимо отметить сплавы с памятью формы, сверхпроводники, сплавы с повышенной коррозионной стойкостью, биосовместимые материалы, аккумуляторы водорода, высокожаропрочные сплавы. Новые сплавы на основе алюминидов титана позволяют существенно повысить предельную рабочую температуру до 650-900 °С при хорошем сопротивлении окислению и сохранению высокой прочности и жесткости [4].

Интерметаллиды $TiAl$ и сплавы на его основе существенно превосходят жаропрочные сплавы на основе титана, железа, никеля по удельным значениям модуля упругости и показателям жаропрочности в широком интервале температур вплоть до 750-800 °С.

1.3 Области применения титана и его сплавов

Титан, благодаря хорошему сочетанию механических и технологических свойств и высокой коррозионной стойкости, находит

широкое применение в самых различных отраслях промышленности: авиакосмической, химическом и нефтяном машиностроении, черной и цветной металлургии, пищевой промышленности и других отраслях.

Авиационная промышленность была первым потребителем титана. Создание летательных аппаратов со скоростями, близкими к скорости звука и превосходящими её, определило ряд технических и экономических требований к конструкционным материалам, идущим на изготовление корпуса самолета и его обшивки, а также двигателей, которые невозможно было удовлетворить без применения материалов на основе титана. Сплавы на основе алюминидов титана уже нашли применение при изготовлении деталей авиационных двигателей, детали сопла, завихрители камеры сгорания, статор компрессора, лопатки компрессора, элементы конструкции камеры сгорания, корпус турбины. Авиационно-космическая техника и сейчас в основном определяет темпы развития титановой промышленности [1].

Благодаря высокой коррозионной стойкости титан и его сплавы широко используются в химической промышленности. Применяемое в этой промышленности титановое оборудование по основным направлениям потребления распределяется следующим образом: теплообменники и выпарная аппаратура, реакторы, скрубберы, сушилки, разделительные колонны, емкости, насосы и прочее оборудование. Широкое применение титан находит в производстве искусственного волокна, красителей, азотной кислоты, хлорированных углеводов, кальцинированной соды и в синтезе других агрессивных хлоридных средах. На атомных электростанциях используются вспомогательные охладители из титана, которые функционируют только в течении ограниченных и аварийных промежутков времени. В этих условиях трубы из обычных материалов быстро корродируют, титан же противостоит этой коррозии на протяжении всего времени эксплуатации. Высокую коррозионную стойкость титана обеспечивает тонкая, плотная, хорошо сцепленная с металлом оксидная пленка.

В мировой практике трубы из титана широко применяют в нефтяной промышленности в качестве технологической линии охлаждения трубопровода. В дополнение к этому титан применяют при изготовлении теплообменников и других узлов для добычи нефти на севере.

В судостроении с увеличением размеров кораблей требуются все более мощные турбинные двигатели, паровые котлы и конденсаторы. Большое значение для снижения стоимости крупногабаритного оборудования имеет использование биметалла титан-сталь или футеровка тонколистовым титаном, что технически и экономически более целесообразно, чем использование оборудования, изготовленного целиком из титана.

Титан благодаря тому, что является материалом, отвечающим высоким санитарно-гигиеническим требованиям, широко зарекомендовал себя для изготовления оборудования пищевой промышленности. В частности, из него изготавливаются: центрифуги, емкости для хранения и выдержки виноматериалов, цистерны для перевозки готовой продукции, дозаторы, аппараты для обработки продуктов холодом, фильтрующие элементы.

Высокая коррозионная стойкость титана во многих агрессивных средах, имеющих место при производстве медикаментов, обуславливает его применение в фармацевтической промышленности. Титан практически не корродирует в агрессивных средах организма человека, а структура тканей, окружающих титановые элементы в организме человека, не изменяется на протяжении длительного времени, что позволяет использовать титановые сплавы как материал для имплантации и изготовления хирургических инструментов. Титан применяют при изготовлении бедренных суставов, имплантации кости, насосов для переливания крови и даже для изготовления искусственных сердец [1].

Более широкому применению препятствует высокая стоимость титана и его сплавов по сравнению с конкурирующими материалами (сталь, алюминий) таблица 3. Металлический титан производится в виде порошка или губки. Эти формы выпуска являются промежуточными в

технологической цепочке изготовления изделий из титана и его сплавов. Для производства прутков, проволоки, листов, фольги труб и других полуфабрикатов материал должен обладать достаточной пластичностью и прочностью. Основная часть деталей из титана изготавливается по технологии литья с последующей прокаткой и механической обработкой или методами порошковой металлургии (ПМ).

Свойства титана накладывают большие ограничения на процесс литья. Во-первых, большая склонность титана поглощать газы требует проведения литья в инертной атмосфере. Во-вторых, высокая химическая активность титана в расплавленном состоянии сильно ограничивает выбор огнеупоров для изготовления элементов печей. Основным достоинством литья является возможность изготовления крупных заготовок из титана. В процессе дальнейшей механической обработки образуется значительное количество отходов (стружка, опилки и т.п.), а их вес часто превышает вес готового изделия [5-9]. По технологии литья с последующей прокаткой и механической обработкой коэффициент использования материала составляет всего 40-60 %.

Таблица 3 – Стоимость основных конструкционных металлов на различных этапах производства [10]

Продукция	Металл, \$/кг		
	Сталь	Алюминий	Титан
Руда	0,04	0,02	0,46
Металл	0,2	2,3	11,5
Слиток	0,3	2,4	19,2
Лист	0,6-1,2	2,1-10,6	31,7-106

Таким образом, высокая стоимость титана по сравнению с алюминием и сталью является результатом высоких затрат на его получение и обработку. В связи с этим исследователи во всем мире ведут работы по снижению расхода титана в процессе получения изделий и над эффективными технологиями повторной переработкой ценного титанового материала.

Порошковая металлургия (ПМ) позволяет избежать трудностей, характерных для процессов литья, и обеспечивает более эффективное производство титановых изделий

1.4 Порошковая металлургия титана

При обработке изготовленных ПМ деталей и заготовок отходы металла составляют 10-25 % по сравнению с 40-60 % при обработке компактного металла [11]. Использование методов ПМ позволяет значительно улучшить экономические показатели металлургии титана и расширить области его применения, освоить применение титана в новых нетрадиционных областях, таких как напыление покрытий, производство пористых изделий, фильтров, пеноалюминия (при использовании TiH_2), дисперсно-упрочненных композиционных материалов. Так, производство сверхпрочных порошковых титановых композиций для авиакосмической промышленности позволило снизить массу изделий на 20 % [11]. Несмотря на мнение, что время порошковой металлургии титана еще не наступило, следует отметить, что в последние 20 лет ПМ развивалась опережающими темпами, разработаны специальные эффективные промышленные порошковые технологии и создано необходимое оборудование. Титановая ПМ позволяет наиболее полно и с высокой экономической эффективностью реализовать все свойства титана. В перспективе ПМ может стать альтернативой литейной технологии во всех традиционных областях потребления титана. Титановые порошки применяются при получении тугоплавких и композиционных материалов, катализаторов, успешно подвергаются переработке методами ПМ.

В условиях растущего спроса на титан в металлургии, гражданском авиастроении, при строительстве заводов по опреснению морской воды на Ближнем Востоке, нефтехимических заводов в КНР и других предприятий мировые цены на титан на свободном рынке выросли. Для расширения области применения изделий из титана и его сплавов необходимо, как

отмечено ранее, повысить выход годного материала, снизить стоимость титана, себестоимость передела, обработки, создать высокоэффективные технологии утилизации отходов. Эти обстоятельства стимулируют создание способов производства полуфабрикатов и заготовок из титана, размеры которых были бы близки к чистовым размерам деталей. Один из таких наиболее перспективных способов – порошковая металлургия. Первые титановые изделия еще в 30–40-х годах XX века были получены именно по этой технологии. Титановые порошки, сохраняя все свойства компактного титана, значительно расширили области его применения. Они успешно используются при производстве прессованных спеченных изделий, обеспечивая коэффициент использования металла до 90–95 %, при нанесении защитных, декоративных, износостойких покрытий, при производстве композитных материалов, изделий с заданной пористостью, для фильтров традиционного и специального назначения, в качестве наполнителей пластмасс, газопоглотителей (геттеров) и т. д. Основная масса мелких и дисперсных титановых порошков используется в качестве компонентов шихты при изготовлении тугоплавких соединений, фрикционных материалов, металлополимерных антикоррозионных композиций, магнитоабразивных материалов. Применяя метод СВС, удается экономически эффективно производить карбиды, бориды, гидриды, нитриды, силициды титана. Весьма эффективно применение порошков непосредственно в дисперсном состоянии (пиротехнические и взрывчатые смеси, катализаторы, цементаторы, обмазочные материалы и др.). Области использования титановых порошков зависят от их дисперсности. Так, крупные порошки титана применяют для раскисления и легирования сталей и сплавов, для очистки жидких сред от механических примесей (зернистый фильтр), как геттерную засыпку при спекании прессовок, как высокотемпературный сорбент на АЭС, для изготовления высокопористых спеченных изделий, порошки средних размеров для изготовления пористых и конструкционных порошковых изделий, при производстве различных

спеченных изделий, для нанесения покрытий на аноды (химическое машиностроение), мелкодисперсные порошки – для получения тугоплавких соединений титана методом СВС, высокодисперсные порошки титана имеющие активную поверхность, высокую дисперсность, чистоту по газообразным примесям, возможность дополнительного насыщения водородом (не менее 2–3 масс. %) используется в качестве материала для биологической защиты и источников сверхчистого водорода [12].

Методы порошковой металлургии для изготовления изделий из титана имеют некоторые преимущества по сравнению с традиционными методами литья:

- Получение изделий и материалов с физическими, химическими, механическими и технологическими свойствами, которые невозможно достигнуть обычными методами (например, получение псевдосплавов, изделий определенной пористости, фрикционных материалов, изделий повышенной износостойкости).
- Возможность использования отходов металлургического и машиностроительного производства в виде окалины и стружки.
- Экономия металла (при изготовлении деталей литьём и механической обработкой до 75 % металла уходит в литники, в стружку и т.п.). Изготовление изделий методами порошковой металлургии позволяет значительно сократить расход металла и снизить себестоимость продукции, что особенно актуально по отношению к дорогостоящему титану.
- Размеры и форму изделий из спечённых материалов легче регулировать. Существует возможность получать такие типы взаимного расположения и формы зёрен, которые недостижимы для плавленного металла. Благодаря этим структурным особенностям спечённые металлы более термостойки, лучше переносят воздействие циклических колебаний температуры и напряжений, а также ядерного облучения, что очень важно для материалов новой техники [4].

Одним из наиболее бурно развивающихся направлений в аэрокосмической промышленности является ремонт и изготовление деталей сложной конфигурации посредством аддитивных технологий, где особенно востребованным является применение титановых сплавов [13-17].

Аддитивные технологии имеют преимущества (по сравнению с традиционными) из-за высоких экономичности и производительности при изготовлении сложнопрофильных изделий, в том числе с внутренними полостями, снижения массы изделий за счет топологической оптимизации, а также возможности восстановления геометрической формы изношенных деталей. В связи с этим в настоящее время аддитивные технологии интенсивно развиваются [18-23].

Основными методами изготовления изделий с помощью аддитивных технологий являются:

- селективное лазерное сплавление (Selective Laser Melting – SLM);
- сплавление электронно-лучевой пушкой (Electron Beam Melting – EBM);
- горячее изостатическое прессование (ГИП).

Наибольшее распространение в последние годы получила технология SLM благодаря возможности изготовления сложнопрофильных изделий по компьютерной модели практически из любых металлических порошков – цинка, бронзы, стали, титана и титановых сплавов, алюминия и алюминиевых сплавов, драгоценных металлов. Технология SLM состоит из нескольких этапов: на поверхность платформы наносится слой порошка заданной толщины. Лазерный или электронный луч, направляемый сканирующим зеркалом, расплавляет частицы порошка на нужных участках порошкового слоя согласно трехмерной модели. Одновременно они «привариваются» к нижележащему слою. Далее стол опускается на высоту слоя при помощи специального поршня и цикл повторяется до полного формирования детали. По окончании процесса изготовления неспеченный порошок удаляют. Особенностью процесса является то, что во время

изготовления изделие погружено в неспеченный порошок, который служит опорой для частей детали, что упрощает создание тонких стенок, перегородок и нависающих участков.

Технология EBM осуществляется следующим образом: электроны испускаются нитью накала, разогретой до 2500 °С, и далее, проходя через анод, разгоняются до $\frac{1}{2}$ скорости света. Пучок электронов фокусируется магнитным полем, другим магнитным полем контролируется отклонение пучка. При достижении электронами порошка кинетическая энергия превращается в тепло, и металлический порошок сплавляется. Для получения заготовок используются чистые порошки по химическому составу без добавок и связующих. Особенности технологии ограничивают размер пятна электронного пучка в зоне расплава диаметром 0,2–1,0 мм (при использовании лазера эта величина на порядок меньше). Поэтому по чистоте поверхности и точности EBM-технологии уступают лазерным SLM-технологиям. Однако существует множество приложений, когда независимо от способа производства (литье или аддитивные технологии) деталь необходимо подвергать финишной обработке на станках с ЧПУ. Следует отметить, что наиболее важными свойствами являются плотность и однородность материала, а не чистота поверхности созданной детали. Ряд независимых авторов отмечают, что при сравнительно низкой чистоте поверхности плотность материала деталей, изготовленных по EBM-технологиям, выше, а структура материала лучше, чем при использовании лазерных технологий. Высокая производительность EBM-машин: 55–80 см³/ч (2–20 см³/ч – у аналогичных по размерам лазерных машин), позволяет им занимать доминирующее положение в сфере производства серийной продукции. Особенностью машин, работающих по технологии EBM, является то, что газовая среда создает слишком высокое сопротивление электронному лучу. Процесс построения детали происходит в рабочей камере, предварительно вакуумированной до $<10^{-4}$ мбар (10^{-8} МПа). Это позволяет получать качественные изделия из титана и титановых сплавов.

При этом обеспечивается приемлемая точность построения: $\pm 0,2$ мм на длине 100 мм [22].

Горячее изостатическое прессование (ГИП) – сложный технологический процесс обработки изделий высоким газовым давлением при повышенных температурах. Наиболее широко ГИП применяется для производства плотных беспористых изделий из металлических порошков, а также для уплотнения фасонных отливок, например, из титановых сплавов. ГИП осуществляется в газостатах. Газостат представляет собой сосуд высокого давления с системами подачи и нагрева газа. После загрузки обрабатываемого изделия в рабочую камеру газостата камера закрывается и из нее откачивается воздух. Затем включается нагрев и подается аргон. Высокое давление в камере газостата создается компрессором. После достижения расчетных значений температура и давление поддерживаются на постоянном уровне в течение всего времени выдержки. После выдержки изделие охлаждается со снижением давления.

Порошковые изделия прессуют в специальных капсулах, которые представляют собой тонкостенные оболочки, близкие по форме к прессованным изделиям. Такие изделия могут иметь как простые формы цилиндрического или плоского слитка для последующейковки или прокатки, так и сложные формы фасонных деталей, которым не требуется дополнительная деформация. Обычно капсулы изготавливают из хорошо сваривающейся низкоуглеродистой листовой стали. Для ГИП чаще всего применяют распыленные порошки сферической формы из разнообразных металлических сплавов. ГИП порошков происходит при давлении 100-200 МПа и температурах от 900 до 2250 °С. Высокое газовое давление действует равномерно во всех направлениях, что обеспечивает 100%-плотность и изотропные свойства прессованных материалов. Температура в газостате, как правило, ниже температуры солидуса обрабатываемого материала примерно на 20 %. Это необходимо для предотвращения возможной ликвации легирующих элементов и образования жидкой фазы.

Для решения проблемы изготовления деталей из титановых сплавов методами аддитивных технологий требуется решить задачу сырьевого обеспечения – получения мелкодисперсных металлопорошковых композиций титановых сплавов высокого качества. Отсутствие отечественных высококачественных порошков из титановых сплавов, пригодных к использованию при изготовлении деталей методом селективного лазерного сплавления, а также высокая стоимость порошков иностранных производителей являются главными сдерживающими факторами широкого развития данного направления в России.

Высококачественные металлопорошковые композиции должны иметь низкое содержание газовых примесей, содержание кислорода – не более 0,15 масс. %, содержание водорода – не более 0,01 масс. %, а также хорошие технологические свойства: малый угол естественного откоса (высокая сыпучесть), высокая текучесть и насыпная плотность, сферичность. Также иметь высокий выход годного по фракциям в интервале 10–80 мкм для обеспечения рентабельности процесса и получения изделий с требуемыми прочностными и рабочими характеристиками.

Порошковая металлургия титана включает в себя производство порошков, прессование, формование порошков и спекание, а также процессы чистовой обработки. Часто высокая стоимость производства порошков титана является основным препятствием, ограничивающим изготовление материалов и изделий методами порошковой металлургии [24].

Получение дешевых порошков титана возможно методами дробления титановой губки [25, 26]. Титановая губка – продукт, получаемый в процессе магнийтермического восстановления титановой руды, измельчается на дробилках различных конструкций. Наиболее производительное измельчение в дробилках ударного действия. В щековых и конусных дробилках может быть достигнута большая степень измельчения. Дробленую губку рассеивают на барабанных либо вибрационных грохотах для сортировки по фракциям. Получаемый порошок характеризуется низкой чистотой (Ti 96-97

масс. %) и крупным средним размером частиц (> 300 мкм). Возникающие трудности при механическом измельчении методами дробления обусловлены высокой пластичностью чистого титана.

Электролитический способ получения титана осуществляется при температурах существенно ниже точки плавления титана, поэтому получаемый катодный осадок представляет собой кристаллические дендритные сростки, распадающиеся при очистке от электролита на отдельные частицы в порошок. При электролитическом способе получения титана из его диоксида исключается целый ряд сложных переделов, присущих другим способам, таких как получение хлоридов титана, производство восстановителя. Поэтому разработка этого метода представляла большой интерес. Но во всех случаях электролиза с нерастворимым анодом получаемый титановый порошок содержит большое количество примесей, поэтому эти технологии не получили широкого промышленного распространения [27].

Порошки титана также могут быть получены путем гидрирования губки или отходов титана. Этот процесс приводит к образованию гидрида титана, который является хрупким по своей природе. Гидрид титана легко измельчается механически и просеивается с получением мелкодисперсных порошков. Затем порошки помещаются в печь для дегидрирования (удаления водорода в вакууме) с получением чистого порошка титана [28, 29]. Эти порошки имеют неправильную и осколочную морфологию, а содержание примесей может быть очень низким при условии низкого содержания примесей в исходном сырье. Основным преимуществом метода является то, что он относительно недорогой. Затраты на процессы гидрирования и дегидрирования лишь незначительно увеличивают стоимость исходного материала, а чистота порошка высока, если контролировать содержание примесей в сырье. Содержание кислорода в основном зависит от исходного материала, процессов обработки и удельной поверхности порошка [24].

Высокочистые порошки титана обычно изготавливаются с помощью методов распыления, которые заключаются в плавлении титанового материала и распылении расплавленного металла в инертной атмосфере различными методами [30-33]. В процессе распыления получают порошки титана сферической формы, которые наиболее подходят для аддитивного производства. Из недостатков можно выделить то, что получаемые порошки имеют широкое распределение частиц по размерам от единиц до сотен микрометров. Также получаемые методами распыления порошки имеют значительно более высокую стоимость, чем порошки, получаемые другими способами. В данном методе узлы плавления и распыления размещаются в одном герметичном аппарате, заполненном аргоном или гелием. Вследствие высокой реактивной способности для промышленного производства высококачественных порошков титановых сплавов для аддитивных технологий наибольшее распространение нашли всего три метода:

- индукционная плавка электрода с распылением газом (Electrode Induction Gas Atomization – EIGA);
- центробежное распыление вращающейся заготовки (Plasma Rotating Electrode Process – PREP);
- вакуумное индукционное газовое распыление, основанное на использовании технологии плавления с применением сосудов с холодными стенками (Vacuum Induction Melting based on Cold wall Crucible Melting Technology combined with Inert Gas Atomization – VIGA-CC).

Из перечисленных методов гранулы, получаемые методом PREP, обладают наилучшими технологическими свойствами, но выход по фракциям <80 мкм для титановых сплавов имеет низкие значения 5–15 % и для промышленного внедрения не подходит. Порошки титановых сплавов, производимые методом VIGA-CC, применимы к использованию в аддитивных технологиях, но сам метод обладает невысокими экономическими показателями из-за использования сосудов с холодными стенками, а применение донного слива и дополнительных расходных

материалов усложняет процесс и увеличивает стоимость порошка. Порошки титановых сплавов, получаемые методом индукционной плавки электрода с распылением газом (EIGA), близки по качеству и значениям характеристик к порошкам, производимым методом VIGA-CC, и находят широкое применение в аддитивных технологиях в зарубежных странах. Более 90 % всех металлических порошковых материалов для аддитивных технологий производится методом VIGA. К преимуществам данной технологии относятся: высокая производительность процесса, высокий выход годного по порошкам тонких фракций (<40 мкм), чистота получаемых материалов по газовым примесям кислорода и водорода, высокий коэффициент сферичности гранул, возможность варьирования фракции получаемых частиц [34].

Активно применяющийся в России – термохимический процесс получения порошка титана, включающий прямое восстановление оксида титана гидридом кальция. По мере постепенного повышения температуры гидрид кальция постепенно диссоциирует на газообразный водород и кальций. Выделяемый таким образом кальций вступает в реакцию с диоксидом титана с образованием металлического титана и оксида кальция. Газообразный водород, выделяющийся при диссоциации гидрида кальция, частично взаимодействует с восстановленным титаном, образуя гидрид титана [33, 35, 36]. Порошок титана, получаемый восстановлением диоксида титана гидридом кальция, обладает развитой пористой структурой, низким содержанием примесей и мелкодисперсным размером частиц.

Разработка новых методов производства порошка титана, таких как Armstrong, CSIRO, и процессы MER, направлены на снижение стоимости порошка титана. Однако эти способы еще не нашли коммерческого применения [37, 38].

Из рассмотренных методов технология гидрирования-дегидрирования является наиболее перспективной, поскольку позволяет получать титановый порошок с низким содержанием примесей и по низкой цене [39, 40].

Главным достоинством метода является облегчение операции измельчения. Чистота по примесям конечного продукта определяется содержанием примесей в исходном материале, т. е. этот метод не является рафинировочным, и содержание примесей в порошках даже несколько увеличивается. В последнее время было показано, что, используя методы гидрометаллургической обработки, гидрид титана можно освободить от части легирующих элементов и примесей. Это обеспечило возможность получения достаточно чистых и дешевых порошков из наиболее доступного сырья - отходов сплавов на основе титана [42].

Термин «гидрид титана» в настоящее время применяют для обозначения δ -фазы в системе Ti-H, а также для соединений с переменным содержанием водорода в пределах стехиометрического состава TiH-TiH₂. Существование продукта, точно соответствующего стехиометрическому составу TiH₂, весьма затруднено. Существование соединений Ti-H с валентностью титана больше двух (например, TiH₄) считается невозможным, хотя появлялись сообщения об образовании в ходе экспериментов газообразных гидридов TiH₄ (7,79 % H). Возможность насыщения титана до больших содержаний водорода объясняется удержанием избыточного водорода за счет физической адсорбции водорода на поверхности межкристаллитных щелей и т. д.

Образование гидрида титана происходит по следующему механизму. Молекулы водорода направляются к поверхности металла под действием Ван-дер-Ваальсовых сил, которые способствуют взаимодействию атомов на поверхности твердого тела и молекул газообразного водорода. Это явление называется физисорбцией, а хемосорбция – это следующий этап, на котором молекулы водорода диссоциируют, образуя связь металл-водород. Энергия активации, необходимая для этой диссоциации, достигается на этой стадии. После диссоциации на поверхности металла атомы H диффундируют, образуя твердый раствор M-H в объеме, что приводит к расширению решетки. Водород стабилизирует β -фазу и снижает температуру

аллотропного превращения приблизительно до 300 °С, при увеличении концентрации водорода в матрице на основе титана образуются различные гидриды, такие как α , β , γ , δ и ϵ , с различным типом кристаллической решетки. Растворимость и диффузия водорода в титане зависят от нескольких переменных, таких как температура, давление, состав сплава, химическая чистота и т.д. β -титан обладает повышенной растворимостью в водороде и более высокой скоростью диффузии, поскольку α -титан имеет более плотную структуру упаковки, где значение коэффициента атомной упаковки составляет 74 %, по сравнению с 64% для β -титана [43].

Диаграмма состояния Ti-H приведена на рисунке 2. δ -фаза на основе гидрида титана TiH₂ (4,04 масс. %) при содержании водорода – 60 ат. %, имеет гранецентрированную кубическую решетку типа CaF₂ параметром $a=4,44 \text{ \AA}$.

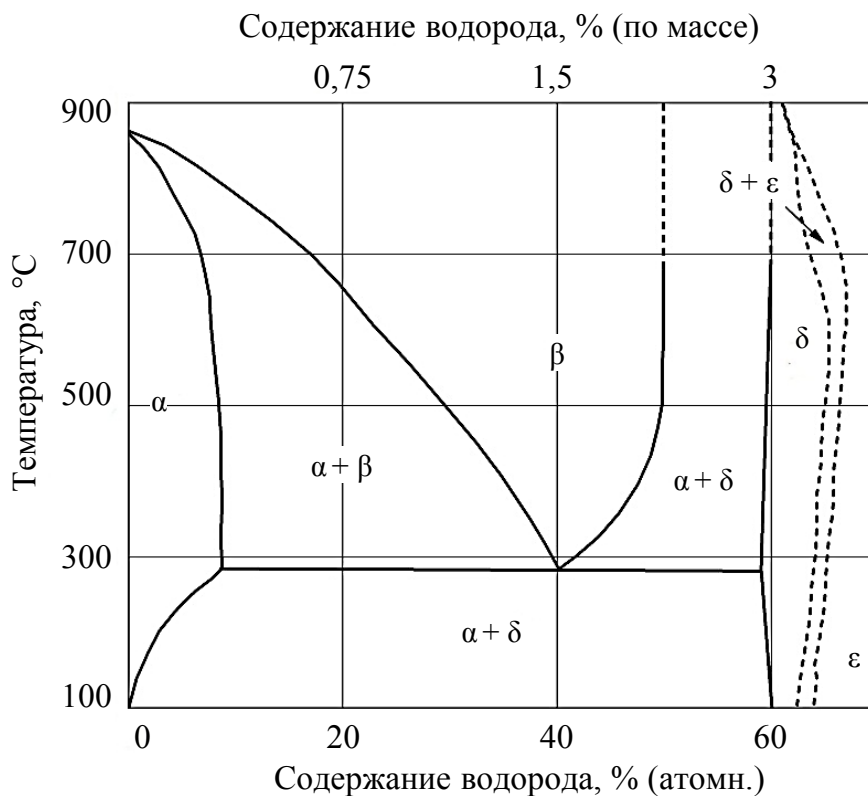


Рисунок 2 – Диаграмма состояние титан-водород

При содержании водорода больше 55 ат. % порошковые образцы имели однофазную структуру с ГЦК решеткой. При содержании водорода в интервале 20-55 ат. % структура двухфазная: гексагональная α -фаза и кубическая гранецентрированная β -фаза. TiH_2 имеет кубическую или тетрагональную сингонию, атомы водорода распределены по узлах тетраэдрических ячеек кристалла. Период решетки δ -фазы с повышением содержания водорода увеличивается с 4,395 Å до 4,45 Å. По мере повышения содержания водорода в гидриде плотность его линейно уменьшается вплоть до 3,75 г/см³ для состава близкого к TiH_2 . Зависимость состав-плотность: $TiH_{0,67}$ -4,27, $TiH_{1,64}$ -3,912, $TiH_{1,75}$ -3,808, $TiH_{1,98}$ -3,76.

Гидриды титана негигроскопичны и устойчивы по отношению к разбавленным кислотам. При нагревании в аргоне выше 600 °С происходит бурное выделение водорода, а при на нагревании на воздухе при 350 °С гидриды загораются с резким увеличением скорости горения при температурах выше 750 °С. Магнитная восприимчивость гидрида возрастает с повышением содержания водорода. Так, если магнитная восприимчивость α -титана равна $3,2 \times 10^{-6}$, то для $TiH_{1,2}$ она равна $3,78 \times 10^{-6}$, а для $TiH_{1,98}$ соответственно $4,58 \times 10^{-8}$.

Технология гидрирования-дегидрирования (ГДГ) была разработана для производства титанового порошка в корпорации Titanium Metals Corporation в 1957 году. ГДГ – это твердофазный процесс, при котором вещество подвергается воздействию водорода при определенной температуре и давлении, а затем водород удаляется с помощью вакуума и термической обработки. Этот процесс состоит из трех основных этапов: гидрирования, измельчения (для уменьшения размера) и дегидрирования. Основной целью гидрирования является получение порошка гидрида титана, который является хрупким промежуточным продуктом. Разработанная в исследовательских лабораториях методика получения гидрида титана предусматривает предварительный вакуумный отжиг («активацию») титановой губки в герметичной печи при 700 °С (вакуум 1×10^{-5} мм рт. ст.).

После отжига губку охлаждают до 450 °С и в реактор подают водород, прошедший специальную очистку (барботирование через расплавленный магний). Полученный гидрид содержит 3-4 масс. % водорода и перерабатывался методами порошковой металлургии [39].

Реакция гидрирования является обратимой, и направление реакции зависит от того, превышает ли давление газообразного водорода равновесное давление. Когда давление водорода превышает равновесное, гидрид металла может быть легко получен при высокой температуре образования [44].

Водород может вступать в реакцию с титаном, изменяя тем самым как его кристаллическую структуру, так и механические свойства. Образование гидрида титана способствует распространению трещин и фрагментации. После насыщения водородом титана следующим этапом является измельчение для получения порошка. Полученный гидрид титана измельчают механически в барабанно-шаровых мельницах до мелкодисперсных размеров. Полученные порошки могут быть просеяны и классифицированы до желаемого размера частиц. Водород удаляется (эндотермическая реакция) при определенной температуре и в вакууме (термическое разложение) при 700-800 °С для получения порошка титана на последнем этапе – дегидрировании (рисунок 3).

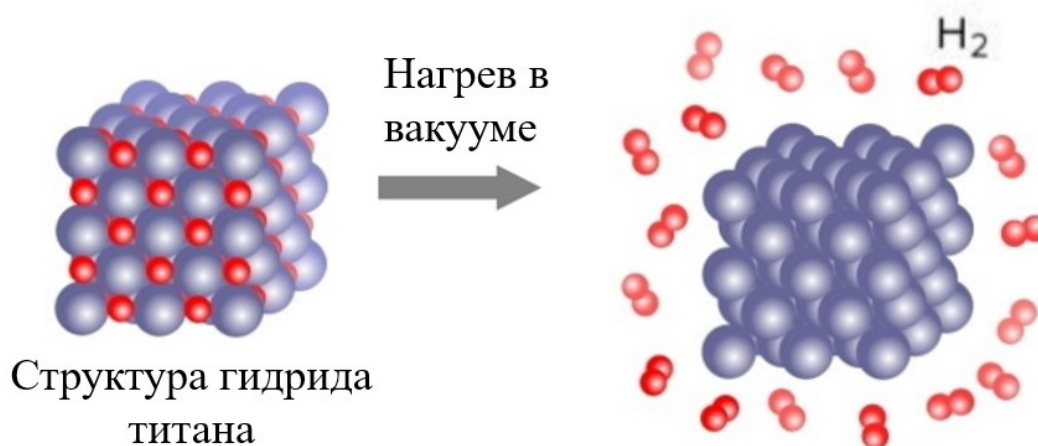


Рисунок 3 – Схематическое изображение процесса дегидрирования на молекулярном уровне

Процесс ГДГ также широко используется в технологиях вторичной переработки. В связи с этим опубликовано много работ, где изучаются способы по переработке отходов титана.

Исследователями из Индии [45] изучалась технология вторичной переработки стружки, полученной при механической обработке сплава Ti_6Al_4V (BT6). Они предложили новый процесс переработки стружки, основанный на многоступенчатом шаровом измельчении. Этот процесс превращает стружку в порошкообразное сырье, пригодное для аддитивного производства. После многоступенчатого измельчения шариками в течение 18 часов был получен порошок Ti_6Al_4V с размером частиц в диапазоне 40-200 мкм и морфологией, близкой к сферической. Порошки были получены после предварительной очистки стружки, которую далее измельчали с использованием барабанной шаровой мельницы собственного изготовления, была изучена морфология частиц порошка, размер частиц, сыпучесть и текучесть. Характеристики порошка были сопоставимы или превосходили характеристики порошка, полученного способом газового распыления. Применимость порошков для аддитивного производства была определена с помощью изготовления детали прямым лазерным спеканием.

В работе [28] описывается способ получения сферических порошков титана из титановой стружки методом гидрирования-дегидрирования в электрической печи. Этим методом были получены порошки титановых сплавов различных типов, например, такие марки, как BT1-5, TA15 и TC8, BT22, BT6, BT20 и BT8 (ГОСТ 19807-91) с различным размером частиц (10-250 мкм). Полученные порошки удовлетворяют большинству промышленных требований к аддитивным технологиям, не требует сложной технологической схемы и состоит из трех этапов: 1 – подготовка лома, легированной титановой губки или титановой стружки для процесса гидрирования-дегидрирования; 2 – гидрирование, дробление, просеивание, дегидрирование; 3 – плазменная сфероидизация несферических порошков. Предлагаемая технология позволяет получать сферические порошки из

титановых сплавов с требуемым качеством и конкурентоспособной стоимостью производства.

Японскими исследователями [46] был налажен процесс переработки крупной стружки из коммерческого сплава ВТ6 в мелкодисперсные порошки, доступные для применения в порошковой металлургии. Образование хрупких соединений TiH_2 в стружке титана в результате термообработки в атмосфере газообразного водорода значительно улучшило их способность к измельчению. Был изучен процесс гидрирования и дегидрирования чистых порошков Ti и TiH_2 . Согласно результатам TG-DTA, для успешного синтеза соединений TiH_2 из стружки ВТ6 требуется термообработка в среде водорода при 873 К или более. В результате был получен порошок из стружки сплава ВТ6 со средним размером частиц 120 мкм с помощью 60-минутного механического измельчения насыщенной водородом стружки. Термическое дегидрирование полностью разложило остаточные гидриды, в результате чего содержание водорода составило 0,007 масс. %, что было таким же, как и в исходной стружке ВТ6.

Исследователи из США [47] получили порошки коммерчески чистого титана и сплава ВТ6 из стружки. Стружка титана сначала очищались, гидрировалась, а затем измельчались для получения порошков. Далее из этих порошков были получены плотные прессовки методом горячего изостатического прессования. Было изучено содержание кислорода и азота в порошках и прессовках, изучена морфология порошка и микроструктура прессовок, фазовый состав порошков и прессованных изделий. Также были изучены механические свойства прессованных изделий.

Ученые из Южной Кореи [42] исследовали процесс получения порошка титанового сплава с низким содержанием кислорода из титанового лома с использованием процессов гидрирования–дегидрирования и раскисления в твердом состоянии. Для проведения экспериментальной работы были использованы титановые сплавы $Ti-Mo$ и $Ti-V$ с массовыми соотношениями 9:1 и 8:2. Высококачественные порошки сплавов были получены методом

гидрирования-дегидрирования. Было установлено, что процесс гидрирования титанового сплава имеет более низкие экзотермические температуры, чем у коммерчески чистого титана. Содержание кислорода в изготовленных порошках сплавов Ti–Mo и Ti–V составило 3230 и 3090 частей на миллион. Впоследствии по технологии раскисления в твердом состоянии были получены порошки сплавов Ti–Mo и Ti–V с содержанием кислорода 1000 и 870 частей на миллион соответственно. Было подтверждено, что эти уровни концентрации являются значительно более низкими по сравнению с промышленными порошками сплавов Ti–Mo и Ti–V с содержанием кислорода 2750 и 3340 частей на миллион соответственно.

Европейский коллектив ученых [48] провел исследование по получению порошков из сплава ВТ6 из отходов, образующихся при механической обработке имплантатов. Для снижения затрат на производство порошка и увеличения скорости переработки отходов был использован процесс гидрирования-дегидрирования. Затем были проанализированы свойства переработанного порошка с помощью фазовых, химических и морфологических исследований, а также измерений размера частиц и текучести. Пригодность порошка для аддитивного производства была оценена путем изучения характеристик покрытия, полученного из этого порошка методом холодного распыления. По итогам работы после внесения незначительных изменений в процесс гидрирования-дегидрирования были получены многообещающие результаты относительно потенциала переработанных порошков для применения в аддитивном производстве.

Таким образом, обзор современных мировых научных публикаций показывает, что большинство исследований направлены на переработку титановых отходов методом гидрирования-дегидрирования. Считается, что данный метод наиболее эффективен и экономически целесообразен для получения качественного порошка титана из отходов.

1.6 Технология СВС-гидрирования

Гидрид титана традиционно получают путем нагрева металла в вакуумных печах с последующей выдержкой в атмосфере водорода при 400-600 °С [49]. Такой процесс гидрирования занимает несколько часов и требует значительных энергетических затрат, а большая длительность процесса повышает риск загрязнения полученных гидридов посторонними примесями. С другой стороны, гидрид титана может быть получен за короткое время в условиях реализации самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), при котором для поддержания требуемой температуры используется тепло собственной экзотермической реакции соединения металла с водородом [50-52].

Первые работы [53-56] по применению процесса СВС для гидрирования порошков металлов были проведены в Институте химической физики АН Армянской ССР (г. Ереван) и в Институте химической физики АН СССР (г. Черноголовка). Проведенные исследования показали, что процесс СВС-гидрирования протекает без внешних энергозатрат лишь за счет собственного тепла экзотермической реакции $Ti + H_2 \rightarrow TiH_2 + Q$ (39 ккал/моль) [44]. Были выяснены основы СВС-реакций, протекающих в водородной среде, и описаны факторы, определяющие режим и скорость распространения волны горения, температуру горения и степень конверсии. Высокая экономическая эффективность метода СВС является его преимуществом по сравнению с традиционным методом насыщения титана водородом в стационарных условиях печного нагрева.

Для получения необходимых физических, химических и технологических свойств гидрированных материалов, необходимых для их использования в различных сферах, требуется однородное распределение в них водорода и контролируемое содержание примесей. Последнее важно, поскольку присутствие примесей существенно влияет на скорость диффузионных процессов в металлах. Поэтому фазовый состав материала и

его изменение в ходе гидрирования-дегидрирования под действием диффузии определяются не только концентрацией водорода в металле, но и наличием примесных элементов. Кроме того, при применении метода СВС в насыщенном водородом титане почти всегда образуются сложные многофазные состояния, в том числе и метастабильные, с неоднородным распределением водорода по объёму металла. Поэтому важной задачей как при использовании традиционного метода гидрирования, так и особенно метода СВС, является достижение однородности как фазового состава, так и распределения водорода по объёму материала при заданной общей концентрации водорода. Также для получения требуемых характеристик наводороженного материала и кинетики гидрирования-дегидрирования очень важно сохранить в титане на допустимом (низком) уровне содержание примесей, прежде всего кислорода и углерода. Именно гидрид титана, удовлетворяющий указанным критериям, необходим для получения из него титановых сплавов и изделий с требуемыми физико-механическими характеристиками. Во многих работах рассматривались проблемы горения титана в водороде, в частности механизм горения и фазообразование. Показано, что гидрид титана получают в две стадии. Первая стадия (быстрая) соответствует фронту горения перемещающемуся вдоль образца, а вторая стадия (медленная) характеризуется объемными процессами, завершающимися гидрированием. Превращение исходных компонентов в гидриды не завершается во время горения из-за диссоциации продукта. Насыщенные водородом гидриды получают на втором этапе, когда разогретые изделия охлаждаются в водороде.

Фильтрацию газообразного реагента в зону реакции волны горения можно организовать различным способом, как это показано на рисунке 4. При варианте *а* представлено фильтрационное горение при спутной фильтрации ($U \rightarrow, V \rightarrow$), *б* – встречной ($U \rightarrow, \leftarrow V$), *в* – двухсторонней ($U \rightarrow, \leftarrow V \rightarrow$). В данном случае берется в расчёт то, что продукты сохраняют свою пористость в процессе синтеза для прохождения сквозь него газа [57].

При спутном режиме скорость распределения фронта горения стандартная, но с более высокой (сверхадиабатическая) температурой горения. В этом режиме фильтрационный газ удаляет тепло от продуктов горения и переносит его на исходные компоненты, разогревая их. Если увеличивать скорость продувки, то может возникнуть режим горения с быстрым нагревом слоя и быстрым охлаждением. При этом тепло отбирается не только от продуктов сгорания, но и из зоны реакции, поэтому температура горения в этом случае может быть ниже адиабатической.

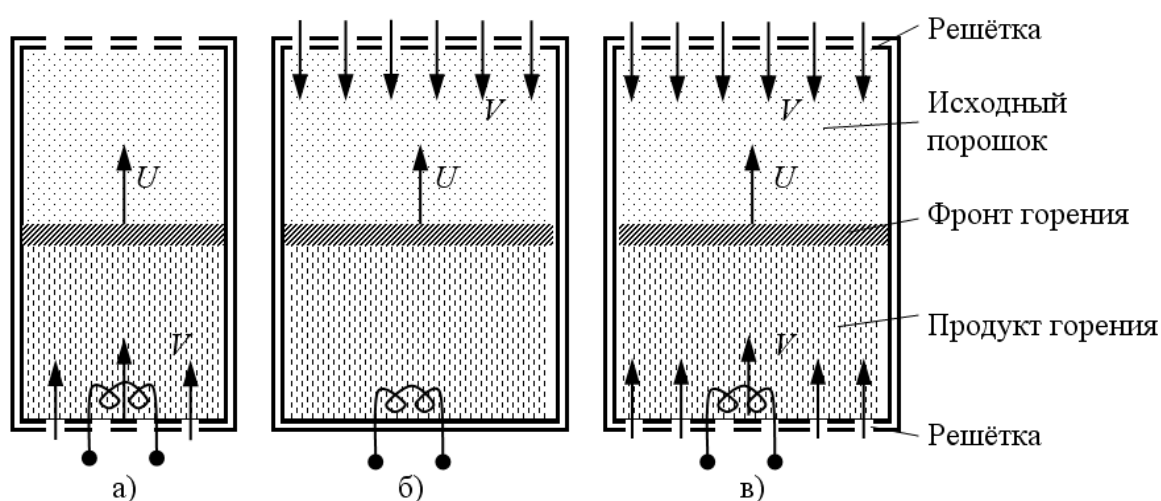


Рисунок 4 – Схематическое изображение фильтрационного горения: а – спутная фильтрация, б – встречная фильтрация, в – двухсторонняя фильтрация

При встречной фильтрации такие параметры, как температура, скорость и глубина превращения возрастают, но, когда исходные компоненты полностью превращаются в продукты, дальнейшая подача давления приводит к охлаждению. В связи с этим при СВС в режиме фильтрационного горения скорость продувки имеет максимальное значение. Если значение превышено, то волна горения не будет распространяться. Скорость продувки задается газовым редуктором и не зависит напрямую от кинетики реакции.

Двухсторонняя фильтрация сложный процесс, который тяжело контролировать, в связи с чем этот метод редко применяется в производственных целях, где нужна стабильная технология.

Самым эффективным режимом в фильтрационном горении является режим вынужденной фильтрации. В данном случае реакция протекает при давлении в десятки атмосфер. Образование конденсированных продуктов происходит только при условии непрерывной подачи газа из внешнего источника в зону реакции. Причем скорость этой подачи регулируется самой химической реакцией: если превращение газа в конденсированный продукт происходит очень быстро, то давление в зоне реакции может упасть почти до нуля, и газ из внешней среды интенсивно устремляется в зону горения. Если такая реакция протекает медленно, то и падение давления меньше, соответственно, меньше поступление окислителя в зону реакции. Таким образом, как и в других системах СВС, мы имеем дело с самоорганизующимся процессом, характеристики которого можно установить путем варьирования таких параметров как давление, насыпная плотность, размер частиц, разбавление шихты инертным веществом [57].

Ранее в ИСМАН научным коллективом под руководством Ратникова В. И. была разработана схема СВС-гидрирования титанового материала в реакторе высокого давления (рисунок 5) [58].

Разработанная схема СВС-гидрирования титановой губки обеспечивает стабильность процесса горения и приводит к получению насыщенного водородом гидрида титана, который может быть легко измельчен до мелкодисперсного порошка без изменения химического состава.

В работе [59] исследован процесс СВС-гидрирования титановой губки ($-12 + 2$ мм) в режимах недостатка и избытка водорода. Показано, что в первом случае наблюдается неравномерное распределение водорода по объему губки. Насыщение водородом происходит с поверхности, в центральную часть губки водород не успевает проникнуть из-за его дефицита и диффузионных затруднений. Для равномерного распределения водорода по

объему губки необходимо увеличить масштабный фактор, т. е. проводить гидрирование больших объемов материала, что уменьшит теплотери при горении и позволит поднять температуру процесса, и следовательно, повысит скорость диффузии водорода в титане.

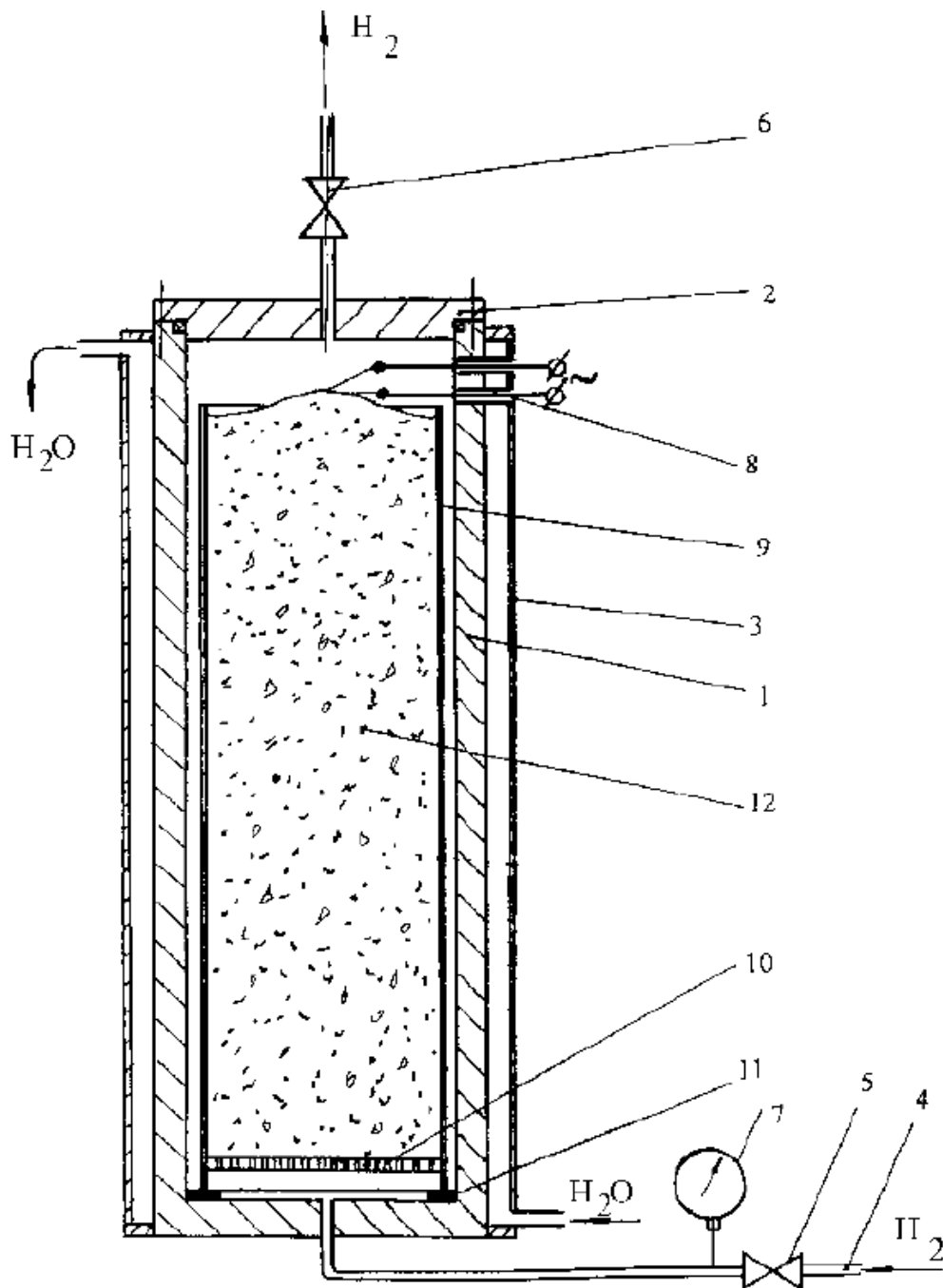


Рисунок 5 – Схема СВС-гидрирования: 1 – корпус реактора, 2 – крышка реактора, 3 – водоохлаждаемая рубашка, 4 – подача водорода, 5 – вентиль для напуска водорода, 6 – вентиль для выпуска водорода, 7 – манометр, 8 – электровводы, 9 – реакционный стакан, 10 – газопроницаемое дно, 11 – прокладка, 12 – титан

При синтезе гидрида титана в режиме избытка водорода состав формирующегося продукта, согласно данным времяпролетной масс-спектрометрии, стехиометрический с равномерным распределением ионов H^+ и Ti^+ по сечению частицы. В центре наиболее крупных частиц губки зафиксировано максимальное содержание водорода, соответствующее сверхстехиометрическому составу. Проведено сравнение структуры поверхности титановой губки до и после СВС-гидрирования. Исходная губка представляет собой рыхлую пористую массу с развитой поверхностью и слоями неопределенной формы, что является результатом технологии получения губки. В гидриде титана, независимо от содержания водорода, слоистость структуры заметно увеличивается. Слои приобретают правильную геометрическую форму, располагаются в определенном порядке, а мотивы этого порядка повторяются. Расстояния между слоями меняются от микрометровых до наноразмерных. Из-за различных удельных объемов Ti и TiH_2 на поверхности частиц губки формируется пористый слой со следами растрескивания. Методом динамической рентгеновской дифракции исследован механизм фазообразования при гидрировании титана. Установлено, что формирование конечного продукта проходит через ряд промежуточных фаз по твердофазному механизму: $\alpha-Ti \rightarrow \alpha-Ti[H] \rightarrow \beta-Ti[H] \rightarrow TiH_2$. На начальном этапе гидрирования наблюдается постепенное диффузионное насыщение титана водородом с образованием твердого раствора. При достижении температуры полиморфного превращения происходит трансформация кристаллической структуры $\alpha-Ti$ в структуру $\beta-Ti$ с последующим увеличением содержания водорода в $\beta-Ti$ до достижения им предельной концентрации и образованием фазы TiH_2 согласно диаграмме состояний $Ti-H$.

В работе [60] показано, что проблемной особенностью СВС-гидрирования титана является риск недостаточного развития диффузии водорода вглубь частиц исходной губки и образования гидрида только в

приповерхностных слоях вследствие быстротечности процесса СВС, а также недостаточного количества выделяемого тепла при недостатке водорода в камере, приводящего к остановке волны (фронта) горения. Такой проблемы не существует при гидрировании титана в стационарных условиях печного нагрева, характеризующихся достаточно длительным временем процесса при поддержке постоянного давления водорода. Определены температурно-барические условия гидрирования титана в стационарных условиях (400-600 °С при давлении водорода не менее 30 кПа) и в режиме СВС (400-600 °С при давлении водорода не менее 70 кПа), которые обеспечивают получение однофазных гидридов титана с однородным распределением водорода по объему. Разное содержание кислорода и адсорбированной влаги в гидридах титана, полученных в разных условиях, является причиной отличий в кинетике дегидрирования этих материалов. При условии защиты от избыточного окисления порошковые гидриды, произведенные обоими способами, могут быть использованы в процессах получения спеченного титана с необходимыми характеристиками.

Ранее в ИСМАН был разработан безопасный способ дегидрирования, изготовлена и запущена в эксплуатацию пилотная установка дегидрирования на базе отечественной трубчатой электропечи с горизонтальным разъемом ПТГР-1,0-140. Проведены исследования параметров дегидрирования, на основании которых определены оптимальные условия процесса и получена опытная партия порошка дегидрированного титана. Показано, что длительное измельчение исходного гидрида титана (до 3 мкм) загрязняет конечный дегидрированный титан, не оказывает влияние на морфологию поверхности наноструктурированных частиц, а условия работы с мелким титаном значительно усложняются. Исследованы физико-химические свойства порошка, показано, что: по химическому составу дегидрированный титан чище аналогов (порошков тульского и закарпатского титана); по дисперсности дегидрированный титан может быть в пределах от размеров губки (2-10 мм) до 20 микрон; форма частиц дегидрированного титана

оплавленная осколочная с наноразмерными структурными элементами в виде наростов, слоев, каналов, трещин и других образований с размерами 100-500 нм, на основании чего дегидрированный титан назван наноструктурированным. Разработаны технологические рекомендации на порошок дегидрированного титана (ТР 333-2008), включающие режимы получения, технические требования к порошку и методики контроля. На основе установленных в ТР норм расхода проведен уточненный расчет себестоимости и цен на гидрид титана СВС и порошок дегидрированного титана. Показано, что цена порошка дегидрированного титана для собственного потребления в 2-4 раза ниже цен порошков, предлагаемых на рынке в России. Проведены исследования возможности утилизации высвобождаемого при дегидрировании водорода. Найденный нижний предел по давлению, при котором СВС-гидрирование обеспечивает получение однофазного качественного гидрида, позволяет организовать замкнутый цикл процесса «СВС-гидрирование и дегидрирование».

Было отмечено, что, несмотря на значительный задел в исследованиях по данной теме, работу необходимо продолжить в следующих направлениях:

- исследование структуры, свойств, характеристик пожаровзрывобезопасности, а также особенностей получаемых порошков, обусловленных методом СВС-гидрирования и дегидрирования титана;
- исследование особенностей процесса горения титановой губки в условиях высокого давления водорода и определение параметров данного процесса;
- исследование возможности сфероидизации порошка титана, полученного СВС-гидрированием и дегидрированием из титановой губки;
- разработка способа переработки титановой стружки в порошок с использованием метода СВС-гидрирования и дегидрирования;
- наработка достаточного объема дегидрированного титана для проведения испытаний в различных областях науки и техники.

1.7 Постановка цели и задач

На основании литературного обзора установлено, что получение порошков на основе титана методом СВС-гидрирования и дегидрирования является перспективным направлением. Применение СВС для насыщения титана водородом позволяет в значительной степени улучшить технологию гидрирования-дегидрирования. В основе метода лежит экзотермическая реакция титана с водородом в режиме горения с последующим охлаждением в атмосфере водорода. Высокая экономическая эффективность метода СВС и уменьшение времени гидрирования являются его преимуществами по сравнению с традиционным методом насыщения титана водородом в стационарных условиях печного нагрева. В дополнении к этому было установлено, что в процессе изготовления изделий из титана образуется значительное количество отходов (стружки). Стружка титана в настоящее время из-за отсутствия эффективной промышленной технологии ее переработки складывается или идет на переплавку. С другой стороны, титановую стружку можно эффективно перерабатывать в порошок, который в дальнейшем используют для изготовления изделий методами порошковой металлургии. В связи с этим дальнейшее развитие и исследование эффективной ресурсосберегающей технологии СВС-гидрирования и дегидрирования для получения порошка титана, применяемого в различных областях промышленности (изготовление деталей методами порошковой металлургией, аддитивными технологиями) является весьма актуальной задачей.

Целью настоящей работы является разработка и исследование метода СВС-гидрирования и термического дегидрирования для получения порошков на основе титана, изучение свойств получаемых порошков и их апробация в технологиях порошковой металлургии.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Исследовать процесс горения титановой губки в водороде (2 МПа) в реакторе СВС. Определить параметры процесса горения. На основании проведенных исследований установить механизм горения титановой губки в водороде.
2. Изучить особенности процесса синтеза порошка титана из губки методом СВС-гидрирования и термического дегидрирования.
3. Определить физические и технологические свойства, химический состав порошков, полученных в процессе СВС-гидрирования и термического дегидрирования.
4. Исследовать особенности сфероидизации порошка титана, полученного из губки, определить свойства получаемых порошков.
5. Разработать способ получения порошков на основе титана из титановой стружки методом СВС-гидрирования и термического дегидрирования. Исследовать особенности метода и изучить свойства получаемых порошков.
6. Апробировать получаемые порошки титана в технологиях порошковой металлургии, в процессах СВС. Оценить экономический эффект исследуемой технологии.

ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1 Исходные материалы

Для проведения исследований по СВС-гидрированию в качестве исходного титана использовали титановую губку марки ТГ-100 (ГОСТ 17746-96) (рисунок 6). Размер частиц исходной титановой губки составлял от 5 до 20 мм. Химический состав титановой губки по данным ГОСТа представлены в таблице 4.



Рисунок 6 – Общий вид титановой губки

Во всех экспериментах качестве источника водорода использовали газообразный водород марки «А» 99,99 % (ГОСТ 3022-80).

Таблица 4 – Химический состав титановой губки

Марка	Массовая доля, %				
	Титан	Железо	Углерод	Азот	Кислород
ТГ-100	$\geq 99,72$	$\geq 0,06$	$\geq 0,03$	$\geq 0,02$	$\geq 0,04$

Для проведения исследований по СВС-гидрированию титановой стружки в качестве исходного материала использовались титановые прутки марок ВТ1-0 и ВТ6, (ГОСТ 19807-91) рисунок 7. Из прутков в ходе механической обработки получали титановую стружку рисунок 8.



Рисунок 7 – Исходный прутки титана: (а) ВТ1-0 и (б) ВТ6, используемый для получения титановой стружки



Рисунок 8 – Общий вид титановой стружки

Исходный химический состав применяемых титановых прутков представлен в таблице 5 и 6 (данные из ГОСТа).

Таблица 5 – Химический состав титанового прутка марки ВТ1-0

Массовая доля, %					
Ti	Fe	C	N	O	H
99,2-99,7	<0,25	<0,07	<0,04	<0,2	<0,01

Таблица 6 – Химический состав титанового прутка марки ВТ6

Ti основа	Al	Mo	V	C	Fe
	6,48	-	3,94	0,018	0,2
	Si	Zr	O	N	H
	0,027	<0,02	0,169	0,007	0,002
Сумма прочих примесей 0,107					

Механическую обработку проводили на токарном станке ТВ-7. Параметры процесса: глубина реза 0,5 мм, рабочая подача 0,3-0,4 мм/об, скорость реза 50 мм/мин.

В ходе механической обработки возможно внесение сторонних примесей от режущего тела и смазывающих материалов станка, поэтому полученная титановая стружка была исследована на содержание примеси кислорода, углерода и железа (таблица 7). Установлено, что содержание примесей в стружке не повысилось. Следовательно, в нашем случае загрязнение титана в процессе механической обработки не произошло, что позволило не проводить очистку, промывку и сушку стружки перед СВС-гидрированием.

Таблица 7 – Содержание основных примесей в титановой стружке, после токарной обработки прутка

Массовая доля, %		
O	C	Fe
0,13	0,03	0,01

2.2 Оборудование и методы синтеза порошков

Эксперименты по СВС-гидрированию осуществляли в герметичном реакторе СВС-2,5. Схематическое изображение реактора перед синтезом представлено на рисунке 9. Титановую губку массой 0,5 кг загружали в газопроницаемый стакан, который размещался в реакторе. Для поджига титановой губки применяли мелкодисперсный порошок титана, размещенный в бумажном конверте сверху титановой губки. Перед синтезом

реактор герметизировали и продували водородом для удаления воздуха. Далее реактор заполняли водородом до давления водорода 30 атм. Инициирование реакции осуществляли за счет нагрева нихромовой спирали путем пропускания электрического тока.

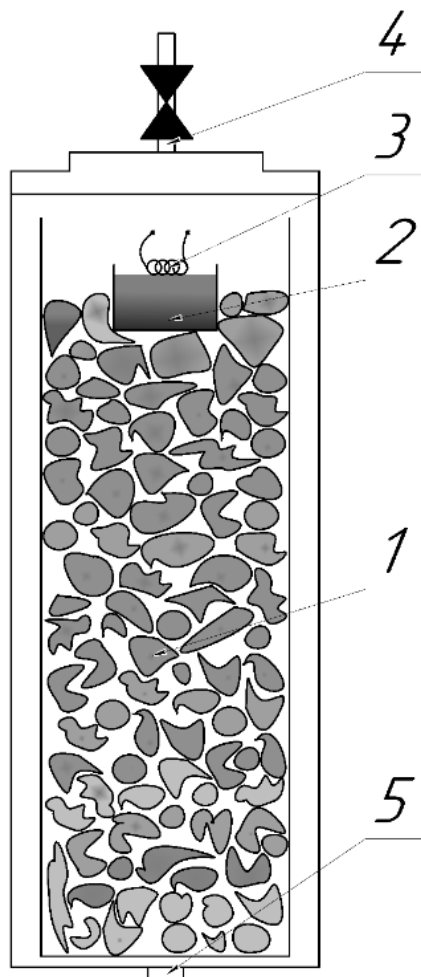


Рисунок 9 – Схема СВС-гидрирования титановой губки: 1 – титановая губка; 2 – мелкодисперсный порошок титана для поджига; 3 – нихромовая спираль для поджига; 4 – выход непрореагировавшего водорода; 5 – подача водорода

В процессе горения давление в реакторе поддерживали путем периодической подачи водорода во встречном направлении распространения фронта горения. Время синтеза составило порядка 75 с, затем нагретая титановая губка охлаждалась в атмосфере водорода в течении 1 ч до комнатной температуры.

Механическое измельчение гидрида титана проводили в стальной барабанно-шаровой мельнице (рисунок 10) со стальными мелющими телами по режимам, представленным в таблице 8.



Рисунок 10 – Общий вид барабанно-шаровой мельницы

Таблица 8 – Режимы измельчения гидрированной титановой губки

Режим измельчения	
Масса измельчаемой губки, грамм	100
Скорость вращения барабана, об/мин	90
Время измельчения, мин	5-60
Соотношение массы губки к мелющим телам	1:5, 1:10

Полученный порошок подвергали просеиванию по ГОСТ 18318-94, для получения необходимой фракции.

Процесс дегидрирования проводили на установке рисунок 11, разработанной и созданной в ИСМАН, состоящей из герметичного контейнера из нержавеющей стали, размещенного в электропечи.

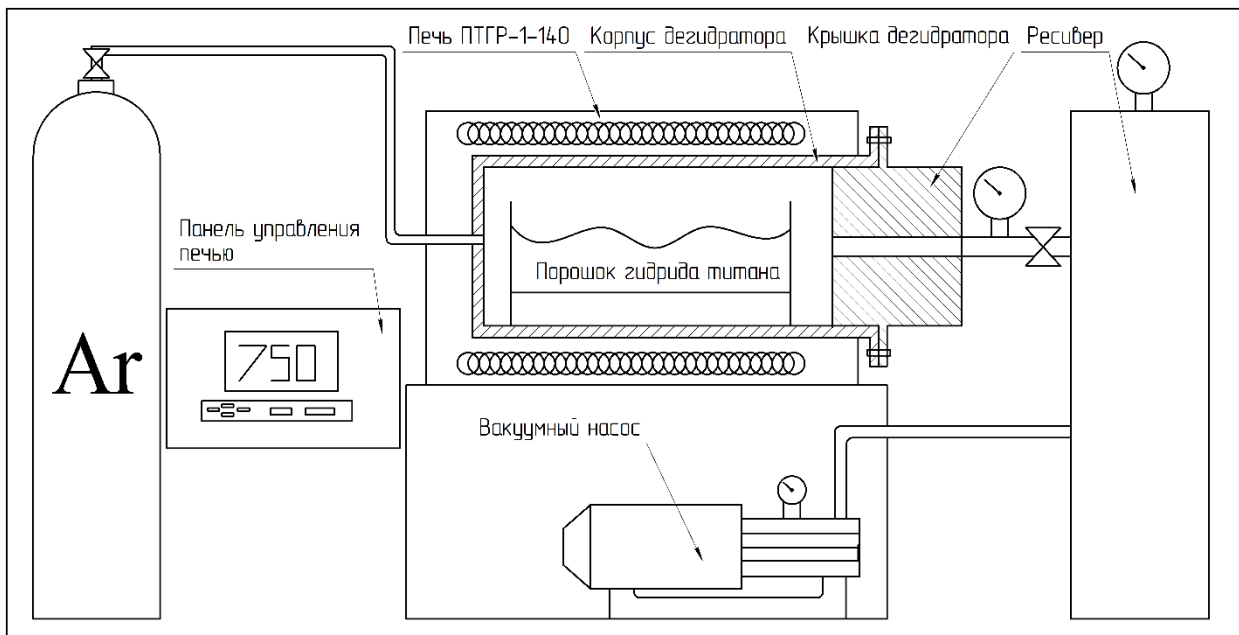


Рисунок 11 – Схематическое изображение установки для термического дегидрирования

Устройство состоит из герметичного цилиндрического контейнера из нержавеющей стали (дегидратор), который размещается внутри электропечи ПТГР-1,0-140 управление нагревом осуществляется цифровым термоконтроллером, погрешность измерения ± 5 °С. К контейнеру с двух сторон подходит трубопровод для подачи аргона и к вакуумному насосу.

Для дегидрирования порошковый образец гидрида титана массой 200 грамм размещали на молибденовой подложке (лодочке), далее лодочку помещали в дегидратор на специальной подставке. Для создания разряжения использовали масляный пластинчато-роторный двухступенчатый вакуумный насос 2НВР-5ДМ. Насос обеспечивает остаточное давление – 10 Па. С целью снижения содержания остаточного воздуха в системе в контейнер подавали аргон до давления 0,1 МПа и затем вакуумировали, данную процедуру проводили 2 раза, что в свою очередь обеспечивает минимальное содержание остаточного воздуха в дегидраторе.

Режим дегидрирования (рисунок 12) состоял из этапов сушки в вакууме при температуре 300 °С в течении 60 мин. Далее температуру

нагрева повышали до 750 °С с выдержкой в течении 40 мин. Термическое разложение (дегидрирование) гидрида титана проводили путем нагрева порошка до прекращения изменения давления в системе.

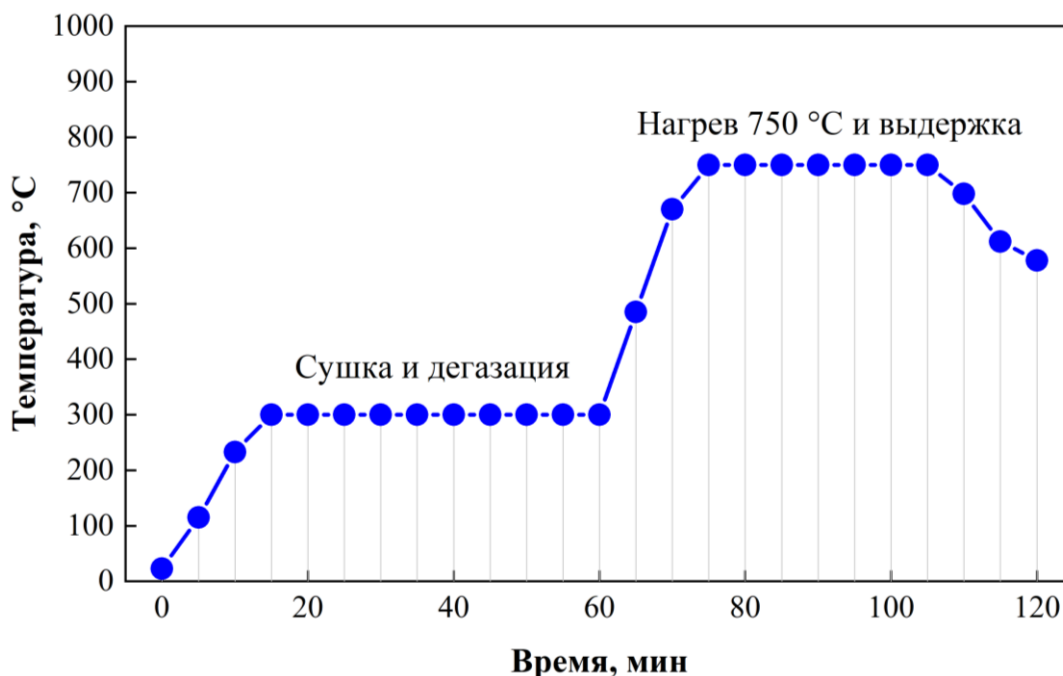


Рисунок 12 – Режим дегидрирования порошка титана

Время начала и конца выделения водорода определяли по показаниям вакуумметра (начало и конец роста давления). Параметры дегидрирования были подобраны таким образом, чтобы происходило минимальное спекание частиц. Охлаждение порошков осуществляли вместе с печью, после полного охлаждения дегидратор дополнительно продувался аргоном. Изменение массы дегидрированного порошка определяли по формуле:

$$\Delta m = \frac{m_{\text{г}} - m_{\text{д}}}{m_{\text{д}}} \times 100 \%, \quad (1)$$

где $m_{\text{г}}$ – масса исходного порошка гидрида титана, $m_{\text{д}}$ – масса порошка после дегидрирования. Погрешность измерения $\pm 0,1$ г.

Эксперименты по сфероидизации полученных порошков титана проводили на установке плазменной сфероидизации порошковых материалов (рисунок 13) [61].

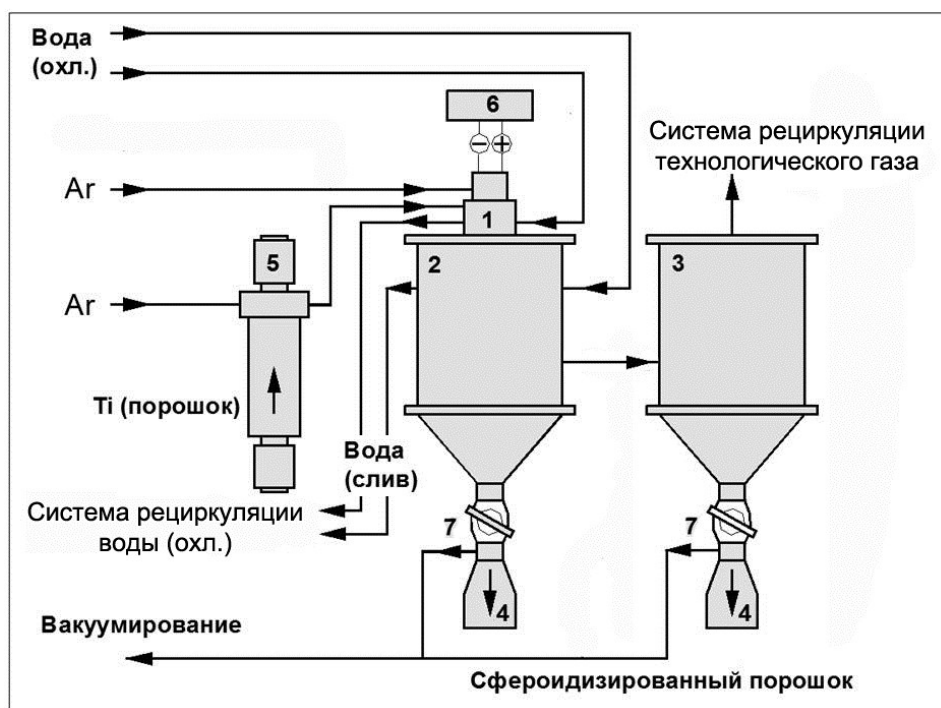


Рисунок 13 – Схема установки плазменной сфероидизации порошковых материалов: 1 – электродуговой плазмотрон; 2 – камера плазменной обработки порошков; 3 – аппарат фильтрации; 4 – сборник целевого продукта; 5 – поршневой дозатор дисперсного сырья; 6 – источник питания плазмотрона; 7 – кран запорный выгрузки целевого продукта

Процесс плазменной сфероидизации порошкового материала (прекурсора) осуществляется вследствие нагрева и расплавления частиц прекурсора, подаваемых в плазменный поток транспортирующим газом. При охлаждении высокотемпературного газодисперсного потока в объеме реактора с водоохлаждаемыми стенками происходит кристаллизация металлических микрокапель в виде частиц сферической формы. Получаемый сфероидизированный микропорошок осаждается на стенках и дне реактора, частично выносится на рукавный фильтр и собирается в приемных бункерах целевого продукта [62-64].

Основные параметры процесса плазменной сфероидизации порошка титана фракции 20-63 мкм: мощность электродугового плазмотрона 26,4 кВт; расход плазмообразующего газа аргона 2 м³/ч; энтальпия потока плазмы 4,7

кВтч/м³; расход транспортирующего газа аргона 0,5 м³/ч; расход прекурсора 1 кг/ч.

Процесс плазменной сфероидизации осуществляется в сильно неизотермических условиях, характерных для плазменных струйных течений. Это может приводить к перегреву отдельных, как правило, наиболее мелких частиц прекурсора до температур, превышающих температуру кипения. Следствием этого является испарение материала частиц с образованием паров испаренного материала, при конденсации которых образуются частицы наноразмерного диапазона.

2.3 Приборы и методы исследования образцов

Для измерения температуры горения титана в атмосфере водорода была использована вольфрам-рениевая термопара ВР5-ВР20ВР, которая помещалась в центр засыпки и через 20 мм на половину глубины (рисунок 14). При движении волны химической реакции в смеси реагентов, термопары фиксируют температуру в определенной точке засыпки. Затем сигнал с термопар передается на трехканальный анализатор данных QMBOX-140-50 с помощью устройства опроса термопар/терморезисторов. Полученные данные обрабатываются на компьютере и отображаются в виде термограммы горения.

Начальным этапом анализа полученных образцов был визуально-измерительный анализ. После этого с целью проведения исследований проводился отбор образцов.

Исходные образцы титанового прутка (ВТ1-0 и ВТ6) подвергались шлифовке на универсальной шлифовальной машине ШЛИФ–1М/У при помощи шлифовальных бумаг на основе карбида кремния зернистостью от 120Р до 2500Р. Шлифование производилось с постоянным охлаждением водой. Полирование образцов проводилось при помощи алмазных паст с размером зерна 2 и 0,5 мкм и войлока. Во время процедуры полировки проводилось периодическое охлаждение водой.



Рисунок 14 – Схематическое расположение термопар в засыпке из титановой губки перед СВС-гидрированием

Фазовый состав определяли при помощи рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре ДРОН-3М. В качестве источника рентгеновского излучения служила трубка БСВ-29 с медным анодом и β -фильтр из фольги никеля. Основным узлом дифрактометра является гониометр, на котором установлены детали (щели, монохроматор, держатель образцов), создающие оптимальную геометрию для получения и регистрации дифракционной картины. Гониометр служит для приведения в движение приемной щели детектора излучения и согласованного с этим движением держателя образца, а также для точного отчета углов поворота счетчика и образца. Дифракционные спектры снимаются с напряжением 40 кВ, током 30 мА и углом сканирования от 15 до 115 градусов при времени экспозиции 3 с и шаге сканирования $\Delta\theta = 0,1^\circ$ [65, 66]. Дифрагированный пучок излучения от исследуемого объекта проходит через систему щелей (D_2 , S_2 , D_3), а затем попадает на детектор (счетчик), в котором рентгеновские кванты преобразуются в электрические сигналы. Приемная щель счетчика (D_3) может изменяться по высоте и ширине для настройки уровня интенсивности

и разрешения излучения, поступающего на счетчик. Основным элементом дифрактометра – гониометр с установленными на нем оптическими элементами и держателем образцов, позволяющими создать оптимальную геометрию для получения дифракционного изображения. Гониометр также отвечает за управление движением детектора и держателя образца, а также за точную фиксацию углов поворота счетчика и образца [66].

Для исследования морфологии и микроструктур использовался сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) Carl Zeiss UltraPlus. Этот микроскоп имеет высокое разрешение и позволяет изучать структуру материалов с высоким разрешением. Сканирующий электронный микроскоп работает на основе принципа взаимодействия электронного зонда с образцом. Электронный зонд, генерируемый электронной пушкой, фокусируется электромагнитной линзой и затем сканирует поверхность образца в двух направлениях. Каждый тип взаимодействия зонда с материалом объекта генерирует определенный тип сигнала, который улавливается детектором. Эти сигналы затем регистрируются и преобразуются в цифровое изображение [67]. В режиме «comp» регистрируются обратно-рассеянные электроны двумя полупроводниковыми детекторами, расположенными непосредственно над объектом. Этот режим позволяет минимизировать влияние рельефа на изображение, в результате чего суммарный сигнал зависит от изменений среднего атомного номера, т.е. от состава исследуемого участка. Поверхностный контраст определяется линзовым детектором и детектором вторичных электронов в зависимости от изменений высоты рельефа образца. Для получения изображения использовались ускоряющее напряжение электронного пучка на уровне 20 кВ и ток пучка от 10 до 12 А [67].

Химический состав исследуемых материалов определяли методами аналитической химии. Кислород восстановительным плавлением в графитовом тигле в токе гелия. Углерод определяли окислительным плавлением в керамическом тигле. Водород по ГОСТ 24956-81.

Детектирование кислорода и углерода по количеству выделившегося CO_2 методом инфракрасной абсорбции, азота по теплопроводности. Содержание железа в титане определяли фотоколориметрическим методом. Средства измерения: анализатор кислорода фирмы «Лесо», модель ТС-600; анализатор водорода фирмы «Лесо», модель RHEN-602; анализатор углерода фирмы «Лесо», модель CS-600; фотометр КФК-3-01 для определения содержания железа.

Размер частиц полученных порошков исследовали на лазерном анализаторе частиц MicroSizer 2000.

Содержание частиц нано и субмикронного диапазона размеров в сфероидизированном порошке определяли методом седиментационного разделения в воде после ультразвукового воздействия и последующей сушки, и взвешивания осажденных сферических частиц целевого диапазона размеров.

Насыпную плотность полученных порошков определяли по ГОСТ 19440-94. Прессуемость (уплотняемость) полученных порошков определяли по ГОСТ 25280-90. Пикнометрическую плотность порошка определяли по ГОСТ 2211-2020, метод основан на определении массы аналитической пробы и ее истинного объема с последующим вычислением плотности. Истинный объем пробы определяли при помощи пикнометра с использованием насыщающей жидкости (толуол). Удельную поверхность измеряли по методике низкотемпературной адсорбции азота на приборе для определения удельной поверхности пористых материалов Sorbi-M. Текучесть порошков определяли с помощью калиброванной воронки (прибора Холла) по ГОСТ 20899-98.

Расчеты адиабатической температуры производились в пакете компьютерных программ «Thermo». Пакет компьютерных программ «ТЕРМО» был разработан для расчета термодинамического равновесия в сложных многокомпонентных гетерофазных системах в Институте структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г.

Мержанова РАН. Данная программа включает в себя базу данных термодинамической информации и, непосредственно, компьютерную программу для расчетов равновесия. Расчет характеристик равновесия осуществляется на основе минимизации термодинамического потенциала системы, выражение для которого учитывает вклады термодинамических потенциалов всех соединений, содержащихся в системе, с учетом их концентраций. Метод градиентного спуска заложен в алгоритме минимизации термодинамического потенциала. В алгоритме, реализованном в данной программе, предполагается, что система может включать в себя до 7 фаз переменного состава (идеальную смесь газообразных компонентов, идеальные и регулярные растворы в жидкой фазе, твёрдые растворы и т.д.), величину термодинамического потенциала для которых пользователь при желании может задать сам. Исследуемая система может содержать до 10 химических элементов, образующих до 180 различных химических соединений. Следует обратить внимание на то, что термодинамическим параметром задачи могут быть только величина объема (V) или суммарного давления (P) всех газообразных компонентов системы (эти параметры наиболее подходят для анализа реальных технологических процессов).

ГЛАВА 3. СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОРОШКОВ ТИТАНА ИЗ ТИТАНОВОЙ ГУБКИ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ СВС-ГИДРИРОВАНИЯ И ТЕРМИЧЕСКОГО ДЕГИДРИРОВАНИЯ

3.1 Исследование процесса горения титановой губки в водороде в режиме СВС

Процесс синтеза построен на непрерывном поглощении водорода. Температуры горения металлов и сплавов в водороде сравнительно невысокие: 200–1500 °С. Экспериментальные исследования показали, что для порошков титана степень гидрирования повышается с ростом давления, достигает максимального значения при 0,3 МПа и в дальнейшем остается постоянной. Содержание водорода в гидридах не зависит от массы исходного металла, загружаемого в реактор, поэтому загрузка в состоянии свободной засыпки ограничивается только емкостью используемого реактора.

Для исследования горения титановой губки в водороде были проведены эксперименты, снятые на камеру, на рисунке 15 представлены кадры горения. При проведении экспериментов по СВС-гидрированию было замечено, что горение титановой губки в водороде ($P_{H_2} = 20$ атм) проходило в несколько этапов. Первым этапом было инициирование горения подачей напряжения на спираль, что считалось начальной точкой отсчета ($t = 0$ с). Вторым этапом заключался в горении порошка для поджига (визуальное разгорание), которое начинается спустя 4-5 секунд с момента нагрева спирали и продолжалось около 5-6 секунд. Третий этап - горение титановой губки, где за счет теплопередачи при фильтрации газа волна экзотермического превращения распространяется послойно. После наступает стадия объемного догорания с медленным поглощением водорода, которую проводят при поддержке давления водорода ($P_{H_2} = 10$ атм) в реакторе за счет непрерывной подачи водорода.

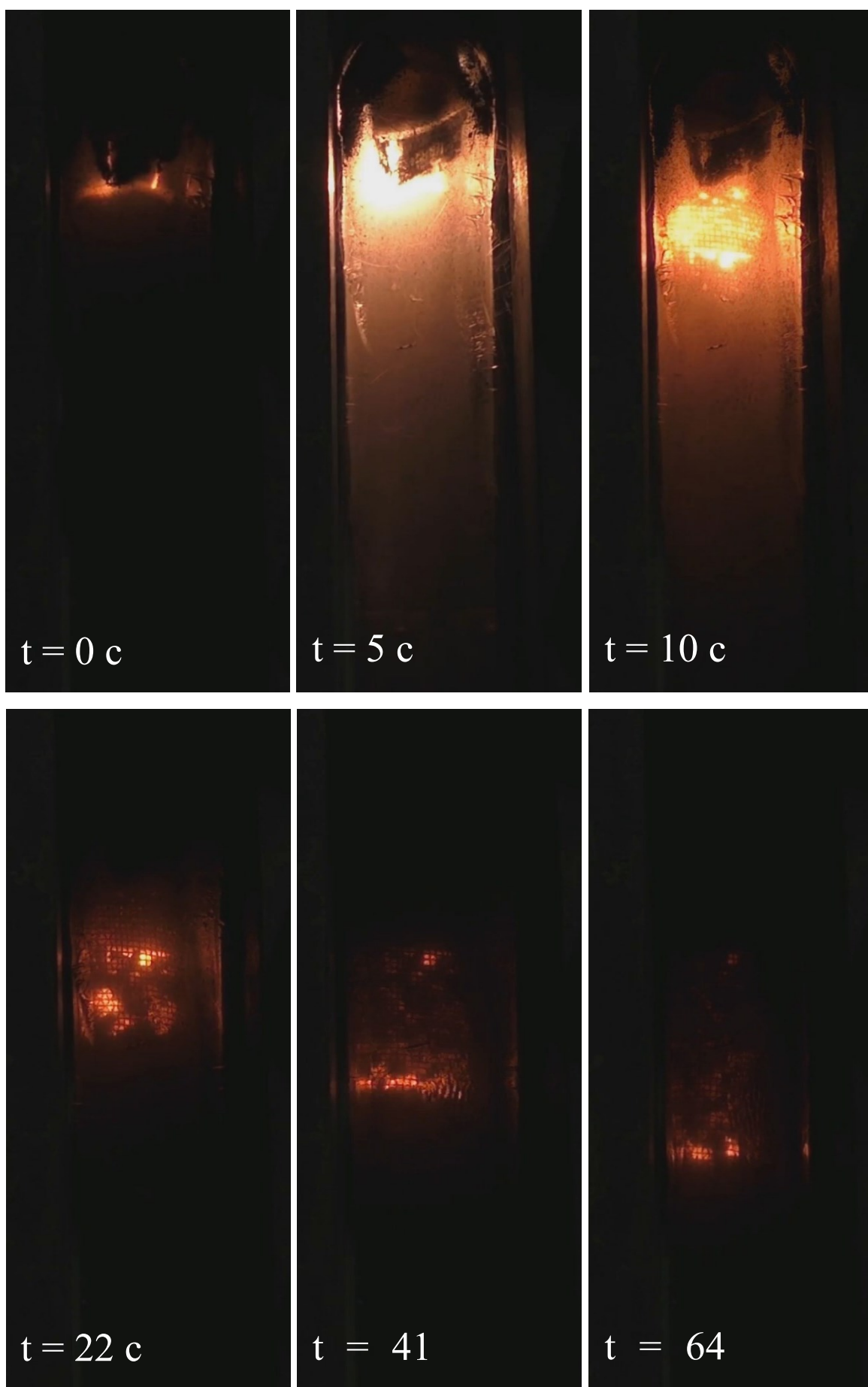


Рисунок 15 – Кадры горения титановой губки в атмосфере водорода

При анализе кадров горения можно отметить, что реакция относительно медленная, соответственно, не большой перепад давлений.

На рисунке 16 показаны расчетные данные зависимости адиабатической температуры горения от давления водорода при постоянном давлении 2,5 л. Можно отметить, что вначале при повышении давления и мольного соотношения водорода к титану температура растет, но после достижения давления водорода 136 атмосфер температура начинает падать. Предположительно, в этом случае избыток водорода выступает в роле разбавителя, снижая температуру реакции. Максимальная адиабатическая температура достигает значения 1200 °С.

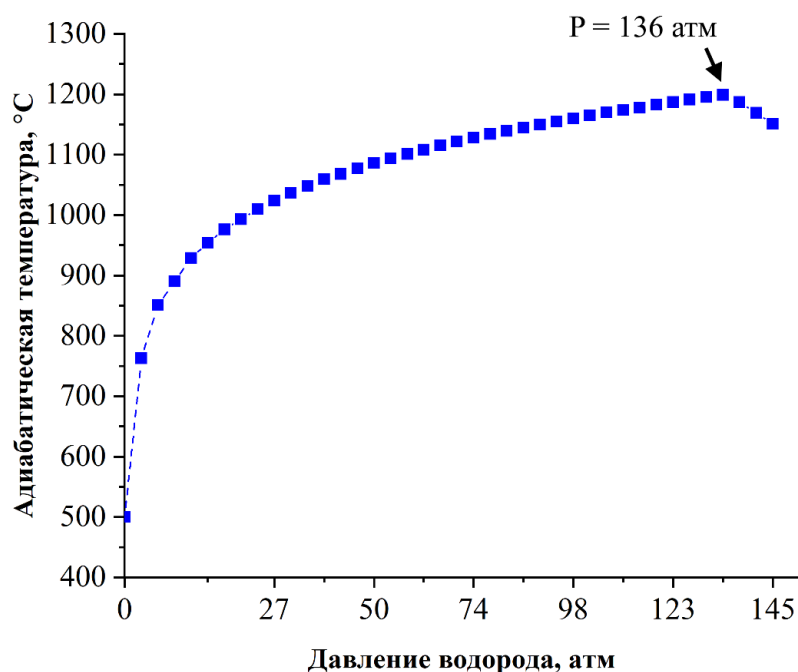


Рисунок 16 – Влияние давления водорода на адиабатическую температуру горения

Экспериментальное измерение температур горения титановой губки в водороде (рисунок 17) при давлении 20 атмосфер показало, что температура горения составила 1050-1060 °С, а скорость горения составила 2 мм/сек.

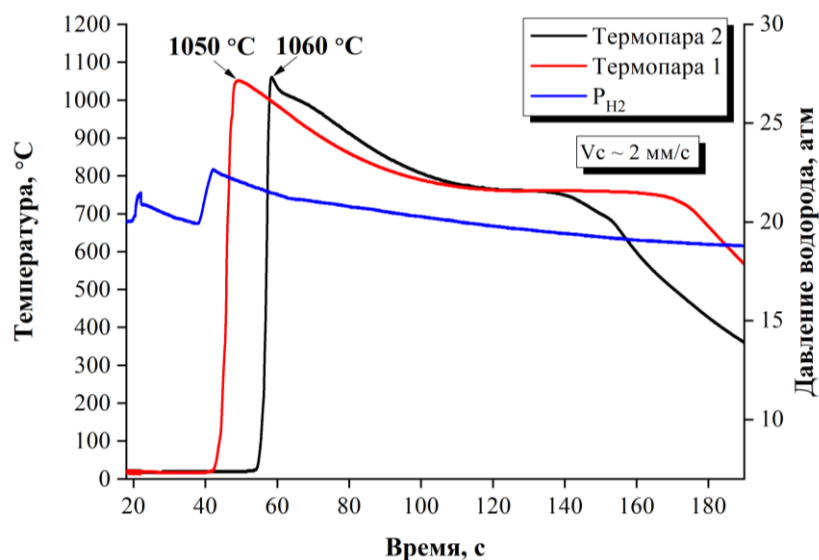
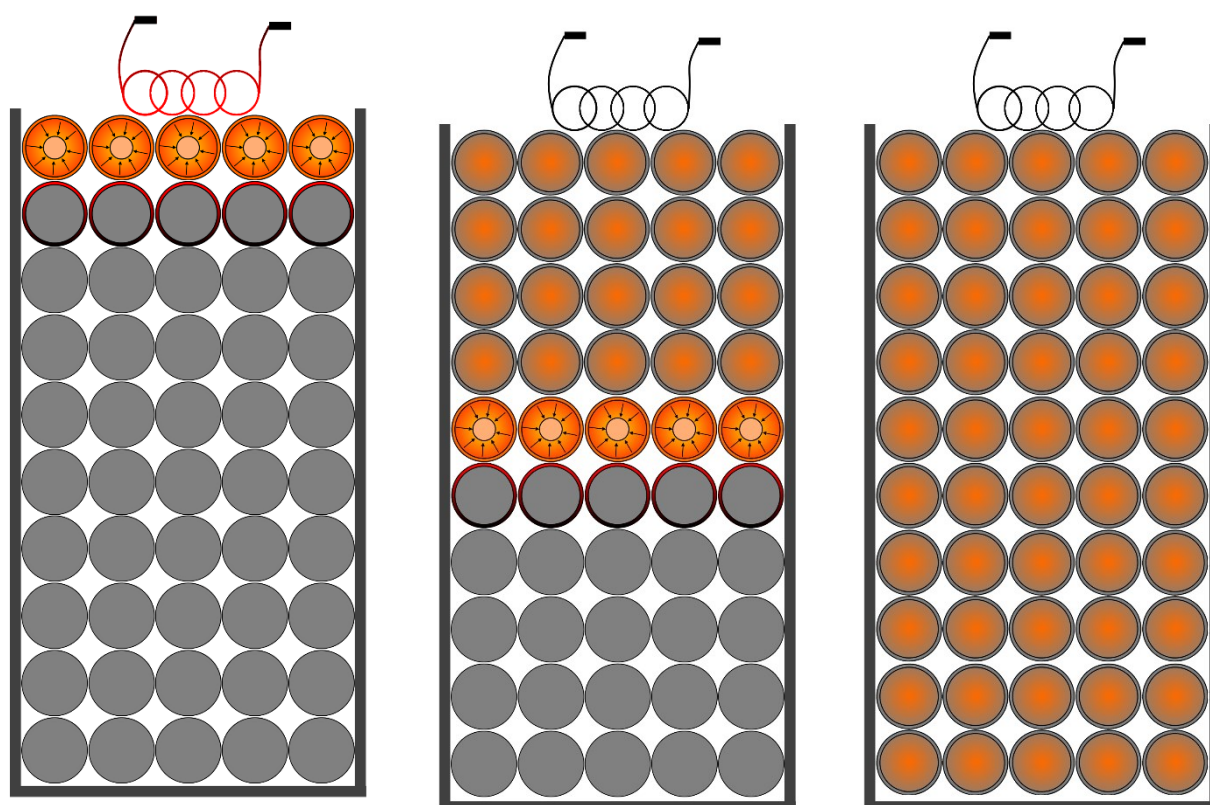
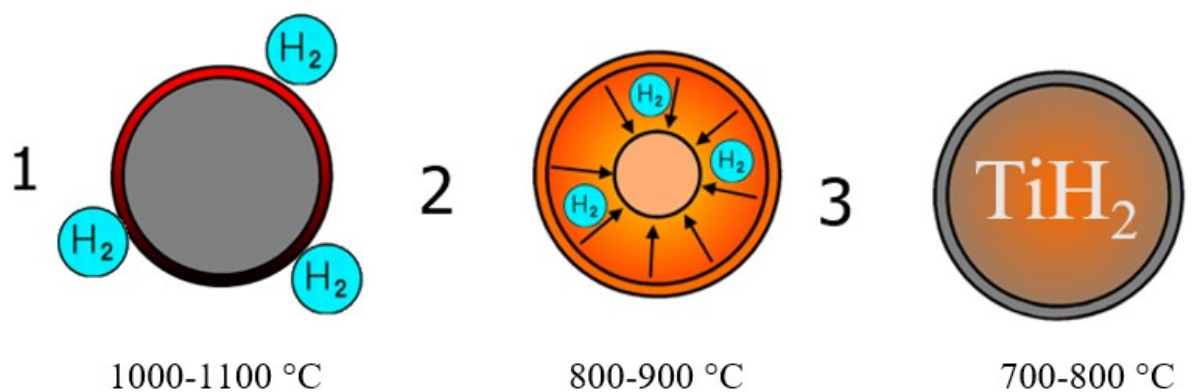


Рисунок 17 – Термограмма горения титановой губки в водороде

Анализ термограммы показал, что при горении наблюдается относительно быстрый рост температуры, достижение максимума и затем медленное снижение температуры. Снижение температуры после прохождения максимума говорит о том, что при горении титановой губки наблюдаются высокие удельные теплотери в виду высокой теплопроводности водорода. Из графика было отмечено, что после прохождения горения температура плавно падает до ~ 750 °C, после чего образуется температурное плато. Предполагается, что в это время протекает процесс догорания, сопровождающийся фазовым превращением титана с выделением тепла.

На основании проведённых экспериментов был предложен механизм горения титановой губки в водороде при давлении 2 МПа (рисунок 18): на первом этапе после инициирования реакции по поверхности губки проходит волна горения. Образование твердого раствора является движущей силой волны горения. За счет образования твердого раствора губка разогревается до температур 1000-1100 °C.



Инициирование

Горение

Догорание
(Догидрирование)

Рисунок 18 – Схематическое изображение механизма горения титановой губки в водороде

Во время прохождения волны горения скорость поглощения водорода весьма высокая, и для поддержания необходимого давления необходимо дополнительно подавать водород. Так как температура реакции горения высокая, то в волне горения гидриды не образуются из-за диссоциации продукта. На втором этапе водород за счет диффузии проникает с

поверхности титановой губки вглубь, образуя твердый раствор водорода в титане по всему объёму губки. Далее реакция распространяется на соседние частицы за счет теплопередачи со скоростью ~ 2 мм/с. Третий этап (образование гидрида титана) протекает при охлаждении титановой губки до (~ 750 °С) в режиме догорания, когда процесс образования TiH_2 преобладает над процессом диссоциации. По сравнению со стадией горения скорость поглощения водорода в процессе догидрирования более медленная. Процесс догидрирования также сопровождается выделением тепла, но в меньшей степени, это выражается в виде температурного плато на термограмме горения (рисунок 17). Высокая диффузионная подвижность водорода обеспечивает достаточно быстрое протекание как процессов горения, так и догорания (догидрирования). После титановая губка охлаждается в атмосфере водорода до комнатной температуры с небольшим поглощением водорода.

3.2 Особенности получения, морфология и свойства порошков, из титановой губки методом СВС-гидрирования и дегидрирования

В результате СВС-гидрирования титановой губки был получен гидрид титана с содержанием водорода 4,2 масс. %. Предполагается, что повышенное содержание водорода связано концентрационной диффузией, вызванной высоким давлением водорода (20 атмосфер) в реакторе при синтезе [68, 69].

Наличие большого количества растворенного водорода в кристаллической решетке титана вызывает хрупкость последнего, что позволяет измельчить крупную губку с размером частиц более 20 мм до порошка с размером частиц менее 40 мкм. Исследование режимов механического (рисунок 19) измельчения гидрида титана показало, что получение мелкодисперсного порошка гидрида титана со средним размером частиц 40 мкм возможно при времени измельчения 30 мин. Более длительное

измельчение приводит к загрязнению железом вследствие намола от мелющих тел.

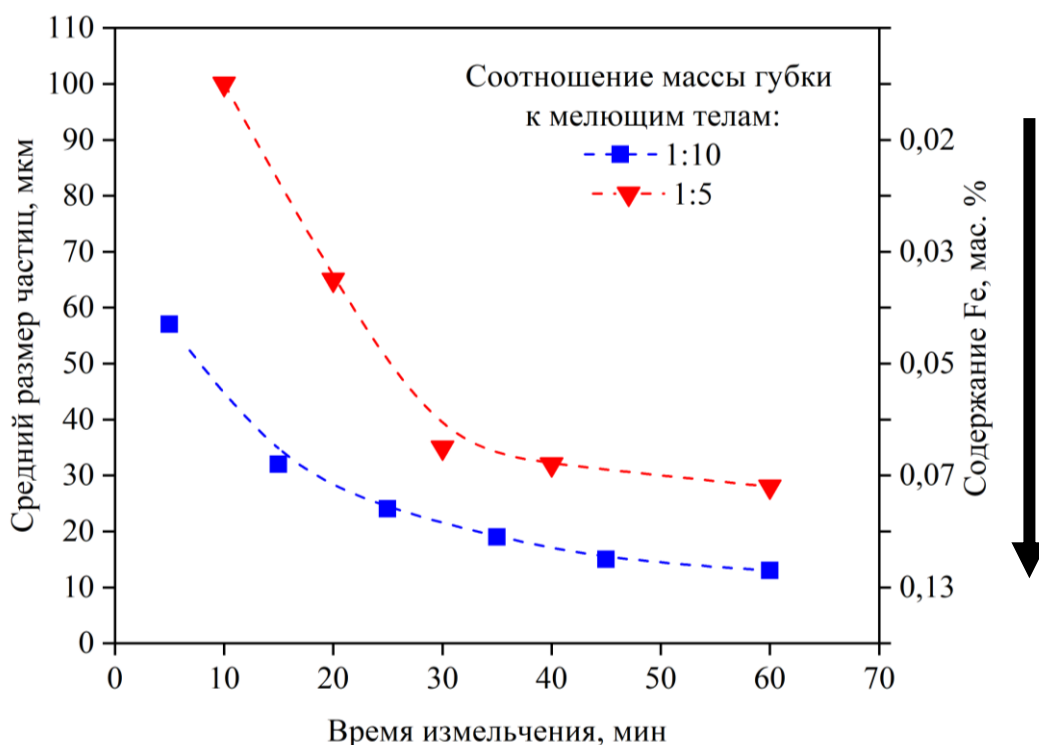


Рисунок 19 – Зависимость размера частиц гидрида титана от времени измельчения

После измельчения порошки были разделены на четыре фракционных состава, которые были обозначены как №1, №2, №3, №4 и обладали следующим средним размером частиц: 115, 65, 40 и 30 мкм соответственно.

Форма частиц порошка титана в большей мере определяет его поведение на всех этапах технологического процесса получения изделий. Она также существенно влияет на технологические свойства. На рисунке 20 (СЭМ изображения) представлен общий вид полученных порошков гидрида титана. На полученных изображениях хорошо видно, что частицы гидрида имеют неправильную осколочную форму. Данная морфология характерная для порошков, полученных по данной технологии [29].

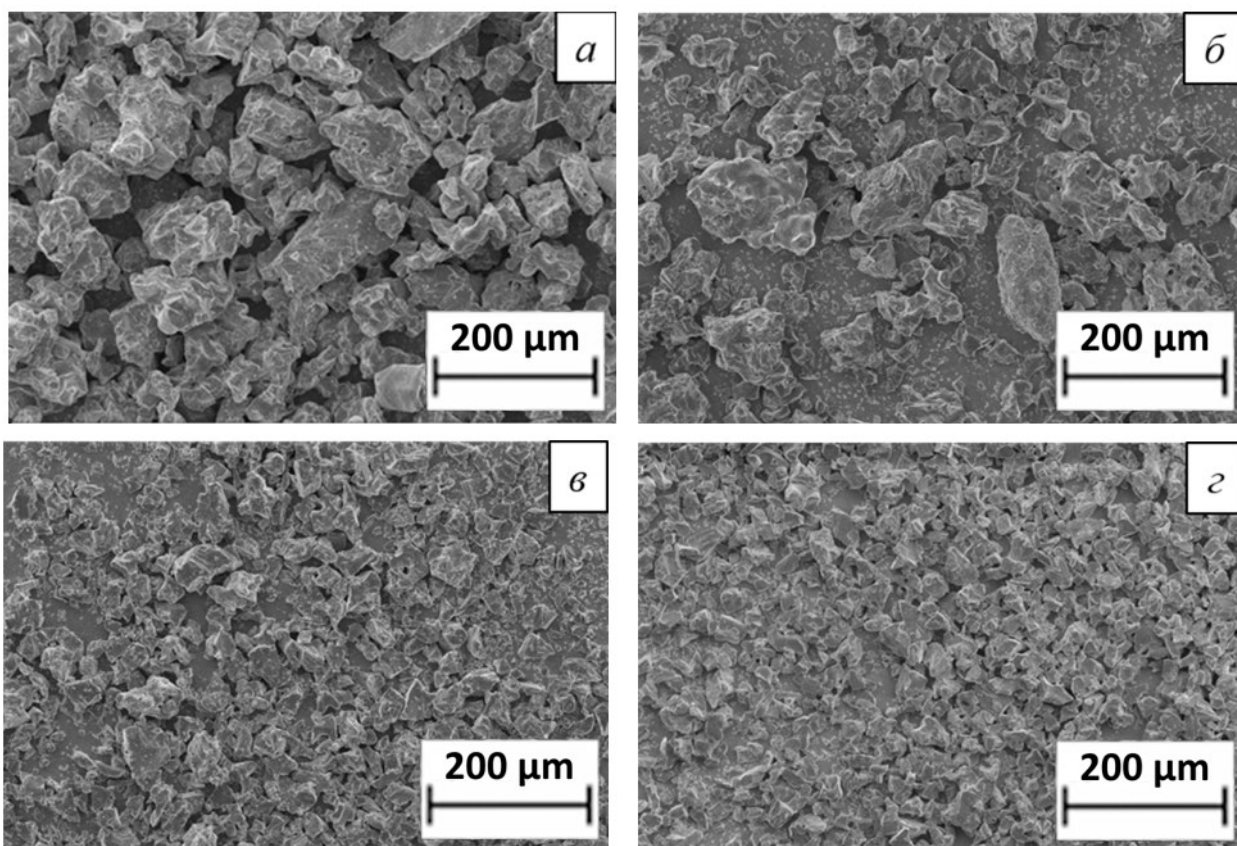


Рисунок 20 – Общий вид синтезированного порошка гидрида титана: (а) №1 115 мкм, (б) №2 65 мкм, (в) №3 40 мкм, (г) №4 30 мкм

Морфология поверхности гидрида титана (рисунок 21) частично сохранила пластинчатую структуру титановой губки. Как видно (рисунок 21, а, в), структура поверхности похожа на структуру после отжига и состоит из крупных вытянутых ориентированных зерен. В поверхностных слоях гидрида титана (рисунок 21, б) просматриваются следы растрескивания, вызванные из-за напряжений, возникающих вследствие различных удельных объемов титана и гидрида титана. На рисунке 21, г представлена поверхность межзеренного хрупкого излома, внешне для такого межзеренного излома характерно наличие относительно гладких поверхностей.

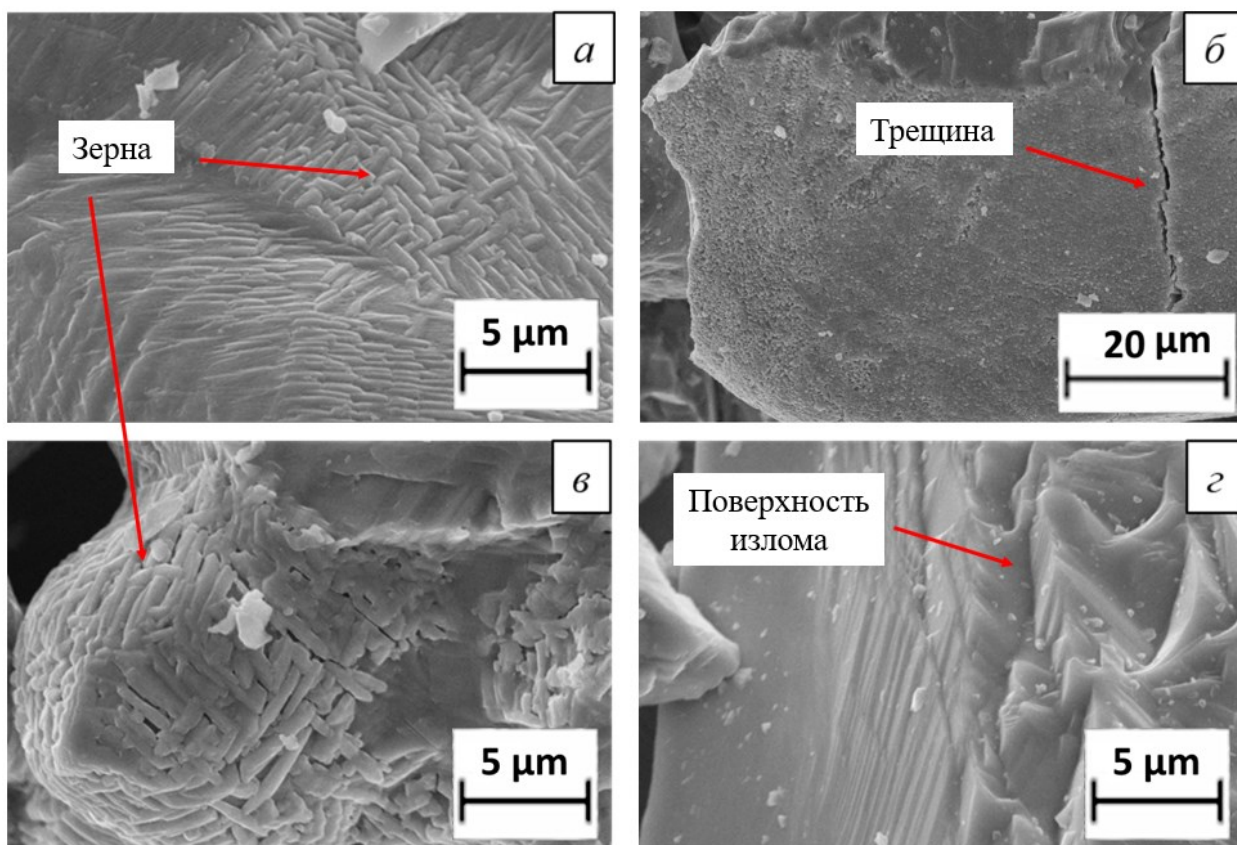


Рисунок 21 – Морфология поверхности синтезированного порошка гидрида титана: (а) №1 115 мкм, (б) №2 65 мкм, (в) №3 40 мкм, (г) №4 30 мкм

Из литературы известно, что в ходе проведения дегидрирования при нагреве до температур 300-400 °С начинается процесс разложения гидрида титана и выделение водорода. Однако дегидрирование в этом случае не проходит полностью даже при высоких температурах 1000-1100 °С. С целью снижения температуры процесса дегидрирования применяют вакуумирование. Допустимое для технического титана содержание водорода (<0,10 %) может быть достигнуто в вакууме уже при 700-800 °С. На первой стадии дегидрирования, когда содержание водорода в титане велико, скорость выделения водорода весьма значительна [70]. На основании литературных данных и проведенных ранее экспериментов [51] установлено, что температура дегидрирования 750 °С является оптимальной поскольку позволяет получать порошки титана с минимальным содержанием водорода и без значительного спекания частиц.

В ходе исследования процесса дегидрирования порошка гидроксида титана было установлено, что размер частиц влияет на параметры выделения водорода при дегидрировании (таблица 9). Начало десорбции водорода образца №4, который обладает наименьшим размером частиц, происходит уже при температуре 520 °С. В случае более крупных образцов №2 и №3 температура начала выделения водорода составляет 550 и 540 °С, соответственно. Можно предположить, что с увеличением размера частиц требуется больше тепла для начала выделения водорода, так образец №1 с наибольшим размером частиц начинает выделение водорода при 555 °С. Также для порошковых образцов различно и время с момента начала выделения водорода из образцов до его окончания (рисунок 22). С уменьшением размера частиц увеличивается время, за которое выделяется водород, предположительно это вызвано неполным дегидрированием крупных частиц. Для оценки полноты дегидрирования исходные образцы и образцы после дегидрирования взвешивали. Отмечается, что с уменьшением размеров частиц масса образца после дегидрирования также снижается. Исходя из таблицы 9, становится, очевидно, что крупные частицы дегидрировались не полностью, что выражается в коротком времени выделения водорода и малой потере массы [71].

Таблица 9 – Изменение параметров выделения водорода в процессе дегидрирования

Образец (средний размер частиц, мкм)	Масса образца, грамм	Температура начала выделения водорода, °С	Время выделения водорода, мин	Изменение массы, %
№1 (115)	20	555	25	-3,1
№2 (65)		550	27	-3,6
№3 (40)		540	29	-4,1
№4 (30)		520	30	-4,2

Режим дегидрирования порошка гидрида титана при 750 °С лучше подходит для тонкой фракции со средним размером частиц 30 мкм. В этом случае происходит наиболее полное удаление водорода без спекания частиц. Следовательно, для более крупных частиц (>60 мкм) необходима большая температура нагрева или большая степень вакуума.

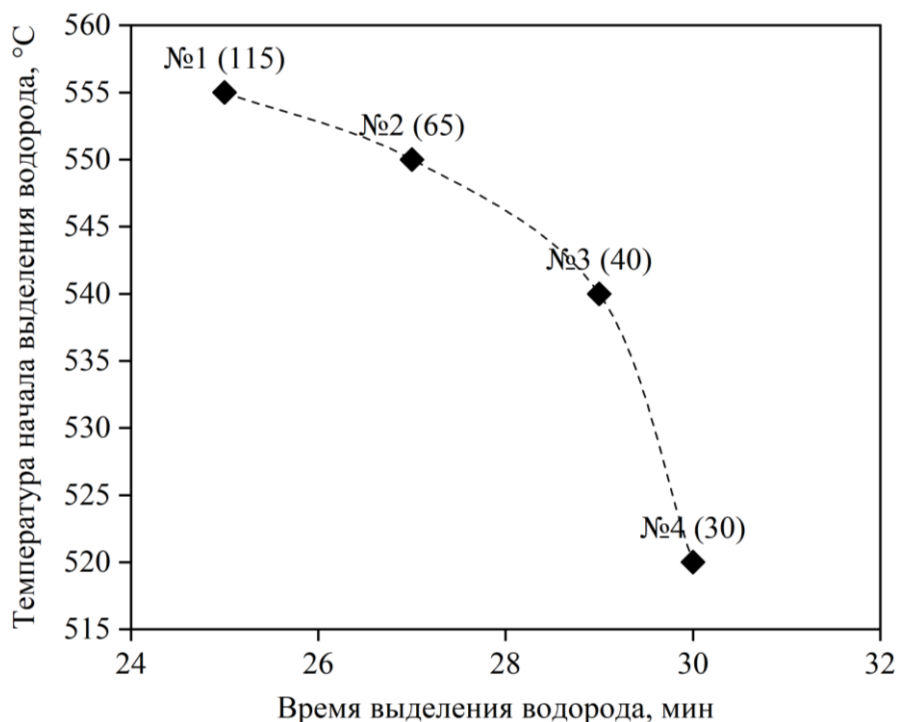


Рисунок 22 – Влияние размера частиц порошка гидрида титана на параметры выделения водорода при дегидрировании

Из гистограмм распределения частиц по размерам, приведенных на рисунке 23 видно, что после термического разложения гидрида титана, размер частиц в общей массе несколько уменьшается. Аналогичное изменение размера частиц наблюдается и в работе [72], где на примере порошка гидрида скандия было показано, что термическое разложение данного материала приводит к незначительному уменьшению среднего линейного размера частиц порошка (на ~4 %). Как известно из литературных данных [73], при гидрировании титана происходит увеличение объема элементарной ячейки приблизительно в 2,5 раза, что вызывает «распухание»

частиц. Предположительно, что после удаления водорода, частицы титана под воздействием температуры стремится обрести исходную структуру, уменьшаясь в объеме. Особенно, это явление заметно на порошковых образцах №1 и №2, где частицы обладают большим размером в сравнении №3 и №4.

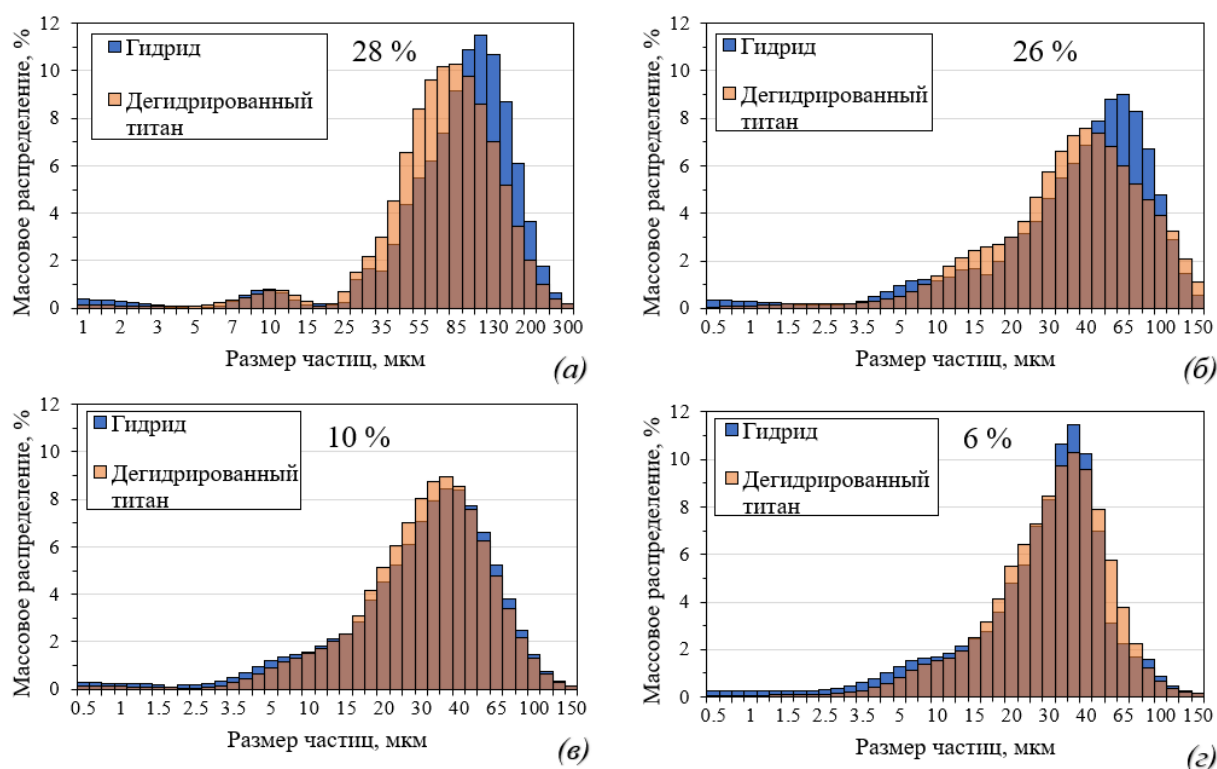


Рисунок 23 – Гистограммы распределения частиц порошка титана по размерам до и после дегидрирования: (а) №1, (б) №2, (в) №3, (г) №4

Средний размер частиц после дегидрирования для образцов №1, №2, №3 и №4 уменьшился на ~24 %, ~13%, ~12 % и ~10 % соответственно. Также после дегидрирования уменьшилось количество частиц от 0,5 до 10 мкм. Вероятнее всего, при выбранной температуре микронные частицы спекаются с частицами основной фракции.

Большое влияние на свойства титанового порошка оказывает морфология частиц. В тоже время морфология зависит от способа получения, химического состава и обработки порошков. С помощью электронной микроскопии установлено, что дегидрированный порошок титана повторяет

форму частиц исходного гидрида титана. На рисунке 24 представлен общий вид полученных порошков дегидрированного титана. Заданная температура дегидрирования не повлияла на форму частиц порошка, и он сохранил полигональную осколочную форму.

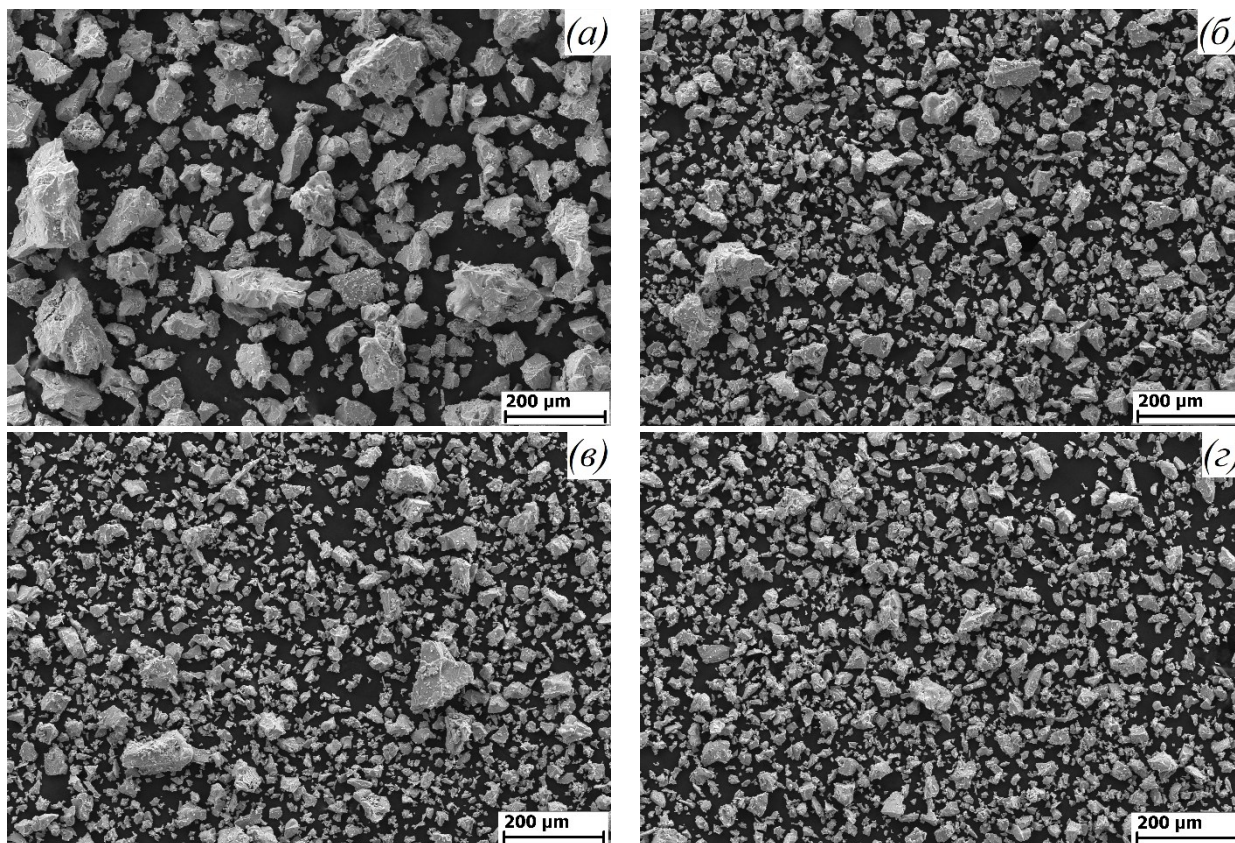


Рисунок 24 – Общий вид дегидрированного порошка титана: (а) №1 82 мкм, (б) №2 48 мкм, (в) №3 36 мкм, (г) №4 28 мкм

На изображениях (рисунок 25) с большим увеличением можно детально рассмотреть отдельно взятые частицы порошка дегидрированного титана. Определенная часть мелких частиц спекается к крупным частицам, образуя так называемые «сателлиты». Эти дефекты порождают различные виды микронеоднородности структуры, которые могут негативно влиять на технологические свойства порошков и свойства конечных порошковых изделий. Образование сателлитов вызвано вакуумированием и заданной температурой при дегидрировании. Поскольку снижение температуры и степени разреженности вакуума нежелательно, то целесообразным является

дополнительное просеивание порошка перед дегидрированием для удаления фракций порошка от 0,5 до 10 мкм. Следует отметить, что поверхность частиц титана после дегидрирования характеризуется отсутствием пор и не обладает развитой поверхностью.

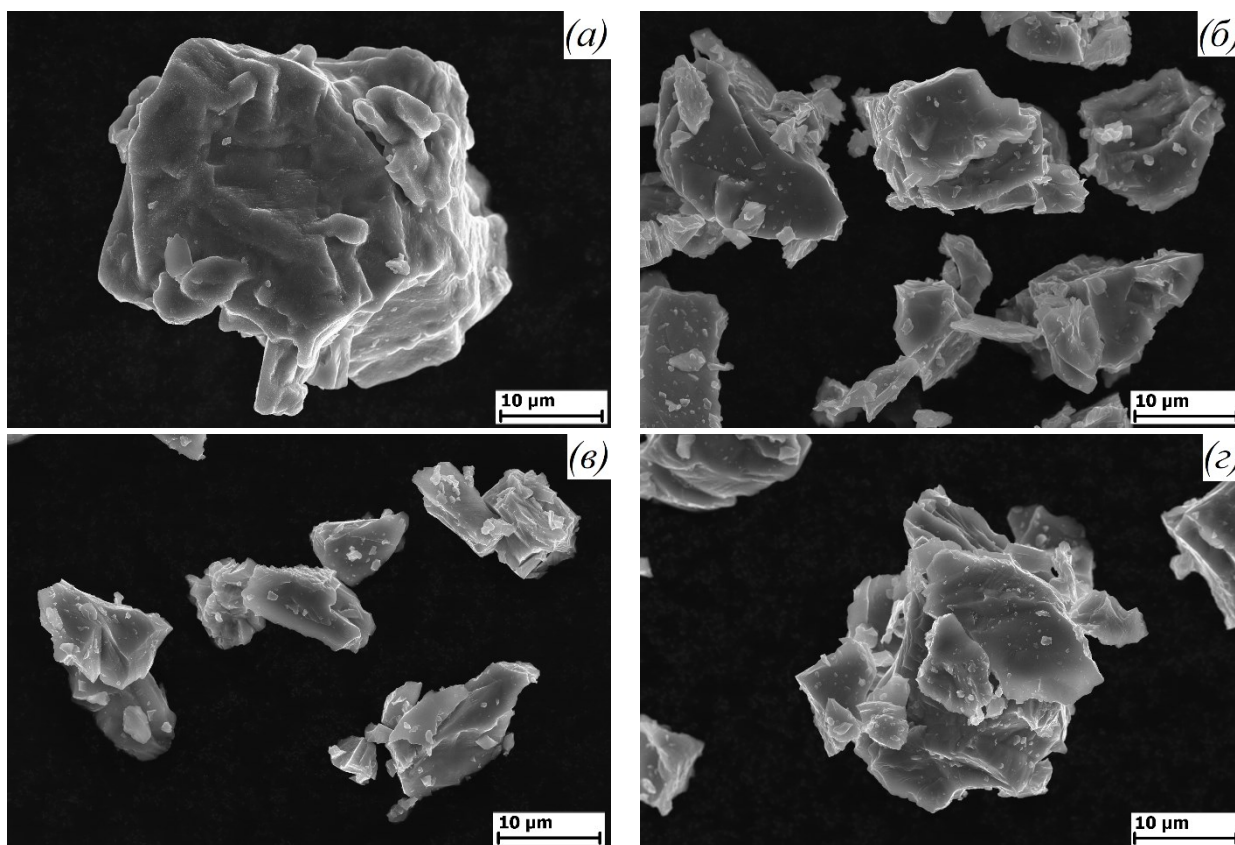


Рисунок 25 – Морфология дегидрированного порошка титана: (а) №1 82 мкм, (б) №2 48 мкм, (в) №3 36 мкм, (г) №4 28 мкм

Результаты РФА (рисунок 26) показали, что полученный порошок гидрида состоит из однофазного ϵ -Ti с тетрагональной решеткой. Данная модификация гидрида титана характеризуется высоким содержанием водорода в металле. Порошок после дегидрирования состоит из однофазного α -Ti с ГПУ решеткой. Данная модификация характерна для чистого титана.

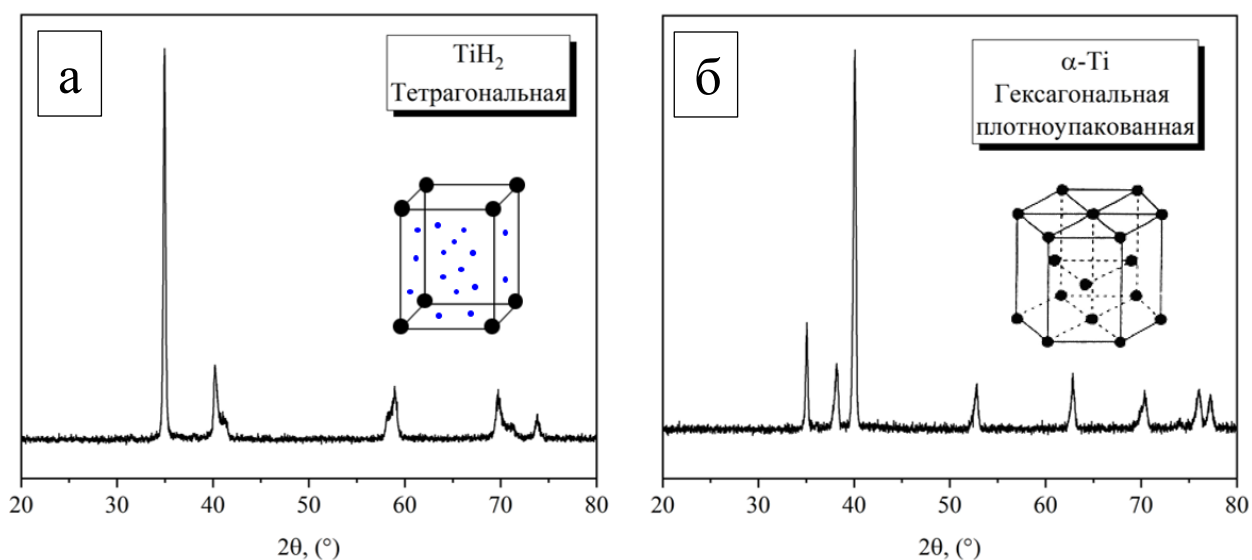


Рисунок 26 – РФА исследуемых порошков: (а) гидрид титана, (б) дегидрированный титан

Важную роль для изделий, изготавливаемых из порошков титана, играют примеси. Присутствие небольшого количества металлических примесей, например, железа или алюминия не оказывает существенного влияния на свойства конечного продукта. Содержание неметаллических примесей, например, кислорода, азота, углерода должно быть строго ограничено, поскольку они образуют с титаном твердые растворы внедрения и химические соединения, существенно снижающие пластичность титана. В связи с этим был проведен химический анализ исходного материала и синтезируемого порошка (таблица 10). В результате было установлено, что в процессе СВС-гидрирования снизилось содержание углерода и кислорода, что свидетельствует о самоочистке титановой губки. Предположительно снижение примесей происходит в процессе горения, когда идет резкое разогревание исходной титановой губки. Это приводит к значительному увеличению коэффициента диффузии и способствует диффузионному массопереносу атомов примесей к поверхности частиц. Уже на поверхности атомы примесей азота и углерода могут образовывать молекулы, которые впоследствии десорбируются в газовую фазу [74]. Содержание железа

вследствие намола от мелющих тел при механическом измельчении ввиду малого времени измельчения повышается незначительно.

Оценить чистоту титана в обобщенном виде можно по его твердости (НВ): чем больше примесей, тем выше его твердость. Кислород и азот, образующие с титаном твердые растворы внедрения, существенно снижают пластичность титана и являются вредными примесями. Кроме азота и кислорода, к числу основных примесей относят также углерод и железо. Влияние основных примесных элементов на твердость титана может быть выражена следующим приближенным эмпирическим уравнением, МПа [70].

$$HB = 1960\sqrt{N\%} + 1580\sqrt{O\%} + 450\sqrt{C\%} + 200\sqrt{Fe\%} + 57 \quad (2)$$

Как видно из уравнения наибольшее влияние на твердость титана оказывает азот, затем кислород, углерод и железо. Азот, стабилизируя α -фазу титана, повышает температуру полиморфного превращения, каждая 0,01 % азота повышает предел прочности и твердость на 20 МПа и 60 МПа соответственно. Кислород, также стабилизирует α -фазу, каждая 0,1 % повышает предел прочности на 12 МПа и твердость на 40 МПа. Азот и кислород атомы внедрения, которые хорошо растворимы в α -титане располагаются в октаэдрических пустотах, что повышает жесткость межатомных связей титана. Водород также является одной из наиболее вредных примесей в титане, поскольку сильно снижает пластичность металла и особенно ударную вязкость. Углерод мало влияет на указанные свойства титана поскольку растворяется в α -титане незначительно. Присутствие примеси железа до 0,5 % практически не оказывает влияния на механические свойства [71].

Качество изделий, получаемых из титановых порошков, напрямую зависит от чистоты исходных порошков. Поэтому важно поддерживать содержание основных примесей на минимальном уровне. Из результатов химического анализа (таблица 10) исследуемых порошков титана

установлено, что порошковые образцы крупной фракции содержат большее количество остаточного водорода 0,20 масс. % в сравнении с тонкой фракцией 0,06 масс. %. Это означает, что для образцов №1 и №2 выбранный режим дегидрирования менее эффективен. Также в процессе дегидрирования наблюдается снижение газовых примесей азота и кислорода, вероятно в этом случае вакуум способствует активной дегазации порошков [75]. Также водород, выделяющийся в процессе дегидрирования может дополнительно выступать в качестве восстановителя, образуя с примесями азота и кислорода молекулы, которые впоследствии десорбируются в газовую фазу и удаляются [76, 77]. В результате чего порошковые образцы №3 и №4 содержат наименьшее количество примесей 0,52-0,65 масс. %.

Таблица 10 – Содержание основных примесных элементов в исследуемых порошковых образцах титана

Образец (средний размер частиц)	Содержание элементов, масс. %					
	С	N	O	Fe	H	Σ
Гидрид титана	0,09	0,35	0,26	0,035	4,2	4,93
№1 (82)	0,13	0,30	0,27	0,035	0,20	0,93
№2 (48)	0,14	0,29	0,25	0,050	0,13	0,86
№3 (36)	0,13	0,15	0,22	0,070	0,08	0,65
№4 (28)	0,14	0,02	0,22	0,080	0,06	0,52

Для практических целей важное значение имеют технические характеристики порошков титана. Размер и форма частиц – это основные факторы определяющие технологические свойства порошков (насыпная плотность, текучесть, прессуемость). Технологические свойства исследуемых порошков титана представлены в таблице 11.

Насыпная плотность – объемная характеристика порошка, которая представляет собой отношение массы порошка к его объему при свободной насыпке. Насыпная плотность дегидрированного порошка титана увеличилась в сравнении с гидридом ввиду большей плотности чистого титана 4,5 г/см³. Также наблюдается тенденция уменьшения насыпной плотности с уменьшением среднего размера частиц. Большая удельная поверхность мелких частиц повышает межчастичное трение, затрудняя их перемещение относительно друг друга, что приводит к снижению насыпной плотности.

Таблица 11 – Технологические свойства исследуемых порошковых образцов

Образец	Средний размер частиц, мкм	Насыпная плотность, г/см ³	Уплотняемость, г/см ³ , при давлении 200 МПа	Пикнометрическая плотность, г/см ³	Удельная поверхность, м ² /г	Текуемость, с/50 г
Гидрид №1	115	1,38	2,83	3,79	0,6	62,72
Титан №1	82	1,74	2,66	4,43	0,7	54,60
Гидрид №2	65	1,31	2,85	3,81	0,6	Не течет
Титан №2	48	1,56	2,88	4,48	0,8	Не течет
Гидрид №3	40	1,30	2,86	3,80	0,6	Не течет
Титан №3	36	1,46	2,89	4,50	0,8	Не течет
Гидрид №4	30	1,16	2,88	3,72	0,7	Не течет
Титан №4	28	1,39	2,84	4,50	0,9	Не течет

Уплотняемость – зависимость плотности спрессованных компактов от давления прессования, которая характеризует изменение плотности порошка

при прессовании, что облегчает и удешевляет процесс холодного прессования. Порошковый образец с крупным размером частиц обладает меньшей уплотняемостью в сравнении с гидридом титана, который благодаря хрупкости ломается и заполняет пустоты. Порошок чистого титана пластичен, в связи с чем уплотняемость крупной фракции при давлении в 200 МПа затруднена. В остальном уплотняемость дегидрированных порошковых образцов совпадает с порошками исходного гидрида титана.

Пикнометрическая (истинная) плотность металлических порошков зависит от их внутренней пористости, дефектности кристаллической решетки, содержания окислов и, как правило, отличается от теоретической плотности. Из результатов определения пикнометрической плотности исследуемых порошковых образцов, можно отметить, что порошковый образец №1, обладающий наибольшим содержанием примесей, в частности водорода, имеет меньшую плотность $4,43 \text{ г/см}^3$. В целом прослеживается зависимость, чем ближе пикнометрическая плотность к теоретической, тем меньше содержания примесей в образцах.

При оценке технологических свойств порошковых материалов удельная поверхность их частиц в ряде случаев имеет важное значение. По величине удельной поверхности можно судить о некоторых физико-химических свойствах порошковых материалов, в том числе и о степени дисперсности. В связи с тем, что в процессе дегидрирования средний размер порошковых образцов уменьшился, а площадь частицы увеличилась за счет сателлитов, их удельная поверхность больше ($0,7-0,9 \text{ м}^2/\text{г}$) по сравнению с гидридом ($0,6-0,7 \text{ м}^2/\text{г}$).

Под текучестью (сыпучестью) понимают способность порошков под действием собственной силы тяжести высыпаться (течь) из отверстия какой-либо емкости. На величину текучести влияют плотность, размер и форма частиц, состояние их поверхности, влажность, характер контакта между частицами порошка. Текучесть порошка имеет большое значение, особенно при автоматическом прессовании, где производительность прессы зависит от

скорости заполнения полости пресс-форм. Плохая текучесть способствует также получению неоднородных по плотности изделий. Значения текучести полученных порошков из-за своей осколочной формы и дефектов структуры на находятся низком уровне для крупной фракции ~ 2-3 г/с, тонкая фракция не течет [71].

3.3 Получение и свойства сферических порошков титана из титановой губки комбинированием методов СВС-гидрирования, термического дегидрирования и плазменной сфероидизации

Для применения порошка титана в аддитивных технологиях им необходимо придать сферическую форму. По результатам проведенных экспериментальных исследований установлено, что плазменная обработка дегидрированного порошка титана приводит к значительному изменению морфологии частиц и получению продукта с высокой степенью сфероидизации (рисунок 27). Наличие частиц размером <1 мкм на поверхности частиц титана сферической формы (рисунок 27, б) свидетельствует о наличии в продукте плазменной обработки наноразмерной фракции ($<0,5$ масс. %), которая образовалась из-за частичного испарения материала прекурсора.

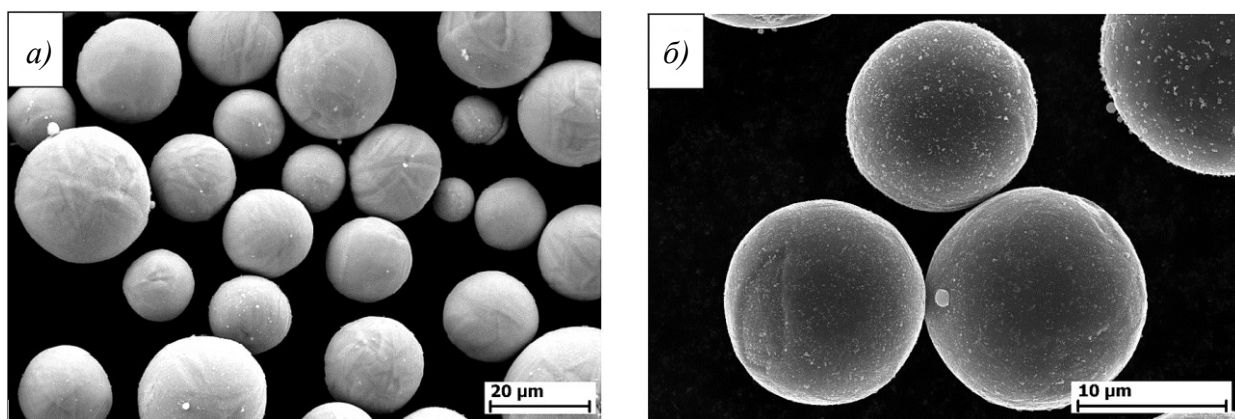


Рисунок 27 – СЭМ-изображение дегидрированного порошка титана после плазменной обработки: (а) увеличение $\times 2500$, (б) увеличение $\times 7500$

В результате проведенного гранулометрического анализа установлено, что образец дегидрированного порошка титана после плазменной обработки имеет широкое распределение частиц по размерам в диапазоне от 0,6 до 95 мкм ($D_{10} = 15,5$ мкм, $D_{50} = 33,5$ мкм, $D_{90} = 60,7$ мкм, $D_{\min} = 0,6$ мкм, $D_{\max} = 95$ мкм). Как сказано ранее, изменение характеристик дисперсного состава продукта плазменной сфероидизации по сравнению с характеристиками дисперсного состава прекурсора (рисунок 28) связано с наличием наноразмерной фракции, а также с агрегированием обрабатываемых частиц прекурсора с размером <10 мкм в потоке термической плазмы. Для снижения доли наноразмерной фракции необходимо использовать более узкий диапазон распределения частиц по размерам прекурсора и оптимизировать под его состав конструктивно-технологические параметры процесса плазменной сфероидизации.

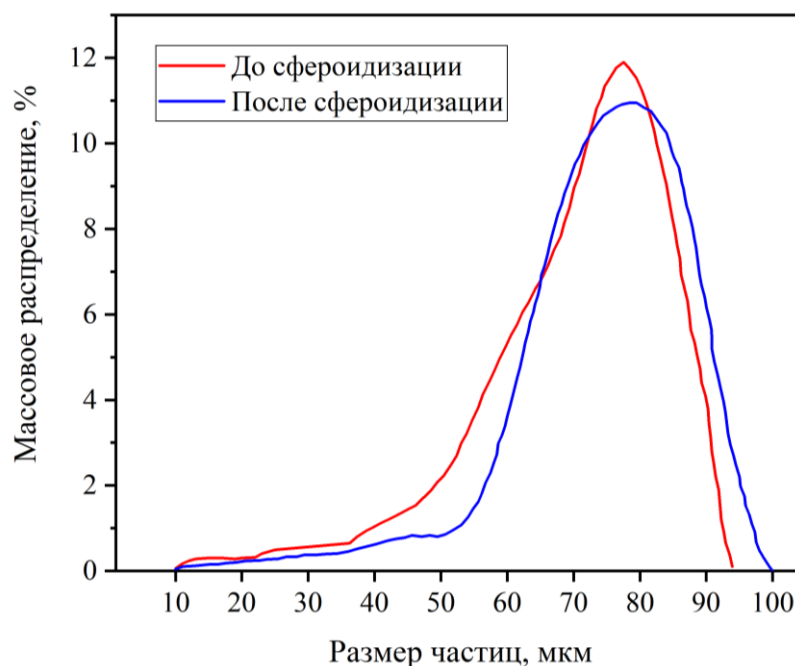


Рисунок 28 – Распределение частиц порошка титана до и после сфероидизации

По результатам химического анализа (таблица 12) содержание примесей в продукте плазменной сфероидизации находится на уровне:

кислород 0,3 масс. % и азот 0,15 масс. %. Насыпная плотность увеличилась с 1,46 до 2,54 г/см³, появилась текучесть величиной 30 с/50 г.

Несмотря на высокую заявленную чистоту титановой губки с содержанием титана 99,7 масс. %, действительная чистота губки находится на меньшем уровне. Также установлено, что в процессе СВС-гидрирования содержание углерода и кислорода уменьшилось, что свидетельствует о самоочистке титановой губки [78].

Таблица 12 – Содержание основных примесей в исследуемых образцах

Вид образца	Содержание элементов, масс. %				
	H	C	N	O	Fe
Исходная титановая губка ТГ-100	0,35	0,52	0,13	0,49	0,02
Губка после СВС-гидрирования	4,54	0,09	0,17	0,26	0,03
Гидрид после измельчения	4,40	0,13	0,16	0,25	0,08
Порошок после дегидрирования	0,07	0,14	0,15	0,30	0,08
Порошок после сфероидизации	0,07	0,08	0,15	0,30	0,08

Технологические свойства сфероидизированных порошков представлены в таблице 13. Отмечается, что после термического разложения гидроксида титана средний размер частиц несколько уменьшается.

Таблица 13 – Технологические свойства исследуемых образцов

Вид образца	Средний размер частиц, мкм	Насыпная плотность, г/см ³	Удельная поверхность, м ² /г	Текучесть, с/50 г
Гидрид после измельчения	42	1,30	0,6	Отсутствует
Порошок после дегидрирования	40	1,46	0,8	
Порошок после сфероидизации	45	2,54	0,12	30

При термическом дегидрировании титана происходит уменьшение объема элементарной ячейки в $\sim 2,5$ раза, что вызывает уменьшение среднего размера частиц. После плазменной сфероидизации размер частиц увеличился главным образом за счет поглощения мелкодисперсных частиц (< 10 мкм) крупными частицами в потоке термической плазмы. Установлено, что насыпная плотность порошков титана со сферической формой частиц почти в 1,5 раза больше по сравнению с дегидрированным порошком, что объясняется образованием гладкой поверхности, где отсутствуют выступы и неровности на поверхности частиц, которые увеличивают трение между частицами и затрудняют их перемещение относительно друг друга. Кроме того, сферическая форма обеспечивает большую плотность упаковки. Отмечено, что сфероидизированные порошки титана обладают меньшей удельной поверхностью ($0,12$ м²/г) в сравнении с осколочным прекурсором ($0,8$ м²/г). Это определяется присутствием частиц наноразмерного диапазона, полученных из-за испарения отдельных частиц прекурсора и последующей конденсации паров металла [78, 79].

Благодаря плазменной обработке частицы порошка титана приобретают сферическую форму, в связи с чем появляется текучесть величиной 30 с/50 г. Эту характеристику учитывают при определении производительности автоматических прессов, поскольку она определяет продолжительность заполнения пресс-формы порошком. Текучесть ухудшается при увлажнении порошка, увеличении его удельной поверхности и доли мелких фракций. Окисление поверхности порошка обычно улучшает текучесть в связи с уменьшением коэффициента трения между частицами.

3.4 Выводы по главе

1. Определены параметры процесса СВС-гидрирования титановой губки. Экспериментально установлена температура экзотермической реакции горения титановой губки в водороде 1050-1060 °С, которая коррелирует с

расчетными данными, полученными в программе THERMO. Определена скорость горения титановой губки в водороде - 2 мм/с. Установлено, что в процессе горения после экзотермического пика происходит плавный спад температуры и при ~ 750 °С наблюдается температурное плато. На основании полученных данных был предложен механизм горения губчатого титана процессе СВС-гидрирования: волна горения распространяется за счет теплопередачи по поверхности губки, в первую очередь в зоне реакции образуется твердый раствор водорода в титане на поверхности губки, далее водород за счет диффузии проникает вглубь губки, образуется твердый раствор водорода в титане по всему объему губки, образование TiH_2 происходит на стадии догидрирования, когда губка остывает до температуры ~ 750 °С и процесс образования TiH_2 преобладает над процессом дегидрирования.

2. Исследованы режимы механического измельчения гидрида титана в виде губки. В результате было установлено, что губка измельчается до мелкодисперсного порошка со средним размером частиц 40 мкм в среднем за 30 мин. Установлена зависимость размера частиц порошка гидрида титана от времени механического измельчения и соотношения мелющих тел к губке. Содержание примеси железа во время механического измельчения увеличивается на 0,01-0,10 масс. %. Частицы гидрида титана имеют неправильную осколочную форму.

3. Установлено, влияние размера частиц порошка гидрида титана на процесс термического дегидрирования. Режим дегидрирования порошка гидрида титана при 750 °С оптимален для тонкой фракции со средним размером частиц 30-40 мкм. Также в процессе термического разложения гидрида титана происходит уменьшение среднего размера частиц порошка на 6–28 % в зависимости от образцов. Дегидрирование при 750 °С не влияет на форму частиц, они сохранили исходную неправильную осколочную форму.

4. Определен химический состав и технологические свойства, получаемых порошков титана. По результатам химического анализа

полученный гидрид титана содержит повышенное содержание водорода 4,2 масс. %, что вызвано высоким давлением водорода при синтезе. Прослеживается зависимость, согласно которой крупные порошковые образцы содержат большее количество газовых примесей (водород, азот, кислород – Σ 0,77 масс. %) по сравнению с тонкой фракцией (Σ 0,30 масс. %). Это вызвано тем, что тонкая фракция при выбранном режиме подвергается более полному дегидрированию и дегазации порошка. Технологические свойства дегидрированных порошков, которые в целом отвечают требованиям для их применения в порошковой металлургии. Наличие сателлитов и осколочная форма частиц сильно снижают текучесть порошков, что может вызвать трудности при использовании их в автоматизированных процессах.

5. Предложен новый способ получения порошков титана со сферической формой частиц, включающий метод СВС-гидрирования и термического дегидрирования с последующей сфероидизацией полученного прекурсора в термической плазме. Исследован химический состав, морфология частиц и технологические характеристики получаемых порошков. Установлено, что плазменная обработка прекурсора приводит к значительному изменению морфологии частиц и получению продукта с высокой степенью сфероидизации. В процессе изготовления сферических порошков в конечном продукте удалось добиться следующего содержания примесей: водород 0,07 масс. %, углерод 0,08 масс. %, азот 0,15 масс. %, кислород 0,30 масс. %, железо 0,08 масс. %. Технологические характеристики сфероидизированного продукта: насыпная плотность 2,54 г/см³, удельная поверхность 0,12 м²/г, текучесть 30 с/50 г.

ГЛАВА 4. РАЗРАБОТКА МЕТОДА СВС-ГИДРИРОВАНИЯ И ТЕРМИЧЕСКОГО ДЕГИДРИРОВАНИЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРОШКОВ НА ОСНОВЕ ТИТАНА ИЗ СТРУЖКИ. СВОЙСТВА ПОЛУЧЕННЫХ ПОРОШКОВ

4.1 Разработка метода СВС-гидрирования и термического дегидрирования для получения порошка титана из титановой стружки

На основе литературных данных и в ходе серии экспериментов была разработана схема (рисунок 29) процесса СВС-гидрирования стружки [80]. Особенностью данной схемы процесса является то, что титановая стружка размещается в центре реактора, а по краям обсыпается титановая губка. В этом случае волна горения проходит по всей засыпке без затухания.

Реакционный газопроницаемый стакан заполняют смесью спрессованной титановой стружки и титановой губки в соответствии со схемой. В корпус реактора опускают реакционный стакан с засыпкой. На электровводах закрепляют иницирующую спираль, обычно это нихромовая проволока толщиной 0,5-0,7 мм. В зоне между спиралью и засыпкой размещают бумажный конверт с мелкодисперсным порошком титана. Корпус реактора подключают к системе подачи водорода по трубопроводу с нижним вентиляем. К крышке реактора подсоединяют верхний вентиль. После того как реактор загружен, его герметизируют, продувают аргоном для удаления остаточного воздуха и вакуумируют до остаточного давления не выше 10 Па. Затем верхний вентиль закрывают, через нижний вентиль напускают в реактор водород до начального давления в реакторе не менее 2 МПа. Далее нижний вентиль закрывают, подают воду в систему охлаждения и проводят иницирование реакции горения, подавая напряжение на электровводы. Нихромовая спираль нагревается, поджигая конверт с мелкодисперсным порошком титана, выделяется тепло, которое инициирует реакцию горения в засыпке. При горении титана в водороде давление в ректоре падает и,

открывая нижний клапан, подают водород в реактор, поддерживая давление газа не ниже 1 МПа, при этом давление контролируют манометром.

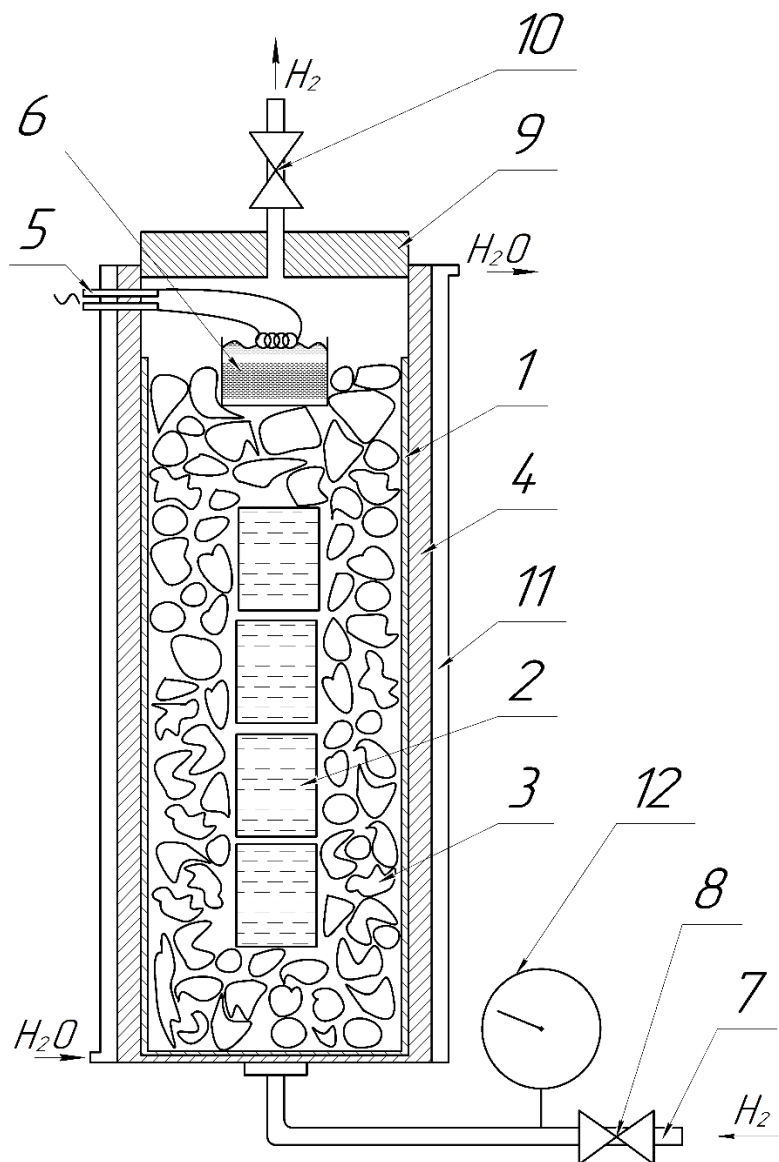


Рисунок 29 – Схема СВС-гидрирования титановой стружки: 1 – реакционный газопроницаемый стакан, 2 – спрессованная титановая стружка, 3 – титановая губка, 4 – корпус реактора, 5 – электроводы, 6 – бумажный конверт с мелкодисперсным порошком титана, 7 – газопровод, 8 – нижний клапан, 9 – крышка реактора, 10 – верхний клапан, 11 – система охлаждения, 12 – манометр

После окончания процесса горения, который определяют по окончанию быстрого падения давления, засыпку охлаждают в атмосфере водорода, при этом поддерживают давление более 0,5 МПа до полной остановки падения

давления газа. После полного охлаждения реактора верхний вентиль открывают для дожигания остаточного водорода в реакторе.

Применение титановой стружки в качестве исходного материала значительно снижает стоимость производства, так стоимость стружки в 10 раз дешевле стоимости губки. В дополнении к этому в процессе изготовления изделий из титана образуется большое количество крупной витой стружки. Данная стружка относится к отходам производства и в настоящее время из-за отсутствия эффективной промышленной технологии ее переработки складывается или идет на переплавку. Предложенный способ позволяет решить проблему с утилизацией отходов (ресурсосбережение). Процесс безвреден для окружающей среды и человека [80].

Прессование титановой стружки (рисунок 30, а) проводили с целью повышения теплопроводности. Прессование стружки до относительной плотности менее 0,3 приводит к разрушению брикета после извлечения из пресс-формы. Для прессования до относительной плотности более 0,55 необходимо прилагать большие давления в процессе прессования, что снижает эффективность метода.

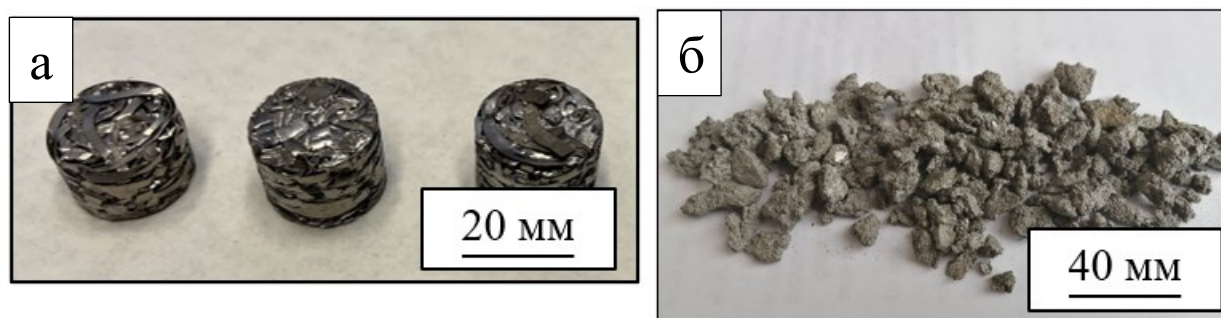


Рисунок 30 – Общий вид исходных компонентов перед СВС-гидрированием:

(а) спрессованная титановая стружка ВТ1-0, (б) титановая губка

Использование смеси спрессованной титановой стружки и титана губчатого менее 50 масс. %, не обеспечивает стабильность процесса горения, что приводит к затуханию. При использовании смеси спрессованной титановой стружки и титана губчатого более 70 масс. % доля стружки

низкая, что снижает экономический эффект способа. Применение спрессованной титановой стружки с титаном губчатым в количестве 50-70 масс. % приводит к получению насыщенного водородом продукта, который легко измельчается до нужной дисперсности без изменения химического состава.

Начальное давление водорода в реакторе более 2 МПа обеспечивает стабильность процесса горения, меньшее давление приводит к срыву горения. Давление водорода более 1 МПа при самораспространяющемся высокотемпературном синтезе обеспечивает полноту процесса горения, что приводит к получению насыщенного водородом продукта, меньшее давление может привести к срыву горения или получению непрореагировавшего продукта.

Полученный продукт представляет собой гидрид титана в виде губки и спрессованной стружки, которая легко отделяется друг от друга. Далее стружку и губку измельчают в шаровой мельнице в течение 0,5-1,5 часа с получением порошка гидрида титана с размером частиц 20-80 мкм. Размер частиц регулируется временем измельчения. Данное распределение частиц наиболее востребовано в порошковой металлургии титана [80].

4.2 Свойства порошка ВТ1-0, полученного из стружки методом СВС-гидрирования и дегидрирования

Изучение результата РФА порошка гидрида титана (рисунок 31), полученного из стружки титана, показало, что синтезированный гидрид имеет δ -фазу с гранецентрированной кубической решеткой (ГЦК), с параметром $a = 4.417 \text{ \AA}$. Известно, что параметр решетки гидрида титана тем больше, чем больше в нем концентрация водорода и может достигать для ГЦК $a = 4.454 \text{ \AA}$. Также из диаграммы состояния титан-водород (рисунок 2) можно отметить, что у гидрида титана существует более богатая водородом тетрагональная модификация ε -фаза [81]. Несмотря на одинаковые условия СВС-гидрирования титановой губки и стружки, губка обладает

тетрагональной решеткой (рисунок 31), которая характеризуется большим содержанием водорода в сравнении с ГЦК. Это указывает на то, что насыщение водородом титановой стружки в процессе синтеза происходит в меньшей степени.

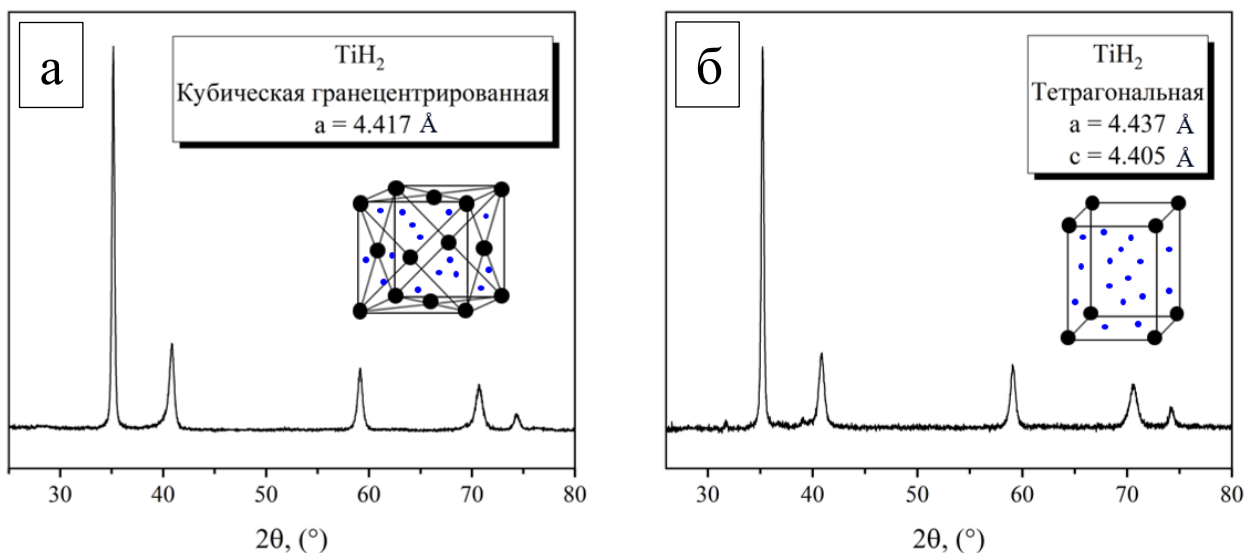


Рисунок 31 – РФА исследуемых порошков: (а) титановая стружка ВТ1-0, (б) титановая губка

Основным отличием губки от стружки является размер и состояние поверхности. Изучение поверхности титановой стружки до гидрирования (рисунок 32, а), показало, что она характеризуется практически гладкой, глянцевой поверхностью. В связи с этим был сделан вывод, что поверхность титановой губки (рисунок 32, б) в связи с развитой, пористой поверхностью лучше адсорбирует водород в процессе СВС-гидрирования, благодаря чему содержание водорода титановой губке больше. Несмотря на меньшее содержание водорода в стружке, она имела необходимую хрупкость для измельчения в порошок со средним размером частиц 20-80 мкм [80].

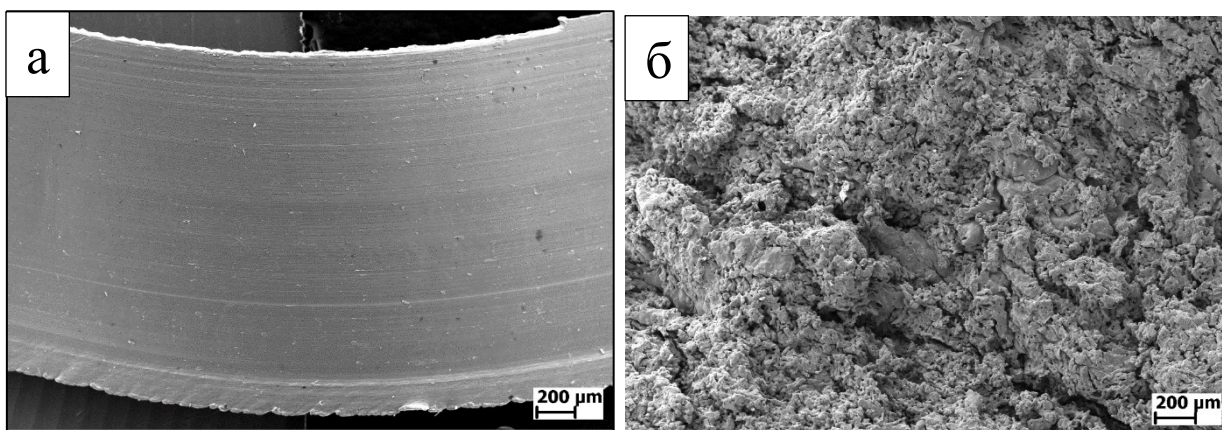


Рисунок 32 – Поверхность исходных титановых материалов: (а) титановая стружка VT1-0, (б) титановая губка

На рисунке 33 представлены (СЭМ) изображения частиц гидрида титана из стружки после измельчения. Средний размер частиц 20-80 мкм. Порошок, полученный из стружки, имеет осколочную неправильную форму, типичную для порошков гидрида титана [48, 82].

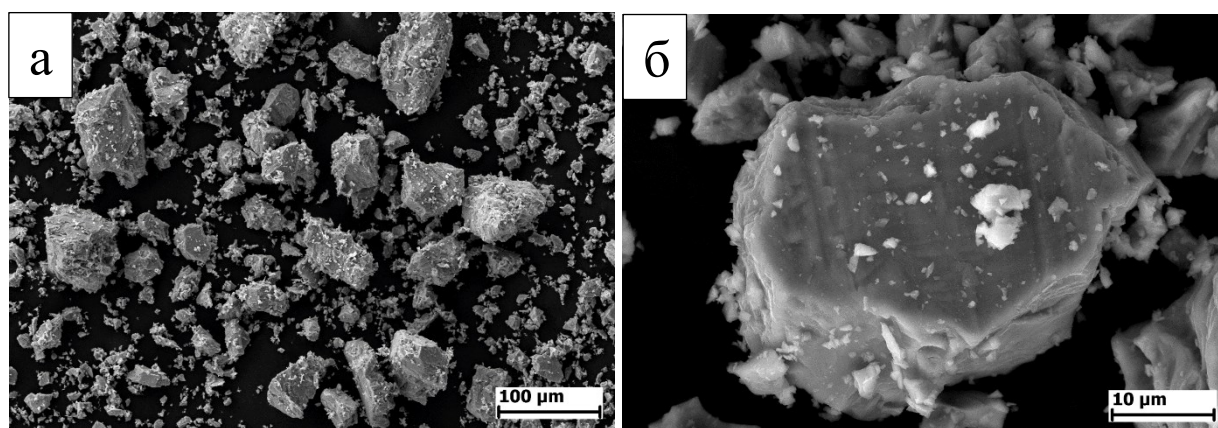


Рисунок 33 – СЭМ изображения частиц гидрида титана, полученных после измельчения стружки: (а) увеличение $\times 500$, (б) увеличение $\times 5000$

Гладкая поверхность частиц указывает на хрупкое разрушение при измельчении. При детальном рассмотрении порошка определенная часть мелких частиц налипает к крупным частицам, образуя так называемые «сателлиты». Они порождают различные виды микронеоднородности структуры, которые могут негативно влиять на свойства порошков и

свойства конечных порошковых изделий. Ввиду этого, целесообразным является просеивание порошка, для удаления фракций порошка менее 20 мкм.

Результаты химического анализа исследуемых материалов, полученных из стружки представлены в таблице 14. Содержание водорода в порошке гидрида титана, полученного из стружки 4,05 масс. %. Содержание водорода соответствует стехиометрическому составу TiH_2 . Установлено, что после СВС-гидрирования значительно повысилось количество примеси кислорода (до 0,42 масс. %). Предположительно кислород, который присутствует в газообразном водороде и остаточный воздух в реакторе являются основными источниками загрязнения кислородом. В связи с этим, рекомендуется применение газообразного водорода высокой чистоты и проведение мероприятий по минимизации остаточного воздуха в реакторе. Содержание углерода и железа в процессе СВС-гидрирования не изменилось и составило 0,04 масс. % и 0,01 масс. % соответственно.

Таблица 14 – Содержание основных примесей в исследуемых порошках, полученных из стружки

	Примеси, масс. %			
	Водород	Кислород	Углерод	Железо
Порошок TiH_2	4,05	0,42	0,04	0,01
Порошок Ti	0,0075	0,59	0,04	0,01

Далее измельченная стружка подвергалась термическому дегидрированию в вакуумной печи. Процесс дегидрирования и его режимы были аналогичны режиму дегидрирования гидрида титана, полученного из губки. Из полученного порошка титана отбирались пробы для проведения анализов.

Результаты РФА порошка после термического дегидрирования (рисунок 34) показали, что полученный порошок титана обладает гексагональной плотноупакованной решеткой (ГПУ), которая соответствует

α -Ti, с параметрами решетки $a=2.951 \text{ \AA}$ и $c=4.696 \text{ \AA}$. Полученные параметры решетки максимально приближены к эталонным $a=2.951 \text{ \AA}$ и $c=4.697 \text{ \AA}$ для α -Ti, что позволяет судить о минимальном содержании дефектов решетки. Кроме того, было достигнуто низкое содержание водорода в дегидрированном порошке титана 0,0075 масс. %. Низкое содержание водорода обуславливается оптимально подобранным режимом термического дегидрирования. Чистый титан, являясь хорошим газопоглотителем, активно поглощает кислород из атмосферного воздуха. В связи с этим порошок дегидрированного титана обладая повышенной активностью взаимодействует с воздухом после извлечения из печи, что приводит к повышению примеси кислорода в продукте до 0,59 масс. %. Во избежание загрязнения продукта газовыми примесями, необходимо применять дополнительные меры для минимизации контакта порошка с воздухом и его пассивации. Содержание углерода железа в процессе термического дегидрирования не изменилось и составило 0,04 масс. % и 0,01 масс. % соответственно.

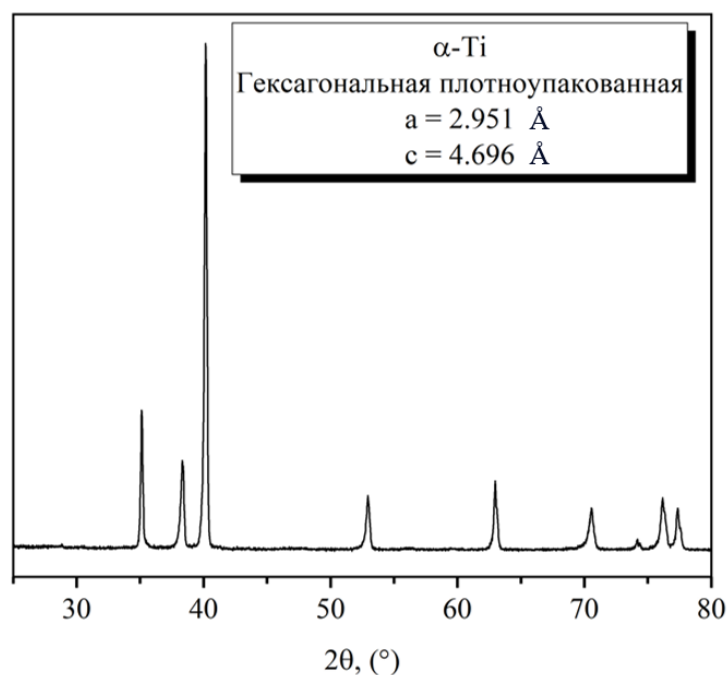


Рисунок 34 – РФА порошка из стружки титана после дегидрирования

На рисунке 35 представлены микрофотографии порошка после проведения термического дегидрирования. Средний размер частиц после дегидрирования не изменился и составил 20-80 мкм. Кроме того, можно увидеть, что также как и в порошке гидрида титана на поверхности крупных частиц титана присутствуют «сателлиты». В целом морфология частиц дегидрированных порошков очень похожа на морфологию частиц порошка после измельчения, и он сохранил полигональную осколочную форму [80].

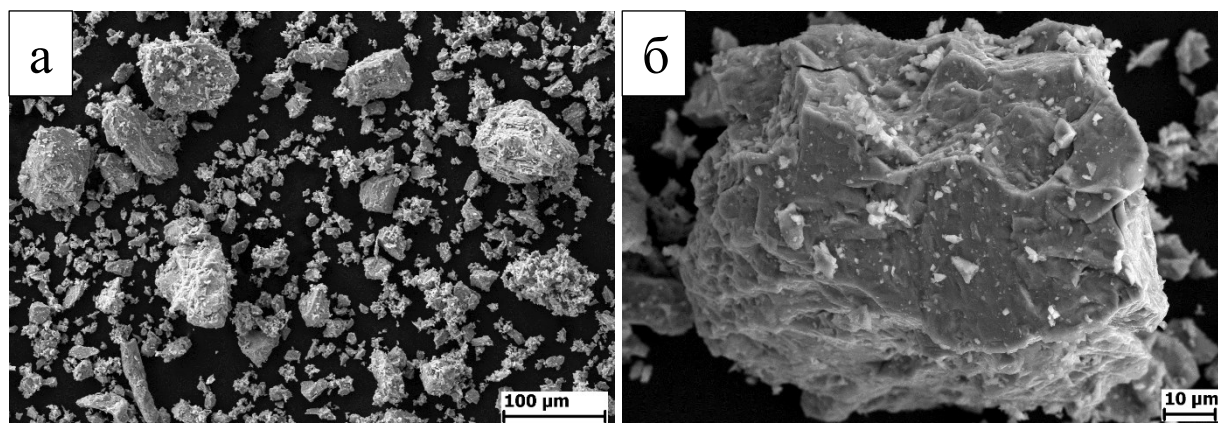


Рисунок 35 – СЭМ изображения частиц дегидрированного титана, полученных из стружки: (а) увеличение $\times 500$, (б) увеличение $\times 2500$

4.3 Свойства порошка ВТ6, полученного из стружки методом СВС-гидрирования и дегидрирования

Сплав ВТ6 является одним из самых широко применяемых промышленно освоенных титановых сплавов. Дополнительное легирование сплава ВТ6 водородом сопровождается известными преобразованиями его структуры [83-89], связанными с сильным β -стабилизирующим действием водорода. Общие закономерности сводятся к следующим:

- с ростом концентрации водорода происходит увеличение объемной доли β -фазы, параметр решетки которой монотонно возрастает до начала выделения гидридной фазы;
- водород замедляет диффузию основных легирующих элементов, вследствие чего уменьшаются критические скорости охлаждения;

- увеличение объемной доли стабилизированной водородом β -фазы и большое различие в диффузионной подвижности водорода и элементов замещения приводит к перераспределению легирующих элементов между α - и β -фазами в процессе наводороживания сплава: α -фаза обогащается алюминием, а β -фаза – ванадием.

Для получения порошка ВТ6 из стружки использовали аналогичную схему, которую применяли для получения порошка из ВТ1-0. Основными легирующими элементами сплава ВТ6 являются алюминий и ванадий, ввиду чего его фазовый состав, структура и свойства отличаются от чистого титана (ВТ1-0). В связи с этим было исследовано, как изменяются основные свойства ВТ6 в процессе получения порошка методом СВС-гидрирования и термического дегидрирования.

Исследование исходного прутка ВТ6 показало, что его фазовый состав (рисунок 36) состоит из основной α -фазы с небольшой долей ($\sim 10\%$) β -фазы, что характерно для сплава ВТ6.

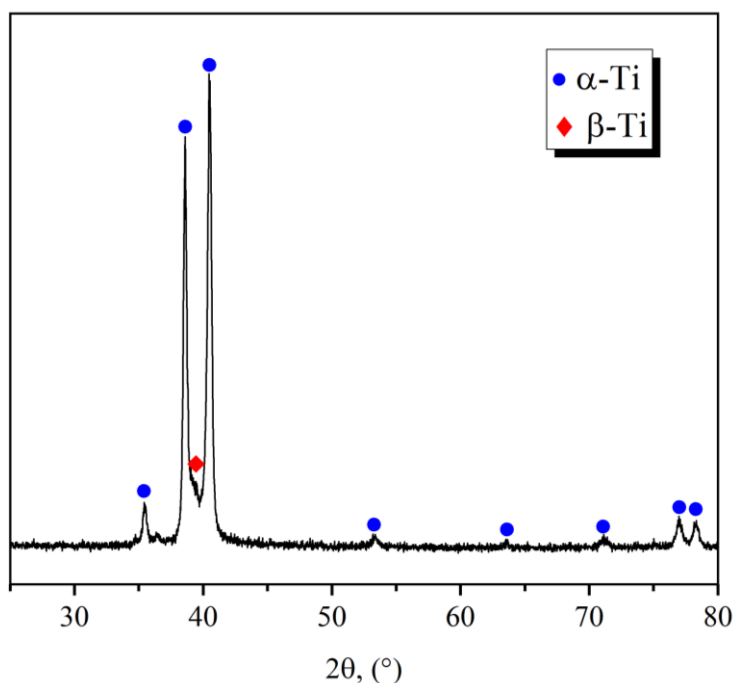


Рисунок 36 – РФА исходного прутка ВТ6

Структура исходного ВТ6 состоит из пластинчатой α -фазы, с расположенной на границе зерен β -фазой (рисунок 37). Структура имеет игольчатое строение, являющееся следствием протекания мартенситного превращения, вызванного горячей прокаткой исходно прутка. Формирование игольчатого строения вызвано тем, что в процессе горячей деформации в двухфазной области β -фаза переходит в α' -структуру. Если деформация протекает в $(\alpha + \beta)$ -области, тогда бывшие β -зерна вытягиваются, α -пластины располагаются параллельно. Температура деформации обеспечивает получение однородного β -титана игольчатого строения, характеризующегося большим размером зерна. При деформации в β – области зерна вытягиваются в направлении течения металла, а при достижении определенной степени деформации может произойти рекристаллизация и образоваться новые зерна [90-93].

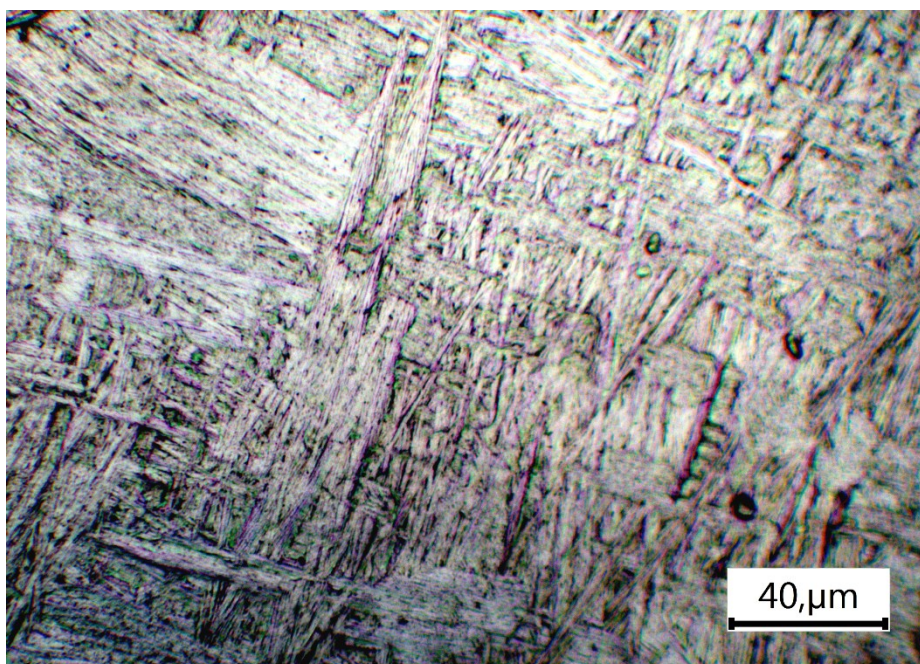


Рисунок 37 – Пластинчатая структура исходного титанового сплава ВТ6

Исследование поверхности стружки показало, что после СВС-гидрирования на её поверхности образуются трещины, вызванные увеличением объёма решетки (рисунок 38).

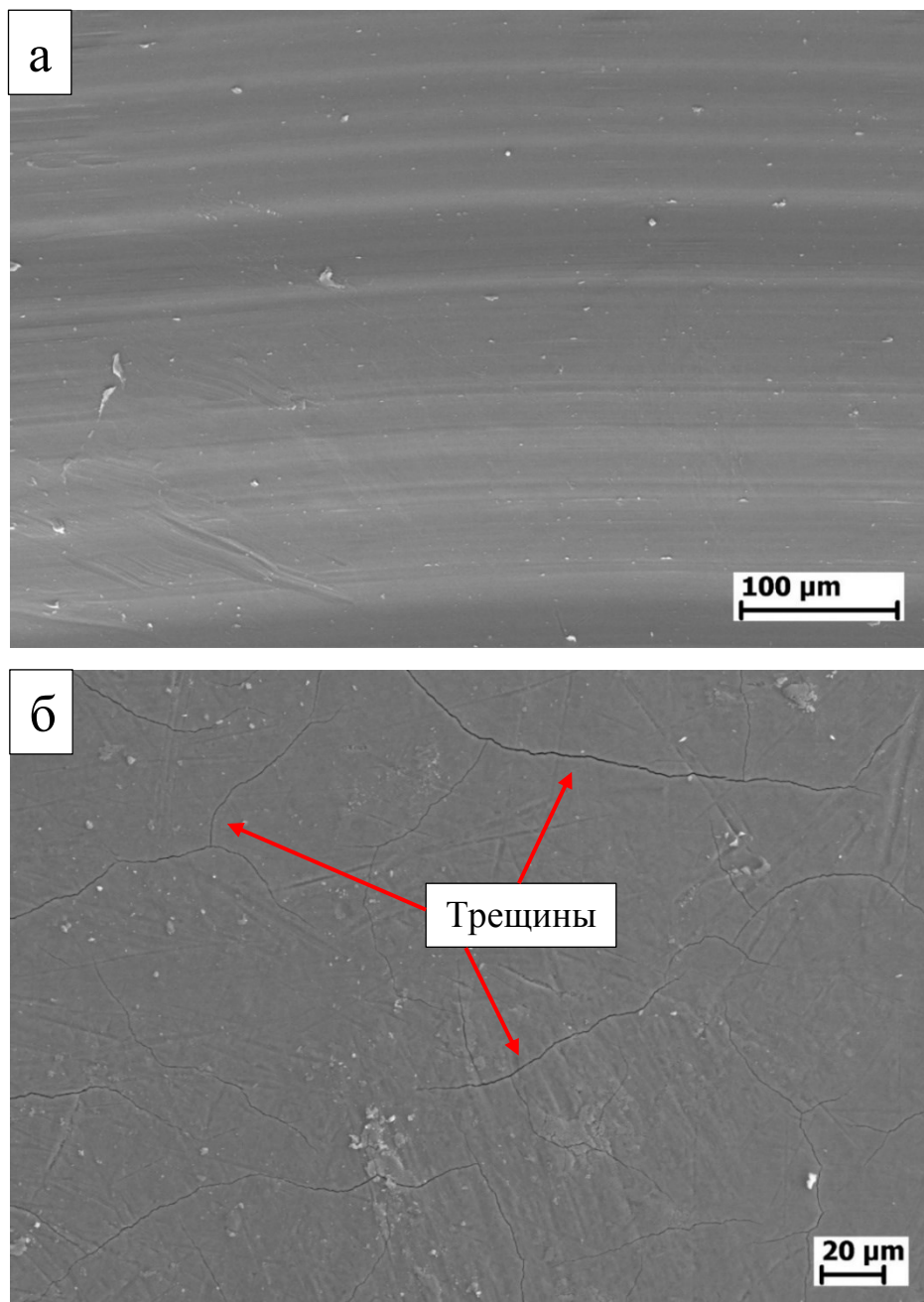


Рисунок 38 – Поверхность стружки ВТ6: (а) до и (б) после СВС-гидрирования

После СВС-гидрирования стружка отделялась от губки и измельчалась, благодаря образованию гидридов, стружку удалось измельчить в мелкодисперсный порошок с размером частиц 20-40 мкм (рисунок 39).

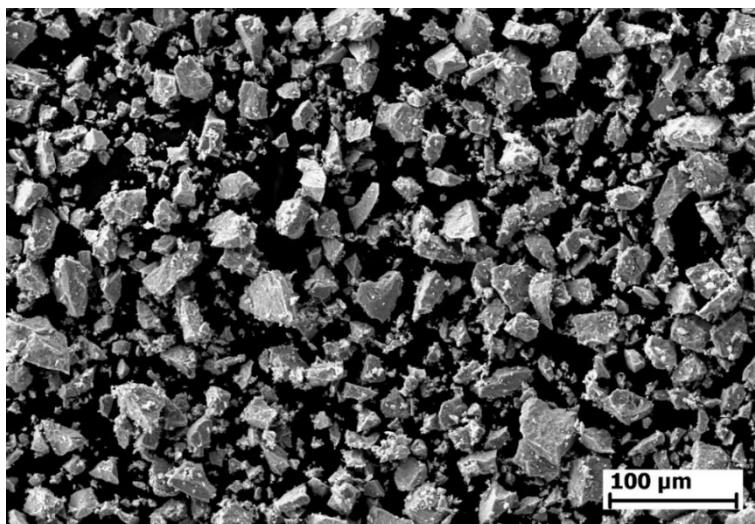


Рисунок 39 – СЭМ порошка ВТ6 после СВС-гидрирования и измельчения

Результаты РФА (рисунок 40) показали, что получен однофазный гидрид. Это говорит о полном протекании процесса гидрирования и высокой концентрации водорода в сплаве.

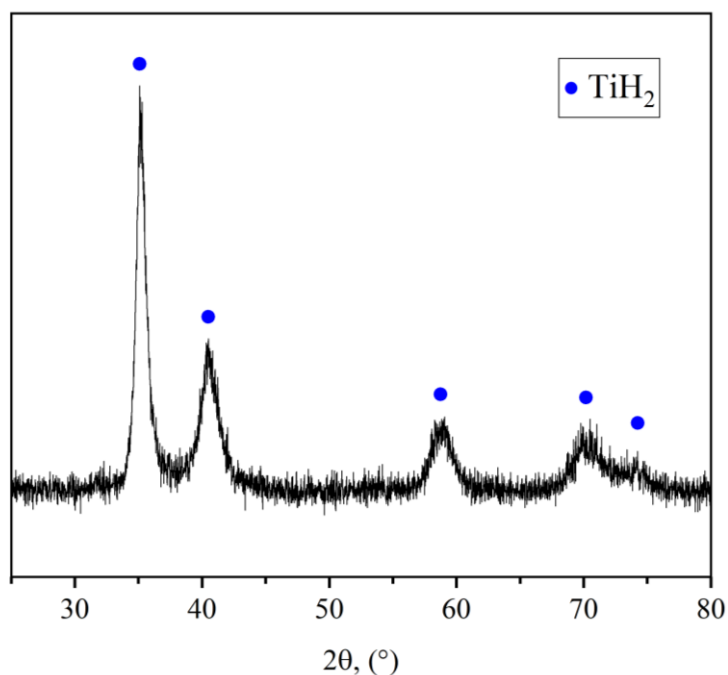


Рисунок 40 – РФА порошка ВТ6 после СВС-гидрирования и измельчения

Заключительной стадией для получения порошка ВТ6 является вакуумный отжиг (дегидрирование), который условно можно разделить на высокотемпературный и низкотемпературный. Высокотемпературный

вакуумный отжиг (800-900 °С) обычно применяют для снижения содержания (удаления) водорода до безопасных концентраций. При этом не преследуется цель путем изменения параметров отжига повлиять на фазовые превращения, протекающие в сплаве при дегазации. Низкотемпературный отжиг (600-700 °С), напротив, применяется для управления фазовым составом и структурой. Так, при низкотемпературном вакуумном отжиге реализуется возможность измельчения структуры, так как в процессе отжига вследствие низкой диффузионной подвижности основных легирующих элементов при ($\beta \rightarrow \alpha$)-превращении процессы зарождения новых частиц α -фазы должны преобладать над процессами их роста. В исследованиях [87,89] было показано, что после наводороживания в ($\alpha+\beta$)-области и низкотемпературного вакуумного отжига в сплаве ВТ6 формируется ($\alpha+\alpha_2+\beta$)-структура, не свойственная ему в равновесных условиях. В связи с этим при последующем нагреве до температур обработки и/или эксплуатации возможно протекание диффузионных процессов, приводящих к преобразованию сформировавшейся на стадии вакуумного отжига метастабильной структуры. Для определения технологических (в первую очередь, температурно-временных) параметров дальнейшей обработки порошков из сплава ВТ6, необходимо исследовать температурные пределы стабильности гетерофазной ($\alpha+\alpha_2+\beta$)-структуры. Это позволит рационально выбирать технологические режимы обработки, при которых сформировавшаяся структура будет сохраняться в течение необходимого периода времени.

Результаты РФА (рисунок 41) порошка после термического дегидрирования при 750 °С показали, что полученный порошок ВТ6 имеет аналогичный фазовый состав исходно прутка.

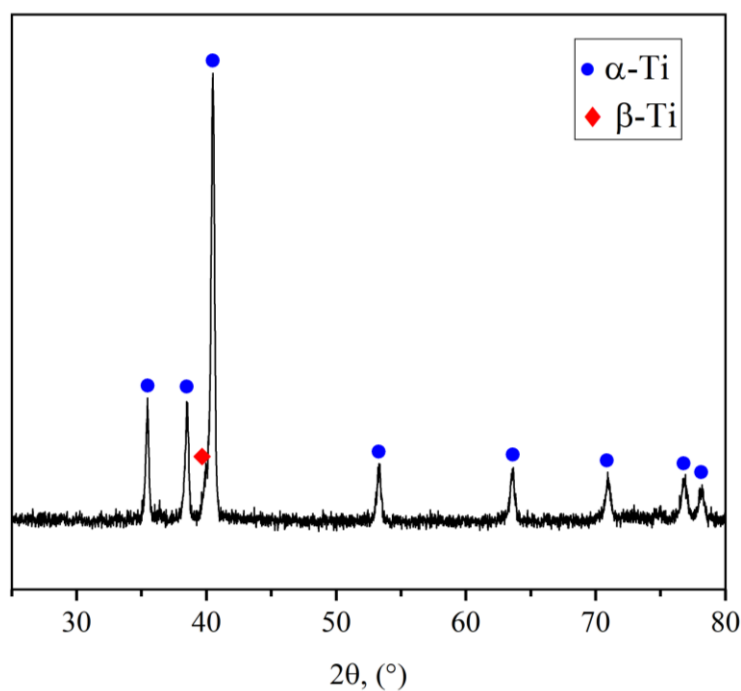


Рисунок 41 – РФА порошка ВТ6 после дегидрирования

Морфология частиц дегидрированных порошков не изменилась он сохранил полигональную осколочную форму рисунок 42.

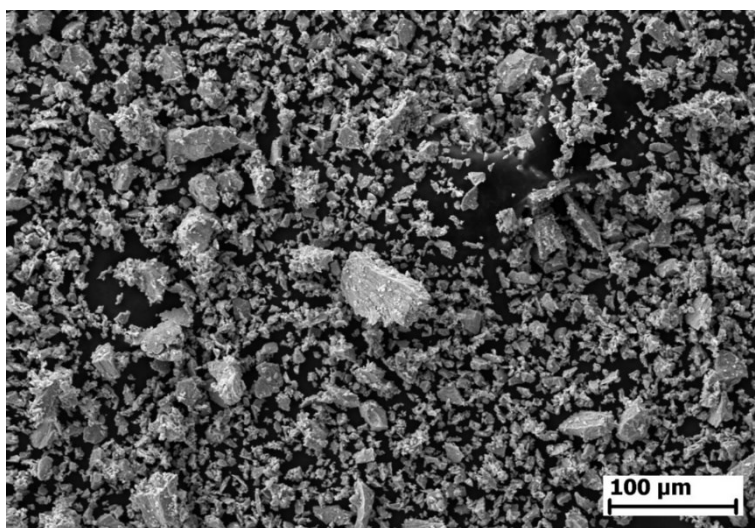


Рисунок 42 – Морфология порошка ВТ6 из стружки после дегидрирования

Результаты химического анализа исследуемых порошков из сплава ВТ6, представлены в таблице 15. Содержание водорода в порошке гидрида титана, полученного из стружки, составило 3,4 масс. %. Содержание

углерода, алюминия и ванадия в процессе СВС-гидрирования значительно не изменилось.

Таблица 15 – Содержание основных элементов в исследуемых порошках ВТ6, полученных из стружки

Примеси, масс. %					
	Водород	Кислород	Алюминий	Ванадий	Углерод
Порошок гидрида ВТ6	3,4	0,2	5,10	3,8	0,06
Порошок ВТ6	0,025	0,57	5,25	3,9	0,05

Получение порошков ВТ6 методом СВС-гидрирования и дегидрирования не приводит к изменению содержания Al, C, и V на протяжении всего технологического процесса. Содержание водорода сильно варьировалось, но конечное содержание водорода соответствует стандарту, в то время как содержание кислорода превышает верхний предел, установленный стандартом.

4.4 Выводы по главе

1. Разработана схема СВС-гидрирования титановой стружки (ВТ1-0, ВТ6) в реакторе СВС. Особенностью данной схемы процесса является размещение спрессованной титановой стружки в центре реактора, а по краям обсыпается титановая губка. Установлено, что для горения титановой стружки в водороде в режиме СВС необходимо предварительное прессование стружки до относительной плотности 0,3-0,5. Прессование повышает плотность засыпки, благодаря чему обеспечивается необходимая теплопроводность для успешного прохождения СВС-гидрирования и получения хрупкого гидрида по всему объему титановой стружки. Использование смеси спрессованной титановой стружки и титана губчатого менее 50 масс. %, не обеспечивает стабильность процесса горения, что

приводит к затуханию. При использовании смеси спрессованной титановой стружки и титана губчатого более 70 масс. % доля стружки низкая, что снижает экономический эффект способа. Применение спрессованной титановой стружки с титаном губчатым в количестве 50-70 масс. % приводит к получению насыщенного водородом продукта, который легко измельчается до нужной дисперсности без изменения химического состава.

2. Установлено, что после СВС-гидрирования титановая стружка (BT1-0) имеет δ -фазу, а титановая губка более насыщенную водородом ε -фазу. Такое различие вызвано меньшим содержанием водорода в стружке. Титановая губка ввиду более развитой пористой поверхности лучше адсорбирует водород в процессе СВС-гидрирования, благодаря чему содержание водорода в ней больше. Несмотря на меньшее содержание водорода в стружке, она обладала необходимой хрупкостью для измельчения в мелкодисперсный порошок. Содержание водорода в порошке гидроксида титана, полученного из стружки (BT1-0) 4,05 масс. %. Последующая термическая обработка в вакууме позволила получить порошок титана с α -фазой, осколочной морфологией и содержанием основных примесей: водород 0,007 масс. %, углерод 0,04 масс. %, кислород 0,59 масс. %.

3. Методом СВС-гидрирования и дегидрирования был получен порошок титана из стружки (BT6), который соответствует характеристикам сплава BT6. Изучена морфология, фазовый и химический состав получаемых порошков. Результаты РФА исходного прутка BT6 и порошка после дегидрирования показали, что фазовый состав состоит из основной α -фазы с небольшой долей (~ 10 %) β -фазы, что характерно для сплава BT6. Содержание основных примесей: водород 0,025 масс. %, углерод 0,05 масс. %, кислород 0,57 масс. % и легирующих элементов: алюминий 5,25 масс. %, ванадий 3,9 масс. %. Применение стружки в качестве исходного сырья позволяет решить проблему с утилизацией отходов титановых сплавов.

ГЛАВА 5. ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ ПОРОШКОВ ТИТАНА, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ СВС-ГИДРИРОВАНИЯ И ТЕРМИЧЕСКОГО ДЕГИДРИРОВАНИЯ. ОЦЕНКА ЭКОНОМИЧЕСКОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ МЕТОДА

Титан занимает среди элементов лидирующее место в процессах СВС, так как входит в состав большинства продуктов СВС. Это связано, прежде всего, с его высокой химической активностью, широкой распространенностью в природе и довольно хорошо отлаженным промышленным производством. Помимо этого, его чаще других элементов используют как вспомогательный материал в составах для воспламенения и подогрева исходных шихт (в качестве химических печей). Последнее связано с тем, что реакции образования соединений титана с неметаллами (бором, углеродом и др.) имеют более высокий экзотермический эффект по сравнению с другими металлами: так, теплота образования WC – 43 калл/г, а TiC – 736 калл/г [94, 95]. В связи с чем получаемый порошок титана в процессе СВС-гидрирования и дегидрирования был в первую очередь апробирован в экспериментах СВС. В дополнении к этому синтезированный порошок гидрида титана использовался для изготовления образцов пористого титана. Пористый титан является весьма востребованным и уникальным материалом, сочетающим низкую плотность и высокие функциональные свойства, что делает его привлекательным для промышленного применения, например, как химический фильтр, газодиффузионный слой, поглотитель энергии, медицинский имплантат, носитель катализатора и т.д.

5.1 Влияние условий спекания и содержания порообразователя в исходной смеси на характеристики пористого титана, изготовленного из порошка TiH₂

В работах [96, 97] пористый титан из гидрида получали методами порошковой металлургии. Гидрид титана синтезировали методом СВС-

гидрирования титановой губки. Использовали титановую губку марки ТГ-100 (ГОСТ 17746-96). Размер частиц титановой губки составлял от 5 до 20 мм. Полученный гидрид титана TiH_2 подвергали последующему размолу и получали порошок с размером частиц менее 45 мкм и чистотой 99,4 масс. %. Полученный порошок гидрида титана имел примеси, масс. %: С – 0,09; N – 0,17; O – 0,26; Fe – 0,03. Пикнометрическая плотность порошка гидрида титана $3,80 \pm 0,01$ г/см³. Частицы порошка имеют оскольчатую форму.

Метод спекания порошков с использованием удаляемых порообразователей позволяет регулировать пористость, форму и размер пор, распределение пор по размерам, доли открытых и закрытых пор. В качестве порообразователей пористого титана использовали бикарбонат аммония (ГОСТ 3762-78) NH_4HCO_3 (плотность 1,58 г/см³), взятого в качестве временного порообразователя. От бикарбоната аммония была взята фракция с размером частиц 200-315 мкм. Разложение бикарбоната аммония происходит при относительно низкой температуре, выделяются газы продукты H_2O , NH_3 и CO_2 , которые не оказывают влияния на фазовый состав спеченных прессовок.

Смешение гидрида титана и порообразователя выполняли в турбулентном смесителе С 2.0 (Россия). Прессование образцов из шихт проводили на гидравлическом прессе KNUTH HP15 фирмы Knuth (Германия). Одноосное одностороннее прессование под давлением 300 МПа выполняли в разъемной цилиндрической матрице диаметром 13,6 мм. На засыпку брали около 10 г шихты.

Отжиг спрессованных заготовок для дегидрирования гидрида титана и удаления порообразователя выполняли в печи GSL-1500X-40 (Китай). Спекание образцов в вакууме выполнено в шахтной вакуумной электропечи СШВ-1.2,5/25И1. Спекание в аргоне высокой чистоты (ТУ 6-21-12-94) проводили в печи GSL-1500.

Основными стадиями изготовления пористых образцов методом порошковой металлургии являлись: 1 - изготовление шихт из смеси порошка

гидрида титана TiH_2 с порошком бикарбоната аммония; 2 - прессование заготовок; 3 – отжиг заготовок для удаления порообразователя и дегидрирования гидрида титана; 4 – окончательное спекание. Для синтеза образцов с различными значениями пористости доля порообразователя в шихтах варьировалась от 0 до 60 объемных процентов.

Спрессованные заготовки подвергали отжигу для удаления порообразователя NH_4HCO_3 из прессовок и дегидрирования TiH_2 . Отжиг проводили в вакууме (остаточное давление около 10 Па) по режиму: нагрев до 100 °С за 50 минут, далее без выдержки нагрев до 800 °С за 30 мин, выдержка при этой температуре 120 мин, охлаждение с печью. В результате отжига в процессе нагрева до 100 °С происходило разложение порообразователя с выделением газообразных продуктов по реакции $NH_4HCO_3 \rightarrow NH_3 + H_2O + CO_2$. Дальнейший нагрев и выдержка при 800 °С приводил к выделению водорода из гидрида титана по реакции $TiH_2 \rightarrow Ti + H_2$ [68]. Таким образом, получались слабо спеченные и потому непрочные пористые титановые заготовки, которые далее подвергались окончательному спеканию при более высокой температуре. На рисунке 43 представлены зависимости плотности прессовок и плотности образцов после отжига при 800 °С.

Интересно отметить, что после отжига плотность заготовок с содержанием порообразователя до 30 об. % увеличивается, тогда как плотность заготовок с большим содержанием порообразователя уменьшается. Видно, что графики плотностей прессовок и отожженных образцов пересекаются и это естественно. Очевидно, что плотность прессовки без порообразователя после отжига увеличивается благодаря переходу TiH_2 ($3,75 \text{ г/см}^3$) в более плотный $\alpha-Ti$ ($4,5 \text{ г/см}^3$) и частичному спеканию последнего. Прессовка с содержанием порообразователя 60 об. % дополнительно подвергается процессу выхода газов вследствие разложения порообразователя, который уменьшает массу образца. Последний процесс

является определяющим, потому что относительная плотность такой прессовки уменьшилась на 33 %.

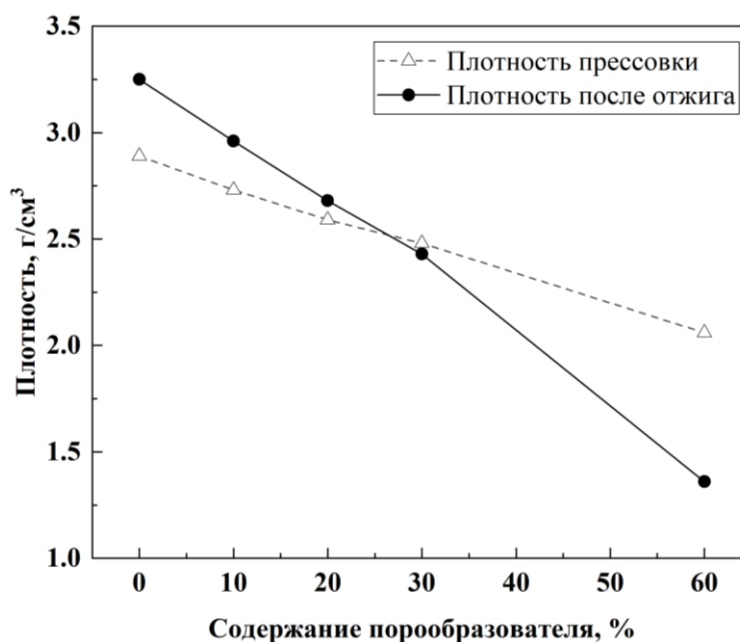


Рисунок 43 – Зависимости плотности прессовок и плотности образцов после отжига при 800 °С от содержания порообразователя в шихте

В точке пересечения графиков наблюдается баланс между процессами дегидрирования TiH_2 , спекания и потери массы при разложении порообразователя, поэтому плотность в данной точке не изменяется.

Для более глубокого спекания температуры в 800 °С явно недостаточно (температура плавления титана 1675 °С). Заключительная стадия обработки образцов – окончательное спекание. В работе [98] при получении компактного титана из порошков гидрида титана спекание проводили при температуре 1250 °С. В настоящей работе стояла цель получить пористые материалы. Поэтому образцы спекали при более низких температурах 1150 и 1200 °С. Использовали две среды спекания - вакуум и аргон. Режим спекания – нагрев до температуры спекания за 60 мин, выдержка при температуре спекания в течение 150 мин, далее охлаждение с печью.

Общий вид и характерная микроструктура пористого титана после спекания приведена на рисунке 44. Размер пор составляет 10–200 мкм, при

этом основная масса пор имеет размер ≈ 100 мкм. Это меньше размера частиц порообразователя на 5-30 % и вызвано объемной усадкой материала в процессе спекания.

Влияние содержания порообразователя в исходной смеси на характеристики пористости изготовленных образцов показаны на рисунках 45 и 46. Здесь представлены данные плотности, общей, открытой и закрытой пористостей образцов, спеченных в разных атмосферах при температурах 1150 и 1200 °С, в зависимости от содержания порообразователя в шихте.

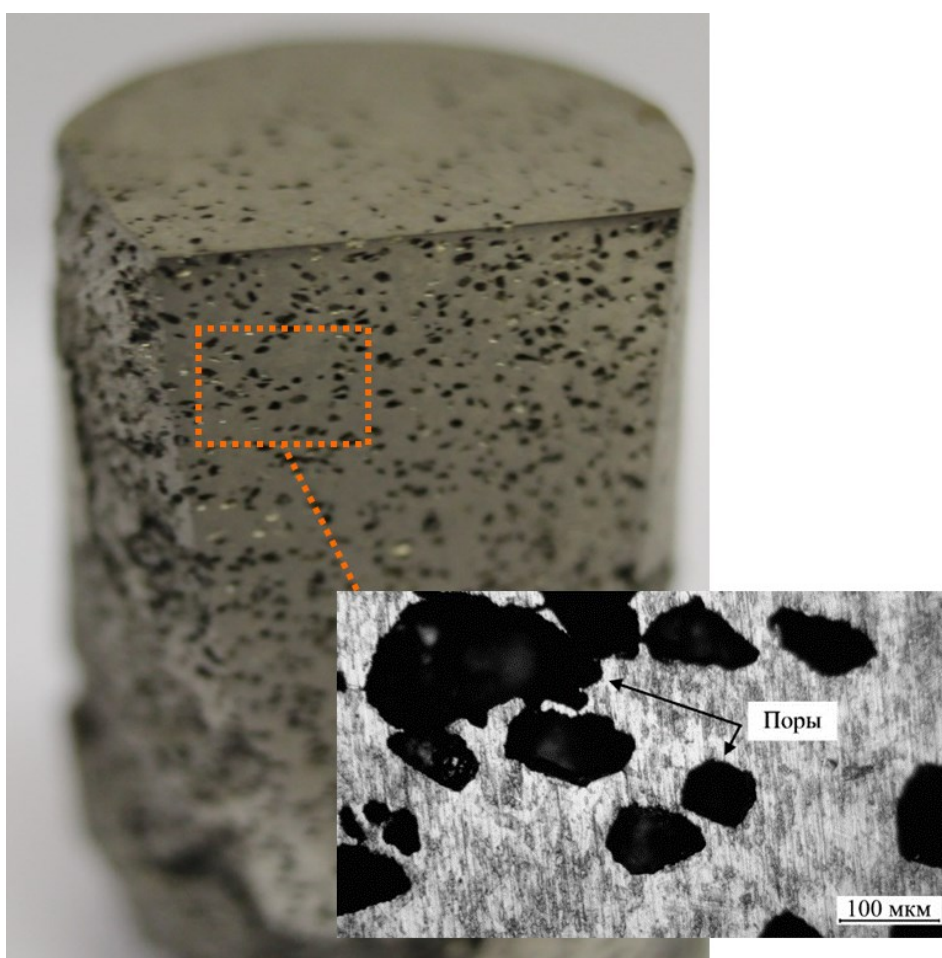


Рисунок 44 – Общий вид и характерная микроструктура спеченного пористого титана, изготовленного из порошка TiH_2

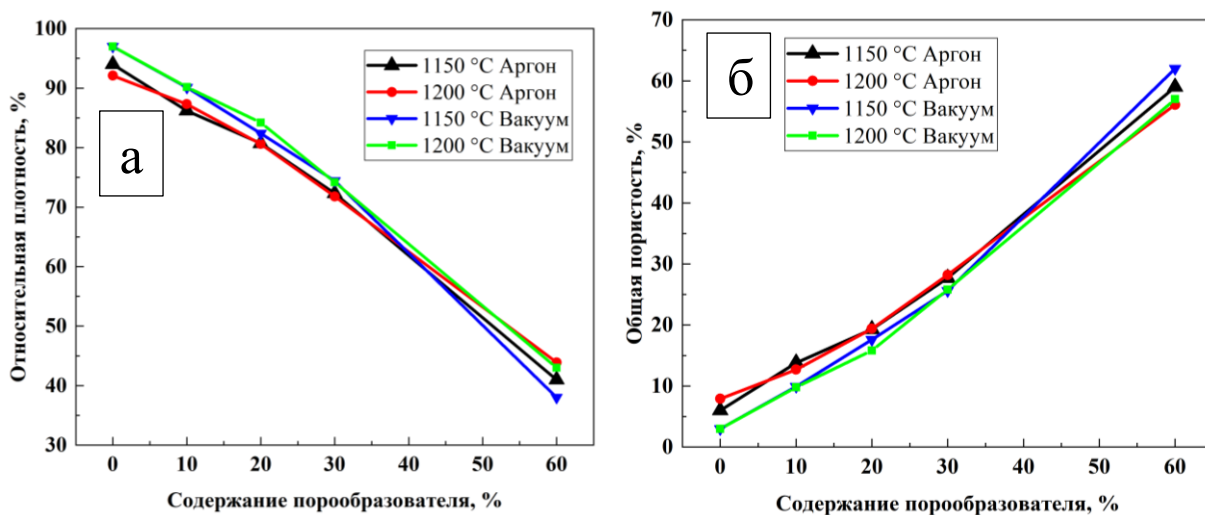


Рисунок 45 – Зависимости: (а) относительной плотности, (б) общей, пористостей образцов, от содержания порообразователя в шихте

Из графиков видно, что зависимости плотности и пористости от содержания порообразователя в шихте близки между собой и при температуре спекания 1150 и 1200 °С. Это справедливо как для спекания в вакууме, так и для спекания в аргоне. Однако при спекании в аргоне получается материал с меньшей плотностью, особенно в области малых величин пористости. Это отчетливо видно из данных таблицы 16, приведенной ниже. Пористость линейно возрастает с увеличением содержания порообразователя. Также видно, что пористость образца ниже объемной доли порообразователя. Это может быть вызвано объемной усадкой пористого титана во время спекания.

Вызывает интерес зависимость закрытой пористости образцов, спеченных и в вакууме, и в аргоне, от содержания порообразователя в шихте, когда наблюдается ее рост до максимума при содержании порообразователя около 30 %. При этом открытая пористость остается на значениях близких к нулю. При больших значениях содержания порообразователя, наоборот, – закрытая пористость уменьшается, а открытая начинает резко возрастать. Причина этого явления в том, что при малом количестве порообразователя, его частицы в прессовке оказываются изолированными друг от друга и почти

вся пористость после спекания оказывается закрытой. А когда порообразователя в прессовке много он создает непрерывную структуру и после спекания большая часть пор оказывается взаимосвязанной, а изолированных пор становится меньше. В дополнении к этому можно наблюдать, что при спекании в вакууме открытая пористость как правило больше по сравнению со спеканием в аргоне.

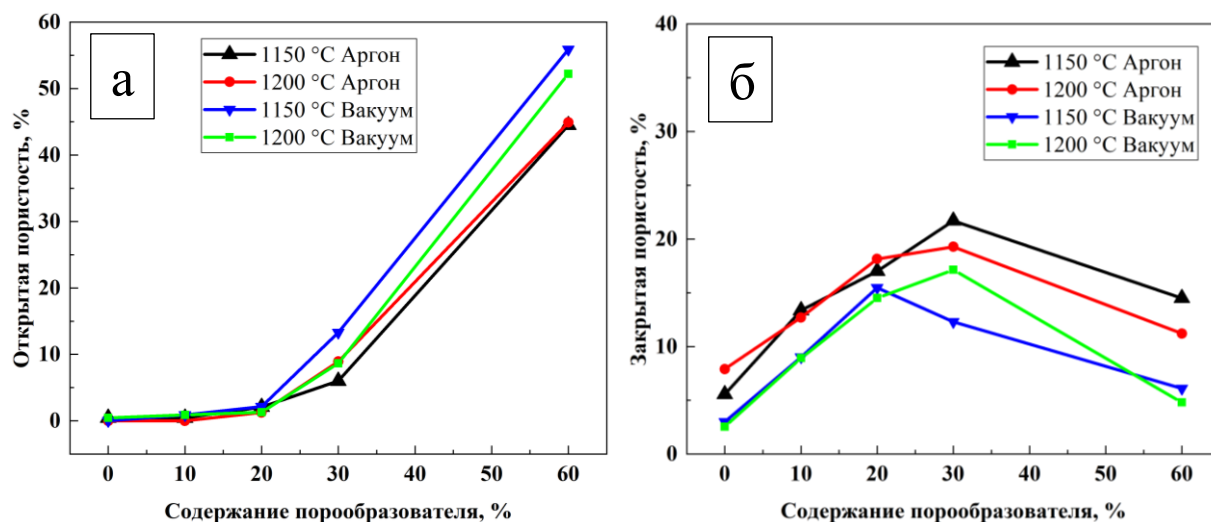


Рисунок 46 – Зависимости: (а) открытой, (б) закрытой пористостей образцов, от содержания порообразователя в шихте

Далее были проведены испытания на сжатие всех изготовленных пористых образцов. Данные о пределе прочности на сжатие в зависимости от пористости и среды спекания представлены в таблице 16 для всех режимов спекания. Здесь же приводятся данные общей пористости.

На рисунке 47 приведены диаграммы деформирования образцов с разной пористостью которые были спечены при 1200 °С в аргоне. Видно, что предел прочности на сжатие уменьшается на порядок при увеличении пористости от 7,9 до 56,1 %. Сильно уменьшается пластичность. Причем, очевидно, что пластичность связана с пористостью линейным законом.

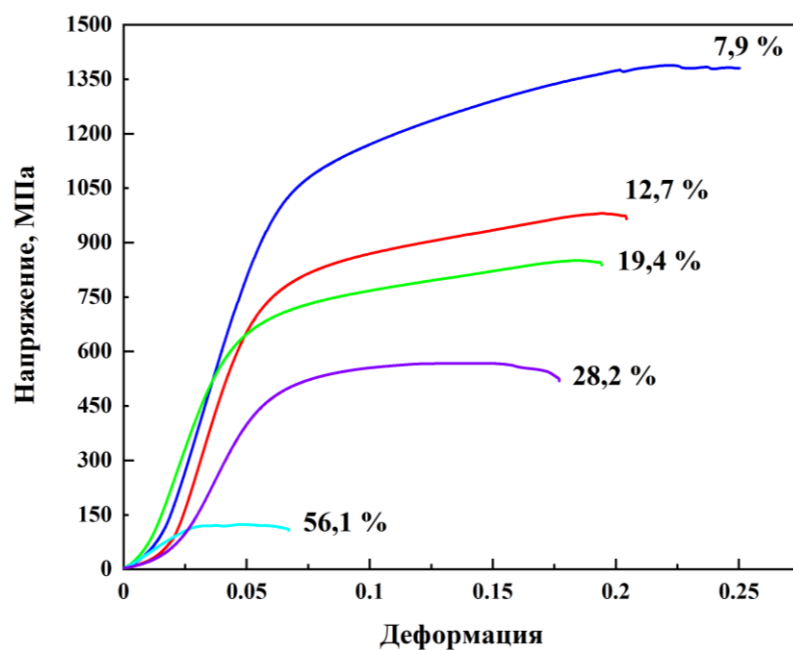


Рисунок 47 – Диаграммы сжатия образцов, спеченных в аргоне при 1200 °С с пористостью: 1 - 7,9 %; 2 - 12,7 %; 3 - 19,4 %; 4 - 28,2 %; 5 – 56,1 %

Для образцов, спеченных при температуре 1150 °С в аргоне диаграммы сжатия образцов, имеют похожий вид. Тоже можно сказать об образцах, спеченных в вакууме независимо от температуры спекания. На рисунке 48 представлены графические зависимости предела прочности на сжатие от пористости для образцов, спеченных в вакууме и аргоне.

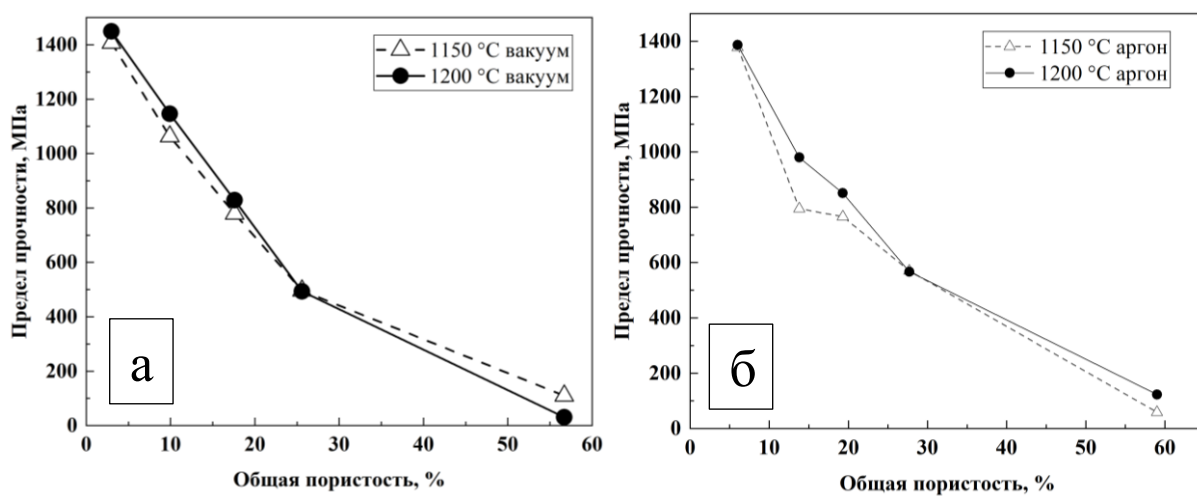


Рисунок 48 – Зависимость предела прочности на сжатие от общей пористости: (а) спекание в вакууме, (б) спекание в аргоне

Поведение пористого титана при сжатии имеет упругопластический характер. На начальном участке зависимости напряжения от деформации пористый титан демонстрирует стадию линейной упругости, за этим следует стадия пластической деформации. Наклон кривой в упругой области определяется модулем упругости материала и податливостью испытательной машины. Отложенная по оси абсцисс деформация является суммой деформаций образца и частей испытательной машины рисунок 49.

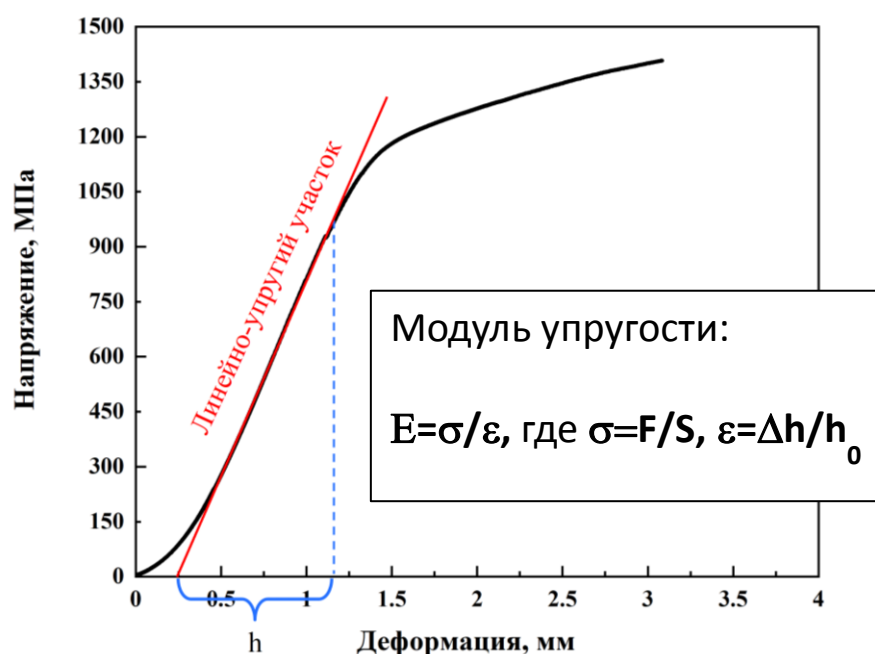


Рисунок 49 – Схематическое представление диаграммы напряжение-деформация, где h – сумма деформаций образца и частей испытательной машины

По наклону линейного участка машинных диаграмм деформирования нельзя судить о величине модуля упругости тестируемого материала. Необходимо скорректировать машинные диаграммы, уменьшив при каждом напряжении значения деформаций на величину деформации частей испытательной машины. Для этого был проведен эксперимент, в котором была записана диаграмма, когда в испытательную машину не ставился образец, а плиты непосредственно упирались одна в другую. Тем самым

была получена информация о податливости испытательной машины. Результат эксперимента представлен на рисунке 50. По наклону этой кривой можно вычислить значение жесткости испытательной машины 177 кН/м.

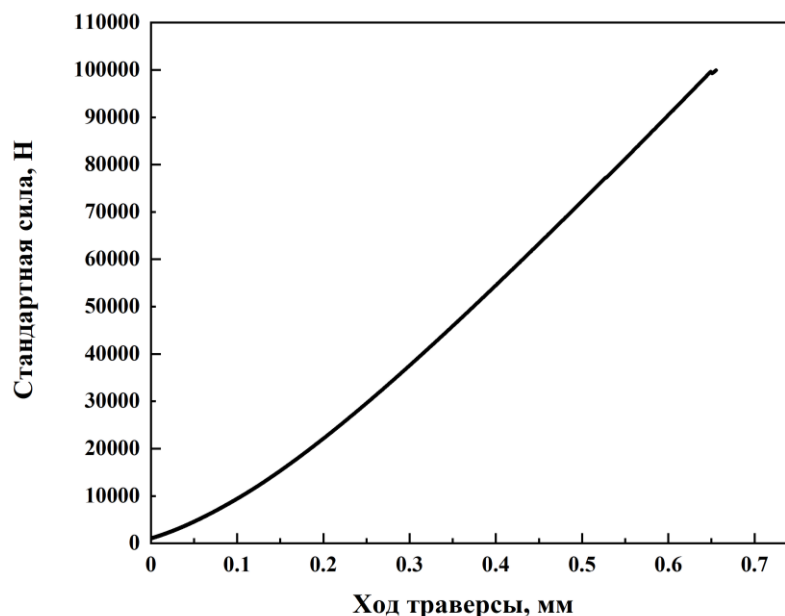


Рисунок 50 – Диаграмма сжатия испытательной машины

Далее с учетом вышеизложенного было произведено перестроение машинных диаграмм и были получены диаграммы деформирования именно образцов, когда была вычтена деформация частей машины. На рисунке 51 для примера показаны две диаграммы сжатия для образца 1 – машинная и 2 скорректированная с учетом податливости испытательной машины.

По скорректированной диаграмме было вычислено значение модуля упругости – оно равно 45 ГПа. Если бы мы не вычли из машинной диаграммы слагаемое, определяемое податливостью машины, мы получили бы заниженное значение модуля упругости 20,7 ГПа. Причем степень занижения зависит от жесткости применяемой испытательной машины. Чем ниже жесткость испытательной машины, тем больше будет разница этих значений. Значения вычисленных модулей упругости для всех образцов приведены в таблице 16.

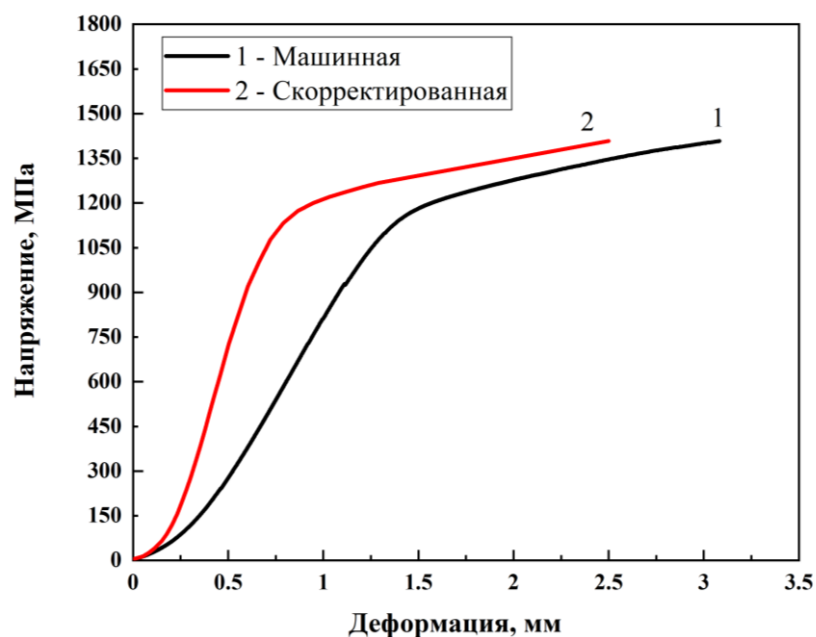


Рисунок 51 – Диаграммы сжатия: 1 – машинная и 2 – скорректированная с учетом податливости испытательной машины

В результате было определено, что зависимость модуля упругости от пористости (рисунок 52) схожа с зависимостью предела прочности от пористости. Максимальные значения модуля упругости (49,5 ГПа) были достигнуты при пористости 7,9 % и спекании в аргоне при 1200 °С. Минимальные значения модуля упругости (2 ГПа) были достигнуты при пористости 57-59 % при спекании в вакууме 1200 °С и в аргоне при 1150 °С.

При высокой пористости (> 56 %) упругий участок практически не наблюдается, а кривая зависимости напряжения от деформации проходит почти параллельно оси абсцисс, что вызвано пластической деформацией, разрушением или изломом стенок ячеек пор материала в процессе сжатия.

Анализ данных таблицы 16 и представленных графиков показывает, что среда спекания и изменение температуры спекания на 50 °С не сильно влияют на характеристики прочности при сжатии. Численно эти изменения в основном можно оценить величиной в 10 %.

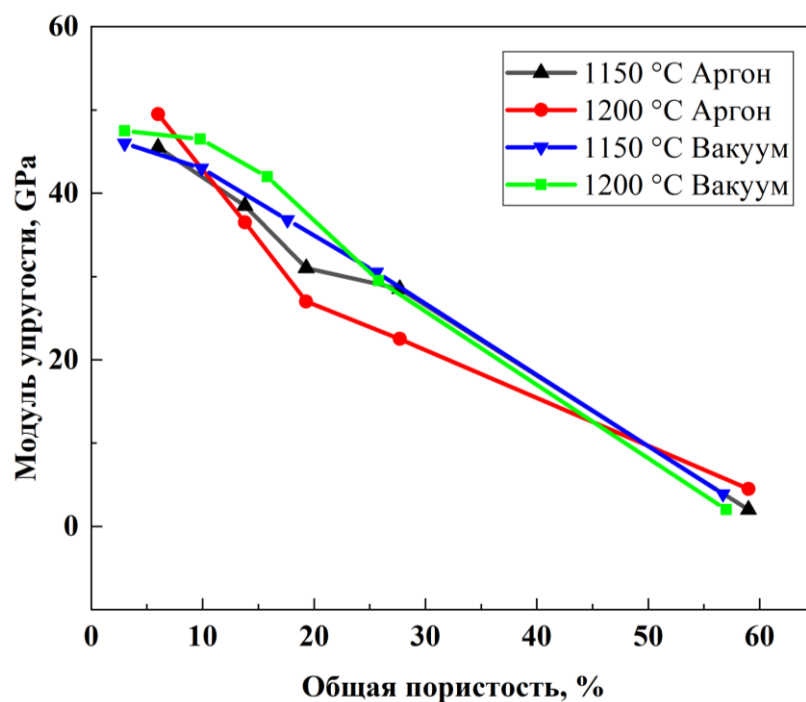


Рисунок 52 – Зависимость модуля упругости от общей пористости

Наименьшую пористость 3 % независимо от температуры спекания имеют образцы, изготовленные без порообразователя и спекленные в вакууме. Пористость образцов без порообразователя, спекленных в аргоне, составляет 7,9-12,6 %.

Пористость образцов, полученных с использованием порообразователя, практически во всех случаях на 1-20 % меньше объемной доли порообразователя в шихте, кроме образцов с 10 % порообразователя, полученных спеканием в аргоне.

Пористость существенно влияет на механические свойства. Так, предел прочности на сжатие уменьшается с 1450 до 30 МПа при увеличении пористости с 3 до 59 %. Прочность на сжатие в случае спекания при 1200 °C, как правило выше, чем при 1150 °C, благодаря большей плотности образцов. А прочность образцов, спекленных в вакууме, на 5-20 % превышает прочность образцов, полученных спеканием в аргоне, что обусловлено развитием процессов дегазации и дегидрирования, снижающих содержание газовых примесей.

Таблица 16 – Пористость, предел прочности и модуль упругости пористого титана, полученного спеканием в различных условиях

Доля порообразователя, %	Характеристики	Спекание в вакууме		Спекание в аргоне	
		1150 °С	1200 °С	1150 °С	1200 °С
0	Общая пористость, %	3,0	3,0	12,6	7,9
	Предел прочности σ_b , МПа	1407	1449	1117	1387
	Модуль упругости E, ГПа	45	40,5	45,5	49,5
10	Общая пористость, %	9,9	9,8	13,8	12,7
	Предел прочности σ_b , МПа	1063	1146	795	980
	Модуль упругости E, ГПа	43	46,5	38,5	46,5
20	Общая пористость, %	17,6	15,8	19,3	19,4
	Предел прочности σ_b , МПа	779	829	766	851
	Модуль упругости E, ГПа	36,8	42	31	27
30	Общая пористость, %	25,6	25,8	27,7	28,2
	Предел прочности σ_b , МПа	496	493	570	567
	Модуль упругости E, ГПа	30,5	29,5	28,5	22,5
60	Общая пористость, %	59,3	57,6	59,0	56,1
	Предел прочности σ_b , МПа	110	31	59	123
	Модуль упругости E, ГПа	3,9	2	2	4,5

С увеличением пористости модуль упругости титановых образцов также уменьшается. Максимальный модуль упругости (49,5 ГПа) отмечен у образцов пористостью 7,9 %, полученных спеканием в аргоне при 1200 °С, минимальный (2 ГПа) – у образцов пористостью 57-59 % после спекания в

вакууме при 1200 °С и в аргоне при 1150 °С. При высокой пористости (более 59 %) на зависимости σ – ϵ упругий участок практически не наблюдается: график почти параллелен оси абсцисс, что вызвано пластической деформацией и разрушением стенок пор в процессе сжатия.

Следует отметить, что модуль упругости беспористого титана $E_0 = 110$ ГПа [99] более чем в два раза превышает модуль упругости титана (49,5 ГПа) с наименьшей пористостью (3 %).

Анализ полученных в настоящем исследовании результатов и данных работ [99-103] позволяют заключить, что чем выше пористость, тем ниже модуль упругости пористого титана (рисунок 53). При пористости 35-40 % модуль упругости составляет менее 10 ГПа. В [104] показано, что с ростом пористости от 10 до 40 % модуль упругости при сжатии пористого образца уменьшается в соответствии со следующим выражением: $E = E_0(1-p)^b$, где E_0 – модуль упругости беспористого титана, p – пористость образца, b – константа ($b = 4,5$ для данного материала). Такая формула хорошо описывает результаты настоящего исследования.

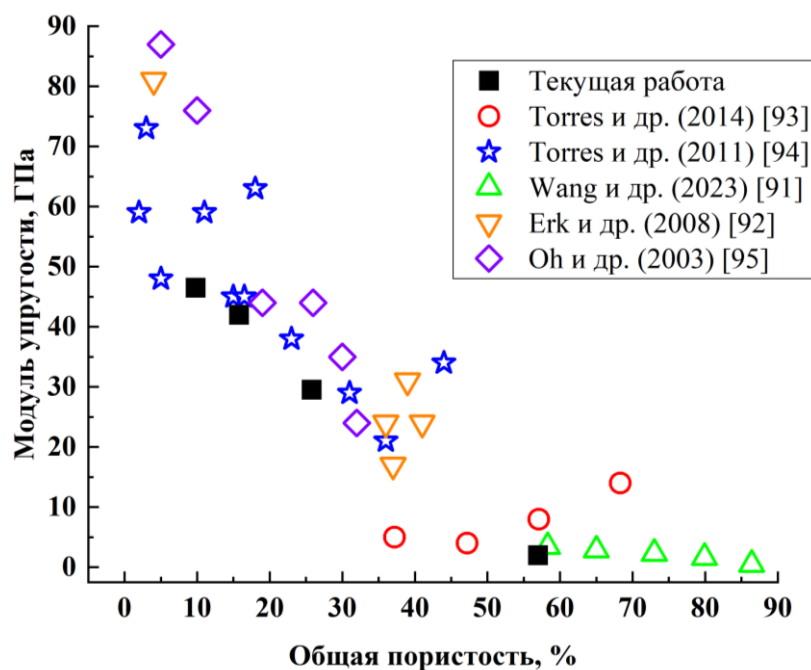


Рисунок 53 – Сравнение модуля упругости в зависимости от пористости

5.2 СВС-компактирования никелида титана: влияние исходного порошка титана на структуру и свойства сплавов

СВС как метод получения пористых полуфабрикатов из никелида титана с последующей переплавкой и термомеханической обработкой не получил широкого распространения вследствие трудоемкости получения необходимой структуры [105]. К недостаткам получаемых полуфабрикатов является наличие вторичных фаз $NiTi_2$ и Ni_3Ti присутствие которых затрудняет мартенситное превращение и уменьшает эффект памяти формы [106]. В качестве инструментов, повышающих долю фазы $NiTi$, претерпевающей мартенситное превращение, являются повышение начальной температуры синтеза, изменение химического состава [107-110], отжиг под растягивающими и сжимающими нагрузками [111-114]. Технология получения изделий из никелида титана методом СВС осложняется необходимостью использования инертной среды и предварительного подогрева смеси $Ni+Ti$ до температуры не менее $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ [105]. Авторами [115] была показана возможность получения плотных образцов из никелида титана методом СВС-компактирования с использованием «химической печи» в качестве дополнительного источника тепла, повышающего начальную температуру синтеза. Основу в полученных сплавах составляли фазы $NiTi_2$ и $NiTi$, а также присутствовали вторичные фазы Ni_3Ti и Ni_4Ti_3 . В связи с чем нами было проведено исследование влияния примесного состава в исходных порошковых компонентах и параметров СВС на фазовый состав, микроструктуру и свойства сплавов никелида титана.

Характеристики исходных порошков представлены в таблице 17. Для приготовления смесей ($Ni+Ti$) использовали порошок Ni марки ПНЭ-1, порошки титана марок ПТМ (производство г. Тула) и СВС-ГДГ, полученный в ИСМАН методом СВС-гидрирования и дегидрирования [68]. В качестве «химической печи» использовали прессовки из порошковой смеси $Ti+C_{0,7}$ с

температурой горения 2200 °С. Для приготовления смесей Ti+C_{0,7} использовали титан ПТМ и сажу П804Т.

Смесь (Ni+Ti) в эквимолярном отношении готовили смешиванием в шаровой мельнице объемом 2,5 л в течение 2 часов при соотношении массы смеси и шаров ($M_{\text{ш}}/M_{\text{шр}}$) - 1:3 и угловой скорости вращения барабана 60 об/мин. Материал шаров – сталь ШХ15, диаметр – 20 мм. Смесь Ti+C для «химической печи» (ХП) получали в тех же условиях в течение 2 часов смешения. Для расчета относительной плотности смесей использовали значения плотностей титана – 4,5 г/см³, никеля – 8,9 г/см³. Расчетная теоретическая плотность смеси (Ni+Ti) – 6,18 г/см³.

Таблица 17 – Характеристики исходных порошков

Реагент	Марка порошка		Масс. % основного компонента	Размер частиц, мкм	Насыпная плотность, г/см ³	[O], масс. %	[H], масс. %
Ti	ПТМ	ТУ 14-22-57-92	98,0	<45	1,48	0,6	0,30
Ti	СВС-ГДГ-1	ИСМАН	98,0	<30	1,24	0,55	0,6
Ti	СВС-ГДГ-2	ИСМАН	98,5	<30	1,19	0,55	0,14
Ni	ПНЭ-1	ГОСТ 9722-97	99,5	<40	3,2	0,08	-
C	П804Т	ТУ 38-1154-88	99,9	<0,1	0,11	0,05	-

Предварительное прессование в пресс-формах диаметром 70 и 30 мм для смесей Ti+Ni проводили под давлением 250 МПа до относительной плотности 0,65, а смесь Ti+C_{0,7} – под давлением 20 МПа до относительной плотности 0,55. Масса прессованных образцов из смеси (Ni+Ti) диаметром 70 мм составляла 150 г, диаметром 30 мм – 30 г. Плотные образцы NiTi с использованием «химической печи» получали методом СВС-компактирования в «песчаной» пресс-форме с внутренним диаметром 105 мм

по схеме, представленной на рисунке 54. Горячий продукт синтеза уплотняли с помощью гидравлического пресса с максимальным усилием 160 тонн. Давление прессования 100 МПа прикладывали к образцу после завершения горения прессовок (Ni+Ti) и выдерживали в течение 20 с.

Механически активированную (МА) порошковую смесь (Ni+Ti) также готовили в шаровой мельнице объемом 2,5 л при соотношении шихты и шаров ($M_{ш}/M_{шр}$)- 1:15 при скорости вращения барабана 60 об/мин в течение 130 часов. Синтез МА смеси проводили на воздухе в жесткой (стальной) пресс-форме диаметром 70 мм при насыпной плотности без использования «химической печи». Горячий продукт синтеза также уплотняли с помощью гидравлического пресса с усилием 160 тонн. Давление прессования 300 МПа прикладывали к образцу после завершения горения смесей (Ni+Ti) и выдерживали в течение 5 с.

Температуру (T_r) и скорость (U_r) горения определяли с помощью W-Re термопар диаметром 200 мкм (рисунок 54). Для записи в память компьютера использовали программное обеспечение «PowerGraph» и АЦП с частотой регистрации 1 кГц. Полученные значения U_r и T_r усредняли по результатам трех экспериментов. Ошибка измерений не превышала 3 %. Среднюю скорость горения (U_r) определяли по показаниям термопар 1 и 2. Время окончания горения прессовок (Ni+Ti), определяющее момент приложения давления горячего прессования продуктов синтеза, измеряли по показанию термопары 4. Термопара 3, заглубленная на 3-4 мм в прессованный образец из (Ni+Ti), показывала температуру горения при минимальном влиянии теплоотвода с поверхности.

В таблице 18 представлены характеристики смесей №1- №7 и условия их приготовления в шаровой мельнице. Смесей №1, № 2 и №5-№7 готовили при соотношении шихты и шаров ($M_{ш}/M_{шр}$) = 1:3 в течение 2 часов. В этих условиях обеспечивалось перемешивание порошковых Ni и Ti при минимальном взаимодействии с размольными телами. Перемешивание смесей №3 и №4 сопровождалось интенсивным воздействием на порошковые

частицы размольных тел при соотношении $M_{ш}/M_{шр} = 1:15$ в течение 130 часов, что сопровождалось эффектом механической активации (МА) частиц смеси. Такая обработка смесей (Ni+Ti) позволяла добиться реакционного взаимодействия компонентов в режиме СВС без предварительного подогрева смесей. Из смесей №1-№3 прессовали образцы диаметром 70 мм, из смесей №4-№7 – образцы диаметром 30 мм. Относительная плотность прессованных образцов из смесей №1, №2 и №4-№7 находилась в интервале 0,6-0,65.

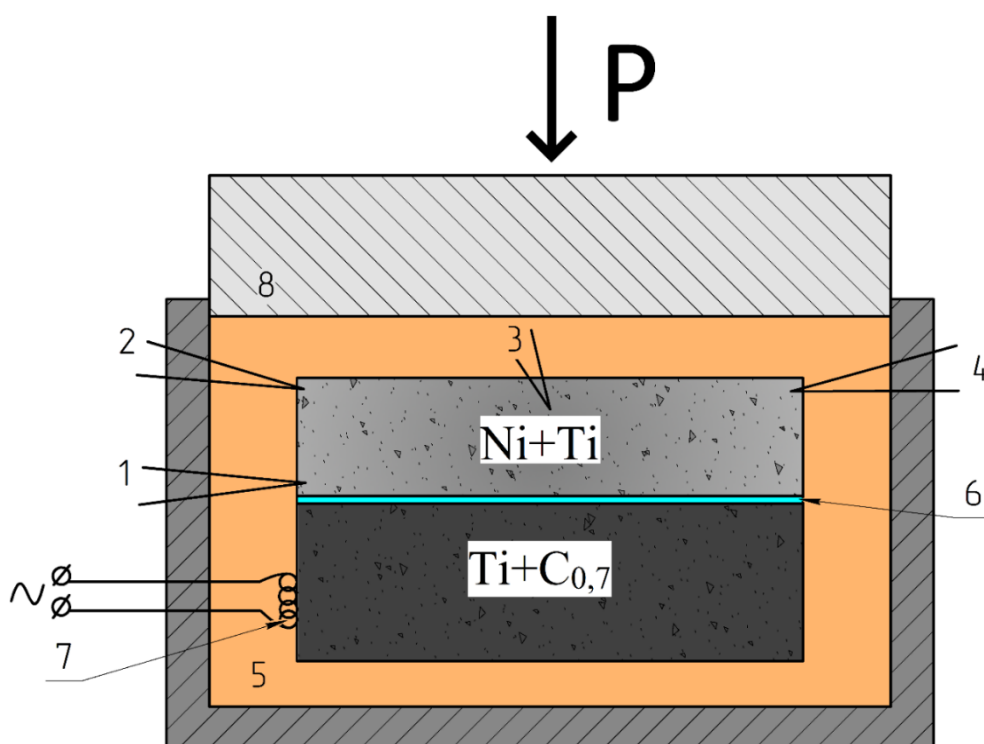


Рисунок 54 – Схема синтеза и измерения параметров горения в пресс-форме: 1,2,3,4 – термопары, 5 – дисперсный теплоизолятор (SiO_2), 6 – W фольга, 7 – иницилирующая спираль, 8 – пуансон

Горение смеси №3 после МА осуществляли при насыпной плотности (0,38), обеспечивающей максимальную скорость горения, в стальной пресс-форме. В смесях №1-№4 использовали порошковый титан марки ПТМ, а в смесях №5-№7 – СВС-ГДГ (таблица 17) [116].

В процессе МА порошковых смесей №3 и №4 из барабана шаровой мельницы брали пробы для определения содержания кислорода и азота в

смесях. В процессе МА концентрация кислорода увеличивается с 0,3 % до 2,3 %, при этом содержание азота изменяется незначительно. Смесь (Ni+Ti) реагирует в режиме СВС без предварительного нагрева после 48 часов МА. Максимальные значения скорости (5,5 см/с) и температуры (1150 °С) горения смеси достигаются после 130 часов МА. Дальнейшее увеличение длительности МА приводит к уменьшению скорости и температуры горения. Таким образом, реакционное взаимодействие в порошковой смеси (Ni+Ti) в режиме СВС без предварительного подогрева связано не только с механической обработкой смеси, но и повышением концентрации кислорода. Содержание водорода в процессе МА практически не изменяется и соответствует его концентрации в исходном титане (таблица 18).

Таблица 18 – Характеристики смесей (Ni+Ti)

№ смеси	Марка Ti	Условия обработки		Масс. % [O] в смеси	M _п /M _{хп}	Относительная плотность	Диаметр образца, мм
		M _ш /M _{шр}	Время, час				
1	ПТМ	1:3	2	0,3	1:0,5	0,63	70
2	ПТМ	1:3	2	0,3	1:0,3	0,63	70
3	ПТМ	1:15	130	2,3	Без ХП	0,38	70
4	ПТМ	1:15	130	2,3	1:0,5	0,6	30
5	ГДГ-1	1:3	2	0,35	1:1	0,6	30
6	ГДГ-2	1 :3	2	0,35	1:0,5	0,60	30
7	ГДГ-2	1:3	2	0,35	1:1	0,60	30

Из смесей составов №1, №2 и №3 синтезированы образцы диаметром 70 мм из никелида титана. Из них сплавы №1 и № 2 синтезировали в «песчаной» пресс-форме с использованием ХП, а образцы из сплава №3 – в жесткой пресс- форме без предварительного нагрева.

Внешний вид образцов №1 и №3 после шлифовки представлен на рисунке 55. Видно, что компактные образцы после синтеза хорошо сохраняют форму, шлифованная поверхность имеет зеркальный блеск.

Металлографический анализ показал, что пористость практически отсутствует.

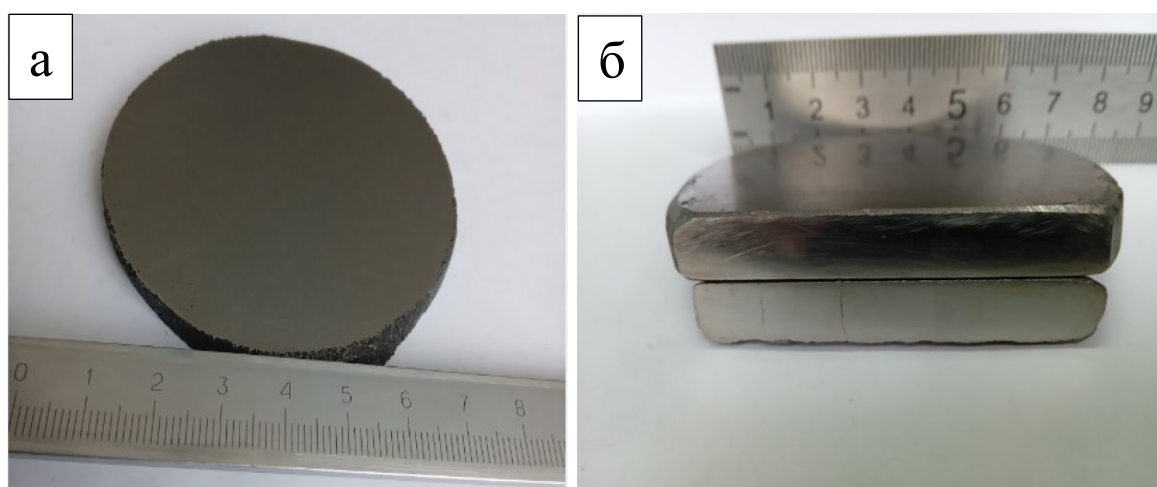


Рисунок 55 – Фотографии шлифованных образцов: (а) из сплава №1 и (б) из сплава №3 (Диаметр – 70 мм и толщина- 8 мм)

В таблице 19 представлены характеристики горения смесей №1-№7, фазовый состав синтезированных сплавов, содержание в них кислорода, водорода и микротвердость. Максимальная температура горения фиксировалась термопарой 3 (рисунок 54). Более высокие температуры горения (1400 °С), характерные для сплавов №1, №4, №7 были получены при большей массе ХП ($M_{\text{п}}/M_{\text{хп}} = 1:0,5$ и $1:1$). Дальнейшее увеличение массы ХП приводило к плавлению слоя (Ni+Ti) и растеканию в дисперсном теплоизоляторе (SiO_2), поэтому в работе не рассматривалось.

Для синтеза сплавов №3 и №4 использовали МА смеси (Ni+Ti), способные к реакции СВС без предварительного нагрева. Температура горения смеси №3 и составляла 1150 °С и не превышала температуру горения смесей №1 и №2 (таблица 19). Скорость горения смеси №3 при относительной плотности 0,38 (насыпная) была максимальна и составляла 5,5 см/с. Скорость горения остальных образцов на порядок ниже, поскольку смеси предварительно прессовали до относительной плотности 0,6-0,63.

Максимальное содержание фазы NiTi (85 %), получено в сплаве №7, синтезированного при максимальной температуре горения (1400 °С) и

минимальном содержании кислорода и водорода в исходной смеси (таблица 18). При сравнении данных видно, что концентрация кислорода в сплавах №1-№7 напрямую связана с его содержанием в исходной смеси Ni+Ti (таблица 17 и 18). МА исходных смесей привела к увеличению содержание кислорода как исходных смесьях (2,3 масс. %), так и в сплавах №3 и №4 (2,7 масс. %) [116].

Таблица 19 – Характеристики сплавов никелида титана

№ сплава	U _г , см/с	T _г , °C	Фазовый состав		масс. % [O] в сплаве	масс. % [H] в сплаве	HV, ГПа
			NiTi, %	Вторичные фазы			
1	0,5	1400	40	Ti ₂ Ni, Ni ₃ Ti	0,5	0,07	7,8±0,8
2	0,3	1250	30	Ti ₂ Ni, Ni ₃ Ti, Ni ₄ Ti ₃	0,8	0,08	8,5±0,8
3*	5,5	1150	15	Ti ₂ Ni, Ni ₃ Ti, Ni ₄ Ti ₃	2,7	0,09	11,1±1,2
4	0,7	1400	20	Ti ₂ Ni, Ni ₃ Ti,	2,6	0,08	10,6±1,5
5	0,1	1200	15	Ti ₂ Ni, Ni	0,7	0,1	9,5±2,1
6	0,15	1100	55	Ti ₂ Ni	0,55	0,04	8,2±0,7
7	0,25	1400	85	Ti ₂ Ni	0,48	0,02	6,2±0,6

* СВС-компактирование без ХП

Из результатов, представленных в таблице 19, следует, что концентрация фазы NiTi зависит температуры горения смесей (Ni+Ti), содержания кислорода и водорода в порошке титана. Чем выше температура горения смеси (Ni+Ti) и чем ниже содержание кислорода и водорода в порошке титана, тем выше концентрация фазы NiTi в сплавах. Сравнивая исходные смеси и полученные из них сплавы по содержанию водорода, можно сделать вывод о том, что увеличение концентрации водорода в смеси приводит к уменьшению температуры горения (сплав №5 – 1200 °C и сплавы №1, №7 – 1400 °C) и наличию непрореагировавшего Ni в составе сплава (сплав №5). В сплаве №6 свободный Ni отсутствует. Наличие свободного Ni в сплаве №5 связано с повышенным содержанием водорода в исходном

порошке Ti (таблица 17). Важно отметить взаимосвязь между содержанием кислорода и водорода в реакционных смесях и синтезированных из них сплавов (таблицы 18 и 19). Чем больше концентрация примесей в смесях, тем больше их в сплавах.

Измерение микротвердости (HV) сплавов №1-№7 показало, что минимальным значением (HV = 6,2 ГПа) обладает сплав №7 с максимальным содержанием фазы NiTi (85 %). Повышение концентрации вторичных фаз (NiTi₂, Ni₃Ti, Ni₄Ti₃) увеличивает микротвердость сплавов. Максимальным значением микротвердости (HV = 11,1 ГПа) обладает сплав №3 с максимальным содержанием вторичных фаз. Присутствие в составе сплава свободного никеля снижает среднее значение микротвердости и увеличивает отклонение от среднего, что связано с неоднородной структурой сплава.

На рисунках 56-62 представлены дифрактограммы и микроструктуры сплавов №1-№7. Полученные данные указывают на формирование многофазных сплавов, содержащих интерметаллиды системы Ni–Ti (таблица 18). Несмотря на заложенный эквимолярный состав смеси (Ni+Ti), времени нахождения образца при температуре, необходимой для протекания процессов реакционной диффузии и гомогенизации сплава недостаточно для формирования равновесного состава сплава. В результате, наряду с фазой NiTi в сплавах присутствуют фазы NiTi₂ и Ni₃Ti. Необходимо отметить, что при использовании порошка Ti марки ПТМ максимальное содержание фазы NiTi (~40 %) наблюдается в сплаве №1, синтез которого проводили при отношении $M_{\text{шл}}/M_{\text{хп}} = 1:0,5$. В этом случае, несмотря на то, что температура горения была максимальной (1400 °С) и превышала температуры плавления никелидов титана, но полной гомогенизации состава сплава не произошло [116].

На дифрактограмме сплава №1 интенсивность рефлексов фазы NiTi₂ минимальна, а микроструктура характеризуется преимущественно областями, содержащими NiTi (B2) (рисунок 56). Наличие фазы NiTi (B19) иглообразной формы, указывает на мартенситный переход NiTi(B2) →

NiTi(B19). При снижении температуры горения до 1250 °С в сплаве №2, полученном с использованием ХП меньшей массы, интенсивность рефлексов NiTi₂ увеличивается. В сплаве присутствуют крупные зерна фазы NiTi₂ (рисунок 57).

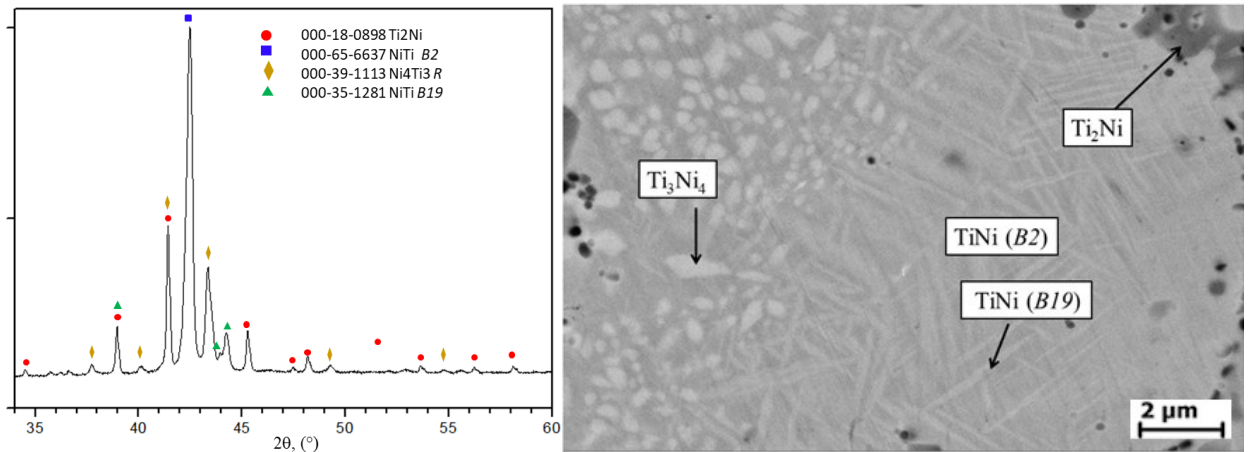


Рисунок 56 – Дифрактограмма и микроструктура сплава №1

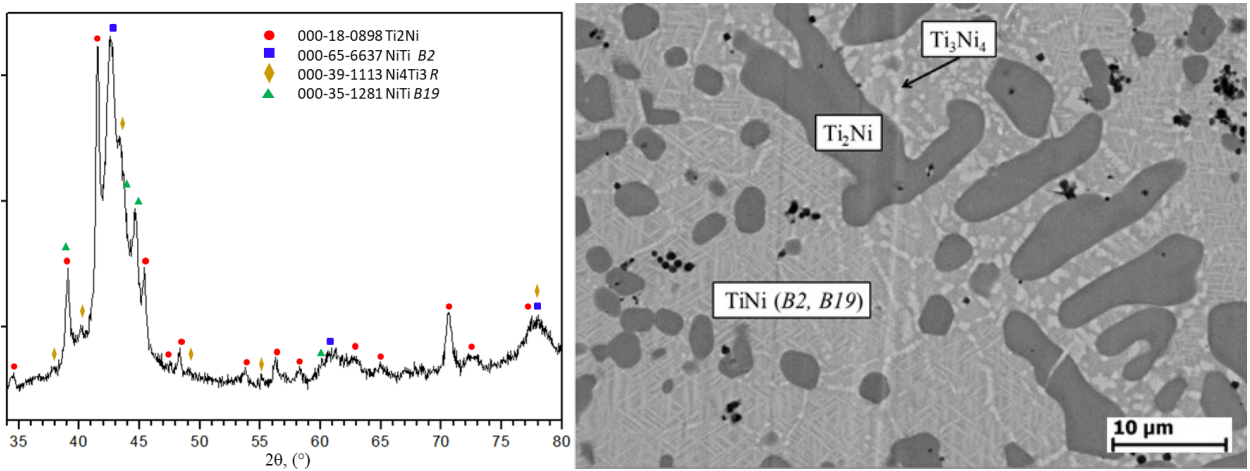


Рисунок 57 – Дифрактограмма и микроструктура сплава №2

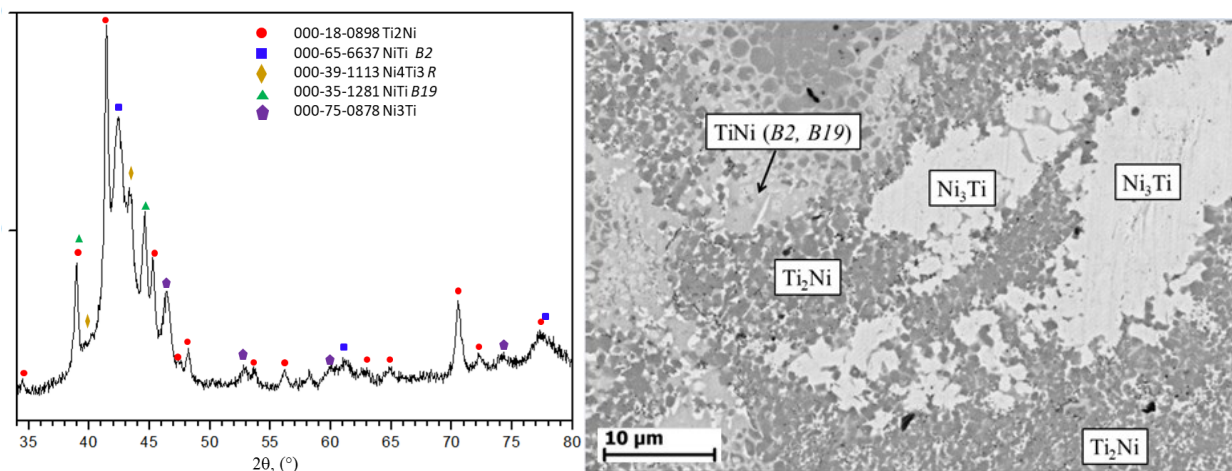


Рисунок 58 – Дифрактограмма и микроструктура сплава №3

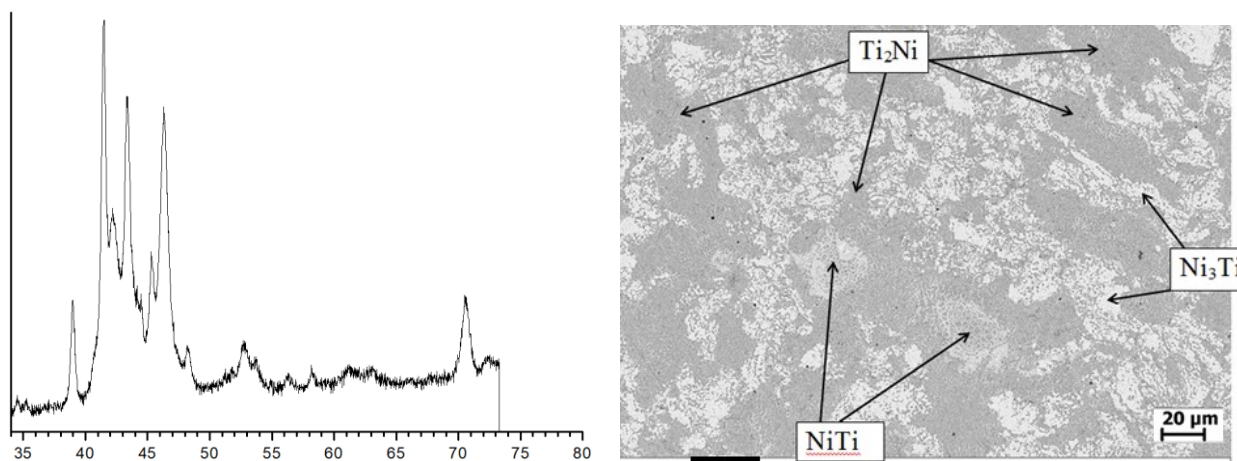


Рисунок 59 – Дифрактограмма и микроструктура сплава №4

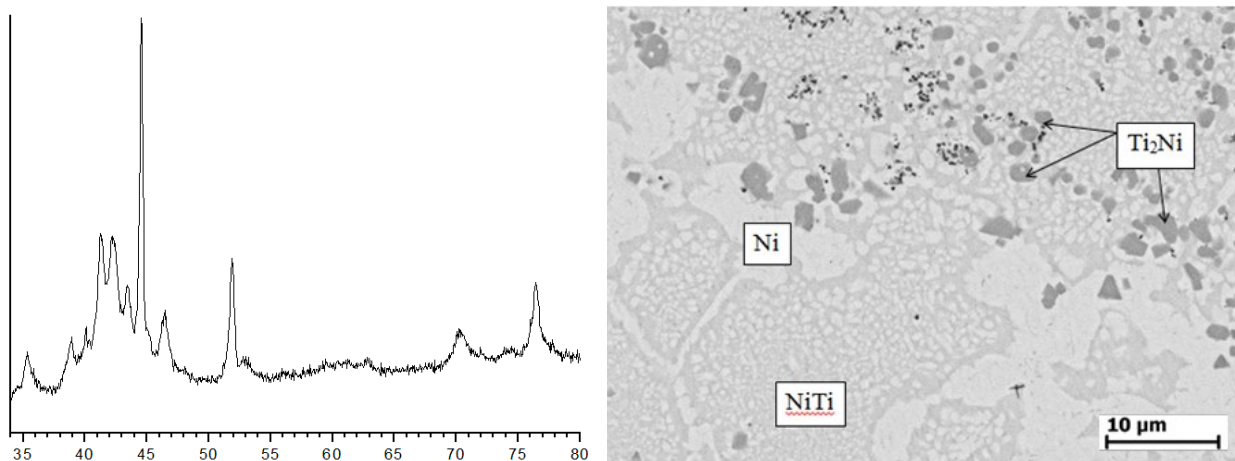


Рисунок 60 – Дифрактограмма и микроструктура сплава №5

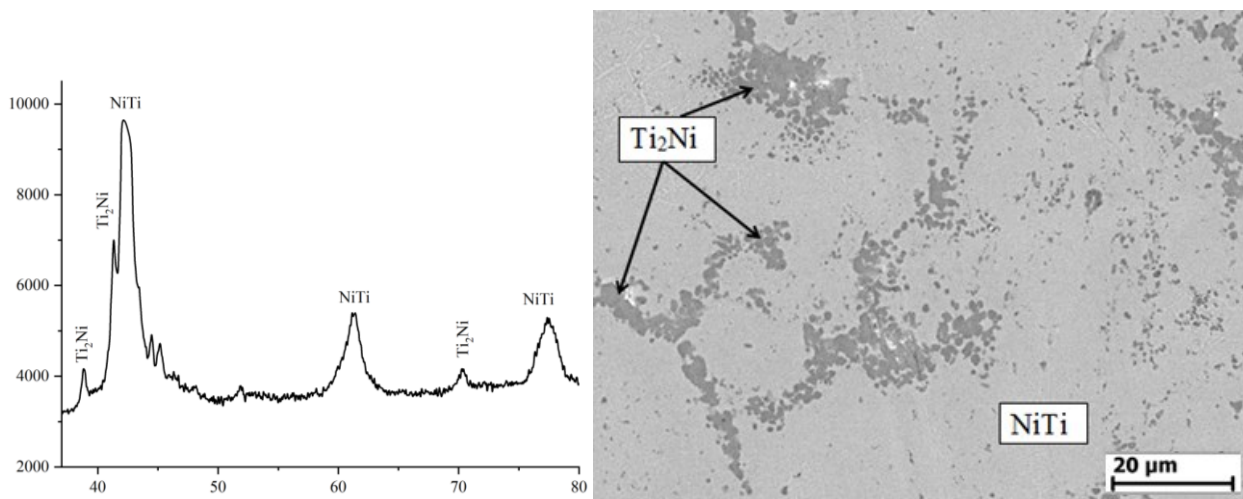


Рисунок 61 – Дифрактограмма и микроструктура сплава №6

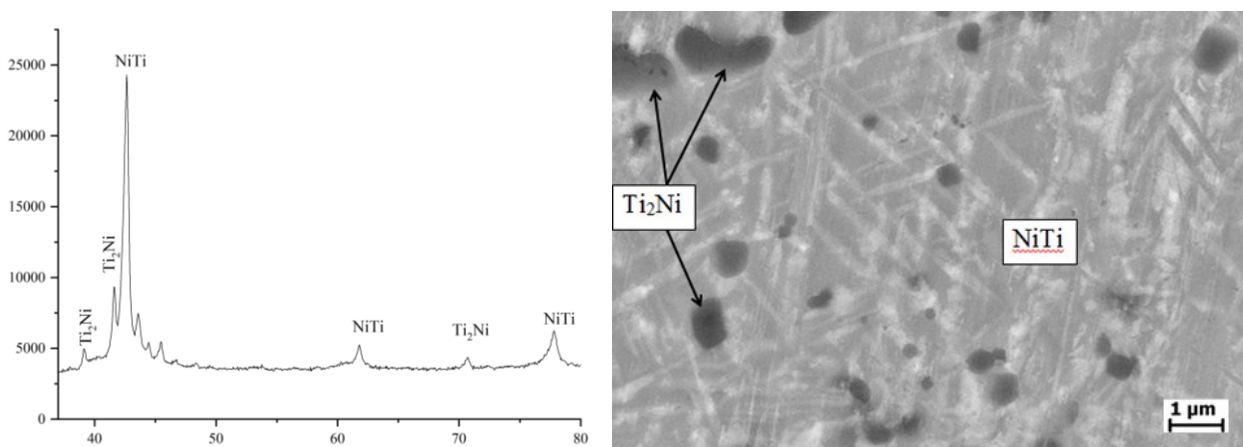


Рисунок 62 – Дифрактограмма и микроструктура сплава №7

Сплав №3, синтезированный из МА смеси, содержал минимальное количество фазы NiTi (15 %). Микроструктура этого сплава характеризуется наличием областей фаз NiTi₂ и Ni₃Ti с размерами до 30 мкм (рисунок 58). Увеличение температуры синтеза до 1400 °С за счет применения ХП при синтезе сплава №4 из МА смеси практически не повлияло на фазовый состав сплава, так как содержание NiTi составляет 20 % (рисунок 59). Это указывает на взаимосвязь фазового состава с концентрацией кислорода в сплаве. Увеличение концентрации кислорода (до 2,3 масс. %) в исходной смеси стабилизирует фазу NiTi₂ и уменьшает содержание фазы NiTi в сплаве.

Микроструктура сплава №5, полученного с использованием Ti с повышенным содержанием водорода (таблица 17), отличается наличием

областей с непрореагировавшим Ni (рисунок 60). Максимальный пик на дифрактограмме принадлежит Ni. Объемное содержание фазы NiTi не превышает 15 %.

Уменьшение концентрации водорода в исходном титановом порошке до 0,14 масс. % для сплава №6 приводит к увеличению объемного содержания фазы NiTi до 55 %. Из других фаз по данным РФА присутствует только NiTi₂ (рисунок 61). Увеличение температуры синтеза за счет увеличения веса ХП с 1100 °С (сплав №6) до 1400 °С (сплав №7) позволило увеличить объемное содержание фазы NiTi до 85 % (таблица 19). На дифрактограмме сплава №7 интенсивность рефлексов NiTi также максимальна. Микроструктура характеризуется преимущественно областями, содержащими NiTi (рисунок 62), внутри которых присутствуют иглообразные выделения фазы (B19), свидетельствующее о мартенситном переходе NiTi(B2)→ NiTi(B19).

Показано, что максимальное содержание фазы NiTi (85 %) в сплаве наблюдается при более высокой температуре горения (1400 °С) и минимальном содержании кислорода (0,55 масс. %) и водорода (0,14 масс. %) в порошковом титане. Сплав с максимальным содержанием фазы NiTi обладает минимальной микротвердостью (HV = 6,2 ГПа). При повышении концентрации вторичных фаз (NiTi₂, Ni₃Ti, Ni₄Ti₃) в синтезированных сплавах микротвердость увеличивается. Полученные компактные образцы диаметром 70 мм и толщиной 8 мм можно использовать в качестве мишеней для магнетронного напыления, а также полуфабрикатов для дальнейшей переработки. В дополнении к этому проведенное исследование подтверждает возможность применение порошков титана, полученных методом СВС-гидрирования и дегидрирования, а также показывает их высокую эффективность [116].

5.3 Оценка экономической эффективности метода СВС-гидрирования и дегидрирования для получения порошков титана

В настоящее время большое значение уделяется новым материалам с улучшенными свойствами и ресурсосберегающим технологиям. Титан и титановые сплавы являются одними из наиболее востребованных материалов, которые играют ключевую роль в аэрокосмической, энергетической и медицинской областях. Такое повышенное внимание к этому материалу вызвано оптимальным сочетанием механических и коррозионных свойств. Однако более распространенному применению препятствует высокая стоимость титана и его сплавов по сравнению с конкурирующими материалами (сталь, алюминий). В связи с этим исследователи во всем мире ведут работы по снижению расхода титана в процессе получения изделий и над повторной переработкой ценного титанового материала. К экономически эффективной технологии относится самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС). В технологии СВС используется простое оборудование, отсутствуют затраты электроэнергии, короткое время синтеза, что является признаком экономической выгоды [117]. Для технологии получения порошка титана, которые характеризуются высокой стоимостью, особенно важен экономический аспект.

В связи с чем, для оценки экономического преимущества метода СВС-гидрирования и дегидрирования для получения порошка титана были проведены упрощенные расчеты. Основными затратами при производстве порошка титана по технологии гидрирования-дегидрирования является расходы на исходное сырье и электричество. Применение метода СВС позволяет значительно снизить расход электроэнергии на этапе синтеза гидроксида. В ходе расчетов было установлено, что внедрение СВС-гидрирования в технологию гидрирования-дегидрирования снижает производственные расходы на **14 %** (рисунок 63).

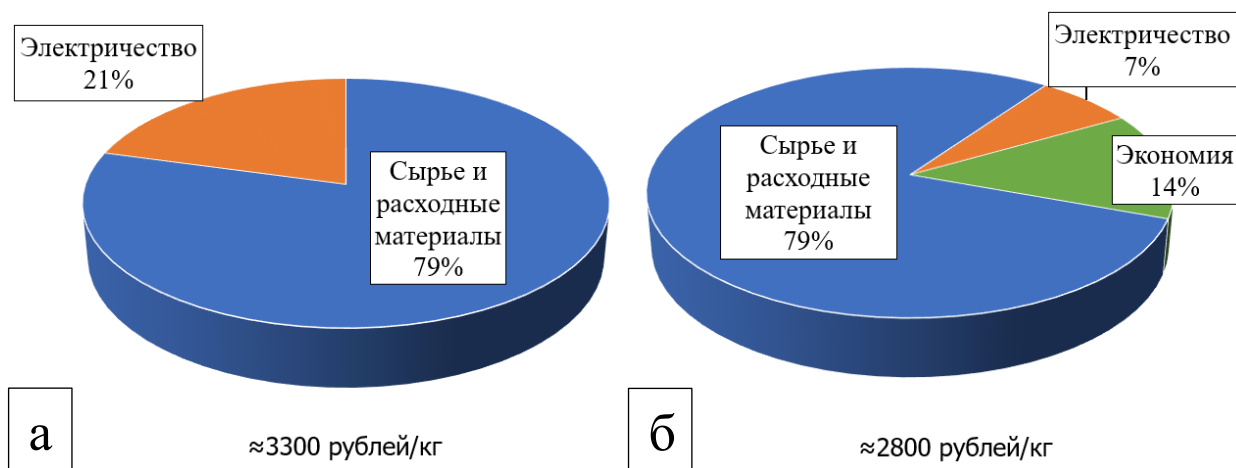


Рисунок 63 – Основные расходы для производства 1 кг титанового порошка:

(а) методом гидрирования дегидрирования в печи, (б) методом СВС-гидрирования и дегидрирования

В этом случае затраты на сырье (титановая губка, водород) и электричество составляет примерно 2800 рублей за кг в сравнении с 3300 рублей/кг по стандартной технологии гидрирования-дегидрирования. В дополнении к этому сокращается время производства порошка титана **в 6 раз**.

Применение в качестве исходного сырья более дешевой титановой стружки позволяет в большей мере снизить производственные затраты. В этом случае при средней цене за стружку титана в 200 рублей за кг производственные затраты составляют всего **900** рублей за кг произведенного порошка титана.

Далее был проведен сравнительный анализ рынка порошка титана в России, где источником цен на порошки титана и его сплавов являлись коммерческие предложения, размещённые на сайтах производителя. На данный момент в России основными производителями титановых порошков являются: ОАО «АВИСМА», где получают титановый порошок дроблением магнетермической титановой губки (получаемые порошки дешевые, но грязные по химическому составу, метод позволяет получать только крупный размер частиц); фирма «Полема», порошок титана получают

восстановлением оксида титана гидридом кальция (средняя стоимость и чистота порошка, только мелкий размер частиц порошка); НПО РУСРЕДМЕТ, где используют метод плазменного, электродугового или электроннолучевого оплавления быстровращающегося электрода (высокая стоимость и качество, сферический размер частиц от 40 до 160 мкм) [118].

При анализе рынка было отмечено, что благодаря сочетанию энергоэффективности метода СВС и применения дешевого сырья стоимость производимых порошков в **2-12** раз меньше по сравнению с аналогами (рисунки 64, 65).

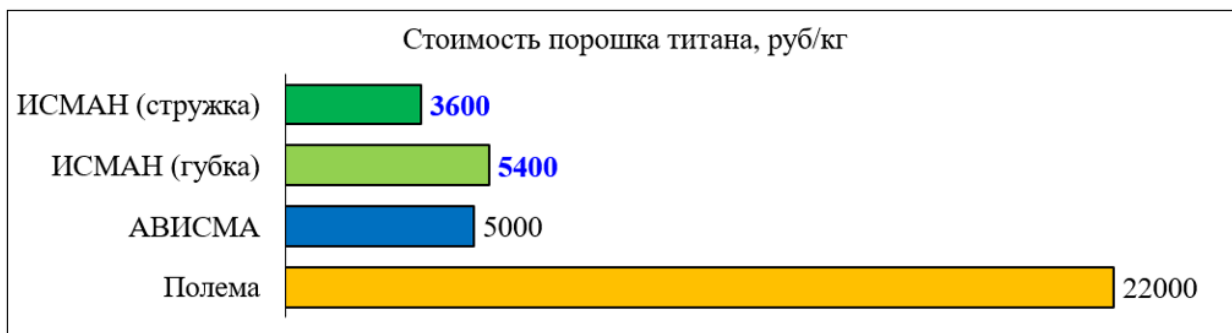


Рисунок 64 – Сравнительная стоимость порошков титана, изготовленных по разным технологиям

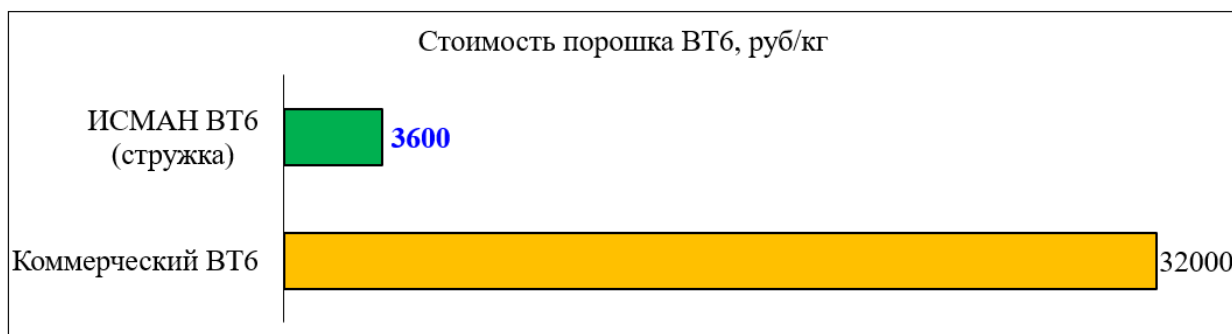


Рисунок 65 – Сравнительная стоимость порошка титанового сплава ВТ6, изготовленного по разным технологиям

Коммерческий интерес к аддитивным технологиям для непосредственного выращивания готовых металлических изделий, как к альтернативе традиционным технологическим методам для изготовления

продукции, первоначально возник в отраслях, где производство измеряется десятками или сотнями изделий сложной формы из специальных материалов. К таким отраслям относятся авиация, космическая индустрия и энергетическое машиностроение. Использование технологий аддитивного производства в этих отраслях является экономически целесообразным, так как в ряде случаев изделия оказываются менее дорогостоящими, чем при изготовлении по традиционным технологиям [119].

Порошки со сферической формой частиц, полученные по традиционным технологиям (газоплазменное распыление и центробежное распыление с помощью вращающегося электрода), имеют высокую стоимость. Так, цена на сфероидизированный порошок из сплава ВТ1-0 в зависимости от его характеристик начинается с 30000 рублей за кг. По предложенной технологии предварительная стоимость конечного порошка со сферической формой частиц будет составлять около 10000 рублей за кг (рисунок 66). Такое существенное преимущество значительно повлияет на доступность исходных материалов для широкого использования титана в технологиях аддитивного производства, что в свою очередь приведет к большему интересу к таким технологиям и их развитию в России.

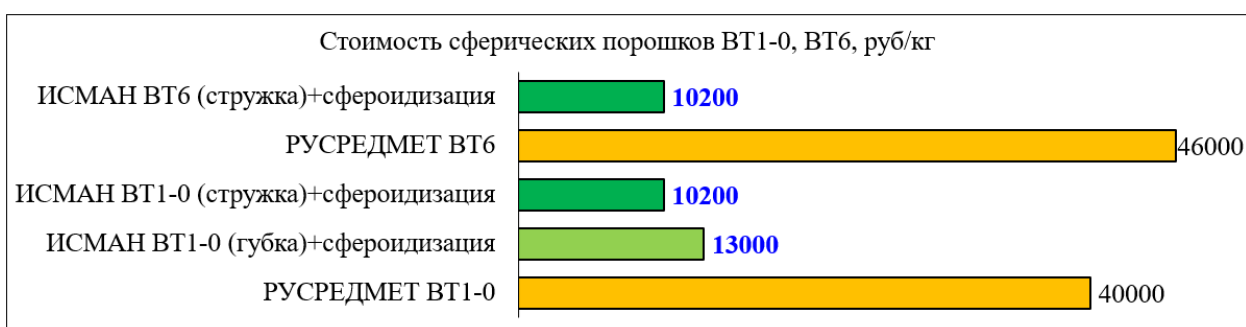


Рисунок 66 – Сравнительная стоимость сферических порошков титана, изготовленных по разным технологиям

В ходе расчетов использовали следующие основные статьи расходов для производства 1 кг порошка титана из титановой губки методом СВС-

гидрирования и термического дегидрирования (с учетом мелкосерийного объема производства - 10 кг в день):

- сырье и материалы (губка титана 2200 рублей/кг, водород 400 рублей) - **2600** рублей;
- затраты на электроэнергию (при 10 кВт×4 ч×7,33 руб/кВт*ч) - **400** рублей;
- содержание и эксплуатация оборудования (10 % от стоимости оборудования) - **100** рублей;
- заработная плата + отчисления от заработной платы (при средней 160000 рублей/мес) - **800** рублей;
- аренда помещения (при стоимости 30000 рублей/мес) - **150** рублей;
- расходы на сбыт и продажное обслуживание - **200** рублей;
- прочие расходы (5 % от общей стоимости) - **200** рублей;
- прибыль (20 %) - **1000** рублей;
- (дополнительно) транспортные расходы - **200** рублей;
- (дополнительно) плазменная сфероидизация - **5000** рублей.

5.4 Выводы по главе

1. Установлены режимы спекания, определена прочность на сжатие и модуль упругости образцов титана, полученных методом порошковой металлургии с использованием в качестве порообразователя бикарбоната аммония NH_4HCO_3 . Пористость титана линейно возрастает с 3 до 59 % с увеличением объемной доли порообразователя от 0 до 60 %. Установлено, что пористость образцов без порообразователя, спеченных в вакууме и в аргоне, различна. Для образцов, спеченных в вакууме, пористость составляет 3 %. Образцы, спеченные в аргоне, имеют пористость 7,9-12,6 %. Показано, что прочность пористых образцов зависит от среды и температуры спекания. Прочность образцов при спекании в вакууме как правило выше и может достигать 1450 МПа. Наибольший модуль упругости (49,5 ГПа) достигнут у

образцов с пористостью 7,9 %, спеченных в аргоне при 1200 °С. Среда спекания и изменение температуры спекания на 50 °С несущественно влияют на модуль упругости: он изменяется на 10 %. Полученные пористые образцы можно использовать в качестве поглотителя энергии благодаря высокой удельной прочности.

2. Изучено влияние содержания кислорода и водорода в исходных смесях на параметры СВС, фазовый состав, структуру и микротвердость сплавов никелида титана. Показано, что максимальное содержание фазы NiTi (85 %) в сплаве наблюдается при более высокой температуре горения (1400 °С) и минимальном содержании кислорода (0,55 % масс.) и водорода (0,14 масс. %) в порошковом титане. Сплав с максимальным содержанием фазы NiTi обладает минимальной микротвердостью ($HV = 6,2$ ГПа). При повышении концентрации вторичных фаз (NiTi₂, Ni₃Ti, Ni₄Ti₃) в синтезированных сплавах микротвердость увеличивается. Полученные компактные образцы диаметром 70 мм и толщиной 8 мм можно использовать в качестве мишеней для магнетронного напыления, а также полуфабрикатов для дальнейшей переработки.

3. Проведена оценка экономической эффективности технологии СВС-гидрирования и дегидрирования для получения порошка титана. Установлено, что применение метода СВС позволяет значительно снизить расход электроэнергии на этапе синтеза гидроксида это позволяет снизить производственные расходы на 14 %. В дополнении к этому сокращается время производства порошка титана в 6 раз. Применение в качестве исходного сырья более дешевой титановой стружки позволяет не только решить проблему с утилизацией отходов, но и ещё в большей мере снизить производственные затраты до 5 раз. При анализе рынка было установлено, что благодаря сочетанию энергоэффективности метода СВС и применения дешевого сырья стоимость производимых порошков в 2-12 раз меньше по сравнению с аналогами.

ОБЩИЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ

1. Определены параметры горения СВС-гидрирования титановой губки и экспериментально установлена температура экзотермической реакции горения титановой губки в водороде 1050-1060 °С и скорость горения 2 мм/с. На основании полученных данных был предложен механизм горения титановой губки в процессе СВС-гидрирования при давлении водорода 2 МПа: волна горения распространяется за счет теплопередачи по поверхности губки, в первую очередь в зоне реакции образуется твердый раствор водорода в титане на поверхности губки, далее водород за счет диффузии проникает вглубь губки, образуется твердый раствор водорода в титане по всему объему губки, образование TiH_2 происходит на стадии догидрирования, когда губка остывает до температуры ~ 750 °С и процесс образования TiH_2 преобладает над процессом дегидрирования.

2. Установлена зависимость размера частиц гидроксида титана от времени механического измельчения и соотношения мелющих тел к губке. Гидрид титана из губки измельчается до мелкодисперсного порошка со средним размером частиц 40 мкм в среднем за 30 мин. Содержание примеси железа во время механического измельчения увеличивается на 0,01-0,10 масс. %. Частицы гидроксида титана имеют неправильную осколочную форму. Установлено влияние размера частиц гидроксида титана на процесс термического дегидрирования. Режим дегидрирования порошка гидроксида титана при 750 °С оптимален для тонкой фракции со средним размером частиц 30-40 мкм. Также в процессе термического разложения гидроксида титана происходит значительное уменьшение среднего размера частиц порошка на 6–28 % в зависимости от образца. Дегидрирование при 750 °С не влияет на форму частиц, они сохранили исходную неправильную осколочную форму.

3. Изучена морфология и химический состав получаемых порошков и по результатам химического анализа, полученный гидрид титана содержит повышенное содержание водорода 4,2 масс. %, что вызвано высоким

давлением водорода при синтезе. Обнаружена зависимость, согласно которой крупные порошковые образцы содержат большее количество газовых примесей (водород, азот, кислород – Σ 0,77 масс. %) по сравнению с тонкой фракцией (Σ 0,30 масс. %). Это вызвано тем, что тонкая фракция при выбранном режиме подвергается более полному дегидрированию и дегазации порошка. Определены технологические свойства дегидрированных порошков: средний размер частиц 30-100 мкм, насыпная плотность 1,16-1,74 г/см³, удельная поверхность 0,6-0,9 м²/г, текучесть отсутствует. Характеристики полученных порошков соответствуют требованиям для их применения в порошковой металлургии.

4. Установлены особенности сфероидизации порошков титана, полученных из титановой губки. В процессе изготовления сферических порошков в конечном продукте удалось добиться следующего содержания примесей: водород 0,07 масс. %, углерод 0,08 масс. %, азот 0,15 масс. %, кислород 0,30 масс. %, железо 0,08 масс. %. Технологические характеристики сфероидизированного продукта: насыпная плотность 2,54 г/см³, удельная поверхность 0,12 м²/г, текучесть 30 с/50 г. Показана возможность получения сравнительно недорогих порошков титана со сферической формой частиц.

5. Разработана схема СВС-гидрирования титановой стружки (ВТ1-0, ВТ6) в реакторе СВС. Впервые установлено, что для успешного горения титановой стружки в водороде в режиме СВС требуется предварительное прессование стружки до относительной плотности 0,3-0,5. Это обеспечивает необходимую теплопроводность для эффективного протекания процесса СВС-гидрирования и получения хрупкого гидрида, равномерно распределенного по всему объему титановой стружки. Установлено, что после СВС-гидрирования титановая стружка имеет δ -фазу, а титановая губка более насыщенную водородом ϵ -фазу. Такое различие вызвано меньшим содержанием водорода в стружке ввиду менее развитой поверхности стружки и меньшей площади для адсорбции водорода. Содержание водорода в порошке гидрида титана, полученного из стружки (ВТ1-0), составило

4,05 масс. %. Последующая термическая обработка в вакууме позволила получить порошок титана с α -фазой и осколочной морфологией. Методом СВС-гидрирования и дегидрирования был получен порошок титана из стружки (ВТ6), который соответствует характеристикам сплава ВТ6, с содержанием основных примесей: водород 0,025 масс. %, углерод 0,05 масс. %, кислород 0,57 масс. % и легирующих элементов: алюминий 5,25 масс. %, ванадий 3,9 масс. %.

6. Определены режимы спекания, прочность на сжатие и модуль упругости пористого титана с различной пористостью (3-59 %), максимальные значения которых составляют 1450 МПа и 45 ГПа. Полученные пористые образцы могут быть использованы в качестве поглотителя энергии благодаря высокой удельной прочности.

СВС-компактированием был синтезирован сплав никелида титана, где в качестве элементарного титана использовали титан, полученный СВС-гидрированием и дегидрированием. Изучено влияние содержания кислорода и водорода в исходных порошковых смесях на параметры СВС, фазовый состав, структуру и микротвердость сплавов никелида титана. Показано, что максимальное содержание фазы NiTi (85 %) в сплаве наблюдается при более высокой температуре горения (1400 °С) и минимальном содержании кислорода (0,35 масс. %) и водорода (0,07 масс. %) в порошковом титане. Было отмечено, что применение порошка титана, полученного СВС-гидрированием и термическим дегидрированием, позволяет получать продукт с минимальным значением примесей и максимальным содержанием необходимой фазы NiTi.

Определено, что благодаря сочетанию энергоэффективности метода и применения дешевого сырья стоимость производимых порошков в 2-9 раз меньше по сравнению с аналогами.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Гармата, В.А. Титан / Гармата, В.А., Петрунько, А.Н., Галицкий, Н.В., Олесов, Ю.Г., Сандлер Р.А. – М.: Металлургия, 1983. – 539 с.
2. Мальшин, В.М. Металлургия титана / Мальшин, В.М., Завадовская, В.Н., Пампушко, Н.А. – М.: Металлургия, 1991. – 208 с.
3. Bolzoni, L. Powder metallurgy CP-Ti performances: Hydride-Dehydride vs. sponge / Bolzoni, L., Ruiz-Navas, E.M., Gordo, E. // *Materials & Design*. – 2014. – Vol. 60. – P. 226-232. doi.org/10.1016/j.matdes.2014.04.005
4. Металлургия титана / Тарасов, А. В. – М.: Академкнига, 2003. – 328 с.
5. Motyka M. Titanium Alloys and Titanium-Based Matrix Composites // *Metals*. – 2021. – Vol. 11. – No. 9. – 1463. doi.org/10.3390/met11091463
6. Romero, C. Fatigue and fracture properties of Ti alloys from powder-based processes – A review / Romero, C., Yang, F., Bolzoni, L. // *International Journal of Fatigue*. – 2018. – Vol. 117. – P. 407-419. doi.org/10.1016/j.ijfatigue.2018.08.029
7. Froes, F. 8 - Powder metallurgy of titanium alloys // In Woodhead Publishing Series in Metals and Surface Engineering, *Advances in Powder Metallurgy*. Woodhead Publishing. – 2013. – P. 202-240. doi.org/10.1533/9780857098900.2.202
8. Agripa, H. Modern Production Methods for Titanium Alloys: A Review / Agripa, H., Botef, I. // *Titanium Alloys - Novel Aspects of Their Manufacturing and Processing*. – 2019. dx.doi.org/10.5772/intechopen.81712
9. Takeda, O. Recent Progress in Titanium Extraction and Recycling / Takeda, O., Ouchi, T., Okabe, T. // *Metall Mater Trans B*. – 2020. – Vol. 51. – P. 1315-1328. doi.org/10.1007/s11663-020-01898-6
10. Dutta, B. The Additive Manufacturing (AM) of titanium alloys / Dutta, B., Froes, F.H. // *Metal Powder Report*. – 2017. – Vol. 72. – No. – P. 96-106. doi.org/10.1016/j.mprp.2016.12.062

11. Аруначалам, В. С. Задачи и достижения порошковой металлургии // Титан. Металловедение и технология: Тр. 3-й междунар. конф. По титану. 18–21 мая 1976 г.; ВИЛС. – М., 1976. – С. 457–458.
12. Гопиенко, В.Г. Металлические порошки алюминия, магния, титана и кремния. Потребительские свойства и области применения / В. Г. Гопиенко [и др.]; под ред. чл.-кор. РАН, проф. А. И. Рудского. – СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2012. – 356 с.
13. Каблов, Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии. – 2015 – №1 (34) – С. 3–33. doi.org/10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33
14. Антипов, В.В. Стратегия развития титановых, магниевых, бериллиевых и алюминиевых сплавов // Авиационные материалы и технологии. – 2012. – №S2. – С. 157–167.
15. Каблов, Е.Н. Материалы и технологии ВИАМ в конструкциях перспективных двигателей разработки ОАО «Авиадвигатель» // Пермские авиационные двигатели: информ. бюл. – 2014. – №31. – С. 43–47.
16. Оспенникова, О.Г. Стратегия развития жаропрочных сплавов и сталей специального назначения, защитных и технологических покрытий // Авиационные материалы и технологии. – 2012. – №S. – С. 19–35.
17. Каблов, Е.Н. Современные литые никелевые жаропрочные сплавы / Каблов, Е.Н., Петрушин, Н.В., Светлов, И.Л. // Тр. Междунар. науч.-технич. конф. «Научные идеи С.Т. Кишкина и современное материаловедение». – М.: ВИАМ, 2006. – С. 39–55.
18. Сироткин, О.С. Современное состояние и перспективы развития аддитивных технологий // Авиационная промышленность. – 2015. – №2. – С. 22–25.
19. Gasser, A. Laser Additive Manufacturing. Laser Metal Deposition (LMD) and Selective Laser Melting (SLM) in Turbo-Engine Application / Gasser,

A., Backes, G., Kelbassa, I., Weisheit, A., Wissenbach, K. // *Laser Technik Journal*. – 2010. – Vol. 7. – P. 58–63. doi.org/10.1002/latj.201090029

20. Спрукуль, В.О. Внедрение аддитивных технологий // *Актуальные проблемы авиации и космонавтики*. – 2017. – № 13.

21. Белов, С.В. Перспективы применения аддитивных технологий в производстве сложных деталей газотурбинных двигателей из металлических материалов / Белов, С.В., Волков, С.А., Магеррамова, Л.А. // *Сб. докл. конф. «Аддитивные технологии в российской промышленности»*. – М.: ВИАМ, 2015. – С. 21–28.

22. Каблов, Е.Н. Основные итоги и направления развития материалов для перспективной авиационной техники // 75 лет. Авиационные материалы. Избранные труды «ВИАМ» 1932–2007: юбил. науч.-технич. сб. – М.: ВИАМ, 2007. – С. 20–26.

23. Каблов, Е.Н. Современные технологии получения прутковых заготовок из литейных жаропрочных сплавов нового поколения / Каблов, Е.Н., Сидоров, В.В., Каблов, Д.Е., Ригин В.Е., Горюнов А.В. // *Авиационные материалы и технологии*. – 2012. – №5. – С. 97–105.

24. Fang, Z. Z. Powder metallurgy of titanium – past, present, and future / Fang, Z. Z., Paramore, J. D., Sun, P., Ravi Chandran, K. S., Zhang, Y., Xia, Y., Cao, F., Koopman, M., Free, M. // *International Materials Reviews*. – 2017. – Vol. 63. – P. 1-53. doi.org/10.1080/09506608.2017.1366003

25. Анциферов, В.Н., Сметкин, А.А., Ярмонов, А.Н., Пещеренко, С.Н. Способ получения титанового порошка. Пат. 2178341 (РФ). 2002.

26. Рымкевич, Д.А., Танкеев, А.Б., Бездоля, И.Н., Тетерин, В.В., Пермьяков, А.А. Способ получения губчатого титана. Пат. 2466198 (РФ). 2015.

27. Withers, J. C. 3 - Production of titanium powder by an electrolytic method and compaction of the powder // *Titanium Powder Metallurgy*. – 2015. – P. 33-49. doi.org/10.1016/B978-0-12-800054-0.00003-4

28. Yanko, T. Production of spherical titanium alloy powders used in additive manufacturing from titanium scrap. / Yanko, T., Brener, V., Ovchinnikov, O. In: MATEC Web Conf: The 14th World Conference on Titanium (Ti 2019). – 2020. – Vol. 321. doi.org/10.1051/matecconf/202032107008

29. Goso, X. C. Production of titanium metal powder by the HDH process / Goso, X. C., Kale, A. // Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy. – 2011. – Vol. 111. – P. 203-210.

30. Heidloff, A. Advanced Gas Atomization Processing for Ti and Ti Alloy Powder Manufacturing / Heidloff, A., Rieken, J., Anderson, I., Byrd, D., Sears, J., Glynn, M., Ward, R. // JOM: the journal of the Minerals, Metals & Materials Society. – 2010. – Vol. 62. – P. 35-41. doi.org/10.1007/s11837-010-0075-x

31. Алишин, М.И. Производство металлопорошковых композиций высокой чистоты титановых сплавов методом индукционной газовой атомизации для аддитивных технологий / Алишин, М.И., Князев, А.Е. // Труды ВИАМ. – 2017. – No. 11 (59). – С. 35-43.

32. Новиков, А.Н. Способ получения ультрадисперсных порошков металла или металлических сплавов. Пат. 2588931 (РФ). 2016.

33. Sun, P. A novel method for production of spherical Ti-6Al-4V powder for additive manufacturing. / Sun, P., Fang, Z. Z., Xia, Y., Zhang, Y., Zhou, C. // Powder Technology. – 2016. – Vol. 301. – P. 331-335. doi.org/10.1016/j.powtec.2016.06.022

34. Каблов, Е.Н. Исследование мелкодисперсных порошков припоев для диффузионной вакуумной пайки, полученных методом атомизации расплава / Каблов, Е.Н., Евгенов, А.Г., Рыльников, В.С., Афанасьев-Ходыкин А.Н. // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. – Сер.: Машиностроение. 2011. – №SP2. – С. 79–87.

35. Kasimtsev, A.V. The composition, structure, and properties of calcium-hydride powder of titanium carbide / Kasimtsev, A.V., Zhigunov, V.V.,

Tabachkova, N.Y. // Russ. J. Non-ferrous Metals. – 2009. – Vol. 50. – P. 276–280.
doi.org/10.3103/S1067821209030171

36. Xia, Y. Deoxygenation of Titanium Hydride with Calcium Hydride / Xia, Y., Fang, Z.Z., Zhang, T., Zhang, Y., Sun, P., Huang, Z // In: Proceedings of the 13th World Conference on Titanium. 2016.
doi.org/10.1002/9781119296126.ch20

37. Gopienko, V. Production of Titanium and Titanium Alloy Powders / Gopienko, V., Neikov, O. // Handbook of Non-Ferrous Metal Powders. Elsevier. – 2009. – P. 314-323. doi.org/10.1016/B978-1-85617-422-0.00014-8

38. Panda, A. Advantages and effectiveness of the powder metallurgy in manufacturing technologies / Panda, A., Dobránsky, J., Jančík, M. Pandová, I., Kačalová, M. // Anali Zavoda za Povijesne Znanosti Hrvatske Akademije Znanosti i Umjetnosti u Dubrovniku. – 2018. – Vol. 57. – P. 353-356.

39. Ivasishin, O. Low-cost titanium hydride powder metallurgy / Ivasishin, O., Moxson, V. // Titanium Powder Metallurgy. – 2015. – P. 117-148.
doi.org/10.1016/B978-0-12-800054-0.00008-3

40. Abakumov, G. High performance titanium powder metallurgy components produced from hydrogenated titanium powder by low cost blended elemental approach / Abakumov, G., Duz, V., Ivasishin, O., Moxson, V., Savvakin, D. // In: Ti 2011 - Proceedings of the 12th World Conference on Titanium. – 2012. – P. 1639-1643.

41. Бешкарев, В. Т., Гасанов, А. А., Южакова, Е. А., Иванов, В. В., Карцев, В. Е., Котляров, В. И., Козлов, Р. Ю. Способ получения мелкодисперсных сферических титансодержащих порошков. Пат. 2631692 (РФ). 2016.

42. Oh, J.M. Preparation of low oxygen content alloy powder from Ti binary alloy scrap by hydrogenation–dehydrogenation and deoxidation process / Oh, J.M., Roh, K.M., Lee, B.K., Suh, C.Y., Kim, W., Kwon, H., Lim, J.W. // Journal of Alloys and Compounds. – 2014. – Vol. 593. – P. 61-66.
doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.01.033

43. Zhang, J. Recent advances on the thermal destabilization of Mg-based hydrogen storage materials / Zhang, J., Li, Z., Wu, Y., Guo, X., Ye, J., Yuan, B., Wang, S., Jiang, L. // RSC Advances. – 2019. – № 9. – P. 408-428. doi.org/10.1039/C8RA05596C
44. Долуханян, С.К. СВС-метод получения аккумуляторов водорода // Альтернативная энергетика и экология. – 2005. – No. 11. – С. 13-16.
45. Dhiman, S. Recycling of Ti6Al4V machining swarf into additive manufacturing feedstock powder to realise sustainable recycling goals / Dhiman, S., Singh, R., Singh, S., Singh G., Singh H., Rakesh, K., Vinod K. // Journal of Cleaner Production. – 2022. – No. 348. – 131342 p. doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.131342
46. Umeda J. Powder Forming Process from Machined Titanium Chips via Heat Treatment in Hydrogen Atmosphere / Umeda J., Mimoto T., Imai H., Kondoh K. // Materials transactions. – 2017. – 58(12). – P. 1702-1707. doi.org/10.2320/matertrans.Y-M2017833
47. Moxson V. Low-Cost CP-Titanium and Ti-6Al-4V Alloys / Moxson, V.S., Qazi, J., Patankar, S.N., Senkov, O.N., Froes, F.H. // In Key Engineering Materials. – 2002. – Vol. 230–232. – P. 339-343. doi.org/10.4028/www.scientific.net/kem.230-232.339
48. Gökelma, M. Characteristics of Ti6Al4V Powders Recycled from Turnings via the HDH Technique / Gökelma, M., Celik, D., Tazegul, O., Cimenoglu, H., Friedrich, B. // Metals. – 2018. – № 8. – P. 336. doi.org/10.3390/met8050336
49. Ливанов, В. А. Водород в титане. / Ливанов, В. А., Буханова, А. А., Колачев, Б. А. – М.: Государственное научно-техническое издательство литературы по черной и цветной металлургии. 1962.
50. Рогачев А. Горение для синтеза материалов: введение в структурную макрокинетику / Рогачев А., Мукасьян А. – М.: Физматлит. – 2012.

51. Ratnikov, V. I. SHS Hydrogenation and following Dehydrogenation of Titanium Sponge / Ratnikov, V. I., Borovinskaya, I. P., Prokudina, V. K. // Int. J. Self-Prop. High-Temp. Synth. – 2006. – Vol. 15. – No. 2. – P. 193.
52. Stepura, G., Rosenband, V., Gany, A. Proc. III Eur. Combustion Meeting ECM 2007. – Israel: 2007. – P. 1.
53. Долуханян, С. К., Нерсесян, М. Д., Боровинская, И. П., Мержанов А.Г. Способ получения гидридов переходных металлов. Авторское свидетельство СССР на изобретение № 552293. 1977.
54. Долуханян, С. К. Горение переходных металлов в водороде / Долуханян, С. К., Нерсесян, М. Д., Налбандян, А. Б., Боровинская, И. П., Мержанов, А. Г. // ДАН СССР. – 1976. – Т. 231. – № 3. – с. 675-678.
55. Боровинская, И. П. Гравиметрическое исследование горения пористых металлических образцов в водороде / Боровинская, И. П., Нерсесян, М. Д., Долуханян, С. К. // Физика горения и взрыва. – 1966. – № 6. – с. 943-946.
56. Агабабян, Э. В. О механизме горения переходных металлов в условиях сильной диссоциации (на примере системы титан-водород) / Агабабян, Э. В., Харатян С. Л., Нерсесян М. Д., Мержанов А. Г. // Физика горения и взрыва. – 1979. – № 4. – с. 3-9.
57. Амосов, А. П., Боровинская, И. П., Мержанов, А. Г. Порошковая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза материалов: Учебное пособие. Под научной редакцией В.Н. Анциферова. – М.: Машиностроение–1, 2007. – 471 с.
58. Ратников, В. И., Мержанов, А. Г., Боровицкая, И.П. Способ получения гидрида титана. Патент РФ. RU2208573C1. 2002.
59. Прокудина, В. К. Влияние условий синтеза на структуру и фазообразование при СВС-гидрировании титана / Прокудина, В. К., Ковалев, Д. Ю., Ратников, В. И., Сычев, А. Е., Бусурин, С. М., Боровинская, И. П., Беликова, А. Ф., Сачкова, Н. В. // Известия вузов. Порошковая металлургия и

функциональные покрытия. – 2013. – №. 4. – Р. 38-44. doi.org/10.17073/1997-308X-2013-4-38-44

60. Дехтяр, А. И. Особенности фазообразования при контролируемом гидрировании и дегидрировании титана разными методами / Дехтяр, А. И., Ивасишин, О. М., Ковалёв, Д. И., Кордубан, А. М., Прокудина, В. К., Ратников, В. И., Саввакин, Д. Г., Сычёв, А. Е., Гуменяк, Н. М. // *Металлофизика. Новейшие технологии.* – 2014. – Т. 36. – № 9. – С. 1153-1169.

61. Самохин, А. В., Фадеев, А. А., Кирпичев, Д. Е. и др. Плазменная установка для сфероидизации металлических порошков в потоке термической плазмы. Патент РФ. RU2756327 C1. 2021.

62. Samokhin A. Nanopowders production and micron-sized powders spheroidization in dc plasma reactors / Samokhin A., Alekseev N., Sinayskiy M., Astashov A., Kirpichev D., Fadeev A., Tsvetkov Y., Kolesnikov A. // In: *Powder Technology.* London: IntechOpen. 2018. Chapter 1. P. 2 – 20. doi.org/10.5772/intechopen.76262

63. Цветков, Ю. В. Сфероидизация металлических порошков в термической плазме электродугового разряда / Цветков, Ю. В., Самохин, А. В., Фадеев, А. А., Алексеев, Н. В., Котляров, В.И. // *Технология легких сплавов.* – 2016. – № 2. – С. 19-24.

64. Самохин А. Плазменная сфероидизация микропорошков жаропрочного сплава на основе моноалюминиды никеля / Самохин А., Цветков Ю., Алексеев Н., Фадеев А., Синайский М., Левашов Е., Капланский Ю. // *Доклады Академии наук.* – 2018. – № 483 (4). – С. 403-408. doi.org/10.31857/S086956520003276-6

65. Боуэн, Д. К. Высокорастворимая рентгеновская дифрактометрия и топография / Д. К. Боуэн. – М.: Наука, 2002. – 273 с.

66. Богдан, Т. В. Основы рентгеновской дифрактометрии / Т. В. Богдан. – М.: Изд-во МГУ, 2012. – 64 с.

67. Криштал, М. М. Сканирующая электронная микроскопия и рентгеноспектральный микроанализ в примерах практического применения / М. М. Криштал. – М.: Техносфера, 2009. – 208 с.

68. Черезов, Н. П. Исследование порошка титана, полученного методом СВС-гидрирования и дегидрирования в вакуумной печи / Черезов, Н. П., Алымов, М. И., Закоржевский, В. В. // Перспективные материалы. – 2022. – № 3. – С. 70-77. doi.org/10.30791/1028-978X-2022-3-70-77

69. Черезов, Н.П. Структура и свойства порошка гидроксида титана, полученного из титановой губки методом СВС-гидрирования / Черезов, Н.П., Алымов, М.И. // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2022. – Т. 16. – № 4. – С. 15–24. doi.org/10.17073/1997-308X-2022-4-15-24

70. Устинов, В.С., Олесов, Ю.Г., Антипин, Л.Н., Дрозденко, В.А. Порошковая металлургия титана. – М.: Металлургия, 1973. – 248 с.

71. Черезов, Н. П. Исследование физических, химических и технологических свойств порошка титана, полученного термическим дегидрированием в вакууме / Черезов, Н. П., Алымов, М. И. // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2023. – Vol. 17(4). – P. 5–15. doi.org/10.17073/1997-308X-2023-4-5-15

72. Царев, М. В., Забавин, Е. В., Мокрушин, В. В., Бережко, П. Г. Изменение размера частиц порошковых металлов в процессе их гидрирования и дегидрирования. В сб.: Третьей Международной конференции и Седьмой Международной школы молодых ученых и специалистов им. А. А. Курдюмова. – Саров: ФГУП РФЯЦ-ВНИИЭФ, 2012.

73. Жарков, А.Ю., Рудских, В.В., Левченкова, О.Н., Волкова, Т.С., Светлаков, С.В. Исследование процесса гидрирования дроби титана при пониженном давлении водорода. В сб.: 2-й отраслевой конференции "Титан в атомной промышленности". – Глазов: ОАО ЧМЗ, 2014.

74. Князев, А. Е. Исследования технологических свойств металлопорошковых композиций титановых сплавов ВТ6 и ВТ20,

полученных методом индукционной плавки и газовой атомизации / Князев, А. Е., Неруш, С. В., Алишин, М. И., Куко, И. С. // Труды ВИАМ. – 2017. – Vol. 59. – No. 11. – С. 44–53. doi.org/10.18577/2307-6046-2017-0-11-6-6

75. Шаповалова, О. М. Влияние температуры нагрева на процесс насыщения газами титановых порошков / Шаповалова, О. М., Бабенко, Е. П. // Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні. – 2008. – No. 2. – С. 93-98.

76. Liu, H. Vacuum activation assisted hydrogenation-dehydrogenation for preparing high-quality zirconium powder / Liu, H., Lixian, L., Liu, Y. // Materials and Manufacturing Processes. – 2019. – Vol. 34. – P. 1-7. doi.org/10.1080/10426914.2019.1566610

77. Park, K.B. Oxygen Reduction Behavior of HDH TiH₂ Powder during Dehydrogenation Reaction / Park, K.B., Choi, J., Na, T.-W., Kang, J.-W., Park, K., Park, H.-K. // Metals. – 2019. – Vol. 9. – P. 1154. doi.org/10.3390/met9111154

78. Черезов, Н. П. Получение сферических порошков титана из титановой губки методом СВС-гидрирования, термического дегидрирования и плазменной сфероидизацией / Н. П. Черезов, А. А. Фадеев, А. В. Самохин, М. И. Алымов // Авиационные материалы и технологии. – 2024. – №2 (75). – С. 66-79. doi.org/10.18577/2713-0193-2024-0-2-66-79

79. Cherezov, N. SHS-Hydrogenation, Thermal Dehydrogenation, and Plasma Spheroidization to Produce Spherical Titanium Powders from Titanium Sponge / N. Cherezov, A. Fadeev, A. Samokhin, M. Alymov // Alloys. – 2024. – No. 3. – P. 246-256. doi.org/10.3390/alloys3030014

80. Cherezov, N. P. Preparation of titanium powder from chips by self-propagating high-temperature synthesis hydrogenation and thermal dehydrogenation / N. P. Cherezov, M. I. Alymov // Powder Metallurgy. – 2024. – V. 67. – No. (4-5). – P. 237-245. doi.org/10.1177/00325899231214681

81. Levinsky, Y., Effenberg, G., Ilenko, S. Pressure Dependent Phase Diagrams of Binary Alloys. Publisher: ASM International. 1997. 1700.

82. Dong, S., Ma, G., Lei, P. Cheng, T., Savvakina, D., Ivasishin, O. Comparative study on the densification process of different titanium powders. *Advanced Powder Technology*. – 2021. – Vol. 32(7) – P. 2300-2310. doi.org/10.1016/j.appt.2021.05.009
83. Motyka, M. Hot Plasticity of Alpha Beta Alloys / Motyka, M., Kubiak, K., Sieniawski, J., Ziaja, W. // *Titanium Alloys—Towards Achieving Enhanced Properties for Diversified Applications*. – 2012. – 87 p. doi.org/10.5772/34806
84. Lütjering, G., Williams, J.C. *Titanium*. Vol. 2. Berlin: Springer, 2003. 406 p. doi.org/10.1007/978-3-540-73036-1
85. Sieniawski, J. Microstructure and Mechanical Properties of High Strength Two Phase Titanium Alloys / Sieniawski, J., Ziaja, W., Kubiak, K., Motyka, M. // *Titanium Alloys - Advances in Properties Control*. InTech. 2013. – P. 69-80. doi.org/10.5772/56197
86. Stoschka, M. Introduction to an approach based on the ($\alpha+\beta$) microstructure of elements of alloy Ti-6Al-4V / Stoschka, M., Tan, W., Eichlseder, W., Stockinger, M. // *Procedia Engineering*. –2009. – Vol. 1(1) – P. 31-34. doi.org/10.1016/j.proeng.2009.06.009
87. Wu, G.Q. Effect of microstructure on the fatigue properties of Ti-6Al-4V titanium alloys / G.Q. Wu, C.L. Shi, W. Sha, A.X. Sha, H.R. Jiang // *Materials & Design*. – 2013. – Vol. 46. – P. 668-674. doi.org/10.1016/j.matdes.2012.10.059
88. Fan, Y. Relationships among the Microstructure, Mechanical Properties, and Fatigue Behavior in Thin Ti6Al4V / Fan, Y., Tian, W., Guo, Y., Sun, Z., Xu, J. // *Advances in Materials Science and Engineering*. – 2016. – Vol. 2016. – P. 1-9. doi.org/10.1155/2016/7278267
89. Mouritz, A.P. *Introduction to aerospace materials*. Cambridge, UK: Woodhead Publishing Limited, 2012. 621 p. 7.

90. Ильин, А.А., Колачев, Б.А., Носов, В.К., Мамонов, А.М. Водородная технология титановых сплавов. – М.: Изд. дом МИСиС. 2002. – 392 с.
91. Колачев, Б.А. Достижения водородной технологии титановых сплавов / Б.А. Колачев, А.А. Ильин, В.К. Носов, А.М. Мамонов // Технология легких сплавов. – 2007. – №3. – С. 10 – 26.
92. Скворцова, С.В. Влияние водорода на фазовые и структурные превращения в титановом сплаве ВТ6 / Скворцова, С.В., Панин, П.В., Ночовная, Н.А., Грушин, И.А., Митропольская, Н.Г. // Технология легких сплавов. – 2011. – № 4. – С. 35–40.
93. Панин, П.В. Исследование закономерностей изменения структурно-фазового состояния титанового сплава ВТ6 при дополнительном легировании водородом / Панин, П.В., Грушин, И.А., Митропольская, Н.Г. // Научные труды (Вестник МАТИ). – 2013. – №20 (92). – С. 31–34.
94. Новиков, Н.П., Боровинская, И.П., Мержанов, А.Г. // Процессы горения в химической технологии и металлургии / Под ред. А.Г. Мержанова. Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1975. С. 174.
95. Боровинская, И. П. Применение титана в процессах СВС / И. П. Боровинская, В. К. Прокудина, В. И. Ратников // Известия высших учебных заведений. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2010. – № 4. – С. 26-33.
96. Анкудинов, А. Б. Влияние пористости на модуль упругости компактов из порошка титана, изготовленного из гидрида титана / Анкудинов, А. Б., Зеленский, В. А., Черезов, Н. П., Ерасов, В. С., Сайков, И. В., Алымов, М. И. // Деформация и разрушение материалов. – 2024. – № 8. – С. 34-39. doi.org/10.31044/1814-4632-2024-8-34-39
97. Анкудинов, А. Б. Зависимость характеристик пористого титана, изготовленного из порошка TiH_2 , от условий спекания и содержания порообразователя в исходной смеси / Анкудинов, А. Б., Зеленский, В. А.,

Черезов, Н. П., Ерасов, В. С., Шустов, В. С., Сайков, И. В., Алымов, М. И. // Неорганические материалы. – 2024. – Т. 60. – № 1. – С. 17–25.

98. Dekhtyar, A. I. The Mechanical Properties of Compact Titanium Produced from Titanium Hydride Powders Using Self-Propagating High-Temperature Synthesis / Dekhtyar, A. I., Ivasishin, O. M., Moiseeva, I. V., Prokudina, V. K., Savvakina, D. G., Sychev, A. E // Powder Metall. Met. Ceram. – 2015. – V. 53. – № 9-10. – P. 71–81.

99. Wang, J. Energy absorption characteristics and preparation of porous titanium with high porosity / Wang, J., Liu, A., Ao, Q., Wu, C., Ma, J., Cao, P. // Materials Today Communications. – 2023. – V. 34. – № 105003. doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.105003

100. Erk, K.A. Titanium with controllable pore fractions by thermoreversible gelcasting of TiH₂ / Erk, K. A., Dunand, D. C., Shull, K. R. // Acta Materialia. – 2008. – V. 56. – P. 5147-5157. doi.org/10.1016/j.actamat.2008.06.035

101. Torres, Y. Development of porous titanium for biomedical applications: A comparison between loose sintering and space-holder techniques / Torres, Y., Lascano, S., Bris, J., Pavón, J., Rodríguez, J. A. // Materials Science and Engineering: C. – 2014. – V. 37. – P. 148–155. doi.org/10.1016/j.msec.2013.11.036

102. Torres, Y. Conventional powder metallurgy process and characterization of porous titanium for biomedical applications / Torres, Y., Pavón, J. J., Nieto, I., Rodríguez J. A. // Metallurgical and Materials Transactions B. – 2011. – V. 42. – P. 891–900. doi.org/10.1007/s11663-011-9521-6

103. Oh, I.-H. Mechanical properties of porous titanium compacts prepared by powder sintering / Oh, I.-H., Nomura, N., Masahashi, N., Hanada, S. // Scripta Materialia. – 2003. – V. 49. – P. 1197-1202. doi.org/10.1016/j.scriptamat.2003.08.018

104. Phani, K.K. Young's modulus of porous brittle solids / Phani, K.K., Niyogi, S.K. // *Journal of Materials Science*. – 1987. – V. 22. – P. 257–263. doi.org/10.1007/BF01160581
105. Итин, В. И., Найбороденко, Ю. С. Высокотемпературный синтез интерметаллических соединений. – Томск: Изд-во ТГУ, 1989. – 214с.
106. Гюнтер, В.Э. Физико-механические свойства и структура сверхэластичных пористых сплавов на основе никелида титана / Гюнтер, В.Э., Ясенчук, Ю.Ф., Клопотов, А.А., Ходоренко, В.Н // *Письма в ЖТФ*. – 2000. – Т. 26. – № 1. – С. 71-75.
107. Wisutmethangoon, S. Characteristics and compressive properties of porous NiTi alloy synthesized by SHS technique / Wisutmethangoon, S., Denmud, N., Sikong, L. // *Materials Science and Engineering A*. – 2009. – Vol. 515. – № 1 – 2. – Pages 93-97. doi.org/10.1016/j.msea.2009.02.055
108. Kholodenko V. N. Investigations of the structure of porous titanium Nickelide after thermal treatment / Kholodenko V. N., Gyunter V. É. // *Russian Physics Journal*. – 2008. – Vol. 51. – № 10. – P. 1090-1096. doi.org/10.1007/s11182-009-9146-2
109. Resnina, N. Influence of chemical composition and pre-heating temperature on the structure and martensitic transformation in porous TiNi-based shape memory alloys, produced by self-propagating high-temperature synthesis / Resnina, N., Belayev, S., Voronkov A. // *Intermetallics*. – 2013. – Vol. 32. – P. 81-89. doi.org/10.1016/j.intermet.2012.08.009
110. Osipovich, K.S. Effect of one variant of Ti_3Ni_4 particles on stress-induced martensitic transformations in $\langle 111 \rangle$ -oriented $Ti_{49.2}Ni_{50.8}$ single crystals / Osipovich, K.S., Vetoshkina, N. G., Panchenko, E., Chumlyakov, Y. // *Materials Science and Engineering*. – 2015. – V. 93. – P. 0120411–0120416.
111. Panchenko, E. Yu. Shape memory effect, superelasticity and elastic twinning of R-martensite in Ti-50.8 % at. % Ni single crystals aged under stress / Panchenko, E. Yu., Ovsyannikov, A. V., Kireeva, I. V., Chumlyakov, Yu. I., Aksenov, V. B., Kuksa, M. P. // *J. Phys. IV France*. – 2004. – V. 115. – P. 21–28.

112. Chung, C.Y. Porous TiNi shape memory alloy with high strength fabricated by self-propagating high-temperature synthesis / Chung, C.Y., Chu, C.L., Wang S.D. // *Materials Letters*. – 2004. – Vol. 58 (11). – P. 1683–1686.
113. Kaya, M. The effect of the combustion channels on the compressive strength of porous NiTi shape memory alloy fabricated by SHS as implant material / Kaya M., Orhan N., Tosun G. // *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. – 2010. – Vol. 14. – P. 21–25. doi.org/10.1016/j.cossms.2009.07.002
114. Miyazaki, S. Effect of thermal cycling on the transformation temperatures of TiNi alloys / Miyazaki, S., Igo, Y., Otsuka, K. // *Acta Met.* – 1986. Vol. 34. – P. 2045–2051. doi.org/10.1016/0001-6160(86)90263-4
115. Bogatov, Y.V. Forced SHS Compaction of NiTi / Bogatov, Y.V., Shcherbakov, V.A., Karpov, A.V., Sytshev, A. E., Kovalev, D. Yu. // *Int. J Self-Propag. High-Temp. Synth.* – 2022. – Vol. 31. – P. 247–252. doi.org/10.3103/S1061386222050028
116. Bogatov, Yu. V. Combustion of Ti + C and Ti + B Mixtures with Ti Powder Prepared via SHS Hydrogenation and Dehydrogenation / Yu. V. Bogatov, V. A. Shcherbakov, N. P. Cherezov, M. I. Alymov // *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*. – 2024. – V. 33. – No. 2. – P. 169-171.
117. Амосов, А.П. Наноматериалы технологии СВС для триботехнического применения: Обзор // *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. – 2016. – № 4. – С. 17–33.
118. Обзор рынка титановых порошков и титановых таблетированных лигатур в России. Июль 2024 / ООО «ИГ «Инфолайн» // www.infomine.ru/research/5/479
119. Витязь, П.А. Порошковая металлургия в Беларуси и мировые тенденции развития / Витязь, П.А., Ильющенко, А.Ф., Савич, В.В. // *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. – 2019. – № 1. С. 98-106. doi.org/10.17073/1997-308X-2019-1-98-106

ПРИЛОЖЕНИЕ А

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ
№ 2833028

Способ получения мелкодисперсного порошка гидрида титана

Патентообладатель: *Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова Российской академии наук (RU)*

Авторы: *Черезов Никита Петрович (RU), Алымов Михаил Иванович (RU)*

Заявка № 2024104359
Приоритет изобретения **21 февраля 2024 г.**
Дата государственной регистрации
в Государственном реестре изобретений
Российской Федерации **13 января 2025 г.**
Срок действия исключительного права
на изобретение истекает **21 февраля 2044 г.**

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Ю.С. Зубов



ПРИЛОЖЕНИЕ Б

ООО «МЕТСИНТЕЗ»

Россия, 300041, Тула,
Красноармейский пр-т, 25, оф.206
ИНН/КПП 7106066220/710601001
тел/факс: 4872-25-10-12
e-mail: metsintez@yandex.ru

№26 от 11.10.2022 г.

Сообщение

о заинтересованности в реализации и внедрении
в производство результатов научно-исследовательского проекта

Предприятие ООО «Метсинтез» занимается разработками порошковых материалов, в частности порошковых сплавов на основе титана и других переходных металлов IV, V и VI групп (Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr). Рассмотрев и обсудив научно-исследовательский проект «Разработка энергоэффективной и ресурсосберегающей технологии получения порошка титана и сплавов на его основе методом СВС-гидрирования и термического дегидрирования» т. Черезова Никиты Петровича, младшего научного сотрудника научной организации «Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения» РАН (ИСМАН, МО г. Черноголовка), считаем этот проект интересным и перспективным.

Настоящим выражаем свою заинтересованность в реализации этого проекта и внедрении его научно-технического результата, дегидрированного порошка титана из титановой губки, в производство полуфабрикатов и изделий методами порошковой металлургии. Считаем, что для целого ряда применений данный продукт будет более эффективным по сравнению с порошками титана, полученными методами электролиза и гидридно-кальциевого синтеза.

Директор



А.В. Касимцев