



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **39356** (13) **U**
(51) МПК (2009)
C01B 6/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

видається під
відповідальність
власника
патенту

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ГІДРИДУ ТИТАНУ ГУБЧАТОГО

1

2

(21) u200810714

(22) 28.08.2008

(24) 25.02.2009

(46) 25.02.2009, Бюл.№ 4, 2009 р.

(72) БЕРЕЗЕНКО ЛЕОНІД ЄВГЕНІЙОВИЧ, UA, БОГОМАЗ АНАТОЛІЙ ВОЛОДИМИРОВИЧ, UA, ДАВИДОВ СЕРГІЙ ІВАНОВИЧ, UA, ІВАСИШИН ОРЕСТ МИХАЙЛОВИЧ, UA, ОВЕРЧЕНКО ІГОР ЄВГЕНОВИЧ, UA, РЯБЕЦЬ МИКОЛА ІВАНОВИЧ, UA, РЯБЕЦЬ ОЛЕКСІЙ МИКОЛАЙОВИЧ, UA, САВВАКІН ДМИТРО ГЕОРГІЙОВИЧ, UA, СТАВИЦЬКИЙ ЮРІЙ ЛЕОНІДОВИЧ, UA, ТЕЛІН ВЛАДИСЛАВ ВОЛОДИМИРОВИЧ, UA, ТЕСЛЕВИЧ СЕРГІЙ МИХАЙЛОВИЧ, UA, ШВАРЦМАН ЛЕОНІД ЯКОВИЧ, UA

(73) КАЗЕННЕ ПІДПРИЄМСТВО "ЗАПОРІЗЬКИЙ ТИТАНО-МАГНІЄВИЙ КОМБІНАТ", UA

(57) 1. Спосіб одержання гідриду титану губчатого, що включає розміщення титану губчатого в реакційній камері електроустановки, дегазацію титану губчатого у вакуумі при нагріванні, наводнювання титану губчатого шляхом подачі водню в реакційну камеру електроустановки при підвищенні температури і наступне охолодження одержаного гідриду титану, який **відрізняється** тим, що дегазацію титану губчатого здійснюють до встановлення в реакційній камері електроустановки постійного вакууму, потім у реакційну камеру подають інертний газ до створення у ній надлишкового тиску 0,05-0,15ат, після чого здійснюють наводнювання титану губчатого в замкнутому об'ємі реакційної камери електроустановки при надлишковому тиску в ній 0,2-0,7ат.

2. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що як інертний газ використовують аргон.

Корисна модель відноситься до металургійної промисловості, а саме до способів одержання гідриду титану губчатого, який використовують в одержанні порошків.

Найбільш близьким за технічною суттю і технічним результатом, що досягається, до способу, що заявляється, є спосіб одержання гідриду титану губчатого [див. Тэлин В.В. и др. Разработка новых экономических процессов и оборудования на ЗТМК. Теория и практика металлургии., 2007, №4-5 (59-60), стор.3-8], який включає розміщення титану губчатого в реакційній камері електроустановки, дегазацію титану губчатого у вакуумі при нагріванні, наводнювання титану губчатого шляхом подачі водню в реакційну камеру електроустановки при підвищенні температури і наступне охолодження одержаного гідриду титану.

Дегазацію гідриду титану губчатого здійснюють у вакуумі при заміні залишкового середовища на аргонне при розрідженні в реакційній камері електроустановки менше $1 \cdot 10^{-3}$ мм.рт.ст. На початку процесу температуру підтримують у межах 50°C, потім поступово збільшують її до 150°C. Далі температуру поступово збільшують від 150°C до 320-330°C, потім припиняють вакуумування та у

реакційну камеру електроустановки подають водень. Температуру при наводнюванні підтримують у межах 320-550°C.

Відомим способом одержують гідрид титану губчатого з вмістом водню 1,6-2,0% мас, кисню - не більше 0,21% мас. і азоту - не більше 0,03% мас. При подальшому здрібнюванні одержаного продукту вміст кисню в ньому збільшується і досягає 0,25-0,27% мас. Здрібнювання гідриду титану губчатого здійснюють для одержання порошків, які далі пресують, наприклад, у закритих прес-формах, спікають і виконують хімічну або хіміко-термічну обробку одержаних виробів.

Оскільки кисень впливає на міцнісні характеристики виробів, у деяких галузях промислового виробництва, наприклад, в авіа- і космічній техніці, необхідні порошки гідриду титану губчатого з вмістом кисню не більше 0,15% мас. На характеристики міцності виробів також впливає азот, вміст якого не повинен перевищувати 0,02% мас. Приймаючи до уваги, що при здрібнюванні відбувається забруднення гідриду титану губчатого киснем, його вміст у вихідному матеріалі не повинен перевищувати 0,1% мас.

(13) **U**

(11) **39356**

(19) **UA**

Однак відомий спосіб не дозволяє одержати гібрид титану губчатого з вмістом кисню не більше 0,1%мас. і азоту не більше 0,02%мас. з високим виходом придатної продукції, який, як правило, не перевищує 70%, що обумовлено дією таких факторів.

Кисень, як відомо [див. Ливанов В.А. и др. Водород в титане. М., Металлургия, 1962, с.15], розчиняється в α -титані до 14,5%мас, при цьому атоми кисню проникають в октаедричні порожнини решітки α -титану, суттєво її викривляють і тому змінюють механічні властивості титану. На долю поверхневого кисню приходить до 30% його загального вмісту [див. Воробьев Б.Я. и др. Производство изделий из титановых порошков. Киев, Техника, 1976, с.55]. Поверхневий кисень взаємодіє з титаном з утворенням оксидної плівки товщиною до 4-5нм, що ускладнює процес дифузії водню в губчатий титан і, як наслідок, наводнювання його до необхідного рівня.

У відомому способі для видалення кисню, а також азоту з титану губчатого здійснюють його дегазацію у вакуумі при ступінчастому підвищенні температури, що сприяє також руйнуванню поверхневої оксидної плівки. В значній мірі поверхнева оксидна плівка руйнується в процесі наводнювання, коли відбувається її відновлення воднем. В процесі дегазації видалити газові домішки в повному обсязі з титану губчатого не вдається. Повнота видалення газових домішок визначається температурою і тривалістю дегазації. Тривалість дегазації, в свою чергу, визначається кількістю титану губчатого, що завантажується в реакційну камеру електроустановки, його фракційним складом та іншими факторами. Тому в кожному конкретному випадку необхідно встановлювати індивідуальну тривалість дегазації з урахуванням зазначених параметрів, що суттєво ускладнює можливість ефективного керування процесом дегазації. Підвищення тривалості процесу дегазації вище необхідного приводить до зниження продуктивності процесу, підвищення витрат і, як наслідок, до росту собівартості продукції. На практиці вибирають деякий середню тривалість дегазації для заданої кількості завантаженого титану губчатого і його визначальних якісних характеристик. Так, наприклад, при завантаженні в реакційну камеру електроустановки титану губчатого марки ТГ-110 (ГОСТ 17746-96) у кількості 50-55 кг фракційного складу 2-12мм дегазацію здійснюють протягом 8-10 годин. Однак, внаслідок різної частки фракцій титану губчатого в партії (переважає, наприклад, фракція 8-12мм або 2-6мм), різного стану поверхні губчатого титану та інших факторів цього часу може бути недостатньо для одержання гібриду титану губчатого з високими якісними характеристиками, що знижує вихід придатної продукції.

Забруднення титану губчатого газовими домішками (кисень, азот) відбувається також і в процесі наводнювання губчатого титану. У відомому способі при досягненні температури 320-330°C припиняють вакуумування та у реакційну камеру порціонно подають водень. Титан губчатий, як відомо, активно поглинає водень, причому активність його зростає з підвищенням температури.

Тому перші порції водню в повному обсязі розчиняються в титані губчатому та в реакційній камері електроустановки знову встановлюється вакуум. В цих умовах у реакційну камеру можуть попадати мікрокількості повітря через негерметичність вакуумних ущільнень. Як наслідок, титан губчатий забруднюється киснем і азотом, що приводить до зниження виходу придатної продукції.

Крім того, можливість попадання повітря в реакційну камеру електроустановки при подачі до неї водню різко знижує безпеку проведення процесу наводнювання титану губчатого за рахунок можливого утворення в камері вибухонебезпечної суміші водню з киснем.

В основу корисної моделі поставлена задача удосконалення способу одержання гібриду титану губчатого, в якому за рахунок нових умов здійснення відомих операцій забезпечується оптимізація проведення процесів дегазації і наводнювання титану губчатого, що дозволяє знизити вміст газових домішок в гібриді титану губчатому і, як наслідок, підвищити вихід придатної продукції при одночасному зниженні її собівартості і забезпеченні безпеки проведення процесу наводнювання титану губчатого.

Поставлена задача вирішується тим, що у відомому способі одержання гібриду титану губчатого, який включає розміщення титану губчатого в реакційній камері електроустановки, дегазацію титану губчатого у вакуумі при нагріванні, наводнювання титану губчатого шляхом подачі водню в реакційну камеру електроустановки при підвищенні температури і наступне охолодження одержаного гібриду титану, новим, відповідно до корисної моделі, що заявляється, є те, що дегазацію титану губчатого здійснюють до встановлення в реакційній камері електроустановки постійного вакууму, потім у реакційну камеру подають інертний газ до створення в ній надлишкового тиску 0,05-0,15ат, після чого здійснюють наводнювання титану губчатого в замкнутому об'ємі реакційної камери електроустановки при надлишковому тиску в ній 0,2-0,7ат.

Новим також є те, що, як інертний газ використовують аргон.

Причинно-наслідковий зв'язок між сукупністю суттєвих ознак корисної моделі, що заявляється, і технічним результатом, що досягається, полягає в наступному.

Нові умови здійснення відомих дій, а саме:

- здійснення дегазації титану губчатого до встановлення в реакційній камері електроустановки постійного вакууму;

- подальша подача інертного газу в реакційну камеру до створення в ній надлишкового тиску 0,05-0,15ат;

- здійснення наводнювання титану губчатого в замкнутому об'ємі реакційної камери електроустановки при надлишковому тиску в ній (0,2-0,7)ат

у сукупності з відомими ознаками корисної моделі забезпечують оптимізацію проведення процесів дегазації і наводнювання титану губчатого, що дозволяє знизити вміст газових домішок у гібриді титану губчатому і, як наслідок, підвищити вихід придатної продукції при одночасному зниженні її

собівартості і забезпеченні безпеки проведення процесу наводнювання титану губчатого.

Проведення дегазації титану губчатого у вакуумі при нагріванні до встановлення в реакційній камері електроустановки постійного вакууму дозволяє видалити з титану губчатого газові домішки, що містяться в ньому, практично в повному обсязі. Встановлення в реакційній камері постійного вакууму свідчить про закінчення процесу дегазації губчатого титану і повне видалення з нього газових домішок. При цьому немає необхідності враховувати кількість завантаженого в реакційну камеру електроустановки губчатого титану, його фракційний склад і стан поверхні, а тривалість процесу дегазації є необхідною і достатньою для практично повного видалення газових домішок з титану губчатого, що дозволяє одержати гідрид титану губчатого з високими якісними характеристиками, знизити енерговитрати і, отже, собівартість одержуваного продукту.

Подача інертного газу в реакційну камеру до створення в ній надлишкового тиску в межах, що заявляються, виключає можливість попадання в реакційну камеру мікрокількостей повітря при наступній подачі до неї водню, перші порції якого практично в повному обсязі розчиняються в титані губчатому і не підвищують тиск в реакційній камері. За рахунок надлишкового тиску в реакційній камері, створеного інертним середовищем (аргоном), виключається можливість забруднення титану губчатого газовими домішками (кисень, азот) і забезпечується безпека процесу наводнювання.

Здійснення наводнювання титану губчатого в замкнутому об'ємі реакційної камери електроустановки при надлишковому тиску в ній 0,2-0,7 ат виключає можливість попадання в камеру мікрокількостей повітря в результаті негерметичності вакуумних ущільнень. Внаслідок цього в процесі наводнювання не відбувається забруднення титану губчатого киснем і азотом, що дозволяє одержати гідрид титану губчатого з високими якісними характеристиками і, тим самим, підвищити вихід придатної продукції.

Крім того, виключення можливості попадання повітря в реакційну камеру електроустановки за рахунок проведення процесу наводнювання при надлишковому тиску забезпечує безпеку процесу наводнювання титану губчатого.

Здійснення процесу наводнювання титану губчатого в замкнутому об'ємі реакційної камери електроустановки на відміну від проведення процесу наводнювання в протоці інертного газу і водню забезпечує витрачання водню на наводнювання титану губчатого в повному обсязі при мінімально можливому витрачанні інертного газу, що дозволяє знизити собівартість одержуваного гідриду титану губчатого.

Заявлені значення надлишкового тиску в реакційній камері перед наводнюванням титану губчатого та в процесі наводнювання, які по суті характеризують об'ємне співвідношення газів (аргону і водню) в реакційній камері, встановлені експериментально.

Відомо, що щільність аргону (1,7839 г/л) значно перевищує щільність водню (0,0899 г/л), внаслідок

чого аргон концентрується в нижній частині реакційної камери електроустановки. Тому заявлені значення надлишкового тиску в реакційній камері перед наводнюванням титану губчатого та в процесі наводнювання обрані таким чином, щоб у формованих конвективних газових потоках водень містився в кількостях, при яких відбувається як рівномірне і повне руйнування поверхневих оксидних плівок, так і однорідне наводнювання титану губчатого по всій висоті реакційної камери електроустановки. В цьому випадку реалізується можливість керування дифузійними процесами, які протікають під впливом температури на поверхні та в об'ємі титану губчатого, що дозволяє одержати, в остаточному підсумку, гідрид титану губчатого з заданим вмістом водню і рівномірним його розподілом по партії.

При зниженні тиску, створюваного в реакційній камері подачею інертного газу перед подачею до неї водню, нижче заявленого (наприклад, при надлишковому тиску 0,02 ат) внаслідок незначної величини надлишкового тиску в об'єм камери можуть попадати мікрокількості повітря, що приведе до забруднення гідриду титану губчатого газовими домішками і, отже, знизить вихід придатної продукції.

При підвищенні тиску, створюваного в реакційній камері подачею інертного газу перед подачею до неї водню, вище заявленого (наприклад, при надлишковому тиску 0,2 ат) при подальшій подачі водню в конвективних газових потоках формуються концентраційні градієнти з вмістом водню в окремих їх гілках, що поширюються в нижній і середній частинах камери, нижче критичного. Внаслідок цього погіршується процес руйнування оксидних плівок, а наводнювання титану губчатого відбувається нерівномірно. Це приводить до підвищення вмісту кисню до гідриду титану губчатого і, як наслідок, до зниження виходу придатної продукції і росту її собівартості.

Аналогічні процеси мають місце і при зниженні тиску в замкнутому об'ємі реакційної камери при наводнюванні титану губчатого нижче заявленого.

Підвищення надлишкового тиску в реакційній камері при наводнюванні титану губчатого вище 0,7 ат вимагає спеціального устаткування, яке класифікується як устаткування, що працює під тиском. До такого устаткування, зокрема до корпусу, електроустаткування, контрольно-вимірювальним приладам, пред'являються спеціальні вимоги, які забезпечують вибухобезпечну його експлуатацію. Устаткування у вибухобезпечному виконанні, у порівнянні зі звичайною конструкцією, має високу вартість і створює додаткові труднощі в його експлуатації. Тому в способі, що заявляється, величина надлишкового тиску в замкнутому об'ємі реакційної камери електроустановки при наводнюванні титану губчатого обмежена значенням 0,7 ат.

Заявлений спосіб одержання гідриду титану губчатого здійснюють таким чином.

Титан губчатий завантажують у циліндричні касети, які розміщують у реакційній камері електроустановки. Потім здійснюють вакуумування реакційної камери до значень вакууму $1 \cdot 10^{-3}$

1·10⁻⁴ мм.рт.ст. Перевіряють натікання повітря в реакційну камеру, яке не повинне перевищувати 0,005 мм.рт.ст.-л/с, і проводять дегазацію титану губчатого при ступінчастому підвищенні температури від 50°C до 320-330°C. Дегазацію титану губчатого здійснюють до встановлення в реакційній камері електроустановки постійного вакууму, наприклад 1·10⁻³ мм.рт.ст. Після встановлення в реакційній камері постійного вакууму до неї подають інертний газ (аргон) до створення в камері надлишкового тиску 0,05-0,15 ат і потім здійснюють наводнювання титану губчатого в замкнутому об'ємі реакційної камери електроустановки при надлишковому тиску в ній 0,2-0,7 ат. В процесі наводнювання температуру підтримують в інтервалі значень 320-550°C, а водень подають в реакційну камеру порціонно. По закінченні процесу наводнювання гідрид титану губчатого охолоджують в аргонно-водневій суміші в замкнутому об'ємі реакційної камери і при досягненні температури порядку 50°C реакційну камеру електроустановки продувають аргоном на свічу з допалюванням водню під витяжним зонтом. Потім касети з гібридом титану губчатого вивантажують з реакційної камери електроустановки.

Одержаний гібрид титану губчатого містить 3,5-3,9% мас. водню, не більше 0,1% мас. кисню і не більше 0,02% мас. азоту, при цьому вихід придатної продукції складає не менше 85,0%.

Для одержання порошків гібрид титану губчатого піддають здрибнюванню з наступним розсівом і відбором фракції менше 150 мкм. Вміст кисню в порошках такого фракційного складу не перевищує 0,15% мас. За результатами рентгенівського фазового аналізу одержаний порошок являє собою однофазний 5-гібрид титану.

Таким чином, проведення технологічного процесу заявленим способом дозволяє оптимізувати процеси дегазації і наводнювання титану губчатого, що забезпечує зниження вмісту газових домішок у гібриді титану губчатому і, як наслідок, підвищення виходу придатної продукції при одночасному зниженні її собівартості і забезпеченні безпеки проведення процесу наводнювання титану губчатого.

Спосіб, що заявляється, був випробуваний у дослідно-промислових умовах.

Для дослідів використовували:

- титан губчатий марки ТГ-110 (ГОСТ 17746-96) фракційного складу 2-12 мм;
- аргон газоподібний (1 сорт) з вмістом кисню не більше 0,05% мас. (ГОСТ 10157-79);
- водень з вмістом кисню і вологи не більше 0,0004% мас. і 0,004 мг/л, відповідно.

Титан губчатий завантажували в циліндричні касети діаметром 80-100 мм і висотою 250-300 мм у кількості 50-55 кг. Касети з титаном губчатим розміщали в реакційній камері електроустановки С-3179 з прямим нагрівом. Температуру процесу контролювали за допомогою хромель-алюмелевої термопари з виводом сигналу на електронний потенціометр типу КСП-4. Вимірювання вакууму в реакційній камері електроустановки здійснювали вакууметром теплотехнічним блокувальним РВЕ-4,1Т «Ергос». Вимірювання надлишкового тиску

проводили з використанням перетворювача тиску вимірювального типу АІР-10 «Елемер», постаченого цифровим вимірювальним приладом з барграфом НА21.

Процес одержання гібриду титану проводили способом, що заявляється, змінюючи надлишковий тиск в реакційній камері перед наводнюванням титану губчатого та в процесі наводнювання в заявлених межах.

Крім того, проводили також досліди, в яких надлишковий тиск перед наводнюванням і в процесі наводнювання відрізнявся від значень, що заявляються, а також дослід, в якому тривалість процесу дегазації обиралась фіксованою, а не по встановленню в реакційній камері постійного вакууму.

Одержані партії гібриду титану губчатого аналізували на вміст у ньому водню, кисню й азоту і визначали вихід придатної продукції.

Результати дослідів наведені в таблиці.

З таблиці видно, що гібрид титану губчатого, одержаним способом, що заявляється, характеризується високими якісними характеристиками, а саме містить 3,5-3,9% мас. водню, менше 0,1% мас. кисню і менше 0,02% мас. азоту, а вихід придатної продукції складає 85,6-87,6% (див. досліди №№3-6, 9-11). При цьому забезпечується безпечно проведення процесу наводнювання титану губчатого внаслідок виключення можливості попадання мікрокількостей повітря в реакційну камеру електроустановки.

У випадку, якщо процес дегазації здійснювати не до встановлення в реакційній камері електроустановки постійного вакууму, а протягом фіксованого часу (8 годин), цього часу недостатньо для повної дегазації титану губчатого, про що свідчить ріст тиску в камері (див. дослід №1). Одержаний гібрид титану губчатого характеризується підвищеним вмістом газових домішок, а вихід придатної продукції складає 65,6%.

У випадку проведення процесу одержання гібриду титану губчатого при надлишковому тиску в камері перед наводнюванням і в процесі наводнювання, яке відрізняється від значень, що заявляються, (див. досліди №№2, 7, 8) зростає вміст газових домішок в одержуваному гібриді титану губчатого, знижується вихід придатної продукції і зростає небезпека процесу наводнювання.

Досліди по одержанню гібриду титану губчатого при надлишковому тиску в камері в процесі наводнювання вище 0,7 ат не проводили в зв'язку з відсутністю устаткування у вибухобезпечному виконанні.

Аналогічні результати були отримані при збільшенні завантаження титану губчатого до 70 і 80 кг, а також при використанні як вихідний матеріал титану губчатого марки ТГ-110 різного фракційного складу (до 2 мм, 10-30 мм, більше 30 мм) і з різним станом поверхні.

Таким чином, заявлений спосіб забезпечує оптимізацію проведення процесів дегазації і наводнювання титану губчатого, що дозволяє знизити вміст газових домішок у гібриді титану губчатому і, як наслідок, підвищити вихід придатної продукції при одночасному зниженні її собівартості і забез-

печенні безпеки проведення процесу наводнювання титанугубчатого.

Заявлений спосіб одержання гідриду титанугубчатого здійснюють на загальновідомому устат-

куванні з використанням відомих матеріалів і засобів, що підтверджує промислову придатність об'єкта.

Таблиця

№ п/п	Умови здійснення способу			Вміст домішок в гідриді титанугубчатому, % мас.			Вихід придатної продукції, %
	тиск в камері по закінченню процесу дегазації, мм.рт.ст.	надлишковий тиск в камері перед наводнюванням, ат	надлишковий тиск в камері в процесі наводнювання, ат	кисень	азот	водень	
1.	збільшується	од	0,4-0,5	0,15	0,03	3,5	65,6
2.	$\text{const } (1-5) \cdot 10^{-3}$	0,03	0,4-0,5	0,17	0,025	3,5	62,4
3.	$\text{const } (1-5) \cdot 10^{-3}$	0,05	0,4-0,5	0,09	0,018	3,5	86,2
4.	$\text{const } (1-5) \cdot 10^{-3}$	од	0,4-0,5	0,07	0,015	3,6	87,6
5.	$\text{const } (1-5) \cdot 10^{-3}$	0,12	0,4-0,5	0,07	0,015	3,8	87,2
6.	$\text{const } (1-5) \cdot 10^{-3}$	0,15	0,4-0,5	0,08	0,012	3,7	86,8
7.	$\text{const } (1-5) \cdot 10^{-3}$	0,20	0,4-0,5	0,12	0,020	3,4	64,3
8.	$\text{const } (1-5) \cdot 10^{-3}$	0,1	0,15-0,2	0,15	0,018	3,2	68,0
9.	$\text{const } (1-5) \cdot 10^{-3}$	0,1	0,2-0,3	0,06	0,015	3,6	85,6
10.	$\text{const } (1-5) \cdot 10^{-3}$	0,1	0,5-0,6	0,06	0,014	3,8	87,5
11.	$\text{const } (1-5) \cdot 10^{-3}$	0,1	0,6-0,7	0,09	0,018	3,7	86,4