2U3UUSUUF 2UUFUՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱՉԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ АРМЕНИЯ

Հայшиտանի քիմիական հանդես 55, №1-2, 2002 Химический журнал Армении

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.44:546.821:546.8:539.12

РАДИАЦИОННО-ТЕРМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ТРОЙНЫХ ВОДОРОДСОДЕРЖАЩИХ СИСТЕМАХ

А. Г. АЛЕКСАНЯН, Н. Н. АГАДЖАНЯН, А. Г. АКОПЯН, С. К. ДОЛУХАНЯН, В. Ш. ШЕХТМАН¹, Х. С. АРУТЮНЯН², К. А. АБРАМЯН, В. С. АЙРАПЕТЯН², О. П. ТЕР-ГАЛСТЯН и Н. Л. МНАЦАКАНЯН

Институт химической физики им. А.Б. Налбандяна НАН Республики Армения, Ереван

⁽¹⁾ Институт физики твердого тела РАН, Черноголовка, Московская область

⁽²⁾Ереванский физический институт

Поступило 17 V 2001

Исследованы радиационно-термические процессы в сложных системах типа Me-N-H, Me-C-H и Me-Me¹-H (Me - Ti, Zr, Hf; Me¹ - Co, Ni) под воздействием пучка ускоренных электронов ("ЛУЭ-5"). Установлена принципиальная возможность радиационнотермического синтеза гидридонитридов и карбогидридов титана и циркония, а также гидридов интерметаллидов. Показано, что взаимодействие с водородом твердых растворов азота, а также нестехиометрических карбидов на базе металлов IV группы происходит (аналогично тепловому взрыву) вследствие экзотермической реакции, инициированной пучком ускоренных электронов. Установлены основные закономерности РТС процесса. Структуры полученных в режиме РТС гидридонитридов идентичны ГПУ структурам соединений, ранее синтезированных в режиме СВС. В режиме РТС формируются в основном двухфазные состояния карбогидридов с ГПУ и ГЦК структурами. В указанных системах обнаружено явление "холодного синтеза" гидридонитридов, карбогидридов и гидридов интерметаллидов. Показано влияние дозы и мощности дозы на характеристики процесса и конечного продукта.

Рис. 2, табл. 5, библ. ссылок 8.

Промежуточные фазы переходных металлов с азотной и углеродной подрешетками, а также с добавками второго металла представляют значи-

тельный интерес как гидридообразующие соединения с особыми физикохимическими свойствами. В этих фазах внедрения особенности образования радиационных дефектов под влиянием облучения связаны с гетероатомностью их кристаллического строения и гетеродесмичностью химических связей. Под действием облучения происходит смещение атомов из одной подрешетки в другую, что может привести к возникновению напряжений, образованию и росту числа дефектов, связанных с неметаллической подрешеткой сложной матрицы. Такого рода дефекты не могут образоваться у чистых металлов, т.к. они состоят из односортных атомов [1]. При значительном различии массы атомов в гетероатомных соединениях возможно смещение сначала легких, а затем и тяжелых атомов. Также известно, что при равных условиях радиационные дефекты в карбидах и нитридах переходных металлов наблюдаются чаще, чем в самих металлах.

В связи со сказанным было интересно изучить радиационнотермические процессы в трехкомпонентных сложных системах Me- (C, N)-H, Me1-Me2-H.

Схема установки и методика эксперимента представлены нами в работе [2].

Результаты экспериментов и их обсуждение

Система металл-азот-водород

Ранее нами изучались процессы горения в тройных системах Me-N-H и были синтезированы гидридонитриды титана, циркония и гафния с гексагональной структурой (ГПУ) методом CBC [3,4]. Было показано, что твердые растворы азота в указанных металлах взаимодействуют с водородом со значительным экзотермическим эффектом; конечными продуктами реакции являются богатые водородом гидридонитриды с ГПУ структурой.

Для проведения настоящих исследований предварительно методом CBC были синтезированы твердые растворы азота в титане – TiN_{0,18} и в цирконии – ZrN_{0,17} с ГПУ структурами и содержанием азота 5,0 и 2,65 вес.%, соответственно. Установлено, что при взаимодействии TiN_{0,18} и ZrN_{0,17} с водородом под воздействием пучка ускоренных электронов при мощностях дозы облучения от 0,1-0,2 до 1 *Мрад/с* происходит радиационно-термический синтез (PTC) гидридонитридов: TiN_{0,18}H_{1,4-1,54} и ZrN_{0,17}H_{1,37-1,65}, аналогично PTC бинарных гидридов металлов IV группы [2].

На рис.1 представлен температурный профиль радиационнотермического процесса для системы ZrN_{0.17}-H (кр.1) при мощности дозы 0,4 *Мрад/с.* Как видно из рисунка, температура образца с увеличением дозы облучения до 30 *Мрад* постепенно возрастает до 280°C, после чего наблюдается резкий скачок температуры до 600°C. Затем начинается

плавное понижение температуры, хотя облучение продолжается до дозы 100 *Мрад.* Если облучение прекратить сразу же после резкого скачка температуры, то понижение температуры образца произойдет более интенсивно (рис.1, пунктирные линии). На рис.1 также представлены температурные профили, зарегистрированные при облучении ZrN0,17 в вакууме (кр.3) и гидридонитрида ZrN0,17H1,65 в водороде (кр.4) при мощности дозы 0,4 *Мрад/с.* Температурные профили рис.1 четко демонстрируют первоначальный рост температуры на кр.1, обусловленный процессами преобразования энергии ускоренных электронов в тепловую. Дальнейший резкий скачок температуры на кр.1 от 280 до 612°C свидетельствует о протекании экзотермической реакции ZrN0,17 + H2 во всем объеме образца. Температурные профили "холостых экспериментов" фактически подтверждают предположения, что процессы РТС, протекающие при облучении ZrN0,17 в водороде, можно рассматривать как тепловой взрыв, как это было в бинарных гидридах.



Рис.1. Температурные профили радиационно-термических процессов в системе ZrN_{0.17}-H: (кр. 1 и 2 – РТС, стрелками на кр. 1 и 2 (пунктир) указаны моменты отключения пучка; кр. 3 – "калибровка" ZrN_{0.17} в вакууме, кр. 4 – "калибровка" гидридонитрида в водороде).

Другая серия экспериментов посвящена влиянию предварительного облучения образцов TiN_{0,18} и ZrN_{0,17} в вакууме при разных мощностях дозы (от 0,05 до 0,9 *Мрад*/*с*) на радиационно-термические процессы. При облучении этих образцов в вакууме температуры образцов в зависимости от дозы облучения повышаются (табл. 1). После выключения пучка происходило остывание образца до уровня комнатной температуры. Далее в камеру подавался водород и через несколько секунд температура

Таблица 1

Мощ -	Рад	циаци	онно-т синт	ермический ез		Холодный синтез					
ность дозы,	Т	Tpe	ак. Н2	,	Доза	a Tuom		ач Треа	H2,		
Мрад/ С	⁰С	', ₀(вес С %	с. Формула	, Mpa	вакуу	С . Х м о(С к., С. °С	вес.	Формула	
					Д	7 1 1 1		-, -	%		
CDC				Сист	ема	Zr-N-H	1 5				
CBC			по реа	кции ZrN0.17	+ H2; 1	H2; 1 rop= /00%				$2rN_{0,17}H_{1,4}$	
0,05		Нет	p e a	кции	100	175	35	560	1,62	$ZrN_{0,17}H_{1,5}$	
0,1		Нет	p e a	кции	100	310	35	575	1,65	ZrN _{0,17} H _{1,5}	
0,2	165	620	1,73	ZrN _{0,17} H _{1,65}	100	645	35	560	1,75	ZrN _{0,17} H _{1,6}	
0.3	235	580	1.54	ZrN _{0.17} H _{1.46}						0	
0.4	280	612	1.45	$ZrN_{0.17}H_{1.38}$							
0,5	295	650	1,46	ZrN _{0,17} H _{1,39}	100	610	35	610	1,69	ZrN _{0,17} H _{1,6}	
0,6	300	660	1,47	$ZrN_{0.17}H_{1.4}$						2	
0,7	300	670	1,5	$ZrN_{0.17}H_{1.42}$							
0,8	300	675	1,47	$ZrN_{0.17}H_{1.39}$							
0,9	300	700	1,45	ZrN _{0,17} H _{1,37}	100	620	35	590	1,64	ZrN _{0,17} H _{1,5}	
1	300	765	1.54	$ZrN_{0.17}H_{1.46}$						0	
			7-	Сист	гема'	Ti-N-H		l		1	
CBC			по реа	кции TiN0,18	+ H2; T	rop= 650°	C		2,5	TiN _{0.18} H _{1.37}	
0,05		Нет	pea	кции			Не	т ре	акци	И	
0,1	Нет реакции Нет реакции Нет реакции				100	420	75	490	2,8	TiN _{0,18} H _{1,45}	
0,2					30	420	45	630	2,83	TiN _{0,18} H _{1,46}	
0,3		Нет	реа	кции	30	520	35	620	2,8	TiN _{0,18} H _{1,45}	
0,4	490	670	2,8	TiN _{0,18} H _{1,45}	_	_	_	_	_	_	
0,5	330	620	2,95	$TiN_{0,18}H_{1,54}$	100	590	35	470	2,94	TiN _{0,18} H _{1,52}	
0,9	335	585	2,93	TiN _{0,18}	100	840	35	565	2,76	$TiN_{0,18}H_{1,43}$	
				H _{1,53}							
1,0	435	735	2,7	$TiN_{0.18}H_{1.40}$	_	-	-	—	—	-	

образца резко повышалась до 500-600°С, т.е. без специального инициирования проходила экзотермическая реакция синтеза. В результате этой реакции были получены гидридонитриды титана и циркония (табл. 1). Такое же явление, которое было названо нами "холодный синтез" (ХС), впервые наблюдалось при взаимодействии с водородом металлов IV группы [2]. Надо отметить, что температуры при этом развиваются ниже (примерно на 100°С), чем при РТС.

Характерное время возможной выдержки перед запуском водорода зависит от материала: например, ХС в системе ZrN_{0,17} - Н происходит даже через 1 ч после облучения, и продуктом синтеза является гидридонитрид стандартного состава.

Радиационно-термический синтез карбогидридов

Известно, что в режиме CBC образование карбогидридов происходит при горении в атмосфере водорода смеси металла с углеродом, например Ti+0,4C+H₂ [5,6]. Было показано, что реакцию горения ведет углерод, развиваются высокие температуры порядка 1800°С. При остывании начинается реакция взаимодействия водорода с промежуточным продуктом горения – нестехиометрическим карбидом, которое сопровождается небольшим эндоэффектом, и в результате формируется ГПУ карбогидрид.

Для режима РТС использование исходной смеси металл-углерод оказалось непригодным. При облучении в водородной атмосфере такой смеси пучком ускоренных электронов предпочтительной является гидридная реакция: результирующий продукт только бинарный гидрид, а углерод не вступает в реакцию.

В этой связи для получения карбогидридов титана и циркония в режиме РТС предварительно были синтезированы (методом CBC) нестехиометрические карбиды TiC_{0,4} и ZrC_{0,4} с ГЦК структурами и содержанием углерода 8,0 и 5,53 вес.%, соответственно.

Эксперименты показали, что под пучком ускоренных электронов нестехиометрические карбиды титана и циркония взаимодействуют с водородом с образованием карбогидридов. Характеристики радиационнотермических процессов, протекающих в этой системе, и конечных продуктов синтеза представлены в табл. 2.

На рис. 2 представлены термограммы РТС для системы TiC_{0,4}-H. Полученные температурные профили РТС свидетельствуют о протекании экзотермических реакций, инициированных пучком электронов, во всем объеме образцов. Здесь реакция происходит в режиме теплового взрыва, как и в системе Ме-H. Надо отметить, что нестехиометрические карбиды титана и циркония не

Т аблица 2

Мощ -	Pa	диаци	онно-терм синтез	Холодный синтез							
ность дозы, Мрад/с	Т _{нач.} , ⁰С	Т _{реак.} , °С	Сод.Н2 в продукте вес.%	Общая расчетная формула*	Доза, Мрад	Т _{нагр.} , в вакууме, ⁰С	Т _{нач.} ХС °С	Т _{реак.} , °С	Сод.Н2 в продукте, вес.%	Общая расчетная формула*	
Система ZrC0,4 – Н											
CBC			по реакции	a Zr + 0,4C -	+ H2; Trop= 1950°C			1,0	ZrC0,4H0,97 ГЦК		
0,025	5 Нет реакции				70	110	55	395	1,12	ZrC _{0,4} H _{1,09}	
0,05	Нет реакции				70	220	55	422	0,99	ZrC _{0,4} H _{0,96}	
0,1	95	405	1,29	ZrC _{0,4} H _{1,25} ,	70	320	55	422	1,11	ZrC _{0,4} H _{1,08}	
0,2	135	427	1,06	ZrC _{0,4} H _{1,03}	70	463	55	437	1,01	ZrC _{0,4} H _{0,98}	
0,3	160	487	1,01	ZrC _{0,4} H _{0,98}	40	535	55	585	0,95	ZrC _{0,4} H _{0,92}	
0,4	185	520	0,99	ZrC _{0,4} H _{0,96}	50	490	55	457	0,96	ZrC _{0,4} H _{0,93}	
0,5	210	535	0,97	ZrC _{0,4} H _{0,94}	70	540	55	420	0,98	ZrC _{0,4} H _{0,95}	
0,6	-	-	_	_	70	715	55	437	1,01	ZrC _{0,4} H _{0,98}	
0,7 237 628 1,06 ZrC		ZrC _{0,4} H _{1,03}	70	803	55	443	0,95	ZrC _{0,4} H _{0,92}			
0,8	-	-	_		70	850	55	437	1,03	ZrC _{0,4} H _{1,0}	
0,9	$0,9 248 635 0,99 ZrC_{0,4}H_{0,96}$		ZrC _{0,4} H _{0,96}	_	_	-	—	_	-		
				Сист	емаТ	CiC0,4 – H					
СВС по реакции Ті + 0,4С + H ₂ ; 7						op= 1200°C			2,0	ТіС0,4Н1,08 ГПУ	
0,25		Нe	т реакц	ИИ	25	400	100	435	1,28	TiC _{0,4} H _{0,69}	
0,5		Нe	т реакц	ИИ	_	_	-	_	-	_	
0,6	385	630	1,72	TiC _{0,4} H _{0,93}	-	_	-	-	_	_	
0,8	$\begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$				50	747	100	490	1,57	TiC _{0,4} H	
1,0	463	843	1,88	TiC _{0.4} H _{1.01}	_	_	_	_	_	- 0,05	

взаимодействуют с водородом в режиме горения (CBC). Поэтому реализация этой реакции при облучении говорит о существенной роли радиационной активации исходных нестехиометрических карбидов.



Рис. 2. Температурные профили радиационно-термических процессов в системе TiC_{0,4}-H: (кр. 1 и 2 – PTC, стрелками на кр. 1 и 2 (пунктир) указаны моменты отключения пучка; кр. 3 – "калибровка" TiC_{0,4} в вакууме, кр. 4 – "калибровка" карбогидрида в водороде).

Еще более ярко проявляется влияние пучка ускоренных электронов при предварительном облучении нестехиометрических карбидов титана и циркония в вакууме. После остывания облученных образцов TiC_{0,4} и ZrC_{0,4} до 40-60°C в камеру подавался водород, и начиналось экзотермическое взаимодействие указанных карбидов с водородом. В результате в режиме холодного синтеза формировались ГПУ и ГЦК карбогидридные фазы титана и циркония.

Радиационно-термические процессы в системе интерметаллид - водород

Исследование процесса формирования гидридов ИМС под воздействием пучка ускоренных электронов является важной и интересной задачей, поскольку в настоящее время актуально исследование абсорбционной емкости и кинетических характеристик ИМС при легировании их матриц, а также влияние внешних воздействий на водородоемкость ИМС.

Исходные интерметаллиды Ti₂Co; Zr₂Ni; ZrNi были нами синтезированы в режиме горения (методом CBC) [7,8].

Было установлено, что в системах Ti₂Co-H, Zr₂Ni-H, ZrNi-H реализуется радиационно-термический синтез с образованием гидридов интерметаллидов. Эксперименты показали, что система Me-Me¹ по сравнению с бинарными системами Me-H более "чувствительна" к

внешнему воздействию, и процесс РТС возможен при более низких мощностях доз (до 0,025 *Мрад/с*). Характерной особенностью СВС процессов в системе интерметаллид-водород, в отличие от металлов IV группы, являются низкие температуры горения (250-550°С) [7,8]. Эта особенность сказалась и при взаимодействии указанных интерметаллидов с водородом при облучении (РТС).

Однако воздействие пучков электронов высоких мощностей на металлическую матрицу интерметаллидов в атмосфере водорода понижает абсорбционные свойства. Проследим это явление на примере системы Zr2Ni-H2. Для интерметаллида Zr2Ni в условиях CBC были подобраны оптимальные условия гидрирования – низкие давления водорода 1-3 *атм*, и дисперсность 0,3-1,5 *мм*, когда единственный продукт взаимодействия – фаза Zr2NiH5-х. В радиационных экспериментах эти требования также соблюдались. Результаты радиационно-термического синтеза (PTC) для системы Zr2Ni-H2 приведены в табл. 3.

аолица 5	Tal	блица	3
----------	-----	-------	---

Мощность дозы, <i>Мрад/ с</i>	Доза, <i>Мрад</i>	Т _{нач.} , ∘С	Т _{мах} , ∘С	Конц-ия водорода в продукте, <i>масс.%</i>	Фазовый состав
0,6	100	255	550	1,79	Zr_2NiH_{5-x}
0,4	100	220	542	1,63	_ " _
0,2	100	230	462	1,47	_ " _
0,1	11	110	472	1,86	_ " _
0,05	12	85	423	1,91	_ " _
0,025	15	55	435	1,85	_ " _
0,025	9	55	330	1,82	_ " _

Интересно, что указанные в таблице температуры относительно высокие. В режиме CBC это соответствовало бы процессу гидрогенолиза (распада исходной матрицы ИМС на другой интерметаллид ZrNi и гидрид циркония). Тем не менее, в условиях облучения формируется лишь фаза гидрида интерметаллида Zr2NiH5-x (тетрагональная, a=6,860; c=5,657).

Следует отметить, что концентрация водорода у продуктов, поглотивших большие дозы радиации (100 *Мрад*), ниже по сравнению с продуктами, поглотившими меньшие дозы радиации. Наиболее вероятной причиной этого следует считать гибель (отжиг) части радиационных дефектов, в результате чего понижается абсорбция Н₂ интерметаллидом.

Аналогично вышеприведенным системам Me-N-H и Me-C-H, в системе интерметаллид-H₂ также наблюдалось явление холодного синтеза. Условия проведения экспериментов по XC приведены в табл. 4. Температурный диапазон радиационного разогрева ИМС находился в пределах 360-825°C. Холодный синтез начинается при подаче водорода после охлаждении образцов не ниже 40°C. Регистрируемые максимальные температуры,

развиваемые при этом, так же как в CBC, порядка 100-650°С. Установлено, что относительно высокие мощности дозы предварительного облучения в вакууме способствуют формированию фаз с большими концентрациями водорода.

Из таблицы видно, что в режиме ХС предварительное облучение ИМС в вакууме при указанных мощностях дозы способствовало формированию более богатых водородом гидридов, тогда как в условиях РТС абсорбционные свойства ИМС оказались несколько ниже.

Особенности образования радиационных дефектов для ИМС особенно ярко проявились в экспериментах, которые проводились по следующей схеме: при облучении в вакууме, когда температура образцов стабилизировалась и больше не росла, пучок отключался, и в камеру подавался водород (1,0-1,3 *атм*). Температуры радиационного разогрева и контакта с водородом (T_{κ}) для каждой мощности дозы, максимальные температуры реакции гидрирования и концентрация водорода в продукте для системы Zr₂Ni-H приведены в табл. 5.

Реакция взаимодействия с водородом непосредственно после облучения начинается с весьма низких температур, не характерных для данной системы (с 45°С). При этом нижний порог радиационной активации металлической матрицы понизился в этих условиях до 0,007 *Мрад*/*с*, дозы облучения здесь также малы. Концентрация водорода в полученных продуктах стабильно высока (не менее 1,90%).

Синтезированные гидриды имеют следующие структурные характеристики: структура Ti₂CoH₃ – кубическая (ГЦК, a = 11,89Å); Zr₂NiH₅ – тетрагональная (a = 6,86Å; c = 5,657Å); ZrNiH₃ – орторомбическая a=3,501Å; b=10.465E; c=4,30E). Отражения пиков на дифрактограммах синтезированных продуктов уширены, что, по-видимому, говорит о наноразмерности полученных продуктов. Приведенные данные подтверждают первоначальные предположения о различиях в природе и стабильности радиационных дефектов исследуемых систем в сравнении с чистыми металлами.

		Доза, <i>Мрад</i>	Темп	Сод.			
ИМС	Мощность дозы, <i>Мрад</i> / <i>с</i>		радиационного разогрева	подачи водорода	"холодного синтеза"	водорода в гидриде, % масс.	Формула гидрида*
	С	BC (1 -	3 атм)	Trop. = 120 - 300°C		1,70	Ti ₂ CoH _{3-x}
	0,3	48	535	70	235	1,48	Ti ₂ CoH ₃₋
Ti2Co	0,6 90		825	40	207	1,90	Ti ₂ CoH ₃₋
	1,0	80	780	60	132	1,79	Ti ₂ CoH ₃₋
	С	BC (1 -	Затм)	Trop.= 18	80 - 310°C	1,90	Zr ₂ NiH _{5-x}
	0,1	100	365	100	623	1,91	Zr ₂ NiH _{5-x}
Zr ₂ Ni	0,2	100	360	40	465	1,91	Zr ₂ NiH _{5-x}
	0,4	100	510	100	640	1,90	Zr ₂ NiH _{5-x}
	0,6	100	710	100	596	1,96	Zr ₂ NiH _{5-x}
	C	BC (1 -	3 атм)	Trop.= 18	80 - 450°C	Сод. водорода в гидриде, % масс. 1,70 1,48 1,90 1,79 1,90 1,91 1,91 1,91 1,90 1,96 1,96 1,96 1,96	ZrNiH _{3-x}
ZrNi	0,5	95	620	355	395	1,69	ZrNiH _{3-x}
	0,7	95	825	160	210	1,96	ZrNiH _{3-x}

* - x < 0,5

13

Т аблица 4

Таблица 5

Мощность дозы, <i>Мрад/с</i>	Доза, <i>Мрад</i>	Темп-ра контакта с водородом, Тк,∘С	Максимальная температура реакции, ∘С	Конц-ия водорода в продукте, <i>масс.%</i>	Формула гидрида
0,2	54	440	640	2,03	Zr ₂ NiH _{5.00}
0,1	27	275	550	1,97	$Zr_2NiH_{4.86}$
0,05	13.5	180	580	2,02	Zr ₂ NiH _{5.00}
0,025	7.0	95	523	1,92	Zr ₂ NiH _{4.75}
0,0125	3.87	70	510	1,94	Zr ₂ NiH _{4.78}
0,007	2.9	45	340	1,95	Zr ₂ NiH _{4.85}

Таким образом, впервые изучены радиационно-термические процессы в системах Me-N-H, Me-C-H, Me-Me¹-H. Синтезированы гидридонитриды и карбогидриды титана, циркония, гидриды интерметаллидов Ті2CoH3, Zr2NiH5, ZrNiH3. Показано, что радиационно-термический синтез в сложных водородсодержащих системах происходит в режиме теплового взрыва; механизм взаимодействия и закономерности протекания РТС идентичны для систем Me-H, MeN_x-H и MeC_x-H, Me-Me¹-H. Обнаружена возможность "холодного синтеза", т.е. экзотермического взаимодействия предварительно облученных в вакууме образцов – твердых растворов азота в титане и цирконии, нестехиометрических карбидов титана и циркония и их интерметаллидов – с водородом при низких температурах. Установлены оптимальные параметры облучения, приводящие металлы и сплавы в такие энергетические состояния, когда реализуются радиационно-термический и холодный синтез. В сложных углерод-, либо азотсодержащих системах реакция холодного синтеза реализуется при предварительном облучении мощностями дозы – 0,025 и 0,05 Мрад/с; соответственный нижний порог реализации холодного синтеза в системах Zr-H и Ti-H в 10 раз выше – 0,2 Мрад/с. Можно предположить, что в промежуточных фазах на базе переходных металлов (твердые растворы, нестехиометрические карбиды, интерметаллиды) генерация дефектов и, как следствие, химическая активация в отношении водорода возможны при значительно более низких дозах радиации.

Работа выполнена при финансовой поддержке Международного научно-технического центра – проект А-192.

ՌԱԴԻԱՑԻՈՆ-ԹԵՐՄԻԿ ՊՐՈՑԵՄՆԵՐԸ ՋՐԱԾԻՆ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ԵՌԿՈՄՊՈՆԵՆՏ ՀԱՄԱԿԱՐԳԵՐՈՒՄ

Ա. Գ. ԱԼԵՔՍԱՆՅԱՆ, Ն. Ն. ԱՂԱՋԱՆՅԱՆ, Հ. Գ. ՀԱԿՈԲՅԱՆ, Մ. Կ. ԴՈԼՈՒԽԱՆՅԱՆ, Վ. Շ. ՇԵԽՏՄԱՆ, Խ. Ս. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ, Կ. Ա. ԱԲՐԱՀԱՄՅԱՆ, Վ. Ս. ՀԱՅՐԱՊԵՏՅԱՆ, Օ. Պ. ՏԵՐ-ԳԱԼՍՏՅԱՆ և Ն. Լ. ՄՆԱՅԱԿԱՆՅԱՆ

Հետազոտվել են Me-N-H, Me-C-H և Me-Me¹-H (Me-Ti, Zr, Hf; Me¹-Co, Ni) տիպի բարդ համակարգերում ռադիացիոն-թերմիկ պրոցեսները արագացված էլեկտրոնալին փնջի ազդեցության տակ։ Հաստատվել է տիտանի և ցիրկոնիումի հիդրիդոնիտրիդների և կարբոհիդրիդների, ինչպես նաև ինտերմետաղական հիդրիդների ռադիացիոն-թերմիկ սինթեզի (ՌԹՍ) սկզբունքային հնարավորությունը։ Ցույց է տրված, որ IV խմբի մետաղների հիմքով ազոտի պինդ լուծույթների և ոչ ստեխիոմետրիկ կարբիդների փոխազդեցությունը ջրածնի հետ տեղի է ունենում արագացված էլեկտրոնային փնջով հարուցված էկզոթերմիկ ռեակցիայի հետևանքով պայթյունին անալոգ)։ Որոշվել են ՌԹՍ-ի (ջերմային հիմնական օրինաչափությունները։ ՌԹՍ ռեժիմում ստացված հիդրիդոնիտրիդների ստրուկտուրան նույնն է, ինչ վաղօրոք ԲԻՍ ռեժիմում սինթեզված հեքսագոնալ ստրուկտուրայով միացություններինը։ ՌԹՍ-ի ռեժիմում ձևավորվում են հիմնականում երկֆազ հեքսագոնալ և խորանարդային ստրուկտուրայով կարբոհիդրիդներ։ Նշված համակերգերում հայտնագործվել հիդրիդոնիտրիդների, կարբոհիդրիդների և ինտերմետաղական է հիդրիդների "սառը սինթեզի" երևույթը։ Ցույց է տրված պրոցեսի բնութագրերի և վերջնանյութերի վրա էլեկտրոնային փնջի ընդհանուր դոգայի և դոգայի հզորության ազդեզությունը։

THERMAL-RADIATION PROCESSES IN THE TERNARY HYDROGEN CONTAINING SYSTEMS

A. G. ALEKSANYAN, N. N. AGHAJANYAN, H. G. HAKOBYAN, S. K. DOLUKHANYAN<u>,</u> V. Sh. SHEKHTMAN, Kh. S. HARUTYUNYAN, K. A. ABRAHAMYAN, V. S. HAYRAPETYAN, O. P. TER-GALSTYAN and N. L. MNATSAKANYAN

The thermal-radiation processes in the ternary systems such as Me-N-H, Me-C-H and Me-Me¹-H (Me-Ti, Zr, Hf; Me¹-Co, Ni) are studied under the action of accelerated electron beam (LAE-5). The working parameters of the accelerator are: 4 MeV, mean current -150 mA.

The principial possibility of thermal-radiation synthesis (TRS) of hydridonitrides and carbohydrides of titanium and zirconium, as well as of intermetallic hydrides is established.

It is shown, that the interaction solid solutions of nitrogen and non-stoichiometric carbides on the basis of IV group metals with hydrogen occurs (similarly thermal explosion) owing to exothermal reaction initiated by a beame of accelerated electrons.

The main regularities of the TRS process are established. The structures of hydridonitrides obtained in the mode TRS are identical to HCP structures of

compounds, before synthesized in the mode SHS. Two-phase carbohydrides with HCP and FCC structures in the mode TRS mainly are formed.

The mechanism of interaction and the reguliarities of TRS course in systems Me-H, MeN_x -H, MeC_x -H μ Me-Me¹-H are identical.

The possibility of "cold synthesis", i.e. exothermic interaction with hydrogen at low temperatures of preliminary irradiated in vacuum, samples (solid solutions of nitrogen in titanium and zirconium, non-stoichiometric carbides of titanium and zirconium and their intermetallides) is obtained. The optimal parameters of irradiation, reducing metals and alloys in such energy states when can be implemented radiationthermal and cold synthesis are installed.

In the composite carbon- or nitrogen-containing systems the cold synthesis reaction is implemented at preliminary irradiation by dose rates -0.025 and 0.05 *Mrad/sec*; the corresponding lower threshold of cold synthesis implementation in systems Zr-H and Ti-H is 10 times higher, 0.2 *Mrad/sec*.

From the carried out researches follows, that in intermediate phases on the basis of transition metals (solid solutions, nonstoichiometric carbides, intermetallides) the generation of defects and, as a consequence, the chemical activation related to hydrogen, are possible at considerably less doses of radiation.

The work is performed at financial support of International Science and Technology Centre, Project A - 192.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Ковальченко М.С., Огородников В.В. Радиационное повреждение тугоплавких соединений. М., Атомиздат, 1979, с. 160.
- [2] Долуханян С.К., Шехтман В.Ш., Арутюнян Х.С., Агаджанян Н.Н., Алексанян А.Г., Акопян А.Г., Абрамян К.А., Айрапетян В.С., Тер-Галстян О.П., Мнацаканян Н.Л. // Хим. ж. Армении, 2001, т. 54, №3-4, с.
- [3] Долуханян С.К., Алексанян А.Г.,Сейранян Г.Б., Агаджанян Н.Н., Налбандян А.Б. // ДАН СССР, 1984, т. 276, №1, с. 131.
- [4] Долуханян С.К., Алексанян А.Г., Налбандян А.Б., Мержанов А.Г. // ФГВ, 1985, № 3, с. 73.
- [5] Мартиросян Н.А., Долуханян С.К., Мержанов А.Г. // ФГВ, 1981, №4, с. 24.
- [6] Мартиросян Н.А., Долуханян С.К., Мержанов А.Г. // ФГВ, 1985, № 5, с. 53.
- [7] Акопян А.Г., Долуханян С.К., Карапетян А.К., Мержанов А.Г. // Изв.АН СССР, С. "Неорганические материалы", 1983, т. 19, № 6, с. 881.
- [8] Долуханян С.К., Каримян Р.А., Акопян А.Г., Мержанов А.Г. // Ж.НХ, 1983, т. 28, № 5, с. 1101.