

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(21) 202292626 (13) A1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2022.11.30

(51) Int. Cl. C22C 1/04 (2006.01)
C22C 14/00 (2006.01)

(22) Дата подачи заявки
2021.02.01

(54) СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПРОДУКТА В ВИДЕ ТИТАНОВОГО СПЛАВА

(31) 16/820,413

(72) Изобретатель:

(32) 2020.03.16

Фан Чжиган Зак, Ся Ян, Сунь Пэй,
Чжан Ин (US)

(33) US

(86) PCT/US2021/016047

(74) Представитель:

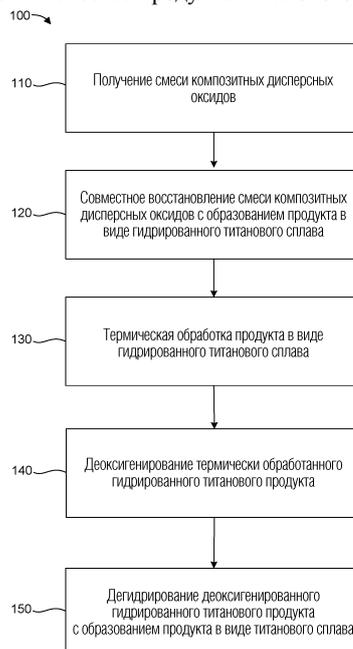
(87) WO 2021/188215 2021.09.23

Медведев В.Н. (RU)

(71) Заявитель:

ЮНИВЕРСИТИ ОФ ЮТА РИСЕРЧ
ФАУНДЕЙШН (US)

(57) Способ (100) получения продукта в виде дисперсного титанового сплава может включать получение (110) смеси композитных дисперсных оксидов с порошком TiO₂ и по меньшей мере одним порошком легирующего элемента. Смесь композитных дисперсных оксидов может быть подвергнута совместному восстановлению (120) с использованием металлического восстановителя в водородной атмосфере при температуре восстановления в течение времени восстановления, достаточного для образования продукта в виде гидрированного титанового сплава. Затем композитный гидрированный титановый продукт может быть подвергнут термической обработке (130) в водородной атмосфере и при температуре термической обработки для сокращения размера пор и удельной площади поверхности, с образованием термически обработанного гидрированного титанового продукта. Термически обработанный гидрированный титановый продукт может быть подвергнут деоксигенированию (140) для сокращения остаточного кислорода до менее 0,2 вес.% с образованием деоксигенированного гидрированного титанового продукта как дисперсного порошка. Деоксигенированный гидрированный титановый продукт необязательно может быть подвергнут дегидрированию (150) с образованием в качестве продукта титанового сплава в виде дисперсного порошка.



A1

202292626

202292626

A1

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

2420-576068EA/032

СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПРОДУКТА В ВИДЕ ТИТАНОВОГО СПЛАВА

Государственное финансирование

Настоящее изобретение выполнено с государственной поддержкой по гранту № DE-AR0000420, выданному Министерством энергетики. Правительство имеет определенные права на изобретение.

Уровень техники

Титан является прочным, легковесным, коррозионностойким и биосовместимым. Эта уникальная комбинация свойств делает его ценным природным ресурсом, весьма пригодным для многообразных потенциальных промышленных вариантов применения. Титан получали в промышленном масштабе по меньшей мере с 1948 года, и широко использовали в аэрокосмической, медицинской и оборонной отраслях промышленности. Например, обзор Геологической службы США, обзоры горнодобывающей промышленности в отношении титана сообщают, что приблизительно 67% проката и литья в течение 2011 года были использованы для промышленных и военных аэрокосмических вариантов применения. Пока что другие отрасли промышленности, где титан был бы полезным, все же в основном полагаются на сталь как универсальный материал. Высокая зависимость от стали не является неожиданной, поскольку производство титана стандартными способами может быть в двадцать раз дороже, чем производство стали. Основная часть этой высокой стоимости обусловлена косвенной природой известных способов, которые занимают много времени и требуют расхода больших количеств энергии, таких как способы карботермического восстановления и металлотермического восстановления хлорида титана, известные как процессы Кролла и Хантера. В более недавний период попытки выявления более экономичных способов получения титана включают процесс Армстронга, процесс электролиза FCC Cambridge, и тому подобные.

В дополнение к этим проблемам, уникальные трудности создает формирование титановых сплавов. Например, очень затруднительным является получение материалов из сплавов с высокой однородностью в больших количествах. Типичное получение титанового сплава начинается с подвергания губчатого титана, который часто представляет собой технически чистый титан (CP-Ti), и лигатуры (например, AlV) обработке в процессе вакуумной дуговой переплавки (VAR). Этот способ включает плавление электрода в медном тигле для получения однородной смеси губчатого титана и лигатуры. В промышленном масштабе для VAR-процессов также используют от 1 до 10 тонн слитков в печах, которые имеют высоту от десяти до двадцати футов (3-6,1 м). Чтобы получить высокочистые титановые сплавы, VAR-процесс нужно проводить многократно (например, 2-3 раза), что предусматривает циклическую выгрузку и подведение большого количества энергии. Таким образом, остается потребность в упрощенном и менее дорогостоящем способе получения металлического титана и, в

особенности, титановых сплавов.

Сущность изобретения

Для формирования порошкообразных титановых сплавов может быть использован способ легирования в твердом состоянии, легированных одним или многими элементами, такими как Al, Mo, V, Nb, Ta, Fe, Cr, Mn, Co, Cu, W, Al, Zr, Sn, Ni, Si, и другими элементами. Как правило, способ получения дисперсного продукта в виде титанового сплава может включать получение смеси композитных дисперсных оксидов из порошка TiO_2 и порошка по меньшей мере одного легирующего элемента. Смесь композитных дисперсных оксидов может быть совместно восстановлена с использованием металлического восстановителя, предпочтительно в по меньшей мере частично содержащей водород атмосфере, при температуре восстановления в течение времени восстановления, достаточного для образования продукта в виде гидрированного титанового сплава. Продукт в виде гидрированного титанового сплава может быть затем подвергнут термической обработке в атмосфере водорода и температуре термической обработки для сокращения размера пор и удельной площади поверхности, с образованием термически обработанного гидрированного титанового продукта. Термически обработанный гидрированный титановый продукт может быть деоксигенирован для сокращения содержания остаточного кислорода до уровня менее 0,3 вес.% (или часто <0,15%) с образованием деоксигенированного гидрированного титанового продукта. Деоксигенированный гидрированный титановый продукт необязательно может быть дегидрирован с образованием продукта в виде титанового сплава. Следует отметить, что деоксигенированный гидрированный титановый продукт и продукта в виде титанового сплава как продукт являются дисперсными порошками.

Тем самым были обрисованы, в довольно широком смысле, наиболее важные признаки изобретения, чтобы подробное описание его, которое следует, было лучше понято, и чтобы мог быть лучше оценен настоящий вклад в технологию. Другие признаки настоящего изобретения станут более ясными из нижеследующего подробного описания изобретения, приведенного с сопроводительными чертежами и пунктами прилагаемой формулы изобретения, или могут быть выявлены при практическом осуществлении изобретения.

Краткое описание чертежей

ФИГ. 1 представляет технологическую блок-схему, иллюстрирующую способ получения продукта в виде дисперсного титанового сплава.

ФИГ. 2А представляет график теоретических расчетов, показывающий относительное совместное восстановление определенных оксидов стехиометрическими количествами Mg в водороде.

ФИГ. 2В представляет воспроизведение ФИГ. 2А с увеличенной у-осью, чтобы более подробно показать соотношения гидридов и оксидов.

ФИГ. 2С иллюстрирует относительное совместное восстановление в водороде определенных оксидов с 1,2-кратными количествами Mg относительно

стехиометрического соотношения.

ФИГ. 2D иллюстрирует относительное совместное восстановление в водороде определенных оксидов с 1,5-кратными количествами Mg относительно стехиометрического соотношения.

ФИГ. 2E иллюстрирует относительное совместное восстановление в аргоне этих оксидов с 1,2-кратным стехиометрическим соотношением.

ФИГ. 2F иллюстрирует относительное совместное восстановление в аргоне этих оксидов с 1,5-кратным стехиометрическим соотношением.

ФИГ. 3A представляет полученную в сканирующем электронном микроскопе (SEM) микрофотографию частично спеченных частиц композитного металлоксидного сплава в соответствии с Примером 1.

ФИГ. 3B представляет SEM-микрофотографию в увеличенном виде фрагмента ФИГ. 3A.

ФИГ. 3C представляет SEM-микрофотографию гидрированного и восстановленного порошка сплава, полученного в соответствии с Примером 1.

ФИГ. 3D представляет SEM-микрофотографию в увеличенном виде фрагмента ФИГ. 3C.

ФИГ. 3E представляет SEM-микрофотографию термически обработанного порошка сплава, полученного в соответствии с Примером 1.

ФИГ. 3F представляет SEM-микрофотографию в увеличенном виде фрагмента ФИГ. 3E.

ФИГ. 3G представляет SEM-микрофотографию деоксигенированного порошка сплава, полученного в соответствии с Примером 1.

ФИГ. 3H представляет SEM-микрофотографию в увеличенном виде фрагмента ФИГ. 3G.

ФИГ. 4A представляет SEM-микрофотографию частично спеченных частиц композитного металлоксидного сплава в соответствии с Примером 2.

ФИГ. 4B представляет SEM-микрофотографию в увеличенном виде фрагмента ФИГ. 4A.

ФИГ. 4C представляет SEM-микрофотографию гидрированного и восстановленного порошка сплава, полученного в соответствии с Примером 2.

ФИГ. 4D представляет SEM-микрофотографию термически обработанного порошка сплава, полученного в соответствии с Примером 2.

ФИГ. 4E представляет SEM-микрофотографию в увеличенном виде фрагмента ФИГ. 4D.

ФИГ. 4F представляет SEM-микрофотографию деоксигенированного порошка сплава, полученного в соответствии с Примером 2.

ФИГ. 4G представляет SEM-микрофотографию в увеличенном виде фрагмента ФИГ. 4F.

ФИГ. 5A представляет SEM-микрофотографию частично спеченных частиц

композитного металлоксидного сплава в соответствии с Примером 3.

ФИГ. 5B представляет SEM-микрофотографию в увеличенном виде фрагмента ФИГ. 5A.

ФИГ. 5C представляет SEM-микрофотографию гидрированного и восстановленного порошка сплава, полученного в соответствии с Примером 3.

ФИГ. 5D представляет SEM-микрофотографию в увеличенном виде фрагмента ФИГ. 5C.

ФИГ. 5E представляет SEM-микрофотографию термически обработанного порошка сплава, полученного в соответствии с Примером 3.

ФИГ. 5F представляет SEM-микрофотографию в увеличенном виде фрагмента ФИГ. 5E.

ФИГ. 5G представляет SEM-микрофотографию деоксигенированного порошка сплава, полученного в соответствии с Примером 3.

ФИГ. 5H представляет SEM-микрофотографию в увеличенном виде фрагмента ФИГ. 5G.

ФИГ. 6A представляет SEM-микрофотографию частично спеченных частиц композитного металлоксидного сплава в соответствии с Примером 4.

ФИГ. 6B представляет SEM-микрофотографию в увеличенном виде фрагмента ФИГ. 6A.

ФИГ. 6C представляет SEM-микрофотографию гидрированного и восстановленного порошка сплава, полученного в соответствии с Примером 4.

ФИГ. 6D представляет SEM-микрофотографию в увеличенном виде фрагмента ФИГ. 6C.

ФИГ. 6E представляет SEM-микрофотографию термически обработанного порошка сплава, полученного в соответствии с Примером 4.

ФИГ. 6F представляет SEM-микрофотографию в увеличенном виде фрагмента ФИГ. 6E.

ФИГ. 7A представляет SEM-микрофотографию частично спеченных частиц композитного металлоксидного сплава в соответствии с Примером 5 (A5).

ФИГ. 7B представляет SEM-микрофотографию в увеличенном виде фрагмента ФИГ. 7A.

ФИГ. 7C представляет SEM-микрофотографию частично спеченных частиц композитного металлоксидного сплава, полученного в соответствии с Примером 5 (A6).

ФИГ. 7D представляет SEM-микрофотографию в увеличенном виде фрагмента ФИГ. 7C.

ФИГ. 7E представляет SEM-микрофотографию образца A5 после совместного восстановления в соответствии с Примером 5.

ФИГ. 7F представляет SEM-микрофотографию образца A6 после совместного восстановления в соответствии с Примером 5.

ФИГ. 7G представляет SEM-микрофотографию образца A5 после термической

обработки в соответствии с Примером 5.

ФИГ. 7H представляет SEM-микрофотографию образца А6 после термической обработки в соответствии с Примером 5.

ФИГ. 7I представляет SEM-микрофотографию образца А5 после деоксигенирования в соответствии с Примером 5.

ФИГ. 7J представляет SEM-микрофотографию образца А6 после деоксигенирования в соответствии с Примером 5.

Эти чертежи приведены для иллюстрирования различных аспектов изобретения, и не предполагаются ограничивающими область в плане размеров, материалов, конфигураций, расположений и пропорций, если иное не ограничено пунктами формулы изобретения.

Подробное описание варианта осуществления изобретения

В то время как примерные варианты осуществления описаны достаточно подробно, чтобы квалифицированные специалисты в этой области технологии могли практически осуществить изобретение, должно быть понятно, что могут быть осуществлены другие варианты исполнения, и что могут быть сделаны различные изменения изобретения без выхода за пределы смысла и области настоящего изобретения. Так, нижеследующее более подробное описание вариантов осуществления настоящего изобретения не предполагается ограничивающим область изобретения, как заявленного, но представлено только для целей иллюстрации, и не для ограничения в описании признаков и характеристик настоящего изобретения, для изложения наилучшего варианта исполнения изобретения, и в достаточной мере позволяющего квалифицированному специалисту в этой области технологии осуществить изобретение на практике. Соответственно этому, область настоящего изобретения должна определяться только пунктами прилагаемой формулы изобретения.

Определения

В описываемом и заявленном настоящем изобретении будет применена следующая терминология.

Формы единственного числа включают объекты во множественном числе, если контекст четко не предписывает иное. Так, например, ссылка на «восстановитель» включает указание на один или многие из таких материалов, и ссылка на «подвергание» подразумевает одну или многие такие стадии.

Как используемый здесь в отношении идентифицированных свойства или обстоятельства, термин «по существу» подразумевает степень отклонения, которая достаточно мала, чтобы не создавать измеримого приуменьшения идентифицированных свойства или обстоятельства. Точная степень допустимого отклонения в некоторых случаях может зависеть от конкретного контекста.

Как применяемый здесь, термин «соседний» имеет отношение к близости двух структур или элементов. В частности, элементы, которые указаны как «соседние», могут быть либо смежными, либо соединенными. Такие элементы также могут быть близкими

или вплотную друг к другу, без необходимости в контакте между собой. Точная степень близости в некоторых случаях может зависеть от конкретного контекста.

Как используемые здесь, «гидрированные» продукты представляют собой такие, в которых водород введен либо формированием водородных соединений, растворением водорода, или комбинацией обоих механизмов. Растворенный водород существует как междоузельный элемент внутри кристаллической решетки металла. Ti с растворенным водородом называют твердым раствором Ti с водородом. Напротив, гидридные соединения представляют собой такие, в которых водород химически связан с соответствующим металлом (например, гидрид титана, или тому подобный). Полностью гидрированный титан известен как гидрид титана с формулой TiH_2 . Однако гидрид титана также может быть менее, чем полностью гидрированным, и тогда формула может быть записана как TiH_{2-x} .

Как применяемый здесь, термин «дисперсный» предназначен для обозначения мелкого порошка или продуктов в виде частиц, имеющих размер менее, чем около 1 мм, и чаще всего менее, чем около 500 мкм.

Как используемые здесь, многочисленные детали, структурные элементы, композиционные элементы, и/или материалы, могут быть для удобства представлены в общем списке. Однако эти списки следует толковать так, как если бы каждый член списка являлся индивидуально идентифицированным как отдельный и уникальный член. Так, ни один индивидуальный член не следует рассматривать как *фактически* эквивалентный любому другому члену того же списка, на основе только представления его в общей группе, без указания на иное.

Как применяемый здесь, термин «по меньшей мере один из» предполагается синонимичным выражению «один или многие из». Например, «по меньшей мере один из А, В и С» напрямую включает только А, только В, только С, или каждую из комбинаций.

Как используемый здесь, термин «около» применяется для придания допустимости отклонения и впечатления, связанных с данным термином, показателем или значением. Степень гибкости для конкретной переменной величины может быть легко определена квалифицированным специалистом в этой области технологии. Однако, если не оговорено иное, термин «около», как правило, подразумевает допустимость отклонения менее 2%, и чаще всего менее 1%, и в некоторых случаях менее 0,01%. Указание конкретного значения также ясно раскрывает точность этого значения так, что «около 4» также включало бы «ровно 4». Кроме того, все процентные доли представляют весовой процент, если не указано иное.

Концентрации, количества и другие численные значения могут быть представлены здесь в формате диапазонов. Должно быть понятно, что такой формат диапазонов применяют только для удобства и краткости, и его следует интерпретировать гибко как включающий не только численные значения, четко указанные как пределы диапазона, то также как включающий все индивидуальные численные значения или поддиапазоны, входящие в пределы этого диапазона, как если бы были четко указаны каждое численное

значение и поддиапазон. Например, численное значение от около 1 до около 4,5 следует понимать как включающее не только определенно указанные пределы от около 1 до около 4,5, но также включающее индивидуальные числа, такие как 2, 3, 4, и поддиапазоны, такие как от 1 до 3, от 2 до 4, и т.д. Тот же принцип применим к диапазонам, указывающим только одно численное значение, таким как «менее, чем около 4,5», что следует интерпретировать как включающее все вышеуказанные значения и диапазоны. Кроме того, такая интерпретация должна быть применена, независимо от ширины диапазона или описываемых характеристик.

Любые стадии, указанные в любом способе или процессе в пунктах формулы изобретения, могут быть исполнены в любом порядке, и не ограничены до порядка, приведенного в пунктах формулы изобретения. Ограничения «средство плюс функция» или «стадия плюс функция» будут использованы только там, где для конкретного ограничения пункта формулы изобретения все из следующих условий представлены в этом ограничении: а) четко указаны «средство для» или «стадия для»; и б) четко оказана соответствующая функция. Структура, материал или действия, которые поддерживают функцию «средство для», определенно указаны здесь в описании. Соответственно, область изобретения скорее должна определяться только пунктами прилагаемой формулы изобретения и их законными эквивалентами, нежели приведенными здесь описаниями и примерами.

Со ссылкой в общем на ФИГ. 1, способ 100 получения продукта в виде дисперсного титанового сплава может включать получение 110 смеси композитных дисперсных оксидов. Смесь композитных дисперсных оксидов может включать порошок TiO_2 и порошок по меньшей мере одного легирующего элемента. Способ 100 также может включать совместное восстановление 120 смеси композитных дисперсных оксидов с использованием металлического восстановителя в полностью или частично водородной атмосфере при температуре восстановления в течение времени восстановления, достаточного для формирования продукта в виде гидрированного титанового сплава. После совместного восстановления 120 может быть выполнена термическая обработка 130 продукта в виде гидрированного титанового сплава. Стадия термической обработки может быть проведена в водородной атмосфере и при температуре термической обработки, достаточной для сокращения размера пор и удельной площади поверхности, с образованием термически обработанного гидрированного титанового продукта. Способ 100 может дополнительно включать деоксигенирование 140 термически обработанного гидрированного титанового продукта для снижения содержания остаточного кислорода до уровня менее 0,3 вес.% (или часто менее 0,15 вес.%) с образованием дисперсного деоксигенированного гидрированного титанового продукта. В некоторых случаях гидрированный титановый продукт желательно может обеспечивать хранение и долговременную стабильность. Однако при получении конечного титанового продукта может быть желательным дегидрированный продукт. Соответственно этому, способ 100 необязательно может включать дегидрирование 150 деоксигенированного гидрированного

титанового продукта с образованием продукта в виде дисперсного титанового сплава. Каждая из этих стадий более подробно обсуждается ниже.

В качестве источника титана порошок TiO_2 может включать любой источник порошкообразного диоксида титана. Источник порошкообразного диоксида титана может быть получен из любого подходящего источника, такого как природные материалы, выделенные из земли и/или предварительно обработанных материалов, таких как природный рутил (TiO_2), ильменит ($FeTiO_3$), и лейкоксен (продукт метафорического изменения содержащих титан минералов). Такие материалы могут содержать различные количества диоксида титана. Сырьевая титановая руда как исходный материал может быть подвергнута нагреванию для повышения процентного содержания титана. Как правило, сырьевая руда может иметь содержание оксида титана от около 50 до около 65 вес.%. Хотя могут быть применены другие способы, сырьевая титановая руда может быть подвергнута карботермальному восстановлению с образованием TiO_2 -шлака. Такой низкосортный TiO_2 -шлак часто может содержать около 80 вес.% оксида титана, хотя могут быть достигнуты уровни от около 70 до 90 вес.% вариацией условий подачи и обработки. Конкретные условия могут варьировать, однако, в качестве основного принципа, такое карботермическое восстановление может включать нагревание до температуры от около $1000^\circ C$ до $1600^\circ C$. Результатом является TiO_2 -шлак, который, в дополнение к TiO_2 , включает другие продукты реакций или примеси, такие как передельный чугун. Обогащенный шлак (UGS) может иметь содержание TiO_2 от около 92 до около 95 вес.%. Другие известные гидрометаллургические или химические металлургические способы могут быть привлечены к получению высококонцентрированного сырьевого материала с содержанием TiO_2 свыше 80 вес.%, и в некоторых случаях вплоть до 99 вес.%.

Как бы то ни было, порошок TiO_2 может включать примеси, но по меньшей мере 50%, и часто свыше 80%, чаще всего более, чем около 95% TiO_2 , и в некоторых случаях более, чем около 99 вес.% TiO_2 , и в других случаях свыше 99,5 вес.% TiO_2 . Источник порошка TiO_2 может быть приобретен почти с любым размером частиц. Общедоступный имеющийся на рынке чистый порошок TiO_2 часто может иметь частицы с размером от около 0,2 мкм до 0,3 мкм, которые могут быть слишком мелкими для надежной описываемой здесь обработки. Однако источник порошка TiO_2 может иметь частицы с размером от около 50 нм до около 500 мкм, часто от около 1 мкм до около 100 мкм, в некоторых случаях от 3 мкм до 80 мкм, и часто от 20 мкм до 60 мкм, и в некоторых случаях около 30 мкм. Например, источник порошка TiO_2 , продаваемый как пигмент, сформирован с размером менее 300 нм. Такой порошок может быть использован в качестве источника материала для этого способа, но может быть сначала сделан более крупнозернистым гранулированием и спеканием. Полученные частицы металлического Ti или TiH_2 имеют средние размеры частиц свыше 20 микрон (мкм), и часто более 30 микрон (мкм), во избежание чрезмерного захватывания кислорода во время обработки и хранения. Этот размер частиц источника может быть скорректирован размалыванием,

спеканием, агломерированием, и тому подобным, как более полно обсуждается далее. Подобным образом, источник порошка TiO_2 может иметь удельную площадь поверхности от $0,1 \text{ м}^2/\text{г}$ до $100 \text{ м}^2/\text{г}$, и в некоторых случаях от $30 \text{ м}^2/\text{г}$ до $50 \text{ м}^2/\text{г}$ (по измерению методом BET (Брунауэра-Эммета-Теллера)). В частности, во время обработки порошкообразный TiO_2 может быть временно преобразован в промежуточные оксиды титана, такие как, но без ограничения этим, Ti_2O_3 , Ti_5O_9 , и тому подобные. Такие промежуточные оксиды титана также могут быть пригодными для использования в этом способе.

В качестве дополнительного дисперсного источника композит по меньшей мере одного порошка легирующего элемента может включать элементарные металлы, оксиды металлов, гидриды металлов, или их комбинации. В одном случае порошок по меньшей мере одного легирующего элемента представляет собой порошкообразный оксид металла. Неограничивающие примеры подходящих порошкообразных оксидов металла могут включать Al_2O_3 , V_2O_5 , CuO , MnO , V_2O_3 , Fe_2O_3 , Nb_2O_5 , ZrO_2 , MoO_3 , MoO_2 , Cr_2O_3 , SnO_2 , SiO_2 , Ta_2O_5 , CoO , WO_3 , NiO , и их комбинации, включающие оксиды элементов из вышеуказанного списка в переменных валентных состояниях. Например, V_2O_3 может обеспечивать лучшую смачиваемость и меньшие времена выдержки или температуры, чем V_2O_5 , во время спекания (то есть, стадий гомогенизации).

Альтернативно, или в дополнение, по меньшей мере один порошкообразный легирующий элемент может включать элементарный металл. Неограничивающие примеры подходящих элементарных металлов включают Al, Mo, V, Nb, Ta, Fe, Cr, Mn, Co, Cu, W, Zr, Sn, Ni, Si, и их комбинации. В одном примере по меньшей мере один порошкообразный легирующий элемент может включать гидрид металла. Неограничивающие примеры подходящих гидридов металлов включают гидрид алюминия, гидрид ванадия, гидрид ниобия, гидрид тантала, гидрид циркония, гидрид кремния, и их комбинации.

В одном примере порошкообразный легирующий элемент может также включать смесь оксидов и элементарного порошка. Как бы то ни было, выбор порошкообразных легирующих элементов может зависеть от желательного продукта в виде титанового сплава. Надлежащие молярные соотношения элементарных металлов в сырьевом порошке могут быть выбраны, чтобы получить желательный сплав. Неограничивающие примеры титановых сплавов, которые могут быть получены, включают Ti-6Al-4V, Ti-2,5Cu, Ti-8Mn, Ti-3Al-2,5V, Ti-5Al-2,5Fe, Ti-6Al-7Nb, Ti-13Nb-13Zr, Ti-15Mo-5Zr, Ti-10V-2Fe-3Al, Ti-8V-3Al-6Cr-4Mo-4Zr, Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo-0,1Si, Ti-15Mo-3Al-2,7Nb-0,25Si, Ti-15Mo-2Sn-4Zr-4Mo-2Cr-1Fe, и тому подобные.

Необязательно, порошкообразный оксид металла или композитная порошкообразная смесь может быть получена перед совместным восстановлением, таким как предварительное восстановление, очистка, укрупнение частиц, гомогенизация, и тому подобные. Например, порошкообразный оксид металла может быть предварительно восстановлен до иного состояния окисления, отдельно от стадии совместного восстановления. В одном случае V_2O_5 может быть восстановлен до V_2O_3 .

В некоторых случаях получение смеси композитных дисперсных оксидов может включать снижение содержания примесей. Например, порошок TiO_2 и/или порошкообразные легирующие элементы могут быть подвергнуты предварительному выщелачиванию для удаления примесей, которые нежелательны (то есть, мешают обработке или снижают ценность конечного продукта). Неограничивающие примеры примесей, которые могут быть удалены, включают кремний, оксид кремния, алюминий, хром, ванадий, натрий, железо, магний, и тому подобные. Содержание примесей может быть сокращено, или они могут быть удалены любым подходящим способом, таким, но без ограничения, как выщелачивание (например, раствором NaOH), электролиз, осаждение, вымывание, и тому подобные. Например, в зависимости от качества исходного сырья и желательного качества конечного продукта в виде сплава, кремний может быть удален растворением в кислоте или осаждением. В некоторых случаях желательное содержание кремния в конечном титановом сплаве как продукте может быть меньше, чем около 0,1 вес.%, и в некоторых случаях менее 0,04 вес.%. Соответственно этому, для дополнительного снижения содержания кремния может быть выполнена необязательная стадия десиликации. В качестве общего принципа, может быть желательным снижение содержания кремния в твердых веществах до уровня менее 0,04 вес.%, и часто менее 0,015 вес.%.

В других случаях, в качестве проведения предварительного восстановления может быть желательным корректирование величины частиц до желательного заданного размера. В одном конкретном примере смесь композитных дисперсных оксидов может быть укрупнена размалыванием, гомогенизацией, высушиванием и измельчением, удалением связующего материала и спеканием, и дроблением. Размалывание порошка TiO_2 и по меньшей мере одного порошкообразного легирующего элемента может образовывать оксидный сырьевой порошок, имеющий заданный размер частиц. Размалывание может быть выполнено для достижения заданного размера частиц от 100 до 1000 нм, и чаще всего от 200 до 600 нм.

Гомогенизация оксидного сырьевого порошка может образовывать композитный однородный агломерат. Гомогенизация может быть проведена перемешиванием оксидного сырьевого порошка в смеси воды и подходящего суспендирующего агента. Суспендирующий агент может служить для суспендирования частиц в воде для обеспечения более равномерного смешения при последующем высушивании. Неограничивающие примеры суспендирующих агентов могут включать полиэтиленгликоль (PEG), поливиниловый спирт (PVA), и тому подобные. Массовое отношение оксидного сырьевого порошка к воде может варьировать в любом функциональном количестве для обеспечения однородного смешения порошков. Однако, в качестве общего принципа, массовое отношение воды к сырьевому порошку может составлять от около 0,5:1 до 3:1, от 0,8:1 до 1,5:1, и в некоторых случаях около 1:1. Суспендирующий агент также может быть введен в количестве, достаточном для создания однородной смеси порошков. В качестве общего принципа, суспендирующий агент может

составлять от 0,5 до 5 вес.% смеси оксидов. Вода необязательно может быть предварительно нагрета для полного и быстрого растворения PEG или других суспендирующих агентов.

Высушиванием и измельчением композитного однородного агломерата может быть получен гомогенизированный композитный оксидный порошок. Высушивание может быть проведено при температурах выше температуры выпаривания воды, тогда как измельчение может быть выполнено для разделения агломерата. Как правило, измельчение скорее может включать только высвобождение агломерированных частиц, нежели сокращение размера частиц. В качестве общего принципа, размеры высушенных и измельченных порошков могут варьировать в диапазоне от около 50 до 200 меш, и в одном примере составлять 100 меш.

Удалением связующего материала и спеканием гомогенизированного композитного оксидного порошка может быть получен спеченный композитный оксидный материал. Удаление связующего материала и спекание могут быть выполнены при атмосферных давлениях, тогда как удаление связующего материала и спекание обычно проводят в многочисленных стадиях, например, в стадии низкотемпературного удаления связующего материала и стадии высокотемпературного удаления связующего материала. Например, температура удаления связующего материала обычно может быть в диапазоне от около 100°C до около 400°C. Как только удаление связующего материала завершено, смесь может быть нагрета до температуры спекания от около 1000°C до 1800°C. Стадия спекания может быть проведена для укрупнения оксидных частиц. Удаление связующего материала и спекание могут быть выполнены в единственной стадии нагревания, хотя обычно могут быть использованы многочисленные стадии нагревания. Длительности удаления связующего материала и спекания, как правило, могут составлять от около 2 часов до около 24 часов, и чаще всего от около 3 часов до 8 часов. Подобным образом, спекание обычно может быть проведено в течение времени от около 2 часов до около 8 часов. Промежуточные стадии нагревания для достижения температур удаления связующего материала и спекания, а также охлаждения до комнатной температуры, также могут приводить к совокупной продолжительности удаления связующего материала и спекания от около 12 до 48 часов. В некоторых случаях удаление связующего материала и спекание могут действовать как стадия гомогенизации, чтобы повысить однородность распределения Ti и порошка легирующего металла во всем композитном порошке.

Спекание также может обуславливать некоторое агломерирование порошка. В результате этого для разделения агломерированного порошка может быть выполнена стадия измельчения. Спеченный композитный оксидный порошок может быть в форме агломерированных частиц, каждая из которых имеет различные оксиды металлов, физически связанные друг с другом, или может быть смесью, где каждая частица представляет собой единственный оксид металла. Независимо от этого, измельчение спеченного композитного оксидного материала приводит к образованию спеченного

гомогенизированного композитного оксидного порошка, имеющего увеличенный размер частиц относительно заданной величины частиц. Увеличенный размер частиц может варьировать, но, как правило, составляет от около 0,5 мкм до около 300 мкм, и часто от около 10 мкм до около 250 мкм, и в некоторых случаях от 25 мкм до 50 мкм. Такое увеличение размера частиц сырьевого порошка может сокращать вероятности нежелательного выгорания, и иным образом стабилизировать подаваемый порошок.

Совместное восстановление смеси композитных дисперсных оксидов может включать подвергание смеси воздействию металлического восстановителя в водородной атмосфере при температуре восстановления для получения продукта в виде гидрированного титанового сплава. Как правило, металлический восстановитель в виде твердого дисперсного материала может быть физически смешан со смесью композитных дисперсных оксидов, и затем нагрет до температуры восстановления. Металлический восстановитель может иметь более высокий окислительный потенциал, чем у титана. Присутствие водорода содействует дестабилизации Ti-O-системы и облегчает восстановление смеси оксидов металлическим восстановителем. После восстановления восстановленный продукт охлаждают от температуры восстановления до комнатной температуры. Сохранение водородной атмосферы во время охлаждения будет приводить к образованию гидрида титана. Точное содержание водорода в Ti-сплаве зависит от конкретных температур и времени выдерживания при этих температурах. Как правило, при охлаждении печи титановый продукт в конце будет представлять собой гидриды титана как продукты с 3-4 вес.% водорода. В стадии совместного восстановления образуется гидрированный титановый сплав как продукт, химически отделенный от металлических примесей. «Химически отделенный» означает, что титан не является сплавленным или химически связанным с другими металлическими примесями, иными, нежели легирующие элементы.

Металлический восстановитель может представлять собой по меньшей мере один из магниевого восстановителя и кальциевого восстановителя. В одном примере металлический восстановитель представляет собой магниевый восстановитель, включающий Mg. Необязательно может быть добавлен $MgCl_2$ и примешан для стимулирования реакции. В принципе, реакция восстановления может протекать только под действием Mg and H_2 . Однако, чтобы повысить кинетическую характеристику скорости реакции, реакция может быть проведена в среде расплавленной соли. Например, может быть использован $MgCl_2$. При температуре реакции $MgCl_2$ находится в расплавленном состоянии, что стимулирует реакцию, но он не участвует в реакции восстановления. Температура восстановления для магниевого металлического восстановителя, как правило, может быть в диапазоне от около 600°C до около 950°C, и чаще всего от около 645°C до 800°C. Восстановитель может присутствовать в массовом отношении оксидов к восстановителю от 1:1 до 1:5, и чаще всего от около 1:1 до 1:2. Хотя это описано здесь более подробно, металлический восстановитель может быть введен по меньшей мере в стехиометрических количествах, и в некоторых случаях вплоть до 6-

кратного молярного количества Ti и легирующих элементов.

Например, ФИГ. 2 иллюстрирует относительное совместное восстановление определенных оксидов в стехиометрических количествах Mg в водороде. ФИГ. 2В представляет воспроизведение ФИГ. 2А с увеличенной у-осью, чтобы более подробно показать соотношения гидридов и оксидов. Следует отметить, что количество TiO значительно возрастает при температуре выше, чем около 600°C. Кроме того, Al присутствует как TiAl при температуре от около 500°C до 800°C, тогда как V присутствует в виде элементарного V при всех температурах. Подобным образом, ФИГ. 2С иллюстрирует относительное совместное восстановление в водороде определенных оксидов с 1,2-кратными количествами Mg относительно стехиометрического соотношения. Следует отметить, что количество TiO значительно сокращается при температуре выше 700°C, сравнительно с количеством TiO в системе с 1-кратными стехиометрическими количествами Mg (ФИГ. 2А). ФИГ. 2D иллюстрирует относительное совместное восстановление в водороде определенных оксидов с 1,5-кратными количествами Mg относительно стехиометрического соотношения. Количество TiO дополнительно снижается при температуре выше 700°C с этим 1,5-кратным увеличением стехиометрического содержания Mg, сравнительно с ФИГ. 2А и В. ФИГ. 2В, С и D показывают влияние количеств Mg на количество TiO при температуре выше 700°C, например, чем больше остается TiO, тем в меньшей мере завершается восстановление. В качестве точки сравнения, ФИГ. 2Е и 2F иллюстрируют относительное совместное восстановление в аргоне этих оксидов с 1,2- и 1,5-кратным стехиометрическим соотношением. Примечательно, что применение аргона вместо водорода приводит к более независимой от температуры вариации, и создает больше TiO при повышенных температурах, сравнительно с совместным восстановлением в водороде.

В альтернативном варианте, металлический восстановитель может быть одним или обоими из Ca и CaH₂. Кальций может быть эффективным, хотя температура восстановления должна быть от около 750°C до 850°C, которая в общем является более высокой, чем в случае Mg в качестве восстановителей. Независимо от выбранного восстановителя, температура восстановления может быть достаточной для поддержания металлического восстановителя в расплавленном состоянии во время совместного восстановления (например, 649°C для Mg, 714°C для MgCl₂, 842°C для Ca, и 772°C для CaCl₂).

В еще одном альтернативном варианте, расплавленные соли могут быть использованы для облегчения процесса совместного восстановления, поскольку кинетические скорости реакций могут быть улучшены применением приведенной в жидкое состояние соли. Более конкретно, расплавленные соли имеют очень высокую проводимость и облегчают перенос электронов во время реакции восстановления. Расплавленные соли также действуют так, что способствуют растворению побочных продуктов, таких как MgO или CaO, во время процесса восстановления. В дополнение к монометаллическому хлориду, бинарные соли, такие как MgCl₂+NaCl, MgCl₂+KCl, и

$MgCl_2+CaCl_2$, могут быть использованы вместе с другими двойными и тройными солевыми смесями.

Независимо от конкретных металлических восстановителей, концентрация газообразного водорода может поддерживаться во время совместного восстановления так, чтобы образовывать гидрированный титановый сплав как продукт. Совместное восстановление, как правило, включает три стадии, то есть, начальное нагревание, стадию выдерживания и охлаждение. Начальное нагревание чаще всего может быть выполнено от примерно комнатной температуры до температуры восстановления. Во время начального нагревания может быть применен инертный газ, такой как аргон, хотя мог бы быть использован водород. В одном примере совместное восстановление проводят нагреванием до температуры восстановления в атмосфере инертного газа, и затем создают атмосферу водорода по достижении около 10% величины температуры восстановления. Температуры восстановления от около 700°C до около 800°C могут быть применимыми в зависимости от выбранных восстановителей, в том числе смесей восстановителей. Температура восстановления может поддерживаться в течение желательного времени выдерживания, достаточного для совместного восстановления оксида титана и оксидов металлов. Длительности выдерживания могут варьировать, но, как правило, составляют от 4 до 24 часов, в некоторых случаях от 4 до 18 часов, и чаще всего от 6 до 8 часов. Стадия совместного восстановления может проводиться в достаточной мере до достижения содержания кислорода в гидрированном титановом сплаве как продукте на уровне менее, чем около 3 вес.%, и чаще всего менее, чем около 2 вес.%, и в некоторых случаях около 1 вес.%. Большинство этого остаточного кислорода находится в форме растворенного кислорода (то есть, твердого раствора) в металлическом сплаве.

Термодинамическая движущая сила для восстановления TiO_2 с использованием Mg может быть значительно повышена в присутствии водорода. Водород действует как средство временной дестабилизации (например, легирующего элемента), способствуя восстановлению TiO_2 и оксидов легирующих металлов во время стадии восстановления. Присутствие водорода во время деоксигенирования может обеспечивать удаление кислорода действием Mg (то есть, или Ca), пока содержание кислорода не станет достаточно низким (то есть, <0,2 вес.%). Однако содержание водорода в Ti является функцией температуры. Например, при относительно высоких температурах (>400°C) Ti содержит водород, но он неравномерно присутствует в виде гидрида. Скорее водород может быть растворен в Ti до некоторой степени без образования гидрида, то есть, TiH_2 или TiH_{2-x} . Хотя давления могут варьировать, давление при восстановлении обычно является примерно атмосферным, и, как правило, в пределах около 100% атмосферного давления.

В дополнение, образование скорее TiH_2 , нежели металлического Ti, является благоприятным, поскольку металлический титан больше склонен к формированию сплавов с другими элементами, такими как Fe, удаление которого может быть затруднительным. В дополнение, TiH_2 имеет совершенно уникальные химические

свойства. Он не растворяется в воде, устойчив к умеренно кислотным растворам, и создает минимальную или никакую растворимость для других примесей в обогащенном TiO_2 материале. Кроме того, TiH_2 невосприимчив к захватыванию кислорода, по сравнению с металлическим Ti , что способствует удерживанию уровней кислорода низкими в конечном металлическом продукте. Следует отметить, что нерастворимость TiH_2 в воде обусловлена кинетической пассивацией его водой. При температуре восстановления, которая в этом процессе является высокой температурой, содержание водорода в Ti является относительно низким. Сплав (то есть, Ti плюс легирующие металлы) представляет собой твердый раствор водорода в Ti . При этой температуре может происходить легирование. Однако после охлаждения материала в водородной атмосфере, поскольку содержание водорода в Ti возрастает, он будет постепенно преобразовываться в TiH_2 . После того, как он образует TiH_2 , его будет более затруднительно, чем если бы он был металлическим Ti , растворять в любом из многих легирующих элементов. Соответственно этому, этот способ обеспечивает регулирование легирования, где TiH_2 действует как фактор ограничения легирования до тех металлов, которые должны быть введены преднамеренно. Эти свойства приводят к состоянию, в котором продукт прямого восстановления очищенного TiO_2 может быть последовательно подвергнут выщелачиванию для удаления других загрязняющих элементов, для отделения и очистки TiH_2 . Хотя химическая устойчивость TiH_2 обеспечивает возможность отделения его от других примесей, если размер частиц TiH_2 слишком мал, например, в субмикрометрическом масштабе, он также может становиться растворимым в тех растворах.

В одном примере стадия охлаждения может предусматривать водородную атмосферу, где обязательно включен инертный газ. Концентрация необязательного инертного газа может варьировать, чтобы тщательно поддерживать гидрирование и формирование TiH_2 . Таким образом, после восстановления, термической обработки и деоксигенирования материал титанового сплава может быть охлажден. Во время охлаждения равновесное содержание водорода в Ti будет возрастать со снижением температуры, при том же давлении (например, 1 атм (0,1 МПа) и потоке газообразного водорода). После того, как продукт был полностью охлажден до комнатной температуры, титан по большей части находится в состоянии гидроксида.

Примечательно, что совместное восстановление склонно образовывать пористый материал, имеющий увеличенную площадь поверхности. Хотя результаты могут варьировать, гидрированный титановый сплав как продукт является дисперсным, который может иметь удельную площадь поверхности от $0,1 \text{ м}^2/\text{г}$ до $100 \text{ м}^2/\text{г}$, и средний диаметр частиц от 1 мкм до 100 мкм. Размер и морфология пористого материала, как правило, наследуются гидрированным сплавом как продуктом, образованным восстановлением посредством Mg в водороде.

После совместного восстановления гидрированный титановый сплав как продукт может включать гидрид титанового сплава, гидрид титана, гидриды легирующих

металлов, чистый элементарный титан, и прочие элементарные легирующие металлы, в то же время также включая MgO как побочный продукт совместного восстановления вместе с непрореагировавшим MgCl₂. MgO может быть удален в стадии выщелачивания. Например, для выщелачивания MgO и оставления продукта, обогащенного гидрированным титановым сплавом, могут быть применены слабые кислоты, такие, но без ограничения этим, как разбавленная HCl, органические кислоты, раствор HCl-HNO₃, уксусная кислота, хлорид аммония, и тому подобные. Разбавленный водный раствор HCl является особенно эффективным для вымывания MgO с получением чистого очищенного продукта в виде гидрированного титанового сплава. Как правило, этот сплав как продукт может иметь содержание титана более, чем около 95 вес.%. Полученная соляная кислота может быть при необходимости повторно использована в процессе выщелачивания, и остаток продан.

После совместного восстановления может быть проведена стадия термической обработки нагреванием до температуры термической обработки, чтобы уплотнить и укрупнить порошок, результатом которой является сокращение величины пор и уменьшение удельной площади поверхности. Термическая обработка также может обеспечивать более однородный размер частиц и морфологию наружной поверхности. В качестве примера, температуры термической обработки составляет от 700°C до 1500°C, и в некоторых случаях около 1100°C. Кроме того, применяют водородную атмосферу, когда гидрированный титановый сплав как продукт нагревают до температуры термической обработки. Во время термической обработки может быть использован инертный газ, когда гидрированный титановый сплав как продукт нагревают до температуры термической обработки, и затем заменяют его на водородную атмосферу (например, необязательно смешанную с инертным газом). Термическая обработка может включать время выдерживания при температуре термической обработки в водородной атмосфере. Хотя условия могут варьировать, могут быть достаточными длительности выдерживания от около 1 минуты до 10 часов, и чаще всего от 1 до 4 часов. Охлаждение после термической обработки, как правило, может включать сохранение по меньшей мере достаточного газообразного водорода для поддержания гидрирования продукта в виде гидрированного титанового сплава. Так, в некоторых случаях смесь водорода и инертного газа (например, аргона) может сохраняться во время охлаждения, хотя только один водород также мог бы быть использован во время охлаждения. Водородная атмосфера также может поддерживаться во время охлаждения, чтобы контролировать содержание водорода в охлажденном продукте. Например, чрезмерно высокое содержание водорода может сделать продукт хрупким. На этой стадии хрупкий материал может быть желательным, так как он может быть измельчен на частицы с заданным размером. После термической обработки частицы могут быть связаны друг с другом с образованием агломерированной объемистой массы. Чтобы получить порошкообразный продукт, желательно быть в состоянии разрушить объемистую массу в порошок с желательным размером частиц. Если во время охлаждения не применяют водород, будет получен

металлический Ti, превращение которого в порошок может оказаться весьма затруднительным. Еще одно преимущество формирования гидрида после термической обработки состоит в предотвращении захватывания материалом чрезмерного количества кислорода. Некоторого незначительного поглощения кислорода трудно избежать, но такое поглощение кислорода, как правило, должно быть сведено к минимуму. В качестве общего принципа, стадия термической обработки регулирует содержание водорода в термически обработанном порошке, варьирующее между долей немногочисленного процента, и часто между 0,5 и 3,0%, корректированием концентрации водорода в водородной атмосфере. В некоторых случаях порошок гидрированного титанового сплава с небольшой величиной содержания водорода (например, от 1,0 до 2 вес.%) является благоприятным для разделения частиц, которые могут быть частично связанными во время термической обработки.

Хотя укрупнение посредством термической обработки может варьировать в зависимости от материалов и условий, в качестве общего правила, порошок с укрупненными частицами может быть в форме агломерированного пористого сыпучего материала, который может быть измельчен и, необязательно, размолот до частиц желательного заданного размера. Размер частиц после измельчения и размалывания зависит от степени измельчения. Термическая обработка закрывает мелкие поры, обеспечивая размеры пор менее 10 микрон (мкм). Поэтому после проведения измельчения в порошок с размерами частиц в диапазоне 10-100 микрон (мкм) индивидуальные частицы представляют собой сплошные частицы. Без термической обработки, без закрывания мелких пор, частицы с размерами 10-100 микрон (мкм) будут представлять собой мелкопористую губку. В одном примере термически обработанный гидрированный титановый продукт представляет собой укрупненный порошок, имеющий более грубую удельную площадь поверхности от 0,01 м²/г до 0,5 м²/г, и в некоторых случаях от 0,08 м²/г до 0,15 м²/г, и средний диаметр частиц от около 10 до около 1000 мкм, и в некоторых случаях около 300 мкм, и часто от около 50 мкм до около 150 мкм. Конкретный идеальный диапазон размеров также будет зависеть от предполагаемого применения порошка.

Размер и однородность дисперсного порошка могут влиять на качество и стабильность последующей обработки. Так, в некоторых случаях может быть желательным измельчение термически обработанного гидрированного титанового продукта для сокращения агломерирования и образования дисперсного порошка, имеющего средний размер частиц от 1 мкм до 1000 мкм, предпочтительно 10-200 мкм.

Хотя большинство кислорода, присутствующего в виде оксидов, может быть удалено в стадии совместного восстановления, остаточный кислород может присутствовать в форме небольших количеств оксидов и некоторого небольшого количества растворенного кислорода в твердом растворе. Кислород (O) имеет высокую растворимость в титане. В α -Ti растворимость составляет до 33,3 ат.% (14,3 вес.%). Растворенный кислород также оказывает вредное влияние на механические свойства Ti-

сплавов. Даже 0,35 вес.% кислорода могут значительно ухудшать механические свойства продуктов титановых сплавов, в особенности пластичность. Опять же, условия обработки могут обеспечивать переменные результаты содержания кислорода, гидрированный и термически обработанный титановый сплав как продукт все еще может иметь от около 0,5 вес.% до около 3 вес.% кислорода, что приблизительно является таким же, как содержание кислорода в продукте совместного восстановления до термической обработки.

Соответственно этому, проводят дополнительную отдельную стадию деоксигенирования для дополнительного снижения содержания кислорода. Деоксигенирование может быть выполнено нагреванием термически обработанного гидрированного титанового продукта с деоксигенирующим агентом при температуре деоксигенирования, и опять же в водородной атмосфере. Неограничивающие примеры подходящих деоксигенирующих агентов включают Mg, Ca и CaH_2 . Как правило, деоксигенирование может быть стимулировано применением расплавленной соли в качестве деоксигенирующей среды для повышения кинетических скоростей реакции. Примеры расплавленных солей могут включать, но без ограничения этим, MgCl_2 и CaCl_2 . В еще одном конкретном примере расплавленная соль может представлять собой эвтектическую соль галогенида кальция, включающую CaCl_2 и по меньшей мере один из KCl, LiCl и NaCl. Неограничивающие примеры кальциевых солей могут включать CaCl_2 , CaBr_2 , CaI_2 , $\text{CaCl}_2\text{-LiCl}$, $\text{CaCl}_2\text{-KCl}$, $\text{CaCl}_2\text{-MgF}_2$, $\text{CaCl}_2\text{-LiF}$, $\text{CaCl}_2\text{-KF}$, $\text{CaCl}_2\text{-NaF}$, $\text{CaCl}_2\text{-NaBr}$, $\text{CaCl}_2\text{-LiBr}$, $\text{CaCl}_2\text{-KBr}$, $\text{CaCl}_2\text{-NaI}$, $\text{CaCl}_2\text{-LiI}$, $\text{CaCl}_2\text{-KI}$, $\text{CaBr}_2\text{-LiCl}$, $\text{CaBr}_2\text{-KCl}$, $\text{CaBr}_2\text{-MgF}_2$, $\text{CaBr}_2\text{-LiF}$, $\text{CaBr}_2\text{-KF}$, $\text{CaBr}_2\text{-NaF}$, $\text{CaBr}_2\text{-NaBr}$, $\text{CaBr}_2\text{-LiBr}$, $\text{CaBr}_2\text{-KBr}$, $\text{CaBr}_2\text{-NaI}$, $\text{CaBr}_2\text{-LiI}$, $\text{CaBr}_2\text{-KI}$, $\text{CaI}_2\text{-LiCl}$, $\text{CaI}_2\text{-KCl}$, $\text{CaI}_2\text{-MgF}_2$, $\text{CaI}_2\text{-LiF}$, $\text{CaI}_2\text{-KF}$, $\text{CaI}_2\text{-NaBr}$, $\text{CaI}_2\text{-LiBr}$, $\text{CaI}_2\text{-KBr}$, $\text{CaI}_2\text{-NaI}$, $\text{CaI}_2\text{-LiI}$, $\text{CaI}_2\text{-KI}$, $\text{CaCl}_2\text{-CaBr}_2$, $\text{CaCl}_2\text{-CaI}_2$, $\text{CaCl}_2\text{-CaF}_2$, $\text{CaBr}_2\text{-CaI}_2$, $\text{CaBr}_2\text{-CaF}_2$, $\text{CaI}_2\text{-CaF}_2$, и их комбинации.

Как правило, эвтектическая соль галогенида кальция может быть смешана с твердым кальцием в присутствии продукта в виде титанового сплава при температурах ниже температуры плавления кальция. Эвтектическая соль галогенида кальция может быть сформирована смешением галогенида кальция с галогенидом щелочного металла и нагреванием до эвтектической температуры плавления ниже температуры плавления кальция (то есть, 842°C). Чаще всего эвтектическая температура плавления может составлять по меньшей мере величину по меньшей мере на 30°C ниже температуры деоксигенирования. В еще одном конкретном примере деоксигенирующий агент представляет собой Mg с MgCl_2 в качестве среды расплавленной соли. При деоксигенировании также может быть использовано совсем небольшое количество деоксигенирующего агента. Например, может быть подходящим отношение термически обработанного гидрированного титанового продукта к деоксигенирующему агенту от 1:0,2 до 1:1.

Как правило, температура деоксигенирования является достаточной для расплавления как деоксигенирующего агента, так и солевой среды. Стадия деоксигенирования может быть проведена нагреванием термически обработанного

гидрированного титанового продукта в атмосфере инертного газа до уровня в пределах около 10% температуры деоксигенирования, и затем поддержанием водородной атмосферы в течение времени выдерживания деоксигенирования. В качестве примера, температура деоксигенирования может быть от 650°C до 800°C. Как правило, температура деоксигенирования может быть достаточной для расплавления деоксигенирующего агента и любой соли как расплавленной солевой среды, в то же время также обеспечивая достаточную термодинамическую движущую силу для реакции. Как бы то ни было, деоксигенирование может иметь результатом сокращение остаточного кислорода в деоксигенированном гидрированном титановом продукте до менее, чем 0,2 вес.%, и в некоторых случаях до менее, чем 0,15 вес.%. Кроме того, деоксигенированный гидрированный титановый продукт часто может иметь сниженную площадь поверхности, сравнительно с термически обработанным гидрированным титановым продуктом. В одном примере сниженная удельная площадь поверхности составляет от 0,05 до 0,5 м²/г.

С термодинамической точки зрения, существует предел минимизации кислорода в Ti с использованием Mg (без водорода) при повышенных температурах, такой как ~1,5 вес.% при 600°C. В дополнение, для деоксигенирования титана требуется диффузия атомов кислорода внутри титана (когда уровень кислорода составляет менее 14,3 вес.%). Когда деоксигенирование титана проводят при температуре выше ~900°C, титан претерпевает превращение из гексагональной плотноупакованной (HCP) в объемно-центрированную кубическую (BCC) кристаллическую структуру. В последней структуре диффузия кислорода становится относительно более активной. До достижения температуры превращения титана скорость диффузии кислорода является низкой; однако после превращения в BCC-структуру при высокой температуре выше температуры превращения перемещение атомов происходит более чем в 100 раз быстрее, чем в HCP-структуру.

Кальций представляет собой один вариант дополнительной минимизации кислорода от ~2 вес.% до менее 0,2 вес.% при высокой температуре. В одном примере металлический Ca может быть смешан с титановым порошком и нагрет до повышенной температуры деоксигенирования. В качестве общего принципа, могут быть подходящими температуры от около 500°C до около 1000°C. В одном аспекте в качестве восстановителя может быть применен CaH₂. CaH₂ способен минимизировать содержание кислорода в Ti до уровня менее, чем 0,2 вес.%.

Так, в одном примере порошок гидрированного и термически обработанного титанового сплава, полученный в процессе совместного восстановления магнием или гидридом магния, может быть смешан с CaH₂ или CaH₂/CaCl₂, и нагрет до температуры выше, чем температура в процессе совместного восстановления магнием или гидридом магния, и выдержан при ней в течение достаточного периода времени, чтобы обеспечить удаление содержащегося остаточного кислорода в порошке титана или гидрида титана. Непрореагировавшие CaH₂, CaCl₂ и образованный CaO в продукте процесса совместного восстановления с CaH₂ могут быть затем вымыты для получения порошка

деоксигенированного гидрированного титанового сплава с минимизированным остаточным кислородом.

Необязательно способ может дополнительно включать удаление остаточного металлического восстановителя и соответствующих оксидов восстановителя из продукта в виде гидрированного титанового сплава или термически обработанного гидрированного титанового продукта перед деоксигенированием. Деоксигенирование также может иметь результатом формирование CaO или MgO. В результате деоксигенирующий агент и остаточные CaO или MgO могут быть удалены выщелачиванием после деоксигенирования. Например, выщелачивание может быть проведено так, как описано ранее в отношении удаления таких материалов после совместного восстановления или для получения сырьевых порошков.

После деоксигенирования порошок сплава может быть сохранен в форме гидрида, поскольку гидрид минимизирует поглощение кислорода во время хранения сравнительно с негидридными формами. Таким образом, когда порошок сплава готов для использования, порошок средства может быть дегидрирован для удаления водорода (то есть, в том числе гидрида и остаточного растворенного водорода), обычно до содержания менее, чем около 60 млн^{-1} .

Когда желателен негидрированный сплав как продукт, дегидрирование может включать нагревание деоксигенированного гидрированного титанового продукта в не содержащей водород атмосфере, достаточной для вытеснения водорода из деоксигенированного гидрированного титанового продукта, с образованием продукта в виде титанового сплава, имеющего содержание водорода менее, чем около 100 млн^{-1} . Дегидрирование обычно может быть проведено при температурах от 400°C до 800°C . Дегидрирование обычно может сохранять как размер пор, так и удельную площадь поверхности.

Благоприятным образом способ исключает электролиз, хлорирование и восстановление хлорида титана. Способы также избегают расплавления оксидов титана, оксидов металлов, титана или металлов во время исполнения способа (то есть, восстановления, термической обработки, деоксигенирования, дегидрирования, и т.д.). По существу способ может быть исполнен в условиях полностью твердого состояния.

Кроме того, титановый сплав как продукт может быть использован в качестве исходного материала для VAR-процесса. Более конкретно, вместо введения как губчатого Ti, так и лигатуры в VAR-печь, титановый сплав как продукт может быть непосредственно введен как единственный подводимый материал. Титановый сплав как продукт может быть подобным образом применен в других способах легирования в твердом состоянии, так, но без ограничения этим, как плазменная плавка, электронно-лучевая плавка, и тому подобные.

В соответствии с вышеуказанными принципами, способ альтернативно может включать введение легирующих металлов после восстановления оксидов титана. Например, способ получения продукта в виде дисперсного титанового сплава может

включать получение смеси дисперсных оксидов, включающей порошок оксида титана. Смесь дисперсных оксидов может быть восстановлена с использованием металлического восстановителя в водородной атмосфере при температуре восстановления в течение времени восстановления, достаточного для образования гидрированного титанового продукта. По меньшей мере один легирующий элемент может быть введен в гидрированный титановый продукт с образованием композитного гидрированного титанового продукта. Композитный гидрированный титановый продукт может быть подвергнут термической обработке в водородной атмосфере и при температуре термической обработки для сокращения размера пор и удельной площади поверхности, с образованием продукта в виде термически обработанного гидрированного титанового сплава. Термически обработанный гидрированный титановый сплав как продукт может быть деоксигенирован для сокращения остаточного кислорода до менее, чем около 0,3 вес.%, с образованием деоксигенированного гидрированного титанового продукта. Необязательно, деоксигенированный гидрированный титановый продукт может быть дегидрирован с образованием продукта в виде титанового сплава, где деоксигенированный гидрированный титановый продукт и титановый сплав как продукт являются дисперсными. Каждая из этих стадий, материалов и условий могут быть выполнены с использованием инструкций и принципов, изложенных выше в отношении совместного восстановления, хотя некоторые производительности и преимущества могут быть утрачены или быть иными.

Как правило, по меньшей мере один порошкообразный легирующий элемент представляет собой элементарный металл. Подобным образом, в некоторых случаях стадии введения и термической обработки выполняют одновременно, хотя легирующие металлы могут быть введены непосредственно перед термической обработкой.

ПРИМЕР 1

Порошок TiO_2 в виде наноразмерного пигмента был получен от фирмы Kronos. Порошок Al_2O_3 с величиной частиц менее 1 мкм и 99,9%-ной чистотой был получен от фирмы Alfa Aesar. Порошок V_2O_5 , имеющий 99,6%-ную чистоту и размер частиц -10 меш, был приобретен как промышленный продукт от фирмы Alfa Aesar. Порошок V_2O_5 был размолот в течение 12 часов для получения частиц с размером менее 1 мкм. Три исходных порошка были гомогенизированы с образованием однородной порошковой смеси примешиванием композитного порошка в 1,0%-ный водный раствор PEG при массовом отношении воды к порошку 1:1. Следует отметить, что исходные порошки могут быть введены в раствор по отдельности или в виде композитной смеси. Первая партия включала 600 г TiO_2 , 45,3 г Al_2O_3 , и 28,6 г V_2O_5 . Затем смесь перемешивали в течение 2 часов для получения однородной смеси. Влажную смесь высушили в лотке и измельчили до величины около 100 меш. Затем высушенный материал нагревали до 700°C в течение около 2 часов для удаления связующих материалов, и затем нагревали (со скоростью 10°C/минуту) до температуры около 1200°C в течение около 4 часов для частичного спекания порошка, как показано в ФИГ. 3А и 3В, с образованием агломерированного

порошка композитных частиц. Стадию удаления связующих материалов и спекания проводили в атмосфере аргона. Оксид титана и частицы легирующих оксидов связывались друг с другом с образованием более крупных композитных частиц с широким распределением по величине (например, средний размер частиц 128,8 мкм, среднеквадратичное отклонение 0,13, и удельная площадь поверхности по BET 0,85 м²/г). Анализ методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDS) композитных частиц показан в Таблице 1.

Таблица 1: EDS-анализ композитных частиц.

Элемент	Вес.%	Ат.%
O	34,31	60,06
Al	03,57	03,70
Ti	59,39	34,73
V	02,74	01,51

Затем порошок агломерированных композитных частиц смешали со смесью Mg и MgCl₂ в качестве восстановителя, и нагревали от комнатной температуры в атмосфере аргона до температуры восстановления 750°C. Материалы были смешаны с массовым соотношением «оксид:Mg:MgCl₂» 1:0,66:1. Затем атмосферу аргона вытеснили водородом, и температуру поддерживали в течение 12 часов для восстановления порошка сплава. Затем восстановленный порошкообразный сплав охладили до комнатной температуры в чистом водороде или смеси водорода и аргона, чтобы поддерживать гидрирование порошка. ФИГ. 3С и 3D иллюстрируют гидрированный и восстановленный порошкообразный сплав, имеющий большинство оксидов восстановленными и с оставленной пористой морфологией. Содержание кислорода после совместного восстановления составляло 1,92 вес.% (А1).

Затем гидрированный и восстановленный порошкообразный сплав нагревали под аргоном от комнатной температуры до температуры около 1100°C, в каковой момент аргон заместили водородной атмосферой, и выдерживали в течение 3 часов как стадию термической обработки для закрывания пор. Затем термически обработанный порошок охладили до комнатной температуры в смеси аргона и водорода или в чистом водороде. ФИГ. 3Е и 3F иллюстрируют термически обработанный и укрупненный порошкообразный сплав. Полученный порошкообразный сплав имел средний размер частиц 96,85 мкм и удельную площадь поверхности 0,14 м²/г.

Затем термически обработанный порошкообразный сплав подвергли деоксигенированию смешением с Mg и MgCl₂ в качестве деоксигенирующего агента, в массовом соотношении «порошкообразный сплав:Mg:MgCl₂» 1:0,2:0,3. Смесью нагревали от комнатной температуры до 740°C под аргоном, и затем выдерживали при этой температуре в водородной атмосфере в течение 4 часов. Концентрацию водорода поддерживали при величине от 1 до 4 вес.% во время охлаждения для получения деоксигенированного гидрированного порошкообразного сплава, как показано в ФИГ. 3G

и 3Н. Полученный деоксигенированный порошкообразный сплав имел средний размер частиц 79,52 мкм и удельную площадь поверхности 0,21 м²/г. Следует отметить, что размер частиц и морфология оставались по существу одинаковыми до и после деоксигенирования. Таблица 2 показывает изменения среднего размера частиц и удельной площади поверхности на различных стадиях получения сплава. Результаты показывают, что средний размер частиц сокращается вследствие термической обработки и деоксигенирования. Это обусловлено удалением кислорода из оксидов и сжатием частиц во время термической обработки. Удельная площадь поверхности резко сокращается после термической обработки, поскольку поры закрываются вследствие термической обработки. Поскольку титан проявляет высокое сродство к кислороду, сокращение удельной площади поверхности также может содействовать уменьшению количества кислорода, присоединенного к поверхности титана.

Таблица 2: Средний размер частиц, удельная площадь поверхности по BET и кислород на различных стадиях

Стадии	После укрупнения спеканием	После термической обработки	После деоксигенирования
Средний размер частиц	128,8 мкм	96,85 мкм	79,52 мкм
Удельная площадь поверхности по BET	0,85 м ² /г	0,14 м ² /г	0,16 м ² /г
Кислород, %	1,92 (после восстановления)	2,37	0,25

ПРИМЕР 2

Условия Примера 1 были в основном повторены с 10%-ным увеличением по весу добавления исходного оксида алюминия. Три исходных порошка гомогенизировали с образованием однородной порошковой смеси примешиванием композитного порошка в 2%-ный по весу водный раствор PEG при массовом отношении воды к порошку 1:1. Первая партия включала 600 г TiO₂, 49,8 г Al₂O₃, и 28,6 г V₂O₅. Затем смесь перемешивали в течение 2 часов для получения однородной смеси. Влажную смесь высушили в лотке и измельчили до величины около 100 меш. Затем высушенный материал нагревали до 700°C в течение около 2 часов для удаления связующих материалов, и затем нагревали (со скоростью 10°C/минуту) до температуры около 1200°C в течение около 4 часов для частичного спекания порошка, как показано в ФИГ. 4А и 4В, с образованием агломерированного порошка композитных частиц. Стадию удаления связующих материалов и спекания проводили в атмосфере аргона.

Затем порошок агломерированных композитных частиц смешали со смесью Mg и MgCl₂ в качестве восстановителя, и нагревали от комнатной температуры в атмосфере

аргона до температуры восстановления 750°C. Материалы были смешаны с массовым соотношением «оксид:Mg:MgCl₂» 1:0,66:1. Затем атмосферу аргона вытеснили водородом, и температуру поддерживали в течение 12 часов для восстановления порошка сплава. Затем восстановленный порошкообразный сплав охладили до комнатной температуры в чистом водороде или смеси водорода и аргона, чтобы поддерживать гидрирование порошка. ФИГ. 4С иллюстрирует гидрированный и восстановленный порошкообразный сплав, имеющий большинство оксидов восстановленными и с оставленной пористой морфологией. Содержание кислорода после совместного восстановления составляло 2,48 вес.% (A2).

Затем гидрированный и восстановленный порошкообразный сплав нагревали под аргоном от комнатной температуры до температуры около 1100°C, в каковой момент аргон заместили водородной атмосферой, и выдерживали в течение 6 часов как стадию термической обработки для закрывания пор. Затем термически обработанный порошок охладили до комнатной температуры в смеси аргона и водорода или в чистом водороде. ФИГ. 4D и 4E иллюстрируют термически обработанный и укрупненный порошкообразный сплав. Полученный порошкообразный сплав было более затруднительно измельчать, чем порошок A1, вследствие более длительного времени выдерживания.

Затем термически обработанный порошкообразный сплав подвергли деоксигенированию смешением с Mg и MgCl₂ в качестве деоксигенирующего агента, в массовом соотношении «порошкообразный сплав:Mg:MgCl₂» 1:0,2:0,3. Смесь нагревали от комнатной температуры до 740°C под аргоном, и затем выдерживали при этой температуре в водородной атмосфере в течение 4 часов. Концентрацию водорода поддерживали при величине от 1-4 вес.% во время охлаждения для получения деоксигенированного гидрированного порошкообразного сплава, как показано в ФИГ. 4F и 4G. Полученный деоксигенированный порошкообразный сплав был более неравномерным, чем порошок A1, и имел средний размер частиц 177,83 мкм и удельную площадь поверхности 0,14 м²/г. Следует отметить, что размер частиц и морфология оставались по существу одинаковыми до и после деоксигенирования. Таблица 3 показывает изменения содержания кислорода в порошкообразном сплаве на различных стадиях получения сплава.

Таблица 3: содержание кислорода на различных стадиях

Стадии	После восстановления	После термической обработки	После деоксигенирования
Кислород, %	2,48	2,76	0,15

ПРИМЕР 3

Условия Примера 1 были в основном повторены с 10%-ным увеличением по весу добавления исходного оксида алюминия. Три исходных порошка гомогенизировали с образованием однородной порошковой смеси примешиванием композитного порошка в

2%-ный по весу водный раствор PEG при массовом отношении воды к порошку 1:1. Первая партия включала 600 г TiO_2 , 49,8 г Al_2O_3 , и 28,6 г V_2O_5 . Затем смесь перемешивали в течение 2 часов для получения однородной смеси. Влажную смесь высушили в лотке и измельчили до величины около 100 меш. Затем высушенный материал нагревали до 700°C в течение около 2 часов для удаления связующих материалов, и затем нагревали (со скоростью $10^\circ\text{C}/\text{минуту}$) до температуры около 1200°C в течение около 4 часов для частичного спекания порошка, как показано в ФИГ. 5А и 5В, с образованием агломерированного порошка композитных частиц. Стадию удаления связующих материалов и спекания проводили в атмосфере аргона.

Затем порошок агломерированных композитных частиц смешали со смесью Mg и MgCl_2 в качестве восстановителя, и нагревали от комнатной температуры в атмосфере аргона до температуры восстановления 750°C . Материалы были смешаны с массовым соотношением «оксид:Mg: MgCl_2 » 1:0,66:1. Затем атмосферу аргона вытеснили водородом, и температуру поддерживали в течение 12 часов для восстановления порошка сплава. Затем восстановленный порошкообразный сплав охладили до комнатной температуры в смеси водорода и аргона, чтобы поддерживать гидрирование порошка. ФИГ. 5С и 5D иллюстрируют гидрированный и восстановленный порошкообразный сплав, имеющий большинство оксидов восстановленными и с оставленной пористой морфологией. Содержание кислорода после совместного восстановления составляло 1,28 вес.% (А3).

Затем гидрированный и восстановленный порошкообразный сплав нагревали под аргоном от комнатной температуры до температуры около 1100°C , в каковой момент аргон заместили водородной атмосферой, и выдерживали в течение 3 часов как стадию термической обработки для закрывания пор. Затем термически обработанный порошок охладили до комнатной температуры в смеси аргона и водорода. ФИГ. 5Е и 5F иллюстрируют термически обработанный и укрупненный порошкообразный сплав. Полученный порошкообразный сплав было более затруднительно измельчать, чем порошок А1, вследствие умеренно высокой температуры выдерживания. Таким образом, могли бы быть применены более низкая температура выдерживания и более длительная продолжительность выдерживания.

Затем термически обработанный порошкообразный сплав подвергли деоксигенированию смешением с Mg и MgCl_2 в качестве деоксигенирующего агента, в массовом соотношении «порошкообразный сплав:Mg: MgCl_2 » 1:0,2:0,3. Смесью нагревали от комнатной температуры до 740°C под аргоном, и затем выдерживали при этой температуре в водородной атмосфере в течение 4 часов. Концентрацию водорода поддерживали при величине от 1-4 вес.% во время охлаждения для получения деоксигенированного гидрированного порошкообразного сплава, как показано в ФИГ. 5G и 5H. Полученный деоксигенированный порошкообразный сплав был более неравномерным, чем порошок А1, и имел средний размер частиц 145,32 мкм и удельную площадь поверхности $0,16 \text{ м}^2/\text{г}$. Следует отметить, что размер частиц и морфология оставались по существу одинаковыми до и после деоксигенирования. Таблица 4

показывает изменения содержания кислорода в порошкообразном сплаве на различных стадиях получения сплава

Таблица 4: содержание кислорода на различных стадиях

Стадии	После восстановления	После термической обработки	После деоксигенирования
Кислород, %	1,28	1,34	0,15

ПРИМЕР 4

Опять повторили тот же базовый процесс, как в Примере 1, за исключением применения V_2O_3 в качестве источника порошка оксида ванадия вместо V_2O_5 . Порошок V_2O_5 размолоти до частиц величиной менее 1 мкм, и нагревали в атмосфере водорода при 600°C в течение 3 часов в первой стадии, и затем при 900°C в течение 5 часов во второй стадии. Первоначальные 40 г V_2O_5 были предварительно восстановлены до 31,85 г порошка V_2O_3 .

Три исходных порошка гомогенизировали с образованием однородной порошковой смеси примешиванием композитного порошка в 2%-ный по весу водный раствор PEG при массовом отношении воды к порошку 1:1. Первая партия включала 600 г TiO_2 , 45,3 г Al_2O_3 , и 28,6 г V_2O_3 . Затем смесь перемешивали в течение 2 часов для получения однородной смеси. Влажную смесь высушили в лотке и измельчили до величины около 100 меш. Затем высушенный материал нагревали до 700°C в течение около 2 часов для удаления связующих материалов, и затем нагревали (со скоростью $10^\circ\text{C}/\text{минуту}$) до температуры около 1200°C в течение около 4 часов для частичного спекания порошка, как показано в ФИГ. 6А и 6В, с образованием агломерированного порошка композитных частиц. Стадию удаления связующих материалов и спекания проводили в атмосфере аргона.

Затем порошок агломерированных композитных частиц смешали со смесью Mg и $MgCl_2$ в качестве восстановителя, и нагревали от комнатной температуры в атмосфере аргона до температуры восстановления 750°C . Материалы были смешаны с массовым соотношением «оксид:Mg: $MgCl_2$ » 1:0,66:1. Затем атмосферу аргона заменили водородом, и температуру поддерживали в течение 12 часов для восстановления порошка сплава. Затем восстановленный порошкообразный сплав охладили до комнатной температуры в смеси водорода и аргона, чтобы поддерживать гидрирование порошка. ФИГ. 6С и 6D иллюстрируют гидрированный и восстановленный порошкообразный сплав, имеющий большинство оксидов восстановленными и с оставленной пористой морфологией. Содержание кислорода после совместного восстановления составляло 1,16 вес.% (А3).

Затем гидрированный и восстановленный порошкообразный сплав нагревали под аргоном от комнатной температуры до температуры около 1100°C , в каковой момент аргон заместили водородной атмосферой, и выдерживали в течение 2 часов как стадию термической обработки для закрывания пор. Затем термически обработанный порошок охладили до комнатной температуры в смеси аргона и водорода. ФИГ. 6Е и 6F

иллюстрируют термически обработанный и укрупненный порошкообразный сплав. Полученный порошкообразный было легче измельчать, чем порошок А2.

Затем термически обработанный порошкообразный сплав подвергли деоксигенированию смешением с Mg и $MgCl_2$ в качестве деоксигенирующего агента, в массовом соотношении «порошкообразный сплав:Mg:MgCl₂» 1:0,2:0,3. Смесь нагревали от комнатной температуры до 740°C под аргоном, и затем выдерживали при этой температуре в водородной атмосфере в течение 10 часов. Концентрацию водорода поддерживали при величине от 1-4 вес.% во время охлаждения для получения деоксигенированного гидрированного порошкообразного сплава. Полученный деоксигенированный порошкообразный сплав имел конечное содержание кислорода 0,15 вес.%, 6,88% алюминия и 4,82% ванадия, которые были близки к техническим условиям для сплава Ti-6Al-4V.

ПРИМЕР 5

Повторили условия Примера 4, за исключением предварительного восстановления V_2O_5 , включенного в первую стадию при 600°C в течение 3 часов и вторую стадию при 900°C в течение 5 часов. Удаление связующих материалов и спекание также проводили, как в Примере 4, за исключением того, что первую партию (А5) охлаждали под водородом, и вторую партию (А6) охлаждали в атмосфере воздуха. ФИГ. 7А и 7В показывают образец А5 после спекания. ФИГ. 7С и 7Д показывают образец А6 после спекания.

Порошки подвергли совместному восстановлению, как в Примере 4. ФИГ. 7Е показывает результаты совместного восстановления А5, имеющего содержание кислорода 2,08%. ФИГ. 7F показывает результаты совместного восстановления А6, имеющего содержание кислорода 5,04%.

Затем восстановленный порошок подвергли термической обработке, как в Примере 4, с результатами для А5 и А6, показанными в ФИГ. 7G и 7H, соответственно. Эти порошки затем подвергли деоксигенированию, как в Примере 4. ФИГ. 7I и 7J иллюстрируют деоксигенированные порошки. Деоксигенированный порошкообразный сплав А5 имел содержание кислорода 0,087 вес.%, тогда как порошок А6 имел содержание кислорода 0,25 вес.%. Деоксигенированный порошкообразный сплав А5 имел средний размер частиц 102,32 мкм, и удельную площадь поверхности 0,11 м²/г. Деоксигенированный порошкообразный сплав А6 имел средний размер частиц 74,17 мкм, и удельную площадь поверхности по BET 0,35 м²/г. Результаты EDS-анализа также показали, что содержание Al и V в каждом из А5 и А6 были вполне близки к целевым (то есть, 7,57 вес.% и 7,66 вес.% для Al, и 4,36 вес.% и 4,11 вес.% для V), с содержанием алюминия выше, чем заданные 6 вес.%.

Сравнение

Таблица 5 показывает содержание кислорода как функцию удельной площади поверхности по BET для различных партий. Результаты показывают, что содержание кислорода после деоксигенирования в сплавах Ti-6Al-4V повышается с увеличением

удельной площади поверхности по BET. Эти результаты также показывают, что кислород, присоединенный к поверхности частиц, вносит наибольший вклад в общее содержание кислорода. Удельную площадь поверхности можно сохранять при $<0,15 \text{ м}^2/\text{г}$ по меньшей мере для того, чтобы обеспечить достижение содержания кислорода после деоксигенирования согласно стандарту ASTM B299 ($<0,15 \text{ вес.}\%$).

Таблица 5: содержание кислорода сравнительно с удельной площадью поверхности по BET в различных партиях

Партия №	A1	A2	A3	A4	A5
Удельная площадь поверхности ($\text{м}^2/\text{г}$)	0,21	0,14	0,16	0,16	0,11
Содержание кислорода (вес.%)	0,26	0,15	0,15	0,15	0,087

Стадия термической обработки оказывает значительное влияние на удельную площадь поверхности. В этой стадии частицы активированы для закрытия пор под действием тепла. Более высокая температура и более длительная продолжительность выдерживания в обоих случаях эффективны для закрытия пор. Однако высокая температура и длительная продолжительность выдерживания также могут вызывать комкование и делают порошки более твердыми для разрушения. Чтобы разрешить эту проблему, водород подавали во время охлаждения для образования TiH_x , который относительно легко разрушается при комнатной температуре.

Обзор SEM-изображений на различных стадиях показал обогащенные Al области и обогащенные V области, четко обнаруживаемые после удаления связующих материалов и спекания оксидов Ti, Al и V. После восстановления распределение элементов было более однородным для обоих легирующих элементов. Однако обогащенные Al и V области едва ли могли быть обнаружены после термической обработки и деоксигенирования, чем показано, что гомогенизация элементов происходит на протяжении всего процесса формирования сплава. Подобным образом, выполнили линейное сканирование на поперечном сечении порошка сплава Ti-6Al-4V после деоксигенирования. Линейное сканирование показало подобные тенденции для каждого из трех элементов к равномерному распределению в частицах сплавов.

Также провели анализ методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDS) на деоксигенированных образцах A1, A2 и A3. Были сняты спектры на поперечном сечении стандартного образца сплава Ti-6Al-4V, и десять частиц были выбраны для анализа, и была определена вариация от частицы к частице. Результаты показывают, что вариация от частицы к частице составляет величину в пределах 0,8 для Al и 0,46 для V. Результаты измерений для содержания Al и V составляли 7,34% и 3,76%, по отдельности, что отличается от данного состава, анализированного методом ICP (индуктивно-связанной плазмы). Таким образом, сравнительно с данным составом, к измеренным образцам применимы отклонения +13,2% для Al и -4,0 для V.

В этом эксперименте теоретические количества Al (6%) и V (4%) добавили для A1, и на 10% больше добавили для A2 и A3 для контраста. Результаты EDS-анализа

приведены в Таблице 6.

Таблица 6: содержание алюминия и ванадия согласно EDS

Образец	Al (калиброванный %)	V (калиброванный %)
A1	6,15	3,04
A2	6,80	3,10
A3	6,9	3,14
Стандарт (ASM4998)	5,5-6,5	3,5-4,5

Результаты показывают, что калиброванный Al составляет 6,15%, что находится в приемлемом диапазоне. Однако оба из калиброванных A2 и A3 содержат больше алюминия, чем приемлемый верхний предел. Таким образом, теоретическое значение Al_2O_3 может быть добавлено с хорошими результатами. Вариация Al и V от частицы к частице находится в приемлемом диапазоне в каждой партии, для всех партий из A1-A3, показывающих хорошую однородность.

Результаты также показывают, что все три образца содержат меньше ванадия, чем желательный нижний предел. Соответственно этому, как описано выше, примеры от A4 до A6 были обработаны с использованием V_2O_3 в качестве источника порошка оксида ванадия при стехиометрических соотношениях. V_2O_3 имеет более высокую температуру плавления ($1970^\circ C$), чем V_2O_5 ($690^\circ C$), что может сокращать испарение во время удаления связующих материалов и спекания при $1200^\circ C$. Таблица 7 показывает EDS-результаты для образцов от A4 до A6.

Таблица 7: содержание алюминия и ванадия согласно EDS

Образец	Al (калиброванный %)	V (калиброванный %)
A4	6,04	3,66
A5	6,21	3,45
A6	6,11	4,11
Стандарт (ASM4998)	5,5-6,5	3,5-4,5

Эти результаты показали, что оба из алюминия и ванадия находятся в пределах приемлемых диапазонов. Однако вариация ванадия от частицы к частице в пределах каждой партии была неприемлемо высокой. Это выглядело бы как результат плохой смачиваемости V_2O_3 сравнительно с V_2O_5 , приводя к неравномерному распределению элементов среди частиц. Так, от 20% до 30% избытка V_2O_5 могут быть использованы в композитном порошке для достижения хорошей смачиваемости и возможности некоторого испарения или потери во время стадий предварительного восстановления. В некоторых случаях также может быть подходящим избыток от 10% до 50%.

Приведенное выше подробное описание представляет изобретение со ссылкой на конкретные примерные варианты осуществления. Однако будет понятно, что различные модификации и изменения могут быть сделаны без выхода за пределы области настоящего изобретения, как изложенной в пунктах прилагаемой формулы изобретения.

Подробное описание и сопроводительные чертежи должны рассматриваться скорее только как иллюстративные, нежели как ограничивающие, и все такие модификации или изменения, если имеют место, предполагаются входящими в пределы области настоящего изобретения, как здесь описанного и изложенного.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения продукта в виде дисперсного титанового сплава, включающий:

получение смеси композитных дисперсных оксидов, включающей порошок оксида титана и порошок по меньшей мере одного легирующего элемента, причем порошок по меньшей мере одного легирующего элемента представляет собой порошок по меньшей мере одного из оксида металла, элементарного металла и гидрида металла, кроме того, при этом порошок оксида металла выбирают из группы, состоящей из Al_2O_3 , V_2O_5 , CuO , MnO , V_2O_3 , Fe_2O_3 , Nb_2O_5 , ZrO_2 , MoO_3 , MoO_2 , Cr_2O_3 , SnO_2 , SiO_2 , Ta_2O_5 , CoO , WO_3 , NiO , и их комбинаций, причем элементарный металл выбирают из группы, состоящей из Al, Mo, V, Nb, Ta, Fe, Cr, Mn, Co, Cu, W, Zr, Sn, Ni, Si, и их комбинаций; и при этом гидрид металла выбирают из группы, состоящей из гидрида алюминия, гидрида ванадия, гидрида ниобия, гидрида тантала, гидрида циркония, гидрида кремния, и их комбинаций;

совместное восстановление смеси композитных дисперсных оксидов с использованием металлического восстановителя в водородной атмосфере при температуре восстановления в течение времени восстановления, достаточного для образования продукта в виде гидрированного титанового сплава;

термическую обработку продукта в виде гидрированного титанового сплава в водородной атмосфере и при температуре термической обработки для сокращения размера пор и удельной площади поверхности с образованием термически обработанного гидрированного титанового продукта;

деоксигенирование термически обработанного гидрированного титанового продукта для сокращения остаточного кислорода до менее 0,3 вес.% с образованием деоксигенированного гидрированного титанового продукта; и

необязательно, дегидрирование деоксигенированного гидрированного титанового продукта с образованием продукта в виде титанового сплава, причем деоксигенированный гидрированный титановый продукт и продукт в виде титанового сплава представляют собой порошковый материал.

2. Способ по п. 1, в котором порошок оксида титана содержит более, чем 80 вес.% оксидов титана.

3. Способ по п. 1, в котором смесь композитных дисперсных оксидов получают:

размалыванием порошка оксида титана и порошка по меньшей мере одного легирующего элемента с образованием сырьевого оксидного порошка, имеющего заданный размер частиц;

гомогенизацией сырьевого оксидного порошка с образованием композитного однородного агломерата;

высушиванием и измельчением композитного однородного агломерата с образованием гомогенизированного композитного оксидного порошка; и

удалением связующих материалов и спеканием гомогенизированного композитного оксидного порошка с образованием спеченного композитного оксидного

материала; и

дроблением спеченного композитного оксидного материала с образованием порошка спеченного гомогенизированного композитного оксида, имеющего увеличенный размер порошкового материала в отношении заданного размера частиц.

4. Способ по п. 1, в котором титановый продукт выбирают из группы, состоящей из Ti-6Al-4V, Ti-2,5Cu, Ti-8Mn, Ti-3Al-2,5V, Ti-5Al-2,5Fe, Ti-6Al-7Nb, Ti-13Nb-13Zr, Ti-15Mo-5Zr, Ti-10V-2Fe-3Al, Ti-8V-3Al-6Cr-4Mo-4Zr, Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo-0,1Si, Ti-15Mo-3Al-2,7Nb-0,25Si, и Ti-15Mo-2Sn-4Zr-4Mo-2Cr-1Fe.

5. Способ по п. 1, в котором металлический восстановитель представляет собой по меньшей мере один из магниевого восстановителя и кальциевого восстановителя.

6. Способ по п. 1, в котором совместное восстановление дополнительно включает среду расплавленной соли, причем температура восстановления является достаточной для расплавления как металлического восстановителя, так и среды расплавленной соли.

7. Способ по п. 6, в котором металлический восстановитель представляет собой Mg, а среда расплавленной соли представляет собой $MgCl_2$.

8. Способ по п. 1, в котором совместное восстановление проводят нагреванием до температуры восстановления под инертным газом, и затем создают водородную атмосферу по достижении примерно 10% температуры восстановления.

9. Способ по п. 8, в котором совместное восстановление включает стадию охлаждения, в которой поддерживают водородную атмосферу, и которая необязательно включает инертный газ.

10. Способ по п. 1, в котором содержание кислорода в продукте в виде гидрированного титанового сплава составляет менее, чем около 0,2%.

11. Способ по п. 1, в котором продукт в виде гидрированного титанового сплава включает TiH_2 с растворенными в нем легирующими элементами, и, необязательно, элементарный титан.

12. Способ по п. 1, причем в способе исключены электролиз и хлорирование.

13. Способ по п. 1, в котором продукт в виде гидрированного титанового сплава представляет собой порошок, имеющий удельную площадь поверхности от $0,1 \text{ м}^2/\text{г}$ до $100 \text{ м}^2/\text{г}$, и средний диаметр частиц от 1 мкм до 1000 мкм.

14. Способ по п. 1, в котором термически обработанный гидрированный титановый продукт представляет собой уплотненный и укрупненный порошок, имеющий малую удельную площадь поверхности от $0,01 \text{ м}^2/\text{г}$ до $0,5 \text{ м}^2/\text{г}$, и средний диаметр частиц от 1 мкм до 1000 мкм.

15. Способ по п. 1, дополнительно включающий дробление термически обработанного гидрированного титанового продукта для уменьшения агломерирования и образования дисперсного порошка, имеющего средний размер частиц от 10 мкм до 1000 мкм.

16. Способ по п. 1, в котором деоксигенирование проводят нагреванием термически обработанного гидрированного титанового продукта с деоксигенирующим

агентом при температуре деоксигенирования и в водородной атмосфере.

17. Способ по п. 16, в котором деоксигенирующий агент представляет собой по меньшей мере один из Mg, MgH₂, Ca и CaH₂.

18. Способ по п. 17, в котором деоксигенирующий агент представляет собой Mg, и в качестве среды расплавленной соли используют MgCl₂.

19. Способ по п. 16, в котором массовое отношение термически обработанного гидрированного титанового продукта к деоксигенирующему агенту составляет от 1:0,2 до 1:1.

20. Способ по п. 16, в котором температура деоксигенирования является достаточной для расплавления агента, а также является достаточной для расплавления соли в смеси.

21. Способ по п. 16, в котором деоксигенирование проводят нагреванием термически обработанного гидрированного титанового продукта в атмосфере инертного газа до достижения около 20% температуры деоксигенирования, и затем поддерживают водородную атмосферу на протяжении времени выдерживания деоксигенирования.

22. Способ по п. 16, дополнительно включающий удаление остаточного металлического восстановителя и соответствующих оксидов восстановителя из продукта в виде гидрированного титанового сплава или из термически обработанного гидрированного титанового продукта перед деоксигенированием.

23. Способ по п. 16, в котором температура деоксигенирования составляет от 650°C до 800°C.

24. Способ по п. 1, в котором остаточный кислород в деоксигенированном гидрированном титановом продукте составляет менее 0,15 вес.%.

25. Способ по п. 1, в котором дегидрирование является обязательным, и дегидрирование включает нагревание деоксигенированного гидрированного титанового продукта в обедненной водородом атмосфере, достаточное для выведения водорода из деоксигенированного гидрированного титанового продукта с образованием продукта в виде титанового сплава, имеющего содержание водорода менее чем около 100 млн⁻¹ вес.%.

26. Способ получения продукта в виде дисперсного титанового сплава, включающий:

получение смеси композитных дисперсных оксидов, включающей порошок оксида титана;

восстановление смеси дисперсных оксидов с использованием металлического восстановителя в водородной атмосфере при температуре восстановления в течение времени восстановления, достаточного для образования гидрированного титанового продукта;

введение по меньшей мере одного легирующего элемента в гидрированный титановый продукт с образованием композитного гидрированного титанового продукта, причем порошок по меньшей мере одного легирующего элемента представляет собой по

меньшей мере один из порошка оксида металла, элементарного металла и гидрида металла, и кроме того, при этом порошок оксида металла выбирают из группы, состоящей из Al_2O_3 , V_2O_5 , CuO , MnO , V_2O_3 , Fe_2O_3 , Nb_2O_5 , ZrO_2 , MoO_3 , MoO_2 , Cr_2O_3 , SnO_2 , SiO_2 , Ta_2O_5 , CoO , WO_3 , NiO , и их комбинаций, причем элементарный металл выбирают из группы, состоящей из Al , Mo , V , Nb , Ta , Fe , Cr , Mn , Co , Cu , W , Zr , Sn , Ni , Si , и их комбинаций; и при этом гидрид металла выбирают из группы, состоящей из гидрида алюминия, гидрида ванадия, гидрида ниобия, гидрида тантала, гидрида циркония, гидрида кремния, и их комбинаций;

термическую обработку композитного гидрированного титанового продукта в водородной атмосфере и при температуре термической обработки для сокращения размера пор и удельной площади поверхности с образованием продукта в виде термически обработанного гидрированного титанового сплава ;

деоксигенирование продукта в виде термически обработанного гидрированного титанового сплава для сокращения остаточного кислорода до менее 0,3 вес.% с образованием деоксигенированного гидрированного титанового продукта; и

необязательно, дегидрирование деоксигенированного гидрированного титанового продукта с образованием продукта в виде титанового сплава, причем деоксигенированный гидрированный титановый продукт и продукт в виде титанового сплава представляют собой порошковый материал.

27. Способ по п. 26, в котором по меньшей мере один порошок легирующего элемента представляет собой элементарный металл, и стадии введения и термической обработки выполняют одновременно.

28. Способ получения продукта в виде дисперсного титанового сплава, включающий:

получение смеси композитных дисперсных оксидов, включающей порошок оксида титана и по меньшей мере один порошок легирующего элемента;

совместное восстановление смеси композитных дисперсных оксидов с использованием металлического восстановителя в водородной атмосфере при температуре восстановления в течение времени восстановления, достаточного для образования продукта в виде гидрированного титанового сплава, причем совместное восстановление проводят нагреванием до температуры восстановления под инертным газом, и затем создают водородную атмосферу по достижении примерно 10% температуры восстановления;

термическую обработку композитного гидрированного титанового продукта в водородной атмосфере и при температуре термической обработки для сокращения размера пор и удельной площади поверхности с образованием термически обработанного гидрированного титанового продукта;

деоксигенирование термически обработанного гидрированного титанового продукта для сокращения остаточного кислорода до менее 0,3 вес.% с образованием деоксигенированного гидрированного титанового продукта; и

необязательно дегидрирование деоксигенированного гидрированного титанового продукта с образованием продукта в виде титанового сплава, причем деоксигенированный гидрированный титановый продукт и продукт в виде титанового сплава представляют собой порошковый материал.

29. Способ по п. 28, в котором по меньшей мере один порошок легирующего элемента представляет собой по меньшей мере один из порошка оксида металла, элементарного металла и гидрида металла, и, кроме того, при этом порошок оксида металла выбирают из группы, состоящей из Al_2O_3 , V_2O_5 , CuO , MnO , V_2O_3 , Fe_2O_3 , Nb_2O_5 , ZrO_2 , MoO_3 , MoO_2 , Cr_2O_3 , SnO_2 , SiO_2 , Ta_2O_5 , CoO , WO_3 , NiO , и их комбинаций, причем элементарный металл выбирают из группы, состоящей из Al, Mo, V, Nb, Ta, Fe, Cr, Mn, Co, Cu, W, Zr, Sn, Ni, Si и их комбинаций; и причем гидрид металла выбирают из группы, состоящей из гидрида алюминия, гидрида ванадия, гидрида ниобия, гидрида тантала, гидрида циркония, гидрида кремния, и их комбинаций.

30. Способ получения продукта в виде дисперсного титанового сплава, включающий:

получение смеси композитных дисперсных оксидов, включающей порошок оксида титана и по меньшей мере один порошок легирующего элемента;

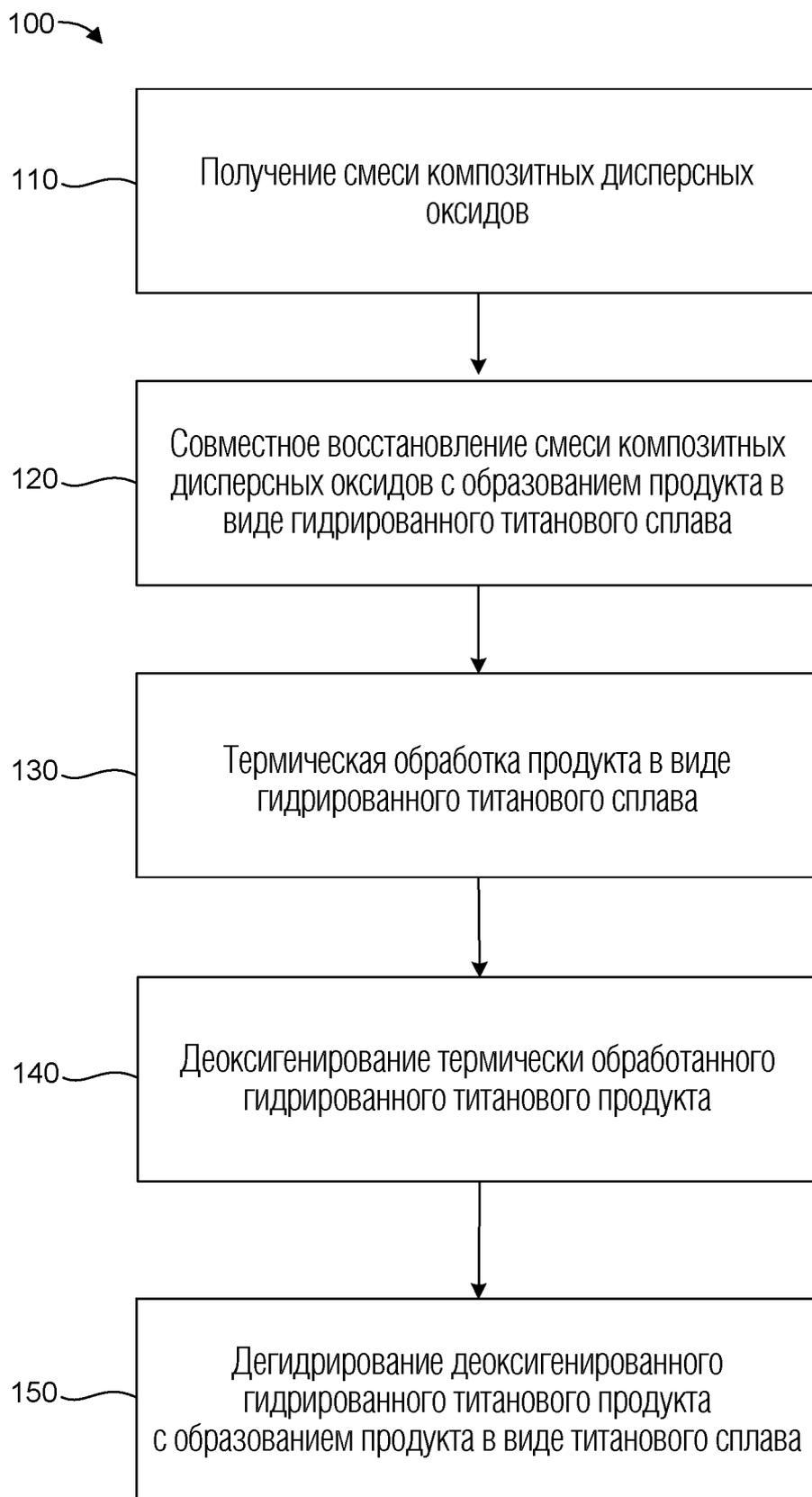
совместное восстановление смеси композитных дисперсных оксидов с использованием металлического восстановителя в водородной атмосфере при температуре восстановления в течение времени восстановления, достаточного для образования продукта в виде гидрированного титанового сплава;

термическую обработку продукта в виде гидрированного титанового сплава в водородной атмосфере и при температуре термической обработки для сокращения размера пор и удельной площади поверхности с образованием термически обработанного гидрированного титанового продукта;

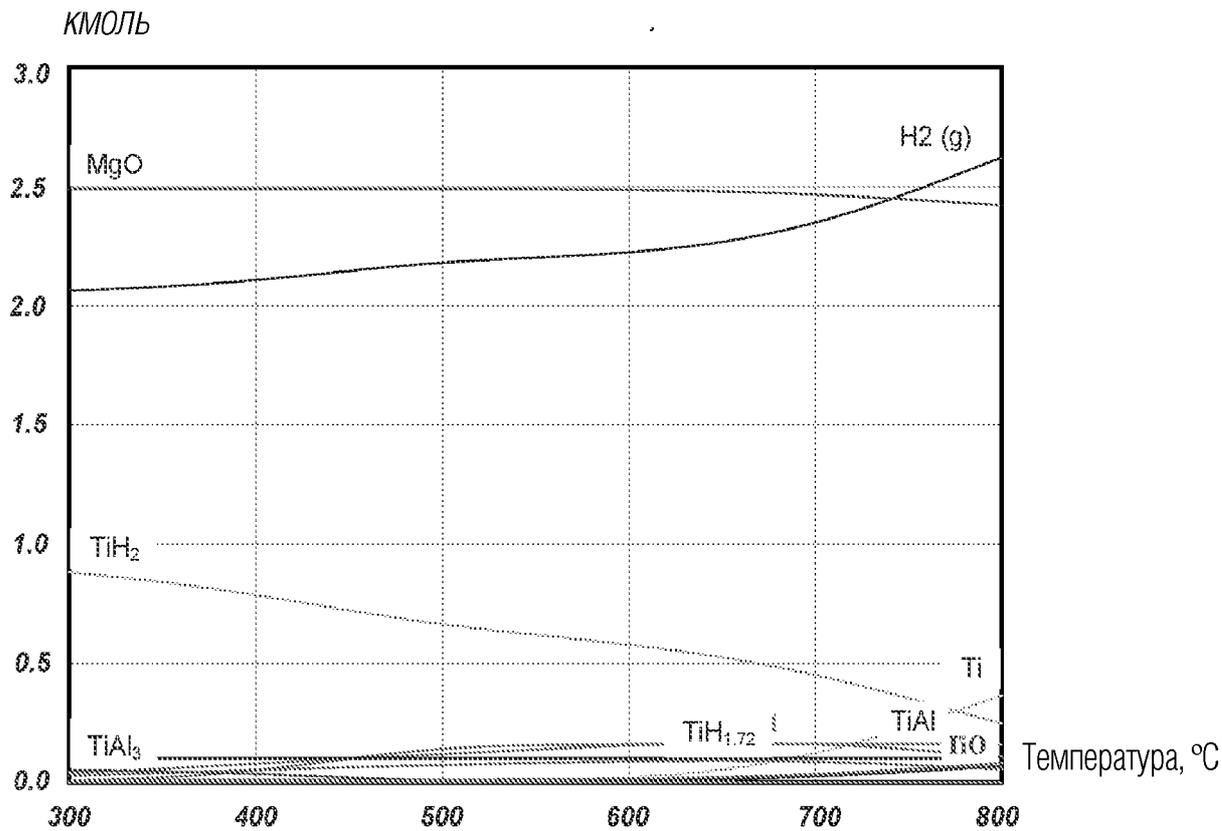
деоксигенирование термически обработанного гидрированного титанового продукта для сокращения остаточного кислорода до менее 0,3 вес.% с образованием деоксигенированного гидрированного титанового продукта, причем деоксигенирование проводят нагреванием термически обработанного гидрированного титанового продукта с деоксигенирующим агентом при температуре деоксигенирования и в водородной атмосфере, и при этом деоксигенирование выполняют нагреванием термически обработанного гидрированного титанового продукта в атмосфере инертного газа до достижения около 20% температуры деоксигенирования, и затем поддерживают водородную атмосферу на протяжении времени выдерживания деоксигенирования; и

необязательно дегидрирование деоксигенированного гидрированного титанового продукта с образованием продукта в виде титанового сплава, причем деоксигенированный гидрированный титановый продукт и продукта в виде титанового сплава продукт представляют собой порошковый материал.

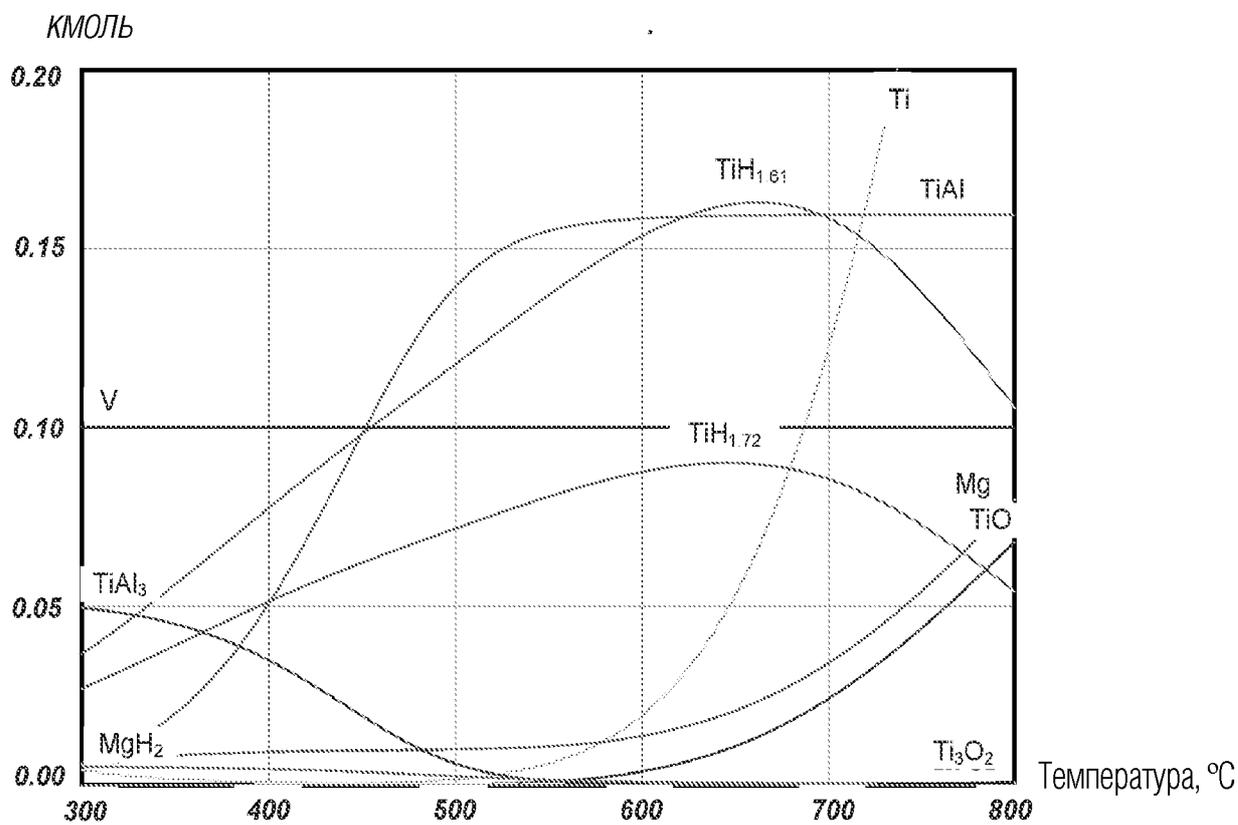
По доверенности



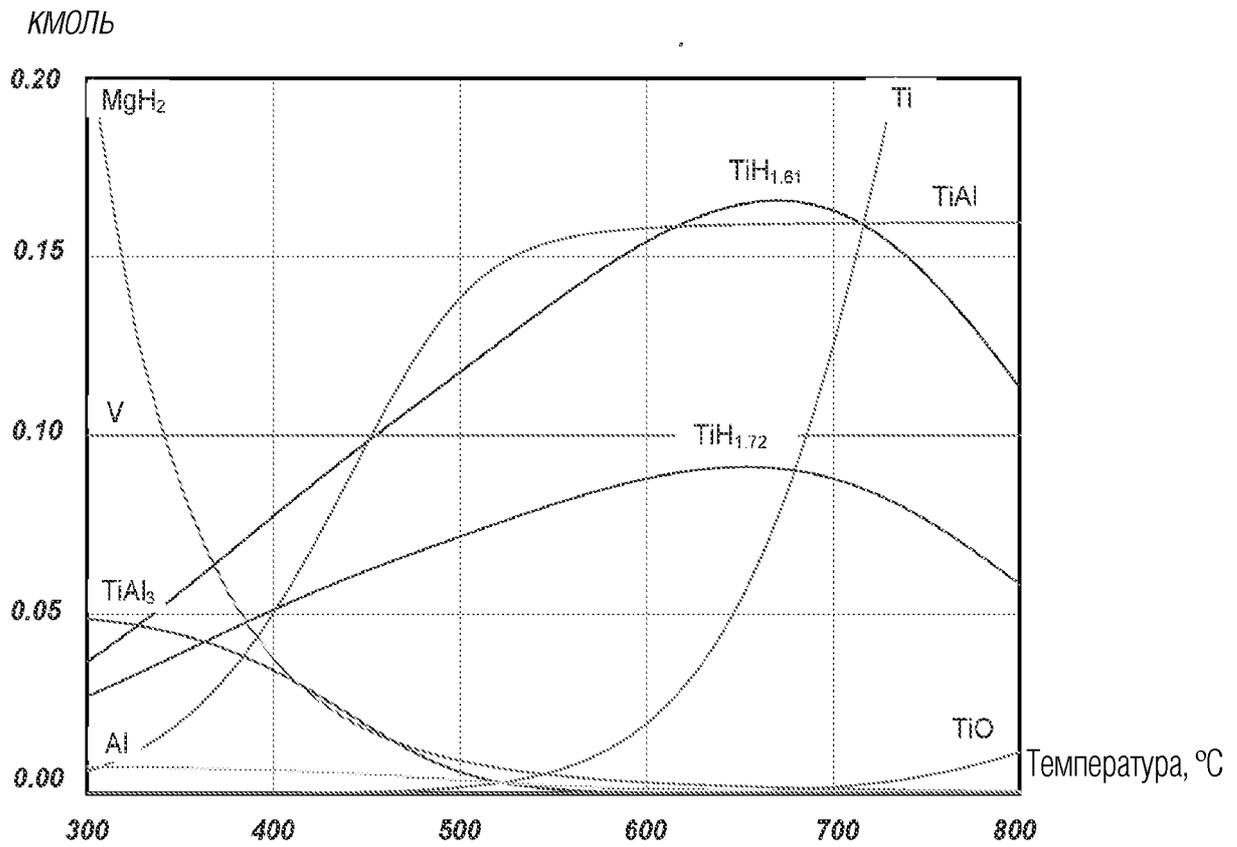
ФИГ. 1



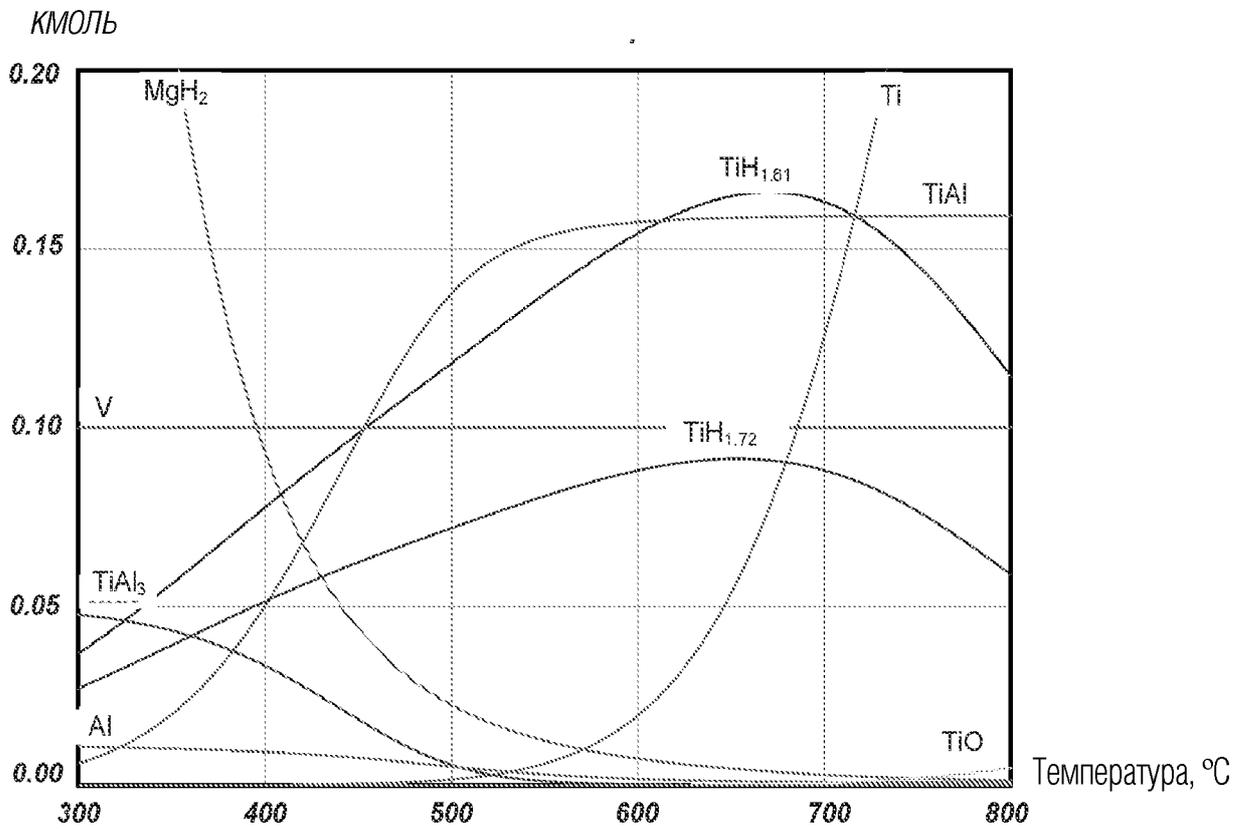
ФИГ. 2А



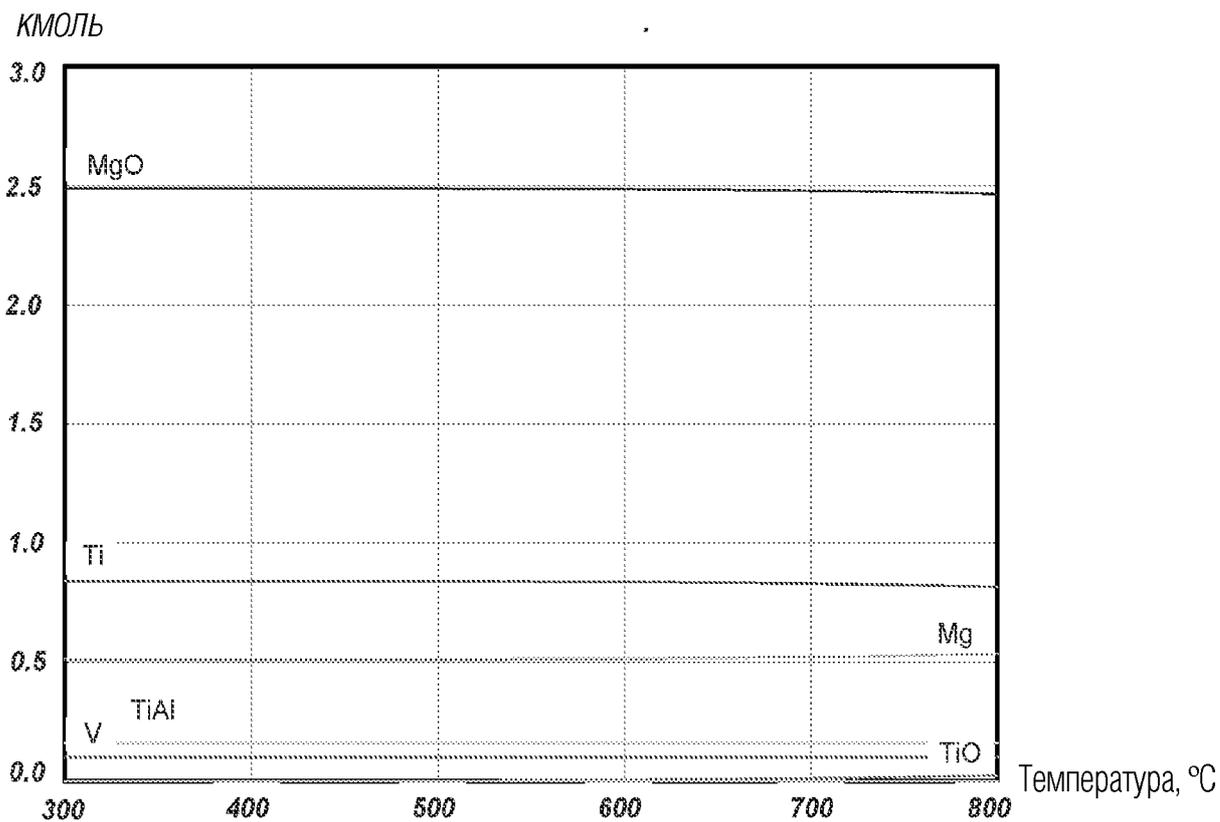
ФИГ. 2В



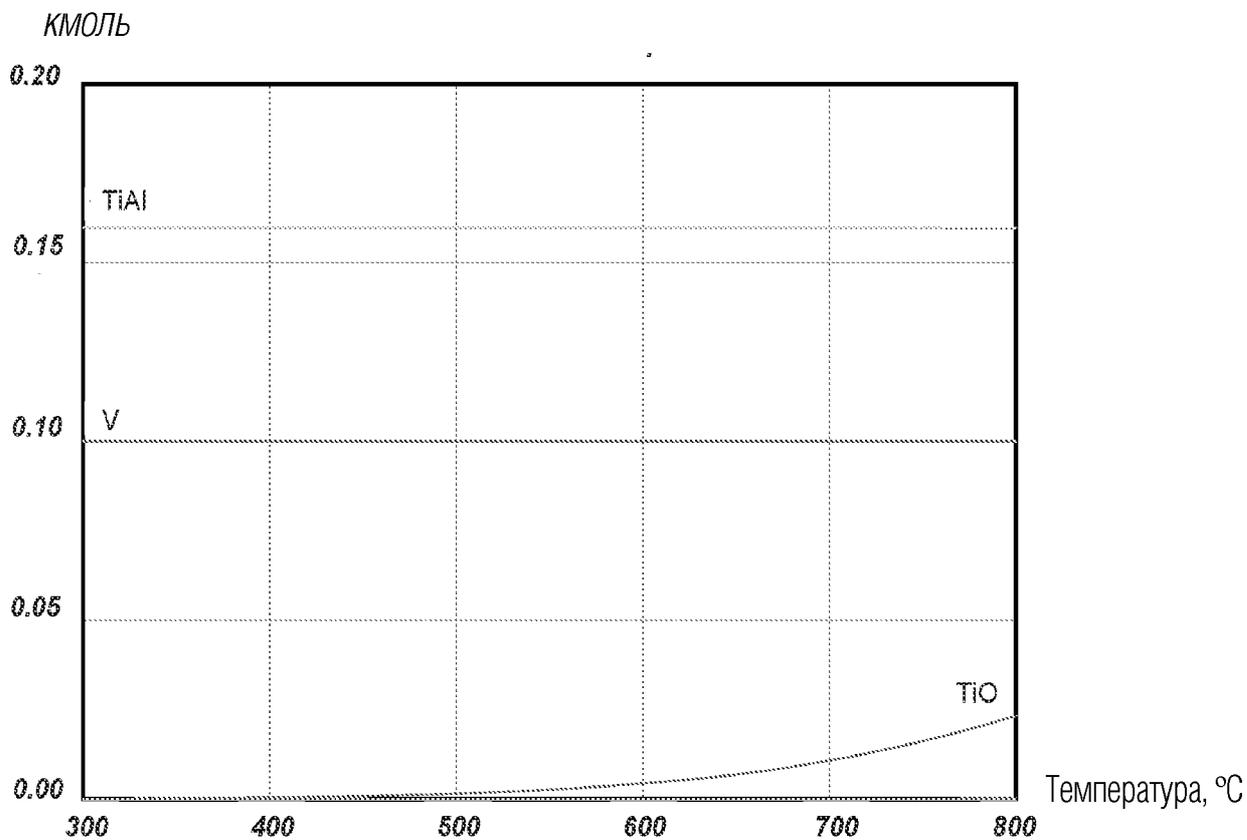
ФИГ. 2С



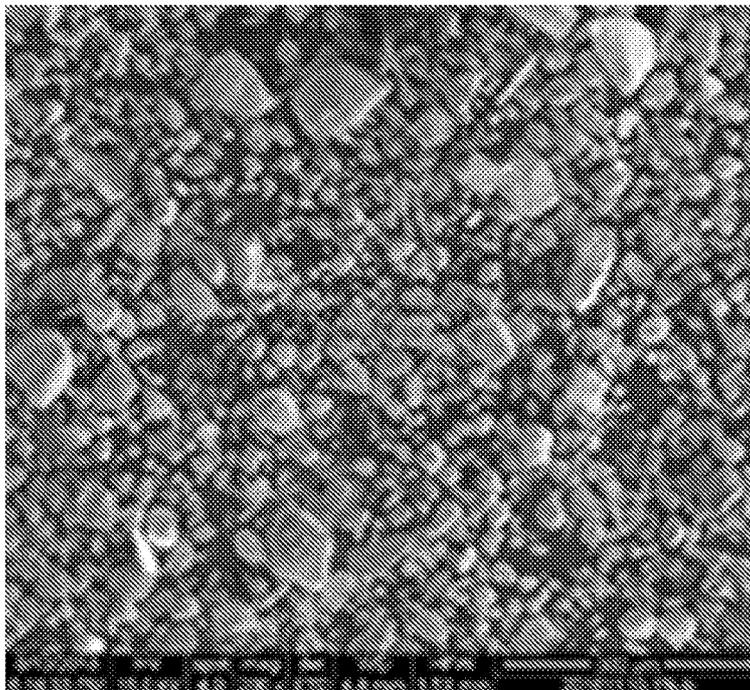
ФИГ. 2D



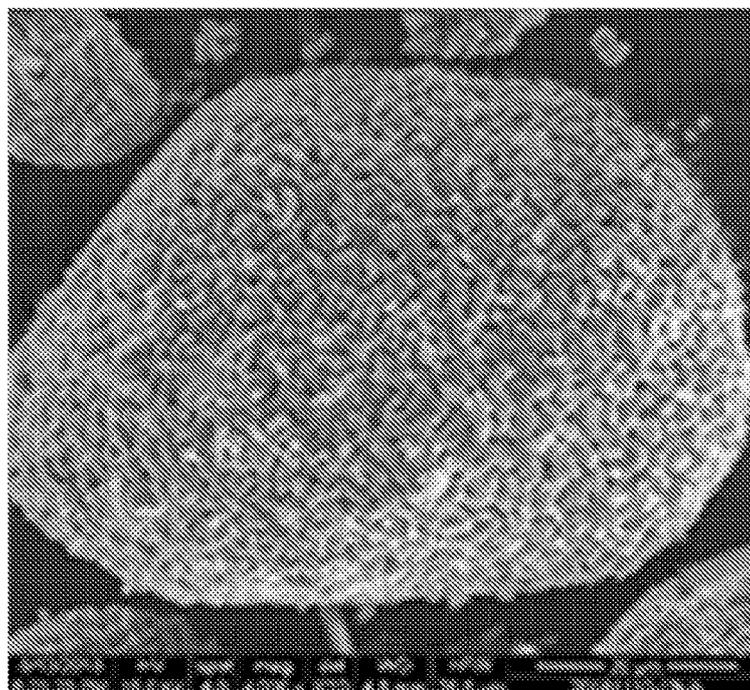
ФИГ. 2Е



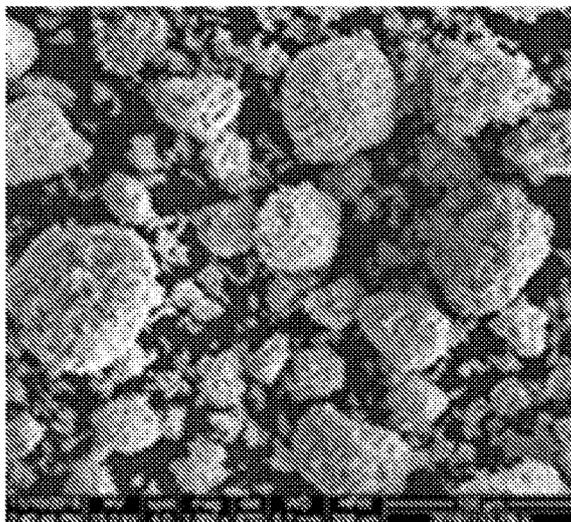
ФИГ. 2F



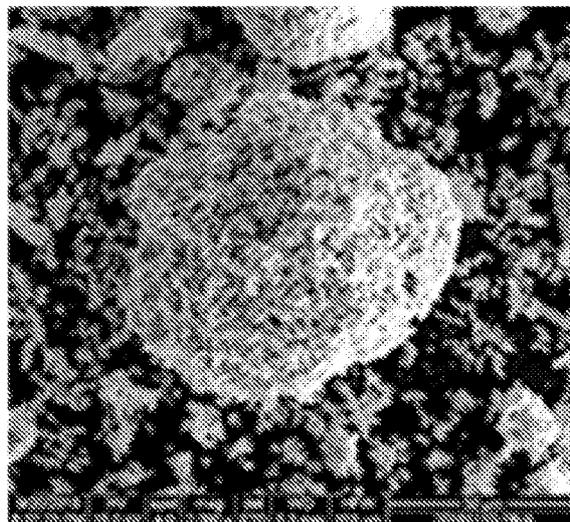
ФИГ. 3А



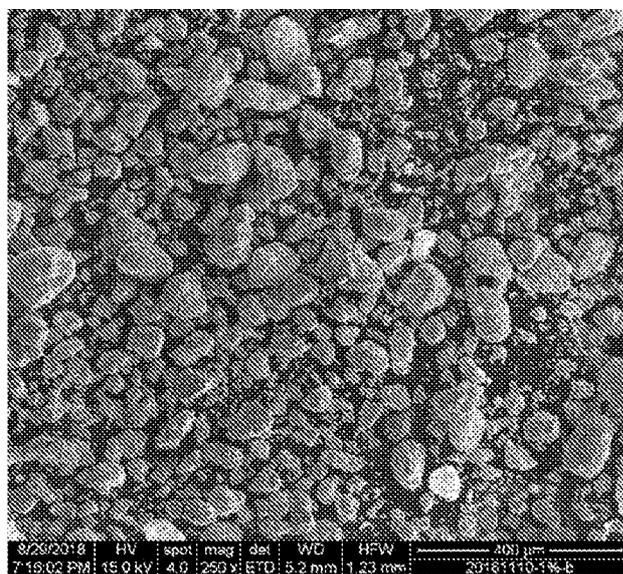
ФИГ. 3В



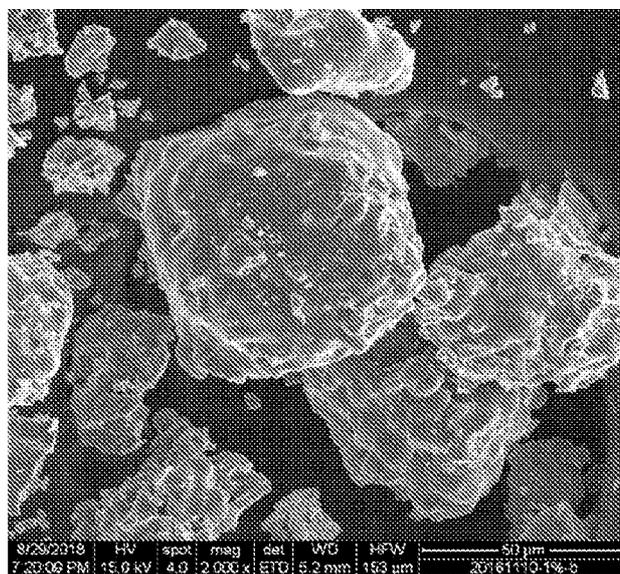
ФИГ. 3С



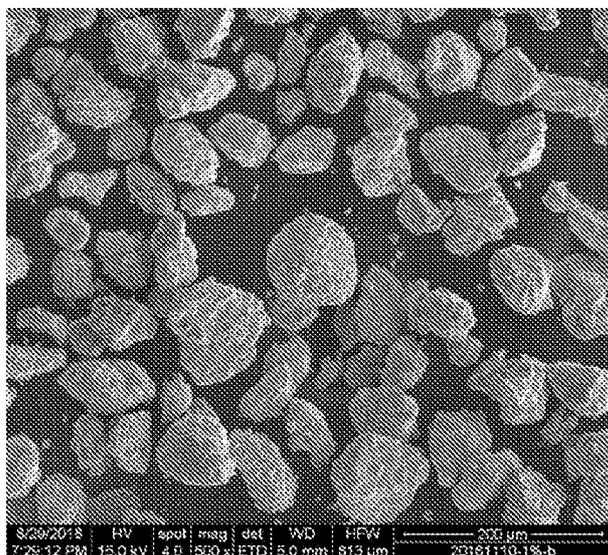
ФИГ. 3D



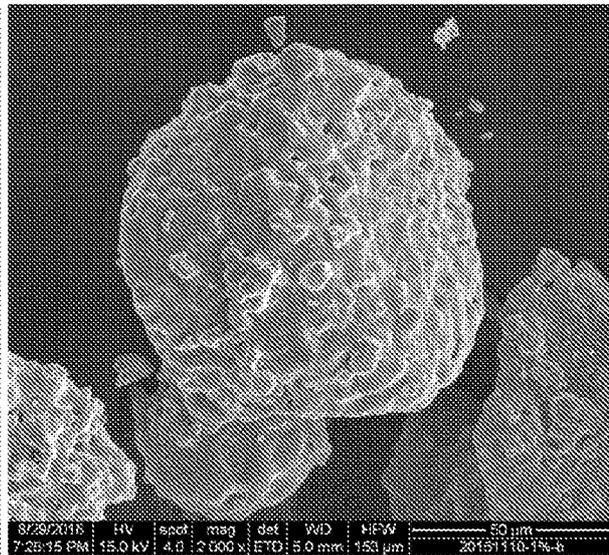
ФИГ. 3Е



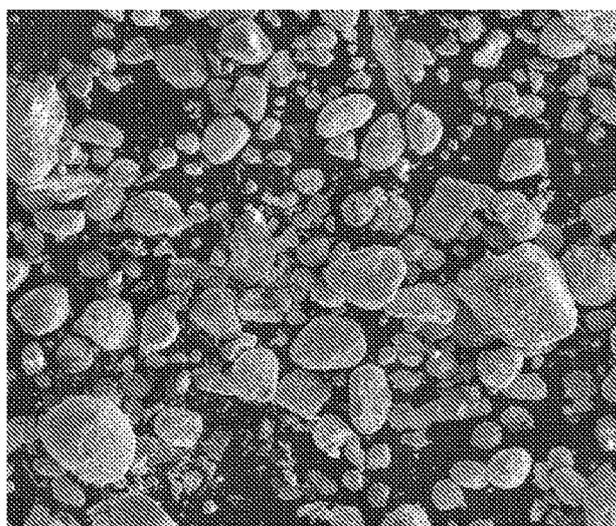
ФИГ. 3F



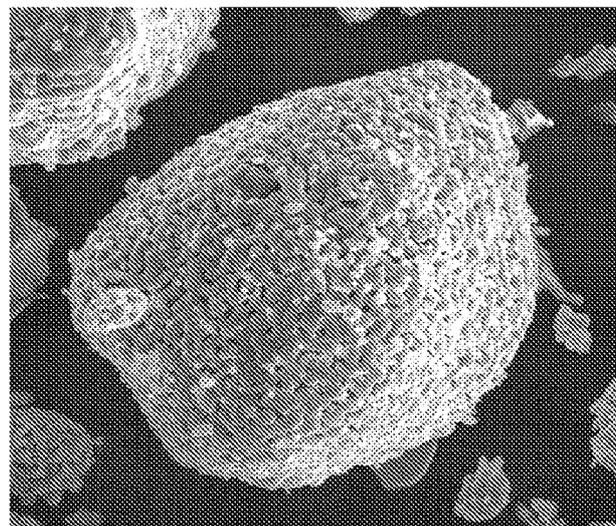
ФИГ. 3Г



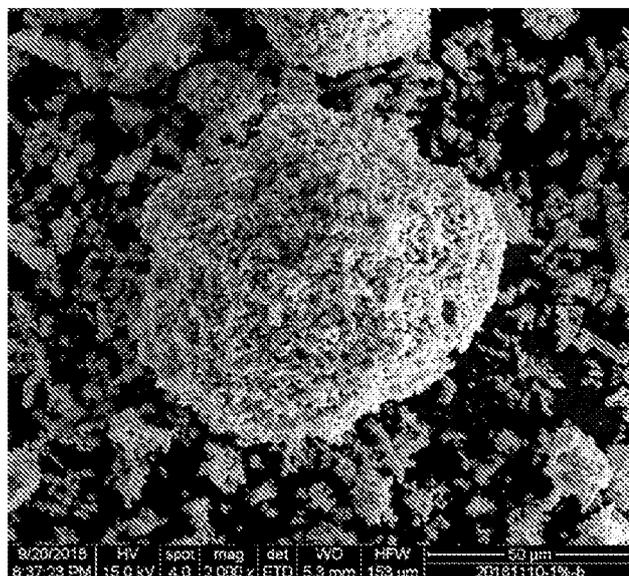
ФИГ. 3И



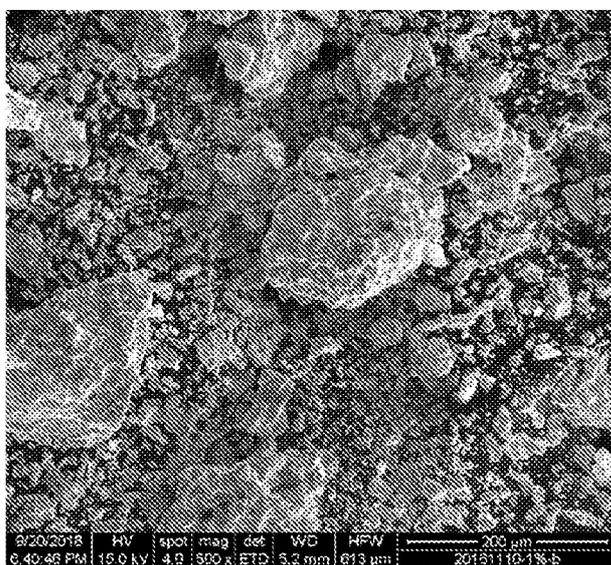
ФИГ. 4А



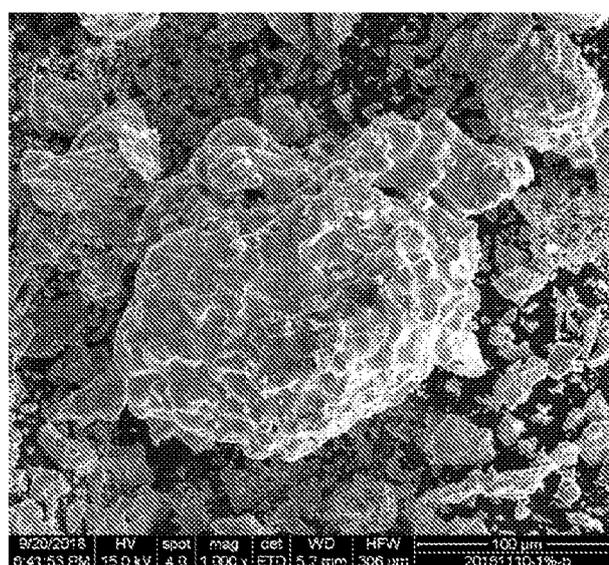
ФИГ. 4В



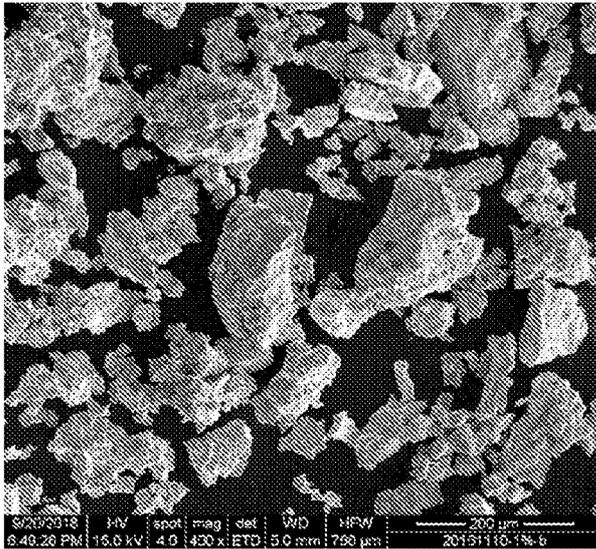
ФИГ. 4С



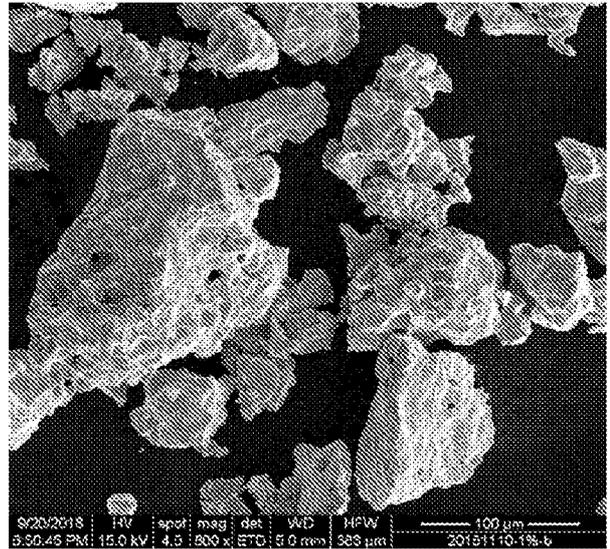
ФИГ. 4D



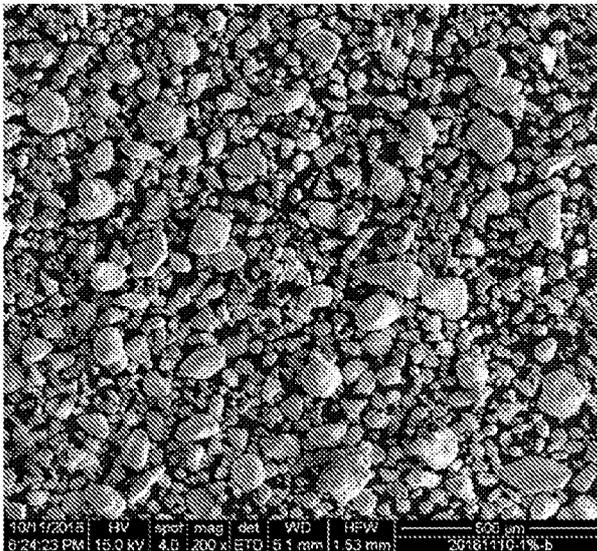
ФИГ. 4Е



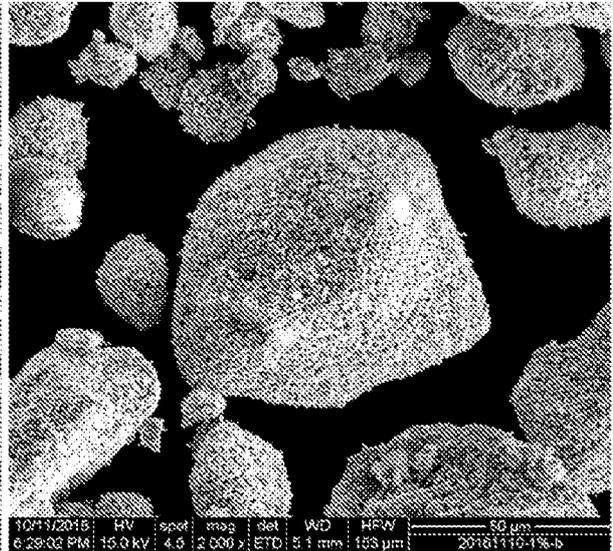
ФИГ. 4F



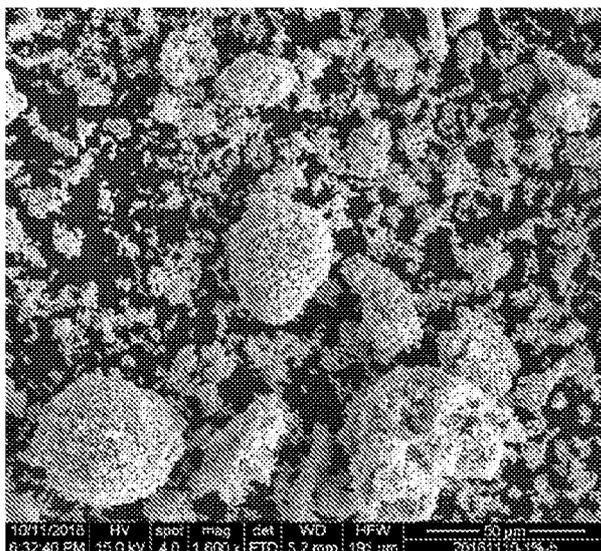
ФИГ. 4G



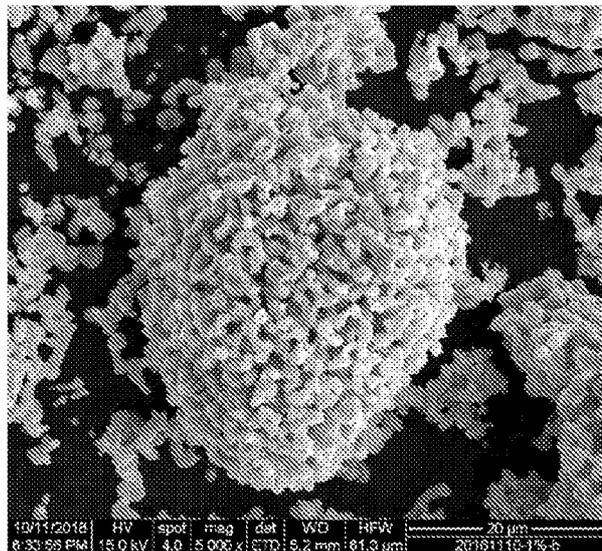
ФИГ. 5A



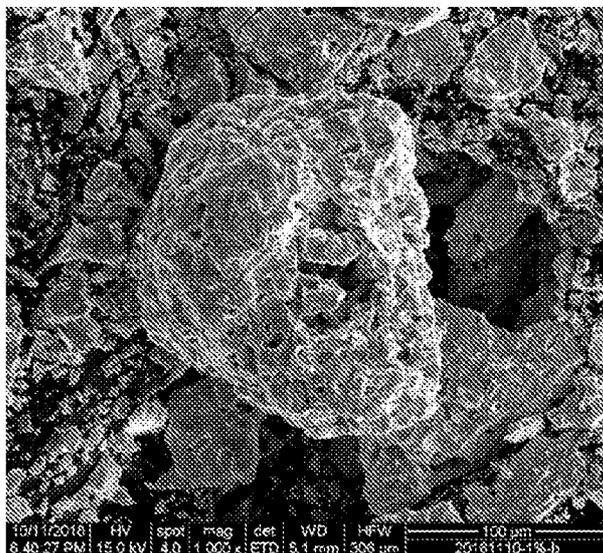
ФИГ. 5B



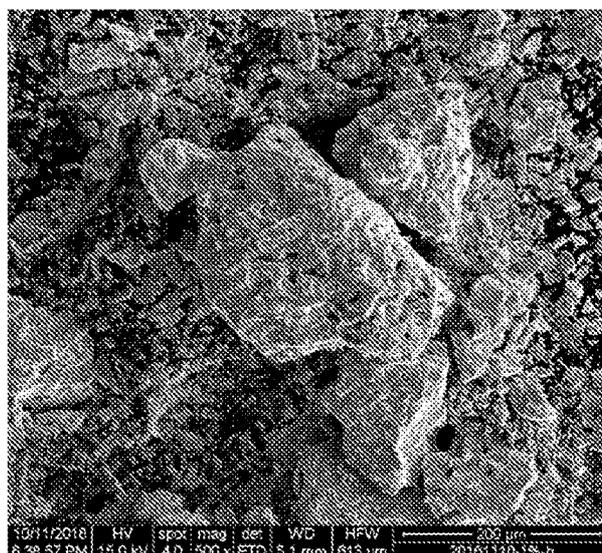
ФИГ. 5С



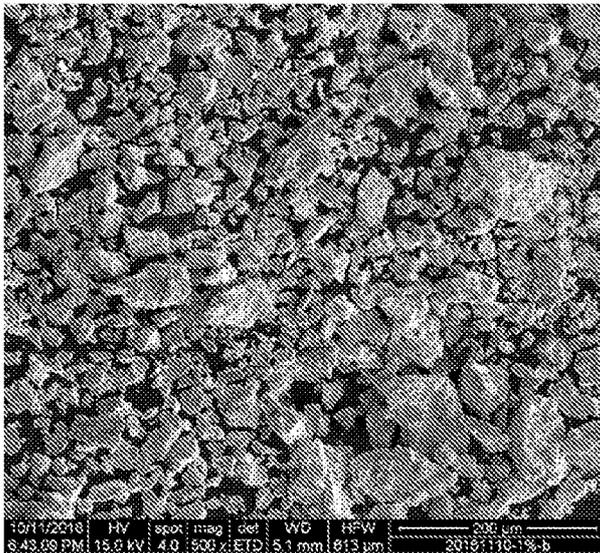
ФИГ. 5D



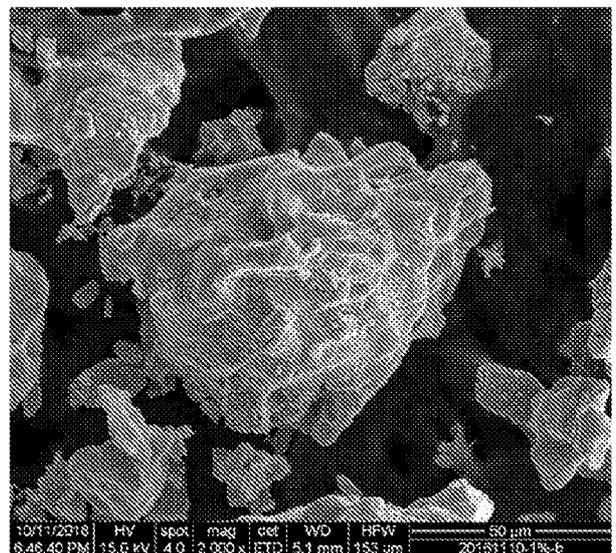
ФИГ. 5E



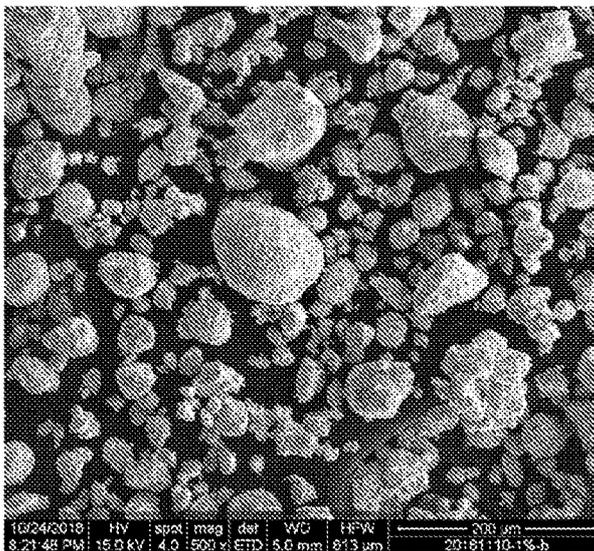
ФИГ. 5F



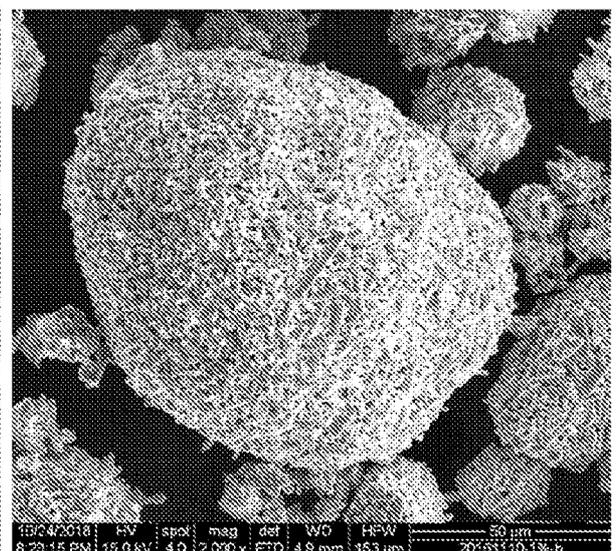
ФИГ. 5Г



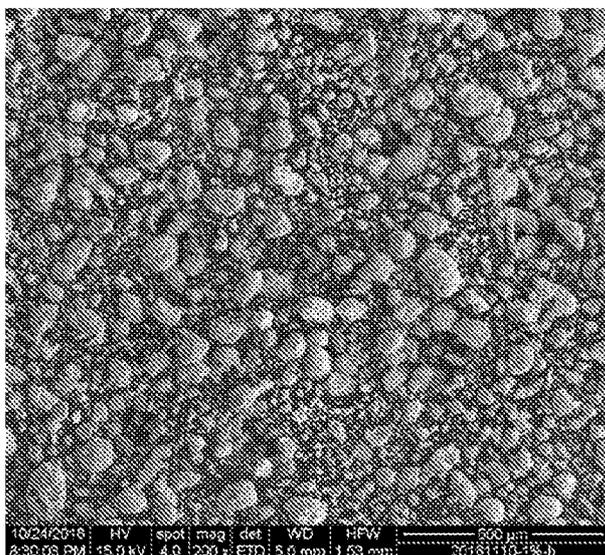
ФИГ. 5Н



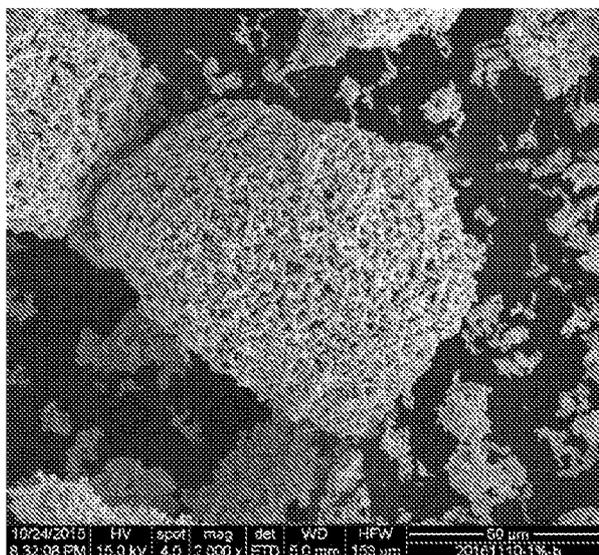
ФИГ. 6А



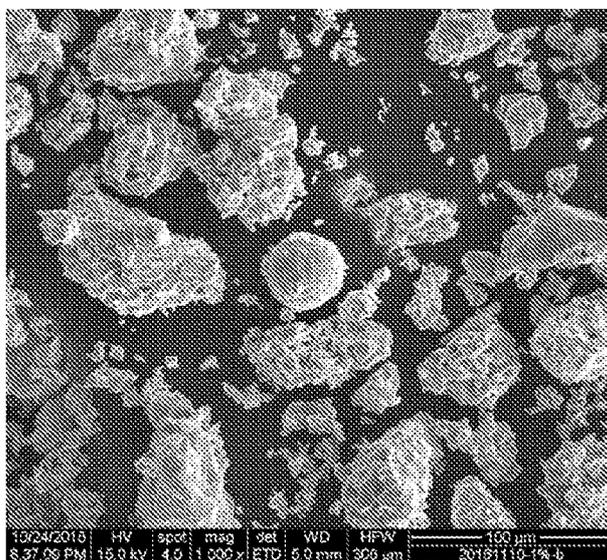
ФИГ. 6В



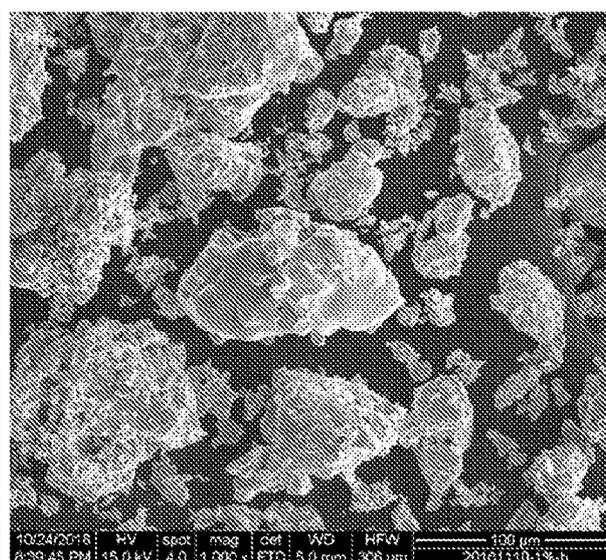
ФИГ. 6С



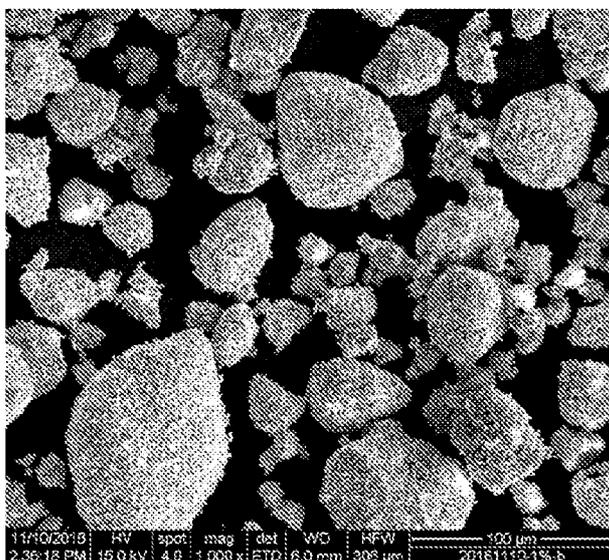
ФИГ. 6D



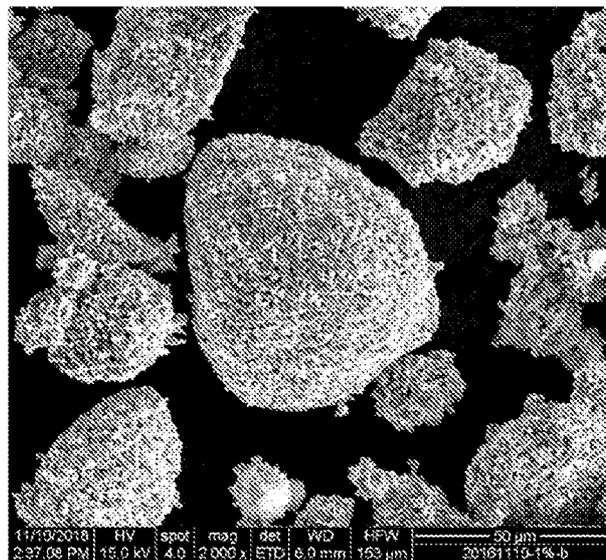
ФИГ. 6E



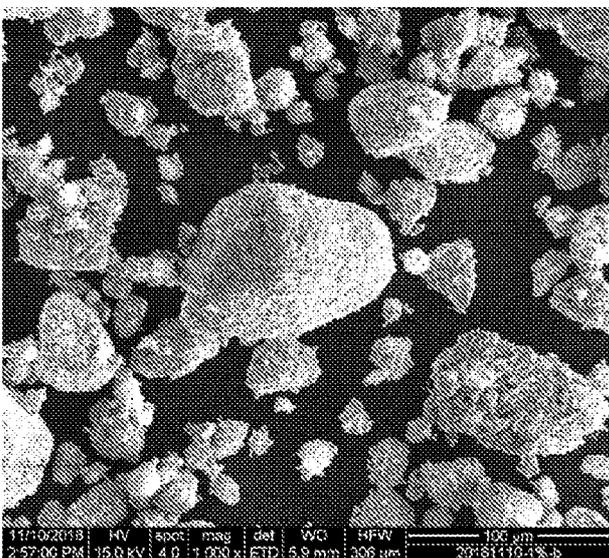
ФИГ. 6F



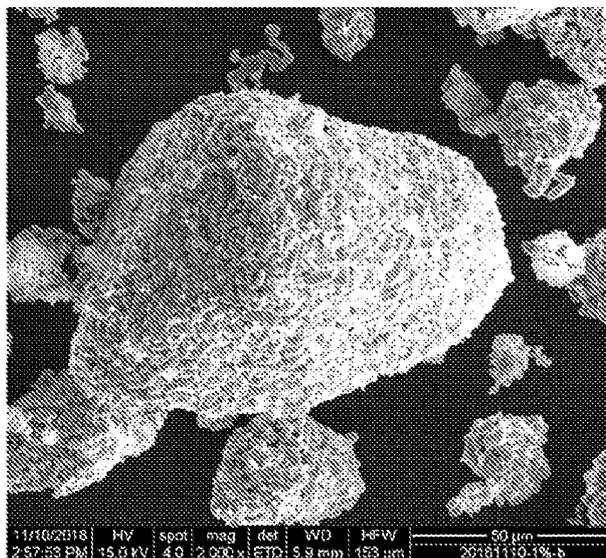
ФИГ. 7А



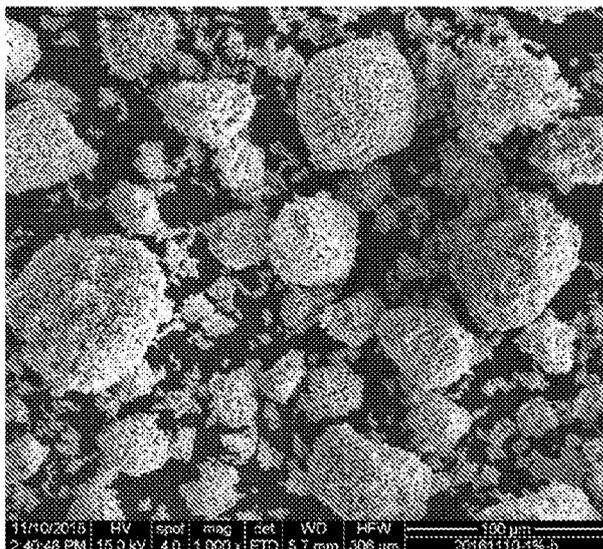
ФИГ. 7В



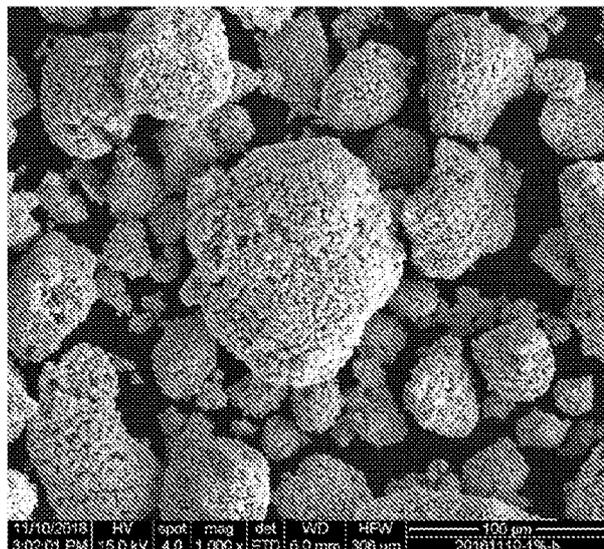
ФИГ. 7С



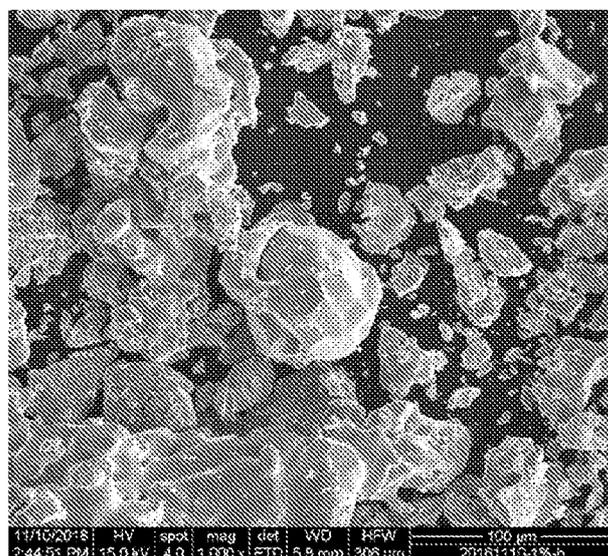
ФИГ. 7D



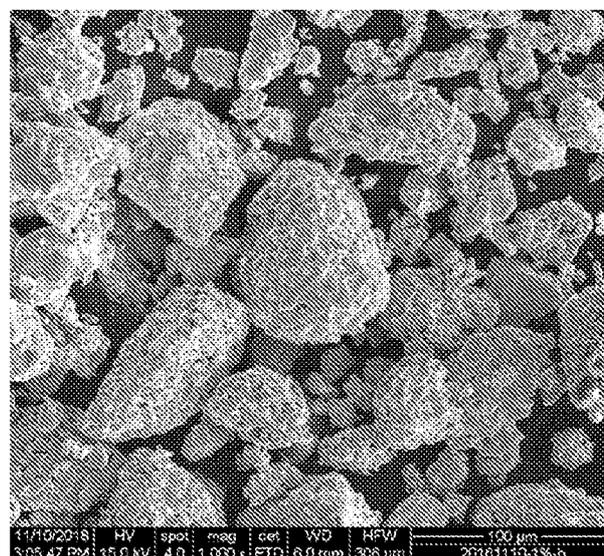
ФИГ. 7Е



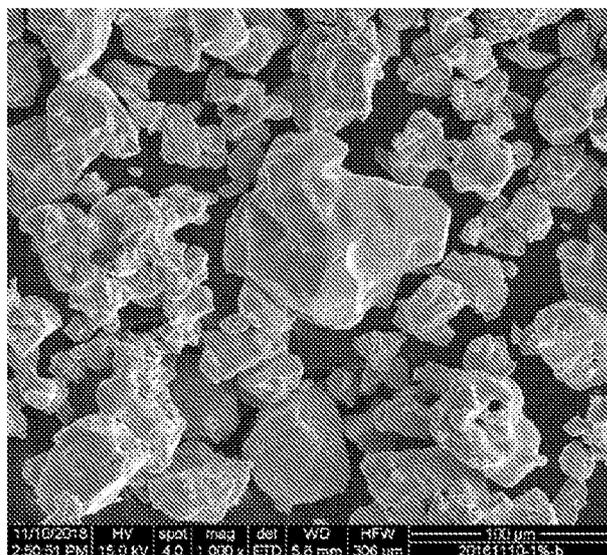
ФИГ. 7F



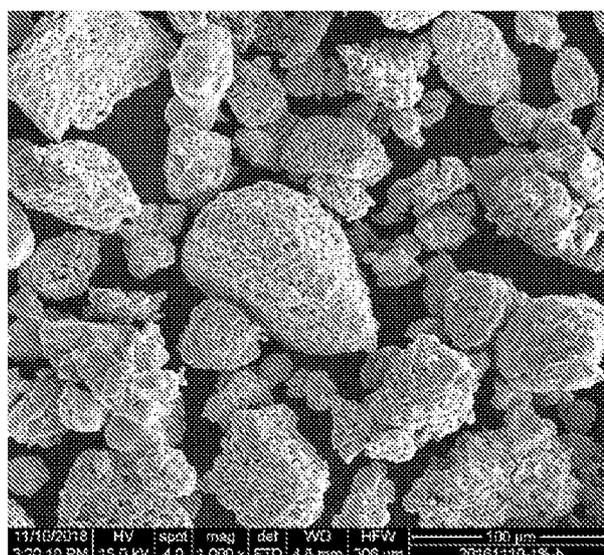
ФИГ. 7G



ФИГ. 7H



ФИГ. 7I



ФИГ. 7J