

dielectric engineering of quarter sub micron AlGaIn/GaN MISHFET: A new device architecture for improved transconductance and high cut-off frequency [Text] / R. Aggarwal, A. Agrawal, M. Gupta, R. S. Gupta // State Electronics. – 2007. – Vol. 52, Issue 10. – P. 1610–1614. **15.** Tian, F. Physical and electrical characteristics of hafnium oxide films on AlGaIn/GaN heterostructure grown by pulsed laser deposition [Text] / F. Tian, E.F. Chor // Thin Solid Films. – 2010. – Vol. 518, Issue 24. – P. 121–124.

Bibliography (transliterated): **1.** Vakulin, I. N., Stafeev, V. I. (1980). Fizika poluprovodnikoviyh priborov. Moscow: Sov. radio, 296. **2.** Pozhela, Yu. K. (1989). Fizika bystrodeystvuyushchih tranzistorov. Vilnius: Mokslas, 264. **3.** Moskalyuk, V. A., Timofeev, D. I., Fedyaj, A. V. (2012) Sverhbystrodeystvuyushchie pribory ehlektroniki. Kyiv: NTUU KPI, 480. **4.** Lee, J. S., Kim, J. W., Lee, J. H. et al (2003). Reduction of current collapse in AlGaIn/GaN heterostructure FETs. Electron. Lett., 39(9), 705–752. **5.** Shur, M. S. (2002). Low Ballistic Mobility in Submicron HEMT's. IEEE Electron Device Letters, 23(9), 511–513. **6.** Rudge, P., Miles, R., Steer, M., Snowden, C. (2001). Investigation Into Intermodulation Distortion in HEMT's Using a Quasi-2-D Physical Model. IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques, 49(12), 2315–2320. **7.** Einspruch, N. G., Frenley, W. R. (1983). VLSI Electronics: Microstructure Science. Heterostructures and Quantum Devices. San

Diego: Academic Press, Inc., 452. **8.** Kasemsuwan, V., Nikali, A. A. (1997). Microwave Model for High Electron Mobility Transistors. IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques, 45(3), 420–427. **9.** Chu, R., Zhou, Y., Liu, J. et al (2005). AlGaIn-GaN Double-Channel HEMTs. IEEE Transactions On Electron Devices, 52(4), 438–445. **10.** Yao, J., Cai, J., Opper, H. et al (2009). Comparison of theory and experiment in a modified BICFET/HFET structure. Solid-State Electronics, 53(9), 979–987. **11.** Borgarino, M., Sozzi, G., Mazzanti, A., Verzellesi, G. (2001). Gate-lag effects in AlGaAs/GaAs power HFET's. Microelectronics Reliability, 41(9-10) 1585–1589. **12.** Sikder, M. J., Valizadeh, P. (2013). Scalability of the drain-current drive of AlGaIn/GaN HFETs with gate-length. Solid-State Electronics, 89, 105–110. **13.** Aggarwal, R., Agrawal, A., Gupta, M., Gupta, R. S. (2011). Improved linearity performance of AlGaIn/GaN MISHFET over conventional HFETs: An optimization study for wireless infrastructure applications. Superlattices and Microstructures, 50(1), 1–13. **14.** Aggarwal, R., Agrawal, A., Gupta, M., Gupta, R. S. (2007). Gate dielectric engineering of quarter sub micron AlGaIn/GaN MISHFET: A new device architecture for improved transconductance and high cut-off frequency. Solid-State Electronics, 52(10), 1610–1614. **15.** Tian, F., Chor, E. F. (2010). Physical and electrical characteristics of hafnium oxide films on AlGaIn/GaN heterostructure grown by pulsed laser deposition. Thin Solid Films, 518(24), 121–124.

Надійшла (received) 20.12.2015

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Новосядлий Степан Петрович – доктор технічних наук, професор, Прикарпатський національний університет ім. В. Стефаніка, Кафедра комп'ютерної інженерії та електроніки, вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, Україна, 76025; e-mail: nsp@mail.pu.if.ua.

Бойко Сергій Іванович – аспірант, Прикарпатський Національний університет ім. В. Стефаніка, Кафедра комп'ютерної інженерії і електроніки, вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, Україна, 76025; e-mail: sergiy1300@gmail.com.

УДК 669.295

Д. О. ЛИСТОПАД, Г. В. КАРПЕНКО, О. А. ДЖУГАН

АЛЬТЕРНАТИВНІ ТЕХНОЛОГІЇ ВИРОБНИЦТВА ТИТАНУ ТА ЙОГО СПЛАВІВ

В огляді розглянуті існуючі та нові технології виробництва титану, їхні переваги й недоліки. Розглянуто три підходи розвитку технологій отримання титану та його сплавів. Надано короткі описи більшості альтернативних електрохімічних, плазмохімічних та металотермічних процесів, а також наведено механохімічні способи отримання титану. Окреслені перспективи розвитку подібних технологій. Визначені питання, що обмежують промислове впровадження альтернативних технологій отримання титану та його сплавів. Зазначено, що актуальними є задачі значного зниження витрат та підвищення продуктивності обладнання стосовно магнієтермічного способу отримання титану.

Ключові слова: титан губчастий, метод, відновлення, технологія, вихідна сировина, розчин, порошок, сплав, реактор, тетрахлорид титану

Вступ. Сучасний процес отримання губчастого титану був запропонований Кроллем в 1940 [1] та швидко отримав промислове впровадження. Процес складається з металотермічного відновлення тетрахлориду титану (ТХТ) рідким магнієм, очищення отриманого титану губчастого від продуктів реакції та наступним його переплавом. Метод Кролля витіснив натрійтермічний процес, запропонований Хантером в 1910 році, та використовується зараз у світі практично на всіх значних титанових металургійних підприємствах.

Сучасна технологія є складною та енерговитратною, тому розробка нових більш економічних способів отримання титану не припиняється протягом багатьох років.

Технології виробництва титану та його сплавів. Розробка технології, альтернативній традиційному промислового способу отримання губчастого титану на основі магнієтермічного відновлення ТХТ є

на сьогодні вельми перспективним напрямком, що активно розвивається. Значні зусилля дослідників спрямовані на розробку нових технологій отримання титану. Ці зусилля можна розділити за принципово різним підходом до технології процесу: електрохімічні, металотермічні та плазмохімічні способи отримання титану. Більшість електрохімічних технологій в якості вихідної сировини використовують TiO_2 , за виключенням Ginatta-процесу, в якому використовується ТХТ.

Найвідомішим проектом серед усіх електролітичних способів отримання титану є Кембрідж-процес (FFC) [2]. Для цього процесу використовували реторту зі сплаву інконель з розплавленим електролітом ($CaCl_2$) в який вводилися електроди з графіту та зі спечених дисків з діоксиду титану і легувальних елементів. Заявлена досягнута якість за вмістом кисню

© Д. О. Листопад, Г. В. Карпенко, О. А. Джуган. 2015

склала 800 ppm. Проте промислового впровадження проект так і не отримав. Схожими на FFC-процес є інші проекти (Electronically Mediated Reaction – Molten Salt Electrolysis (EMR-MSE), ВМІМ-процес, Оно та Суцзукі (OS), QinetiQ). Різниця в них полягає в складі електроліту, підготовці вихідної сировини, напруга процесу електролізу, конфігурацією електродів, тощо. Відомості про подальший розвиток цих процесів відсутні.

Найбільша дослідницька активність спостерігається по проекту QinetiQ, в роботі [3] запропонований новий шлях дезоксидації в процесі електролізу $TiO_2 \rightarrow Ti_2O_3 \rightarrow TiO \rightarrow Ti$. Лабораторні дослідження цього процесу продовжуються. Інший електролітичний процес (Boston University-Solid Oxide Membrane (SOM) Process), являє собою електролітичне відновлення TiO_2 до металу з використанням мембрани з твердого електроліту, що проводить іони кисню. Процес виключає контакт титану та кисню в процесі електролізу [4]. Недоліком цього процесу можна вважати низьку продуктивність процесу, через малу питому йонну провідність мембрани.

Також існує ряд проектів, що практикують анодне електрохімічне відновлення титанової сировини. Наприклад, MER-проект [5] пропонує карботермічне відновлення окисної сировини титану. Композитний анод, в цьому випадку, виготовляється з суміші порошоків діоксиду титану та графіту. В якості катоду слугує електрод, що виконано з сталі, нікелю, титану, тощо. Анод та катод розміщують в розплав електроліту системи LiCl-KCl. Вартість не переплавленого титану за цією технологією співставна з вартістю титану губчастого, отриманого за магнієтермічною технологією. В якості іншого напрямку в електролітичному отриманні титану можна виокремити високотемпературні рідкофазні процеси, в основі яких лежить процес руднотермічного переплаву. Вперше технологія була запропонована компанією «Quebec Iron & Titanium Inc.» (QITI), яка мала в своїй основі неперервний електрохімічний процес витягання металевого титану або титанових сплавів з електропровідних сполук, що містять оксиди титану в рідкому вигляді. Подальший розвиток цієї технології отриманий південноафриканською компанією CSIR. В роботі [6] розкрито багато проблем, які пов'язані з підбором складу електроліту, конструкційних матеріалів реактору, високою активністю титану при високих температурах процесу. Також відсутня інформація про чистоту кінцевого продукту, питомі енерговитрати та тривалість процесу.

Наведений огляд способів електрохімічного отримання титану характеризує значну активність в даній області досліджень, а також зацікавленість дослідників в процесі, який є відносно простим в реалізації. Не зважаючи на це, розвиток вищенаведених проектів до напівпромислового масштабу є малоймовірним [7]. Існує ряд питань, що обмежують реалізацію електрохімічних способів: необхідний діоксид титану високої якості, що вимагає створення складного технологічного переділу з його отримання, або використання високовартісного рутилу [8]; процес електролізу достатньо повільний; складність організації безперервного процесу; більшість технологій потребує ви-

готовлення електроду з порошоків TiO_2 пресуванням та спіканням з додатковими елементами; необхідність використання гідрометалургійних методів для промивання порошку, а також додаткові операції сушки; складність отримання чистого титанового порошку з низьким вмістом газових домішок. Що стосується плазмохімічних процесів, в роботі [9] відзначається безперспективність використання плазмової технології для металотермії титану. Низький відновний потенціал водню, здатність якого реагувати з ТХТ проявляється лише за умов надвисоких температур, вимагає значних витрат електроенергії.

На відміну від наведених вище процесів, металотермія титану характеризується високою питомою продуктивністю реактору відновлення та виділенням у вигляді тепла великої кількості енергії, яка була закладена в металі відновнику (магній, натрій, літій) під час його електрохімічного відновлення з хлоридів.

Спостерігається активність в проведенні досліджень титанового порошку, що отримується за технологією Armstrong-процесу, на предмет його використання в порошковій металургії. Технологія представляє собою неперервний процес відновлення газоподібного тетрахлориду титану рідким натрієм з подальшим вилуговуванням утвореного хлориду натрію з титанового порошку. В роботі [10] досліджували порошок титанового сплаву системи Ti-6Al-4V компанії «International Titanium Powder (Armstrong) Process». Отримано задовільні результати з пресування та спікання цих порошоків, а також зроблені висновки про доцільність використання подібних порошоків в автомобільній промисловості. Також повідомляється про будівництво компанією «ITP» промислової установки для виробництва порошоків титанового сплаву системи Ti-6Al-4V [11].

Серед останніх заяв про альтернативні способи отримання титану та його сплавів можна виокремити повідомлення на сайті компанії SRI International, датоване 2014 роком. Розроблений спосіб, що дозволяє в одну стадію виробляти гранульований титан та його сплави за допомогою багато дугового реактору киплячого шару. Заявлено, що технологія дозволить отримати готову продукцію для використання в автомобілебудуванні, також стане можливим виготовлення нових титанових сплавів, які неможливо виготовити за традиційною технологією. Наразі актуальний стан справ невідомий. Основи методу отримання порошоків титану та його сплавів методом металотермічного відновлення тетрахлориду титану лужноземельним металом, таким як натрій, в неперервному режимі викладені в роботі [6]. Показана принципова можливість отримання готового продукту заданої морфології та хімічного складу, що може бути використаний в порошковій металургії. Також повідомляється, що наведений спосіб стане основою організації повномасштабного комерційного виробництва титану в ПАР для використання в медицині та аерокосмічному комплексі. Хоча деякі особливості процесу ставлять під сумнів можливість організації крупно масштабного виробництва.

З повідомлення 2013 р. щодо TiRO-процесу [12] відомо, що Австралійська компанія CSIRO розробила спосіб та лабораторне устаткування продуктивністю

200 г/год. якісного титанового порошку, що підходить для використання в порошковій металургії. Технологія заснована на відновленні пароподібного ТХТ, що подається струмом аргону в киплячий шар порошкоподібного магнію. Розроблений реактор, який дозволяє в неперервному режимі виводити тверді сферичні частинки утвореного хлориду магнію з включеннями дисперсного порошку титану. На наступному етапі проводиться очищення титанового порошку від хлориду магнію вакуумною дистиляцією. В результаті титан спікається, утворюючи пористий блок, що складається зі сферичних часток титану. Блок подрібнюють та розсівають на фракції. Розробники технології планують розширення масштабів виробництва до 2 кг/год. титанового порошку. Достатньо подібним до південноафриканського проекту є процес неперервного отримання сплавів на основі титану з використанням магнієтермічного відновлення [5]. ТХТ за цією технологією подавався в реактор також у вигляді пари. Оскільки процес зорієнтований на отримання сплавів титану, ТХТ подавався в суміші з хлоридами алюмінію та ванадію. Подавання пароподібного ТХТ під поверхню розплаву магнію дозволяло отримувати титан у вигляді порошку з розмірами частинок до 10 мкм, придатного для використання в порошковій металургії. Також повідомлялось про виникнення складнощів із заростанням вихідного патрубку для подавання пари тетрахлориду, в результаті чого процес переривався. Вирішення цієї проблеми не було знайдено. Організація подавання пари ТХТ під розчин магнію не розкривається, так само як і реалізація безперервного виведення продуктів магнієтермічної взаємодії із зони реактору, тому незрозумілі подальші перспективи розвитку даного способу. В роботі [13] наведені результати розробки субхлоридної технології отримання титану та його сплавів. В сибірському відділенні РАН розроблений спосіб відновлення ТХТ до чистого титану субхлоридами алюмінію $AlCl_x$ ($x < 3$). Реакція протікає в газовому обсязі в струмені пари ТХТ та субхлоридів алюмінію, які відновлюють ТХТ до титану з утворенням хлориду алюмінію.

Спосіб алюмотермічного відновлення діоксиду титану в руднотермічній печі з отриманням сплавів титану з алюмінієм обговорюється в роботі [14]. Розроблена напівпромислове устаткування для отримання зливків Ti-Al, продуктивністю 25-50 кг за один процес плавки. Процеси проводилися в графітовому тиглі місткістю 100-200 кг шихти. Технологія включає дві стадії. Виплавка титанового концентрату (ільменіту або перовскіту $CaO \cdot TiO_2$) з отриманням титанового шлаку, який в подальшому подрібнюється та змішується з порошком алюмінію та вапном. Отримана таким чином шихта переплавляється вдруге з отриманням шлаку, який зливається у виливницю та зливку основного металу із вмістом 60-78 % титану. Технічна реалізація даного способу приваблює своєю простотою та зрозумілістю основ організації процесу. З іншого боку, заявлено, що отриманий сплав титану містить значні кількості домішок заліза (5 %), силіцію (3 %) та марганцю (2 %). Джерелом цих домішок найімовірніше був ільменіт концентрат. Крім того відсутні дані по вмісту кисню та азоту в готовому продукті. Таким чином, промислова реалізація даного спосо-

бу можлива після вирішення питань по чистоті отриманого сплаву.

Механохімічний синтез титанових порошоків є сучасним методом виробництва широкого спектру порошоків шляхом використання механічної активації реакційних сумішей для ініціювання хімічних реакцій та структурних перетворень.

У найвідомішому проекті механохімічного відновлення [15] рідкого ТХТ використовували суміш порошоків гідриду кальцію, магнію та хлоридів алюмінію та ванадію. В результаті змішування отримували суміш гідрованого порошку сплаву титану та хлоридів магнію і кальцію, яка потім оброблялась вилугуванням. На заключній стадії процесу проводилося дегідрування продукту за температури $375^\circ C$ з отриманням нанокристалічного порошку сплаву на основі титану системи Ti-6Al-4V. Останні результати досліджень за даним напрямком наведені ще у 2004 р., на сьогодні відсутня інформація про продовження проекту.

Оригінальний підхід до організації механохімічного способу отримання титану наведений в роботі [16]. В основі способу лежить процес механічної активації суміші порошоків діоксиду алюмінію та алюмінію з наступним її нагріванням для ініціювання самоспалахування суміші. В результаті горіння утворюється розплав сплаву системи Ti-Al, який містить суспензію твердих часток глинозему (Al_2O_3), що згодом відділяють від розплаву сепарацією шляхом екструзії. Дослідження показали принципову можливість отримання сплаву титану з алюмінієм з діоксиду титану в одну стадію. Процес схожий з рідкофазними способами електролітичного отримання титану, він знаходиться на первинній стадії досліджень та потребує подальшого вивчення.

Як видно, з представлених альтернативних технологій, практично всі вони спрямовані на отримання титану у вигляді порошку. Цей напрям враховується найбільш перспективним, оскільки порошок є зручним матеріалом для переробки та отримання дешевих готових виробів з титану у порівнянні з титаном губчастим [17]. З іншого боку, жодна порошкова технологія не дозволяє отримати достатньо якісний продукт, який би підходив для виготовлення деталей аерокосмічного використання. Для цієї мети використовують виключно губчастий титан, виготовлений за магнієтермічним способом.

Висновки. Спосіб Кролля, заснований на магнієтермічному відновленні ТХТ, продовжує відігравати визначальну роль у виробництві якісного титану, незважаючи на те, що сучасна технологія є багато перебільною та енерговитратною.

Існують умови для виникнення конкуренції між розробками альтернативних способів та вдосконалення існуючої традиційної технології отримання титану. В зв'язку з цим актуальними є задачі зниження витрат та підвищення продуктивності обладнання стосовно технології отримання титану за методом Кролля. Цікавими в цьому сенсі є перспективні роботи [18, 19] з отримання титанових сплавів безпосередньо в процесі магнієтермічного відновлення без суттєвих змін технології виробництва.

Таким чином, на сьогодні проводять розробку та апробацію більше десяти нових методів отримання титану та його сплавів, отже можна очікувати в найближчі роки практичної реалізації декількох нових методів.

Список літератури: 1. *Kroll, W. J.* The production of ductile titanium [Text] / *W. J. Kroll* // Transactions of The Electrochemical Society. – 1940. – Vol. 78. Issue 1. – P. 35–47. doi: 10.1149/1.3071290 2. *Chen, G. Z.* Direct electrochemical reduction of titanium dioxide in molten calcium chloride [Text] / *G. Z. Chen, D. J. Fray, T. W. Farthing* // Nature. – 2000. – Vol. 407. – P. 361–364. 3. *Alexander, D. T. L.* The electrodeoxidation of dense titanium dioxide precursors in molten calcium chloride giving a new reaction pathway [Text] / *D. T. L. Alexander, C. Schwandt, D. J. Fray* // Electrochimica Acta. – 2011. – Vol. 56, Issue 9. – P. 3286–3295. doi:10.1016/j.electacta.2011.01.027 4. *Uday, B.* The use of solid-oxide-membrane technology for electrometallurgy [Text] / *Uday B. Pal, Adam C. Powell* // Overview Fundamentals Of Electrochemical Processes. – JOM. – 2007. – Vol. 59, Issue 5. – P. 44–49. doi: 10.1007/s11837-007-0064-x 5. *Withers, J. C.* A Continuous Process to Produce Titanium Utilizing Metallurgical Chemistry [Text] / *James Withers, John Laughlin, Yasser Elkadi, Jay DeSilva, Raouf O. Loutfy* // Key Engineering Materials. Trans Tech Publications. – Switzerland, 2010. – Vol. 436. – P. 55–60. doi: 10.4028/www.scientific.net/kem.436.55 6. *Van Vuuren, D. S.* Titanium production via metallurgical reduction of TiCl₄ in molten salt: problems and products [Text] / *Van Vuuren, D. S., Oosthuizen, S. J., Heydenrych, M. D.* // Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy. – 2011. – Vol. 111. – P. 141–148. 7. *Scholz, F.* Nobody can drink from closed bottles, or why it is so difficult to completely reduce solid TiO₂ to solid Ti [Text] / *Fritz Scholz* // ChemPhysChem. – 2010. – Vol. 11, Issue 10. – P. 2078–2079. doi: 10.1002/cphc.201000199 8. *Meng, F.* High-Temperature (1700–1800°C) Electrochemical Preparation of Metallic Ti from Rutile: A Pathway of Step-by-Step Electrooxidation [Text] / *Fanke Meng, Huimin Lu* // ISRN Metallurgy. – 2013. – Vol. 2013. – P. 1–6. doi: 10.1155/2013/808413 9. *Cordes, R. A.* Titanium Metal Powder Production by The Plasma Quench Process [Text] / *R. A. Cordes, A. Donaldson* // Final Report. – 2000 – Idaho Titanium Technologies, Inc., Idaho Falls, ID. doi: 10.2172/765301 10. *Wei, Chen.* Investigation of pressing and sintering processes of CP-Ti powder made by Armstrong Process [Text] / *Wei Chen, Yukinori Yamamoto, William H. Peter* // Key Engineering Materials. Trans Tech Publications, Switzerland. – 2010. – Vol. 436. – P. 123–130. doi:10.4028/www.scientific.net/kem.436.123 11. *Eylon, D.* Ultra-fine Titanium Microstructure Development by Rapid Hot-Compaction of Armstrong-Process Powder for Improved Mechanical Properties and Superplasticity [Text] / *Eylon, D., Ernst, W. A., Kramer, D. P.* // Powder metallurgy. – 2009. 12. *Doblin, Christian.* The TiRO™ Process for the Continuous Direct Production of Titanium Powder [Text] / *Christian Doblin, David Freeman, Matthew Richards* // Key Engineering Materials. Trans Tech Publications, Switzerland. – 2013. – Vol. 551. – P. 37–43. doi:10.4028/www.scientific.net/kem.551.37 13. *Парфенов, О. Г.* Проблемы современной металлургии титана [Текст] / *О. Г. Парфенов, Г. Л. Паиков* // Новосибирск: Сибирское отделение РАН, 2008. – 279 с. 14. *Середь, Б. П.* Исследование процесса получения титановых сплавов алюминотермическим восстановлением оксидного сырья [Текст] / *Б. П. Серьда, В. М. Проценко, Д. Б. Серьда* // Ti-2012 в СНГ: Междунар. научн.-техн. конф. (22-25 апреля 2012 г., Казань): сб. трудов. – Киев: ИМФ НАНУ, 2012. – С. 308–311. 15. *Pirzada, M. D.* Mechanochemical Processing of Nanocrystalline Ti-6Al-4V Alloy [Text] / *M. D. S. Pirzada, F. H. (Sam) Froes, S. N. Patankar* // Metallurgical and materials transactions. – 2004. – Vol. 35, Issue 6. – P. 1899–1903. doi:10.1007/s11661-004-0098-4 16. *Kenneth, Sichone.* Factors affecting the separation of Ti-Al alloy in the Ti-Pro process [Text] / *Kenneth Sichone, De Liang Zhang, Stilian Raynova* // Key Engineering Materials. Trans Tech Publications. – Switzerland, 2013. – Vol. 551. – P. 44–54. doi: 10.4028/www.scientific.net/kem.551.44 17. *Анциферов, И. В.* Порошковые титановые материалы [Текст] / *И. В. Анциферов* // Научный центр порошкового материаловедения ПГТУ. – Пермь, 2004. – С. 18. 18. *Давыдов, С. И.* Некоторые особенности легирования титана кислородом [Текст] / *С. И. Давыдов, Л. Я. Шварцман, А. В. Овчинников, С. М. Теслевич* // Международная конференция Ti-2006 в СНГ: Сборник трудов. – К.: Наукова думка, 2006. – С. 253–256. 19. *Янко, Т. Б.* Дослідження хімічного складу та мікроструктури губчастого титану, отриманого за технологією комплексного легування алюмінієм та ванадієм [Текст] / *Т. Б. Янко*

// Вісник "ХП" Збірник наукових праць. Серія: Механіко-технологічні системи та комплекси. ISSN 2411-2798. – Х.: НТУ „ХП” – 2015. – №11(1120). – С. 3–8.

Bibliography (transliterated): 1. *Kroll, W. J.* (1940). The production of ductile titanium. Transactions of The Electrochemical Society, Vol. 78. Issue 1, 35–47. doi: 10.1149/1.3071290 2. *Chen, G. Z., Fray, D. J., Farthing, T. W.* (2000). Direct electrochemical reduction of titanium dioxide to titanium in molten calcium chloride. Nature, Vol. 407, 361–364. 3. *Alexander, D. T. L., Schwandt, C., Fray, D. J.* (2011). The electrodeoxidation of dense titanium dioxide precursors in molten calcium chloride giving a new reaction pathway. Electrochimica Acta, Vol. 56, Issue 9, 3286–3295. doi:10.1016/j.electacta.2011.01.027 4. *Uday, B. Pal, Adam, C. Powell* (2007). The use of solid-oxide-membrane technology for electrometallurgy. Overview Fundamentals Of Electrochemical Processes. JOM, Vol. 59, Issue 5, 44–49. doi: 10.1007/s11837-007-0064-x 5. *James Withers, John Laughlin, Yasser Elkadi, Jay DeSilva, Raouf O. Loutfy* (2010). A Continuous Process to Produce Titanium Utilizing Metallurgical Chemistry. Key Engineering Materials. Trans Tech Publications. – Switzerland, Vol. 436, 55–60. doi: 10.4028/www.scientific.net/kem.436.55 6. *Van Vuuren, D. S., Oosthuizen, S. J., Heydenrych, M. D.* (2011). Titanium production via metallurgical reduction of TiCl₄ in molten salt: problems and products // Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy, Vol. 111, 141–148. 7. *Scholz, F.* (2010). Nobody can drink from closed bottles, or why it is so difficult to completely reduce solid TiO₂ to solid Ti / ChemPhysChem, Vol. 11, Issue 10, 2078–2079. doi: 10.1002/cphc.201000199 8. *Fanke Meng, Huimin Lu* (2013). High-Temperature (1700–1800°C) Electrochemical Preparation of Metallic Ti from Rutile: A Pathway of Step-by-Step Electrooxidation. ISRN Metallurgy, Vol. 2013, 1–6. doi: 10.1155/2013/808413 9. *Cordes, R. A., Donaldson, A.* (2000). Titanium Metal Powder Production by The Plasma Quench Process. Final Report. Idaho Titanium Technologies, Inc., Idaho Falls, ID. doi: 10.2172/765301 10. *Wei Chen, Yukinori Yamamoto, William H. Peter* (2010). Investigation of pressing and sintering processes of CP-Ti powder made by Armstrong Process. Key Engineering Materials. Trans Tech Publications, Switzerland, Vol. 436, 123–130. doi:10.4028/www.scientific.net/kem.436.123 11. *Eylon, D., Ernst, W. A., Kramer, D. P.* (2009). Ultra-fine Titanium Microstructure Development by Rapid Hot-Compaction of Armstrong-Process Powder for Improved Mechanical Properties and Superplasticity. Powder metallurgy. 12. *Christian Doblin, David Freeman, Matthew Richards* (2013). The TiRO™ Process for the Continuous Direct Production of Titanium Powder [Text] / *Christian Doblin, David Freeman, Matthew Richards* // Key Engineering Materials. Trans Tech Publications, Switzerland, Vol. 551, 37–43. doi:10.4028/www.scientific.net/kem.551.37 13. *Parfenov, O. G., Pashkov, G. L.* (2008). Problemy sovremennoy metallurgii titana [Problems of modern titanium metallurgy]. Novosibirsk: Siberian Branch of RAS, 279 [in Russian]. 14. *Sereda, B. P., Prochenko, V. M., Sereda, D. B.* (2012). Yssledovanye protsessy polucheniya tytanovykh splavov aliumynotermicheskyim vosstanovlenyem oksydnoho syr'ia [Study the process of obtaining titanium alloys aluminothermic by reduction of oxide materials]. Ti-2012 v SNG Mezhdunarodnaia nauchnotekhnicheskaiia konferentsiia (22-25 aprelia 2012 hoda)- Ti-2012 in CIS International Scientific and Technical Conference. (pp. 308–311). Kazan' [in Russian]. 15. *M. D. S. Pirzada, F. H. (Sam) Froes, S. N. Patankar* (2004). Mechanochemical Processing of Nanocrystalline Ti-6Al-4V Alloy. Metallurgical and materials transactions, Vol. 35, Issue 6, 1899–1903. doi:10.1007/s11661-004-0098-4 16. *Kenneth, Sichone.* (2013). Factors affecting the separation of Ti-Al alloy in the Ti-Pro process. Key Engineering Materials. Trans Tech Publications. Switzerland, Vol. 551, 44–54. doi: 10.4028/www.scientific.net/kem.551.44 17. *Antsyferov, Y. V.* (2004). Poroshkovyye tytanovyye materialy [Titanium Powder Materials]. Nauchnyy tsentr poroshkovogo materialovedeniya PHTU. (P.59, Scientific Centre of Powder Materials PSTU). Perm [in Russian]. 18. *Davydov, S. I., Shvartsman, L. Ya., Ovchynnikov, A. V., Teslevych, S. M.* (2006). Nekotorye osobennosti lehyrovaniya tytana kyslorodom [Some features of the oxygen-titanium alloying] Ti-2006 v SNG Mezhdunarodnaia nauchnotekhnicheskaiia konferentsiia- Ti-2006 in CIS International Scientific and Technical Conference. (pp. 253–256). Suzdal [in Russian]. 19. *Ianko, T. B.* (2015). Doslidzhennia khimichnoho skladu ta mikrostruktury hubchastoho tytanu, otrymanoho za tekhnolohiieiu kompleksnoho lehvanniia aliuminiem ta vanadiiem [The study of the chemical composition and the microstructure of titanium sponge obtained by technology complex alloying of aluminum and vanadium] Visnyk NTU HPI «Mekhaniko-tekhnolohichni systemy ta kompleksy», №11(1120), 3–8 [in Ukrainian].

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Листопад Дмитро Олександрович – кандидат технічних наук, ТОВ «Торговий дім «ОТТОМ», генеральний директор, пр. Тракторобудівників, 85, оф. 53, м. Харків, Україна, 61123; e-mail: titantitanovich@ya.ru.

Карпенко Ганна Володимирівна – Запорізька державна інженерна академія, асистент кафедри «Металургії кольорових металів», пр. Леніна, 226, м. Запоріжжя, Україна, 69000; e-mail: abkarpenko@mail.ru.

Джуган Олександр Андрійович – Запорізький національний технічний університет, аспірант кафедри «Фізичне матеріалознавство», вул. Жуковського, 64, м. Запоріжжя, Україна, 69063; e-mail: o.a.dzhugan@gmail.com.

УДК 544

М. И. ЧЕРЕДНИК**ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ МЕТАЛЛОВ ЛЕГИРОВАННЫХ ОКСИДОМ ИТТРИЯ**

В рамках данной статьи проведено изучение влияния наночастиц оксида иттрия на формирование структуры металла при помощи рентгеновской спектроскопии поглощения.

Выявлено локальное окружение трассировки элементов металла после механического легирования и после консолидации. Такой анализ помогает определить, как и насколько влияет Y_2O_3 на состав металла во время механического легирования и показывает количество наноразмерных Y-обогащенных оксидов во время консолидации. Совместное применение рентгеновской спектроскопии поглощения и просвечивающей электронной микроскопии направлено не только на улучшение процесса корреляции, но и на оптимизацию химических и физических процессов, участвующих в формировании.

Ключевые слова: оксид иттрия, структура металла, консолидация, рентгенография, электронная микроскопия, корреляция, трассировка, локальное окружение.

Введение. Стремительное развитие инновационных энергетических систем является следствием спроса на новые источники энергии, который активизируется в нынешних рыночных условиях.

Разработка и исследование необходимых материалов для этих систем признана актуальной и сложной задачей, так как, на сегодня, увеличение стойкости и уменьшение плотности дислокации в матрице металла, является перспективным направлением научных исследований высокотехнологических сфер деятельности.

Формирование структуры высокопрочных металлов включает в себя ряд процессов, в основе которых лежит механизм механического легирования (МЛ), горячей экструзии (ГЭ) или горячего изостатического прессования (ГИП) [1].

Основная функция МЛ разбить химические связи в частицах Y_2O_3 и заставить Y и O, включиться в матрицу металла. Степень растворения, видообразование, и локальная структура иттрия имеют огромное значение для оптимизации параметров МЛ. Данные факторы также влияют на последующее формирование Y – X – O (X – Ti, Al, Cr,...) тройных оксидов в процессе консолидации, который сильно влияет на механические свойства металлов.

На сегодня, в рамках молекулярного исследования наиболее применимыми являются методы томографии атомного зонда (АПТ) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) [2], однако, следует отметить, что оба эти методы позволяют работать на достаточно малой площади, исходя из этого результаты исследований по данным методам не всегда могут охарактеризовать весь сплав. Для решения этой проблемы зачастую используют рентгеновскую спектроскопию поглощения (XAFS) [3]. Данный метод поз-

воляет отследить уровень влияния наночастиц оксида иттрия на формирование структуры металлов. XAFS позволяет изучить элементы, а также проследить содержание, давая уникальное и прямое измерение химических и физических состояний по всему образцу металла.

В период изучения научных разработок в сфере исследования влияния оксида иттрия на формирование структуры сплавов и металлургических соединений стоит отметить высокий уровень достижений современных ученых.

В работе [4], исследована зависимость фазового состава и свойств материалов системы AlN-BN с добавкой Y_2O_3 или SiC от температуры горячего прессования.

О. Н. Горшков в работе [5] проводит исследование биполярного резистивного переключения в структурах "металл - диэлектрик - металл" на основе двухслойного диэлектрика, состоящего из слоя стабилизированного оксидом иттрия диоксида циркония (YSZ) с содержанием Y_2O_3 12 mol. % и слоя GeO[x]. В исследовании показано, что встраивание в структуру дополнительного слоя GeO[x] приводит к существенному уменьшению разброса параметров резистивного переключения как при отрицательном, так и при положительном напряжениях.

Методом электровзрывного легирования титана иттрием сформированы поверхностные слои, содержащие оксиды и карбиды титана и иттрия на страницах исследования [6]. Последующее облучение электронным пучком привело к диспергированию структуры до нано- и субмикронного состояния. С помощью растровой электронной микроскопии выявлено

© М. И. Чередник. 2015