



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **101545** (13) **C2**

(51) МПК (2013.01)

**C22C 1/04** (2006.01)**C22C 14/00****B22F 1/00****B22F 3/16** (2006.01)ДЕРЖАВНА СЛУЖБА  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ  
УКРАЇНИ**(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД**

<b>(21)</b> Номер заявки: <b>а 2011 09547</b>	<b>(72)</b> Винахідник(и): <b>Івасишин Орест Михайлович (UA),</b> <b>Саввакін Дмитро Георгійович (UA),</b> <b>Гуменяк Микола Мирославович (UA)</b>
<b>(22)</b> Дата подання заявки: <b>29.07.2011</b>	
<b>(24)</b> Дата, з якої є чинними права на винахід: <b>10.04.2013</b>	
<b>(41)</b> Публікація відомостей про заявку: <b>10.01.2012, Бюл.№ 1</b>	<b>(73)</b> Власник(и): <b>ІНСТИТУТ МЕТАЛОФІЗИКИ ІМ. Г.В. КУРДЮМОВА НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ НАУК УКРАЇНИ,</b> пр. Вернадського, 36, м. Київ-142, МСП, 03680, Україна (UA)
<b>(46)</b> Публікація відомостей про видачу патенту: <b>10.04.2013, Бюл.№ 7</b>	<b>(56)</b> Перелік документів, взятих до уваги експертизою: UA 70366 C2, 15.10.2004 UA 92714 C2, 25.11.2010 UA 22692 U, 25.04.2007 KR 100749396 B1, 08.08.2007 US 5441695 A, 15.08.1995

**(54) СПОСІБ ОТРИМАННЯ ТИТАНОВИХ ВИРОБІВ (ВАРІАНТИ)****(57) Реферат:**

Винахід належить до галузі порошкової металургії титану і може бути використаний в авіаційній, автомобільній, хімічній промисловості та медицині. Спосіб отримання титанових виробів включає компактування порошку гідрованого титану, наводненого до концентрації не менше 1,5 мас. %, з розмірами часток не більше 500 мкм, під тиском  $3 \cdot 10^8 - 1 \cdot 10^9$  Па в заготовки, форма яких відповідає кінцевим виробам, нагрівання скомпактованих заготовок в інтервалі температур від кімнатної до 300 °С спочатку у вакуумі зі швидкістю 3-5 °С/хв., після чого нагрівають заготовки від 300 до 600 °С зі швидкістю 5-10 °С/хв. в атмосфері водню, що виділяється з гідрованого титану в камеру нагрівання, підтримуючи тиск водню в межах  $10^3 - 10^4$  Па. При нагріванні вище 600 °С відновлюють вакуум у камері нагрівання, а в інтервалі від 800 до 900 °С проводять термоциклювання з кількістю циклів від 3 до 5. Після чого продовжують нагрівання до температури спікання, при яких не утворюється рідких фаз. Відповідно другого варіанту способу нагрівання скомпактованих заготовок в інтервалі температур від кімнатної до 300 °С здійснюють спочатку у вакуумі з витримкою при температурах 200-250 °С від 10 хвилин до 1 години, після чого нагрівають від 300 до 600 °С в атмосфері водню з витримкою при температурах 400-450 °С від 1 до 3 годин. Винахід дозволяє отримувати вироби, матеріалом яких є технічно чистий титан, з високою відносною густиною, низьким вмістом газових домішок (кисень, хлор, а також водень) та механічними властивостями, які не поступаються властивостям литих та деформованих сплавів.

UA 101545 C2



Винахід належить до галузі порошкової металургії титану і може бути використаний в авіаційній, автомобільній, хімічній промисловості, медицині та в інших сферах при виробництві деталей з технічно чистого (нелегованого) титану методом пресування порошків і наступного вакуумного спікання.

5 Титан - легкий і міцний метал, сплави на його основі за показником питомої міцності (відношення міцності до густини) переважають усі матеріали, крім берилію. Крім того, вони мають високу корозійну стійкість. На сьогоднішній день титанові деталі виробляють або методом литва, який включає виплавку зливків, їх гарячу деформацію і обробку різанням, або методом порошкової металургії, який включає пресування і спікання порошків при відсутності технологічної операції переплаву. Перший метод не є економічно ефективним, проте, при значній собівартості забезпечує високі властивості титанових виробів. Другий - економічно ефективний, проте має недоліки, які у ряді випадків суттєво обмежують використання отриманих титанових виробів. Зокрема, надмірний вміст домішок у виробі, отриманому з порошків, суттєво знижує їх механічні і функціональні характеристики. Це вимагає суворого контролю вмісту домішок як у стартових порошках, так і їх захисту від забруднення протягом технологічних операцій отримання виробів.

Висока активність титану по відношенню до кисню створює ризик надмірного окислення порошків в ході технологічних операцій, і, при недостатньому захисті від окислення, веде до високого вмісту кисню в кінцевому матеріалі з відповідним зниженням механічних властивостей, зокрема, пластичності. Іншою проблемою є наявність в порошковому титані залишків хлоридів магнію або натрію внаслідок технологічних процесів виготовлення титанової губки (магній термічним або натрій термічним способом відповідно). Хлориди, при відсутності стадії переплаву в порошкових технологіях, зберігаються також і в кінцевому виробі, що погіршує не тільки механічні характеристики, а і здатність виробів до зварювання.

Існуючі технології отримання виробів з титанових порошків повністю не вирішують цих проблем. Вміст кисню і хлору в кінцевих виробі визначається, перш за все, вмістом цих домішок в стартових титанових порошках. Тому усі розроблені методики спрямовані на використання високочистих (відповідно, дорогих) стартових порошків і на уникнення забруднення матеріалу впродовж технологічних операцій отримання виробів з цих порошків. При цьому жоден з відомих методів не дозволяє знижувати вміст кисню і хлору в процесі перетворення порошків на титановий виріб.

В способі отримання виробів з композитних матеріалів на основі титану з додаванням зміцнюючих часток TiB методом порошкової металургії (US2010040500 A1, 18.02.2010), для видалення оксидних плівок на поверхні титану використовують гаряче змішування порошків титану, гідриду титану та бору, що, за думкою авторів, дає мінімальний кінцевий вміст кисню. Проте, добре відомо, що при підвищенні температури оксидні плівки на поверхні титанових часток розчиняються з дифузійним проникненням атомів кисню в глибину металу. Отже, при розчиненні плівок загальний вміст кисню в матеріалі не зменшується, і його кінцевий рівень залежить від чистоти стартових порошків і можливого їх окислення при високотемпературній обробці.

Патент Японії (JP2009155702 A, 16.07.2009) захищає спосіб отримання спечених пресовок з титанового порошку з низьким вмістом кисню і високими властивостями. Дана задача вирішується шляхом використання сферичних порошків, отриманих розпиленням рідкої фази титану або титанових сплавів, порошки беруться строго визначених розмірів при заданому співвідношенні між максимальним і мінімальним розміром часток для зменшення вмісту кисню, змішуються з поверхнево-активною зв'язуючою речовиною, піддаються теплову пресуванню і послідовному спіканню. Даний спосіб, крім вибору фракційного складу високочистих стартових порошків, не використовує ніяких спеціальних засобів, які б забезпечили очищення порошку від кисню та інших домішок в процесі виготовлення виробів.

Відомий спосіб отримання масивного спеченого титану інжекційним формуванням порошків патент Японії (JP 07090318 A, 04.04.1995). Технологія дозволяє отримати низький кінцевий вміст кисню в спеченому титані шляхом використання чистого за вмістом кисню сферичного порошку, видаленням органічної зв'язки при температурах менше 500 °C в інертній атмосфері, яка не веде до окислення, і послідовного спікання в цій же атмосфері. Таким чином, вміст кисню у виробі залежить від вмісту кисню в порошках і його можливе підвищення впродовж технологічних операцій не контролюється.

Існує ряд способів, що використовують стартовий порошок гідриду титану замість титану для виготовлення титанових виробів, проте, в даних способах використання гідриду титану або не має на меті очищення матеріалу воднем, або така дія в ході операцій не реалізується. Відомий, наприклад, спосіб отримання виробів з титанових сплавів за патентом США (US

4838935 А, 13.06.1989), що включає використання суміші гідриду титану разом з титановим порошком для пресування та спікання. Спресований виріб нагрівається в вакуумній камері гарячого пресу до температур розпаду  $TiH_2$  для видалення газів. Потім виріб у вакуумі нагрівається до 1350-1500 °С під прикладеним тиском. Водень, який безперервно відкачується з камери, відразу видаляється з матеріалу, і тому не може зв'язувати кисень і хлор, очищаючи від них титан. Крім того, ця технологія не дозволяє повністю запобігти окисленню високоактивного титанового порошку під час другого нагріву.

Відомий спосіб отримання виробів з титанових сплавів за патентом США (US 3950166, 13.04.1976), що включає попереднє часткове спікання порошків титану та гідриду титану з металевими легувальними порошками при постійному тиску аргону або у вакуумі, розпилення попередньо спеченого сплаву та кінцеве спікання з металевими легувальними порошками, такими як Mo, V, Zr та лігатура Al-V, для досягнення необхідного кінцевого складу. Отримана суміш пресується в заготовки необхідної форми та спікається у вакуумі при 1000-1500 °С. Такий складний процес необхідний для завершення металургійної реакції між компонентами сплаву, яка не завершується після першої стадії. Водень не бере участі в реакції, оскільки він неперервно відкачується при вакуумному спіканні або розбавляється інертним газом при спіканні в аргоні. Для завершення реакції і отримання однорідного сплаву необхідного складу технологія включає додаткове розпилення сплаву, добавку нових порцій компонентів і повторне спікання. Вказане розпилювання веде до низької густини і недостатньої міцності кінцевого сплаву, оскільки кожне розпилювання титанових сплавів веде до додаткового окислення та накопичення мікроструктурних дефектів і домішок.

Відомі способи отримання виробів з титанових сплавів шляхом використання гідриду титану як вихідної сировини разом з легувальними порошками з метою покращення пластичності та хімічної чистоти синтезованих титанових сплавів (Японії JP7278609 А, 24.10.1995; JP06088153 А, 29.03.1994, US 3472705 А, 14.10.1969, WO 9701409 А1, 16.01.1997). Усі ці способи включають вакуумне нагрівання та спікання разом з неперервною відкачкою водню, що виділяється при нагріванні гідриду титану. Таким чином, "чистящий ефект" водню не використано належним чином, крім того, після видалення водню з вакуумної камери відбувається додаткове окислення. Отже, ці способи не забезпечують очищення воднем титану і покращення механічних властивостей спечених сплавів, незважаючи на покращення спікання при термічній дисоціації гідриду титану.

Деякі спеціальні технології було запропоновано для отримання виробів з титанових сплавів у водневій атмосфері (СН 684978 А3, 28.02.1995). Ці способи не можуть попередити забруднення металу, що спікається, так само, як і способи, описані вище: після видалення атмосфери, що містить водень, має місце додаткове окислення високоактивних металів.

Відомий спосіб одержання виробів з титанових сплавів за патентом України (UA 70366 С2, 15.10.2004), що включає змішування порошку гідриду титану з розміром часток <100 мкм як основи, з порошками легуючих елементів, які утворюють з титаном сплави, з розміром часток не більше 1/3-2/3 від розмірів часток основи, компактування в заготовку, форма якої відповідає кінцевому виробу, під тиском  $4 \cdot 10^8 - 1 \cdot 10^9$  Па при кімнатній температурі та спікання виробу при температурах, при яких не утворюється жодної рідкої фази, причому при нагріванні в інтервалі температур 400-900 °С контролюють водень, який виділяється у вакуумній камері, до тиску  $10^4$  Па, потім продовжують нагрівання виробів до температури спікання з одночасним зниженням тиску в камері до  $10^{-2}$  Па.

Відомий спосіб не передбачає отримання виробів з нелегованого титану і не повною мірою реалізує очисну дію водню.

Найбільш близьким за технічною суттю до способу отримання титанових виробів, що заявляється, а також за результатом, що досягається, є спосіб отримання виробів з титанових сплавів за патентом України (UA 92714 С2, 25.11.2010), який включає змішування порошків гідрованого титану, наводненого до концентрації 0,2-3,9 мас. %, з розмірами часток не більше 500 мкм з легувальними порошками, компактування сумішей під тиском  $3 \cdot 10^8 - 1 \cdot 10^9$  Па в заготовки, форма яких відповідає кінцевим виробам, нагрів скомпактованих заготовок до 300-900 °С, витримку їх в цьому температурному інтервалі не менше 30 хвилин в атмосфері водню, що виділяється з гідрованого титану в камеру нагрівання, та спікання виробів у вакуумі не менше 30 хвилин у  $\beta$ -області титану при температурах 1000-1350 °С, при яких не утворюються рідкі фази.

Вказана технологія також не передбачає отримання виробів з нелегованого (технічно чистого титану), до того ж режими нагрівання і спікання за патентом України № 92714 не дозволяють в повній мірі реалізувати позитивний вплив водню на очищення титану від кисню і хлору і кероване впливати на зниження кінцевого вмісту цих домішок.

В основу винаходу, що заявляється, поставлена задача отримання виробів з технічно чистого (нелегованого) титану, що мають низький вміст кисню і хлору, шляхом використання як стартового матеріалу порошку гідрованого (наводненого) титану, та оптимізації умов нагрівання порошкових заготовок в атмосфері водню, що виділяється з гідрованого титану, і режимів

спікання виробів, завдяки чому в повній мірі реалізується вплив водню на титан для його очищення від кисню і хлору і досягається отримання високих фізико-механічних характеристик титанових виробів.

Поставлена задача вирішується за рахунок того, що у відомому способі отримання титанових виробів, який включає компактування порошку гідрованого титану, наводненого до концентрації не менше 1,5 мас. %, з розмірами часток не більше 500 мкм, під тиском  $3 \cdot 10^8$ - $1 \cdot 10^9$  Па в заготовки, форма яких відповідає кінцевим виробам, нагрівання заготовок в атмосфері водню, що виділяється з гідрованого титану в камеру нагрівання, спікання у вакуумі при температурах, при яких не утворюється рідких фаз, згідно з винаходом, нагрівання скомпактованих заготовок в інтервалі температур від кімнатної до 300 °C ведуть спочатку у вакуумі з швидкістю 3-5 °C/хв., після чого нагрівають від 300 до 600 °C з швидкістю 5-10 °C/хв. в атмосфері водню, підтримуючи тиск водню в камері нагрівання в межах  $10^3$ - $10^4$  Па, при нагріванні вище 600 °C відновлюють вакуум у камері нагрівання, а в інтервалі від 800 до 900 °C проводять термоциклювання з кількістю циклів від 3 до 5, після чого продовжують нагрівання до температури спікання.

Другим варіантом вирішення поставленої задачі є те, що у відомому способі отримання титанових виробів, який включає компактування порошку гідрованого титану, наводненого до концентрації не менше 1,5 мас. %, з розмірами часток не більше 500 мкм, під тиском  $3 \cdot 10^8$ - $1 \cdot 10^9$  Па в заготовки, форма яких відповідає кінцевим виробам, нагрівання заготовок в атмосфері водню, що виділяється з гідрованого титану в камеру нагрівання, спікання у вакуумі при температурах, при яких не утворюється рідких фаз, згідно з винаходом, нагрівання скомпактованих заготовок в інтервалі температур від кімнатної до 300 °C ведуть спочатку у вакуумі з витримкою при температурах 200-250 °C від 10 хвилин до 1 години, після чого нагрівають від 300 до 600 °C в атмосфері водню з витримкою при температурах 400-450 °C від 1 до 3 годин, підтримуючи тиск водню в камері нагрівання в межах  $10^3$ - $10^4$  Па, при нагріванні вище 600 °C відновлюють вакуум у камері нагрівання, а в інтервалі від 800 до 900 °C проводять термоциклювання з кількістю циклів від 3 до 5, після чого продовжують нагрівання до температури спікання.

Суть та особливості даного винаходу детально описані нижче.

Гідрований титан має низьку міцність на стиск порівняно з титаном (відповідно, 150-250 МПа і 400-550 МПа), а також малу пластичність (не більше 3 % на стиск). Тому крихкі і маломіцні частки гідрованого титану ламаються, подрібнюючись на фрагменти при пресуванні. Залишки хлоридів, які наявні в об'ємі часток гідрованого титану, при ламанні часток опиняються на поверхні поламаних фрагментів і тому можуть бути легко видалені при подальшому нагріванні шляхом термічного розкладання і випаровування та завдяки взаємодії з воднем. Теоретичні розрахунки і експериментальні результати свідчать, що атомарний водень, який виділяється з гідрованого титану при вакуумному нагріванні, здатний відновлювати оксидні плівки  $TiO_2$  на поверхні часток з утворенням водяної пари та вступати в реакцію із залишками хлору, утворюючи пари  $HCl$ . Процес виходу водню з кристалічної ґратки гідрованого титану починається вище 300 °C. Загалом, процес дегідрування титану визначається концентрацією водню в титані, парціальним тиском атмосфери водню, що утворюється навколо матеріалу у попередньо вакуумованій камері нагрівання і температурою. Кінетика цього процесу залежить від швидкості дифузії атомів водню з глибини порошкових часток до їх поверхні. Саме при виході атомів водню на поверхню титанових часток, до утворення молекулярного стану водню, і відбувається реакція водню з оксидом титану і залишками хлору, що веде до очищення титану від цих домішок. Найбільш повно цей процес реалізується при поступовому виході водню з кристалічної ґратки на поверхню часток і достатньо тривалому знаходженні порошкових титанових пресовок в атмосфері водню, що виділяється з них. При правильному виборі парціального тиску водню, що виділяється з титану у вакуумованій камері, швидкості нагрівання (або температурних і часових параметрів витримки титану в атмосфері водню) процес дегідрування може бути розтягнутий від 300 °C до достатньо високих температур (до 1000-1200 °C і вище), при цьому створюються умови для значного зниження вмісту кисню і хлору в титані. Найбільш дієве очищення титану може бути реалізовано саме на стадії нагрівання при температурах нижче 600 °C, тобто до початку розчинення оксидних плівок на поверхні часток і дифузії атомів кисню вглиб титану, а також до активного спікання порошкових часток, оскільки відкриті порові канали в порошкових пресовках дають змогу водяній парі та  $HCl$  вільно покидати

пресовки. Протягом подальших високотемпературних витримок атмосфера водню та пари води і HCl, що утворилися, відкачуються вакуумною системою. Таким чином, на стадії дегідрування титан очищується від кисню і хлору, одночасно вміст водню в ньому знижується до безпечного рівня (0,002-0,003 %), а при подальшому нагріванні порошкові пресовки спікаються в масивний

5 мало пористий виріб з технічно чистого титану, що має високі механічні властивості.

Стартовий гідрований порошок титану повинен містити не менше 1,5 % водню (по масі), оскільки при меншому вмісті водню порошкові титанові частки зберігають високу міцність і пластичність, не подрібнюючись при пресуванні на фрагменти, отже хлориди лишаються в об'ємі стартових часток, що не дозволяє достатньою мірою очистити титан від хлору при

10 дегідруванні. Крім того, при вмісті водню в титані менше 1,5 % кількість водню є недостатньою для реалізації в повній мірі процесу водневого очищення. Частки повинні мати розміри не більше 500 мкм, оскільки при більшому розмірі часток матеріал гірше спікається, зберігаючи значну пористість, і механічні властивості кінцевих виробів є недостатніми. Як стартовий порошок технологія використовує дешевий порошок гідрованої титанової губки стандартної

15 чистоти або гідрованих відходів титану, тобто ніяких спеціальних вимог щодо високої чистоти стартового матеріалу за вмістом кисню і хлору не висувається.

Компактування порошку в заготовки при кімнатній температурі необхідно проводити при тисках  $3 \cdot 10^8$ - $1 \cdot 10^9$  Па, оскільки при менших тисках заготовка не має достатньої міцності і руйнується, а при більших - порові канали в заготовках закриваються, що перешкоджає

20 видаленню газів, які виділяються при нагріванні.

Нагрівання заготовок у вакуумі від кімнатної температури до 300 °C необхідне для видалення адсорбованої на порошках води та інших легко летючих домішок, що сприяє очищенню матеріалу. Нагрів у вакуумі ведеться до 300 °C, оскільки при вищій температурі починається виділення водню з гідрованого титану. Швидкість нагрівання у вакуумі повинна

25 бути в межах 3-5 °C/хв., оскільки при більшій швидкості адсорбовані гази не встигають повністю видалитися із заготовки, а менша швидкість не веде до покращення характеристик кінцевого матеріалу.

Витримка при нагріванні в інтервалі температур 200-250 °C є іншим способом видалення адсорбованої води та газів. При цьому саме у вказаних температурних межах адсорбовані гази виділяються найбільш інтенсивно, температура витримки менше 200 °C веде до недостатнього очищення матеріалу, а при витримці вище 250 °C з поверхні матеріалу може

30 початися виділення водню. Час витримки необхідний від 10 хв. до 1 години, оскільки менший час не забезпечує достатнього очищення порошку від адсорбованих газів, а збільшення часу не веде до подальшого зменшення домішок в кінцевому матеріалі.

Використання порошку гідрованого титану як стартового порошку замість традиційного титанового порошку забезпечує очищення заготовок при їх нагріванні та активацію спікання заготовок. Гідрований титан при нагріванні у вакуумі в інтервалі температур вище 300 °C виділяє водень, це веде до очищення порошків воднем і утворення високої густини дефектів кристалічної структури, що сприяє розвитку дифузійних процесів, які і визначають спікання.

40 Температура завершення процесу дегідрування залежить від атмосфери в камері (вакуум, наявність парціального тиску водню, або інших газів) та швидкості нагріву.

Для того, щоб реалізувати позитивний вплив атомарного водню на матеріал, необхідно мати його високу концентрацію в порошкових заготовках та забезпечити його поступовий вихід з кристалічної ґратки титану в процесі нагрівання. Це досягається витримкою в атмосфері водню, що виділяється в камеру нагрівання. Парціальний тиск водню в камері перешкоджає різкому

45 зниженню концентрації водню, розчиненого в титані. Тиск водню повинен складати  $10^3$ - $10^4$  Па, оскільки при меншому тиску відбувається різке зниження концентрації водню в титані, а більший тиск не дає покращення в очисній дії водню. Нагрівання або витримка в атмосфері водню необхідна в інтервалі температур 300-600 °C, оскільки при температурі менше 300 °C помітної кількості водню не виділяється, та не має місце водневе очищення титану від кисню і хлору. При температурах вище 600 °C починається розчинення поверхневих оксидних плівок, і кисень в атомарному вигляді переходить вглиб титанових часток, формуючи твердий розчин, а в такому вигляді його видалення з титану за допомогою водню стає неможливим. При нагріванні з швидкістю менше 5 °C/хв. весь водень виходить з титану при низьких температурах, рано

55 завершуючи свій вплив на матеріал, що веде до недостатнього очищення і недостатньо активованого спікання. При нагріванні з швидкістю більше 10 °C/хв. значна кількість водню виділяється з титану вище 600 °C, коли оксидні плівки вже і розчиняються, і починається спікання із закриттям порових каналів, що зменшує очисний вплив водню і утруднює видалення з пресовки газів.

Витримка при 400-450 °C в іншому варіанті способу отримання титанових виробів необхідна, оскільки нижче цієї температури інтенсивність виділення водню низька, а при вищій - він, навпаки, занадто швидко покидає титан, що веде до зниження очисного і ефекту. Час витримки в цьому температурному інтервалі повинен складати від 1 до 3 годин, оскільки при меншому

часі значна частина водню не встигає покинути титан, а при більшому - його видалення завершується. Вище 600 °C починаються процеси спікання із закриттям відкритих порових каналів, що утруднює видалення з пресовки газів, тому витримка при цих температурах в атмосфері водню вже не дає позитивного впливу на чистоту матеріалу. Подальше нагрівання і спікання проводиться при відкачуванні водню з камери спікання для досягнення початкового рівня вакууму. Це повністю видаляє водень з металу, також при цьому відбувається перетворення порошкових заготовок в масивний виріб з технічно чистого титану з низьким вмістом домішок. Позитивний вплив водню використовується на стадії нагрівання, але водень не повинен бути присутнім в вакуумній камері впродовж кінцевих стадій спікання, щоб запобігти його негативній дії на властивості спеченого виробу і досягти покращеного комплексу механічних властивостей. Відсутність водню в кінцевому титановому сплаві попереджає деградацію його механічних властивостей, особливо, появу водневої крихкості.

Термоциклювання проводиться в температурному інтервалі 800-900 °C, тобто навколо температури  $\alpha \leftrightarrow \beta$  фазового перетворення в титані (882 °C в рівноважних умовах) з метою збільшення дефектності кристалічної структури при багатократному фазовому перетворенні і прискоренні завдяки цьому спікання. При розширенні температурних меж інтервалу циклювання його вплив на спікання зменшується, а звуження температурного інтервалу неможливе, оскільки температура фазового переходу гарантовано повинна входити в його межі. Кількість циклів менше 3 не дає бажаного ефекту, а кількість циклів більше 5 - не покращує вплив на спікання.

Даний спосіб дозволяє отримувати вироби, матеріалом яких є технічно чистий титан, з високою відносною густиною, низьким вмістом газових домішок (кисень, хлор, а також водень) та механічними властивостями, які не поступаються властивостям литих та деформованих сплавів.

#### Приклад 1.

У відповідності до винаходу, стартовий порошок гідрованого титану (3,8 мас. % водню, 0,10 % хлору, 0,22 % кисню, розмір часток менше 100 мкм) пресували в прес-формі при  $6 \cdot 10^8$  Па в заготовки потрібної геометричної форми.

Заготовки нагрівали у вакуумі від кімнатної температури до 300 °C з швидкістю 5 °C/хв. для видалення адсорбованої вологи та інших газів, а в інтервалі температур 300-600 °C заготовки нагрівали з швидкістю 10 °C/хв. в атмосфері водню, що виділявся з порошку гідрованого титану, при парціальному тиску водню  $3 \cdot 10^3$  Па, камеру нагрівання знову вакуумували при подальшому нагріванні вище 600 °C, а в інтервалі температур 800-900 °C проводили термоциклювання з 3 циклами, після чого нагрівали для спікання до 1250 °C, при цій температурі рідкі фази не утворюються. Отримані вироби досліджували за допомогою мікроструктурного, рентгенівського і мікрорентгеноспектрального аналізу і газового аналізатора ELTRA, що підтвердило, що отриманий матеріал є мікроструктурно однорідним технічно чистим титаном з вмістом кисню 0,18 %, хлору 0,03 %, водню 0,002 %. матеріал мав відносну густину 98,8 %, міцність на розтяг 540 МПа, видовження - 25 %. Приклад 2.

У відповідності до винаходу, стартовий порошок гідрованого титану (3,0 мас. % водню, 0,15 % хлору, 0,24 % кисню, розмір часток менше 125 мкм) пресували в прес-формі при  $4 \cdot 10^8$  Па в заготовки потрібної геометричної форми.

Заготовки нагрівали у вакуумі від кімнатної температури до 300 °C з швидкістю 3 °C/хв. для видалення адсорбованої вологи та інших газів, а в інтервалі температур 300-600 °C заготовки нагрівали з швидкістю 6 °C/хв. в атмосфері водню, що виділявся з порошку гідрованого титану, при парціальному тиску водню  $10^4$  Па, камеру нагрівання знову вакуумували при подальшому нагріванні вище 600 °C, а в інтервалі температур 800-900 °C проводили термоциклювання з 5 циклами, після чого нагрівали для спікання до 1200 °C, при цій температурі рідкі фази не утворюються. Отримані вироби досліджували за допомогою мікроструктурного, рентгенівського і мікрорентгеноспектрального аналізу і газового аналізатора ELTRA, що підтвердило, що отриманий матеріал є мікроструктурно однорідним технічно чистим титаном з вмістом кисню 0,19 %, хлору 0,06 %, водню 0,003 %. матеріал мав відносну густину 98,0 %, міцність на розтяг 560 МПа, видовження - 20 %.

#### Приклад 3.

У відповідності до винаходу (другий варіант способу), стартовий порошок гідрованого титану (3,5 мас. % водню, 0,10 % хлору, 0,17 % кисню, розмір часток 100-200 мкм) пресували в прес-

формі при  $5 \cdot 10^8$  Па в заготовки потрібної геометричної форми. Заготовки нагрівали у вакуумі від кімнатної температури до  $300^\circ\text{C}$ , при цьому при  $200^\circ\text{C}$  робили витримку 20 хв. для видалення адсорбованої вологи та інших газів, а при нагріванні в інтервалі температур  $300\text{--}600^\circ\text{C}$  заготовки витримували при  $450^\circ\text{C}$  1 годину в атмосфері водню, що виділявся з порошку гідрованого титану, при парціальному тиску водню  $5 \cdot 10^3$  Па, камеру нагрівання знову вакуумували при подальшому нагріванні вище  $600^\circ\text{C}$ , а в інтервалі температур  $800\text{--}900^\circ\text{C}$  проводили термоцикування з 3 циклами, після чого нагрівали для спікання до  $1100^\circ\text{C}$ , при цій температурі рідкі фази не утворюються. Отримані вироби досліджували за допомогою мікроструктурного, рентгенівського і мікрорентгеноспектрального аналізу і газового аналізатора ELTRA, що підтвердило, що отриманий матеріал є мікроструктурно однорідним технічно чистим титаном з вмістом кисню 0,12 %, хлору 0,03 %, водню 0,003 %. матеріал мав відносну густину 96,5 %, міцність на розтяг 470 МПа, видовження - 20 %.

Запропонований спосіб може бути використаний як в лабораторних, так і в промислових умовах для отримання титанових виробів.

#### ФОРМУЛА ВІНАХОДУ

1. Спосіб отримання титанових виробів, який включає компактування порошку гідрованого титану, наводненого до концентрації не менше 1,5 мас. %, з розмірами часток не більше 500 мкм, під тиском  $3 \cdot 10^8\text{--}1 \cdot 10^9$  Па в заготовки, форма яких відповідає кінцевим виробам, нагрівання заготовок в атмосфері водню, що виділяється з гідрованого титану в камеру нагрівання, спікання у вакуумі при температурах, при яких не утворюється рідких фаз, який **відрізняється** тим, що нагрівання скомпактованих заготовок в інтервалі температур від кімнатної до  $300^\circ\text{C}$  ведуть спочатку у вакуумі зі швидкістю  $3\text{--}5^\circ\text{C/хв.}$ , після чого нагрівають від  $300$  до  $600^\circ\text{C}$  зі швидкістю  $5\text{--}10^\circ\text{C/хв.}$  в атмосфері водню, підтримуючи тиск водню в камері нагрівання в межах  $10^3\text{--}10^4$  Па, при нагріванні вище  $600^\circ\text{C}$  відновлюють вакуум у камері нагрівання, а в інтервалі від  $800$  до  $900^\circ\text{C}$  проводять термоцикування з кількістю циклів від 3 до 5, після чого продовжують нагрівання до температури спікання.

2. Спосіб отримання титанових виробів, який включає компактування порошку гідрованого титану, наводненого до концентрації не менше 1,5 мас. %, з розмірами часток не більше 500 мкм, під тиском  $3 \cdot 10^8\text{--}1 \cdot 10^9$  Па в заготовки, форма яких відповідає кінцевим виробам, нагрівання заготовок в атмосфері водню, що виділяється з гідрованого титану в камеру нагрівання, спікання у вакуумі при температурах, при яких не утворюється рідких фаз, який **відрізняється** тим, що нагрівання скомпактованих заготовок в інтервалі температур від кімнатної до  $300^\circ\text{C}$  ведуть спочатку у вакуумі з витримкою при температурах  $200\text{--}250^\circ\text{C}$  від 10 хвилин до 1 години, після чого нагрівають від  $300$  до  $600^\circ\text{C}$  в атмосфері водню з витримкою при температурах  $400\text{--}450^\circ\text{C}$  від 1 до 3 годин, підтримуючи тиск водню в камері нагрівання в межах  $10^3\text{--}10^4$  Па, при нагріванні вище  $600^\circ\text{C}$  відновлюють вакуум у камері нагрівання, а в інтервалі від  $800$  до  $900^\circ\text{C}$  проводять термоцикування з кількістю циклів від 3 до 5, після чого продовжують нагрівання до температури спікання.

---

Комп'ютерна верстка А. Крижанівський

---

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Урицького, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

---

ДП "Український інститут промислової власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601