

УДК 669.295:669.788

## РОЛЬ ВОДНЮ ПІД ЧАС СПІКАННЯ ТИТАНОВИХ ПОРОШКІВ

*Д. Г. САВВАКІН, М. М. ГУМЕНЯК, М. В. МАТВІЙЧУК, О. Г. МОЛЯР*

*Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ*

Експериментально досліджено роль водню під час отримання зразків технічно чистого титану методом пресування і спікання порошків титану та гідриду титану. Порівняльний аналіз їх поведінки показав, що зміна механічних властивостей за наводнення матеріалу визначає формування особливої дрібнопористої мікроструктури під час пресування гідрованого порошку. Важливою відмінністю гідрованого титану від титанового порошку є дегідрування під час нагріву, що спричиняє активацію спікання, зниження вмісту кисню в кінцевому матеріалі, і, як результат, поліпшення механічних характеристик спеченого технічно чистого титану.

**Ключові слова:** *титан, гідрид титану, фазові перетворення, спікання порошків, мікроструктура.*

Порошок гідрованого (наводненого) титану може успішно використовуватися для отримання технічно чистого титану і синтезу титанових сплавів [1–4] методом пресування і спікання порошків, в основі якого лежить твердофазна дифузія. Раніше встановили, що порошок гідриду титану  $TiH_2$ , тобто титану, наводненого до 3...4 mass.% H, має суттєві переваги порівняно з традиційним титановим порошком, забезпечуючи отримання сплавів з вищою відносною густиною і поліпшеними механічними властивостями [1, 2].

Фізичні основи використання гідрованого титану базуються на унікальній здатності водню бути оборотною (тимчасовою) легувальною домішкою для титану, тобто, насичувати титан до необхідних концентрацій з метою позитивного впливу на фізико-механічні і мікроструктурні характеристики, і потім повністю видалятися з нього під час вакуумного нагріву. Детальним експериментальним вивченням особливостей дегідрування за нагрівання гідриду титану [5] встановили основні механізми позитивної дії водню на матеріал. Об'ємні ефекти і фазові перетворення, які відбуваються за зниження концентрації водню в титані, призводять до збільшення дефектності кристалічної структури. Крім того, атомарний водень, виходячи з кристалічної ґратки на поверхню порошкових частинок, відновлює поверхневі оксидні плівки. Це призводить до активації дифузійних процесів, поліпшеного спікання часток і формування масивного малопористого матеріалу з густиною, максимально наближеною до теоретичного значення (98...99%). Другим важливим наслідком відновлення поверхневих оксидів є зниження вмісту кисню в титані під час дегідрування. Всі ці чинники позитивно впливають на матеріал, внаслідок чого фізико-механічні властивості титанових сплавів різноманітного складу, які синтезовані з використанням порошку гідрованого титану, переважають властивості сплавів, отриманих з традиційного титанового порошку.

Однак вихідні порошки  $Ti$  та  $TiH_2$ , одержані різними методами [1, 2], відрізнялись за вмістом домішок і розподілом частинок за розмірами. Це, незважаючи на беззаперечні переваги гідриду титану, все ж таки не давало можливості порівняти стартові матеріали за активацією спікання і однозначно визначити вплив

---

Контактна особа: Д. Г. САВВАКІН, e-mail: savva@imp.kiev.ua

водню на поліпшення фізико-механічних характеристик отриманих сплавів. Вирішення цих задач – основна мета цієї роботи.

Найповніше вплив водню можна вивчити порівняльним аналізом поведінки порошоків Ti та TiH<sub>2</sub> під час отримання виробів з технічно чистого титану як достатньо простої нелегованої системи. Одним з відомих методів одержання порошку титану є гідрування/дегідрування (ГДГ), який полягає в наводненні титанової губки для її окрихчення, подрібнення в порошок і подальшого видалення водню. Тут порівнювали порошок титану, отриманий методом ГДГ, з порошком гідриду титану як продуктом першої стадії ГДГ. Це дало змогу їх співставити, оскільки обидва матеріали виготовлені з однієї і тієї ж титанової губки та мають однаковий вміст домішок.

**Матеріали та методики досліджень.** Як вихідний матеріал використовували титанову губку марки ТГ-110 виробництва Запорізького титаномагнієвого комбінату, наводнену до 3,5 mass.% H і подрібнену механічним способом до потрібних розмірів частинок порошку. В експериментах використовували дві фракції порошоків, які були виділені ситовим аналізом: дисперсну, в якій всі частинки мали розмір менше 70 μm за середнього розміру 25 μm; і крупну (розмір частинок 45...200 μm за середнього розміру 100 μm). Після виділення потрібних фракцій гідрованого порошку частину його дегідрували у вакуумній печі для отримання титанових порошоків аналогічних розмірів. Розподіл порошоків за розмірами в межах виділеної фракції вивчали за допомогою лазерного аналізатора частинок Malvern Mastersizer 2000E.

Отримані порошки пресували за кімнатної температури в прес-формах, використовуючи тиски в інтервалі 320...960 МПа, у циліндричні зразки діаметром 10 mm і висотою 12 mm для дослідження фазових перетворень та еволюції мікроструктури, та паралелепіпед 10×10×70 mm для проведення механічних випробувань.

Фазовий склад матеріалу досліджували за допомогою X-променевого (рентгенівського) дифрактометра Stadi у фільтрованому мідному випромінюванні. Для вивчення особливостей об'ємних ефектів за нагріву спресованих зразків використовували високотемпературний вакуумний дилатометр, який був сконструйований в ІМФ НАН України [6]. Його конструкція включає мас-спектрометричну установку для якісного аналізу газів, що виділяються в камері нагрівання зразка. Для вивчення мікроструктури, пористості та механічних властивостей циліндричні зразки нагрівали зі швидкістю 7°C/min до 1250°C у вакуумній печі з ізо-термічною витримкою впродовж 4 h і охолодженням у печі. Нагрів виконували окремо для зразків титану і гідриду титану, щоб виключити можливий вплив водню на титанові зразки.

Густину спресованих зразків та зразків після термічної обробки (спікання) встановлювали методом гідростатичного зважування. Відносну густину ( $\rho$ , відповідно, пористість) визначали зі співвідношення реальної та теоретичної густини. Об'ємний вміст пор додатково контролювали чисельним аналізом зображень поверхонь шліфів, а мікроструктуру матеріалу досліджували за допомогою оптичної (Olympus IX-70) та растрової електронної (JSM6700) мікроскопії. Кількість водню та кисню в титані визначали за допомогою газового аналізатора ELTRA OH900. Механічні випробування на розтяг проводили за кімнатної температури з використанням дослідної машини Instron 3376 на циліндричних зразках з діаметром робочої частини 4 mm, відповідно до стандарту ASTM E8-79a.

**Результати та обговорення.** X-променевиї (рентгенівський) фазовий аналіз вихідних порошоків показав, що титан, насичений воднем до концентрації 3,5% є однофазний  $\delta$ -гідрид титану, а дегідрований матеріал – однофазний  $\alpha$ -титан. Порівняльні характеристики цих матеріалів наведено в табл. 1.

**Таблиця 1. Порівняльні характеристики титану та гідриду титану за кімнатної температури**

Характеристика	Технічно чистий титан (сплав ВТ1-0) [7]	Гідрид титану TiH <sub>2</sub> * [9]
Тип кристалічної ґратки	ГЦУ ( $\alpha$ -фаза)	ГЦК $\delta$ -фаза (ГЦТ $\epsilon$ -фаза)
Концентрація водню, mass. %	Не більше 0,01	3,0...4,0 (однофазний)
Густина, g/cm <sup>3</sup>	4,51	3,90...3,75
Границя міцності, МПа	400...550	250...150
Пластичність, %	Не менше 15...45 (видовження)	0...3 (на стиск)

\*Для гідриду титану ступінь тетрагональності ґратки і властивості змінюються залежно від концентрації водню в межах однофазного  $\delta$ - чи  $\epsilon$ -стану.

Водень здатний насичувати титан до граничної концентрації 4%, що супроводжується суттєвими змінами властивостей матеріалу. За кімнатної температури технічно чистий  $\alpha$ -титан з мінімальним вмістом домішок, в тому числі газових, є достатньо міцним і пластичним металом [7], в якому водень має вкрай низьку розчинність – не більше 0,01% [8]. Підвищення концентрації водню вище цього значення призводить до виділення гідридної  $\delta$ -фази, а також впливає на всі фізико-механічні властивості, внаслідок чого характеристики титану та гідрованого титану суттєво відрізняються [9] (табл. 1). З підвищенням концентрації водню в титані двофазний  $\alpha$ + $\delta$ -матеріал поступово окрихчується та втрачає міцність за помітного зниження густини, стаючи за концентрації водню вище 3% однофазним  $\delta$ -гідридом титану (ГЦК ґратка), а більше 3,6% –  $\epsilon$ -гідридом титану (ГЦТ ґратка).

Вихідні порошки гідриду титану і титану, отриманого методом ГДГ, в межах однієї і тієї ж виділеної розмірної фракції, практично не відрізняються за морфологією, розмірами та особливостями поверхні. Порошки дисперсної фракції мають форму, наближену до рівновісної, тоді як частинки крупної фракції, особливо ті, розмір яких перевищує 100  $\mu\text{m}$ , характеризуються більш неправильною формою з виступами та порами. Для порошку крупної фракції властиві дисперсні осколки розміром менше 20  $\mu\text{m}$ , які неможливо повністю видалити через їх сильне зчеплення з поверхнею крупних частинок. Вони є і в титановому порошку, оскільки зберігаються після дегідрування.

Ці особливості морфології порошків, а також різниця в механічних властивостях титану та гідриду титану, визначають їх поведінку під час пресування, і, відповідно, густину зразків у пресованому та спеченому станах (рис. 1). Титановий порошок пресують до достатньо високих показників відносної густини, при цьому крупні частинки забезпечують більшу густину, ніж дисперсні (рис. 1а). У гідриді титану густина спресованих зразків значно нижча, ніж титанових, що пояснюється низькою густиною гідриду. Але основна відмінність в тому, що крупний гідридний порошок має дещо меншу густину зразків, ніж дисперсний. Така залежність густини спресованих зразків від розмірів частинок і вмісту водню свідчить про абсолютно різні механізми пресування титанового та гідридного порошків.

Титанові частинки під час пресування пластично деформуються, заповнюючи порожнечу, а їх гострі краї помітно згладжуються під дією навантаження (рис. 2). Що більший тиск, то більша деформація частинок з відповідним зменшенням кількості і розмірів порожнеч. Найбільшу густину після пресування (рис. 1а) мають зразки із крупного титанового порошку внаслідок достатньо щільного упакування частинок, за якого, однак, зберігаються окремі крупні порожнечі (до 60  $\mu\text{m}$ ), оскільки розміри частинок порошку визначають і розміри порожнеч між ними. За використання дисперсного порошку титану вихідні порожнечі значно менші (не більше 10...15  $\mu\text{m}$ ), однак їх кількість суттєво більша, що призводить до дещо меншої густини. Проте зі збільшенням тиску пресування помітно зменшується

об'ємна частка пор (розміри і загальна кількість), в результаті чого за максимального тиску (960 МПа) густина зразків із дисперсного порошку практично досягає густини зразків із крупної фракції.

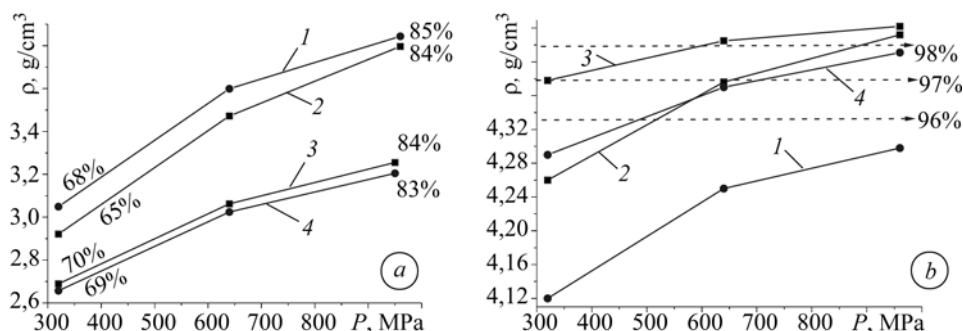


Рис. 1. Вплив тиску пресування на густину спресованих (а) та спечених при 1250°C (b) зразків титану та гідриду титану різної дисперсності: 1 – Ті крупний; 2 – Ті дисперсний; 3 – TiH<sub>2</sub> дисперсний; 4 – TiH<sub>2</sub> крупний. В процентах вказана густина зразків, віднесена до густини титану та гідриду титану, відповідно (а) та відносна густина (b).

Fig. 1. Influence of compaction pressure on the densities of green (a) and sintered (b) specimens of titanium and titanium hydride of different dispersion at 1250°C : 1 – coarse Ti; 2 – dispersion Ti; 3 – dispersion TiH<sub>2</sub>; 4 – coarse TiH<sub>2</sub>. Specimen density related to titanium and titanium hydride specimens density (a) and relative density (b) are presented in %.

Зразки із гідриду титану мають початкову густину значно меншу (рис. 1а) виключно через низьку густину гідриду, оскільки об'ємна частка пор в них залежно від тиску практично рівна відповідному показнику для титанових зразків. Однак механізм пресування частинок гідриду титану принципово інший. Під час навантаження неміцні гідридні частинки за певного розміщення (щільне впакування відносно сусідів і неможливість подальшого переміщення) не деформуються, а руйнуються, навіть за мінімального тиску 320 МПа. Частинки TiH<sub>2</sub> розтріскуються з утворенням малих фрагментів з гострими краями (рис. 2), при цьому окремі осколки, особливо великих частинок неправильної форми, можуть значно зрушуватися відносно сусідів, займаючи вільний простір і сприяючи підвищенню вихідної густини. Руйнуванню, в першу чергу, піддаються найбільші частинки, а також орієнтовані найнесприятливіше відносно ефективного навантаження. Таким чином, принциповою відмінністю гідриду титану є руйнування його частинок на фрагменти за відсутності помітної пластичної деформації, чого не спостерігають під час пресування порошку титану (рис. 2). Важливим наслідком цього є малий розмір стартових пустот в гідрованих зразках, на відміну від титанових, що не перевищує 10 μm незалежно від розмірів вихідних частинок і тиску пресування, оскільки збільшення тиску зменшує тільки загальну кількість пустот. Те, що для гідриду титану, на відміну від титанового порошку, густина після пресування дисперсних частинок дещо вища, ніж крупних, можна пояснити відсутністю деформації частинок TiH<sub>2</sub> і руйнуванням найбільших із них на осколки, які також достатньо великі та перевищують за розмірами осколки дисперсного порошку. Між ними, очевидно, може зберігатися дещо більше пустот, що знижує густину зразка.

Після високотемпературної ізотермічної витримки (спікання), під час якої відбувається повне дегідрування зразків, спостерігають цікаву залежність густини від типу стартового порошку, дисперсності його частинок та тиску пресування. Крупні частинки титану, що мали після пресування найбільшу густину, після спікання при 1250°C, навпаки, характеризуються найменшою густиною (див. рис. 1b) – 91,4...95,3% від теоретичного значення залежно від тиску пресування, тобто кінцева густина відчутно залежить від тиску. Помітно більшу густину (94,6...98,2%)

дає дисперсний титановий порошок. Порівняно з ним, використання гідриду титану має значну перевагу в густині спеченого матеріалу: 95,1...97,9% та 97,1...98,5% для крупного та дисперсного порошоків, відповідно, тобто густина цих зразків менше залежить від тиску пресування, що пояснюється незалежністю розмірів вихідних порожот від тиску. Кожна вихідна порожота між частинками, яка перетворюється в локалізовану пору під час спікання, зникає з певною ймовірністю, тому за мінімального тиску пресування, що дає велику кількість порожот, зберігається більше залишкових пор. Для титанового порошку, коли за малого тиску зростає не тільки кількість, але й розміри вихідних порожот, додатково зменшується ймовірність їх зникнення, тому кінцева густина більше залежить від тиску.

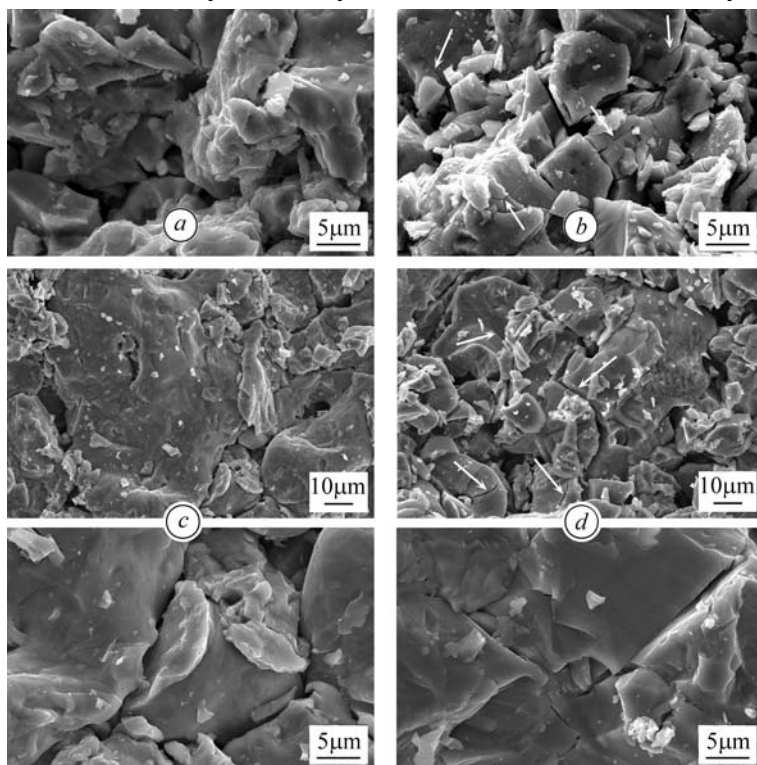


Рис. 2. Характерна мікроструктура спресованих порошоків титану (*a, c*) і гідриду титану (*b, d*) різних розмірів. Стрілками вказані тріщини у частинках гідриду: *a, b* – дисперсна фракція; *c, d* – крупна.

Fig. 2. The characteristic microstructures of compacted coarse and fine Ti (*a, c*) and TiH<sub>2</sub> (*b, d*) powders. Cracks in TiH<sub>2</sub> powder particles are noted by arrows: *a, b* – dispersion fraction; *c, d* – coarse.

Характерною рисою гідриду титану є те, що густина спеченого матеріалу менше залежить від тиску пресування, ніж для титанового порошку (див. рис. 1*b*). Для дисперсного гідрованого порошку за мінімального та максимального тисків пресування різниця в густині спеченого технічно чистого титану становить 1,4%. Не зважаючи на таку незначну різницю в густині, вона все ж більша очікуваної: у працях [4, 10], присвячених синтезу сплаву Ti–6Al–4V із сумішей на основі гідрованого порошку, кінцева густина за тих же тисків пресування відрізнялась менше ніж на 1%. Зі збільшенням розмірів вихідних гідридних частинок залежність кінцевої густини від тиску стає помітнішою. Очевидно, що на це впливає не тільки водень у вихідному порошок і розміри частинок, але й додавання легувальних елементів у вигляді порошоків лігатур. Незначна залежність кінцевої густини від тиску пресування – важлива практична перевага гідрованого титану, оскільки забезпечує відносну однорідність властивостей у виробках складної форми, різнома-

нітні мікрооб'єми яких піддаються різним ефективним тискам під час пресування.

Отже, для гідриду титану спостерігають помітну активацію спікання порівняно з титановим порошком за рівних інших експериментальних параметрів, результатом якої є досягнення високої густини (див. рис. 1*b*). Крім мікроструктурних досліджень, пояснити причини цієї переваги в кінцевій густині можна завдяки вивченню процесів, що відбуваються під час нагрівання зразків.

Принциповою відмінністю гідриду титану від титанового порошку є дегідрування під час нагрівання. Мас-спектрометричний аналіз газів в камері нагріву свідчить, що водень з гідриду титану виділяється в інтервалі 300...800°C, водночас, під час нагрівання зразків ГДГ-титану цей ефект відсутній, що підтверджує повне дегідрування ще на стадії приготування ГДГ-порошку. Зниження концентрації водню в титані за нагріву у вакуумі призводить до перебудови кристалічної ґратки із певною послідовністю фазових перетворень і значними ендотермічними та об'ємними ефектами (стисненням) [5]. В даних термокінетичних і баричних умовах нагрівання дегідрування проходить за фазовою схемою  $TiH_2 \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$ . Зниження концентрації водню в матеріалі на початку відбувається в межах зони існування гідриду титану зі збереженням однофазного  $\delta$ -стану до температури 450°C [5], вище якої поступово реалізується  $\delta \rightarrow \beta$ -перетворення. Однофазний  $\beta$ -стан існує в достатньо вузькому температурному інтервалі (приблизно від 500 до 600°C), а вже при 650°C закінчується  $\beta \rightarrow \alpha$ -перетворення, хоча виділення водню все ще продовжується за подальшого нагрівання приблизно до 800°C.

Аналіз газів, які виділяються у вакуумованій камері нагрівання (рис. 3), свідчить, що для обох типів матеріалу спостерігається виділення водяної пари, проте закономірності цього ефекту для титану і гідриду титану принципово різні. Пік виділення водяної пари, що фіксується за температур до 200°C для обох матеріалів, пов'язаний з десорбцією адсорбованої на поверхні порошоків атмосферної вологи, при цьому інтенсивність виділення  $H_2O$  значно вища для гідриду титану. Гідрид титану активніше, ніж титан, адсорбує атмосферну вологу, однак під час наступного нагрівання легко втрачає її, що важливо для отримання кінцевого матеріалу з малим вмістом домішок. Крім того, в температурному інтервалі виділення водню (вище 300°C) для гідридних зразків спостерігають другий пік виділення водяної пари, тоді як в титані цей ефект відсутній взагалі (рис. 3). Це свідчить про реакцію відновлення атомарним воднем плівок оксиду титану [5], що вкривають поверхні частинок:

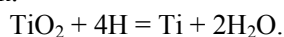
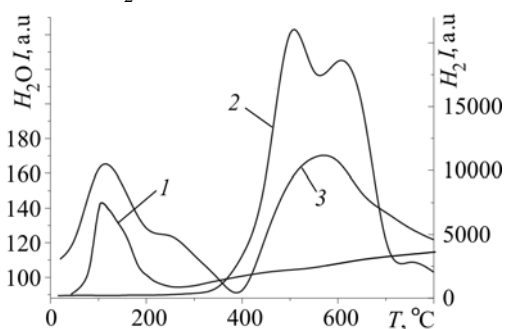


Рис. 3. Температурні залежності виділення водню та водяної пари під час нагрівання зразків титану та гідриду титану: 1 –  $H_2O$  (Ti); 2 –  $H_2$ ; 3 –  $H_2O$  ( $TiH_2$ ).

Fig. 3. Hydrogen and water steam emission under heating of Ti and  $TiH_2$  powders: 1 –  $H_2O$  (Ti); 2 –  $H_2$ ; 3 –  $H_2O$  ( $TiH_2$ ).



Важливим наслідком такої реакції є зниження вмісту кисню на 0,04...0,05% в кінцевому матеріалі порівняно з вихідним порошком гідриду титану. Це підтверджено вимірами газоаналізатора ELTRA. На противагу, в порошок титану поверхневі оксидні плівки не відновлюються, а розчиняються за температури ~700°C [11], насичуючи киснем об'єм матеріалу. Тому під час його спікання весь кисень залишається в титані.

В результаті активної десорбції атмосферної вологи під час нагрівання і від-

новлення оксиду титану атомарним воднем кінцевий вміст кисню в титанових зразках, отриманих із крупного порошку  $\text{TiH}_2$ , становив 0,13%, а з дисперсного – 0,15% внаслідок більшої питомої поверхні вихідних частинок. Для порівняння, в зразках, спечених з крупного титанового порошку, за відсутності відновлювальної дії водню вміст кисню 0,18%.

Відновлення поверхневих оксидних плівок воднем під час його десорбції із гідриду титану має ще один надзвичайно важливий наслідок: очищення контактних поверхонь між частинками, що активізує дифузійний масоперенос, який визначає спікання порошкової системи в масивний матеріал.

Про спікання спресованих порошкових систем достатньо повну інформацію можна отримати, аналізуючи об'ємні ефекти під час нагрівання. Об'ємні зміни титанових зразків (рис. 4а, криві 1, 2) пов'язані виключно із спіканням частинок і зниженням об'ємної частки пор. Зменшення лінійних розмірів (усадка) тут починається за температури  $\sim 850^\circ\text{C}$ , близької до температури  $\alpha \rightarrow \beta$ -перетворення в титані. Це пояснюється збільшенням густини дефектів кристалічної структури під час зародження високотемпературної  $\beta$ -фази, що активізує дифузію [12]. При цьому дисперсний порошок демонструє значно більшу усадку, ніж крупний, що в результаті призводить до вищої густини спечених зразків.

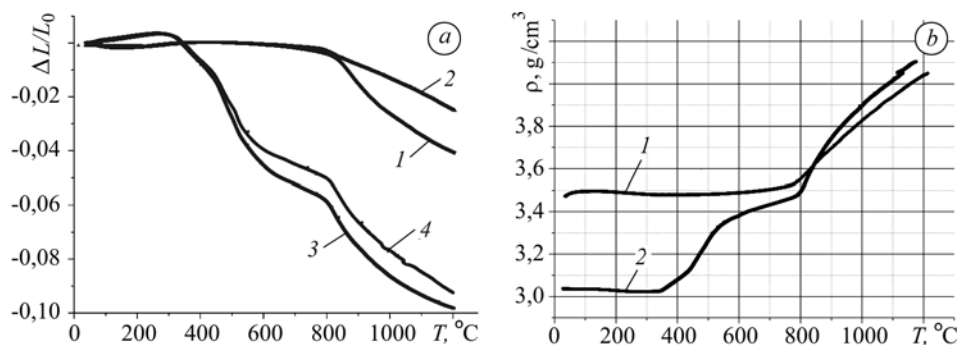


Рис. 4. Дилатометричні криві нагріву досліджених зразків (а: 1 – Ti дисперсний; 2 – Ti крупний; 3 –  $\text{TiH}_2$  дисперсний; 4 –  $\text{TiH}_2$  крупний) та зміна їх густини під час нагрівання (б: 1 – Ti; 2 –  $\text{TiH}_2$ ). Тиск пресування 640 МПа.

Fig. 4. Dilatometric heating curves of studied specimens (a: 1 – Ti dispersion; 2 – Ti coarse; 3 –  $\text{TiH}_2$  dispersion; 4 –  $\text{TiH}_2$  coarse) and density variation under heating (b: 1 – Ti; 2 –  $\text{TiH}_2$ ). Pressure 640 MPa.

Зовсім інші об'ємні ефекти спостерігають під час нагрівання гідриду титану (рис. 4а, криві 3, 4). Тут в температурному інтервалі до  $800^\circ\text{C}$  має місце значна усадка внаслідок дегідрування, інтенсивність якої змінюється, що пов'язано зі зміною фазового складу матеріалу під час дегідрування і швидкістю дифузії водню в різних фазах системи  $\text{Ti-H}$  [5]. Після завершення дегідрування усадка сповільнюється ( $600\text{...}800^\circ\text{C}$ ), а об'ємні ефекти, які спостерігали вище цих температур, пов'язані із спіканням дегідрованих частинок. Дилатометричні криві крупного та дисперсного гідриду титану відрізняються незначно через диспергування великих частинок під час пресування. Важливо відзначити, що для гідриду титану перелом дилатометричної кривої, який свідчить про активізацію спікання, спостерігають приблизно на  $50^\circ\text{C}$  нижче, ніж для титану. Крім того, в температурному інтервалі вище  $800^\circ\text{C}$ , коли водню в матеріалі вже немає, його позитивний вплив зберігається, що проявляється у значно інтенсивнішій усадці внаслідок спікання для попередньо гідрованих зразків.

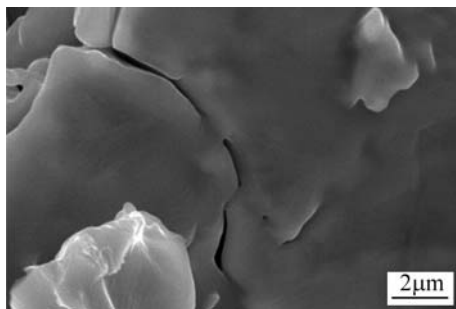
Дилатометричні криві гідриду титану і титану, із врахуванням втрати маси гідрованих зразків, були перебудовані для отримання залежності густини від температури (рис. 4б). Як впливає із порівняльного аналізу кривих росту густини,

дегідрування гідрованих зразків суттєво підвищує їх густину, яка при 800°C майже досягає густини титанових зразків. Одночасно із закінченням дегідрування починається помітне зростання густини внаслідок активації дифузії. З підвищенням температури густина початково наводнених зразків збільшується значно інтенсивніше, і вже під час нагріву вище 850°C перевищує густину титанових. Для прикладу, початкова густина гідрованих зразків  $3,05 \text{ g/cm}^3$  (тобто лише 68% від теоретичної густини титану) до 1200°C досягає 92%, помітно переважаючи за темпами підвищення густину титанових зразків (78 і 90%, відповідно).

Причиною інтенсивного спікання зразків гідриду титану є активація дифузійних процесів внаслідок збільшення концентрації дефектів кристалічної структури, а саме, підвищеної густини рівноважних вакансій в наводненому стані (що спостерігається для різних металів, в т. ч. титану [13, 14]), і значного зростання дефектності в результаті об'ємних ефектів і фазових перетворень під час дегідрування [15]. Помітний позитивний вплив на розвиток дифузії між частинками має також відновлення воднем поверхневих оксидних плівок. Всі ці чинники призводять до активнішого спікання частинок гідрованого матеріалу вже в температурному інтервалі дегідрування. На його завершальних стадіях в мікроструктурі можна спостерігати появу “шийок” в контактних зонах між частинками (рис. 5). Водночас у титановому порошку спікання в міжчастинкових контактах починається лише після розчинення оксидних плівок, тобто за температур, вищих від температур дегідрування.

Рис. 5. Утворення “шийок” між частинками після нагрівання до 710°C (завершальна стадія дегідрування гідрованого порошку).

Fig. 5. “Necks” formed due to sintering of hydrogenated titanium particles heated to 710°C (final stage of dehydrogenation).



З підвищенням температури і під час ізотермічних витримок дифузія сприяє перетворенню системи частинок в масивний матеріал, що містить ізольовані пори, які, приймаючи сферичну форму, достатньо швидко зменшуються в об'ємі, аж до повного зникнення впродовж 1...2 h. На цій стадії продовжується активне зростання густини, яке потім поступово сповільнюється. Окремі атоми водню, які ще розчинені в кристалічній ґратці, залишають матеріал, дифундуючи до поверхні, і кінцевий вміст водню не перевищує 0,002...0,003%.

Спечений технічно чистий титан має схожу мікроструктуру зі зернами, розміри яких не перевищують 200  $\mu\text{m}$ , з внутрішньою пластинчастою структурою та зубчастими межами (рис. 6). Така ж мікроструктура характерна і для литого технічно чистого титану під час повільного охолодження із  $\beta$ -області [16] через присутність певної кількості домішок, які тут, попри кисень та водень, такі: залізо – 0,06%, кремній – 0,1%. Залишкові сферичні пори в кінцевому матеріалі мають достатньо малий розмір (не більше 15...20  $\mu\text{m}$ ), однак їх об'ємна частка змінюється (рис. 6) залежно від типу, розмірів вихідного порошку і тиску пресування, згідно з показниками відносної густини (див. рис. 1b). Збереження під час високотемпературних витримок деякої кількості пор хоч і небажане для досягнення високих механічних властивостей, водночас має і позитивний вплив, гальмуючи ріст зерен за витримки в однофазній  $\beta$ -області [5]. Для порівняння, в литому безпористому сплаві VT1-0 за аналогічних термічних режимів зерна виростають до декількох міліметрів.



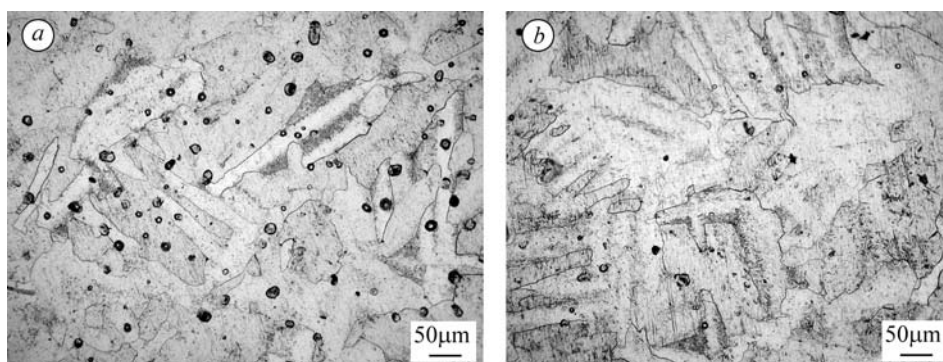


Рис. 6. Типові мікроструктури технічно чистого титану, отриманого спіканням крупного порошку титану (а) та гідриду титану (b).

Fig. 6. Typical microstructures of commercially pure titanium produced by sintering of titanium (a) and titanium hydride (b) powders.

Достатньо висока відносна густина спечених матеріалів (мала об'ємна частка дисперсних пор сферичної форми), вміст газових домішок (кисню та водню), що відповідає прийнятним нормам для титанових сплавів, а також відносно невеликий розмір зерна сприяють досягненню високих механічних характеристик (табл. 2), що не поступаються властивостям литого та гарячедеформованого технічно чистого титану. Під час використання дисперсного гідрованого порошку висока відносна густина (98,5%) за помірного вмісту кисню забезпечує найбільші пластичні характеристики та достатню міцність. Зменшення густини до 97,1% за того ж вмісту кисню спричиняє помітне зниження пластичних характеристик через негативний вплив залишкових пор як концентраторів напружень, що призводять до раннього руйнування під час деформації. Водночас за відносно невисокої міцності 500...560 МПа, властивій для нелегованого титану, така зміна об'ємної частки пор практично не впливає на її характеристики. Вплив водню на механічні властивості добре видно під час порівняння матеріалів, отриманих із крупного титанового та гідрованого порошоків за однакових інших параметрів. Зниження вмісту кисню під час використання гідрованого титану суттєво підвищує пластичність та знижує міцність. Низька пластичність матеріалу, спеченого з титанового порошку, пояснюється, в першу чергу, зменшенням відносної густини до 91,4%, а крім того – вищим вмістом кисню.

**Таблиця 2. Основні характеристики технічно чистого титану, отриманого спіканням при 1250°C деяких зразків**

Вихідний порошок	Вміст кисню, mass. %	Тиск пресування, МПа	Відносна густина, %	$\sigma_{0,2}$	$\sigma_B$	$\delta$	$\psi$
				МПа		%	
TiH <sub>2</sub> дисперсний	0,15	960	98,5	475	566	24,8	36
TiH <sub>2</sub> дисперсний	0,15	320	97,1	490	562	20,4	34
TiH <sub>2</sub> крупний	0,13	320	95,1	423	487	20,3	27
Ti крупний	0,18	320	91,4	432	512	12,0	15

### ВИСНОВКИ

В порівняльних процесах отримання технічно чистого титану з порошоків гідриду титану та титану вплив водню проявляється на стадіях пресування стартових матеріалів і під час їх вакуумного нагрівання ще до досягнення температури ізотермічної витримки. Специфічні механічні властивості гідрованого титану, порівняно з титаном, є причиною формування особливої дрібнопористої мікроструктури під час пресування. Характерною відмінністю гідрованого титану від титанового порошку є дегідрування, що спричиняє активацію спікання на стадії

нагріву та зниження вмісту кисню в кінцевому матеріалі. Використання гідрованого титану як стартового матеріалу забезпечує поліпшення механічних характеристик спеченого технічно чистого титану.

*РЕЗЮМЕ.* Экспериментально исследована роль водорода в процессах получения технически чистого титана методом прессования и спекания порошков титана и гидрида титана. Сравнительный анализ их поведения показал, что изменение механических свойств при наводороживании материала определяет формирование специфической мелкопористой микроструктуры во время прессования гидридного порошка. Важной особенностью, отличающей гидрированный титан от титанового порошка, является дегидрирование при вакуумном нагреве, что вызывает активацию спекания, снижение содержания кислорода в конечном материале, и, как результат, улучшение механических характеристик спеченного технически чистого титана.

*SUMMARY.* Titanium and hydrogenated titanium powders were experimentally investigated in manufacturing of commercially pure titanium by press-and-sinter approach to clarify the role of hydrogen. Change of mechanical properties of titanium under hydrogen influence determines the specific fine porous microstructure of compacted hydrogenated powder. Important distinctive feature of hydrogenated titanium is dehydrogenation process under vacuum heating. The dehydrogenation results in activated sintering, decrease in oxygen content in final material and, hence, achievement of the improved mechanical properties of the sintered bulk titanium.

1. *Производство титановых сплавов и деталей экономичным методом порошковой металлургии для широкомасштабного промышленного применения* / О. М. Ивасишин, Д. Г. Саввакин, К. А. Бондарева и др. // Наука та інновації. – 2005. – № 2. – С. 45–57.
2. *Синтез сплава Ti–6Al–4V с низкой остаточной пористостью методом порошковой металлургии* / О. М. Ивасишин, Д. Г. Саввакин, Ф. Фроес и др. // Порошковая металлургия. – 2002. – № 7/8. – С. 54–64.
3. *Diffusion during powder metallurgy synthesis of titanium alloys* / О. М. Ivasishin, D. Eylon, V. I. Bondarchuk, D. G. Savvakina // Defect and Diffusion Forum. – 2008. – 277. – P. 177–185.
4. *Production of titanium components from hydrogenated titanium powder: Optimization of Parameters* / О. М. Ivasishin, D. G. Savvakina, V. S. Moxson et al. // Ti-2007 Science and technology (Proc. of 11<sup>th</sup> World Conf. on Ti, Japan Institute of Metals, Eds: M. Niinomi, S. Akiyama et al.). – 2007. – 1. – P. 757.
5. *Ивасишин О. М., Саввакин Д. Г., Гуменяк Н. М. Дегидрирование порошкового гидрида титана и его роль в активации спекания* // Металофізика та новітні технології. – 2011. – 33, № 7. – С. 899–917.
6. *Автоматизированный дилатометрический комплекс* / О. М. Ивасишин, В. Т. Черепин, В. Н. Колесник, Н. М. Гуменяк // Приборы и техника эксперимента. – 2010. – № 3. – С. 147–151.
7. *Авиационные материалы: Справ.* – М.: Всесоюз. ин-т авиационных материалов, 1975. – Т. 5. – 312 с.
8. *Матыцина З. А., Щур Д. А. Водород и твердофазные превращения в металлах, сплавах и фуллеритах.* – Днепропетровск: Наука и образование, 2002. – 420 с.
9. *Гидридные системы: Справ.* / Б. А. Колачев, А. А. Ильин, Б. А. Лавренко, Ю. В. Левинский. – М.: Металлургия, 1992. – 349 с.
10. *EPMA Synthesis of Ti–6Al–4V alloy using hydrogenated titanium* / О. М. Ivasishin, D. G. Savvakina, I. S. Bielov et al. / Proc. Of EURO PM2005 Conf. (Prague, 2–5.10.2005), Printed by EPMA. – 2005. – 1. – P. 115–120.
11. *Ma Qian.* Cold compaction and sintering of titanium and its alloys for near-net-shape or preform fabrication // Int. J. of Powder Metallurgy. – 2010. – 46, № 5. – P. 29–44.
12. *Брик В. Б. Диффузия и фазовые превращения в металлах и сплавах.* – К.: Наук. думка, 1985. – 232 с.
13. *Superabundant vacancies and enhanced diffusion in Pd–Rh alloys under high hydrogen pressure* / K. Watanabe, N. Okuma, Y. Fukai et al. // Scripta Materialia. – 1996. – 34, № 4. – P. 551–557.
14. *Nakamura K. and Fukai Y.* High-pressure studies of high-concentration phases of the Ti–H system // J. Alloys Compounds. – 1995. – 231. – P. 45–50.
15. *Goltsov V. A.* The phenomenon of controllable hydrogen phase nucleation and prospects for its use in metal science and engineering // Mater. Sci. & Engng. – 1981. – 49. – P. 109–125.
16. *Металлография титановых сплавов* / Под ред. С. Г. Глазунова, Б. А. Колачева. – М.: Металлургия, 1980. – 464 с.

Одержано 06.06.2011