

Ахінько Олена Вікторівна, аспірант, Запорізький національний університет

ГІДРИД ТИТАНУ, ЯК ОДИН З ОСНОВНИХ ПРОДУКТІВ ОТРИМАННЯ ТИТАНОВИХ ПОРОШКІВ

Титан та титанові порошки привабливі для широкого спектру структурних та функціональних застосувань завдяки чудовій питомій міцності, в'язкості та жорсткості, а також корозійній стійкості. При дії водню утворюються гідриди у формі TiH_x , що призводить до появи тріщин та механічного руйнування через деформацію решітки та накопичення напруги. Кінетика процесу гідрування залежить від кількох факторів, включаючи критичний поріг насичення водню всередині Ti , специфіку взаємодії водню із захисним поверхневим оксидом, швидкість масопереносу, кінетику зародження та фазових перетворень.

Висока вартість виробництва, за існуючих технологій виготовлення, не дозволяє широко використовувати його в цивільних галузях промисловості, таких як автомобілебудування, виробництво споживчих товарів та інших. Особливо, у зв'язку з активним розвитком адитивного виробництва, невідкладним завданням є розробка методів отримання вихідних металевих порошків, які мали б низьку собівартість, але відповідали високим вимогам споживача. Альтернативою зниження виробничих витрат для отримання металевого титану є методи які притаманні порошковій металургії. За рахунок технологічних властивостей порошків титану до формування та спікання методами порошкової металургії обумовлено його використання в різних галузях промисловості, зокрема таких як станкобудування, будівництво, авіаційне двигунобудування, точне приладобудування та ін.

Іонна імплантація часто використовується для зміни хімічних, механічних або електричних властивостей матеріалів. Цей метод використовувався для імплантації іонів H у матрицю Ti для вивчення поведінки гідриду.

Основною проблемою іонної імплантації є пошкодження опроміненням, яке передається матриці через необхідність прискорення імплантованих іонів для проникнення. Під час цього процесу прискорені іони передають свою кінетичну енергію та імпульс електронам і ядрам атомів-мішеней, що генерують значну частку дефектів, таких як атомні вакансії або іонні міжвузля. При іонній імплантації основні дефекти розташовуються поблизу поверхні матеріалу й утримуються у цих дефектах.

Ключові слова: титан, титанові порошки, гідрид титану, електрохімічна зарядка, гідрування-дегідрування, іонна імплантація.

Вступ. Титан має широке використання в різних галузях промисловості завдяки своїм унікальним властивостям, серед яких висока питома міцність по відношенню до ваги, в'язкість та жорсткість, корозійна стійкість та біосумісність. В аерокосмічній промисловості – деталі з титанового порошку використовуються в літаках та космічних кораблях через їхню здатність витримувати екстремальні умови. У медицині – біосумісність титану робить його ідеальним для імплантів та протезів. В автомобільній промисловості використовується у високопродуктивних транспортних засобах для деталей, що потребують міцності та зниження ваги [1].

Висока вартість виробництва, за існуючих технологій виготовлення, не дозволяє широко використовувати його в цивільних галузях промисловості, таких як автомобілебудування, виробництво споживчих товарів та інших. Особливо, у зв'язку з активним розвитком адитивного виробництва, невідкладним завданням є розробка методів отримання вихідних металевих порошків, які мали б низьку собівартість, але відповідали

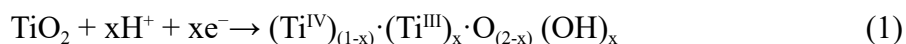
високим вимогам споживача. Альтернативою зниження виробничих витрат для отримання металевого титану є методи які притаманні порошковій металургії. За рахунок технологічних властивостей порошків титану до формування та спікання методами порошкової металургії обумовлено його використання в різних галузях промисловості, зокрема таких як станкобудування, будівництво, авіаційне двигунобудування, точне приладобудування та ін.

Порошки титану можуть бути отримані шляхом гідрування титану губчастого або відходів з утворенням гідриду титану. Завдяки високій крихкості гідрид титану здрибують для отримання тонкодисперсних порошків, які потім дегідруються в печі для отримання чистого титанового порошку. Ці порошки мають неправильну та осколкову морфологію, а вміст домішок у них може бути досить низьким за умови, що вміст домішок у вихідній сировині мінімальний. Головною перевагою цього методу отримання порошків титану є його відносно низька вартість [2, 3].

Порошок титану високої чистоти з гідриду титану отримують наступними методами:

- електрохімічним;
- газовим (гідрування-дегідрування);
- опроміненням іонами водню.

Одержання електрохімічним методом. При електрохімічній реакції в металах титан може утворюватися споуки типу TiH_x , які виникають в наслідок корозії у кислотних або деаерованих водних середовищах. При цих процесах адсорбція водню легко доступна в результаті катодного розряду H^+ – тобто катодної гальваностатичної або потенціостатичної поляризації або шляхом з'єднання Ti з більш гальванічним металом [4, 5]. Подальше проникнення через зовнішню оксидну плівку в матрицю включає процеси, пов'язані з додатковою абсорбцією водню і окислювально-відновною реакцією, які можна представити у вигляді рівняння (1):



Експериментальні дослідження показують, що поглинання H через неушкоджені плівки TiO_2 титаном стає ефективним в діапазоні катодних потенціалів від $-0,6$ до -1 VSCE [5]. Отриманий склад TiH_x варіюється в залежності від значень щільності зарядного катодного струму або зарядного потенціалу [4]. Вочевидь, що дефекти можуть полегшувати проникнення водню через оксидну плівку, наприклад, через структурні дефекти, включаючи кисневі вакансії, межі зерен та тернарні споуки в полікристалічних оксидах, та області низької щільності, що пов'язані з аморфними оксидами або пористістю; у таких випадках необхідний катодний потенціал для проникнення може бути менш негативним, наприклад $\sim -0,35$ VSCE [5]. Зовнішні напруги також призводять до появи дефектів в оксидній плівці і матриці, що в кінцевому підсумку призводить до менш негативних катодних потенціалів для заряду H . Завдяки цьому гідриди Ti , що утворюються на поверхні металевого титану, будуть нерівномірно розподілені і розташовані переважно на межах інтерметалідів та зерен [6].

Одержання газоподібним методом. Газоподібне гідрування-дегідрування (НОН) зазвичай проводиться при підвищених температурах в діапазоні від 480 до 650 °C та газовому середовищі, що складається з чистого H_2 або H_2 змішаного з інертними газами, наприклад, N_2 або Ar , при тиску 1 атм. [7]. Для швидкої зарядки іноді використовуються набагато вищий тиск (наприклад, від декількох атм. до 100 атм.), але таке підвищення тиску може призвести до поверхневого і підповерхневого розтріскування. Процес зарядки включає дисоціацію молекул газу H_2 , адсорбцію H на поверхні та подальше включення в матрицю металу. Як і у випадку електрохімічної зарядки, для включення потрібно, щоб адсорбовані атоми H спочатку проникли в оксидну поверхневу плівку. Типові концентрації водню зазвичай становлять від кількох сотень частин на мільйон за вагою (w_{ppm}) до кількох тисяч w_{ppm} для повного гідрування, перш ніж станеться руйнування зразків на частини. Кількість зарядженого газоподібного водню, яке може бути включене, не обмежується граничною розчинністю водню у твердому тілі в матриці металу. Гранична розчинність водню є важливим параметром гідрування металу і збільшується зі зростанням температури. Перевищення цієї розчинності може зробити метал та сплави сприйнятливими до розтріскування, викликаного гідридами.

Іншою проблемою є зміна мікроструктури під час заряджання газоподібним воднем при підвищеній температурі, що є одночасним процесом, пов'язаним з гідруванням [6].

Іонна імплантація. Іонна імплантація часто використовується для зміни хімічних, механічних або електричних властивостей матеріалів. Цей метод використовувався для імплантації іонів H у матрицю Ti для вивчення поведінки гідриду [8]. Середня глибина проникнення іонів зазвичай знаходиться в діапазоні від нанометрів до кількох мікрометрів. Тому іонна «імплантація» особливо ефективна для вивчення поведінки гідриду в приповерхневій ділянці. Однак основною проблемою іонної імплантації є пошкодження опроміненням, яке передається матриці через необхідність прискорення імпантованих іонів для проникнення. Під час цього процесу прискорені іони передають свою кінетичну енергію та імпульс електронам і ядрам атомів-мішеней, що генерують значну частку дефектів, таких як атомні вакансії або іонні міжвузля. При іонній імплантації основні дефекти розташовуються поблизу поверхні матеріалу й утримуються у цих дефектах [6].

З цих методів газоподібний HOH виділяється як економічний та простий спосіб одержання титанового порошку. Металевий титан має велику спорідненість із воднем, метод HOH використовує оборотні властивості титану та водню. Він включає поглинання водню титаном з утворенням гідриду титану, таких як TiH_2 , $TiH_{1,5}$, $TiH_{0,71}$ та інших, матеріал стає надзвичайно крихкий і легко ламається, що призводить до різного механізму стадій ущільнення та спікання. Після цього титан отриманий методом гідрогенізації механічно подрібнюють з отриманням тонкодисперсного порошку титану. Хімічний склад порошку гідриду титану TiH_2 наведено в таблиці 1, для розміру частинок: менше 280 мкм (при вмісті фракцій +025 ... +028 до 3%).

Таблиця 1 – Хімічний склад порошку гідриду титан TiH_2 , %

Ti	H	Fe	Ni	Mg	Ca	C	N	Cl _{заг.}	Cl _{біл.}
		не більше							
основа	не менше 3,5	0,3	0,08	0,08	0,05	0,07	0,08	0,05	0,005

Після гідратації порошок гідриду титану TiH_2 дегідрується при високих температурах у вакуумі, у результаті виходить титановий порошок високої чистоти.

Хоча мікроструктура титану в основному складається з двох простих фаз, існує безліч різних шляхів фазових перетворень з β на α , що надає широкі можливості для інжинірингу та оптимізації мікроструктури для конкретних застосувань. Утворення гідридів та їх склад залежить від мікроструктурних особливостей.

Існує три типи гідридів Ti з різними складами та кристалічними структурами:

- гранецентрований тетрагональний (ГЦТ) ϵ -гідрид (TiH_2 , $c/a < 1$);
- стабільний гранецентрований кубічний (ГЦК) δ -гідрид (TiH_x , $1,5 < x < 1,99$);
- тетастабільний ГЦТ γ -гідрид (TiH , $c/a > 1$).

Гідрид із найнижчою стехіометрією – $TiH_{(0,17-0,2)}$ з параметром решітки a 4,40 Å – утворюється в α -Ti, з δ -фази найбільш часто утворюється гідриди Ti [2]. Зародження гідридів у матриці Ti зазвичай відбувається в чотирьох різних орієнтаціях (таблиця 2). Серед них дві орієнтації, що найбільш часто зустрічаються (OP) – OR1 і OR2 для α -Ti/ δ -гідридного переходу [9].

Таблиця 2 – Орієнтаційні співвідношення переходу α -Ti / δ -гідрид

Орієнтаційний зв'язок		Площина інтерфейсу
OR1	$\{0001\}_\alpha // \{1\bar{1}1\}_\delta, <1\bar{2}10>_\alpha // \langle 110 \rangle_\delta$	$\{10\bar{1}3\}_\alpha // \{1\bar{1}0\}_\delta$
OR2	$\{0001\}_\alpha // \{001\}_\delta, <1\bar{2}10>_\alpha // \langle 110 \rangle_\delta$	$\{10\bar{1}0\}_\alpha // \{1\bar{1}0\}_\delta$
OR3	$\{10.11\}_\alpha // \{1\bar{1}1\}_\delta, <1\bar{2}10>_\alpha // \langle 110 \rangle_\delta$	$\{0001\}_\alpha // \{1\bar{1}2\}_\delta$
OR4	$\{\bar{1}011\}_\alpha // \{001\}_\delta, <1\bar{2}10>_\alpha // \langle 110 \rangle_\delta$	$\{10\bar{1}1\}_\alpha // \{1\bar{1}1\}_\delta$

Впровадження водню в матрицю Ti викликає деформацію ґрат, а подальше утворення гідридів Ti локально руйнує вихідну решітку матриці. Ці структурні зміни, ймовірно, сприяють накопиченню об'ємних та міжфазних напруг, що в кінцевому підсумку може призвести до водневої крихкості та розтріскування під впливом гідридів.

За останні кілька десятиліть було проведено дослідження для кращого розуміння фізико-хімічних явищ, що лежать в основі гідрування Ti, включаючи адсорбцію, перенесення та утворення гідридної фази H, а також їх вплив на механічні, мікроструктурні та корозійні властивості базових матеріалів. У широкому значенні ці дослідження поділяються на п'ять основних категорій в залежності від явища, що цікавить:

- вплив поверхневого оксиду на адсорбцію та перенесення H;
- вплив цілісності матриці Ti (види крихкості, шорсткість, обробка поверхні, залишкова напруга та мікроструктура) на перенесення та гідрування H;
- вплив утворення гідридів на крихкість та локальну корозійну стійкість;
- розробка відповідних методів, заснованих на використанні зондів високої роздільної здатності, а також кріометоди для локального структурного, хімічного та електрохімічного аналізу;
- багатомасштабне моделювання від атомного до континуального масштабу.

Висновок.

Титанові порошки можуть бути отримані шляхом гідрування титану губчастого або відходів з утворенням гідриду титану, який володіє властивою йому крихкістю. Цей гідрид титану може бути легко механічно подрібнений і просіяний для отримання тонкодисперсних порошоків, які потім дегідруються для отримання чистого титанового порошку. Ці порошки мають нерегулярну та фрагментовану морфологію, а вміст домішок у них може бути досить низьким за умови.

References

1. Pascu, C.I.; Nicolicescu, C.; Cioateră, N.; Gheorghe, Ș.; Geonea, I.; Didu, A. Characterization of Titanium Alloy Obtained by Powder Metallurgy *Materials*, 2022. № 15(6). 15 p. <https://doi.org/10.3390/ma15062057>
2. Yanko T., Brener V., Ovchinnikov O. Production of spherical titanium alloy powders used in additive manufacturing from titanium scrap. In: MATEC Web of Conferences (The 14th World Conference on Titanium (Ti 2019), Nantes, France, 10-14 June 2019). 2020;321(07008). <https://doi.org/10.1051/mateconf/202032107008>
3. Fang Z.Z., Paramore J.D., Sun, P., Ravi Chandran K.S., Zhang Y., Xia Y., Cao F., Koopman M., Free M. Powder metallurgy of titanium – past, present, and future. *International Materials Reviews*, 2017. Vol. 63(7). P. 1-53/
4. Y. Liu, Z. Ren, J. Liu, R. Schaller, E. Asselin, Electrochemical Investigation and Identification of Titanium Hydrides Formed in Mixed Chloride Sulfuric Acid Solution, *J. Electrochem. Soc.* 166 (11) (2019) C3096.
5. M. Vezvaie, J. Noël, Z. Tun, D. Shoesmith, Hydrogen absorption into titanium under cathodic polarization: an in-situ neutron reflectometry and EIS study, *J. Electrochem. Soc.* 160 (9) (2013) C414.
6. Zhu, Y.; Heo, T.W.; Rodriguez, J.N.; Weber, P.K.; Shi, R.; Baer, B.J. et al – Hydriding of titanium: Recent trends and perspectives in advanced characterization and multiscale modeling – Article in Current Opinion in Solid State and Materials Science July 2022 DOI: 10.1016/j.cossms.2022.101020; <https://www.researchgate.net/publication/362966545>
7. N. Pushilina, M. Syrtanov, E. Kashkarov, T. Murashkina, V. Kudiiarov, R. Laptev, A. Lider, A. Koptug, Influence of manufacturing parameters on microstructure and hydrogen sorption behavior of electron beam melted titanium Ti-6Al-4V alloy, *Materials* 11 (5) (2018) 763. [61] N. Pushilina, A. Panin, M. Syrtanov, E. Kashkarov, V. Kudiiarov, O. Perevalova, R. Laptev, A. Lider, A. Koptug, Hydrogen-induced phase transformation and microstructure evolution for Ti-6Al-4V parts produced by electron beam melting, *Metals* 8 (5) (2018) 301.
8. T. Suda, M. Ohkawa, S. Sawada, S. Watanabe, S. Ohnuki, S. Nagata, Effect of surface modification by ion implantation on hydrogenation property of TiFe alloy, *Mater. Trans.* 43 (11) (2002) 2703–2705.
9. Q. Wang, S. Xu, J.-S. Lecomte, C. Schuman, L. Peltier, X. Shen, W. Song, Crystallographic orientation dependence of hydride precipitation in commercial pure titanium, *Acta Mater.* 183 (2020) 329–339.

Akhinko Olena, postgraduate student, Zaporizhzhia National University

TITANIUM HYDRIDE AS ONE OF THE MAIN PRODUCTS IN THE PRODUCTION OF TITANIUM POWDERS

Titanium and titanium powders are attractive for a wide range of structural and functional applications due to their excellent specific strength, toughness, stiffness, and corrosion resistance. When exposed to hydrogen, titanium forms hydrides in the form of TiH_x , leading to cracking and mechanical failure as a result of lattice distortion and stress accumulation. The kinetics of the hydriding process depends on several factors, including the critical threshold of hydrogen saturation within Ti, the nature of hydrogen's interaction with the protective surface oxide, mass transfer rate, and the kinetics of nucleation and phase transformations.

The high production cost associated with existing manufacturing technologies prevents widespread use of titanium in civilian industries such as automotive manufacturing, consumer goods production, and others. Particularly with the active development of additive manufacturing, an urgent task is to develop methods for obtaining metal powders with low production costs that still meet high consumer requirements.

An alternative to reducing production costs for obtaining metallic titanium lies in the methods inherent to powder metallurgy. The technological properties of titanium powders—such as their suitability for shaping and sintering by powder metallurgy methods—enable their use across various industries, including machine tool building, construction, aerospace engine manufacturing, and precision instrumentation.

Ion implantation is often used to modify the chemical, mechanical, or electrical properties of materials. This method was applied for implanting H ions into a Ti matrix to study hydride behavior.

The main problem of ion implantation is radiation damage transferred to the matrix due to the need to accelerate the implanted ions for penetration. During this process, accelerated ions transfer their kinetic energy and momentum to the electrons and nuclei of the target atoms, generating a significant number of defects, such as atomic vacancies or interstitial ions. In ion implantation, the primary defects are located near the material's surface and are retained in these defect sites.

Keywords: titanium, titanium powders, titanium hydride, electrochemical charging, hydriding-dehydriding, ion implantation