

ДЕФЕКТЫ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЁТКИ

PACS numbers: 61.43.Gt, 61.72.S-, 64.70.Kd, 66.30.jp, 68.55.Nq, 81.05.Bx, 81.20.Ev

Особенности фазообразования при контролируемом гидрировании и дегидрировании титана разными методами

А. И. Дехтяр, О. М. Ивасишин, Д. И. Ковалёв*, А. М. Кордубан,
В. К. Прокудина*, В. И. Ратников*, Д. Г. Саввакин, А. Е. Сычёв*,
Н. М. Гуменяк

*Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины,
бульв. Акад. Вернадского, 36,
03680, ГСП, Киев-142, Украина*

**Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
«Институт структурной макрокинетики и проблем
материаловедения Российской академии наук (ИСМАН)»,
ул. Академика Осипьяна, 8,
142432 Черноголовка, Московская область, Россия*

Экспериментально выполнено сравнительное исследование фазовых превращений при гидрировании титана, содержания примесей и фазового состава гидридов титана, полученных двумя разными способами. Первый из них (традиционный) заключался в гидрировании титановой губки методом печного нагрева в атмосфере водорода. Получение гидридов по второму способу осуществлялось методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Определены температурно-барические режимы гидрирования титана в стационарных условиях и при СВС, которые обеспечивают получение однофазных гидридов титана с однородным распределением водорода по объёму. Установлено, что при обоих способах гидрирования последовательность фазовых превращений при повышении и снижении концентрации водорода в титане является аналогичной. Гидрирование титана методом СВС принципиально отличается от традиционного гидрирования малым временем процесса. Показано, что содержание кислорода в порошковых частицах, в том числе состоянии поверхностных оксидных плёнок, оказывает влияние на кинетику изменения параметра решётки гидроксида титана и на различия при нагреве СВС-гидрида и гидроксида, полученного традиционным способом.

Експериментально виконано порівняльне дослідження фазових перетворень при гідруванні титану, вмісту домішок, фазового складу гідридів титану, одержаних двома різними способами. Перший з них (традицій-

ний) полягав у гідруванні титанової губки методом пічного нагрівання в атмосфері водню. Одержання гідридів другим способом здійснювалося методом високотемпературної синтези, що самопоширюється (ВСС). Визначено температурно-баричні режими гідрування титану в стаціонарних умовах та при ВСС, які забезпечують одержання однофазних гідридів титану з однорідним розподілом водню у об'ємі. Встановлено, що за обома способами гідрування послідовність фазових перетворень при підвищенні та зниженні концентрації водню в титані є аналогічною. Гідрування титану методом ВСС принципово відрізняється від традиційного гідрування малим часом процесу. Показано, що вміст кисню в порошкових частинках, в тому числі стан поверхневих оксидних плівок, впливає на кінетику зміни параметра ґратниці гідриду титану та на відмінності при нагріванні ВСС-гідриду і гідриду, одержаного традиційним способом.

The comparative investigations of phase transformations, which take place under the titanium hydrogenation, content of impurities, and phase composition of titanium hydrides obtained by means of two different techniques are carried out in this study. The first technique is a traditional hydrogenation of titanium sponge by the burn heating within the hydrogen atmosphere. Hydrides' production by the second technique is performed by the self-propagating high-temperature synthesis (SHS). Temperature–pressure regimes securing the single-phase titanium hydrides with a homogeneous hydrogen distribution in a bulk, which are obtained by the titanium hydrogenation in stationary conditions and by SHS, are found. As determined, the sequence of phase transformations is similar for both hydrogenation techniques under increase and decrease of hydrogen concentration in titanium. Titanium hydrogenation by SHS technique principally differs from traditional one by the more rapid behaviour of the process. As shown, the oxygen content in hydride powders, including condition of surface oxygen films, influences on kinetics of the titanium-hydride lattice-parameter change and on differences under heating of SHS-hydride and of hydride obtained by traditional technique.

Ключевые слова: фазовые превращения, кинетика превращений, гидрирование, дегидрирование, гидриды титана, самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС).

(Получено 28 января 2014 г.; окончат. вариант — 26 июня 2014 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Вопросы, связанные с гидрированием и дегидрированием металлов IV группы, в частности, титана, являются важными по причине широкого использования методов водородной обработки для воздействия на структуру и комплекс свойств этих металлов и сплавов на их основе [1]. Такие гидриды также могут использоваться для безопасного длительного хранения водорода, в качестве замедлителей нейтронов в ядерной энергетике [2]. В последнее время гидриды

титана и циркония используются как исходные материалы в порошковых технологиях получения сплавов [3, 4]. При этом водород играет роль временной легирующей добавки к металлам, обеспечивая формирование необходимых структурных состояний, после чего удаляется из материала. Благодаря воздействию водорода, выделяющегося из гидрида, достигаются высокие физико-механические свойства синтезированных сплавов [3, 4].

Гидрид титана традиционно получают путем нагрева металла в вакуумных печах с последующей выдержкой в атмосфере водорода при 400–600°C [5]. 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) [6–8], при котором для поддержания требуемой температуры материала используется тепло собственной экзотермической реакции соединения металла с водородом. Высокая экономическая эффективность метода СВС является его преимуществом по сравнению с традиционным методом насыщения титана водородом в стационарных условиях печного нагрева.

Для получения 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. Настоящая работа посвящена сравнительному

изучению содержания примесей, фазового состава гидридов титана, полученных двумя указанными способами, а также процессов, происходящих при нагреве этих гидридов.

2. МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве исходного материала использована титановая губка марки ТГ-110 производства Запорожского титаномагниевого комбината, которую насыщали водородом для получения гидрида титана двумя способами: в стационарных условиях печного нагрева в установке СШВЭ-1.2,5/25 и в режиме СВС. Исходный состав губки по примесям приведен в таблице. Гидрирование титана методом нагрева в атмосфере водорода осуществлялось в температурном интервале 200–800°C при давлении водорода 5–40 кПа. После выполнения гидрирования губка измельчалась для получения порошкового гидрида титана.

Синтез гидрида титана методом СВС из титановой губки выполняли следующим образом. Реактор герметизировали, затем, с целью вытеснения атмосферного воздуха, продували водородом, а перед синтезом заполняли водородом до требуемого давления. На электровводы подавали кратковременный импульс тока и по падению давления (по поглощению водорода) наблюдали за ходом процесса горения в реакторе. В процессе синтеза в реактор подавали водород, поддерживая избыточное давление в течение времени, необходимого для полного прохождения синтеза. После того, как поглощение водорода прекращалось, а давление в реакторе стабилизировалось, корпус реактора охлаждали еще в течение 20–30 минут.

Фазовый состав гидридов титана, полученных после разных режимов гидрирования, зависит от концентрации водорода. Поэтому

ТАБЛИЦА. Содержание водорода в гидридах титана, полученных разными методами, и содержание кислорода в титане, спеченном из них.

№ партии	Содержание водорода по привесу		Содержание кислорода в спеченном титане, % масс.
	% масс.	«x» в TiH _x	
СВС № 1	1,8	0,9	0,28
СВС № 2	4,19	2,09*	0,26–0,28
СВС № 3	3,96	1,98	0,22
Стационарное гидрирование	3,98	1,99	0,21

*Значение концентрации водорода выше стехиометрического состава связано, вероятнее всего, с неточностью взвешивания в данном конкретном случае.

для его определения использовали метод рентгеновской дифрактометрии (установка ДРОН-3М). Особенности фазовых превращений при гидрировании титана методом СВС изучали с помощью времяразрешающей (динамической) рентгеновской дифракции (ВРД). Этот метод позволяет фиксировать быстротекущие изменения структуры, в том числе фазовые превращения, происходящие в процессе СВС, продолжительность которых в некоторых случаях составляет несколько секунд. Методика ВРД детально описана в [9, 10]. Методом сканирующей электронной микроскопии на установке JSM6700 исследовали особенности морфологии поверхности частиц гидридов, полученных как стандартным методом, так и методом СВС. Примесный состав поверхности гидридов в данной работе был изучен методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии на спектрометре ЭС-2402 с энергоанализатором RHOIBOS-100/SPECS. Спектры получены с использованием рентгеновского источника с магниевым анодом ($E_{MgK\alpha} = 1253,6$ эВ, $P = 200$ Вт). Распределение частиц порошка гидрида титана по размерам после размалывания губки определялось методом дифракции лазерного луча с использованием прибора Malvern Mastersizer 2000. Объемные эффекты, связанные с десорбцией водорода и спеканием частиц гидридов, и температурные интервалы десорбции водорода при нагреве исследовали с помощью автоматического высокотемпературного дилатометрического комплекса (АВДК) и встроенного в него масс-спектрометрического модуля [11].

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Оптимизация термокинетических и барических режимов гидрирования титана для получения заданного фазового состава материала

Для определения термокинетических и барических режимов гидрирования в режиме СВС-процесса, обеспечивающих получение однофазного гидрида титана, необходимо было, прежде всего, установить термические и барические режимы стационарного нагрева титановой губки в атмосфере водорода, которые обеспечат заданный фазовый состав материала. Для насыщения водородом титановой губки за основу был выбран температурный интервал 250–800°C при создании в предварительно вакуумированной камере парциального давления водорода 5–40 кПа.

На рисунке 1 приведены характерные дифрактограммы гидридов титана оптимизированного фазового состояния. Однофазные гидриды титана могут быть получены в температурном интервале гидрирования 400–600°C, при этом концентрация водорода в титане, и, соответственно, тип кристаллической решетки гидрида, определя-

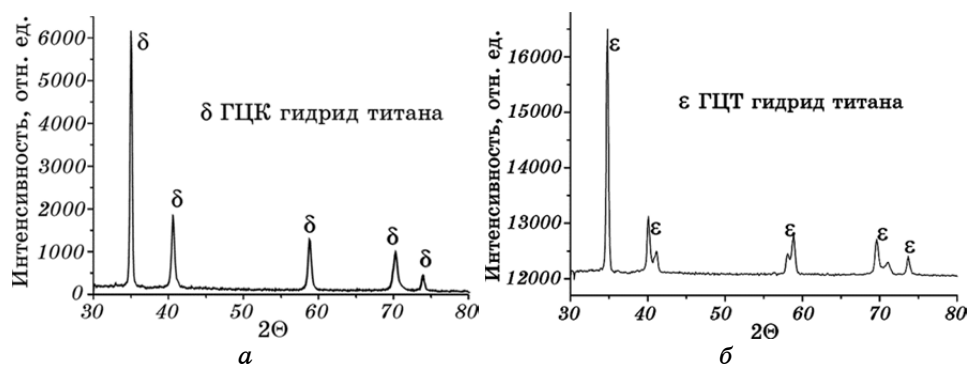


Рис. 1. Дифрактограммы однофазных гидридов титана с разной концентрацией водорода, полученных в условиях стационарного гидрирования: *а* — δ (ГЦК)-фаза (400–600°C, 20 кПа), *б* — ϵ (ГЦТ)-фаза (400–600°C, 30 кПа).

ется парциальным давлением водорода в камере. Рентгеновский анализ при комнатной температуре показал что, гидрид с ГЦК(δ)-решеткой (соответствует концентрации водорода в титане 3,0–3,6% масс.) получен при давлении водорода 20 кПа, а гидрид с ГЦТ(ϵ)-решеткой (концентрация 3,6–4%, что соответствует стехиометрическому составу TiH_2) — при давлении водорода 30 кПа. При этом полная однородность распределения водорода по объему губки и, соответственно, однородность фазового состава обеспечивалась достаточно большим (до 2 часов) временем выдержки в режиме гидрирования. При снижении парциального давления водорода в камере до 5–10 кПа формируется двухфазное $\alpha + \delta$ -состояние при содержании водорода в титане менее 3,0%.

Таким образом, были определены температурно-барические условия гидрирования, обеспечивающие достижение различных равновесных фазовых состояний с контролируемым содержанием водорода в титане. Эти результаты были использованы для выбора температурно-барических режимов при получении гидридов титана методом СВС. Характеристики основных партий гидрированного методом СВС титана приведены в таблице (образцы 1–3) вместе с характеристиками гидрида, полученного в стационарных условиях.

Изучение гидрирования титана разными методами представляет особый интерес, так как приводит к пониманию кинетики взаимодействия титана с водородом, особенностей диффузии водорода в металле и формирования фаз в системе Ti–H. Для выяснения этих особенностей были выполнены исследования гидрирования титана методом СВС до различных концентраций, т.е. в зависимости от количества поданного в реактор водорода.

Исходная титановая губка представляет собой пористую сло-

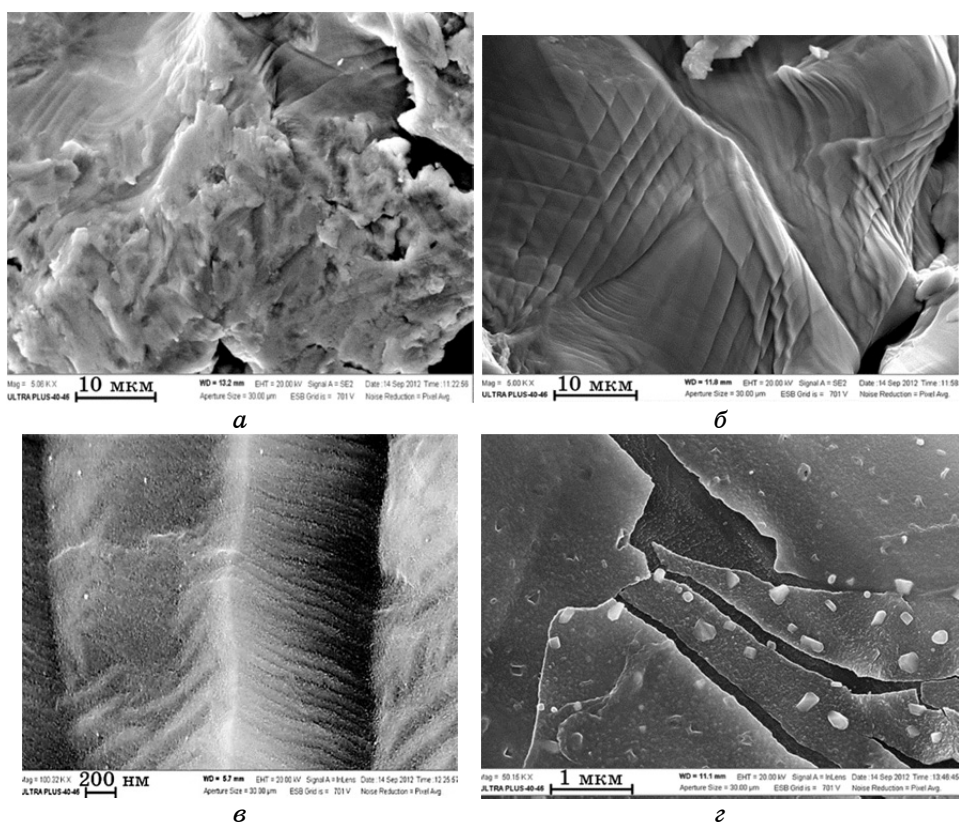


Рис. 2. Морфология поверхности губки титана: исходной (а), гидрированной с недостатком водорода $TiH_{1,5}$ (б), гидрированной с избытком водорода TiH_2 (в).

стую массу с развитой поверхностью (рис. 2, а), что является результатом технологии получения губки. В морфологии поверхности наводороженного материала, независимо от содержания водорода, слоистость структуры заметно увеличивается по сравнению с исходной губкой (рис. 2, б, в). Слои структуры, визуальнo проявляясь более отчетливо, имеют толщину от нескольких микрон до сотен нанометров.

Методом динамической рентгенографии (рис. 3) было установлено изменение фазового состава поверхности титановой губки непосредственно в ходе СВС-гидрирования. Уже в первые секунды нагрева α -фаза титана под воздействием процесса сорбции водорода превращается в стабилизированную водородом β -фазу.

Развитие процесса СВС-гидрирования повышает концентрацию водорода в титане и ведет к образованию однофазного δ -состояния на поверхности. Следует, однако, учитывать, что рентгеновские методы

дают информацию исключительно о фазовом составе поверхностных слоев (для титана оценка глубины брэгговской дифракции дает порядка 10 мкм).

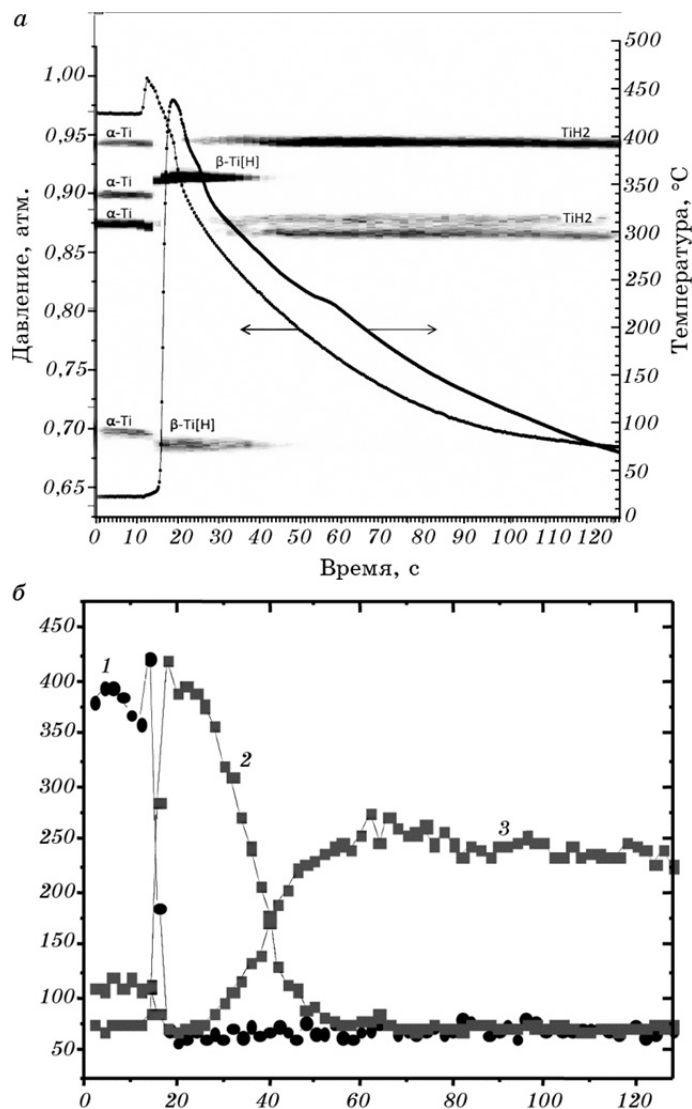


Рис. 3. Изменение фазового состава в процессе СВС-гидрирования титана, по данным метода времяразрешающей рентгеновской дифракции (ВРД): *a* — дифракционная картина (РФА), изменение давления и температуры при гидрировании; *б* — кинетика изменения интенсивности дифракционных линий в процессе гидрирования (обозначения по осям те же, что и на рис. 3, *a*): 1 — α -Ti, 2 — β -Ti, 3 — TiH₂.

В то же время, распределение водорода в титане при СВС-гидрировании, в большинстве случаев, неоднородно. Особенность процессов СВС такова, что взаимодействие титана с водородом происходит в узкой зоне волны (фронта) горения, которая достаточно быстро перемещается по титану до тех пор, пока в камере достаточно водорода для поддержания реакции. В условиях недостатка водорода в камере и по причине быстрого действия процесса СВС водород сосредотачивается преимущественно в тонком поверхностном слое губки, не успевая продиффундировать вглубь металла.

В первых опытах количество водорода, поданного в реактор, соответствовало составу $TiH_{0,9}$ (1,8% H) гидрированной титановой губки. В опыте СВС № 1 (см. табл.) не хватило водорода для поддержания реакции во всем реакционном объеме. Результат — остановка фронта горения и недостаточное количество тепла для диффузии водорода вглубь кусочков губки. При этом формируется двухфазный $\alpha + \delta$ -материал (рис. 4) с резким градиентным распределением водорода по глубине. Гидридная δ -фаза образуется только в приповерхностных слоях, а в глубине остается α -титан практически исходного состояния. Поверхностный слой наводороженной губки при этом растрескивается по причине механических напряжений, которые возникают в результате разного удельного объема и разных коэффициентов термического расширения решетки гидроксида и α -титана во время СВС-процесса (рис. 2, з).

Достаточное количество водорода в камере является необходимым условием для получения продукта гидрирования стехиометрического состава (образцы СВС № 2 и 3, см. табл.). При этом для равномерного распределения водорода по объему губки уменьшали теплопотери на холодные стенки реакционного стакана и обеспечи-

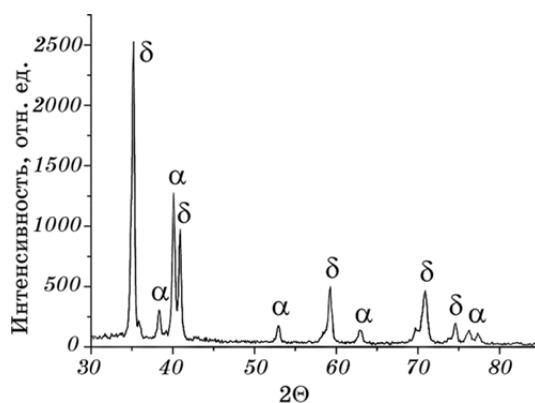


Рис. 4. Двухфазное $\alpha + \delta$ -состояние наводороженного титана (образец СВС № 1; см. табл.) при количестве водорода, соответствующему составу $TiH_{0,9}$ (1,8% H).

вали прохождение волны горения во всем рабочем объеме реакционной камеры. Выполнение этих условий обеспечивали технологическими параметрами процесса, а именно: использованием более мелкой губки (5–8 мм), увеличением начального давления водорода и увеличением массы загрузки. Это приводило к уменьшению теплотеря при горении, повышению температуры процесса и, как следствие, увеличению скорости диффузии водорода в титане. Причем, это справедливо как для традиционного гидрирования при нагреве в атмосфере водорода в опытно-промышленных условиях [12], так и для гидрирования губки в опытно-промышленных СВС-реакторах [13].

Следует отметить, что последовательность фазовых превращений $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \delta$, наблюдаемая при СВС-гидрировании (рис. 3), является противоположной последовательности $\delta \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$, которую ранее фиксировали методом высокотемпературного рентгеновского анализа [4] при обратном процессе десорбции водорода из гидрида титана, полученного при печном наводороживании. Таким образом, можно заключить, что при обоих способах гидрирования последовательность фазовых превращений при повышении и снижении концентрации водорода в титане является аналогичной. Гидрирование титана методом СВС принципиально отличается от традиционного гидрирования малым временем процесса.

3.2. Химический состав гидридов титана, полученных по стандартной технологии и методом СВС, и формы существования в них кислорода

По оптимизированным режимам гидрирования титановой губки в стационарных условиях и СВС-гидрирования было изготовлено несколько партий однофазных гидридов титана. Полученные гидриды механическим путем измельчались в порошок в одинаковых условиях. Для исследования отбирались размерные фракции порошка, просеянные через сито с размером ячейки 100 мкм. На рисунке 5, а показано распределение частиц порошка гидрида титана по размерам после размалывания губки, гидрированной двумя методами. Из рисунка видно, что средний размер порошка гидрида, полученного традиционным способом, несколько меньший, чем размер порошка гидрида, изготовленного методом СВС. Полученные результаты подтверждаются данными сканирующей электронной микроскопии (рис. 5, б, в). Четко видно, что гидрид, полученный методом СВС, имеет большую долю крупных частиц порошка в сравнении с гидридом, полученным методом стационарного гидрирования. При этом размер мелких частиц в двух случаях почти одинаковый.

Наличие примесей на поверхности данных порошковых гидри-

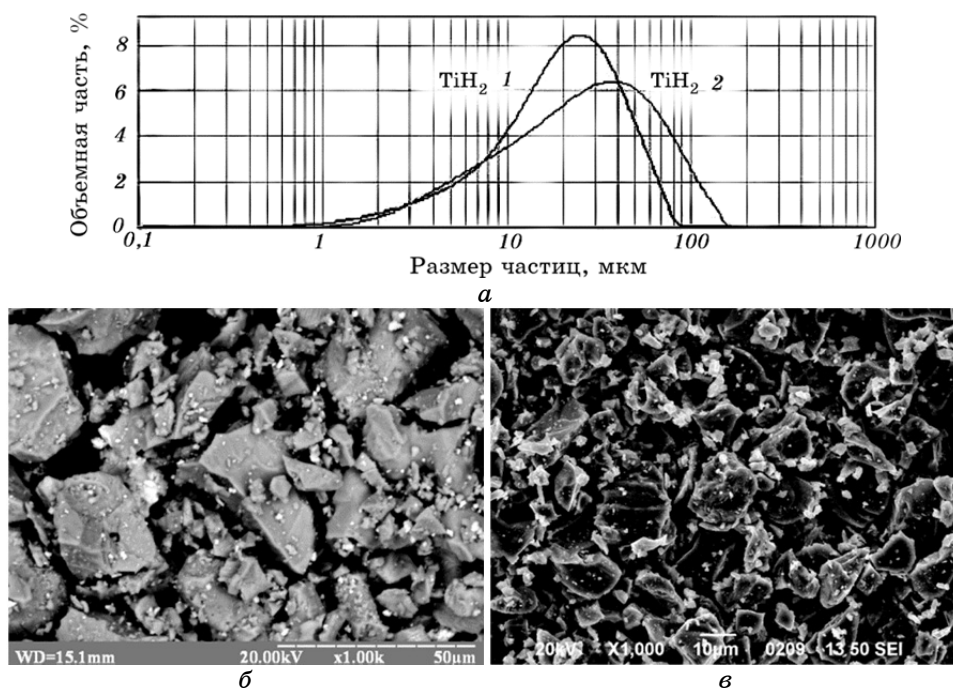


Рис. 5. Распределение по размерам частиц гидрида титана, полученного разными методами (*a*) (1 — стационарные условия гидрирования, 2 — SVC); морфология частиц: *б* — SVC-гидрид, *в* — гидрид, полученный в стационарных условиях.

дов титана было проанализировано с использованием метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Для гидрида, полученного нагревом титановой губки в атмосфере водорода, ранее было установлено [14], что на поверхности его частиц присутствуют такие примеси как кислород, углерод, хлор, магний и кальций. Кислород является основной примесью на поверхности частиц как результат их контакта с атмосферой. Этот элемент играет важнейшую роль в формировании физико-механических свойств гидридов. Остальные примеси присутствуют как результат технологии изготовления титана (Mg, Cl, Ca) и контакта порошковых частиц с окружающей средой (C).

По данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии поверхностный слой гидридов на глубину $\cong 1-2$ нм сформирован оксидами TiO₂ и оксигидроксидами TiO(OH)₂ при степени окисления атомов титана Ti⁴⁺, что является следствием контакта порошковых частиц с атмосферой. Кислород на поверхности частиц присутствует в нескольких формах: в виде решеточных O²⁻-состояний оксидного поверхностного слоя титана ($E_{\text{св}}\text{O}1s = 530,1$ эВ), в составе адсор-

бированных ОН-групп ($E_{\text{св}} O1s = 530,8 \text{ эВ}/531,7 \text{ эВ}$) и воды ($E_{\text{св}} O1s = 532,8 \text{ эВ}$). Сравнение фотоэлектронных спектров (рис. 6) образцов гидридов титана, полученных в условиях стационарного гидрирования и СВС № 2 (см. табл.), свидетельствует о том, что на поверхности СВС-порошка присутствует значительное количество кислорода, содержащегося в виде ОН-групп и воды.

Так, величина отношения суммы интегральных интенсивностей компонентов ОН-групп и воды к интегральной интенсивности компонента решеточного кислорода O^{2-} ($\Sigma(OH + H_2O)/O^{2-}$) для образца, полученного методом СВС, и образца, полученного гидрированием в стационарных условиях, составляет 6,3 и 3,4 соответственно. Такая разница указанного параметра (в 1,9 раза) может быть обусловлена большей удельной поверхностью СВС порошка (даже при несколько больших средних размерах его частиц) вследствие неравновесности процесса СВС и формирования микронапряжений и микротрещин (рис. 2, з) на поверхности частиц, что сопровождается ростом вклада в $O1s$ -спектры адсорбированных форм кислорода (рис. 6).

Тот факт, что поверхность порошка СВС-гидрида (образец № 2; см. табл.) более загрязнена кислородом, должен приводить к различиям в температурных интервалах дегидрирования этих материалов. Это иллюстрируется, например, сравнительным анализом изменения при нагреве параметра решетки гидрида, полученного нами в стационарных условиях гидрирования (то есть наиболее чистого по содержанию кислорода) и достаточно загрязненного кислородом гидрида по данным работы [15] (рис. 7). При нагреве в высоком вакууме (10^{-3} Па) чистого по кислороду гидрида, параметр его кубической решетки растет приблизительно до 300°C вслед-

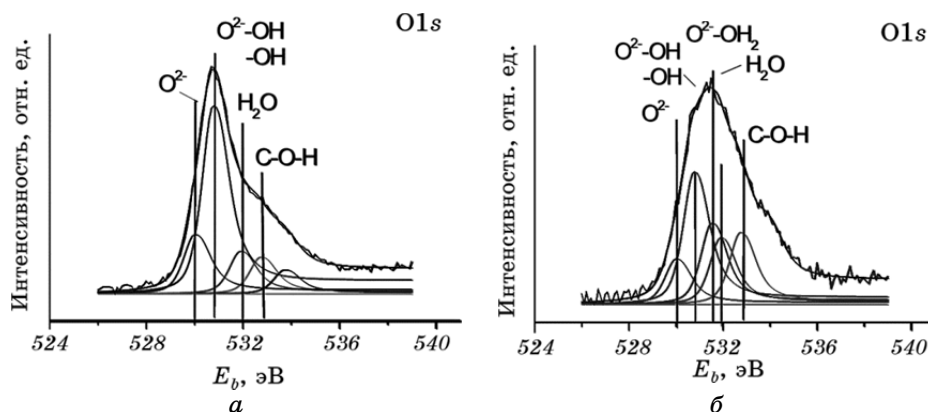


Рис. 6. Рентгеновские фотоэлектронные спектры $O1s$ порошковых гидридов титана, полученных в стационарных условиях печного нагрева (слева) и в режиме СВС № 2 (справа).

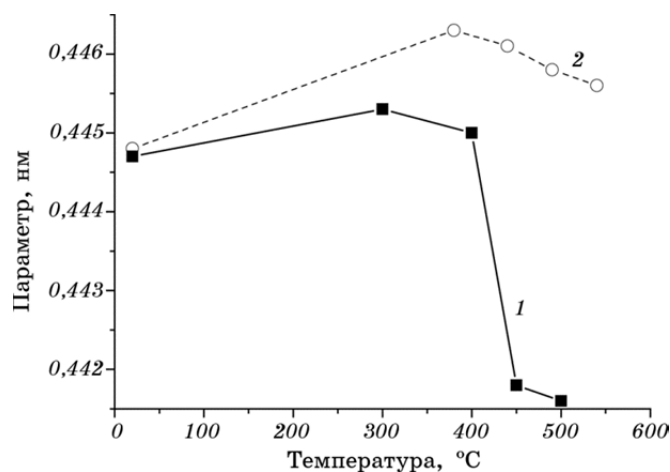


Рис. 7. Изменение параметра решетки δ (ГЦК)-гидрида титана в процессе десорбции водорода при нагреве в высоком вакууме (1) и низком вакууме (2 — по данным работы [15]).

ствии термического расширения, а затем уменьшается по причине снижения концентрации водорода в решетке. Особенно сильно параметр решетки уменьшается при 400°C за счет развития активной десорбции водорода. В то же время, по данным работы [15] при нагреве гидрида титана в низком вакууме параметр решетки не уменьшается до значительной более высоких температур. Такое различие объясняется разной толщиной поверхностных оксидных пленок, оказывающих барьерное действие на десорбцию водорода при нагреве гидридных частиц. Кроме того, десорбции водорода препятствует и дополнительное окисление при нагреве в низком вакууме.

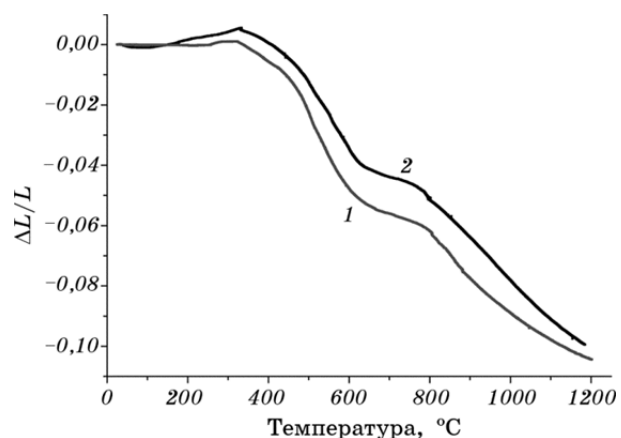
Содержание кислорода в порошковых частицах, в том числе состояние поверхностных оксидных пленок, оказывает влияние не только на кинетику изменения параметра решетки гидрида титана, но и определяет различия при нагреве СВС-гидрида и гидрида, полученного в стационарных условиях.

3.3. Сравнительные особенности процессов, протекающих при вакуумном нагреве гидридов титана, полученных разными методами

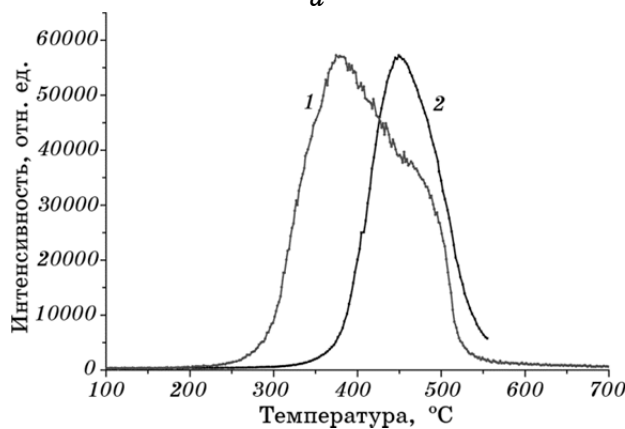
В первую очередь необходимо отметить различные температурные интервалы десорбции водорода при нагреве и объемные эффекты, связанные с десорбцией водорода и спеканием частиц гидридов, полученных стационарным гидрированием и СВС № 2 (рис. 8).

Дилатометрические исследования при нагреве в вакуумной камере со скоростью $\cong 7^\circ\text{C}/\text{мин}$ (рис. 8, а) показали разницу в изменении линейных размеров спрессованных порошковых образцов, появляющуюся выше 300°C , что вызвано задержкой по температуре десорбции водорода из гидрида, полученного методом СВС (рис. 8, б).

Эти эффекты можно объяснить более загрязненной кислородом поверхностью частиц порошка СВС № 2, по сравнению с частицами гидрида, полученного в стационарных условиях. Очевидно, что СВС-гидрид имеет не только большее количество адсорбированной на поверхности воды, но и большую толщину оксидной пленки, которая оказывает барьерное действие на диффузию водорода из глу-



а



б

Рис. 8. Дилатометрические кривые нагрева спрессованных порошков гидрида титана (а) и температурные интервалы выделения водорода (б): 1 — гидрид, полученный в стационарных условиях; 2 — гидрид СВС № 2.

бины частиц. Оксидная пленка большей толщины сдерживает развитие десорбции водорода до более высоких температур, с соответственной задержкой усадки вследствие дегидрирования в температурном интервале 300–700°C.

Разное содержание кислорода (см. табл.) в стартовых гидридах оказывает влияние и на спекание частиц уже по завершении процесса десорбции водорода, когда гидриды превращаются в титановые частицы. Материал, более загрязненный кислородом, т.е. СВС № 2, характеризуется повышенной концентрацией равновесных вакансий [16], что заметнее активизирует самодиффузию атомов титана при дальнейшем повышении температуры. Именно по этим причинам в температурном интервале от 850°C и выше спекание дегидрированных частиц более активно идет для СВС-материала (рис. 8, *a*), что, в итоге, позволяет достичь уровней плотности титана не ниже, чем в случае использования частиц гидрида, полученных в стационарных условиях. В наших экспериментах после изотермических выдержек при температуре 1250°C технически чистый титан, полученный спеканием порошков двух гидридов, имел практически одинаковую плотность — 4,42 г/см³, что составляло 98% от теоретической плотности титана. Образцы титана, полученные спеканием двух гидридов, имели одинаковую крупнопластинчатую микроструктуру, характерную для технически чистого титана, однако содержали разное конечное количество кислорода: 0,21% (гидрид, полученный в стационарных условиях) и 0,28% (СВС № 2).

Был сделан вывод, что для сохранения количества атмосферных примесей в конечном титане, в частности кислорода, на допустимом уровне (порядка 0,2%), необходимо снизить содержание примесей в стартовом СВС-гидриде. Это было реализовано путем просушивания исходной титановой губки перед началом СВС-процесса, для максимального удаления адсорбированной влаги. Полученный таким образом СВС-гидрид (образец № 3; табл.) содержал меньшее количество кислорода, что заметно снизило количество этой примеси и в спеченном из него технически чистом титане.

Таким образом, для получения спеченных титановых образцов можно использовать порошки гидрида титана различного происхождения. Плотность, близкая к теоретическому значению, однородная микроструктура и достаточно низкое конечное содержание примесей в конечном технически чистом титане являются предпосылками для достижения приемлемого комплекса механических свойств, чему посвящены дальнейшие исследования.

4 ВЫВОДЫ

1. 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.

2. Определены температурно-барические условия гидрирования титана в стационарных условиях (400–600°C при давлении водорода не менее 30 кПа) и в режиме СВС (400–600°C при давлении водорода не менее 70 кПа), которые обеспечивают получение однофазных гидридов титана с однородным распределением водорода по объему.

3. Разное содержание кислорода и адсорбированной влаги в гидридах титана, полученных в разных условиях, является причиной отличий в кинетике дегидрирования этих материалов.

4. При условии защиты от избыточного окисления порошковые гидриды, произведенные обоими способами, могут быть использованы в процессах получения спеченного титана с необходимыми характеристиками.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Ильин, Б. А. Колачев, В. К. Носов, А. М. Мамонов, *Водородная технология титановых сплавов* (Москва: МИСиС: 2002).
2. K. Konashi and M. Yamawaki, *Adv. Sci. Technol.*, **73**: 51 (2010).
3. О. М. Ivashishin and D. G. Savvakina, *Key Engineering Mater.*, **436**: 113 (2010).
4. О. М. Ивасишин, Д. Г. Саввакин, Н. М. Гуменьяк, *Металлофиз. новейшие технол.*, **33**, № 7: 899 (2011).
5. В. А. Ливанов, А. А. Буханова, Б. А. Колачев, *Водород в титане* (Москва: Государственное научно-техническое издательство литературы по черной и цветной металлургии: 1962).
6. А. С. Рогачев, А. С. Мукасян, *Горение для синтеза материалов: введение в структурную макрокинетику* (Москва: Физматлит: 2012).
7. V. I. Ratnikov, I. P. Borovinskaya, and V. K. Prokudina, *Int. J. Self-Prop. High-Temp. Synth.*, **15**, No. 2: 193 (2006).
8. G. Stepura, V. Rosenband, and A. Gany, *Proc. III Eur. Combustion Meeting ESM 2007* (Israel: 2007), p. 1.
9. А. Г. Мержанов, И. П. Боровинская, В. И. Пономарев, И. О. Хоменко, Ю. В. Заневский, С. П. Чеменко, Л. П. Смыков, Г. А. Черемухина, *Докл. РАН*, **328**, № 1: 72 (1993).
10. D. Yu. Kovalev, V. K. Prokudina, V. I. Ratnikov, and V. I. Ponomarev, *Int. J. Self-Prop. High-Temp. Synth.*, **19**, No. 4: 253 (2010).
11. О. М. Ивасишин, В. Т. Черепин, В. Н. Колесник, Н. М. Гуменьяк, *Приборы и техника эксперимента*, № 3: 147 (2010).
12. В. А. Гармата, А. Н. Петрунько, Н. В. Галицкий, Ю. Г. Олесов, Р. А. Сандлер, *Титан* (Москва: Металлургия: 1983).

13. В. И. Ратников, В. К. Прокудина, И. П. Боровинская, А. Г. Мержанов, Патент РФ № 2385837. С01В 6/02. Способ получения гидрида титана и устройство для его осуществления / № 2008107172/15. Заявл. 28.02.2008. Оpubл. 10.04.2010, Б.И. № 10.
14. O. M. Ivasishin, D. G. Savvakina, V. I. Bondarchuk, and M. M. Gumenyak, *Key Engineering Mater.*, **520**: 121 (2012).
15. H. Liu, P. He, J. C. Feng, and J. Cao, *Int. J. Hydrogen Energy*, **34**: 3018 (2009).
16. А. А. Смирнов, *Український фізичний журнал*, **37**, № 8: 1188 (1992).

REFERENCES

1. А. А. И'ян, В. А. Колачев, В. К. Носов, and А. М. Мамонov, *Vodorodnaya Tekhnologiya Titanovykh Splavov* (Moscow: MISiS: 2002) (in Russian).
2. K. Konashi and M. Yamawaki, *Adv. Sci. Technol.*, **73**: 51 (2010).
3. O. M. Ivasishin and D. G. Savvakina, *Key Engineering Mater.*, **436**: 113 (2010).
4. O. M. Ivasishin, D. G. Savvakina, and M. M. Humenyak, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **33**, No. 7: 899 (2011) (in Russian).
5. V. A. Livanov, A. A. Bukhanova, and B. A. Kolachev, *Vodorod v Titane* (Moscow: Gosudarstvennoye Nauchno-Tekhnicheskoye Izdatelstvo po Chernoy i Tsvetnoy Metallurgii: 1962) (in Russian).
6. A. S. Rogachev and A. S. Mukas'yan, *Gorenie dlya Sinteza Materialov: Vvedenie v Strukturnuyu Makrokinetiku* (Moscow: Fizmatlit: 2012) (in Russian).
7. V. I. Ratnikov, I. P. Borovinskaya, and V. K. Prokudina, *Int. J. Self-Prop. High-Temp. Synth.*, **15**, No. 2: 193 (2006).
8. G. Stepura, V. Rosenband, and A. Gany, *Proc. III Eur. Combustion Meeting ECM 2007* (Israel: 2007), p. 1.
9. A. G. Merzhanov, I. P. Borovinskaya, V. I. Ponomarev, I. O. Khomenko, Yu. V. Zanevskiy, S. P. Chemenko, L. P. Smykov, and G. A. Cheremukhina, *Doklady RAN*, **328**, No. 1: 72 (1993) (in Russian).
10. D. Yu. Kovalev, V. K. Prokudina, V. I. Ratnikov, and V. I. Ponomarev, *Int. J. Self-Prop. High-Temp. Synth.*, **19**, No. 4: 253 (2010).
11. O. M. Ivasishin, V. T. Cherepin, V. N. Kolesnik, and M. M. Humenyak, *Pribory i Tekhnika Eksperimenta*, No. 3: 147 (2010) (in Russian).
12. V. A. Garmata, A. N. Petrun'ko, N. V. Galitskiy, Yu. G. Olesov, and R. A. Sandler, *Titan* (Moscow: Metallurgiya: 1983) (in Russian).
13. V. I. Ratnikov, V. K. Prokudina, I. P. Borovinskaya, and A. G. Merzhanov, *Sposob Polucheniya Gidrida Titana i Ustroystvo dlya Ego Osushchestvleniya*. Patent RF No. 2385837. C01B 6/02 / No. 2008107172/15 (Claimed 28.02.2008. Published 10.04.2010, B.I. No. 10) (in Russian).
14. O. M. Ivasishin, D. G. Savvakina, V. I. Bondarchuk, and M. M. Gumenyak, *Key Engineering Mater.*, **520**: 121 (2012).
15. H. Liu, P. He, J. C. Feng, and J. Cao, *Int. J. Hydrogen Energy*, **34**: 3018 (2009).
16. А. А. Смирнов, *Ukr. Fiz. Zhurn.*, **37**, No. 8: 1188 (1992) (in Russian).