

Վ.Հ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ, Ժ.Հ. ՂՈՒԿԱՍՅԱՆ, Զ.Լ. ԶԱՔԱՐՅԱՆ, Ն.Ն. ՀԱԿՈԲՅԱՆ, Մ.Լ. ՍԱՍՈՒՆՅԱՆ

ՌՈՒՏԻԼԻՑ ԱԼՅՈՒՄԻՆԱԹԵՐՄԱՅԻՆ ՎԵՐԱԿԱՆԳՆՄԱՆ ԵՂԱՆԱԿՈՎ ՍՏԱՑՎԱԾ ՏԻՏԱՆԻ ԱԼՅՈՒՄԻՆԻԴՆԵՐԻ ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔԱԳՈՅԱՑՄԱՆ ԳՈՐԾԸՆԹԱՑՆԵՐԻ ՌԻՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ՝ ԿԱԽՎԱԾ ՎԵՐԱԿԱՆԳՆԻՉԻ ՔԱՆԱԿԻՑ

Քննարկվել է ռուտիլից ալյումինաթերմային վերականգնման եղանակով տիտանի ալյումինիդների ստացման գործընթացը և հետազոտվել են ստացված համաձուլվածքների կառուցվածքագոյացման հարցերը՝ կախված վերականգնիչի քանակից: Ցույց է տրվել, որ վերականգնիչի որոշակի քանակների դեպքում կարելի է ստանալ միաֆազ $TiAl$ կամ $TiAl_3$: Ստացված արդյունքները հաստատագրվել են ռենդենակառուցվածքային, մանրադիտակային և ջերմագրային վերլուծության եղանակներով:

Ստանդային բառեր. կառուցվածքագոյացում, ալյումինիդ, ալյումինաթերմային, ռուտիլ, տիտան, վերականգնում:

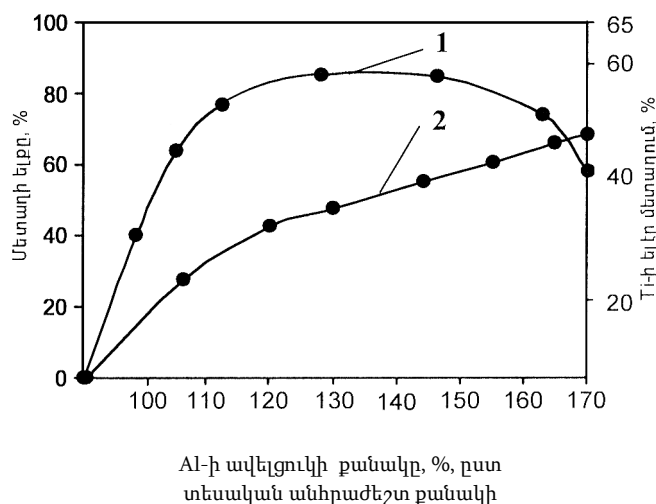
Ժամանակակից մետալուրգիայի գերակա ուղղություններից մեկը նոր կառուցվածքով և հատկություններով համաձուլվածքների ստացումն է, ինչպիսիք են օրինակ տիտանի ալյումինիդները ($TiAl$ և $TiAl_3$), որոնք ունեն բազմաֆունկցիոնալ բնույթ, աչքի են ընկնում բարձր ամրությամբ, կոռոզիոն կայունությամբ, մաշակայունությամբ և այլ արժեքավոր հատկություններով: Տիտանի ալյումինիդները մոտ ապագայում կարող են լուրջ մրցակից լինել նիկելի և այլ մետաղների ալյումինիդներին, քանի որ ավելի թեթև են, կարիք չունեն այլ, ավելի թանկ մետաղներով լեգիրման և ավելի դիմացկուն են բարձրջերմաստիճանային օքսիդացման նկատմամբ: Այդպիսի համաձուլվածքների ստացման համար որպես հումք է ծառայում մաքուր տիտանը, որի ստացումը ժամանակակից վառարանային եղանակով ինչպես ռուտիլից, այնպես էլ հալոգենիդներից թանկ է, էներգատար և պահանջում է թանկ իներտ գազեր՝ արգոն և հելիում: Մինչդեռ ավելի արդիական է այդ իներտմետալիդների ստացումը ժամանակակից, կատարելագործված և էժան տեխնոլոգիաներով: Այդ տեսակետից ալյումինիդների ստացման արդյունավետ տեխնոլոգիա է համարվում Ա.Գ. Մերժանովի և նրա գիտական դպրոցի կողմից հայտնաբերված բարձրաջերմաստիճան ինքնատարածվող սինթեզը (ԲԻՍ), որը բնութագրվում է իր ցածր էներգածախսերով, օգտագործված սարքավորումների պարզությամբ, էժանությամբ, գործընթացի արագ ընթացքով և սինթեզված արգասիքի մաքրությամբ: ԲԻՍ մետալուրգիայի օրինակ է դժվար վերականգնվող տիտանի միացություններից տիտանի ալյումինաթերմային վերականգնումը, որը կարելի է իրագործել անվառարան՝ այդ նպատակի համար օգտագործելով ռուտիլը, որը տիտանի ամենաէժան միացությունն է [1-3]:

Աշխատանքի նպատակն է՝ կախված վերականգնիչի քանակից, ռուտիլից ստանալ մոնոֆազ $TiAl$ և $TiAl_3$ և ուսումնասիրել ստացված իներտմետալիդների կառուցվածքագոյացման հարցերը:

Փորձերի համար որպես ելանյութ ծառայել է 96% TiO_2 , 1,5% Fe_2O_3 և 2,5% SiO_2 բաղադրությամբ ռուտիլը, որպես վերականգնիչ՝ քիմիապես մաքուր ալյումինը՝ 99.9% մաքրությամբ և որպես հարուցիչ՝ $\text{Ti}+\text{C}$ փոշեխառնուրդը:

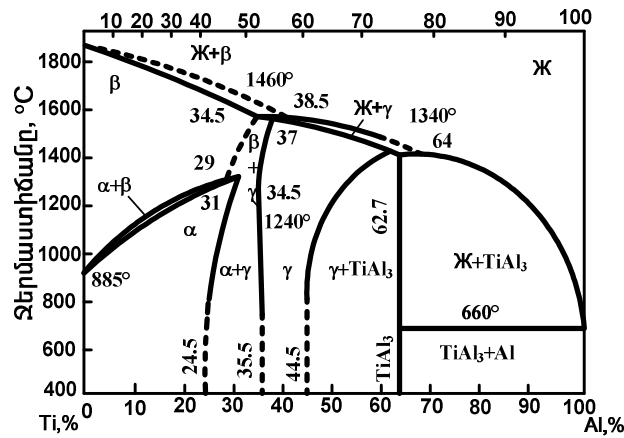
Ըստ նախնական հաշվարկների՝ որոշակի հարաբերությամբ ընտրած բովախառնուրդը ամեն անգամ մանրամասն խառնվել է և տեղավորվել ավազի շերտով պատված գրաֆիտա-շամոտային տարողության մեջ: Բովախառնուրդի կենտրոնում կոնական փոս է արվել և ավելացվել հարուցիչը: Ապա շիկացած լարով սկիզբ է դրվել բարձրաջերմաստիճան ինքնատարածվող սինթեզին, որը տևել է 10...12 *րոպե*: ԲԻՍ գործընթացի շնորհիվ զարգացել են բարձր ջերմաստիճաններ (2000...2500(C): Այդ պայմաններում մետաղները վերականգնվել են և առաջացրել համաձուլվածք, իսկ խառնուրդ օքսիդները առաջացրել են խարամային ֆազ: Սառչելուց հետո ստացված արգասիքները կշռվել են և ենթարկվել քիմիական, ռենտգենաֆազ և մանրադիտակային վերլուծության:

Ուսումնասիրվել է մետաղական ֆազի ելքի կախումը վերականգնիչի քանակից (նկ.1): Ինչպես երևում է նկարից, վերականգնիչի՝ տեսականորեն անհրաժեշտ քանակից ավել լինելու դեպքում կորը ստանում է ծոված մաքսիմումով տեսք, ընդ որում՝ կորությունը ընկած է 10...50% ալյումինումի ավելցուկի սահմաններում: Սակայն ամենաբարձր ելքը ստացվում է վերականգնիչի 25% տեսական քանակից ավելցուկի դեպքում:



Նկ.1. Մետաղի ելքը (1) և Ti-ի պարունակությունը համաձուլվածքում (2)՝ կախված վերականգնիչի տեսական անհրաժեշտ քանակի ավելցուկից

Այդ պայմաններում ստացված համաձուլվածքը, ըստ քիմիական վերլուծության տվյալների, պարունակել է 64% Ti և 36% Al, որը ատոմային տոկոսներով մոտավորապես համապատասխանում է 50%Ti և 50% Al-ի՝ այսինքն TiAl մետաալյումինիդին (նկ.2):

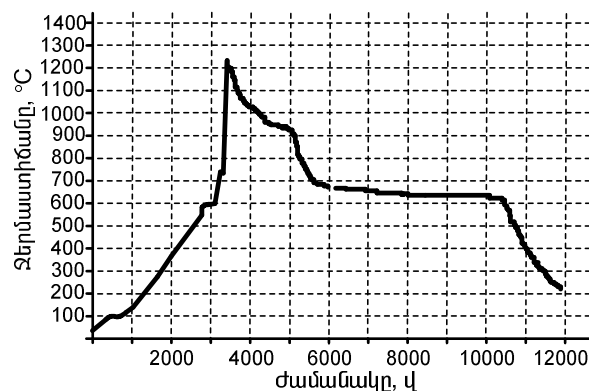


Նկ.2. Ti-Al վիճակի դիագրամը

Կատարվել են նաև ջերմային ռեժիմների ուսումնասիրություններ, որոնք թույլ են տալիս հետևել բարձրաջերմաստիճան ինքնատարածվող գործընթացով տիտանի ալյումինիդների սինթեզի դինամիկային ջերմային պայթման պայմաններում: Ուսումնասիրությունները կատարվել են նիքրոմային լարով տաքացվող մետաղական գլանաձև ռեակտորում, որն արտաքինից ունի ազդեցության մեկուսիչ շերտ:

Ջերմաստիճանը չափվել է երկու քրոմել-ալյումել ջերմազույգերի օգնությամբ, որոնցից մեկն ընկղմվել է բովախառնուրդի մեջ, իսկ մյուսն ամրացվել է ռեակտորի արտաքին պատին: Բովախառնուրդն էլեկտրականությամբ աստիճանաբար տաքացվել է մինչև պայթումը, ապա տաքացումը դադարեցվել է: Տվիչը ջերմազույգերի ջերմաստիճանային ինֆորմացիան տեղափոխել է համակարգիչ, որում և կատարվել է ջերմային գրանցումը: Կատարվել են վերը նշված բաղադրությամբ բովախառնուրդի ջերմային ռեժիմների ուսումնասիրություններ՝ ալյումինումի տարբեր պարունակությունների դեպքում:

Նկ. 3-ում ներկայացված է Ti-Al համարժեք բաղադրությամբ արգասիքի սինթեզի ջերմագիրը, 25% Al-ի տեսականորեն անհրաժեշտ քանակից ավելցուկի դեպքում:

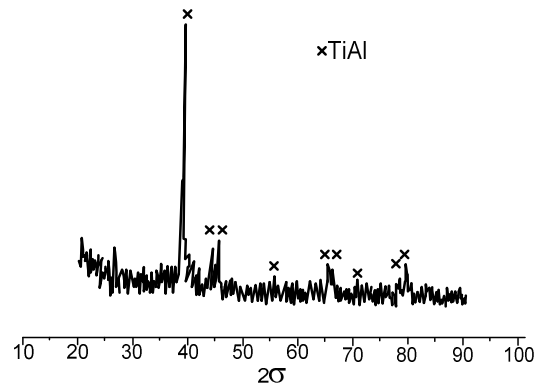


Նկ.3. Ti-Al համակարգի ջերմագրային հետազոտությունը, 25% Al-ի տեսականորեն անհրաժեշտ քանակից ավելցուկի դեպքում

Ջերմագրից պարզ է դառնում, թե տաքացման որ փուլում է տեղի ունենում վերջնական արգասիքի ձևավորումը: Այդ գործընթացը տեղի ունի առավելագույն ջերմաստիճանում, որից հետո սկսում են առաջանալ այն հավասարակշռային վիճակները, որոնք կան Ti-Al ֆազային դիագրամում (նկ. 2)

Ըստ դիագրամի՝ 50% Ti և 50 Al% (ըստ ատոմային տոկոսների) ընկած է հոմոգեն (γ լուծույթի տիրույթում: Այդ տիրույթն ըստ Կուբաշենսկու և Դենչի [4] համապատասխանում է 55-65% (ըստ զանգվածային տոկոսների) Ti-ին և ունի գոյացման մեծ ջերմություն, այսինքն՝ այդ համաձուլվածքը ջերմաքիմիական տեսակետից ամենակայունն է:

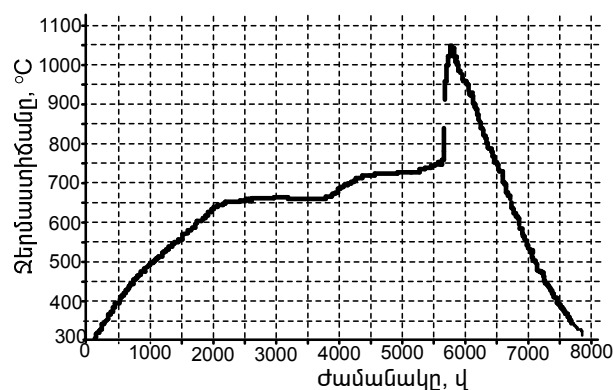
Նկ. 4-ում ներկայացված է TiAl ինտերմետալիդի ռենտգենագիրը, որը հաստատում է մոնոֆազ արգասիքի ստացումը:



Նկ.4. 25 % Al-ի տեսականորեն անհրաժեշտ քանակից ավելցուկի դեպքում ստացված համաձուլվածքի ռենտգենագիրը

Ուսումնասիրվել է նաև 45...65% Al (ըստ զանգվածի) ավելցուկով համաձուլվածքի ստացման գործընթացը (դիագրամում՝ γ -TiAl₃ տիրույթը): Այս պայմաններում ստացվում է TiAl₃ համաձուլվածքը: Համաձուլվածքը պարունակում է 64 % Al-ին և 36 % Ti: Ի տարբերություն TiAl-ի, այս դեպքում համաձուլվածքը կառուցվածքով ավելի փխրուն է և ծակոտկեն:

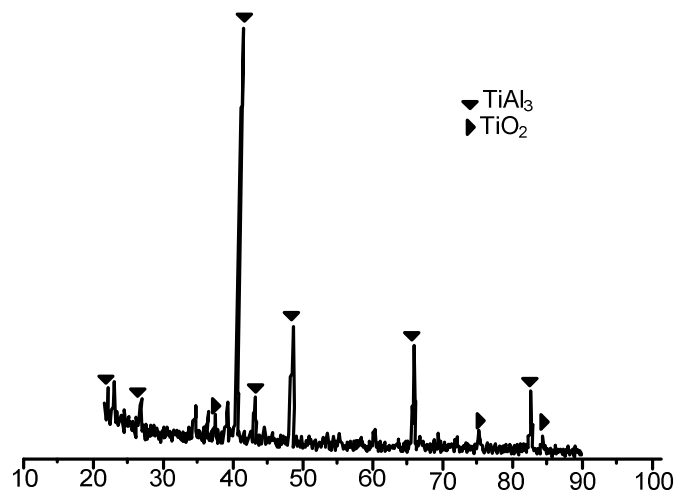
Նկ. 5-ում ներկայացված է TiAl₃-ի ստացման ջերմագիրը:



Նկ.5. Ti- Al համակարգի ջերմաչափական հետազոտությունը Al-ի 60 %՝ տեսականորեն անհրաժեշտ քանակից ավելցուկի դեպքում

Ինչպես երևում է նկարից, համաձուլվածքի սինթեզը տեղի է ունենում ոչ անմիջապես, այլ երբ ջերմաստիճանը հասնում է առավելագույն արժեքին: Վերջնական արգասիքն անցնում է այն բոլոր հավասարակշռային վիճակներով, որոնք կան վիճակի դիագրամում: Վերջնական արգասիքում չի նկատվում Al-ի ավելցուկի անջատում, այլ ընթանում է սառեցում: Արգասիքը համապատասխանում է $TiAl_3$ բաղադրությանը: Սակայն սինթեզված համաձուլվածքը հագեցած է Al-ի ատոմներով և անկայուն է (մետաստաբիլ): Այսպիսով, $TiAl_3$ -ի ստացման համար պետք է ժամանակը երկարացնել: Այդ ժամանակահատվածում տեղի է ունենում ֆազային կազմի ռեկաքսացիա, մետաստաբիլ վիճակից դեպի հավասարակշիռ վիճակը՝ դիֆուզիոն վերաբյուրեղացման ֆազի անցման միջոցով:

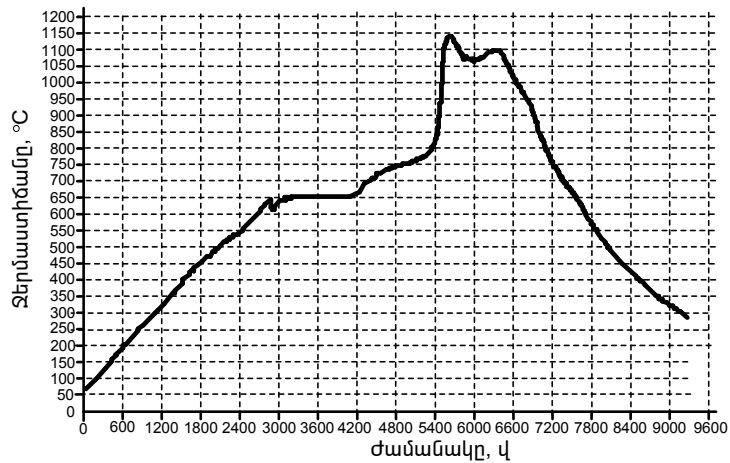
Նկ. 6-ում պատկերված է 64% Al-ի տեսականորեն անհրաժեշտ քանակությանից ավելցուկի դեպքում ստացված համաձուլվածքի ռեգտենակառուցվածքային վերլուծության արդյունքը:



Նկ.6. 64% Al-ի տեսականորեն անհրաժեշտ քանակից ավելցուկի դեպքում ստացված համաձուլվածքի ռենտգենագիրը

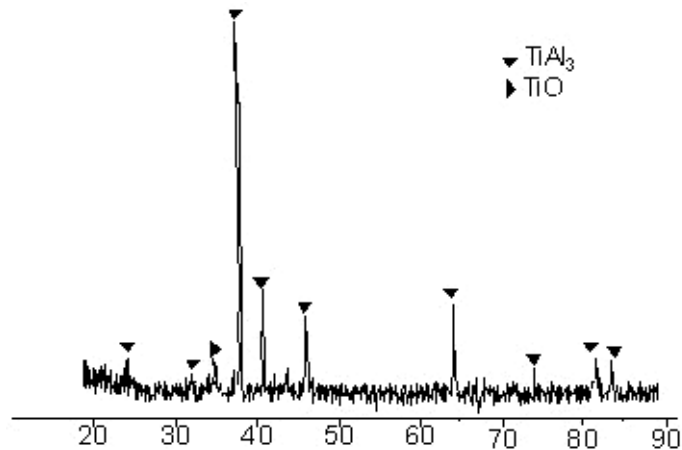
Կատարվել են նաև ջերմածանրագրային ուսումնասիրություններ՝ Al-ի 75% ավելցուկ քանակության համար (դիագրամում $TiAl_3 + Al$ տիրույթը): Քննարկվել է 75% Al-ի ավելցուկի դեպքում ստացված ջերմագիրը:

Ջերմագրի կառուցվածքը էապես տարբերվում է վերը նշված դեպքերից: Այստեղ երևում են երկու մաքսիմումներ, որոնք հաստատում են ֆազագոյացման ավելի բարդ մեխանիզմը: Հետաքրքիր է, որ ստացված արգասիքն այստեղ նույնպես մոնոֆազ է:



Նկ.7. Ti-Al համակարգի ջերմագիրը Al-ի 75% ըստ տեսականորեն անհրաժեշտ քանակից ավելցուկի դեպքում

Ստացված արդյունքի պատճառը բացատրվում է հետևյալ կերպ. բովախառնուրդի ջերմաստիճանն առավելագույն կետին հասնելուց հետո, տեղի է ունենում երկու հակադիր գործողությունների՝ քիմիական ռեակցիայով պայմանավորված ջերմատվության և կառուցվածքագոյացմամբ պայմանավորված ջերմակլանման գործընթացների ջերմությունների մրցակցություն, հետևաբար՝ գումարային ջերմաստիճանի անկում: Այնուհետև սկսում է գերակշռել հիմնական ֆազի ստացումը:

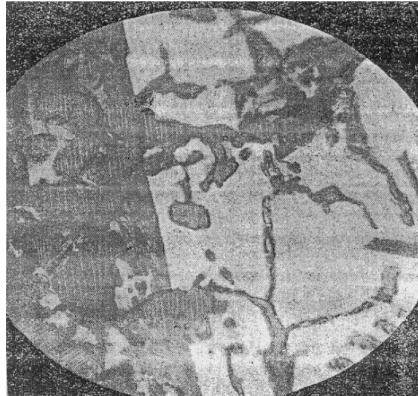


Նկ.8. Ti-Al համակարգի ռենգենագիրը, Al-ի 75% ըստ տեսականորեն անհրաժեշտ քանակի ավելցուկի դեպքում

Վերջինս ջերմագրի վրա առաջացնում է երկրորդ մաքսիմումը (նկ.7): Ապա սկսվում է սառեցումը: Ռենտգենագրում (նկ.7) ստացված արգասիքը նման է նկ.4-ի դեպքին, այն մոնոֆազ է, բայց իր բաղադրության մեջ ունի նաև չվերականգնված TiO (նկ.8):

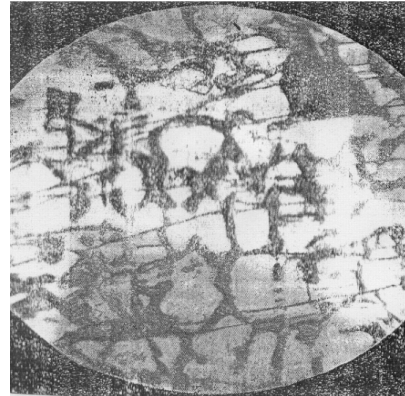
Տարբեր քիմիական բաղադրություն ունեցող համաձուլվածքները, որոնք ստացվել են տարբեր քանակի Al-ի պարունակությունների պայմաններում, ենթարկվել են միկրոկառուցվածքային և մանրադիտակային հետազոտությունների: Պատրաստվել են միկրոշլիֆներ: Խաճատման հեղուկը բաղկացած է եղել 25% ֆտորաջրածնական թթվից (48%-անոց լուծույթ), 25% ազոտական թթվից (խիտ) և 50% գլիցերինից [4]: Այս հետազոտությունների արդյունքում պարզվել է, որ թթվածնի առկայությունը համաձուլվածքում թույլ չի տալիս ճիշտ բնութագրել համաձուլվածքի միկրոկառուցվածքը:

60% Al-ի պարունակության դեպքում համաձուլվածքում արտահայտված երևում է շերտային կառուցվածք (նկ.9):



Նկ.9. Ti-Al համակարգի միկրոկառուցվածքը (x200):

Բաց գծերը γ ֆազն են, մուգը՝ $\alpha + \text{TiO}$



Նկ.10. Ti-Al համաձուլվածքի միկրոկառուցվածքը. 75 % Al-ի ըստ տեսականորեն

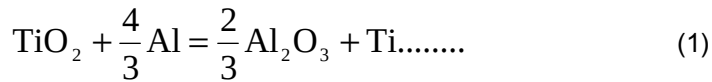
անհրաժեշտ քանակի ավելցուկի դեպքում

Ըստ որոշ գիտական տվյալների [5]՝ այդ գծերը կապված են (ֆազի մեջ TiO -ի ներկայության հետ: Այսպիսի համաձուլվածքը համեմատաբար փխրուն է: Al-ի քանակի մեծացումը մինչև 75 %, ըստ տեսական անհրաժեշտ քանակի, հանգեցնում է համաձուլվածքի փխրունության մեծացմանը: Դա առաջացնում է դժվարություններ նաև շլիֆների պատրաստման գործընթացներում (շլիֆները հղկելիս մակերեսի որոշ մասերը ներկվում էին): Միկրոկառուցվածքի ուսումնասիրությունը թույլ տվեց բացատրել փխրունության պատճառը: Պարզվել է, որ ամբողջ համաձուլվածքը կտրատվում է բազմաթիվ մագնիսական ճեղքվածքներով (նկ.10):

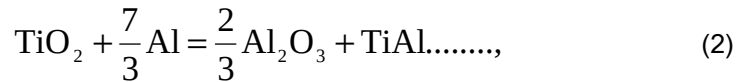
Ընդ որում՝ որքան է Al-ի քանակը ավելանում է, այնքան համաձուլվածքը դառնում է ավելի փխրուն, և այդ մագնիսական ճեղքերն ավելանում են և հակառակը, որքան համաձուլվածքը հարուստ է Ti-ով, այնքան մեծ է մեխանիկական ամրությունը, և միկրոկառուցվածքը հոմոգեն է, իսկ լուծված թթվածնի քանակը համաձուլվածքում քիչ է:

Al-ի 25% տեսականորեն անհրաժեշտ քանակից ավելցուկի դեպքում ստացվում է ամենակայուն համաձուլվածք՝ ամենամեծ ամրությամբ, և անջատվում է ջերմության ամենամեծ քանակությունը:

Al-ի այդ ավելցուկ քանակը համապատասխանում է հետևյալ հավասարմանը.



Եթե հաշվարկը տարվում է ըստ հետևյալ ռեակցիայի՝



ապա Al-ի՝ վերը նշված քանակը տեսական քանակից պակաս է (86,6 %):

Սակայն Al-ի քանակի ավելացումը չի բերում տիտանի ելքի մեծացմանը համաձուլվածքում: Հետևաբար, Al-ի այդ քանակը բավարարում է ամբողջ TiO₂-ի վերականգնմանը՝ ըստ (2) հավասարման: Այսինքն՝ այդ բանաձևը շատ թե քիչ համապատասխանում է համաձուլվածքի ստացմանը, ըստ Ti-ի տեսական քանակի: Սակայն խարամն այս դեպքում արտաքին տեսքով անգամ նման չէ Al₂O₃-ի: Նրանում կան լուծված ձևով Ti -ի չվերականգնված օքսիդներ, որի պատճառով այն ստանում է մուգ գույն: Ընդ որում՝ կախված Al-ի քանակի մեծացումից խարամի գույնն անընդհատ փոփոխվում է, հետևաբար չի կարելի խարամի բաղադրությունն արտահայտել որևէ բանաձևով:

25 % Al-ի ավելցուկի դեպքում, ըստ (1) հավասարման, ստեղծվում են թերմոդինամիկական տեսակետից ամուր համաձուլվածքի ստացման պայմաններ: Այս դեպքում խարամը կարելի է ներկայացնել $q \text{ Al}_2\text{O}_3$, $p \text{ TiO}_2$, և $z \text{ TiO}$ բանաձևով: Ti-ի կորզման աստիճանը համաձուլվածքում այս դեպքում ամենամեծն է:

Այսպիսով, կատարված հետազոտությունների արդյունքներից եզրակացնում ենք, որ հնարավոր է բովախառնուրդում Al-ի քանակը կարգավորելով ստանալ TiAl և TiAl₃ համաձուլվածքներ, որոնք ունեն տարբեր միկրոկառուցվածք և ամրություն: Սակայն ավելի արդյունավետ է 25 % Al-ի ավելցուկի պայմաններում ստանալ մոնոֆազ TiAl բանաձևով համաձուլվածք, որն ունի ամուր միկրոկառուցվածք և Ti-ի կորզման աստիճանը համաձուլվածքում ամենամեծն է:

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Евстигнеев В.В., Филимонов В.Ю., Яковлев В.Н., Семенчина А.С.** Способ управления микроструктурностью продукта синтеза при реализации в системе Ti-Al //В сб.: Функциональные порошковые материалы и покрытия.- Пермь, 2004.-Вып.№2.- С.60-62.
2. **Эверхарт Д.Л.** Титан и его сплавы. - М.: Металлургиздат, 1956.
3. Мурач Н.Н., Верятин У.Д. **Внепечная металлургия.- М.: Металлургиздат, 1956.**
4. **Kubachewski O., Dench W. A.** Act Metallurgia.- 1955. - VII, V3, N4. - P. 339-356.
5. **Bumps E. S., Kessler H. D., Hansen M.** Transactions of American Society of Metals.- 1973.- V. 45.- P.1008-1025 (пер. сб. «Титан». - М.: Изд-во ИЛ, 1972. - С.202-219).

ՀՊՃՀ: Նյութը ներկայացվել է խմբագրություն 20.03.2007:

В.А. МАРТИРОСЯН, Ж.Г. ГУКАСЯН, К.Л. ЗАКАРЯН, Н.Н. АКОПЯН,
М.Э. САСУНЦЯН

**ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМЕ Ti-Al В
ЗАВИСИМОСТИ ОТ КОЛИЧЕСТВА ВОССТАНОВИТЕЛЯ ПРИ
АЛЮМИНОТЕРМИЧЕСКОМ ВОССТАНОВЛЕНИИ РУТИЛА**

Обсуждаются вопросы получения алюминидов титана при алюминотермическом восстановлении рутила. Проводится исследование структурообразования в зависимости от количества восстановителя. Выяснилось, что при определенных условиях можно получить TiAl или TiAl₃ в зависимости от количества восстановителя. Полученные результаты подтверждаются данными рентгеноструктурного и термографического анализа.

Ключевые слова: структурообразование, алюминид, алюминотермический, рутил, титан, восстановление.

V.A. MARTIROSYAN, Zh.H. GHUKASYAN,
K.L. ZAKARYAN, N.N. HAKOPYAN, M.E. SASUNTSYAN

**STRUCTURAL FORMATION STUDIES IN THE Ti-Al SYSTEM DEPENDING ON REDUCER
QUANTITY FOR ALUMINOTHERMY RUTILE REDUCTION**

Problems of obtaining aluminothermy reduction of rutile and structural formation studies depending on reduction quantity are discussed. It is found out that in certain conditions TiAl or TiAl₃ can be obtained depending on reduction quantity. The results obtained agree with the data of X-ray crystal and thermographic analysis.

Keywords: structural formation, aluminide, aluminothermy, rutile, titanium, reduction.