

**ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ**

Հայաստանի քիմիական հանդես **60, №4, 2007** Химический журнал Армении

УДК 534.46: 541.44.661.968

НОВЫЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

**С. К. ДОЛУХАНИЯН, А. Г. АЛЕКСАНИЯН, В. Ш. ШЕХТМАН, А. А. МАНТАШЯН,
Д. Г. МАИЛЯН и О. П. ТЕР-ГАЛСТЯН**

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

Институт физики твердого тела РАН, г. Черноголовка Московской области

Разработан принципиально новый метод получения сплавов тугоплавких металлов путем компактирования смеси порошков гидридов переходных металлов с последующим дегидрированием. В работе дается описание разработанной методики для получения сплавов на основе тугоплавких металлов. Проведено детальное исследование условий формирования сплавов из гидридов соответствующих металлов. Получены бинарные и тройные сплавы с α - и ω -фазами.

Установлена зависимость структуры полученного сплава от состава исходной шихты и содержания водорода в использованных гидридах.

Показана возможность взаимодействия полученных сплавов на основе переходных металлов IV группы с водородом в режиме горения. Синтезированы гидриды этих сплавов.

Рис. 2, табл. 4, библиографических ссылок 14

Современные методы производства бинарных и многокомпонентных сплавов основываются на технологиях плавки (индукционной, электродуговой или электронно-лучевой), либо порошковой металлургии. Каждое из этих направлений отличают заметная трудоемкость и аппаратные сложности (применение глубокого вакуума и создание инертной среды при высоких температурах, продолжительность и многократность процессов и др.). Для техники порошковой металлургии характерна особая длительность, т.к. результат взаимодействия металлов в исходных смесях в основном определяется скоростями диффузии в твердом состоянии. Специфические сложности получения качественных сплавов связаны также с наличием на поверхностях частиц тугоплавких металлов плотной окисной пленки, препятствующей прохождению процессов взаимной диффузии. Поиск новых эффективных методов получения бинарных и

многокомпонентных сплавов с заданными физико-техническими свойствами является актуальным в современном материаловедении.

В Лаборатории высокотемпературного синтеза ИХФ НАН РА недавно разработан новый метод получения сплавов с использованием в качестве исходных материалов гидридов переходных металлов [1].

Целью настоящей работы является изучение основных особенностей наблюдаемого в экспериментах процесса формирования сплавов на основе переходных металлов IV группы из смеси соответствующих гидридов, а также изучение возможности взаимодействия полученных сплавов с водородом в режиме горения (СВС) с образованием гидридов этих сплавов.

Идея использования порошков гидридов тугоплавких металлов и сплавов в качестве исходных материалов для получения высокопрочных изделий из тугоплавких металлов возникла в ходе исследований процессов СВС (самораспространяющегося высокотемпературного синтеза) в системах Me-H и разработки принципиально нового высокопроизводительного метода синтеза гидридов переходных металлов в Лаборатории высокотемпературного синтеза и технологии неорганических соединений Института химической физики НАН РА [2-4].

При исследовании способности гидридов титана TiH_2 (сод. H_2 – 4,01 вес. %) и циркония ZrH_2 (сод. H_2 – 2,16 вес. %) к компактированию было показано, что при прессовании под давлением не более 40000 кгс получаются прочные, беспористые образцы с плотностью для гидрида титана TiH_2 – 3,71 и для гидрида циркония ZrH_2 – 5,39 г/см³. Эти значения близки к теоретической плотности указанных гидридов [5].

Дальнейшие исследования процесса дегидрирования и спекания компактированных образцов гидрида титана или гидрида циркония ($TiH_2 \rightarrow Ti + H_2$ и $ZrH_2 \rightarrow Zr + H_2$) привели к получению прочных, беспористых изделий из титана или циркония с плотностью, близкой к теоретической (для титана – 4,45-4,50 г/см³, твердостью HRA = 63,2-74,2, для циркония – 6,02 – 6,91 г/см³, твердостью – 74,0-75,5HRA) [6].

Использованные мелкодисперсные (микронные и субмикронные) порошки гидридов характеризовались наномасштабными размерами (20 – 80 нм) кристаллитов [7]. Полученные результаты послужили основой дальнейшего развития этого направления.

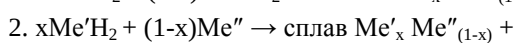
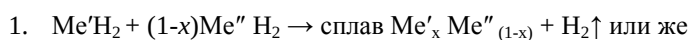
Следующим шагом в данных исследованиях стало компактирование смеси гидридов – титана и циркония с последующим дегидрированием-спеканием, с целью получения сплавов на основе переходных металлов. Сущность метода заключается в последовательном использовании процессов синтеза гидридов, их совместного компактирования и дегидрирования.

Было показано, что при нагреве компактированной смеси двух и более гидридов (например, TiH_2 и ZrH_2 , TiH_2 и NbH_x , TiH_2 и VH_x и т.д.), а также гидрида и металлического порошка (TiH_2 и Al, TiH_2 и Fe, TiH_2 и Re, ZrH_2 и Y и т.д.) удаление водорода из компактной шихты при температурах выше температур диссоциации гидридов, но намного ниже температур плавления соответствующих металлов, приводит к образованию прочных,

беспористых, компактных бинарных, тройных сплавов указанных металлов. В работе [1] были представлены краткое описание разработанной методики и экспериментальные результаты получения сплавов на основе титана и циркония. Получена серия сплавов с (-модификацией в соответствии с диаграммой состояния и ω -модификацией, необычной для диаграммы состояния системы титана и циркония при атмосферном давлении.

Экспериментальная часть

Полный цикл экспериментов включает в себя получение методом СВС порошков гидридов переходных металлов [2-4]; измельчение, смешивание порошков гидридов; компактирование смеси под давлением 40000 кгс; удаление водорода – вакуумный отжиг до температуры 1050°C, обеспечивающий активную диссоциацию указанных гидридов по реакциям:



H_2

Для направленного получения сплавов по предложенной методике было проведено детальное исследование условий формирования твердых растворов и интерметаллидов при использовании различных гидридов. Было установлено влияние параметров процесса, химических особенностей и соотношений исходных компонентов, фазовых превращений в процессе дегидрирования и т.д. на процесс формирования сплавов.

Синтез исходных гидридов в режиме горения (методом СВС) проводился в бомбе постоянного давления.

Для проведения экспериментов по получению сплавов была спроектирована и изготовлена специальная установка, состоящая из кварцевого реактора, печи, приборов для контроля вакуума в реакторе и температур протекающих процессов во время дегидрирования и образования сплавов.

Для аттестации образцов использовался следующий набор методов анализа: химический, дифференциально-термический (дериватограф "Q-1500"), рентгенофазовый (дифрактометры "ДРОН-0,5" и "Сименс D-500").

Результаты экспериментов

Реакции взаимодействия двух гидридов металлов. Получена серия беспористых, компактных бинарных сплавов с α -модификацией в соответствии с диаграммой состояния и ω -модификацией, необычной для диаграммы состояния систем металлов четвертой группы при атмосферном давлении (табл. 1).

Таблица 1

Характеристики бинарных сплавов

Исходная шихта	Бинарные сплавы	Фазовый состав
$x\text{TiH}_2 + (1-x)\text{ZrH}_2$	$\text{Ti}_x\text{Zr}_{(1-x)}$; $\text{Ti}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}$; $\text{Ti}_{0,66}\text{Zr}_{0,34}$; $\text{Ti}_{0,4}\text{Zr}_{0,6}$; $\text{Ti}_{0,2}\text{Zr}_{0,8}$ и т.д.	α и ω
$x\text{TiH}_2 + (1-x)\text{HfH}_2$	$\text{Ti}_x\text{Hf}_{(1-x)}$; $\text{Ti}_{0,8}\text{Hf}_{0,2}$; $\text{Ti}_{0,6}\text{Hf}_{0,4}$ и т.д.	α и ω
$x\text{ZrH}_2 + (1-x)\text{HfH}_2$	$\text{Zr}_x\text{Hf}_{(1-x)}$; $\text{Zr}_{0,8}\text{Hf}_{0,2}$; $\text{Zr}_{0,66}\text{Hf}_{0,34}$ и т.д.	α
$x\text{TiH}_2 + (1-x)\text{VH}_{0,8}$	$\text{Ti}_x\text{V}_{(1-x)}$; $\text{Ti}_{0,8}\text{V}_{0,2}$; $\text{Ti}_{0,7}\text{V}_{0,3}$ $\text{Ti}_{0,5}\text{V}_{0,5}$	α и β
$x\text{TiH}_2 + (1-x)\text{NbH}_{1,7}$	$\text{Ti}_x\text{Nb}_{(1-x)}$; $\text{Ti}_{0,8}\text{Nb}_{0,2}$; $\text{Ti}_{0,7}\text{Nb}_{0,3}$ $\text{Ti}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}$	α и β
$x\text{ZrH}_2 + (1-x)\text{YH}_2$	$\text{Zr}_{0,92}\text{Y}_{0,08}$	α
$\text{ZrH}_2 + 2,5\text{NbH}_{1,7}$	$\text{Zr}_{0,3}\text{Nb}_{0,7}$	β

Реакции взаимодействия трех гидридов. В табл. 2 представлены характеристики полученных тройных сплавов на основе металлов IV группы.

Таблица 2

Характеристики тройных сплавов

Исходная шихта: $x\text{TiH}_2 + y\text{ZrH}_2 + z\text{HfH}_2$; $x+y+z=1$	Тройные сплавы	Фазовый состав	Параметры решетки основной фазы
$0,34\text{TiH}_2 + 0,33\text{ZrH}_2 + 0,33\text{HfH}_2$	$\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,33}\text{Hf}_{0,33}$	α и ω	$a = 3,205$; $c = 5,095$ $c/a = 1,59$
$0,66\text{TiH}_2 + 0,22\text{ZrH}_2 + 0,12\text{HfH}_2$	$\text{Ti}_{0,66}\text{Zr}_{0,22}\text{Hf}_{0,12}$	ω и α	$a = 4,76$; $c = 2,899$ $c/a = 0,609$

Реакции взаимодействия одного гидрида и металла из III, V, VI, VII и VIII группы. В табл. 3 представлены некоторые характеристики полученных сплавов титана и циркония с алюминием, хромом, рением и т.д.

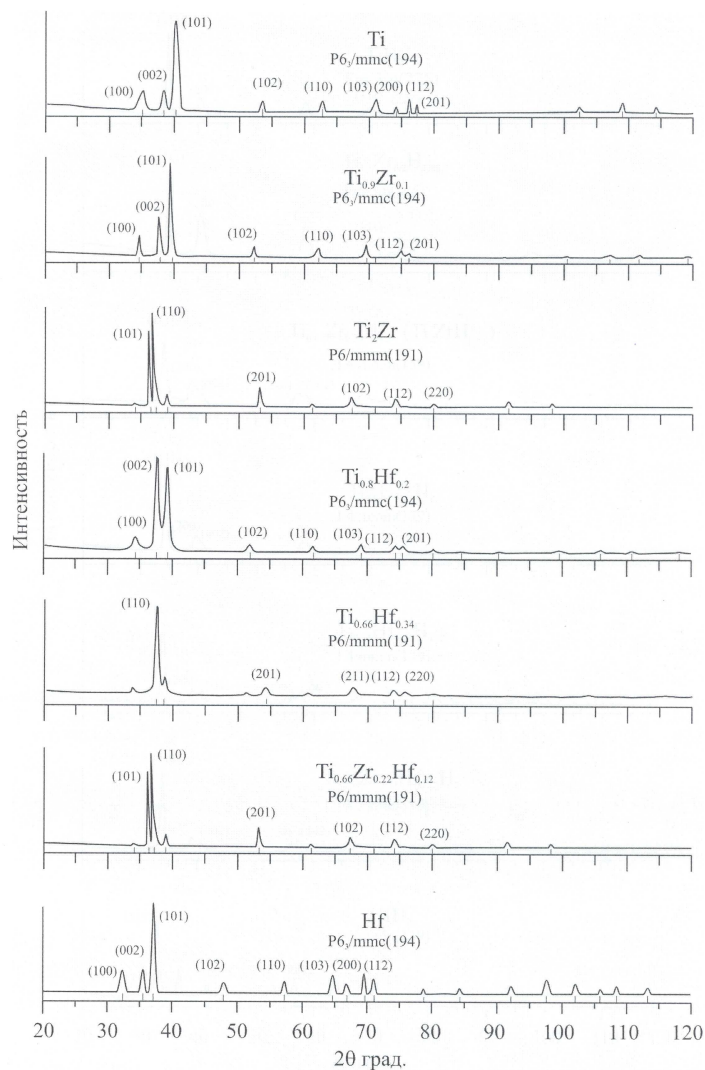


Рис 1. Рентгенограммы полученных сплавов в системе Ti-Zr-Hf методом компактирования-дегидрирования.

Взаимодействие компактных сплавов с водородом. Полученные компактные сплавы (табл. 1-3) взаимодействовали с водородом в режиме горения (СВС) при давлении водорода 10-30 *атм*, температуры горения 480-600°C. Это взаимодействие привело к образованию гидридов сплавов с достаточно высоким содержанием водорода.

Сводные данные о составах, структурах и температурах разложения образовавшихся гидридов сплавов приводятся в табл. 4.

На рис. 2 представлены рентгенограммы полученных гидридов сплавов.

Таблица 3

Характеристики сплавов на основе титана и циркония с III, V, VI, VII и VIII

Система	Формула сплава	Фазовый состав
$x\text{TiH}_2 + (1-x)\text{V}$	тв. растворы: $\text{Ti}_{0,8}\text{V}_{0,2}$; $\text{Ti}_{0,7}\text{V}_{0,3}$; $\text{Ti}_{0,4}\text{V}_{0,6}$ и др.	α и β
$x\text{TiH}_2 + (1-x)\text{Nb}$	тв. растворы: $\text{Ti}_{0,8}\text{Nb}_{0,2}$; $\text{Ti}_{0,7}\text{Nb}_{0,3}$; $\text{Ti}_{0,4}\text{Nb}_{0,6}$ и др.	α и β
$x\text{TiH}_2 + (1-x)\text{Re}$	тв. растворы: $\text{Ti}_{0,95}\text{Re}_{0,05}$; $\text{Ti}_{0,85}\text{Re}_{0,15}$; и др.	α и β
$x\text{TiH}_2 + (1-x)\text{Cr}$	$\text{Ti}_{0,8}\text{Cr}_{0,2}$; $\text{Ti}_{0,7}\text{Cr}_{0,3}$; $\text{Ti}_{0,4}\text{Cr}_{0,6}$	α и интерметаллид- TiCr_2
$\text{TiH}_2 + \text{Fe}$	TiFe	интерметаллид
$x\text{ZrH}_2 + (1-x)\text{Y}$	$\text{Zr}_{0,92}\text{Y}_{0,08}$	α
$x\text{ZrH}_2 + (1-x)\text{Y}$	TiAl	интерметаллид

На рис. 1 представлены рентгенограммы полученных сплавов.

Таблица 4

Характеристики гидридов сплавов

Расчетная формула	Содержание водорода, вес. %	H/Me	Основная фаза: кристалл. решетка, структурный тип, параметры	Температуры эндоэффектов, °C		
				I	II	III
$\text{Ti}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{H}_{1,85}$	3,32	1,85	ГЦК, CaF_2 тип, $a = 4,509$	460	650	790
$\text{Ti}_{0,2}\text{Zr}_{0,8}\text{H}_2$	2,4	2	ГЦТ, ThH_2 тип, $a = 3,442$; $c = 4,452$; $c/a = 1,29$	530	770	790
$\text{Ti}_{0,8}\text{Hf}_{0,2}\text{H}_2$	2,63	2	ГЦК, CaF_2 , $a = 4,497$	430	660	
$\text{Ti}_{0,66}\text{Hf}_{0,34}\text{H}_{2,1}$ (из ω -фазы)	2,18	2,1	ГЦТ, ThH_2 тип, $a = 3,26$; $c = 4,42$; $c/a = 1,36$	470	670	730
$\text{Ti}_{0,3}\text{Hf}_{0,7}\text{H}_{2,25}$	1,59	2,25	ГЦТ, ThH_2 тип, $a = 4,834$; $c = 4,364$; $c/a = 0,9$	420	780	–
$\text{Ti}_{0,66}\text{Zr}_{0,22}\text{Hf}_{0,12}\text{H}_2$ (из ω -фазы)	2,72	2	ГЦТ, ThH_2 тип, $a = 4,62$; $c = 4,44$; $c/a = 0,96$	460	650	780
$\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,33}\text{Hf}_{0,33}\text{H}_{2,13}$ (из ω -фазы)	1,98	2,13	ГЦТ, ThH_2 тип, $a = 4,80$; $c = 4,42$; $c/a = 0,92$	420	760	–

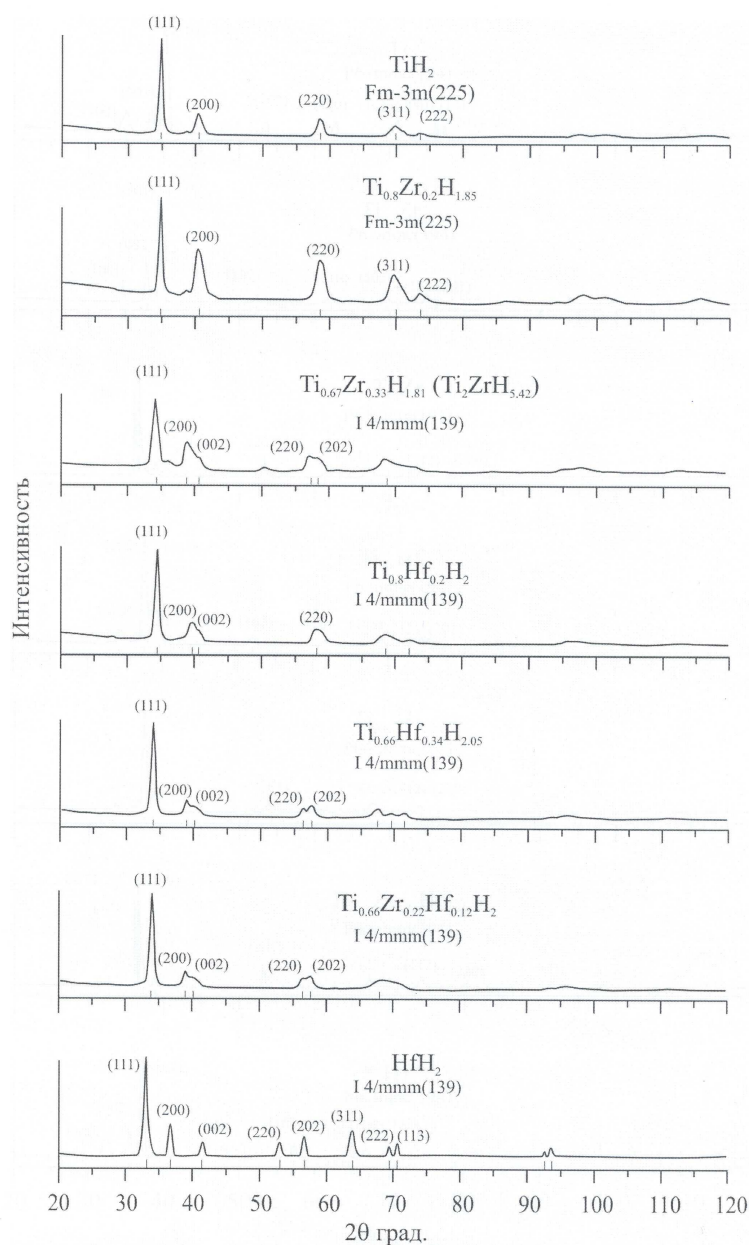


Рис. 2. Рентгенограммы гидридов, полученных из сплавов системы Ti-Zr-Hf методом СВС.

Обсуждение результатов

Известно, что титан может существовать в двух аллотропических модификациях – низкотемпературной – α и высокотемпературной – β [8-10]. Известна также специфическая фаза, которая появляется в титане и цирконии при давлениях, превышающих $0,6 \text{ ТН/м}^2$ [9].

Эта структура в титане и цирконии сохраняется при комнатной температуре и после снятия давления. Рентгенографические исследования показали, что она аналогична структуре метастабильной ω -фазы, найденной в сплавах титана и циркония с переходными элементами, и имеет гексагональную кристаллическую решетку с отношением $c/a < 1$. Плотность ω -модификации титана выше плотности α -титана. При нагреве ω -фаза титана превращается в α -структуру. Для полного перехода $\omega \rightarrow \alpha$ достаточна обработка при температуре 110°C в течение 17 ч [9]. Согласно справочным данным [11], структура ω -фазы титана(циркония) принадлежит к кристаллографическому семейству гексагонального диборида алюминия AlB_2 – структурный тип hP3, пространственная группа $R\bar{6}/mmm$.

Согласно литературным данным, переходные металлы IV группы образуют взаимные непрерывные твердые растворы на базе α - и β -модификаций. Металлы IV и V групп образуют в основном непрерывные твердые растворы с β -модификацией. В работе [12] возникновение ω -фазы в сплавах TiZr, Ti₂Zr, Ti₂Hf связывают с влиянием давления как термодинамического параметра. Оно также связано с активной ролью локальных искажений, механических напряжений легирующих компонентов переходных металлов [9].

Проведенный цикл экспериментов – синтез гидридов металлов предельных составов методом СВС, совместное компактирование и дегидрирование – позволил получить ряд сплавов с α - и ω -фазами. Было установлено, что существует явная зависимость структуры полученных сплавов от состава исходной шихты (табл. 1-3). Показано, что сплавы со структурой ω -фазы, необычной для диаграммы состояния систем Ti-Zr, Ti-Hf [8,10] и др., образуются при соотношениях концентраций исходных компонентов бинарных гидридов титана, циркония и гафния 1:1, 2:1. Полученные по этой методике сплавы со структурой ω -фазы стабильны при достаточно высоких температурах отжига по сравнению с полученными при высоких давлениях.

Были изучены также процессы горения полученных сплавов с водородом. Установлены закономерности взаимодействия этих сплавов с водородом в режиме горения (СВС) и образования соответствующих гидридов с высоким содержанием водорода (табл.4).

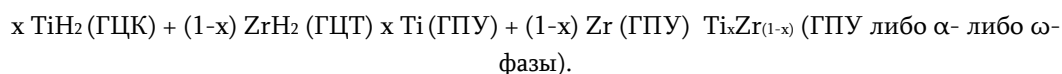
Изложенные выше результаты показывают, что при использовании специального «гидридного» цикла реализуется ранее не известный, эффективный способ формирования сплавов переходных металлов и их гидридов.

Относительно наблюдаемого в экспериментах эффекта образования бинарных и тройных сплавов на базе элементов IVA группы при использовании гидридов с учетом того, что реализуются одновременно несколько различных процессов, можно выдвинуть следующие предположения.

Процесс перекристаллизации (рекристаллизации). При дегидрировании компактированной смеси исходных гидридов происходят фазовые переходы: гранецентрированная кристаллическая решетка (ГЦК) TiH₂ гидроксида титана при температуре диссоциации 600-620°C переходит в гексагональную плотноупакованную решетку (ГПУ) титана; дегидрирование гидроксида циркония ZrH₂ с объемно-центрированной тетрагональной решеткой (ОЦТ) при температуре диссоциации 800- 820°C приводит к

гексагональной плотноупакованной решетке циркония [5]. Выше температур дегидрирования происходят также $\alpha \rightarrow \beta$ фазовые переходы. Например, для титана $\alpha \rightarrow \beta$ переход происходит при 882°C, а для циркония – при 865°C. Скрытая теплота аллотропического превращения в титане составляет 3330 ± 295 Дж/моль (795 ± 70 кал/моль) [9]. Таким образом, можно предположить, что, возможно, образование сплава начинается при α - и β -модификациях этих металлов, и при температурах выше температур дегидрирования образуются непрерывные β -твердые растворы, которые после остывания идентифицируются как α - или ω -фаза в зависимости от соотношения исходных компонентов бинарных гидридов титана, циркония и гафния. Каждый из фазовых переходов вносит свою энергетическую лепту в общий процесс образования сплава.

Ниже приводится общая схема фазовых переходов в процессе образования сплавов из гидридов.



Таким образом, при наличии фазовых переходов в процессе дегидрирования–спекания исходной смеси гидридов, в результате возникновения напряжений в момент фазового перехода или выделения активных атомов при распаде основной фазы может активироваться процесс образования сплава. В момент фазового перехода образуются атомные дефекты, дислокации, внутренние и внешние поверхности. Благодаря перестройке структурных единиц решетка находится в нестабильном состоянии. В связи с этим достигается чрезвычайно высокая частота обмена мест, зависящая от энергии активации. На процесс формирования сплавов из скомпактированной смеси гидридов при дегидрировании–спекании может повлиять также кинетика разложения гидроксида. Уход водорода из кристаллической решетки может увеличивать дефектность структуры порошков, которая ускоряет диффузионные процессы и облегчает формирование сплава при достаточно низких температурах.

Можно предположить, что в начальной стадии разрушения гидридных кристаллических решеток материал находится в хаотичном (не исключено, в аморфном) состоянии, после чего начинаются рекристаллизационные процессы. Как указывалось выше, исследуемые образцы компактированных гидридов имеют высокую плотность (близкую к теоретической, образцы практически беспористые), что обеспечивает близкий механический контакт мелкодисперсных частиц порошка. После разрушения гидридов начинается рекристаллизация и рост части зерен за счет других соседних и вместе с этим формирование сплавов.

На процесс формирования сплавов при дегидрировании–спекании скомпактированной смеси гидридов также может повлиять энергия дефектов кристаллической решетки исходных частиц и структурных несовершенств, возникших в процессе как СВЧ-синтеза гидридов, так и холодного прессования при компактировании. Рост свободной энергии за

счет накопленных точечных дефектов, поверхностных дислокаций и объемных дефектов может сопровождаться последующим выделением энергии.

В описываемых экспериментах при дегидрировании-спекании рекристаллизация начинается после нагрева при температурах процесса 700-1000°C и коротких выдержках (не более одного часа) и приводит к быстрому формированию сплавов тугоплавких металлов. По сравнению с традиционными методами получения сплавов путем индукционной (или дуговой) плавки либо диффузионным спеканием этих же металлов температура, необходимая для формирования сплавов при спекании гидридов, значительно ниже, как минимум на 600-800°C.

Твердофазная диффузия. В процессе нагрева скомпактированной смеси гидридов, например, $x\text{TiH}_2 + (1-x)\text{ZrH}_2$, при 800-1000°C (несколько выше температур диссоциации гидридов) происходит сильная активация металлов за счет разрушения связи Me-H. Одновременно при нагреве в атмосфере водорода происходит очистка от окисной пленки, которая обычно присутствует на мелкодисперсных порошках. «Открытые связи» и очищенная поверхность порошков способствуют диффузии и взаимному растворению компонентов реакции.

Важно также, что при компактировании под давлением смеси двух и более гидридов, вследствие высокой хрупкости исходных порошков гидридов, зерна внедряются друг в друга, образуя крепкий каркас. Наномасштабные размеры 20-80 нм используемых порошков гидридов, в свою очередь, активно способствуют формированию сплавов за счет диффузии при относительно низких температурах. Все это создает весьма благоприятные условия для реализации твердофазного диффузионного механизма формирования сплавов в условиях нашего эксперимента.

Реакционная твердофазная диффузия (сильно схожая с твердофазной диффузией). Как известно, в твердых фазах химические реакции протекают при непосредственном взаимодействии между частицами кристаллических веществ. К ним относятся реакции окисления, восстановления и термического разложения твердых фаз. Согласно традиционным представлениям, при реакционной твердофазной диффузии происходят два основных процесса взаимодействия исходных реагентов: образование твердого раствора и образование соединений.

1. В нашем случае первоначально происходит реакция разложения, предположим, в самом верхнем (или внешнем) слое порошка используемых исходных гидридов с последующим активным растворением «освобожденных» металлов друг в друге.

2. Образование твердого раствора (с решеткой металла растворителя) происходит в результате реализации атомной диффузии, т.е. перемещение атомов одного вещества в кристаллической решетке другого.

3. Формирование интерметаллических соединений происходит с последующим сверхпредельным насыщением образованного твердого раствора до новых фаз, имеющих иную решетку, чем решетка металла – растворителя. При таком подходе в процессе

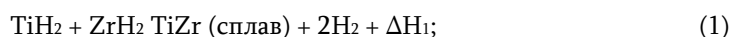
насыщения атомная диффузия переходит в реакционную диффузию, приводящую к образованию насыщенных твердых растворов или интерметаллидов.

В описываемых экспериментах механизм формирования сплавов можно объяснить как твердофазной диффузией, так и частично реакционной твердофазной диффузией.

Жидкофазная диффузия в данном случае, на первый взгляд, маловероятна, поскольку температуры нагрева смеси порошков гидридов (до 1000°C) намного ниже температур плавления переходных металлов, исключение составляет система TiH₂-Al. Хотя можно допустить, что при диссоциации водорода фазовый переход начинается с поверхности порошков и, возможно, высвобождается некоторая энергия за счет сокращения удельного объема более чем на 20%. Это может локально повысить температуру поверхности зерна. Плавление тонкого слоя, активированного в процессе диссоциации металлов, может обеспечить начало их сплавления. Дополнительная энергия также может высвободиться за счет накопленных точечных дефектов, поверхностных дислокаций и объемных дефектов.

Термодинамические и кинетические оценки реакции формирования сплавов с использованием гидридов. Вернемся снова к реакции, например TiH₂ + ZrH₂. Как было показано выше, при взаимодействии (спекании) гидридов двух металлов при температуре нагрева порядка 1000°C образуются сплавы титана с цирконием. При указанных температурах происходит разложение гидридов (T_{дисс.}=620-820°C), которое сопровождается выделением молекулярного водорода. Фактически происходит разрушение Ti-H и Zr-H связей и образуются связи Ti - Zr, характерные для сплава. Очевидно, что в этом случае активационные барьеры образования сплавов должны быть существенно ниже, чем в случае традиционных методов образования сплавов из двух металлов (Ti и Zr). В гидридном цикле происходит одновременное разрушение прежних связей и образование новых, т.е. процесс протекает с образованием свободных валентностей, обеспечивающих образование металл-металл связей с малыми или практически нулевыми энергетическими барьерами.

С целью термодинамических и кинетических оценок и сравнения двух возможных путей (из гидридных (TiH₂ + ZrH₂) и металлических (Ti + Zr) порошков) формирования сплавов эти взаимодействия можно представить в виде химических уравнений, т.е. химических реакций образования сплава:



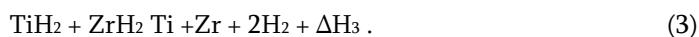
Отметим, что отличие этих двух путей реакций образования одного и того же сплава по энергиям активации определяется разностью тепловых эффектов реакций (1) и (2). Действительно, согласно правилу Поляни [13], изменение энергии активации (кинетического фактора) при переходе от одной реакции к другой, в ряду однотипных реакций, пропорционально разности тепловых эффектов этих реакций:

$$E = \alpha \Delta H,$$

где ΔH – разность тепловых эффектов, а $\Delta E = E_2 - E_1$ энергий активаций сравниваемых реакций.

Для количественного определения этой разности энергий активации для реакций (1) и (2), естественно, необходимо знать коэффициент (в данном соотношении). В нашем случае мы не знаем эту величину, однако очевидно, что она должна быть больше нуля.

Разность тепловых эффектов реакций (1) и (2) можно получить путем вычитания из уравнения (1) уравнения (2). Результат будет представлен уравнением (3).



Тепловой эффект ΔH_3 будет соответствовать разности тепловых эффектов сравниваемых друг с другом реакций (1) и (2): $\Delta H_3 = \Delta H_1 - \Delta H_2$. Такой подход позволяет исключить необходимость знания теплот образования сплавов в системе Ti-Zr, которые отсутствуют в литературе. Очевидно, что корректность оценки определяется тем, что по реакциям (1) и (2) предполагается образование одного и того же сплава с идентичной кристаллической структурой.

Рассчитанный по стандартным теплотам образования компонентов суммарного уравнения (3) ΔH_3 (для $T=298\text{K}$) составляет $\Delta H_3 = -1219,73 \text{ кДж/моль}$ ($-291,33 \text{ ккал/моль}$). Для расчетов использовались данные по стандартным теплотам образования, взятые из [5,14]: $\Delta H_{\text{TiH}_2} = -130,3$; $\Delta H_{\text{ZrH}_2} = -166$; $\Delta H_{\text{Ti}} = -471,43$; $\Delta H_{\text{Zr}} = -608,34$; $\Delta H_{\text{H}_2} = -218,13 \text{ кДж/моль}$. Отметим, что приведенные данные по теплотам образования металлических состояний Ti, Zr и их гидридов наглядно показывают, что связи в металлах более прочные, чем связи Me-H в гидридах ($\Delta H_{\text{Me}} < \Delta H_{\text{Me-H}}$), что и определяет затруднения образования сплавов непосредственно из металлов Ti и Zr.

Таким образом, приведенные выше оценки показывают, что разность тепловых эффектов реакций (1) и (2) велика и составляет $\Delta H(\Delta H_3) = -291,33 \text{ ккал/моль}$. Следовательно, мы можем утверждать, что в соответствии с приведенным выше уравнением Поляни энергия активации реакции (1) должна быть существенно ниже энергии активации реакции (2). По этой причине взаимодействие гидридов TiH₂ и ZrH₂ с образованием сплава может протекать в более «мягких» условиях (пониженные температуры), чем в случае образования этого же сплава из металлов (например, Ti и Zr).

Вывод более общего характера, который можно сделать из рассмотрения результатов по образованию сплавов металлов, в данной работе следующий: образование сплавов металлов можно осуществлять легче из гидридов, чем из самих металлов, поскольку химические связи в гидридах менее прочные, чем связи в структурах металлов.

Все перечисленные процессы, по-видимому, применимы для объяснения получения сплавов путем компактирования смеси гидридов с последующим дегидрированием.

Описанный метод приводит к получению не только традиционных сплавов со структурой α -фазы согласно диаграмме состояния, но также к формированию сплавов со

структурой ω -фазы, необычной для диаграммы состояния систем Ti-Zr; Ti-Hf и др., которые образуются в данном случае без применения высоких давлений.

Таким образом, в результате исследования было показано, что на кинетику уплотнения и спекания, на механизмы переноса массы при образовании сплавов тугоплавких металлов из гидридов соответствующих металлов при относительно низких температурах порядка 1000°C существенное влияние оказывают следующие характеристики гидридов: природа химической связи Me-H и кристаллическое строение; фазовые переходы при дегидрировании; дефектность структуры исходных гидридов и вновь образованные дефекты при компактировании; физические свойства гидридов (пластичность гидридов при компактировании даже при не очень высоких давлениях, высокая диспергируемость (до микронных, субмикронных размеров и наномасштабных в зерне порошка); химические свойства (высокое содержание водорода, относительно низкие температуры разложения); термодинамические и кинетические свойства исходных гидридов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Международного научно-технического центра (МНТЦ, проект А-1249), а также в рамках научной темы 0567 Министерства науки и образования Республики Армения.

ԱՆՅՈՒՄԱՅԻՆ ՄԵՏԱՂՆԵՐԻ ՀԻՄԱՆ ՎՐԱ ՀԱՄԱԶՈՒԼՎԱՅՔՆԵՐԻ ՍՏԱՅՄԱՆ ՆՈՐ ԵՂԱՆԱԿ

**Ս. Կ. ԴՈԼՈՒՊԱՆՅԱՆ, Ա. Գ. ԱԼԵՔՍԱՆՅԱՆ, Վ. Շ. ՇԵԽՏՄԱՆ, Ա. Հ. ՄԱՆԹԱՇՅԱՆ,
Դ. Գ. ՄԱՅԻԼՅԱՆ և Օ. Պ. ՏԵՐ-ԳԱԼՍՅԱՆ**

Մշակված է դժվարահալ մետաղների համաձուլվածքների ստացման սկզբունքներն նոր մեթոդ՝ անցումային մետաղների հիդրիդների փոշիների խառնուրդի կոմպակտավորման և հետագա դեհիդրիդացման կիրառմամբ: Աշխատանքում բերված է մշակված մեթոդի նկարագրությունը: Կատարված են համապատասխան մետաղների հիդրիդներից համաձուլվածքների ձևավորման պայմանների մանրակրկիտ ուսումնասիրություններ: Ստացված են երկ- և եռակոմպոնենտ համաձուլվածքներ α - և ω -ֆազային բաղադրություններով:

Որոշվել է ստացված համաձուլվածքի ֆազային կառուցվածքի կախվածությունը ելային խառնուրդում հիդրիդների քանական բաղադրությունից և օգտագործվող հիդրիդում ջրածնի պարունակությունից: Ցույց է տրված նաև IV խմբի անցումային մետաղների հիմքով ստացված համաձուլվածքների այրման ռեժիմում ջրածնի հետ փոխազդեցության հնարավորությունը: Մինթեզված են այդ համաձուլվածքների հիդրիդներ՝ ջրածնի բարձր պարունակությամբ:

NEW TECHNIQUE FOR PRODUCING THE ALLOYS BASED ON TRANSITION METALS

S. K. DOLUKHANYAN, A. G. ALEKSANYAN, V. Sh. SHEKHTMAN,
A. A. MANTASHYAN, D. G. MAYILYAN and O. P. TER-GALSTYAN

In principle new technique was elaborated for obtaining the alloys of refractory metals by their hydrides compacting and following dehydrogenation. In this work, the elaborated technique is described.

The conditions of alloys formation from different hydrides of appropriate metals was investigated in detail. The influence of the process parameters such as: chemical peculiarities, composition of source hydrides, phase transformation during dehydrogenation, etc. on the alloys formation were established. The binary and tertiary alloys of α - and ω -phases: $\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.8}$; $\text{Ti}_{0.66}\text{Zr}_{0.33}$; $\text{Ti}_{0.3}\text{Zr}_{0.7}$; $\text{Ti}_{0.2}\text{Zr}_{0.8}$; $\text{Ti}_{0.8}\text{Hf}_{0.2}$; $\text{Ti}_{0.6}\text{Hf}_{0.4}$; $\text{Ti}_{0.66}\text{Zr}_{0.23}\text{Hf}_{0.11}$; etc. were received. Using elaborated special "hydride" cycle, an earlier unknown effective process for formation of alloys of transition metals was realized. The dependence of final alloy structure on the composition of initial mixture and hydrogen content in source hydrides was established.

The experimental data concerning formation of alloys of different structure, particularly, of ω -phase receiving at atmosphere pressure are discussed. In the course of heating of compacted mixture of hydrides, for example, $x\text{TiH}_2 + (1-x)\text{HfH}_2$, at temperatures a little higher than those of hydrides dissociation, a strong activation of metals takes place at the expense of Me-H links cleavage. Simultaneously, the oxide film, usually existing on the surface of fine powder, is removed in the hydrogen environment. "Free links" and purified surface of powders promote diffusion and mutual solution of the reaction components. After hydrides cleavage, re-crystallization begins at 700-1050°C and alloys are formed at no more than one hour. At alloys formation in this process, the demanded temperatures are at least by 600-800°C lower than those at alloys formation in the convenient induction (or arc) fusion, or diffusion sintering of the metals. The thermodynamic and kinetic evaluation of reactions at alloys formation from hydrides is presented.

At interaction of obtained alloys with hydrogen in SHS mode, the hydrides of alloys: $\text{Ti}_2\text{ZrH}_{5.42}$; $\text{TiZr}_{2.3}\text{H}_{6.53}$; $\text{Ti}_{0.66}\text{Zr}_{0.22}\text{Hf}_{0.12}\text{H}_2$; etc. of FCC and FCT structures were synthesized. Removing of hydrogen from these hydrides (at vacuum annealing at 700-1050°C) brought again to the formation of α и ω -phases

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Долуханян С.К., Шехтман В.Ш., Алексанян А.Г., Тер-Галстян О.П., Абросимова Г.Е., Сахаров М. К* // Химическая физика, 2007, т. 26, №11, с. 27.
- [2] *Долуханян С.К., Нерсисян М.Д., Налбандян А.Б., Боровинская И.П., Мержанов А.Г.* // ДАН СССР, 1976, т. 231, №3, с. 675.
- [3] *Dolukhanyan S.K., Hakobyan H.G., Alexanyan A.G.* // Int. J. of SHS, 1992, v. 1, №4, p. 530.
- [4] *Dolukhanyan S.K., Alexanian A.G., Hakobian H.G.* // Int. J. Hydrogen Energy, 1995, v. 20, №5, p. 391.
- [5] *Антонова М.М.* Свойства гидридов металлов. Справочник. Научная думка, 1975.
- [6] *Korzhov V.P., Karpov M.I., Shekhtman V.Sh., Aleksanyan A.G., Dolukhanyan S.K.* // Proceedings of the World European Powder Metallurgy Association, the Exhibition "EuroPM 2005", 12-th International Exhibition and Conference of Powder Metallurgy, 2-5 Oct., 2005. Prague, Czech Republic, p. 180.
- [7] *Shekhtman V.Sh., Dolukhanyan S.K., Abrosimova G.E., Abrahamyan K.A., Aleksanyan A.G., Aghajanyan N.N., Ter-Galstyan O.P.* // Int. J. Hydrogen Energy, 2001, v. 26, p. 435.
- [8] *Корнилов И.И.* Титан. М., Наука, 1975.
- [9] *Носова Г.И.* Фазовые превращения в сплавах титана. М., Металлургия, 1968.
- [10] *Эллиот Р.П.* Структуры двойных сплавов, том 2, М., Металлургия, 1970.
- [11] Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases by P.Villars & L.Calvert, v.3, p. 2465, 2466, 2469 and 3238.
- [12] *Башкин И.О., Пагнурев А.Ю., Гуров А.Ф., Федотов В.К., Абросимова Г.Е., Понятовский Е.Г.* // Физика твердого тела, 2000, т. 42, вып.1, с. 163.
- [13] *Evans V.G., Polanyi V.* // Trans.Far.Soc., 1938, t.34, p.11
- [14] *Верятин У.Д., Маширев В.П., Рябцев Н.Г., Тарасов В.И., Rogozkin B.D., Коробов И.В.* Термодинамические свойства неорганических веществ. М., Атомиздат., 1965.