



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **130726** (13) **C2**
(51) МПК (2026.01)
C22C 1/04 (2023.01)
C22C 14/00

НАЦІОНАЛЬНИЙ ОРГАН
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ ВЛАСНОСТІ
ДЕРЖАВНА ОРГАНІЗАЦІЯ
"УКРАЇНСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ
ОФІС ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ ТА ІННОВАЦІЙ"

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(21) Номер заявки: а 2022 03832 (22) Дата подання заявки: 01.02.2021 (24) Дата, з якої є чинними права інтелектуальної власності: 30.04.2026 (31) Номер попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції: 16/820,413 (32) Дата подання попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції: 16.03.2020 (33) Код держави-учасниці Паризької конвенції, до якої подано попередню заяву: US (41) Публікація відомостей про заяву: 31.05.2023, Бюл.№ 22 (46) Публікація відомостей про державну реєстрацію: 29.04.2026, Бюл.№ 17 (86) Номер та дата подання міжнародної заявки, поданої відповідно до Договору РСТ: PCT/US2021/016047, 01.02.2021	(72) Винахідник(и): Фан Чжиган Зак (US), Ся Ян (US), Сунь Пей (US), Чжан Ін (US) (73) Володілець (володільці): ЮНІВЕРСІТІ ОФ ЮТА РІСЕРЧ ФАУНДЕЙШН, 615 Arapleen Drive, Suite 310, Salt Lake City, UT 84108, United States of America (US) (74) Представник: Бочаров Максим Анатолійович, реєстр. №367 (56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою: UA 102387 C2, 10.07.2013 Hydrogen assisted magnesiothermic reduction of TiO₂ / ZHANG YING et al. // Chemical Engineering Journal. Elsevier. Amsterdam. NL. 2016. Vol. 308. P. 299-310 Calciothermic Synthesis of Very Fine, Hydrogenated Ti and Ti-Nb Powder for Biomedical Applications / INGE LINDEMANN et al. // Advance Engineering Materials. Wiley VCH Verlag. Weinheim. DE. 2019. Vol. 22. no. 3. P. n/a Direct synthesis of the hydrogen storage V-Ti alloy powder from the oxides by calcium co-reduction / SUZUKI RO et al. // Journal of Alloys and Compounds. Elsevier Sequoia. Lausanne. CH. Vol. 385. no. 1-2. P. 173-180 WO 2010/036131 A1, 01.04.2010
--	--

(54) СПОСОБИ ОТРИМАННЯ ПРОДУКТУ У ВИГЛЯДІ ТИТАНОВОГО СПЛАВУ

(57) Реферат:

Спосіб (100) отримання продукту у вигляді дисперсного титанового сплаву включає отримання (110) суміші композитних дисперсних оксидів з порошком TiO₂ і щонайменше одним порошком легуючого елемента. Суміш композитних дисперсних оксидів піддають спільному відновленню (120) з використанням металевого відновника у водневій атмосфері за температури відновлення протягом часу відновлення, достатнього для утворення продукту у вигляді гідрованого титанового сплаву. Потім композитний гідрований титановий продукт піддають термічній обробці (130) у водневій атмосфері і за температури термічної обробки для скорочення розміру пор і питомої площі поверхні, з утворенням термічно обробленого гідрованого титанового продукту. Термічно оброблений гідрований титановий продукт піддають деоксигенуванню (140) для скорочення залишкового кисню до менше 0,2 мас. % з утворенням деоксигенованого гідрованого титанового продукту як дисперсного порошку. Деоксигенований

UA 130726 C2

гідрований титановий продукт піддають дегідруванню (150) з утворенням як продукту титанового сплаву у вигляді дисперсного порошку.

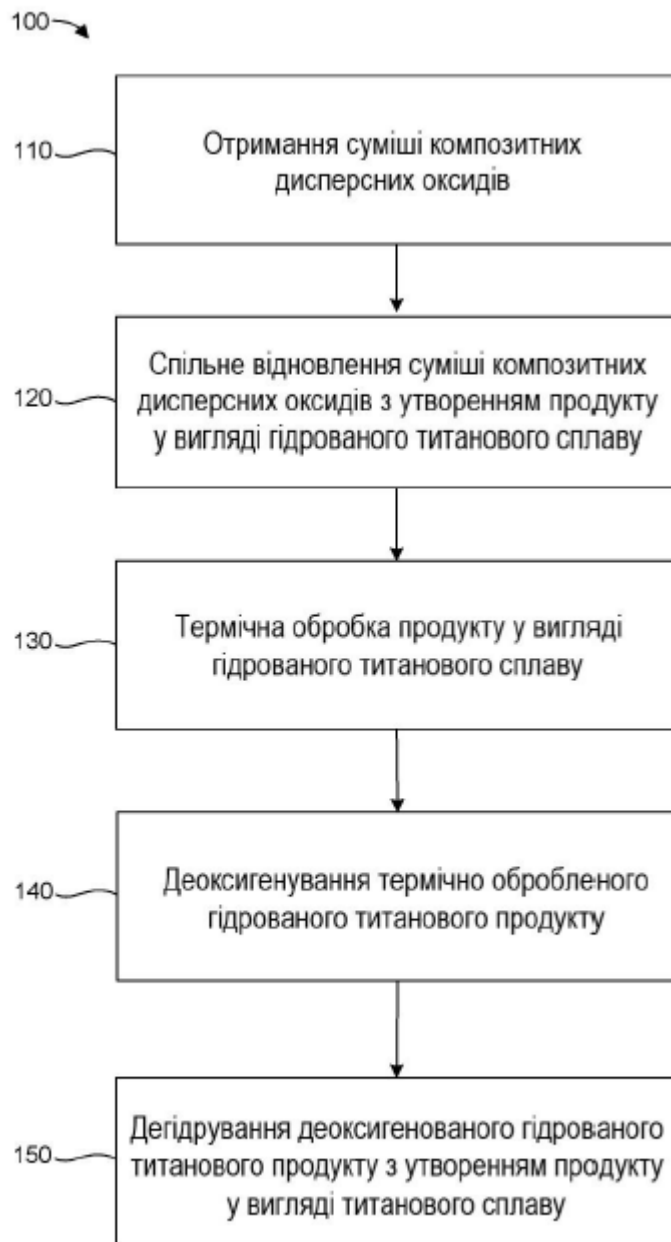


Fig. 1

Державне фінансування

Даний винахід виконаний з державною підтримкою по гранту № DE-AR0000420, виданому Міністерством енергетики. Уряд має певні права на винахід.

Рівень техніки

5 Титан є міцним, легковаговим, корозійностійким і біосумісним. Ця унікальна комбінація властивостей робить його цінним природним ресурсом, дуже придатним для різноманітних потенційних промислових варіантів застосування. Титан отримували в промисловому масштабі щонайменше з 1948 року, і широко використовували в аерокосмічній, медичній і оборонній галузях промисловості. Наприклад, огляд Геологічної служби США, огляди гірничо-видобувної промисловості відносно титану повідомляють, що приблизно 67 % прокату і лиття протягом 10 2011 року були використані для промислових і військових аерокосмічних варіантів застосування. Поки що інші галузі промисловості, де титан був би корисним, все ж в основному покладаються на сталь як універсальний матеріал. Висока залежність від сталі не є несподіваною, оскільки виробництво титану стандартними способами може бути в двадцять 15 разів дорожче, ніж виробництво сталі. Основна частина цієї високої вартості зумовлена опосередкованою природою відомих способів, які займають багато часу і вимагають витрати великих кількостей енергії, таких як способи карботермічного відновлення і металотермічного відновлення хлориду титану, відомі як процеси Кролла і Хантера. У більш нещодавній період спроби виявлення економічніших способів отримання титану включають процес Армстронга, процес електролізу FCC Cambridge, і тому подібні.

У доповнення до цих проблем, унікальні труднощі створює формування титанових сплавів. Наприклад, дуже важким є отримання матеріалів зі сплавів з високою однорідністю у великих кількостях. Типове отримання титанового сплаву починається з піддавання губчастого титану, який часто являє собою технічно чистий титан (CP-Ti), і лігатури (наприклад, AlV) обробці в процесі вакуумного дугового переплавлення (VAR). Цей спосіб включає плавлення електрода в мідному тиглі для отримання однорідної суміші губчастого титану і лігатури. У промисловому масштабі для VAR-процесів також використовують від 1 до 10 тонн злитків в печах, які мають висоту від десяти до двадцяти футів (3-6,1 м). Щоб отримати високочисті титанові сплави, VAR-процес потрібно здійснювати багато разів (наприклад, 2-3 рази), що передбачає циклічне вивантаження і підведення великої кількості енергії. Таким чином, залишається потреба в спрощеному і менш дорогому способі отримання металевого титану і, особливо, титанових сплавів.

Суть винаходу

Для формування порошкоподібних титанових сплавів може бути використаний спосіб легування в твердому стані, легуваних одним або багатьма елементами, такими як Al, Mo, V, Nb, Ta, Fe, Cr, Mn, Co, Cu, W, Al, Zr, Sn, Ni, Si і іншими елементами. Як правило, спосіб отримання дисперсного продукту у вигляді титанового сплаву може включати отримання суміші композитних дисперсних оксидів з порошку TiO₂ і порошку щонайменше одного легуючого елемента. Суміш композитних дисперсних оксидів може бути спільно відновлена з використанням металевого відновника, переважно в атмосфері, яка щонайменше частково містить водень, за температури відновлення протягом часу відновлення, достатнього для утворення продукту у вигляді гідрованого титанового сплаву. Продукт у вигляді гідрованого титанового сплаву може бути потім підданий термічній обробці в атмосфері водню і температурі термічної обробки для скорочення розміру пор і питомої площі поверхні, з утворенням термічно обробленого гідрованого титанового продукту. Термічно оброблений гідрований титановий продукт може бути деоксигенований для скорочення вмісту залишкового кисню до рівня менше 0,3 ваг. % (або часто <0,15 %) з утворенням деоксигенованого гідрованого титанового продукту. Деоксигенований гідрований титановий продукт необов'язково може бути дегідрований з утворенням продукту у вигляді титанового сплаву. Потрібно зазначити, що деоксигенований гідрований титановий продукт і продукту у вигляді титанового сплаву як продукт є дисперсними порошками.

Тим самим були змальовані, в досить широкому значенні, найбільш важливі ознаки винаходу, щоб детальний опис його, який слідує, був краще зрозумілий, і щоб міг бути кращим оцінений даний внесок в технологію. Інші ознаки даного винаходу стануть більш ясними з нижченаведеного детального опису винаходу, наведеного з супровідними кресленнями і пунктами доданої формули винаходу, або можуть бути виявлені при практичному здійсненні винаходу.

Короткий опис креслень

ФІГ. 1 представляє технологічну блок-схему, яка ілюструє спосіб отримання продукту у вигляді дисперсного титанового сплаву.

ФІГ. 2А представляє графік теоретичних розрахунків, що показує відносне спільне відновлення певних оксидів стехіометричними кількостями Mg у водні.

ФІГ. 2В представляє відтворення ФІГ. 2А зі збільшеною у-віссю, щоб більш детально показати співвідношення гідридів і оксидів.

5 ФІГ. 2С ілюструє відносне спільне відновлення у водні певних оксидів з 1,2-кратними кількостями Mg відносно стехіометричного співвідношення.

ФІГ. 2D ілюструє відносне спільне відновлення у водні певних оксидів з 1,5-кратними кількостями Mg відносно стехіометричного співвідношення.

10 ФІГ. 2E ілюструє відносне спільне відновлення в аргоні цих оксидів з 1,2-кратним стехіометричним співвідношенням.

ФІГ. 2F ілюструє відносне спільне відновлення в аргоні цих оксидів з 1,5-кратним стехіометричним співвідношенням.

15 ФІГ. 3А представляє отриману в скануючому електронному мікроскопі (SEM) мікрофотографію частково спечених частинок композитного металоксидного сплаву відповідно до Прикладу 1.

ФІГ. 3В представляє SEM-мікрофотографію у збільшеному вигляді фрагмента ФІГ. 3А.

ФІГ. 3С представляє SEM-мікрофотографію гідрованого і відновленого порошку сплаву, отриманого відповідно до Прикладу 1.

ФІГ. 3D представляє SEM-мікрофотографію у збільшеному вигляді фрагмента ФІГ. 3С.

20 ФІГ. 3E представляє SEM-мікрофотографію термічно обробленого порошку сплаву, отриманого відповідно до Прикладу 1.

ФІГ. 3F представляє SEM-мікрофотографію у збільшеному вигляді фрагмента ФІГ. 3E.

ФІГ. 3G представляє SEM-мікрофотографію деоксигенованого порошку сплаву, отриманого відповідно до Прикладу 1.

25 ФІГ. 3H представляє SEM-мікрофотографію у збільшеному вигляді фрагмента ФІГ. 3G.

ФІГ. 4А представляє SEM-мікрофотографію частково спечених частинок композитного металоксидного сплаву відповідно до Прикладу 2.

ФІГ. 4В представляє SEM-мікрофотографію у збільшеному вигляді фрагмента ФІГ. 4А.

30 ФІГ. 4С представляє SEM-мікрофотографію гідрованого і відновленого порошку сплаву, отриманого відповідно до Прикладу 2.

ФІГ. 4D представляє SEM-мікрофотографію термічно обробленого порошку сплаву, отриманого відповідно до Прикладу 2.

ФІГ. 4E представляє SEM-мікрофотографію у збільшеному вигляді фрагмента ФІГ. 4D.

35 ФІГ. 4F представляє SEM-мікрофотографію деоксигенованого порошку сплаву, отриманого відповідно до Прикладу 2.

ФІГ. 4G представляє SEM-мікрофотографію у збільшеному вигляді фрагмента ФІГ. 4F.

ФІГ. 5А представляє SEM-мікрофотографію частково спечених частинок композитного металоксидного сплаву відповідно до Прикладу 3.

ФІГ. 5В представляє SEM-мікрофотографію у збільшеному вигляді фрагмента ФІГ. 5А.

40 ФІГ. 5С представляє SEM-мікрофотографію гідрованого і відновленого порошку сплаву, отриманого відповідно до Прикладу 3.

ФІГ. 5D представляє SEM-мікрофотографію у збільшеному вигляді фрагмента ФІГ. 5С.

ФІГ. 5E представляє SEM-мікрофотографію термічно обробленого порошку сплаву, отриманого відповідно до Прикладу 3.

45 ФІГ. 5F представляє SEM-мікрофотографію у збільшеному вигляді фрагмента ФІГ. 5E.

ФІГ. 5G представляє SEM-мікрофотографію деоксигенованого порошку сплаву, отриманого відповідно до Прикладу 3.

ФІГ. 5H представляє SEM-мікрофотографію у збільшеному вигляді фрагмента ФІГ. 5G.

50 ФІГ. 6А представляє SEM-мікрофотографію частково спечених частинок композитного металоксидного сплаву відповідно до Прикладу 4.

ФІГ. 6В представляє SEM-мікрофотографію у збільшеному вигляді фрагмента ФІГ. 6А.

ФІГ. 6С представляє SEM-мікрофотографію гідрованого і відновленого порошку сплаву, отриманого відповідно до Прикладу 4.

ФІГ. 6D представляє SEM-мікрофотографію у збільшеному вигляді фрагмента ФІГ. 6С.

55 ФІГ. 6E представляє SEM-мікрофотографію термічно обробленого порошку сплаву, отриманого відповідно до Прикладу 4.

ФІГ. 6F представляє SEM-мікрофотографію у збільшеному вигляді фрагмента ФІГ. 6E.

ФІГ. 7А представляє SEM-мікрофотографію частково спечених частинок композитного металоксидного сплаву відповідно до Прикладу 5 (A5).

60 ФІГ. 7В представляє SEM-мікрофотографію у збільшеному вигляді фрагмента ФІГ. 7А.

ФІГ. 7С представляє SEM-мікрофотографію частково спечених частинок композитного металооксидного сплаву, отриманого відповідно до Прикладу 5 (А6).

ФІГ. 7D представляє SEM-мікрофотографію у збільшеному вигляді фрагмента ФІГ. 7С.

5 ФІГ. 7Е представляє SEM-мікрофотографію зразка А5 після спільного відновлення відповідно до Прикладу 5.

ФІГ. 7F представляє SEM-мікрофотографію зразка А6 після спільного відновлення відповідно до Прикладу 5.

ФІГ. 7G представляє SEM-мікрофотографію зразка А5 після термічної обробки відповідно до Прикладу 5.

10 ФІГ. 7H представляє SEM-мікрофотографію зразка А6 після термічної обробки відповідно до Прикладу 5.

ФІГ. 7I представляє SEM-мікрофотографію зразка А5 після деоксигенування відповідно до Прикладу 5.

15 ФІГ. 7J представляє SEM-мікрофотографію зразка А6 після деоксигенування відповідно до Прикладу 5.

Ці креслення наведені для ілюстрування різних аспектів винаходу, і не передбачаються такими, що обмежують галузь в плані розмірів, матеріалів, конфігурацій, розташування і пропорцій, якщо інше не обмежене пунктами формули винаходу.

Детальний опис варіанту здійснення винаходу

20 У той час як зразкові варіанти здійснення описані досить детально, щоб кваліфіковані фахівці в цій галузі технології могли практично здійснити винахід, повинно бути зрозумілим, що можуть бути здійснені інші варіанти виконання, і що можуть бути зроблені різні зміни винаходу без виходу за межі значення і галузі даного винаходу. Так, нижченаведений більш детальний опис варіантів здійснення даного винаходу не передбачається таким, що обмежує галузь
25 винаходу, як заявленого, але представлений лише для цілей ілюстрації, і не для обмеження в описі ознак і характеристик даного винаходу, для викладу найкращого варіанту виконання винаходу, і в достатній мірі дозволяє кваліфікованому фахівцеві в цій галузі технології здійснити винахід на практиці. Відповідно до цього, галузь даного винаходу повинна визначатися лише пунктами прикладеної формули винаходу.

30 Визначення

У описуваному і заявленому даному винаході буде застосована наступна термінологія.

Форми однини включають об'єкти у множині, якщо контекст чітко не вказує інше. Так, наприклад, посилання на "відновник" включає вказівку на один або багато з таких матеріалів, і посилання на "піддавання" має на увазі одну або багато таких стадій.

35 Як використовуваний тут відносно ідентифікованих властивості або обставини, термін "по суті" має на увазі ступінь відхилення, який досить малий, щоб не створювати вимірного зменшення ідентифікованих властивості або обставини. Точний ступінь допустимого відхилення в деяких випадках може залежати від конкретного контексту.

40 Як застосовуваний тут, термін "сусідній" стосується близькості двох структур або елементів. Зокрема, елементи, які вказані як "сусідні", можуть бути або суміжними, або з'єднаними. Такі елементи також можуть бути близькими або впритул один до одного, без необхідності в контакті між собою. Точний ступінь близькості в деяких випадках може залежати від конкретного контексту.

45 Як використовувані тут, "гідровані" продукти являють собою такі, в яких водень введений або формуванням водневих сполук, розчиненням водню, або комбінацією обох механізмів. Розчинений водень існує як міжвузловий елемент всередині кристалічної решітки металу. Ті з розчиненим воднем називають твердим розчином Ті з воднем. Навпаки, гідридні сполуки являють собою такі, в яких водень хімічно зв'язаний з відповідним металом (наприклад, гідрид титану, або тому подібний). Повністю гідрований титан відомий як гідрид титану з формулою
50 TiH_2 . Однак гідрид титану також може бути менш, ніж повністю гідрованим, і тоді формула може бути записана як TiH_{2-x} .

Як застосовуваний тут, термін "дисперсний" призначений для позначення дрібного порошку або продуктів вигляді частинок, що мають розмір менший ніж близько 1 мм, і частіше за все менше ніж близько 500 мкм.

55 Як використовувані тут, численні деталі, структурні елементи, композиційні елементи і/або матеріали, можуть бути для зручності представлені в загальному переліку. Однак ці переліки потрібно тлумачити так, як яби кожний член переліку був індивідуально ідентифікованим як окремий і унікальний член. Так, жоден індивідуальний член не треба розглядати як фактично еквівалентний будь-якому іншому члену того ж переліку, на основі лише представлення його в
60 загальній групі, без вказівки на інше.

Як застосовуваний тут, термін "щонайменше один з" передбачається синонімічним виразу "один або багато з". Наприклад, "щонайменше один з А, В і С" напряду включає лише А, лише В, лише С, або кожному з комбінацій.

Як використовуваний тут, термін "близько" застосовується для придання допустимості відхилення і враження, пов'язаного з даним терміном, показником або значенням. Ступінь гнучкості для конкретної змінної величини може бути легко визначений кваліфікованим фахівцем в цій галузі технології. Однак, якщо не обумовлене інше, термін "близько", як правило, має на увазі допустимість відхилення менше 2 %, і частіше за все менше 1 %, і в деяких випадках менше 0,01 %. Вказівка конкретного значення також ясно розкриває точність цього значення так, що "близько 4" також включало б "дорівнює 4". Крім того, всі процентні частинки представляють ваговий відсоток, якщо не вказане інше.

Концентрації, кількості і інші чисельні значення можуть бути представлені тут в форматі діапазонів. Повинне бути зрозуміло, що такий формат діапазонів застосовують лише для зручності і стислості, і його потрібно інтерпретувати гнучко як такий, що включає не лише чисельні значення, чітко вказані як межі діапазону, то також як що включає всі індивідуальні чисельні значення або піддіапазони, що входять в межі цього діапазону, як яби були чітко вказані кожне чисельне значення і піддіапазон. Наприклад, чисельне значення від близько 1 до близько 4,5 потрібно розуміти як таке, що включає не лише визначено вказані межі від близько 1 до близько 4,5, але також що включає індивідуальні числа, такі як 2, 3, 4, і піддіапазони, такі як від 1 до 3, від 2 до 4, і т. д. Той же принцип застосовний до діапазонів, які вказують лише одне чисельне значення, таких як "менше ніж близько 4,5", що потрібно інтерпретувати як таке, що включає всі вищезгадані значення і діапазони. Крім того, така інтерпретація повинна бути застосована, незалежно від ширини діапазону або описуваних характеристик.

Будь-які стадії, вказані в будь-якому способі або процесі в пунктах формули винаходу, можуть бути виконані в будь-якому порядку, і не обмежені до порядку, наведеного в пунктах формули винаходу. Обмеження "засіб плюс функція" або "стадія плюс функція" будуть використані лише там, де для конкретного обмеження пункту формули винаходу всі з наступних умов представлені в цьому обмеженні: а) чітко вказані "засіб для" або "стадія для"; і б) чітко надана відповідна функція. Структура, матеріал або дії, які підтримують функцію "засіб для", визначено вказані тут в описі. Відповідно, галузь винаходу швидше повинна визначатися лише пунктами прикладеної формули винаходу і їхніми законними еквівалентами, ніж наведеними тут описами і прикладами.

З посиланням загалом на ФІГ. 1, спосіб 100 отримання продукту у вигляді дисперсного титанового сплаву може включати отримання 110 суміші композитних дисперсних оксидів. Суміш композитних дисперсних оксидів може включати порошок TiO_2 і порошок щонайменше одного легуючого елемента. Спосіб 100 також може включати спільне відновлення 120 суміші композитних дисперсних оксидів з використанням металевого відновника в повністю або частково водневій атмосфері за температури відновлення протягом часу відновлення, достатнього для формування продукту у вигляді гідрованого титанового сплаву. Після спільного відновлення 120 може бути виконана термічна обробка 130 продукту у вигляді гідрованого титанового сплаву. Стадія термічної обробки може бути здійснена у водневій атмосфері і за температури термічної обробки, достатньої для скорочення розміру пор і питомої площі поверхні, з утворенням термічно обробленого гідрованого титанового продукту. Спосіб 100 може додатково включати деоксигенування 140 термічно обробленого гідрованого титанового продукту для зниження вмісту залишкового кисню до рівня менше 0,3 ваг. % (або часто менше 0,15 ваг. %) з утворенням дисперсного деоксигенованого гідрованого титанового продукту. У деяких випадках гідрований титановий продукт бажано може забезпечувати зберігання і довготривалу стабільність. Однак при отриманні кінцевого титанового продукту може бути бажаним дегідрований продукт. Відповідно до цього, спосіб 100 необов'язково може включати дегідрування 150 деоксигенованого гідрованого титанового продукту з утворенням продукту у вигляді дисперсного титанового сплаву. Кожна з цих стадій більш детально обговорюється нижче.

Як джерело титану порошок TiO_2 може включати будь-яке джерело порошкоподібного діоксиду титану. Джерело порошкоподібного діоксиду титану може бути отримане з будь-якого відповідного джерела, такого як природні матеріали, виділені із землі і/або заздалегідь оброблених матеріалів, таких як природний рутил (TiO_2), ільменіт ($FeTiO_3$), і лейкоксен (продукт метафоричної зміни мінералів, що містять титан). Такі матеріали можуть містити різні кількості діоксиду титану. Сировинна титанова руда як вихідний матеріал може бути піддана нагріванню для підвищення процентного вмісту титану. Як правило, сировинна руда може мати вміст оксиду титану від близько 50 до близько 65 ваг. %. Хоча можуть бути застосовані інші способи,

сировинна титанова руда може бути піддана карботермальному відновленню з утворенням TiO_2 -шлаку. Такий низькосортний TiO_2 -шлак часто може містити близько 80 ваг. % оксиду титану, хоча можуть бути досягнуті рівні від близько 70 до 90 ваг. % варіацією умов подачі і обробки. Конкретні умови можуть варіювати, однак, як основний принцип, таке карботермічне відновлення може включати нагрівання до температури від близько 1000 °C до 1600 °C. Результатом є TiO_2 -шлак, який, в доповнення до TiO_2 , включає інші продукти реакцій або домішки, такі як переробний чавун. Збагачений шлак (UGS) може мати вміст TiO_2 від близько 92 до близько 95 ваг. %. Інші відомі гідрометалургійні або хімічні металургійні способи можуть бути залучені до отримання висококонцентрованого сировинного матеріалу із вмістом TiO_2 понад 80 ваг. %, і в деяких випадках аж до 99 ваг. %.

Як би там не було, порошок TiO_2 може включати домішки, але щонайменше 50 %, і часто понад 80 %, частіше за все більше ніж близько 95 % TiO_2 , і в деяких випадках більше ніж близько 99 ваг. % TiO_2 , і в інших випадках понад 99,5 ваг. % TiO_2 . Джерело порошку TiO_2 може бути придбане майже з будь-яким розміром частинок. Загальнодоступний чистий порошок TiO_2 , що є на ринку, часто може мати частинки з розміром від близько 0,2 мкм до 0,3 мкм, які можуть бути дуже дрібними для надійної обробки, що описується тут. Однак джерело порошку TiO_2 може мати частинки з розміром від близько 50 нм до близько 500 мкм, часто від близько 1 мкм до близько 100 мкм, в деяких випадках від 3 мкм до 80 мкм, і часто від 20 мкм до 60 мкм, і в деяких випадках близько 30 мкм. Наприклад, джерело порошку TiO_2 , що продається як пігмент, сформоване з розміром менше 300 нм. Такий порошок може бути використаний як джерело матеріалу для цього способу, але може бути спочатку зроблений більш грубозернистим гранулюванням і спіканням. Отримані частинки металевого Ti або TiH_2 мають середні розміри частинок понад 20 мікрон (мкм), і часто більше 30 мікрон (мкм), щоб уникнути надмірного захоплення кисню під час обробки і зберігання. Цей розмір частинок джерела може бути скоригований розмелюванням, спіканням, агломеруванням, і тому подібним, як більш повно обговорюється далі. Подібним чином, джерело порошку TiO_2 може мати питому площу поверхні від 0,1 м²/г до 100 м²/г, і в деяких випадках від 30 м²/г до 50 м²/г (по вимірюванню методом BET (Брунауера-Еммета-Теллера)). Зокрема, під час обробки порошкоподібний TiO_2 може бути тимчасово перетворений на проміжні оксиди титану, такі як, але без обмеження цим, Ti_2O_3 , Ti_5O_9 , і тому подібні. Такі проміжні оксиди титану також можуть бути придатними для використання в цьому способі.

Як додаткове дисперсне джерело композит щонайменше одного порошку легуючого елемента може включати елементарні метали, оксиди металів, гідриди металів, або їхні комбінації. У одному випадку порошок щонайменше одного легуючого елемента являє собою порошкоподібний оксид металу. Необмежувальні приклади прийнятних порошкоподібних оксидів металу можуть включати 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 , і їхні комбінації, що включають оксиди елементів з вищезгаданого списку в змінних валентних станах. Наприклад, V_2O_3 може забезпечувати кращу змочуваність і менші часи витримки або температури, ніж V_2O_5 , під час спікання (тобто, стадії гомогенізації).

Альтернативно, або в доповнення, щонайменше один порошкоподібний легуючий елемент може включати елементарний метал. Необмежувальні приклади прийнятних елементарних металів включають Al, Mo, V, Nb, Ta, Fe, Cr, Mn, Co, Cu, W, Zr, Sn, Ni, Si, і їхні комбінації. У одному прикладі щонайменше один порошкоподібний легуючий елемент може включати гідрид металу. Необмежувальні приклади відповідних гідридів металів включають гідрид алюмінію, гідрид ванадію, гідрид ніобію, гідрид танталу, гідрид цирконію, гідрид кремнію, і їхні комбінації.

У одному прикладі порошкоподібний легуючий елемент може також включати суміш оксидів і елементарного порошку. Як би там не було, вибір порошкоподібних легуючих елементів може залежати від бажаного продукту у вигляді титанового сплаву. Належні молярні співвідношення елементарних металів в сировинному порошку можуть бути вибрані, щоб отримати бажаний сплав. Необмежувальні приклади титанових сплавів, які можуть бути отримані, включають 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, і тому подібні.

Необов'язково, порошкоподібний оксид металу або композитна порошкоподібна суміш може бути отримана перед спільним відновленням, таким як попереднє відновлення, очищення, укрупнення частинок, гомогенізація і тому подібне. Наприклад, порошкоподібний оксид металу може бути заздалегідь відновлений до іншого стану окиснення, окремо від стадії спільного відновлення. У одному випадку V_2O_5 може бути відновлений до V_2O_3 .

У деяких випадках отримання суміші композитних дисперсних оксидів може включати

зниження вмісту домішок. Наприклад, порошок TiO_2 і/або порошкоподібні легуючі елементи можуть бути піддані попередньому вилугуванню для видалення домішок, які небажані (тобто, заважають обробці або знижують цінність кінцевого продукту). Необмежувальні приклади домішок, які можуть бути видалені, включають кремній, оксид кремнію, алюміній, хром, ванадій, натрій, залізо, магній і тому подібні. Вміст домішок може бути скорочений, або вони можуть бути видалені будь-яким прийнятним способом, таким, але без обмеження, як вилугування (наприклад, розчином NaOH), електроліз, осадження, вимивання і тому подібні. Наприклад, залежно від якості вихідної сировини і бажаної якості кінцевого продукту у вигляді сплаву, кремній може бути видалений розчиненням в кислоті або осадженням. У деяких випадках бажаний вміст кремнію в кінцевому титановому сплаві як продукті може бути меншим ніж близько 0,1 ваг. %, і в деяких випадках менше 0,04 ваг. %. Відповідно до цього, для додаткового зниження вмісту кремнію може бути виконана необов'язкова стадія десилікації. Як загальний принцип, може бути бажаним зниження вмісту кремнію в твердих речовинах до рівня менше 0,04 ваг. %, і часто менше 0,015 ваг. %.

У інших випадках, як проведення попереднього відновлення може бути бажаним коректування величини частинок до бажаного заданого розміру. У одному конкретному прикладі суміш композитних дисперсних оксидів може бути укрупнена розмелюванням, гомогенізацією, висушуванням і подрібненням, видаленням зв'язувального матеріалу і спіканням, і дробленням. Розмелювання порошку TiO_2 і щонайменше одного порошкоподібного легуючого елемента може утворювати оксидний сировинний порошок, що має заданий розмір частинок. Розмелювання може бути виконане для досягнення заданого розміру частинок від 100 до 1000 нм, і частіше за все від 200 до 600 нм.

Гомогенізація оксидного сировинного порошку може утворювати композитний однорідний агломерат. Гомогенізація може бути проведена перемішуванням оксидного сировинного порошку в суміші води і відповідного суспендувального агенту. Суспендувальний агент може служити для суспендування частинок у воді для забезпечення більш рівномірного змішення при подальшому висушуванні. Необмежувальні приклади суспендувальних агентів можуть включати поліетиленгліколь (PEG), полівініловий спирт (PVA), і тому подібні. Масове відношення оксидного сировинного порошку до води може варіювати в будь-якій функціональній кількості для забезпечення однорідного змішення порошків. Однак, як загальний принцип, масове відношення води до сировинного порошку може складати від близько 0,5:1 до 3:1, від 0,8:1 до 1,5:1, і в деяких випадках близько 1:1. Суспендувальний агент також може бути введений в кількості, достатній для створення однорідної суміші порошків. Як загальний принцип, суспендувальний агент може складати від 0,5 до 5 ваг. % суміші оксидів. Вода необов'язково може бути заздалегідь нагріта для повного і швидкого розчинення PEG або інших суспендувальних агентів.

Висушуванням і подрібненням композитного однорідного агломерату може бути отриманий гомогенізований композитний оксидний порошок. Висушування може бути проведене при температурах вище температури випарювання води, тоді як подрібнення може бути виконане для розділення агломерату. Як правило, подрібнення швидше може включати лише вивільнення агломерованих частинок, ніж скорочення розміру частинок. Як загальний принцип, розміри висушених і подрібнених порошків можуть варіювати в діапазоні від близько 50 до 200 меш, і в одному прикладі становити 100 меш.

Видаленням зв'язувального матеріалу і спіканням гомогенізованого композитного оксидного порошку може бути отриманий спечений композитний оксидний матеріал. Видалення зв'язувального матеріалу і спікання можуть бути виконані при атмосферному тиску, тоді як видалення зв'язувального матеріалу і спікання звичайно здійснюють в численних стадіях, наприклад, в стадії низькотемпературного видалення зв'язувального матеріалу і стадії високотемпературного видалення зв'язувального матеріалу. Наприклад, температура видалення зв'язувального матеріалу звичайно може бути в діапазоні від близько 100 °C до близько 400 °C. Як тільки видалення зв'язувального матеріалу завершено, суміш може бути нагріта до температури спікання від близько 1000 °C до 1800 °C. Стадія спікання може бути проведена для укрупнення оксидних частинок. Видалення зв'язувального матеріалу і спікання можуть бути виконані в єдиній стадії нагрівання, хоча звичайно можуть бути використані численні стадії нагрівання. Тривалість видалення зв'язувального матеріалу і спікання, як правило, може складати від близько 2 годин до близько 24 годин, і частіше за все від близько 3 годин до 8 годин. Подібним чином, спікання звичайно може бути проведене протягом часу від близько 2 годин до близько 8 годин. Проміжні стадії нагрівання для досягнення температур видалення зв'язувального матеріалу і спікання, а також охолодження до кімнатної температури, також можуть приводити до сукупної тривалості видалення зв'язувального

матеріалу і спікання від близько 12 до 48 годин. У деяких випадках видалення зв'язувального матеріалу і спікання можуть діяти як стадія гомогенізації, щоб підвищити однорідність розподілу Ti і порошку легуючого металу у всьому композитному порошку.

Спікання також може зумовлювати деяке агломерування порошку. В результаті цього для розділення агломерованого порошку може бути виконана стадія подрібнення. Спечений композитний оксидний порошок може бути в формі агломерованих частинок, кожна з яких має різні оксиди металів, фізично зв'язані один з одним, або може бути сумішшю, де кожна частинка являє собою єдиний оксид металу. Незалежно від цього, подрібнення спеченого композитного оксидного матеріалу приводить до утворення спеченого гомогенізованого композитного оксидного порошку, що має збільшений розмір частинок відносно заданої величини частинок. Збільшений розмір частинок може варіювати, але, як правило, складає від близько 0,5 мкм до близько 300 мкм, і часто від близько 10 мкм до близько 250 мкм, і в деяких випадках від 25 мкм до 50 мкм. Таке збільшення розміру частинок сировинного порошку може скорочувати імовірності небажаного вигорання, і іншим чином стабілізувати порошок, що подається.

Спільне відновлення суміші композитних дисперсних оксидів може включати піддавання суміші впливу металевого відновника у водневій атмосфері за температури відновлення для отримання продукту у вигляді гідрованого титанового сплаву. Як правило, металевий відновник у вигляді твердого дисперсного матеріалу може бути фізично змішаний із сумішшю композитних дисперсних оксидів, і потім нагрітий до температури відновлення. Металевий відновник може мати вищий окиснювальний потенціал, ніж у титану. Присутність водню сприяє дестабілізації Ti-O-системи і полегшує відновлення суміші оксидів металевим відновником. Після відновлення відновлений продукт охолоджують від температури відновлення до кімнатної температури. Збереження водневої атмосфери під час охолодження буде приводити до утворення гідриду титану. Точний вміст водню в Ti-сплаві залежить від конкретних температур і часу витримання при цих температурах. Як правило, при охолодженні печі титановий продукт в кінці буде являти собою гідриди титану як продукти з 3-4 ваг. % водню. У стадії спільного відновлення утвориться гідрований титановий сплав як продукт, хімічно відділений від металевих домішок. "Хімічно відділений" означає, що титан не є сплавленим або хімічно зв'язаним з іншими металевими домішками, іншими, ніж легуючі елементи.

Металевий відновник може являти собою щонайменше один з магнієвого відновника і кальцієвого відновника. У одному прикладі металевий відновник являє собою магнієвий відновник, що включає Mg. Необов'язково може бути доданий $MgCl_2$ і домішений для стимулювання реакції. У принципі, реакція відновлення може протікати лише під дією Mg і H_2 . Однак, щоб підвищити кінетичну характеристику швидкості реакції, реакція може бути проведена в середовищі розплавленої солі. Наприклад, може бути використаний $MgCl_2$. За температури реакції $MgCl_2$ знаходиться в розплавленому стані, що стимулює реакцію, але він не бере участь в реакції відновлення. Температура відновлення для магнієвого металевого відновника, як правило, може бути в діапазоні від близько 600 °C до близько 950 °C, і частіше за все від близько 645 °C до 800 °C. Відновник може бути присутнім в масовому відношенні оксидів до відновника від 1:1 до 1:5, і частіше за все від близько 1:1 до 1:2. Хоча це описано тут більш детально, металевий відновник може бути введений щонайменше в стехіометричних кількостях, і в деяких випадках аж до 6-кратної молярної кількості Ti і легуючих елементів.

Наприклад, ФІГ. 2 ілюструє відносне спільне відновлення певних оксидів в стехіометричних кількостях Mg у водні. ФІГ. 2B представляє відтворення ФІГ. 2A зі збільшеною у-віссю, щоб більш детально показати співвідношення гідридів і оксидів. Потрібно зазначити, що кількість TiO значно зростає за температури вище ніж близько 600 °C. Крім того, Al присутній як TiAl за температури від близько 500 °C до 800 °C, тоді як V присутній у вигляді елементарного V при всіх температурах. Подібним чином, ФІГ. 2C ілюструє відносне спільне відновлення у водні певних оксидів з 1,2-кратними кількостями Mg відносно стехіометричного співвідношення. Потрібно зазначити, що кількість TiO значно скорочується за температури вище 700 °C, порівняно з кількістю TiO в системі з 1-кратними стехіометричними кількостями Mg (ФІГ. 2A). ФІГ. 2D ілюструє відносне спільне відновлення у водні певних оксидів з 1,5-кратними кількостями Mg відносно стехіометричного співвідношення. Кількість TiO додатково знижується за температури вище 700 °C з цим 1,5-кратним збільшенням стехіометричного вмісту Mg, порівняно з ФІГ. 2A і B. ФІГ. 2B, C і D показують вплив кількостей Mg на кількість TiO за температури вище 700 °C, наприклад, чим більше залишається TiO, тим в меншій мірі завершується відновлення. Як точка порівняння, ФІГ. 2E і 2F ілюструють відносне спільне відновлення в аргоні цих оксидів з 1,2- і 1,5-кратним стехіометричним співвідношенням. Примітно, що застосування аргону замість водню приводить до більш незалежної від температури варіації, і створює більше TiO при підвищених температурах, порівняно з спільним

відновленням у водні.

У альтернативному варіанті, металевий відновник може бути одним або обома з Ca і CaH_2 . Кальцій може бути ефективним, хоча температура відновлення повинна бути від близько 750 °C до 850 °C, яка загалом є вищою, ніж у випадку Mg як відновника. Незалежно від вибраного відновника, температура відновника може бути достатньою для підтримання металевого відновника в розплавленому стані під час спільного відновлення (наприклад, 649 °C для Mg, 714 °C для MgCl_2 , 842 °C для Ca, і 772 °C для CaCl_2).

У ще одному альтернативному варіанті, розплавлені солі можуть бути використані для полегшення процесу спільного відновлення, оскільки кінетичні швидкості реакцій можуть бути поліпшені застосуванням приведеної в рідкий стан солі. Більш конкретно, розплавлені солі мають дуже високу провідність і полегшують перенесення електронів під час реакції відновлення. Розплавлені солі також діють так, що сприяють розчиненню побічних продуктів, таких як MgO або CaO, під час процесу відновлення. У доповнення до монометалічного хлориду, бінарні солі, такі як $\text{MgCl}_2 + \text{NaCl}$, $\text{MgCl}_2 + \text{KCl}$, і $\text{MgCl}_2 + \text{CaCl}_2$, можуть бути використані разом з іншими подвійними і потрійними сольовими сумішами.

Незалежно від конкретних металевих відновників, концентрація газоподібного водню може підтримуватися під час спільного відновлення так, щоб утворювати гідрований титановий сплав як продукт. Спільне відновлення, як правило, включає три стадії, тобто, початкове нагрівання, стадію витримування і охолодження. Початкове нагрівання частіше за все може бути виконане від приблизно кімнатної температури до температури відновлення. Під час початкового нагрівання може бути застосований інертний газ, такий як аргон, хоча міг би бути використаний водень. У одному прикладі спільне відновлення здійснюють нагріванням до температури відновлення в атмосфері інертного газу, і потім створюють атмосферу водню по досягненні близько 10 % величини температури відновлення. Температури відновлення від близько 700 °C до близько 800 °C можуть бути застосовними залежно від вибраних відновників, в тому числі сумішей відновників. Температура відновлення може підтримуватися протягом бажаного часу витримування, достатнього для спільного відновлення оксиду титану і оксидів металів. Тривалості витримування може варіювати, але, як правило, складають від 4 до 24 годин, в деяких випадках від 4 до 18 годин, і частіше за все від 6 до 8 годин. Стадія спільного відновлення може здійснюватися в достатній мірі до досягнення вмісту кисню в гідрованому титановому сплаві як продукти на рівні менше ніж близько 3 ваг. %, і частіше за все менше ніж близько 2 ваг. %, і в деяких випадках близько 1 ваг. %. Більшість цього залишкового кисню знаходиться в формі розчиненого кисню (тобто, твердого розчину) в металевому сплаві.

Термодинамічна рушійна сила для відновлення TiO_2 з використанням Mg може бути значно підвищена в присутності водню. Водень діє як засіб тимчасової дестабілізації (наприклад, легуючого елемента), сприяючи відновленню TiO_2 і оксидів легуючих металів під час стадії відновлення. Присутність водню під час деоксигенування може забезпечувати видалення кисню дією Mg (тобто, або Ca), поки вміст кисню не стане досить низьким (тобто, <0,2 ваг. %). Однак вміст водню в Ti є функцією температури. Наприклад, при відносно високих температурах (>400 °C) Ti містить водень, але він нерівномірно присутній у вигляді гідриду. Швидше водень може бути розчинений в Ti до деякого ступеня без утворення гідриду, тобто, TiH_2 або TiH_{2-x} . Хоча тиск може варіювати, тиск при відновленні звичайно є приблизно атмосферним, і, як правило, в межах близько 100 % атмосферного тиску.

У доповнення, утворення швидше TiH_2 , ніж металевого Ti, є сприятливою, оскільки металевий титан більше схилений до формування сплавів з іншими елементами, такими як Fe, видалення якого може бути важким. У доповнення, TiH_2 має абсолютно унікальні хімічні властивості. Він не розчиняється у воді, стійкий до помірно кислотних розчинів, і створює мінімальну або ніяку розчинність для інших домішок в збагаченому TiO_2 матеріалі. Крім того, TiH_2 несприйнятливий до захоплення кисню, порівняно з металевим Ti, що сприяє втримувannya рівнів кисню низькими в кінцевому металевому продукті. Потрібно зазначити, що нерозчинність TiH_2 у воді зумовлена кінетичною пасивацією його водою. За температури відновлення, яка в цьому процесі є високою температурою, вміст водню в Ti є відносно низьким. Сплав (тобто, Ti плюс легуючі метали) являє собою твердий розчин водню в Ti. При цій температурі може відбуватися легування. Однак після охолодження матеріалу у водневій атмосфері, оскільки вміст водню в Ti зростає, він буде поступово перетворюватися на TiH_2 . Після того, як він утворить TiH_2 , його буде більш важким, ніж якби він був металевим Ti, розчиняти в будь-якому з багатьох легуючих елементів. Відповідно до цього, цей спосіб забезпечує регулювання легування, де TiH_2 діє як фактор обмеження легування до тих металів, які повинні бути введені навмисно. Ці властивості приводять до стану, в якому продукт прямого відновлення очищеного TiO_2 може бути послідовно підданий вилуговуванню для видалення інших забруднюючих

елементів, для відділення і очищення TiH_2 . Хоча хімічна стійкість TiH_2 забезпечує можливість відділення його від інших домішок, якщо розмір частинок TiH_2 дуже малий, наприклад, в субмікрометричному масштабі, він також може ставати розчинним в тих розчинах.

У одному прикладі стадія охолодження може передбачати водневу атмосферу, де необов'язково включений інертний газ. Концентрація необов'язкового інертного газу може варіювати, щоб ретельно підтримувати гідрування і формування TiH_2 . Таким чином, після відновлення, термічної обробки і деоксигенування матеріал титанового сплаву може бути охолоджений. Під час охолодження рівноважний вміст водню в Ti буде зростати зі зниженням температури, при тому ж тиску (наприклад, 1 атм (0,1 МПа) і потоку газоподібного водню). Після того, як продукт був повністю охолоджений до кімнатної температури, титан здебільшого знаходиться в стані гідриду.

Примітно, що спільне відновлення схильне утворювати пористий матеріал, що має збільшену площу поверхні. Хоча результати можуть варіювати, гідрований титановий сплав як продукт є дисперсним, який може мати питому площу поверхні від $0,1 \text{ м}^2/\text{г}$ до $100 \text{ м}^2/\text{г}$, і середній діаметр частинок від 1 мкм до 100 мкм. Розмір і морфологія пористого матеріалу, як правило, успадковуються гідрованим сплавом як продуктом, утвореним відновленням за допомогою Mg у водні.

Після спільного відновлення гідрований титановий сплав як продукт може включати гідрид титанового сплаву, гідрид титану, гідриди легуючих металів, чистий елементарний титан, і інші елементарні легуючі метали, в той же час також включаючи MgO як побічний продукт спільного відновлення разом з $MgCl_2$, який не прореагував. MgO може бути видалений в стадії вилуговування. Наприклад, для вилуговування MgO і залишення продукту, збагаченого гідрованим титановим сплавом, можуть бути застосовані слабкі кислоти, такі, але без обмеження цим, як розбавленої HCl , органічні кислоти, розчин $HCl-HNO_3$, оцтова кислота, хлорид амонію, і тому подібні. Розбавлений водний розчин HCl є особливо ефективним для вимивання MgO з отриманням чистого очищеного продукту у вигляді гідрованого титанового сплаву. Як правило, цей сплав як продукт може мати вміст титану більше ніж близько 95 ваг. %. Отримана соляна кислота може бути при необхідності повторно використана в процесі вилуговування, і залишок проданий.

Після спільного відновлення може бути проведена стадія термічної обробки нагріванням до температури термічної обробки, щоб ущільнити і укрупнити порошок, результатом якої є скорочення величини пор і зменшення питомої площі поверхні. Термічна обробка також може забезпечувати більш однорідний розмір частинок і морфологію зовнішньої поверхні. Як приклад, температури термічної обробки складає від 700°C до 1500°C , і в деяких випадках близько 1100°C . Крім того, застосовують водневу атмосферу, коли гідрований титановий сплав як продукт нагрівають до температури термічної обробки. Під час термічної обробки може бути використаний інертний газ, коли гідрований титановий сплав як продукт нагрівають до температури термічної обробки, і потім замінюють його на водневу атмосферу (наприклад, необов'язково змішану з інертним газом). Термічна обробка може включати час витримання за температури термічної обробки у водневій атмосфері. Хоча умови можуть варіювати, можуть бути достатніми тривалості витримання від близько 1 хвилини до 10 годин, і частіше за все від 1 до 4 годин. Охолодження після термічної обробки, як правило, може включати збереження щонайменше достатнього газоподібного водню для підтримання гідрування продукту у вигляді гідрованого титанового сплаву. Так, в деяких випадках суміш водню і інертного газу (наприклад, аргону) може зберігатися під час охолодження, хоча лише один водень також міг би бути використаний під час охолодження. Воднева атмосфера також може підтримуватися під час охолодження, щоб контролювати вміст водню в охолодженому продукті. Наприклад, понадміру високий вміст водню може зробити продукт крихким. На цій стадії крихкий матеріал може бути бажаним, оскільки він може бути подрібнений на частинки із заданим розміром. Після термічної обробки частинки можуть бути пов'язані один з одним з утворенням агломерованої об'ємистої маси. Щоб отримати порошкоподібний продукт, бажано бути в змозі зруйнувати об'ємисту масу в порошок з бажаним розміром частинок. Якщо під час охолодження не застосовують водень, буде отриманий металевий Ti , перетворення якого на порошок може виявитися дуже важким. Ще одна перевага формування гідриду після термічної обробки складається в запобіганні захопленню матеріалом надмірної кількості кисню. Деякого незначного поглинання кисню важко уникнути, але таке поглинання кисню, як правило, повинне бути зведене до мінімуму. Як загальний принцип, стадія термічної обробки регулює вміст водню в термічно обробленому порошку, що варіює між часткою невеликого відсотка, і часто між 0,5 і 3,0 %, коректуванням концентрації водню у водневій атмосфері. У деяких випадках порошок гідрованого титанового сплаву з невеликою величиною вмісту водню (наприклад, від 1,0 до 2

ваг. %) є сприятливим для розділення частинок, які можуть бути частково зв'язаними під час термічної обробки.

Хоча укрупнення за допомогою термічної обробки може варіювати залежно від матеріалів і умов, як загальне правило, порошок з укрупненими частинками може бути в формі агломерованого пористого сипкого матеріалу, який може бути подрібнений і, необов'язково, розмолотий до частинок бажаного заданого розміру. Розмір частинок після подрібнення і розмелювання залежить від ступеня подрібнення. Термічна обробка закриває дрібні пори, забезпечуючи розміри пор менше 10 мікрон (мкм). Тому після проведення подрібнення в порошок з розмірами частинок в діапазоні 10-100 мікрон (мкм) індивідуальні частинки являють собою суцільні частинки. Без термічної обробки, без закриття дрібних пор, частинки з розмірами 10-100 мікрон (мкм) будуть являти собою дрібнопористу губку. У одному прикладі термічно оброблений гідрований титановий продукт являє собою укрупнений порошок, що має більш грубу питому площу поверхні від 0,01 м²/г до 0,5 м²/г, і в деяких випадках від 0,08 м²/г до 0,15 м²/г, і середній діаметр частинок від близько 10 до близько 1000 мкм, і в деяких випадках близько 300 мкм, і часто від близько 50 мкм до близько 150 мкм. Конкретний ідеальний діапазон розмірів також буде залежати від передбачуваного застосування порошку.

Розмір і однорідність дисперсного порошку можуть впливати на якість і стабільність подальшої обробки. Так, в деяких випадках може бути бажаним подрібнення термічно обробленого гідрованого титанового продукту для скорочення агломерування і утворення дисперсного порошку, що має середній розмір частинок від 1 мкм до 1000 мкм, переважно 10-200 мкм.

Хоча більшість кисню, який присутній у вигляді оксидів, може бути видалене в стадії спільного відновлення, залишковий кисень може бути присутнім в формі невеликих кількостей оксидів і деякої невеликої кількості розчиненого кисню в твердому розчині. Кисень (O) має високу розчинність в титані. В α-Ті розчинність складає до 33,3 ат. % (14,3 ваг. %). Розчинений кисень також впливає шкідливим чином на механічні властивості Ті-сплавів. Навіть 0,35 ваг. % кисню можуть значно погіршувати механічні властивості продуктів титанових сплавів, особливо пластичність. Знову ж, умови обробки можуть забезпечувати змінні результати вмісту кисню, гідрований і термічно оброблений титановий сплав як продукт все ще може мати від близько 0,5 ваг. % до близько 3 ваг. % кисню, що приблизно є таким же, як вміст кисню в продукті спільного відновлення до термічної обробки.

Відповідно до цього, здійснюють додаткову окрему стадію деоксигенування для додаткового зниження вмісту кисню. Деоксигенування може бути виконано нагріванням термічно обробленого гідрованого титанового продукту з деоксигенувальним агентом за температури деоксигенування, і знову ж в водневій атмосфері. Необмежувальні приклади відповідних деоксигенувальних агентів включають Mg, Ca і CaH₂. Як правило, деоксигенування може бути стимульовано застосуванням розпавленої солі як деоксигенувального середовища для підвищення кінетичних швидкостей реакції. Приклади розпавлених солей можуть включати, але без обмеження цим, MgCl₂ і CaCl₂. У ще одному конкретному прикладі розпавлена сіль може являти собою евтектичну сіль галогеніду кальцію, що включає CaCl₂ і щонайменше один з KCl, LiCl і NaCl. Необмежувальні приклади кальцієвих солей можуть включати CaCl₂, CaBr₂, CaI₂, CaCl₂-LiCl, CaCl₂-KCl, CaCl₂-MgF₂, CaCl₂-LiF, CaCl₂-KF, CaCl₂-NaF, CaCl₂-NaBr, CaCl₂-LiBr, CaCl₂-KBr, CaCl₂-NaI, CaCl₂-LiI, CaCl₂-KI, CaBr₂-LiCl, CaBr₂-KCl, CaBr₂-MgF₂, CaBr₂-LiF, CaBr₂-KF, CaBr₂-NaF, CaBr₂-NaBr, CaBr₂-LiBr, CaBr₂-KBr, CaBr₂-NaI, CaBr₂-LiI, CaBr₂-KI, CaI₂-LiCl, CaI₂-KCl, CaI₂-MgF₂, CaI₂-LiF, CaI₂-KF, CaI₂-NaBr, CaI₂-LiBr, CaI₂-KBr, CaI₂-NaI, CaI₂-LiI, CaI₂-KI, CaCl₂-CaBr₂, CaCl₂-CaI₂, CaCl₂-CaF₂, CaBr₂-CaI₂, CaBr₂-CaF₂, CaI₂-CaF₂, і їхньої комбінації.

Як правило, евтектична сіль галогеніду кальцію може бути змішана з твердим кальцієм в присутності продукту у вигляді титанового сплаву при температурах нижче температури плавлення кальцію. Евтектична сіль галогеніду кальцію може бути сформована змішенням галогеніду кальцію з галогенідом лужного металу і нагріванням до евтектичної температури плавлення нижче температури плавлення кальцію (тобто, 842 °C). Частіше за все евтектична температура плавлення може складати щонайменше величину щонайменше на 30 °C нижче температури деоксигенування. У ще одному конкретному прикладі деоксигенувальний агент являє собою Mg з MgCl₂ як середовища розпавленої солі. При деоксигенуванні також може бути використане зовсім невелика кількість деоксигенувального агента. Наприклад, може бути відповідним відношення термічно обробленого гідрованого титанового продукту до деоксигенувального агента від 1:0,2 до 1:1.

Як правило, температура деоксигенування є достатньою для розпавлення як деоксигенувального агента, так і сольового середовища. Стадія деоксигенування може бути проведена нагріванням термічно обробленого гідрованого титанового продукту в атмосфері

інертного газу до рівня в межах близько 10 % температури деоксигенування, і потім підтриманням водневої атмосфери протягом часу витримування деоксигенування. Як приклад, температура деоксигенування може бути від 650 °C до 800 °C. Як правило, температура деоксигенування може бути достатньою для розплавлення деоксигенувального агента і будь-якої солі як розплавленого сольового середовища, в той же час також забезпечуючи достатню термодинамічну рушійну силу для реакції. Як би там не було, деоксигенування може мати результатом скорочення залишкового кисню в деоксигенованому гідрованому титановому продукті до менше ніж 0,2 ваг. %, і в деяких випадках до менше ніж 0,15 ваг. %. Крім того, деоксигенований гідрований титановий продукт часто може мати знижену площу поверхні, порівняно з термічно обробленим гідрованим титановим продуктом. У одному прикладі знижена питома площа поверхні складає від 0,05 до 0,5 м²/г.

З термодинамічної точки зору, існує межа мінімізації кисню в Ті з використанням Mg (без водню) при підвищених температурах, такий як ~1,5 ваг. % при 600 °C. У доповнення, для деоксигенування титану потрібна дифузія атомів кисню всередині титану (коли рівень кисню становить менше 14,3 ваг. %). Коли деоксигенування титану здійснюють за температури вище ~900 °C, титан піддається перетворенню з гексагональною щільноупакованою (HCP) в об'ємно-центровану кубічну (BCC) кристалічну структуру. У останній структурі дифузія кисню стає відносно більш активною. До досягнення температури перетворення титану швидкість дифузії кисню є низькою; однак після перетворення в BCC-структуру при високій температурі вище температуру перетворення переміщення атомів відбувається більш ніж в 100 раз швидше, ніж в HCP-структуру.

Кальцій являє собою один варіант додаткової мінімізації кисню від ~2 ваг. % до менше 0,2 ваг. % при високій температурі. У одному прикладі металевий Ca може бути змішаний з титановим порошком і нагрітий до підвищеної температури деоксигенування. Як загальний принцип, можуть бути відповідними температури від близько 500 °C до близько 1000 °C. У одному аспекті як відновник може бути застосований CaH₂. CaH₂ здатний мінімізувати вміст кисню в Ті до рівня менше ніж 0,2 ваг. %.

Так, в одному прикладі порошок гідрованого і термічно обробленого титанового сплаву, отриманий в процесі спільного відновлення магнієм або гідридом магнію, може бути змішаний з CaH₂ або CaH₂/CaCl₂, і нагрітий до температури вище, ніж температура в процесі спільного відновлення магнієм або гідридом магнію, і витриманий при ній протягом достатнього періоду часу, щоб забезпечити видалення залишкового кисню, що міститься в порошку титану або гідриду титану. CaH₂, CaCl₂, які не прореагували, і утворений CaO в продукті процесу спільного відновлення з CaH₂ можуть бути потім вимиті для отримання порошку деоксигенованого гідрованого титанового сплаву з мінімізованим залишковим киснем.

Необов'язково спосіб може додатково включати видалення залишкового металевого відновника і відповідних оксидів відновника з продукту у вигляді гідрованого титанового сплаву або термічно обробленого гідрованого титанового продукту перед деоксигенуванням. Деоксигенування також може мати результатом формування CaO або MgO. У результаті деоксигенувальний агент і залишкові CaO або MgO можуть бути видалені вилуговуванням після деоксигенування. Наприклад, вилуговування може бути проведено так, як описано раніше відносно видалення таких матеріалів після спільного відновлення або для отримання сировинних порошків.

Після деоксигенування порошок сплаву може бути збережений в формі гідриду, оскільки гідрид мінімізує поглинання кисню під час зберігання порівняно з негідридними формами. Таким чином, коли порошок сплаву готовий для використання, порошок засобу може бути дегідрований для видалення водню (тобто, в тому числі гідриду і залишкового розчиненого водню), звичайно до вмісту менше ніж близько 60 млн⁻¹.

Коли бажаний негідрований сплав як продукт, дегідрування може включати нагрівання деоксигенованого гідрованого титанового продукту в атмосфері, яка не містить водень, достатній для витіснення водню з деоксигенованого гідрованого титанового продукту, з утворенням продукту у вигляді титанового сплаву, що має вміст водню менше ніж близько 100 млн⁻¹. Дегідрування звичайно може бути проведено при температурах від 400 °C до 800 °C. Дегідрування звичайно може зберігати як розмір пор, так і питому площу поверхні.

Сприятливим чином спосіб виключає електроліз, хлорування і відновлення хлориду титану. Способи також уникають розплавлення оксидів титану, оксидів металів, титану або металів під час виконання способу (тобто, відновлення, термічної обробки, деоксигенування, дегідрування і т. д.). По суті спосіб може бути виконаний в умовах повністю твердого стану.

Крім того, титановий сплав як продукт може бути використаний як вихідний матеріал для VAR-процесу. Більш конкретно, замість введення як губчастого Ті, так і лігатури в VAR-піч,

титановий сплав як продукт може бути безпосередньо введений як єдиний матеріал, що підводиться. Титановий сплав як продукт може бути подібним чином застосований в інших способах легування в твердому стані, так, але без обмеження цьому, як плазмове плавлення, електронно-променеве плавлення, і тому подібні.

Відповідно до вищезгаданих принципів, спосіб альтернативно може включати введення легуючих металів після відновлення оксидів титану. Наприклад, спосіб отримання продукту у вигляді дисперсного титанового сплаву може включати отримання суміші дисперсних оксидів, що включає порошок оксиду титану. Суміш дисперсних оксидів може бути відновлена з використанням металевого відновника у водневій атмосфері за температури відновлення протягом часу відновлення, достатнього для утворення гідрованого титанового продукту. Щонайменше один легуючий елемент може бути введений в гідрований титановий продукт з утворенням композитного гідрованого титанового продукту. Композитний гідрований титановий продукт може бути підданий термічній обробці у водневій атмосфері і за температури термічної обробки для скорочення розміру пор і питомої площі поверхні, з утворенням продукту у вигляді термічно обробленого гідрованого титанового сплаву. Термічно оброблений гідрований титановий сплав як продукт може бути деоксигенований для скорочення залишкового кисню до менше ніж близько 0,3 ваг. %, з утворенням деоксигенованого гідрованого титанового продукту. Необов'язково, деоксигенований гідрований титановий продукт може бути дегідрований з утворенням продукту у вигляді титанового сплаву, де деоксигенований гідрований титановий продукт і титановий сплав як продукт є дисперсними. Кожні з цих стадій, матеріалів і умов можуть бути виконані з використанням інструкцій і принципів, викладених вище відносно спільного відновлення, хоча деяка продуктивність і переваги можуть бути втрачена або бути іншими.

Як правило, щонайменше один порошкоподібний легуючий елемент являє собою елементарний метал. Подібним чином, у деяких випадках стадії введення і термічної обробки виконують одночасно, хоча легуючі метали можуть бути введені безпосередньо перед термічною обробкою.

ПРИКЛАД 1

Порошок TiO_2 у вигляді нанорозмірного пігменту був отриманий від фірми Kronos. Порошок Al_2O_3 з величиною частинок менше 1 мкм і 99,9 %-ною чистотою був отриманий від фірми Alfa Aesar. Порошок V_2O_5 , що має 99,6 %-ну чистоту і розмір частинок -10 меш, був придбаний як промисловий продукт від фірми Alfa Aesar. Порошок V_2O_5 був розмолотий протягом 12 годин для отримання частинок з розміром менше 1 мкм. Три вихідні порошки були гомогенізовані з утворенням однорідної порошкової суміші домішуванням композитного порошку в 1,0 %-ний водний розчин PEG при масовому відношенні води до порошку 1:1. Потрібно зазначити, що вихідні порошки можуть бути введені в розчин окремо або у вигляді композитної суміші. Перша партія включала 600 г TiO_2 , 45,3 г Al_2O_3 , і 28,6 г V_2O_5 . Потім суміш перемішували протягом 2 годин для отримання однорідної суміші. Вологу суміш висушили в лотку і подрібнили до величини близько 100 меш. Потім висушений матеріал нагрівали до 700 °C протягом близько 2 годин для видалення зв'язувальних матеріалів, і потім нагрівали (з швидкістю 10 °C/хвилина) до температури близько 1200 °C протягом близько 4 годин для часткового спікання порошку, як показано в ФІГ. 3А і 3В, з утворенням агломерованого порошку композитних частинок. Стадію видалення зв'язувальних матеріалів і спікання проводили в атмосфері аргону. Оксид титану і частинки легуючих оксидів зв'язувалися одне з одним з утворенням більших композитних частинок з широким розподілом по величині (наприклад, середній розмір частинок 128,8 мкм, середньоквадратичне відхилення 0,13, і питома площа поверхні по BET 0,85 м²/г). Аналіз методом енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (EDS) композитних частинок показаний в Таблиці 1.

Таблиця 1

EDS-аналіз композитних частинок

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

50

Потім порошок агломерованих композитних частинок змішали із сумішшю Mg і $MgCl_2$ як

відновник, і нагрівали від кімнатної температури в атмосфері аргону до температури відновлення 750 °С. Матеріали були змішані з масовим співвідношенням "оксид:Mg:MgCl₂" 1:0,66:1. Потім атмосферу аргону витіснили воднем, і температуру підтримували протягом 12 годин для відновлення порошку сплаву. Потім відновлений порошкоподібний сплав охолодили до кімнатної температури в чистому водні або суміші водню і аргону, щоб підтримувати гідрування порошку. ФІГ. 3С і 3D ілюструють гідрований і відновлений порошкоподібний сплав, що має більшість оксидів відновленими і із залишеною пористою морфологією. Вміст кисню після спільного відновлення становив 1,92 ваг. % (A1).

Потім гідрований і відновлений порошкоподібний сплав нагрівали під аргонем від кімнатної температури до температури близько 1100 °С, в який момент аргон замістили водневою атмосферою, і витримували протягом 3 годин як стадію термічної обробки для закриття пор. Потім термічно оброблений порошок охолодили до кімнатної температури в суміші аргону і водню або в чистому водні. ФІГ. 3Е і 3F ілюструють термічно оброблений і укрупнений порошкоподібний сплав. Отриманий порошкоподібний сплав мав середній розмір частинок 96,85 мкм і питому площу поверхні 0,14 м²/г.

Потім термічно оброблений порошкоподібний сплав піддали деоксигенуванню змішенням з Mg і MgCl₂ як деоксигенувального агента, в масовому співвідношенні "порошкоподібний сплав:Mg:MgCl₂" 1:0,2:0,3. Суміш нагрівали від кімнатної температури до 740 °С під аргонем, і потім витримували при цій температурі у водневій атмосфері протягом 4 годин. Концентрацію водню підтримували при величині від 1 до 4 ваг. % під час охолодження для отримання деоксигенованого гідрованого порошкоподібного сплаву, як показано в ФІГ. 3G і 3H. Отриманий деоксигенований порошкоподібний сплав мав середній розмір частинок 79,52 мкм і питому площу поверхні 0,21 м²/г. Потрібно зазначити, що розмір частинок і морфологія залишалися по суті однаковими до і після деоксигенування. Таблиця 2 показує зміни середнього розміру частинок і питомої площі поверхні на різних стадіях отримання сплаву. Результати показують, що середній розмір частинок скорочується в результаті термічної обробки і деоксигенування. Це зумовлене видаленням кисню з оксидів і стисненням частинок під час термічної обробки. Питома площа поверхні різко скорочується після термічної обробки, оскільки часи закриваються внаслідок термічної обробки. Оскільки титан виявляє високу спорідненість до кисню, скорочення питомої площі поверхні також може сприяти зменшенню кількості кисню, приєднаного до поверхні титану.

Таблиця 2

Середній розмір частинок, питома площа поверхні по BET і кисень на різних стадіях

Стадії	Після укрупнення спіканням	Після термічної обробки	Після деоксигенування
Середній розмір частинок	128,8 мкм	96,85 мкм	79,52 мкм
Питома площа поверхні по BET	0,85 м ² /г	0,14 м ² /г	0,16 м ² /г
Кисень, %	1,92 (після відновлення)	2,37	0,25

ПРИКЛАД 2

Умови Прикладу 1 були в основному повторювані з 10 %-ним збільшенням по вазі додавання вихідного оксиду алюмінію. Три вихідні порошки гомогенізували з утворенням однорідної порошкової суміші домішуванням композитного порошку в 2 %-ний по вазі водний розчин PEG при масовому відношенні води до порошку 1:1. Перша партія включала 600 г TiO₂, 49,8 г Al₂O₃, і 28,6 г V₂O₅. Потім суміш перемішували протягом 2 годин для отримання однорідної суміші. Вологу суміш висушили в лотку і подрібнили до величини близько 100 меш. Потім висушений матеріал нагрівали до 700 °С протягом близько 2 годин для видалення зв'язувальних матеріалів, і потім нагрівали (з швидкістю 10 °С/хвилина) до температури близько 1200 °С протягом близько 4 годин для часткового спікання порошку, як показано в ФІГ. 4A і 4B, з утворенням агломерованого порошку композитних частинок. Стадію видалення зв'язувальних матеріалів і спікання проводили в атмосфері аргону.

Потім порошок агломерованих композитних частинок змішали із сумішшю Mg і MgCl₂ як відновник, і нагрівали від кімнатної температури в атмосфері аргону до температури відновлення 750 °С. Матеріали були змішані з масовим співвідношенням "оксид:Mg:MgCl₂"

1:0,66:1. Потім атмосферу аргону витіснили воднем, і температуру підтримували протягом 12 годин для відновлення порошку сплаву. Потім відновлений порошокподібний сплав охолодили до кімнатної температури в чистому водні або суміші водню і аргону, щоб підтримувати гідрування порошку. ФІГ. 4С ілюструє гідрований і відновлений порошокподібний сплав, що має

5

більшість оксидів відновленими і із залишеною пористою морфологією. Вміст кисню після спільного відновлення становив 2,48 ваг. % (A2).
Потім гідрований і відновлений порошокподібний сплав нагрівали під аргonom від кімнатної температури до температури близько 1100 °С, в який момент аргон замінили водневою атмосферою, і витримували протягом 6 годин як стадію термічної обробки для закриття пор.

10

Потім термічно оброблений порошок охолодили до кімнатної температури в суміші аргону і водню або в чистому водні. ФІГ. 4D і 4E ілюструють термічно оброблений і укрупнений порошокподібний сплав. Отриманий порошокподібний сплав було більш важким подрібнити, ніж порошок А1, внаслідок більш тривалого часу витримування.
Потім термічно оброблений порошокподібний сплав піддали деоксигенуванню змішенням з

15

Мg і MgCl₂ як деоксигенувального агента, в масовому співвідношенні "порошокподібний сплав:Mg:MgCl₂" 1:0,2:0,3. Суміш нагрівали від кімнатної температури до 740 °С під аргonom, і потім витримували при цій температурі у водневій атмосфері протягом 4 годин. Концентрацію водню підтримували при величині від 1-4 ваг. % під час охолодження для отримання деоксигенованого гідрованого порошокподібного сплаву, як показано в ФІГ. 4F і 4G. Отриманий

20

деоксигенований порошокподібний сплав був більш нерівномірним, ніж порошок А1, і мав середній розмір частинок 177,83 мкм і питому площу поверхні 0,14 м²/г. Потрібно зазначити, що розмір частинок і морфологія залишалися по суті однаковими до і після деоксигенування. Таблиця 3 показує зміни вмісту кисню в порошокподібному сплаві на різних стадіях отримання сплаву.

25

Таблиця 3

Вміст кисню на різних стадіях

Стадії	Після відновлення	Після термічної обробки	Після деоксигенування
Кисень, %	2,48	2,76	0,15

ПРИКЛАД 3

Умови Прикладу 1 були в основному повторювані з 10 %-ним збільшенням по вазі додавання вихідного оксиду алюмінію. Три вихідні порошки гомогенізували з утворенням

30

однорідної порошкової суміші домішуванням композитного порошку в 2 %-ний по вазі водний розчин PEG при масовому відношенні води до порошку 1:1. Перша партія включала 600 г TiO₂, 49,8 г Al₂O₃, і 28,6 г V₂O₅. Потім суміш перемішували протягом 2 годин для отримання однорідної суміші. Вологу суміш висушили в лотку і подрібнили до величини близько 100 меш. Потім висушений матеріал нагрівали до 700 °С протягом близько 2 годин для видалення

35

зв'язувальних матеріалів, і потім нагрівали (з швидкістю 10 °С/хвилина) до температури близько 1200 °С протягом близько 4 годин для часткового спікання порошку, як показано в ФІГ. 5A і 5B, з утворенням агломерованого порошку композитних частинок. Стадію видалення зв'язувальних матеріалів і спікання проводили в атмосфері аргону.
Потім порошок агломерованих композитних частинок змішали із сумішшю Mg і MgCl₂ як

40

відновник, і нагрівали від кімнатної температури в атмосфері аргону до температури відновлення 750 °С. Матеріали були змішані з масовим співвідношенням "оксид:Mg:MgCl₂" 1:0,66:1. Потім атмосферу аргону витіснили воднем, і температуру підтримували протягом 12 годин для відновлення порошку сплаву. Потім відновлений порошокподібний сплав охолодили до кімнатної температури в суміші водню і аргону, щоб підтримувати гідрування порошку. ФІГ.

45

5C і 5D ілюструють гідрований і відновлений порошокподібний сплав, що має більшість оксидів відновленими і із залишеною пористою морфологією. Вміст кисню після спільного відновлення становив 1,28 ваг. % (A3).

Потім гідрований і відновлений порошокподібний сплав нагрівали під аргonom від кімнатної температури до температури близько 1100 °С, в який момент аргон замінили водневою атмосферою, і витримували протягом 3 годин як стадію термічної обробки для закриття пор. Потім термічно оброблений порошок охолодили до кімнатної температури в суміші аргону і водню. ФІГ. 5E і 5F ілюструють термічно оброблений і укрупнений порошокподібний сплав. Отриманий порошокподібний сплав було більш важким подрібнити, ніж порошок А1, внаслідок

50

помірно високої температури витримування. Таким чином, могли б бути застосовані більш низька температура витримування і більш тривала тривалість витримування.

Потім термічно оброблений порошкоподібний сплав піддали деоксигенуванню змішенням з Mg і $MgCl_2$ як деоксигенувального агента, в масовому співвідношенні "порошкоподібний сплав:Mg:MgCl₂" 1:0,2:0,3. Суміш нагрівали від кімнатної температури до 740 °C під аргоном, і потім витримували при цій температурі у водневій атмосфері протягом 4 годин. Концентрацію водню підтримували при величині від 1-4 ваг. % під час охолодження для отримання деоксигенованого гідрованого порошкоподібного сплаву, як показано в ФІГ. 5G і 5H. Отриманий деоксигенований порошкоподібний сплав був більш нерівномірним, ніж порошок A1, і мав середній розмір частинок 145,32 мкм і питому площу поверхні 0,16 м²/г. Потрібно зазначити, що розмір частинок і морфологія залишалися по суті однаковими до і після деоксигенування. Таблиця 4 показує зміни вмісту кисню в порошкоподібному сплаві на різних стадіях отримання сплаву

Таблиця 4

Вміст кисню на різних стадіях

Стадії	Після відновлення	Після термічної обробки	Після деоксигенування
Кисень, %	1,28	1,34	0,15

ПРИКЛАД 4

Знову повторили той же базовий процес, як в Прикладі 1, за винятком застосування V₂O₃ як джерела порошку оксиду ванадію замість V₂O₅. Порошок V₂O₅ розмолоти до частинок величиною менше 1 мкм, і нагрівали в атмосфері водню при 600 °C протягом 3 годин в першій стадії, і потім при 900 °C протягом 5 годин у другій стадії. Первинні 40 г V₂O₅ були заздалегідь відновлені до 31,85 г порошку V₂O₃.

Три вихідні порошки гомогенізували з утворенням однорідної порошкової суміші домішуванням композитного порошку в 2 %-ний по вазі водний розчин PEG при масовому відношенні води до порошку 1:1. Перша партія включала 600 г TiO₂, 45,3 г Al₂O₃, і 28,6 г V₂O₃. Потім суміш перемішували протягом 2 годин для отримання однорідної суміші. Вологу суміш висушили в лотку і подрібнили до величини близько 100 меш. Потім висушений матеріал нагрівали до 700 °C протягом близько 2 годин для видалення зв'язувальних матеріалів, і потім нагрівали (з швидкістю 10 °C/хвилина) до температури близько 1200 °C протягом близько 4 годин для часткового спікання порошку, як показано в ФІГ. 6A і 6B, з утворенням агломерованого порошку композитних частинок. Стадію видалення зв'язувальних матеріалів і спікання проводили в атмосфері аргону.

Потім порошок агломерованих композитних частинок змішали із сумішшю Mg і MgCl₂ як відновник, і нагрівали від кімнатної температури в атмосфері аргону до температури відновлення 750 °C. Матеріали були змішані з масовим співвідношенням "оксид:Mg:MgCl₂" 1:0,66:1. Потім атмосферу аргону замінили воднем, і температуру підтримували протягом 12 годин для відновлення порошку сплаву. Потім відновлений порошкоподібний сплав охолодили до кімнатної температури в суміші водню і аргону, щоб підтримувати гідрування порошку. ФІГ. 6C і 6D ілюструють гідрований і відновлений порошкоподібний сплав, що має більшість оксидів відновленими і із залишеною пористою морфологією. Вміст кисню після спільного відновлення становив 1,16 ваг. % (A3).

Потім гідрований і відновлений порошкоподібний сплав нагрівали під аргоном від кімнатної температури до температури близько 1100 °C, в який момент аргон замінили водневою атмосферою, і витримували протягом 2 годин як стадію термічної обробки для закриття пор. Потім термічно оброблений порошок охолодили до кімнатної температури в суміші аргону і водню. ФІГ. 6E і 6F ілюструють термічно оброблений і укрупнений порошкоподібний сплав. Отриманий порошкоподібний було легше подрібнити, ніж порошок A2.

Потім термічно оброблений порошкоподібний сплав піддали деоксигенуванню змішенням з Mg і MgCl₂ як деоксигенувального агента, в масовому співвідношенні "порошкоподібний сплав:Mg:MgCl₂" 1:0,2:0,3. Суміш нагрівали від кімнатної температури до 740°C під аргоном, і потім витримували при цій температурі у водневій атмосфері протягом 10 годин. Концентрацію водню підтримували при величині від 1-4 ваг. % під час охолодження для отримання деоксигенованого гідрованого порошкоподібного сплаву. Отриманий деоксигенований порошкоподібний сплав мав кінцевий вміст кисню 0,15 ваг. %, 6,88 % алюмінію і 4,82 % ванадію,

які були близькі до технічних умов для сплаву Ti-6Al-4V.

ПРИКЛАД 5

Повторили умови Прикладу 4, за винятком попереднього відновлення V_2O_5 , включеного в першу стадію при 600 °C протягом 3 годин і другу стадію при 900 °C протягом 5 годин. Видалення зв'язувальних матеріалів і спікання також проводили, як в Прикладі 4, за винятком того, що першу партію (A5) охолоджували під воднем, і другу партію (A6) охолоджували в атмосфері повітря. ФІГ. 7A і 7B показують зразок A5 після спікання. ФІГ. 7C і 7D показують зразок A6 після спікання.

Порошки піддали спільному відновленню, як в Прикладі 4. ФІГ. 7E показує результати спільного відновлення A5, що має вміст кисню 2,08 %. ФІГ. 7F показує результати спільного відновлення A6, що має вміст кисню 5,04 %.

Потім відновлений порошок піддали термічній обробці, як в Прикладі 4, з результатами для A5 і A6, показаними в ФІГ. 7G і 7H, відповідно. Ці порошки потім піддали деоксигенуванню, як в Прикладі 4. ФІГ. 7I і 7J ілюструють деоксигенування порошки. Деоксигенований порошкоподібний сплав A5 мав вміст кисню 0,087 ваг. %, тоді як порошок A6 мав вміст кисню 0,25 ваг. %. Деоксигенований порошкоподібний сплав A5 мав середній розмір частинок 102,32 мкм, і питому площу поверхні 0,11 м²/г. Деоксигенований порошкоподібний сплав A6 мав середній розмір частинок 74,17 мкм, і питому площу поверхні по BET 0,35 м²/г. Результати EDS-аналізу також показали, що вміст Al і V в кожному з A5 і A6 були цілком близькі до цільових (тобто, 7,57 ваг. % і 7,66 ваг. % для Al, і 4,36 ваг. % і 4,11 ваг. % для V), із вмістом алюмінію вище, ніж задані 6 ваг. %.

Порівняння

Таблиця 5 показує вміст кисню як функцію питомої площі поверхні по BET для різних партій. Результати показують, що вміст кисню після деоксигенування в сплавах Ti-6Al-4V підвищується із збільшенням питомої площі поверхні по BET. Ці результати також показують, що кисень, приєднаний до поверхні частинок, вносить найбільший внесок в загальний вміст кисню. Питому площу поверхні можна зберігати при <0,15 м²/г щонайменше для того, щоб забезпечити досягнення вмісту кисню після деоксигенування згідно зі стандартом ASTM B299 (<0,15 ваг. %).

Таблиця 5

Вміст кисню порівняльний з питомою площею поверхні по BET в різних партіях

Партія №	A1	A2	A3	A4	A5
Питома площа поверхні (м ² /г)	0,21	0,14	0,16	0,16	0,11
Вміст кисню (ваг. %)	0,26	0,15	0,15	0,15	0,087

Стадія термічної обробки впливає значним чином на питому площу поверхні. У цій стадії частинки активовані для закриття пор під дією тепла. Вища температура і більш тривала тривалість витримування в обох випадках ефективні для закриття пор. Однак висока температура і тривала тривалість витримування також можуть спричинити грудкування і обляття порошки твердішими для руйнування. Щоб вирішити цю проблему, водень подавали під час охолодження для утворення TiH_x, який відносно легко руйнується при кімнатній температурі.

Огляд SEM-зображень на різних стадіях показав збагачені Al області і збагачені V області, що чітко виявляються після видалення зв'язувальних матеріалів і спікання оксидів Ti, Al і V. Після відновлення розподіл елементів був більш однорідним для обох легуючих елементів. Однак збагачені Al і V області навряд чи могли бути виявлені після термічної обробки і деоксигенування, чим показано, що гомогенізація елементів відбувається протягом всього процесу формування сплаву. Подібним чином, виконали лінійне сканування на поперечному перетині порошку сплаву Ti-6Al-4V після деоксигенування. Лінійне сканування показало подібні тенденції для кожного з трьох елементів до рівномірного розподілу в частках сплавів.

Також провели аналіз методом енергодисперсійний рентгенівської спектроскопії (EDS) на деоксигенованих зразках A1, A2 і A3. Були зняті спектри на поперечному перетині стандартного зразка сплаву Ti-6Al-4V, і десять частинок були вибрані для аналізу, і була визначена варіація від частинки до частинки. Результати показують, що варіація від частинки до частинки складає величину в межах 0,8 для Al і 0,46 для V. Результати вимірювань для вмісту Al і V становили 7,34 % і 3,76 %, по окремоті, що відрізняється від даного складу, аналізованого методом ICP (індуктивно-зв'язаної плазми). Таким чином, порівняно з даним складом, до вимірюваних зразків застосовні відхилення +13,2 % для Al і -4,0 для V.

У цьому експерименті теоретичні кількості Al (6 %) і V (4 %) додали для A1, і на 10 % більше додали для A2 і A3 для контрасту. Результати EDS-аналізу наведені в Таблиці 6.

Таблиця 6

Вміст алюмінію і ванадію згідно EDS

Зразок	Al (калібрований %)	V (калібрований %)
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

Результати показують, що калібрований Al становить 6,15 %, що знаходиться в прийнятному діапазоні. Однак обидва з каліброваних A2 і A3 містять більше алюмінію, ніж прийнятна верхня межа. Таким чином, теоретичне значення Al_2O_3 може бути додане з хорошими результатами. Варіація Al і V від частинки до частинки знаходиться в прийнятному діапазоні в кожній партії, для всіх партій з A1-A3, що показують хорошу однорідність.

Результати також показують, що всі три зразки містять менше ванадію, ніж бажана нижня межа. Відповідно до цього, як описано вище, приклади від A4 до A6 були оброблені з використанням V_2O_3 як джерела порошку оксиду ванадію при стехіометричних співвідношеннях. V_2O_3 має більш високу температуру плавлення (1970 °C), ніж V_2O_5 (690 °C), що може скорочувати випаровування під час видалення зв'язувальних матеріалів і спікання при 1200 °C. Таблиця 7 показує EDS-результати для зразків від A4 до A6.

Таблиця 7

Вміст алюмінію і ванадію згідно EDS

Зразок	Al (калібрований %)	V (калібрований %)
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

Ці результати показали, що обидва з алюмінію і ванадію знаходяться в межах прийнятних діапазонів. Однак варіація ванадію від частинки до частинки в межах кожної партії була неприйнятно високою. Це виглядало б як результат поганої змочуваності V_2O_3 порівняно з V_2O_5 , приводячи до нерівномірного розподілу елементів серед частинок. Так, від 20 % до 30 % надлишку V_2O_5 можуть бути використані в композитному порошку для досягнення хорошої змочуваності і можливості деякого випаровування або втрати під час стадій попереднього відновлення. У деяких випадках також може бути відповідним надлишок від 10 % до 50 %.

Наведений вище детальний опис представляє винахід з посиланням на конкретні зразкові варіанти здійснення. Однак буде зрозуміло, що різні модифікації і зміни можуть бути зроблені без виходу за межі галузі даного винаходу, як викладеної в пунктах прикладеної формули винаходу. Детальний опис і супровідні креслення повинні розглядатися швидше лише як ілюстративний, ніж як що обмежують, і всі такі модифікації або зміни, якщо мають місце, передбачаються що входять в межі галузі даного винаходу, як тут описаного і викладеного.

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

1. Спосіб отримання продукту у вигляді дисперсного титанового сплаву, що включає:
отримання суміші композитних дисперсних оксидів, що включає порошок оксиду титану і порошок щонайменше одного легуючого елемента, причому порошок щонайменше одного легуючого елемента являє собою порошок щонайменше одного з оксиду металу, елементарного металу і гідриду металу, крім того, при цьому порошок оксиду металу вибирають з групи, яка складається з 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 і їх комбінацій, причому елементарний метал вибирають з групи, яка складається з Al, Mo, V, Nb, Ta, Fe, Cr, Mn, Co, Cu, W, Zr, Sn, Ni, Si і їх комбінацій; і при цьому гідрид металу вибирають з групи, яка складається з гідриду алюмінію, гідриду

- ванадію, гідриду ніобію, гідриду танталу, гідриду цирконію, гідриду кремнію і їх комбінацій;
спільне відновлення суміші композитних дисперсних оксидів з використанням металевого відновника у водневій атмосфері за температури відновлення протягом часу відновлення, достатнього для утворення продукту у вигляді гідрованого титанового сплаву;
- 5 термічну обробку продукту у вигляді гідрованого титанового сплаву у водневій атмосфері і за температури термічної обробки для скорочення розміру пор і питомої площі поверхні з утворенням термічно обробленого гідрованого титанового продукту;
деоксигенування термічно обробленого гідрованого титанового продукту для скорочення залишкового кисню до менше 0,3 мас. % з утворенням деоксигенованого гідрованого титанового продукту; і
- 10 дегідрування деоксигенованого гідрованого титанового продукту з утворенням продукту у вигляді титанового сплаву, причому деоксигенований гідрований титановий продукт і продукт у вигляді титанового сплаву являють собою порошковий матеріал.
2. Спосіб за п. 1, за яким порошок оксиду титану містить більше ніж 80 мас. % оксиду титану.
- 15 3. Спосіб за п. 1, за яким суміш композитних дисперсних оксидів отримують:
розмелюванням порошку оксиду титану і порошку щонайменше одного легуючого елемента з утворенням сировинного оксидного порошку, що має заданий розмір частинок;
гомогенізацією сировинного оксидного порошку з утворенням композитного однорідного агломерату;
- 20 висушуванням і подрібненням композитного однорідного агломерату з утворенням гомогенізованого композитного оксидного порошку; і
спіканням гомогенізованого композитного оксидного порошку з утворенням спеченого композитного оксидного матеріалу; і
дробленням спеченого композитного оксидного матеріалу з утворенням порошку спеченого гомогенізованого композитного оксиду, що має збільшений розмір порошкового матеріалу відносно заданого розміру частинок.
- 25 4. Спосіб за п. 1, за яким титановий продукт вибирають з групи, яка складається з 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 і Ti-15Mo-2Sn-4Zr-4Mo-2Cr-1Fe.
- 30 5. Спосіб за п. 1, за яким металевий відновник являє собою щонайменше один з магнієвого відновника і кальцієвого відновника.
6. Спосіб за п. 1, за яким спільне відновлення додатково включає середовище розплавленої солі, причому температура відновлення є достатньою для розплавлення як металевого відновника, так і середовища розплавленої солі.
- 35 7. Спосіб за п. 6, за яким металевий відновник являє собою Mg, а середовище розплавленої солі являє собою $MgCl_2$.
8. Спосіб за п. 1, за яким спільне відновлення здійснюють нагріванням до температури відновлення під інертним газом, і потім створюють водневу атмосферу по досягненні 10 % температури відновлення.
- 40 9. Спосіб за п. 8, за яким спільне відновлення включає стадію охолодження, в якій підтримують водневу атмосферу, і яка необов'язково включає інертний газ.
10. Спосіб за п. 1, за яким вміст кисню в продукті у вигляді гідрованого титанового сплаву становить менше ніж близько 0,2 %.
- 45 11. Спосіб за п. 1, за яким продукт у вигляді гідрованого титанового сплаву включає TiH_2 з розчиненими в ньому легуючими елементами і, необов'язково, елементарний титан.
12. Спосіб за п. 1, причому за способом виключені електроліз і хлорування.
13. Спосіб за п. 1, за яким продукт у вигляді гідрованого титанового сплаву являє собою порошок, що має питому площу поверхні від 0,1 до 100 m^2/g і середній діаметр частинок від 1 до 1000 мкм.
- 50 14. Спосіб за п. 1, за яким термічно оброблений гідрований титановий продукт являє собою ущільнений і укрупнений порошок, що має малу питому площу поверхні від 0,01 до 0,5 m^2/g , і середній діаметр частинок від 1 до 1000 мкм.
15. Спосіб за п. 1, який додатково включає дроблення термічно обробленого гідрованого титанового продукту для зменшення агломерування і утворення дисперсного порошку, що має середній розмір частинок від 10 до 1000 мкм.
- 55 16. Спосіб за п. 1, за яким деоксигенування здійснюють нагріванням термічно обробленого гідрованого титанового продукту з деоксигенувальним агентом за температури деоксигенування і у водневій атмосфері.
- 60 17. Спосіб за п. 16, за яким деоксигенувальний агент являє собою щонайменше один з Mg,

MgH₂, Ca і CaH₂.

18. Спосіб за п. 17, за яким деоксигенувальний агент являє собою Mg, і як середовище розплавленої солі використовують MgCl₂.

19. Спосіб за п. 16, за яким масове співвідношення термічно обробленого гідрованого титанового продукту і деоксигенувального агента складає від 1:0,2 до 1:1.

20. Спосіб за п. 16, за яким температура деоксигенування є достатньою для розплавлення агента, а також є достатньою для розплавлення солі в суміші.

21. Спосіб за п. 16, за яким деоксигенування здійснюють нагріванням термічно обробленого гідрованого титанового продукту в атмосфері інертного газу до досягнення близько 20 % температури деоксигенування, і потім підтримують водневу атмосферу протягом часу витримування деоксигенування.

22. Спосіб за п. 16, який додатково включає видалення залишкового металевго відновника і відповідних оксидів відновника з продукту у вигляді гідрованого титанового сплаву або з термічно обробленого гідрованого титанового продукту перед деоксигенуванням.

23. Спосіб за п. 16, за яким температура деоксигенування становить від 650 до 800 °C.

24. Спосіб за п. 1, за яким залишковий кисень в деоксигенованому гідрованому титановому продукті становить менше 0,15 мас. %.

25. Спосіб за п. 1, за яким дегідрування є обов'язковим, і дегідрування включає нагрівання деоксигенованого гідрованого титанового продукту в збідненій воднем атмосфері, достатнє для виведення водню з деоксигенованого гідрованого титанового продукту з утворенням продукту у вигляді титанового сплаву, що має вміст водню менше ніж близько 100 млн⁻¹ мас. %.

26. Спосіб отримання продукту у вигляді дисперсного титанового сплаву, який включає: отримання суміші композитних дисперсних оксидів, що включає порошок оксиду титану; відновлення суміші дисперсних оксидів з використанням металевго відновника у водневій атмосфері за температури відновлення протягом часу відновлення, достатнього для утворення гідрованого титанового продукту;

введення щонайменше одного легуючого елемента в гідрований титановий продукт з утворенням композитного гідрованого титанового продукту, причому порошок щонайменше одного легуючого елемента являє собою щонайменше один з порошку оксиду металу, елементарного металу і гідриду металу, і крім того, при цьому порошок оксиду металу вибирають з групи, яка складається з Al₂O₃, V₂O₅, CuO, MnO, V₂O₃, Fe₂O₃, Nb₂O₅, ZrO₂, MoO₃, MoO₂, Cr₂O₃, SnO₂, SiO₂, Ta₂O₅, CoO, WO₃, NiO і їх комбінацій, причому елементарний метал вибирають з групи, яка складається з Al, Mo, V, Nb, Ta, Fe, Cr, Mn, Co, Cu, W, Zr, Sn, Ni, Si і їх комбінацій; і при цьому гідрид металу вибирають з групи, яка складається з гідриду алюмінію, гідриду ванадію, гідриду ніобію, гідриду танталу, гідриду цирконію, гідриду кремнію і їх комбінацій;

термічну обробку композитного гідрованого титанового продукту у водневій атмосфері і за температури термічної обробки для скорочення розміру пор і питомої площі поверхні з утворенням продукту у вигляді термічно обробленого гідрованого титанового сплаву;

40 деоксигенування продукту у вигляді термічно обробленого гідрованого титанового сплаву для скорочення залишкового кисню до менше 0,3 мас. % з утворенням деоксигенованого гідрованого титанового продукту; і

45 дегідрування деоксигенованого гідрованого титанового продукту з утворенням продукту у вигляді титанового сплаву, причому деоксигенований гідрований титановий продукт і продукт у вигляді титанового сплаву являють собою порошковий матеріал.

27. Спосіб за п. 26, за яким щонайменше один порошок легуючого елемента являє собою елементарний метал, і стадії введення і термічної обробки виконують одночасно.

28. Спосіб отримання продукту у вигляді дисперсного титанового сплаву, що включає: отримання суміші композитних дисперсних оксидів, що включає порошок оксиду титану і щонайменше один порошок легуючого елемента;

спільне відновлення суміші композитних дисперсних оксидів з використанням металевго відновника у водневій атмосфері за температури відновлення протягом часу відновлення, достатнього для утворення продукту у вигляді гідрованого титанового сплаву, причому спільне відновлення здійснюють нагріванням до температури відновлення під інертним газом, і потім створюють водневу атмосферу по досягненні 10 % температури відновлення;

55 термічну обробку композитного гідрованого титанового продукту у водневій атмосфері і за температури термічної обробки для скорочення розміру пор і питомої площі поверхні з утворенням термічно обробленого гідрованого титанового продукту;

60 деоксигенування термічно обробленого гідрованого титанового продукту для скорочення залишкового кисню до менше 0,3 мас. % з утворенням деоксигенованого гідрованого

титанового продукту; і

дегідрування деоксигенованого гідрованого титанового продукту з утворенням продукту у вигляді титанового сплаву, причому деоксигенований гідрований титановий продукт і продукт у вигляді титанового сплаву являють собою порошковий матеріал.

- 5 29. Спосіб за п. 28, за яким щонайменше один порошок легуючого елемента являє собою щонайменше один з порошку оксиду металу, елементарного металу і гідриду металу, і, крім того, при цьому порошок оксиду металу вибирають з групи, яка складається з 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 і їх комбінацій, причому елементарний метал вибирають з групи, яка складається з Al , Mo , V , Nb ,
- 10 Ta , Fe , Cr , Mn , Co , Cu , W , Zr , Sn , Ni , Si і їх комбінацій; і причому гідрид металу вибирають з групи, яка складається з гідриду алюмінію, гідриду ванадію, гідриду ніобію, гідриду танталу, гідриду цирконію, гідриду кремнію і їх комбінацій.
30. Спосіб отримання продукту у вигляді дисперсного титанового сплаву, який включає: отримання суміші композитних дисперсних оксидів, що включає порошок оксиду титану і
- 15 щонайменше один порошок легуючого елемента;
- спільне відновлення суміші композитних дисперсних оксидів з використанням металевого відновника у водневій атмосфері за температури відновлення протягом часу відновлення, достатнього для утворення продукту у вигляді гідрованого титанового сплаву;
- термічну обробку продукту у вигляді гідрованого титанового сплаву у водневій атмосфері і за
- 20 температури термічної обробки для скорочення розміру пор і питомої площі поверхні з утворенням термічно обробленого гідрованого титанового продукту;
- деоксигенування термічно обробленого гідрованого титанового продукту для скорочення залишкового кисню до менше 0,3 мас. % з утворенням деоксигенованого гідрованого титанового продукту, причому деоксигенування здійснюють нагріванням термічно обробленого
- 25 гідрованого титанового продукту з деоксигенувальним агентом за температури деоксигенування і у водневій атмосфері, і при цьому деоксигенування виконують нагріванням термічно обробленого гідрованого титанового продукту в атмосфері інертного газу до досягнення близько 20 % температури деоксигенування, і потім підтримують водневу атмосферу протягом часу витримування деоксигенування; і
- 30 дегідрування деоксигенованого гідрованого титанового продукту з утворенням продукту у вигляді титанового сплаву, причому деоксигенований гідрований титановий продукт і продукт у вигляді титанового сплаву продукт являють собою порошковий матеріал.



Fig. 1

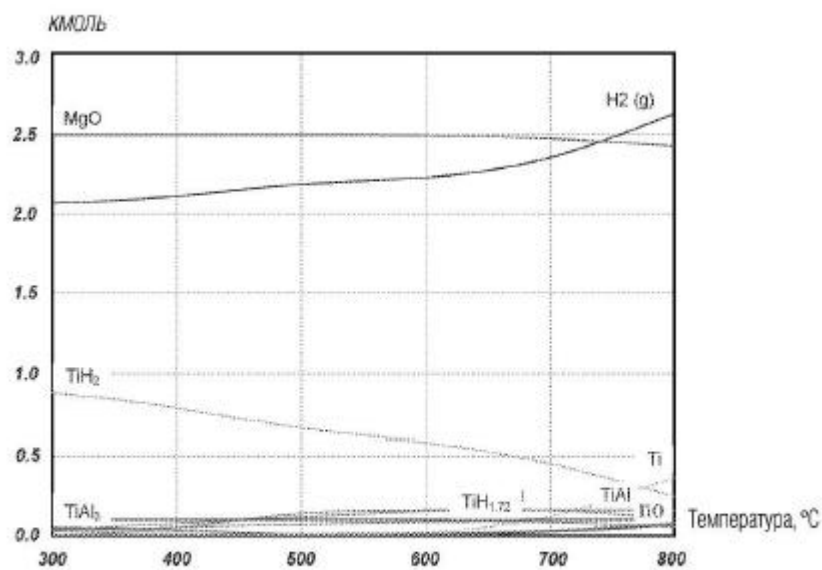


Fig. 2A

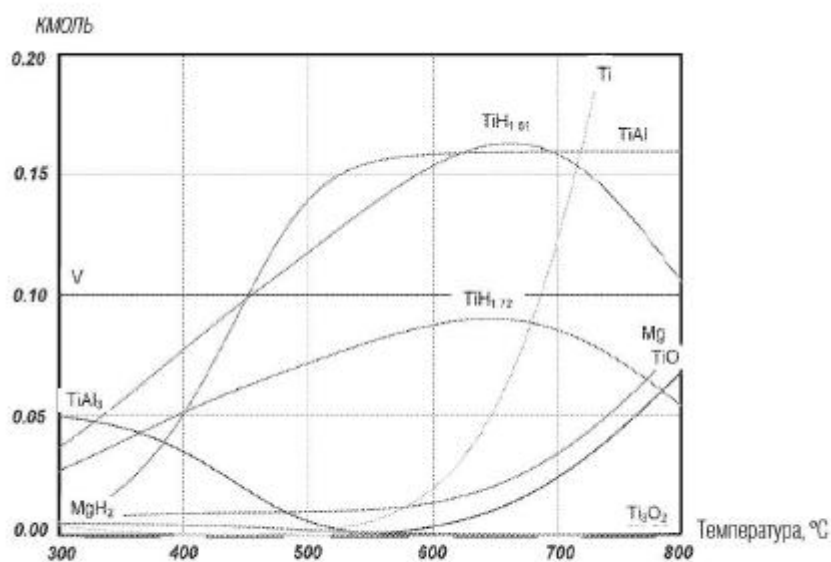


Fig. 2B

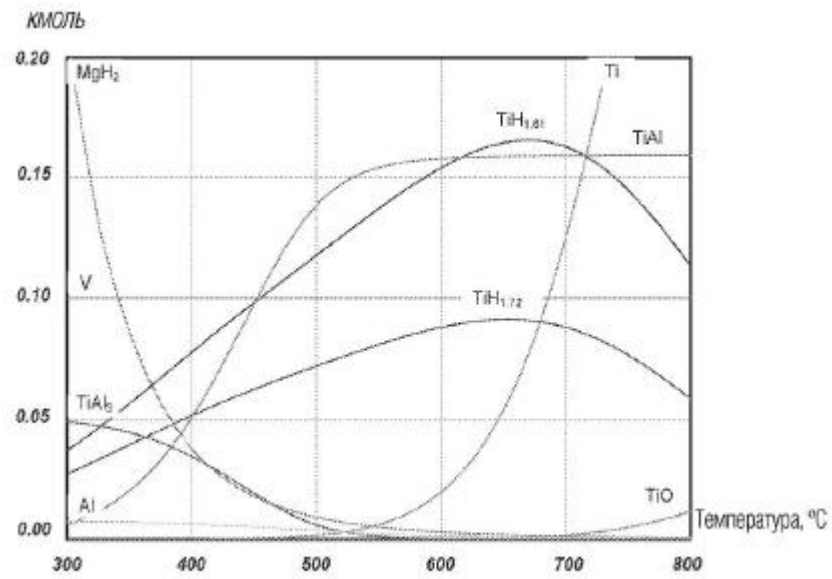


Fig. 2C

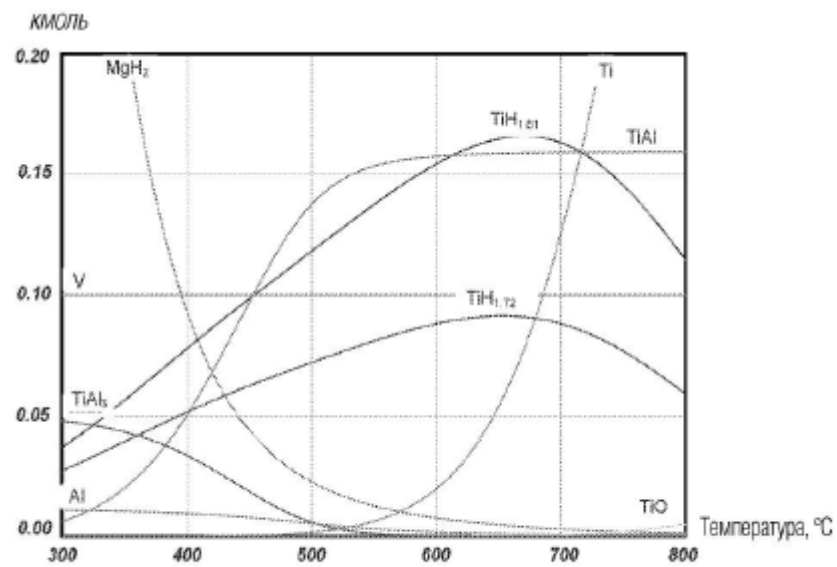


Fig. 2D

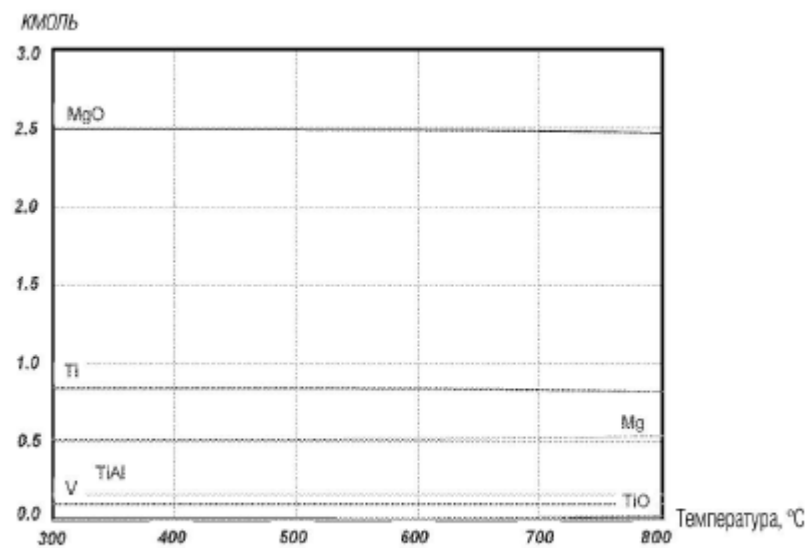


Fig. 2E

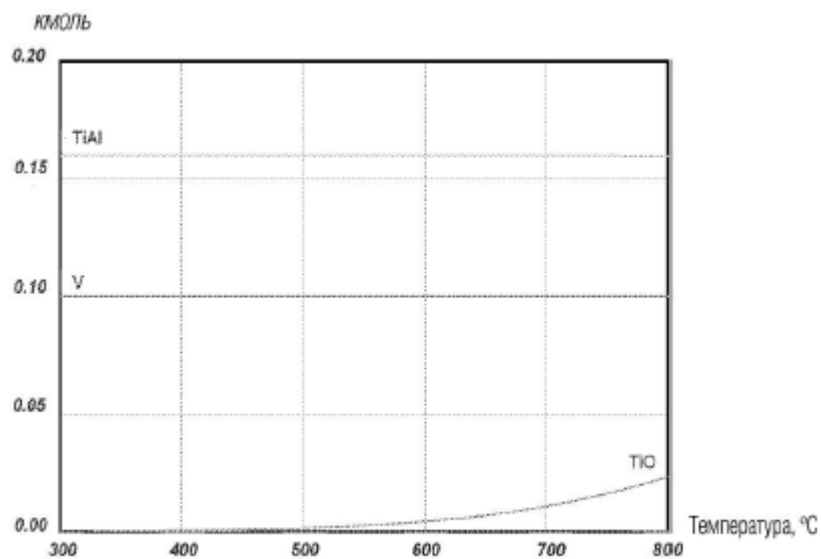


Fig. 2F

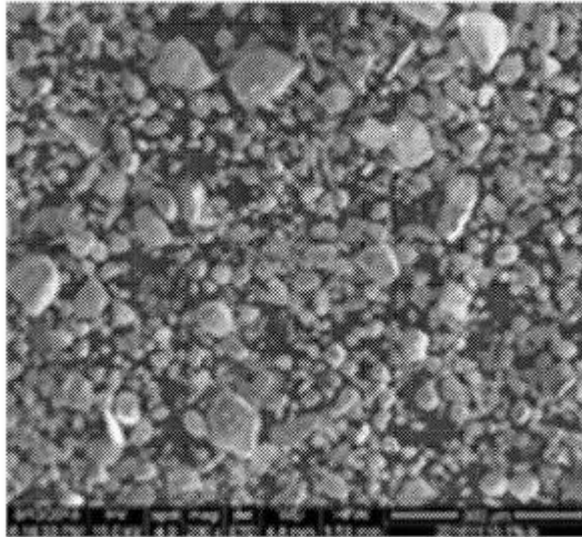


Fig. 3A

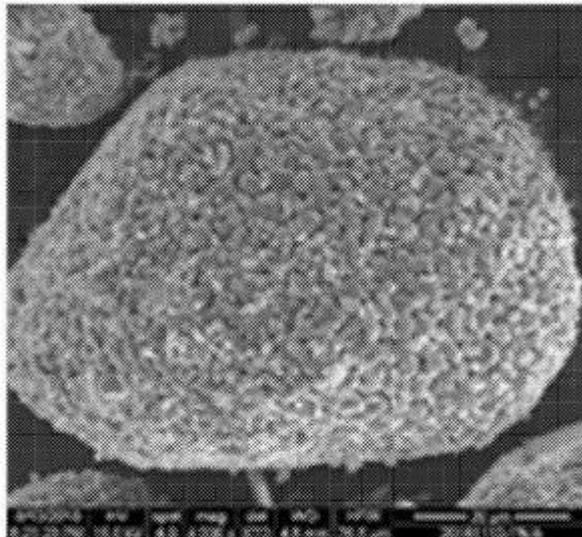


Fig. 3B

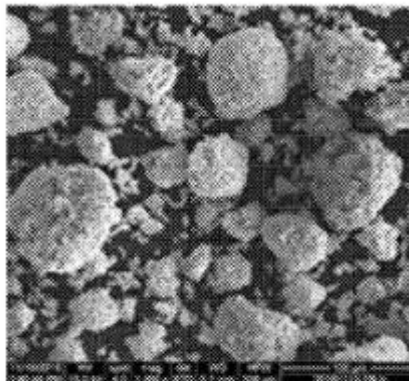
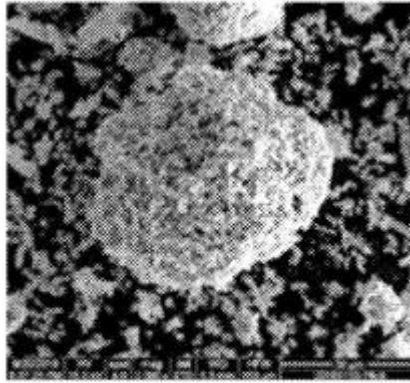
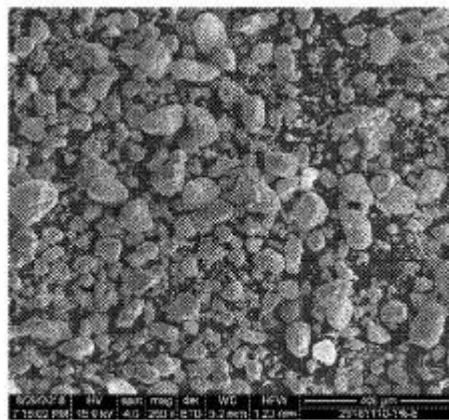


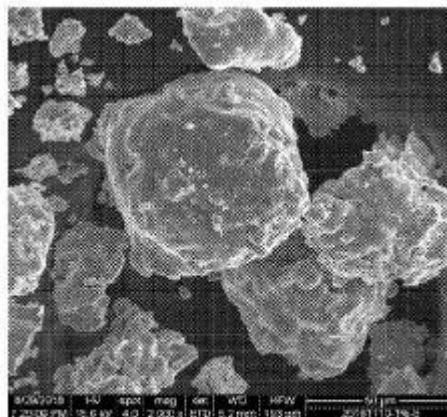
Fig. 3C



Φir. 3D



Φir. 3E



Φir. 3F

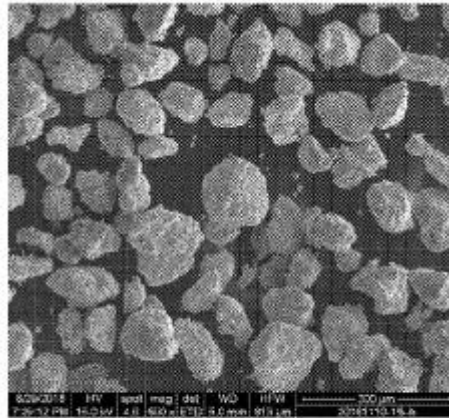


Fig. 3G

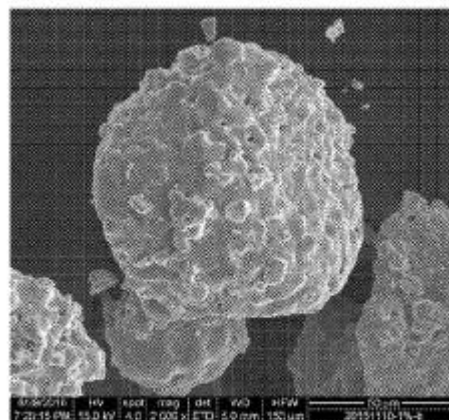


Fig. 3H

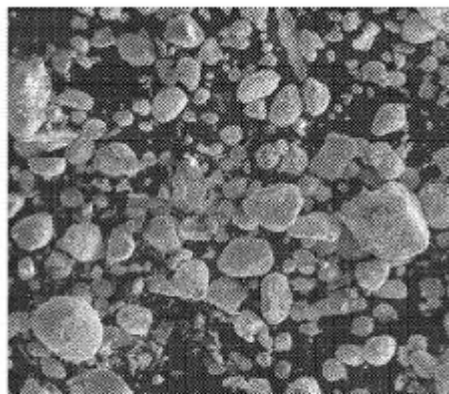


Fig. 4A

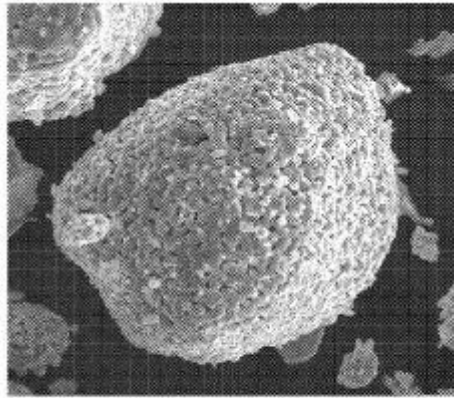


Fig. 4B

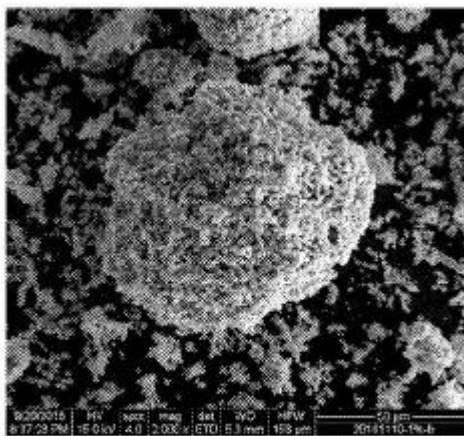


Fig. 4C

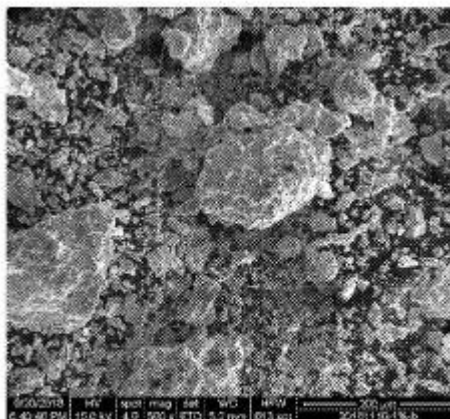


Fig. 4D

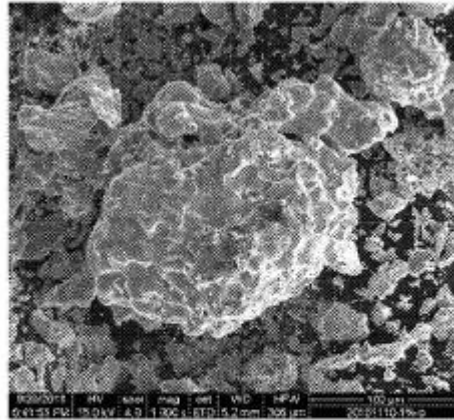


Fig. 4E

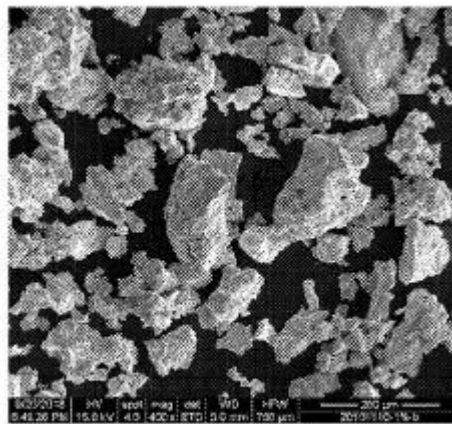


Fig. 4F

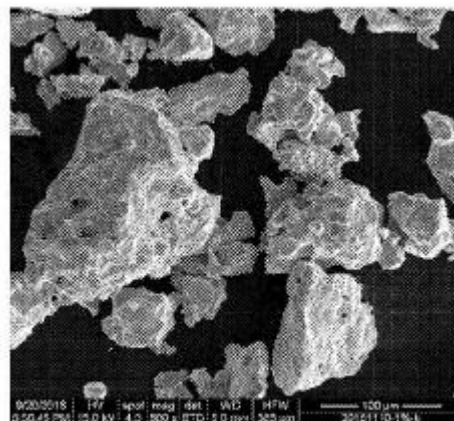


Fig. 4G

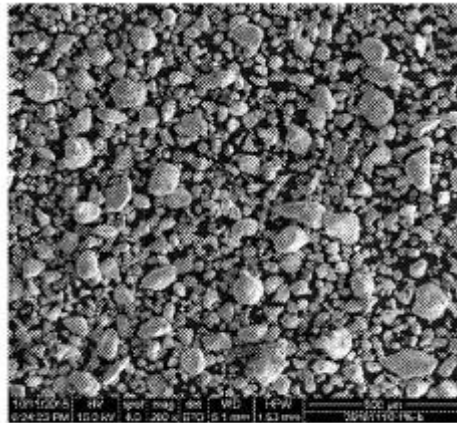


Fig. 5A

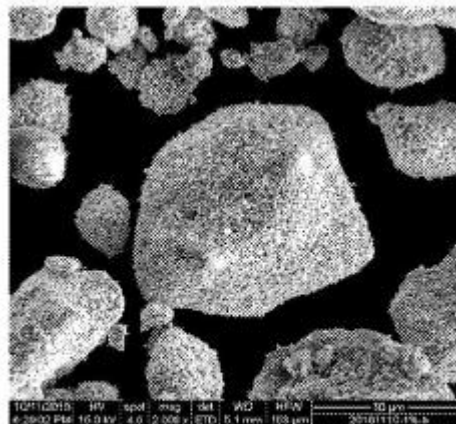


Fig. 5B

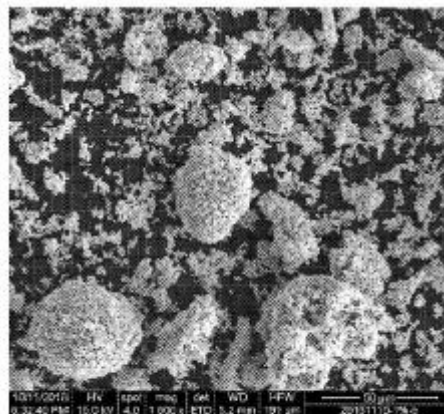


Fig. 5C

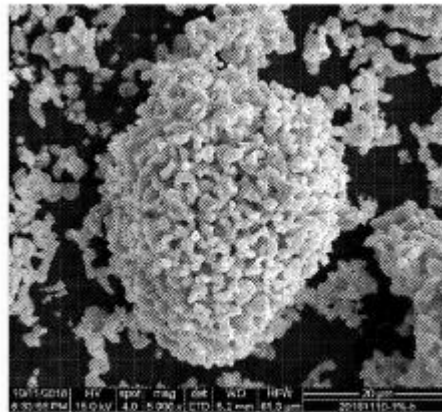


Fig. 5D

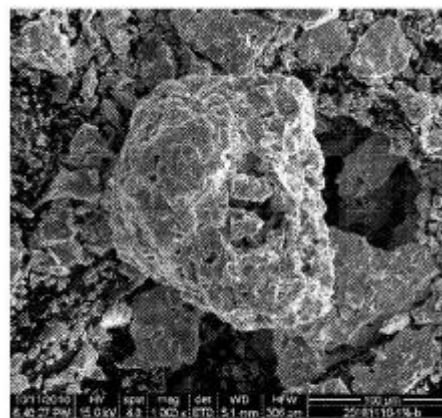


Fig. 5E

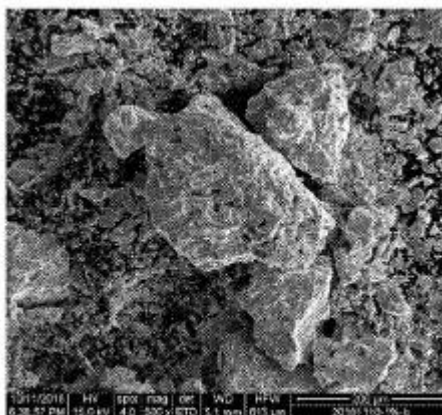


Fig. 5F

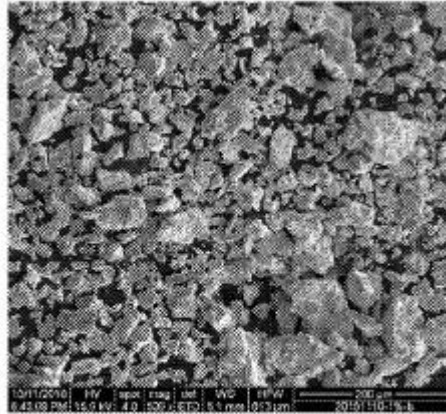


Fig. 5G

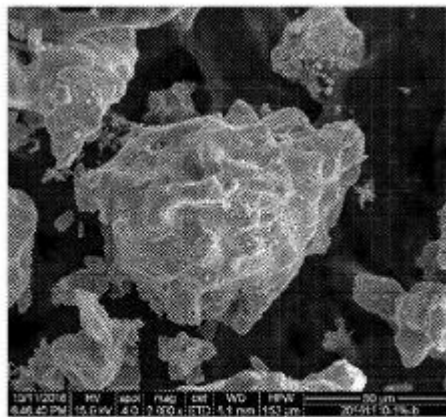


Fig. 5H

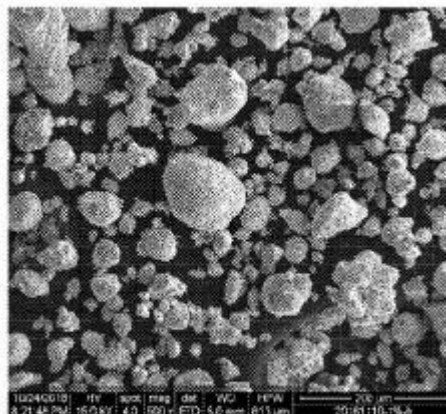


Fig. 6A

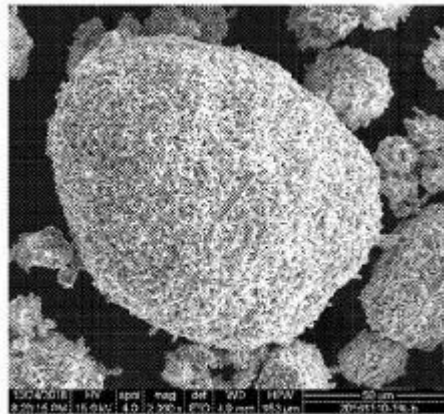


Fig. 6B

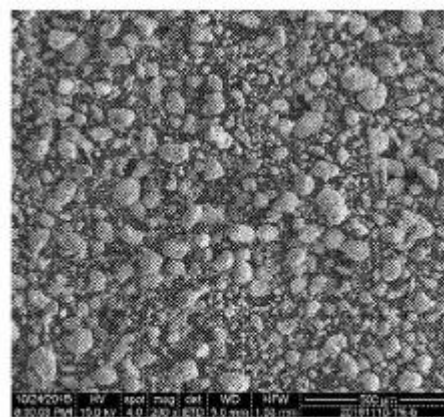


Fig. 6C

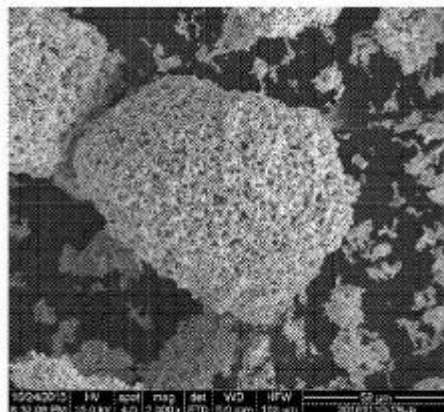


Fig. 6D

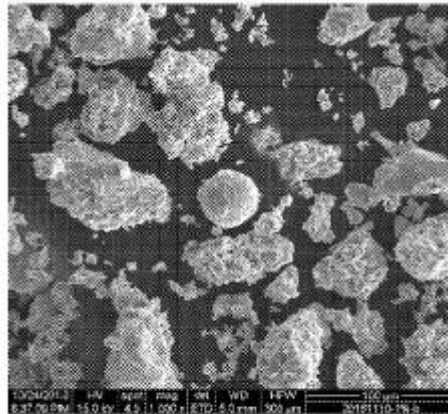


Fig. 6E

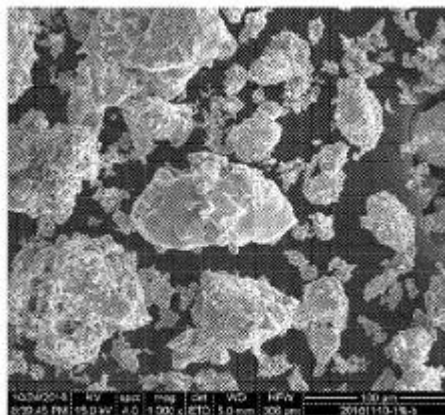


Fig. 6F

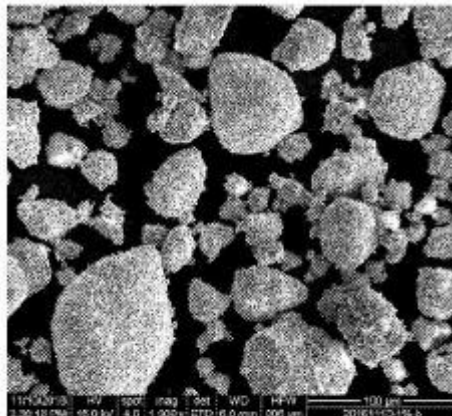


Fig. 7A

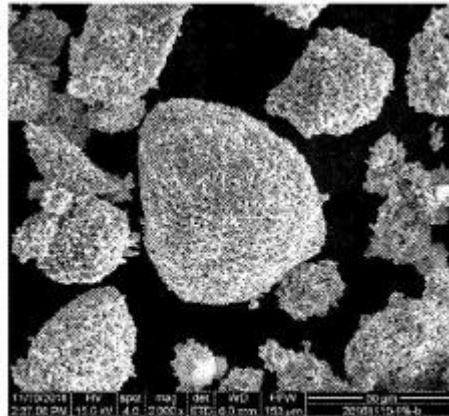


Fig. 7B

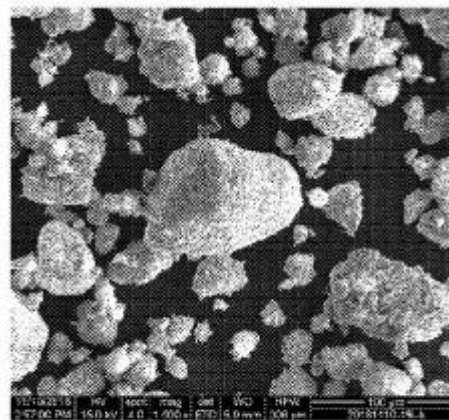


Fig. 7C

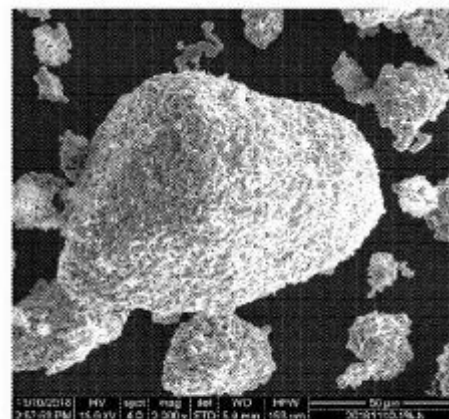
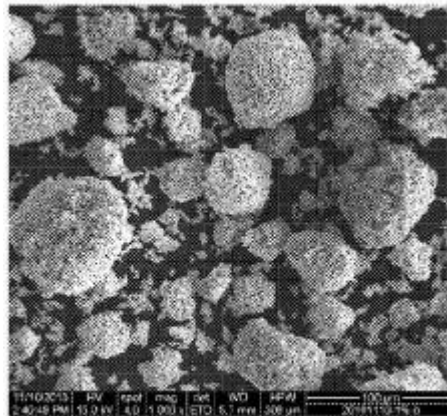
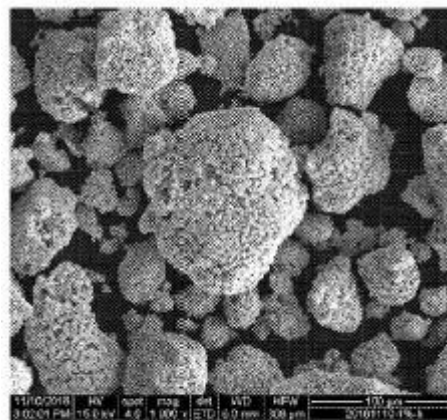


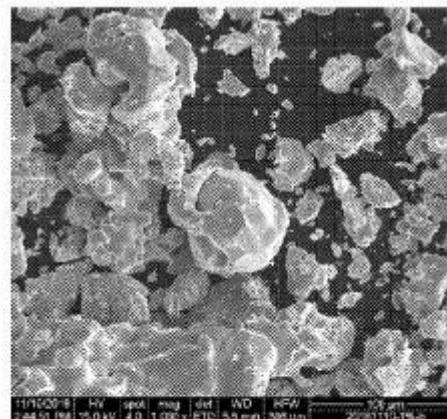
Fig. 7D



Φir. 7E



Φir. 7F



Φir. 7G

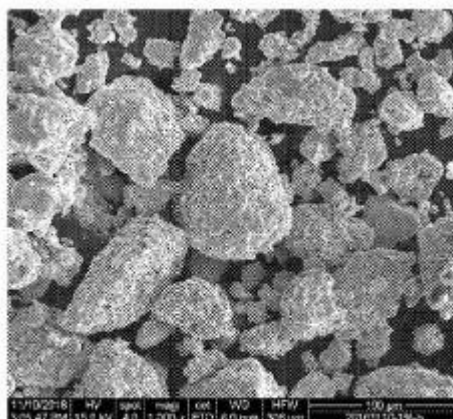


Fig. 7H

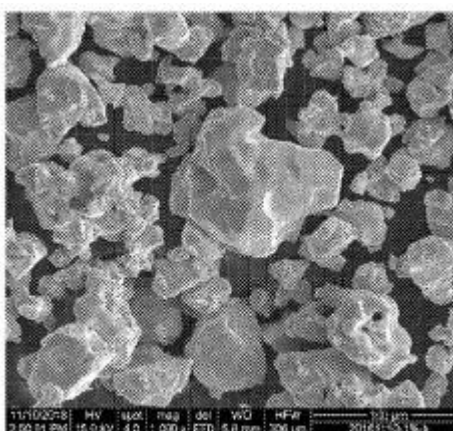


Fig. 7I

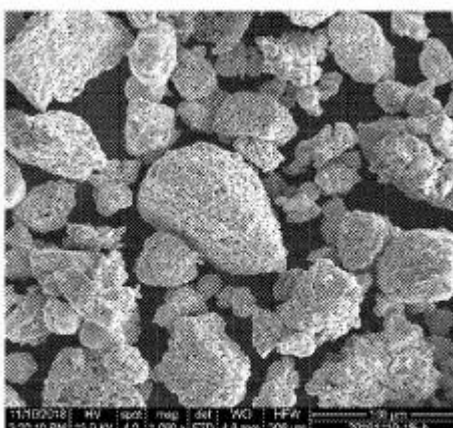


Fig. 7J