

**ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ АЛЮМИНИДОВ ЦИРКОНИЯ  
В РЕЖИМЕ ГИДРИДНОГО ЦИКЛА**

**Г. Н. МУРАДЯН**

Институт химической физики им. А.Б. Налбандяна НАН Республики Армении  
Армения, 0014, Ереван, ул. П. Севака, 5/2  
E-mail: garnik18390@bk.ru

Поступило 18 IV 2016

Представлены результаты исследования процессов формирования алюминидов циркония методом гидридного цикла (ГЦ), разработанного в Лаборатории высокотемпературного синтеза ИХФ НАН РА. Установлено влияние соотношения порошков  $ZrH_2$  и Al в смеси, давления прессования при компактировании, температуры и скорости нагрева на характеристики полученных алюминидов. В ГЦ синтезированы твердые растворы Al в Zr, однофазные алюминиды  $ZrAl_2$ ,  $ZrAl_3$  и гидрид  $Zr_3AlH_{4.49}$ . Формирование алюминидов в ГЦ протекает по твердофазному механизму, минуя плавление алюминия. Синтез алюминидов в ГЦ имеет существенные преимущества перед традиционными и может найти применение в промышленности.

Рис. 4, табл. 1, библиографические ссылки 14.

**Алюминиевые сплавы** отличаются малой плотностью, хорошими технологическими свойствами, высокой коррозионной стойкостью, теплопроводностью, электрической проводимостью, жаропрочностью, прочностью и пластичностью при низких температурах. Жаропрочные материалы на основе алюминидов переходных металлов работают в агрессивных окислительных средах до температур  $1100^\circ\text{C}$ , сохраняя высокие механические характеристики. Сплавы на основе системы Al-Zr используются при синтезе сложных лигатур, при получении титановых сплавов для ракетной и авиатехники. Алюминиды циркония являются перспективными конструкционными материалами для авиационной и космической техники, машиностроения и химической промышленности. Они легко обрабатываются резанием и свариваются контактной сваркой. Перспективным направлением также является производство алюминий-циркониевых сплавов для изготовления термостойких проводов,

использование которых позволит повысить надежность и экономическую эффективность работы электрических сетей и решить проблему увеличения пропускной способности линий электропередач с минимальными затратами [1-3]. Кроме того, сплав состава 84% Zr-16%Al используется как универсальный геттер, способный непрерывно сорбировать высокие концентрации CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>.

Существующие технологии получения сплавов на основе системы Zr-Al несовершенны и основаны на сплавлении чистых компонентов. Известен также способ получения алюминидов путем механохимического синтеза (механохимия) при длительном перемешивании циркония с алюминием. Формирование алюминидов циркония при этом в основном зависит от скоростей диффузии в твердом состоянии. Таким образом, процесс изготовления алюминидов в системе Zr-Al многостадийный [4], требуются высокотемпературные индукционные или дуговые печи, мельницы, применение глубокого вакуума и создание инертной среды при высоких температурах 1800-2500°C. Все это затрудняет использование указанных методов в индустриальном производстве и приводит к высокой стоимости алюминидов Zr. Широкому применению алюминидов циркония также препятствует отсутствие промышленно надежных технологий получения гомогенных сплавов заданного состава. Специфические сложности получения алюминидов циркония связаны с наличием на поверхностях частиц металлов плотной оксидной пленки, препятствующей прохождению взаимной диффузии, с различием температур плавления, испарения и с разницей плотностей компонентов сплава. Перспективным методом получения алюминидов является самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) [5-6], где для его реализации часто требуется дополнительная активация исходной реакционной смеси.

Поиск новых эффективных методов получения алюминидов циркония является актуальным в современном материаловедении. Относительно новый метод гидридного цикла, разработанный в Лаборатории высокотемпературного синтеза ИХФ НАН РА, может быть использован и для синтеза алюминидов циркония. В работах [7-10] описан метод ГЦ и экспериментальные результаты, полученные при синтезе сплавов тугоплавких металлов. Сущность метода заключается в использовании в качестве исходных материалов гидридов переходных металлов. При нагреве компактированной смеси двух и более гидридов выше температур диссоциации гидридов (порядка 1000°C) с удалением водорода происходит формирование прочных, компактных сплавов тугоплавких металлов. В основе метода лежат реакции:  $xMe'H_2 + (1-x)Me''H_2 \uparrow \rightarrow \text{сплав } Me'_xMe''_{(1-x)} + H_2 \uparrow$  и  $xMe'H_2 + yMe'' \rightarrow \text{интерметаллид } Me'_xMe''_y + H_2$ .

Метод ГЦ имеет существенные преимущества перед традиционными: снижение рабочих температур (с 1800-2600 до 600-1200°C) и дли-

тельности процесса формирования сплавов тугоплавких металлов (с десятков часов до 1.5-2 ч), одностадийность и безотходность, доступность высокоэффективного, неэнергоемкого технологического СВС процесса для получения исходных гидридов [11]. Методом ГЦ синтезированы более 100 сплавов и интерметаллидов тугоплавких металлов. со структурой  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\omega$ -фаз, такие, как  $Ti_xZr_{(1-x)}$ ,  $Ti_xHf_{(1-x)}$ ,  $Zr_xHf_{(1-x)}$ ,  $Zr_2Ni$ ;  $Ti_2Co$ ,  $Ti_xV_{(1-x)}$ ,  $Ti_xNb_{(1-x)}$ ,  $Ti_{0.66}Zr_{0.22}Hf_{0.12}$  и др. В работах [12-13], посвященных исследованиям формирования алюминидов в системах Ti-Al и Nb-Al, было показано, что метод ГЦ можно использовать и для синтеза алюминидов титана и ниобия ( $\alpha_2-Ti_3Al$ ;  $\gamma-TiAl$ ;  $TiAl_3$ ,  $Nb_3Al$ ,  $Nb_2Al$ ,  $NbAl_3$ ,  $Ti_2AlNb$ ;  $Ti_{0.34}Al_{0.33}Nb_{0.33}$ ;  $Ti_{0.52}Al_{0.15}Nb_{0.33}$ ; и др.). Исследованиям процесса формирования алюминидов циркония (система ZrH<sub>2</sub>-Al) в ГЦ посвящена настоящая работа.

### Экспериментальная часть

Система Zr-Al характеризуется образованием десяти соединений [14]:  $AlZr_3$ ,  $AlZr_2$ ,  $Al_3Zr_5$ ,  $Al_2Zr_3$ ,  $Al_3Zr_4$ ,  $Al_4Zr_5$ ,  $AlZr$ ,  $Al_3Zr_2$ ,  $Al_2Zr$ ,  $Al_3Zr$ . На рис.1 представлена диаграмма состояния системы Zr-Al.

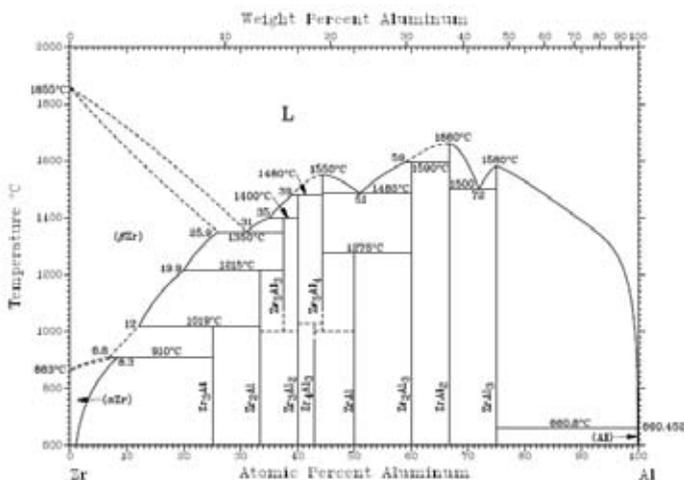


Рис. 1. Диаграмма состояния системы Zr-Al.

**Методика эксперимента.** В качестве исходных материалов были использованы Zr (99.9%), порошок Al – 99,3% чистоты, газообразный H<sub>2</sub> электролизной чистоты и аргон. Для проведения экспериментов методом СВС были использованы предварительно синтезированный гидрид циркония ZrH<sub>2</sub> (с содержанием 2 масс. % H<sub>2</sub>) с тетрагональной структурой ( $a = 3.518$ ;  $c = 4.45\text{\AA}$ ), измельченный до – 50 мкм, и порошки алюминия (99.3%). Порошки тщательно перемешивались и прессовались в цанговых пресс-формах под давлением 10000-40000 кГс (размеры образца: диаметр –  $d=20-22$  мм, высота –  $h=10-15$  мм). Исследования про-

водили в герметичной установке, состоящей из кварцевого реактора, печи, приборов для контроля вакуума и температур в реакторе. Образцы устанавливали в реактор, вакуумировали и включали нагрев. Процесс ГЦ проводили при  $600\div 1100^\circ\text{C}$ . Для аттестации образцов использовались: химический анализ для определения содержания водорода (метод пиролиза); дифференциально-термический анализ (ДТА, дериватограф "Q-1500",  $T_{\text{нагр.}} = 1000^\circ\text{C}$ , скорость  $20^\circ\text{C}/\text{мин}$ ); рентгенофазовый анализ (РФА, дифрактометр "ДРОН-0.5"). Дифракционные картины идентифицировались с помощью Международной картотеки ASTM.

**Экспериментальные результаты.** Было изучено влияние соотношения  $\text{ZrH}_2/\text{Al}$  в реакционной смеси, давления прессования при компактировании шихты, а также режимов дегидрирования-спекания (температуры и скорости нагрева) на характеристики полученных алюминидов (кристаллическую структуру, абсорбционные свойства). Формирование алюминидов циркония в режиме ГЦ происходит по реакции:  $x\text{ZrH}_2 + (1-x)\text{Al} \rightarrow \text{сплав } \text{Zr}_x\text{Al}_{(1-x)} + \text{H}_2\uparrow$ .

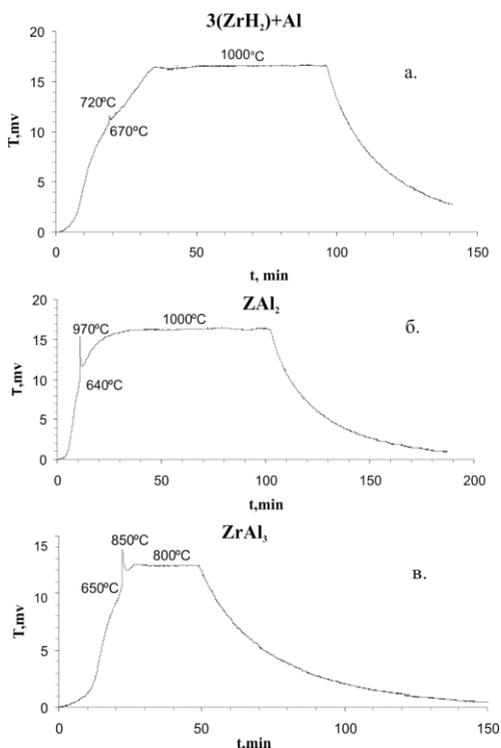


Рис. 2. Термограмма ГЦ для составов: а)  $3\text{ZrH}_2+\text{Al}$ ; б)  $\text{ZrH}_2+2\text{Al}$ ; в)  $\text{ZrH}_2+3\text{Al}$ .

В ГЦ исследовались все составы алюминидов циркония, известные по диаграмме состояния. Прецизионные съемки термограмм процесса формирования алюминидов циркония в ГЦ показали (рис.2), что при достижении нагрева исходной шихты  $650\text{-}670^\circ\text{C}$  для всех исследуемых составов на термограммах наблюдаются экзоэффекты. Развиваемые

температуры экзоэффектов ( $T_{э}$ ) с увеличением содержания алюминия растут: для состава  $Zr_3Al$  – 720°C; для  $ZrAl_2$  – 970°C; и понижается для  $ZrAl_3$  – 850°C. Отметим, что на термограммах ГЦ эндопиков от разложения  $ZrH_2$  и плавления алюминия не наблюдалось.

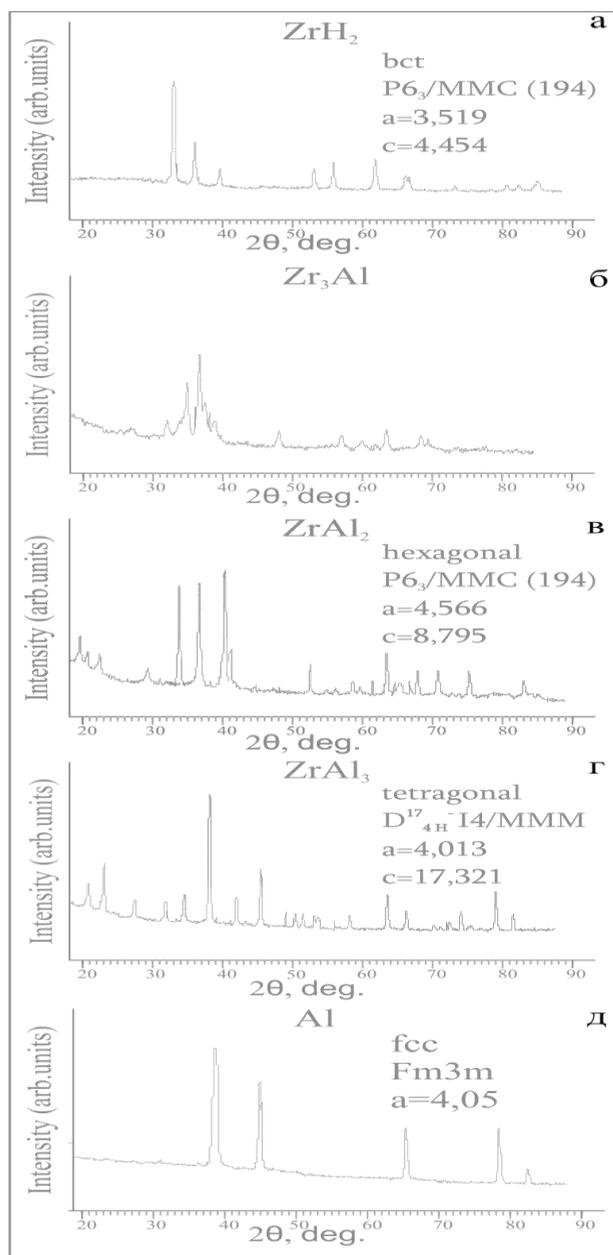


Рис. 3. Дифракционные картины полученных в ГЦ алюминидов циркония: а)  $ZrH_2$ ; б)  $Zr_3Al$ ; в)  $ZrAl_2$ ; г)  $ZrAl_3$ ; д) Al.

На рис. 3 представлены дифракционные картины гидрида циркония(а), алюминидов циркония составов  $Zr_3Al$ (б),  $ZrAl_2$ (в),  $ZrAl_3$ (г) и алюминия(д). При нагреве шихты  $3ZrH_2 + Al$  (содержание Al-25 ат.%) до 1000°C в течение 1 ч, по данным РФА, в основном формируется твер-

дый раствор Al в Zr и небольшие количества алюминидных фаз, которые однозначно пока невозможно идентифицировать. Свободного Al на дифракционной картине нет. Ни повышение температуры нагрева шихты до 1150°C, ни повышение содержания Al до 28 ат.%, ни варьирование давлением прессования (10000-40000 кГс) существенно не изменили дифракционной картины. На дифрактограммах несколько изменялись соотношения полученных фаз.

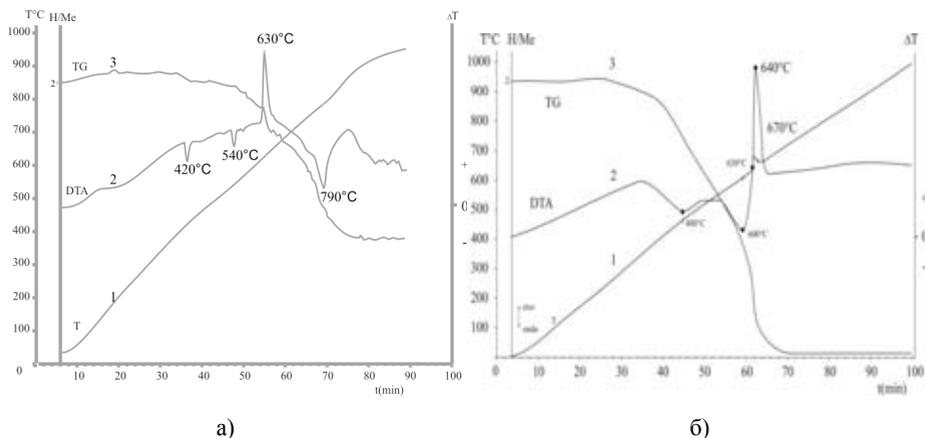


Рис. 4. ДТА кривые при нагреве до 1000°C шихты состава (а) 75 ат.% ZrH<sub>2</sub>+ 25 ат.% Al и 75 ат.% TiH<sub>2</sub>+ 25 ат.%Al (Ti<sub>3</sub>Al) (б).

Для выяснения механизма формирования алюминидов Zr методом ДТА проведены исследования шихт (3ZrH<sub>2</sub> + Al; ZrH<sub>2</sub> + 2Al и ZrH<sub>2</sub> + 3Al). На рис.4а представлены ДТА кривые для шихты 3ZrH<sub>2</sub> + Al. На кривой 2 наблюдаются три эндозффекта при 420, 540 и 790°C, обусловленные разложением ZrH<sub>2</sub> до ZrH<sub>1.5</sub> (два первых) и полным разложением гидроида (третий). Один экзозффект при 630°C обусловлен взаимодействием Al с ZrH<sub>1.5</sub>.

Аналогичные картины наблюдаются и при ДТА анализе двух других составов ZrH<sub>2</sub> + 2Al и ZrH<sub>2</sub> + 3Al. Конечными продуктами ДТА являются твердые растворы алюминия в цирконии и однофазные ZrAl<sub>2</sub> и ZrAl<sub>3</sub>.

В таблице представлены характеристики синтезированных алюминидов на основе Zr-Al, полученные в ГЦ. Некоторые из полученных компактных алюминидов без дробления взаимодействуют с водородом в режиме горения (P(H<sub>2</sub>) = 5-10 атм; T<sub>гор.</sub> = 300-500°C), образуя гидриды, например Zr<sub>3</sub>AlH<sub>4.49</sub> (Zr<sub>0.75</sub>Al<sub>0.25</sub>H<sub>1.12</sub>), с содержанием водорода ~1.47 масс. %. По данным ДТА, разложение этого гидроида происходит с тремя эндозффектами: 1-ый при 380; 2-ой при 500 и 3-ий при 780°C.

## Характеристики алюминидов циркония

Состав алюминидов	Химический состав		Фазовый состав	Параметры кристаллической решетки, Å	
	Zr/Al, ат. %	Zr/Al, вес. %		эксперим. данные	литературные данные
Zr <sub>3</sub> Al	75/25	91.03/8.97	тв.р. Al в Zr	a = 3.239; c = 5.168	кубич. a = 4.372
Zr <sub>2</sub> Al	66.67/33.33	87.12/12.88	тв.раств. Al в Zr	a = 3.255; c = 5.188	тет. a = 6.854; c = 5.501 гек. a = 4.894; c = 5.928
Zr <sub>3</sub> Al <sub>2</sub>	60/40	83.53/16.47	тв.р. Al в Zr	a = 3.239; c = 5.175	тет. a = 7.63; c = 6.998
Zr <sub>4</sub> Al <sub>3</sub>	57.15/42.85	81.85/18.15	ZrAl <sub>2</sub> тв.р. Al в Zr	a = 5.279; c = 8.755 a = 3.235; c = 5.188	гек. a = 5.432; c = 5.389
ZrAl	50/50	77.18/22.82	ZrAl <sub>2</sub> следы ZrAl	a = 5.293; c = 8.737	орто-ромб. a = 3.359; b = 10.887; c = 4.274 кубич. a = 4.073
Zr <sub>2</sub> Al <sub>3</sub>	40/60	69.27/30.73	ZrAl <sub>2</sub> следы др. фаз	a = 5.276; c = 8.732	орто-ромб. a = 5.572; b = 9.593; c = 13.876
ZrAl <sub>2</sub>	33.33/66.67	62.84/37.16	гексагонал. ZrAl <sub>2</sub>	a = 5.279; c = 8.736	гек. a = 5.282; c = 8.748
ZrAl <sub>3</sub>	25/75	52.99/47.01	тетрагонал. ZrAl <sub>3</sub>	a = 4.015; c = 17.35	тетраг. a = 4.013; c = 17.32

## Обсуждение результатов

Исходя из результатов исследований закономерностей процессов, протекающих в ГЦ в системе Zr-Al, а также из данных ДТА, который проводился в условиях, близких к условиям ГЦ, мы предполагаем следующий механизм формирования алюминидов Zr.

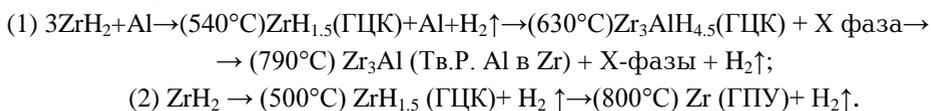
В ранее исследованных системах TiH<sub>2</sub>-Al; NbH<sub>1,23</sub>-Al и xTiH<sub>2</sub> + yAl + zNbH<sub>1,23</sub> [12,13] в процессе формирования алюминидов в

ГЦ при нагреве шихты до 1000°C вначале происходит полное разложение  $TiH_2$  и  $NbH_{1.23}$ , разрываются связи Me-H, образуется очень активный металл, который взаимодействует с Al по твердофазному механизму, минуя плавление. Например, на рис.4б представлены ДТА кривые формирования алюминида титана ( $Ti_3Al$ ) 75ат.%  $TiH_2$  + 25ат.% Al при нагреве до 1000°C. Как видно из рисунка, на ДТА кривой 2 наблюдаются два эндоэффекта (при 480 и 600°C), обусловленные разложением гидроксида титана, и один экзоэффект (при 640°C), обусловленный реакцией формирования алюминида титана  $Ti_3Al$ .

Формирование алюминидов циркония в ГЦ при нагреве шихты  $xZrH_2 + (1-x)Al$  протекает несколько иначе. Как показано выше, на термограммах ГЦ (рис. 2) при достижении 640-670°C наблюдаются экзотермические пики, свидетельствующие о начале формирования алюминидов циркония. Эндопиков разложения гидроксида циркония и плавления алюминия на термограмме не зарегистрировано. Для выяснения природы происходящего экзоэффекта (состав  $3ZrH_2 + Al$ ) процесс ГЦ был приостановлен при 720°C (закален). По данным РФ анализа, продуктом «закалки» являлся твердый раствор Al в ГЦК  $ZrH_{1.5}$  с параметром решетки  $a = 4.764\text{\AA}$ , содержащий 1.62 масс. %  $H_2$ . Фактически полного разложения  $ZrH_2$  не происходило, и алюминий взаимодействует с промежуточным продуктом разложения ГЦК гидридом ( $ZrH_{1.5}$ ) с образованием алюмогидрида циркония с расчетной формулой  $Zr_3AlH_{4.5}$  ( $Zr_{0.75}Al_{0.25}H_{1.12}$ ). После завершения процесса ГЦ, т.е. после повышения температуры до 1000-1100°C и остывания, формируются твердый раствор Al в Zr и алюминидные фазы. Подтверждение этому было получено при рассмотрении данных ДТА (рис.4а) для того же состава ( $3ZrH_2 + Al$ ). На ДТА кривой 2 наблюдаются два последовательных эндоэффекта при 420 и 540°C, соответствующие разложению  $ZrH_2$  до  $ZrH_{1.5}$  (ГЦК). Затем на ДТА кривой 2 наблюдается экзоэффект при 630°C. Для объяснения природы этого экзоэффекта была проведена закалка промежуточного продукта при 630°C. В результате «закалки», по данным РФА, на данном этапе реакции происходит взаимодействие алюминия с ГЦК  $ZrH_{1.5}$  и формируется алюмогидрид циркония с ГЦК структурой с параметрами решетки  $a = 4.767\text{\AA}$ . Изменение параметра ГЦК решетки алюмогидрида, по сравнению с параметром ГЦК решетки гидроксида циркония ( $a = 4.775\text{\AA}$ ), свидетельствует о растворении Al в ГЦК гидриде циркония. Как видно из рис. 4а, на ДТА кривой 2 при достижении температуры нагрева 790°C наблюдается третий эндоэффект, обусловленный полным разложением алюмогидрида:  $Zr_3AlH_{4.5}(\text{ГЦК}) \rightarrow Zr_3Al + H_2\uparrow$ . При этом при температуре, близкой к температуре третьего эндоэффекта (790°C), на TG кривой 3 наблюдается резкая потеря массы образца за счет диссоциации водорода и сопровождается фазовым переходом. После достижения температуры нагрева до 1000°C на дифрактограммах конечных

продуктов наблюдается довольно сложная конфигурация, которую можно однозначно идентифицировать в основном как твердый раствор Al в Zr, а остальные небольшие отражения могут быть отнесены к любой алюминидной фазе из фазовой диаграммы (рис.1). Эти данные хорошо согласуются с вышеописанными результатами «закалки» в ГЦ.

Для сравнения ниже приводятся схемы разложения  $3\text{ZrH}_2 + \text{Al}$  (1) и чистого  $\text{ZrH}_2$  (2):



Как было сказано выше, на ДТА кривой 2 (рис.4б) эндопика, обусловленного плавлением Al, не зарегистрировано, поскольку в ГЦ очень быстро формируются твердые растворы Al в Zr (или гидриде циркония), а температуры плавления твердых растворов алюминия в цирконии высокие ( $T_{\text{пл.}} \sim 1380^\circ\text{C}$ ). Поэтому алюминий не успевает расплавиться. Об этом свидетельствует и внешний вид образцов (никаких следов плавления нет). Аналогичные картины на ДТА кривых наблюдаются и при анализе двух других составов  $\text{ZrH}_2 + 2\text{Al}$  и  $\text{ZrH}_2 + 3\text{Al}$ . Конечными продуктами ДТА после  $1000^\circ\text{C}$  являются однофазные  $\text{ZrAl}_2$  и  $\text{ZrAl}_3$ . Сопоставляя термограммы ГЦ (рис. 2) и ДТА кривых (рис. 4), можно сказать, что для всех приведенных составов в интервале  $640\text{-}650^\circ\text{C}$  наблюдаются экзотермические пики, обусловленные началом реакций. Аналогичные примеры твердофазного механизма формирования сплавов и интерметаллидов на основе тугоплавких металлов, минуя плавление исходных реагентов, нами были показаны в предыдущих работах [7-10].

Таким образом, механизм формирования алюминидов циркония в ГЦ можно описать так: вначале при нагреве шихты  $x\text{ZrH}_2 + (1-x)\text{Al}$  происходит частичное разложение гидроксида циркония при  $450\text{-}500^\circ\text{C}$ , после чего алюминий взаимодействует с промежуточным ГЦК гидридом циркония с образованием алюмогидрида циркония. Дальнейшее повышение температуры до  $800\text{-}1000^\circ\text{C}$  приводит к полному разложению алюмогидрида и формированию алюминидов циркония.

В заключение отметим следующее. В ГЦ синтезированы твердые растворы алюминия в цирконии, сопровождаемые различными алюминидными фазами ( $\text{Zr}_3\text{Al}$   $\text{Zr}_4\text{Al}_3$   $\text{ZrAl}$   $\text{Zr}_2\text{Al}_3$ ), однофазные алюминиды  $\text{ZrAl}_2$ ,  $\text{ZrAl}_3$ . Показано, что алюминид циркония  $\text{Zr}_3\text{Al}$ , полученный в ГЦ, без дробления взаимодействует с водородом в режиме СВС и образует гидрид  $\text{Zr}_3\text{AlH}_{4.49}$  ( $\text{Zr}_{0.75}\text{Al}_{0.25}\text{H}_{1.12}$ ).

Установлено влияние соотношения  $\text{ZrH}_2/\text{Al}$  в реакционной смеси, давления прессования при компактировании шихты, а также режимов дегидрирования-спекания на характеристики полученных алюминидов циркония.

Показано, что в ГЦ формирование алюминидов в системе  $ZrH_2-Al$  протекает по твердофазному механизму, минуя плавление алюминия.

Специфичность данной системы в том, что при нагреве смеси ( $xZrH_2-(1-x)Al$ ) при  $500^\circ C$  вначале происходит разложение гидроксида циркония  $ZrH_2$  до ГЦК  $ZrH_{1.5}$ , затем при  $630^\circ C$  алюминий взаимодействует с ГЦК  $ZrH_{1.5}$ , формируется алюмогидрид (ГЦК), который при  $800^\circ C$  разлагается. Дальнейшее повышение температуры до  $1000-1100^\circ C$  приводит к формированию алюминидов циркония.

## ՅԻՐԿՈՆԻՈՒՄԻ ԱԼՅՈՒՄԻՆԻԴՆԵՐԻ ՁԵՎԱՎՈՐՄԱՆ ԱՌԱՆՁՆԱՏԱԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ ՆԻԳՐԻԳԱՅԻՆ ՑԻԿԼՈՒՄ

### Գ. Ն. ՄՈՒՐԱԳՅԱՆ

Ցիրկոնիումի ալյումինիդները Հանդիսանում են հեռանկարային կառուցվածքային նյութեր ավիացիոն և տիեզերական սարքավորումների, մեքենաշինության և քիմիական արդյունաբերության համար: Դրանք հեռանկարային են ջերմակայուն հաղորդալարերի պատրաստման համար, որոնք թույլ են տալիս բարձրացնել էլեկտրական ցանցերի հուսալիությունն ու խնայողականությունը: Սույն աշխատանքում ներկայացված են ՀՀ ԳԱԱ ՔՖԻ բաժնի ջերմաստիճանային սինթեզի լաբորատորիայում մշակված հիդրիդային ցիկլի (ՀՑ) եղանակով ցիրկոնիումի ալյումինիդների ձևավորման պրոցեսների հետազոտության արդյունքները: ՀՑ ուժիմում ցիրկոնիումի ալյումինիդների ձևավորումը տեղի է ունենում ըստ հետևյալ ռեակցիայի.  $xZrH_2 + (1-x)Al \rightarrow$  համաձուլվածք  $Zr_xAl_{1-x} + H_2 \uparrow$ : Նմուշների նույնականացման համար օգտագործվել են քիմիական անալիզի մեթոդը ջրածնի պարունակության որոշման համար (պիրոլիզի եղանակ), դիֆերենցիալ ջերմային (ԴՏԱ, դերիվատորաֆ  $Q-1500$ ,  $T_{տաք.} = 1000^\circ C$ , տաքացման արագությունը  $20^\circ C/րոպե$ ) և ռենտգենաֆազային (ՌՖԱ, դիֆրակտոմետր ДРОН-0.5) անալիզի եղանակները: Հաստատված են ռեակցիոն խառնուրդում  $ZrH_2$  և  $Al$  փոշիների հարաբերակցության, ռեակցիոն խառնուրդի խտացման համար սեղմման ճնշումների, տրվող ջերմաստիճանների և տաքացման արագությունների ազդեցությունները ստացվող ալյումինիդների բնութագրերի վրա: ՀՑ-ում սինթեզվել են  $Zr$ -ի մեջ  $Al$ -ի պինդ լուծույթներ,  $ZrAl_2$  և  $ZrAl_3$  միաֆազ ալյումինիդները և  $Zr_3AlH_{4.49}$  հիդրիդը: Ցույց է արվել, որ ՀՑ եղանակով ցիրկոնիումի ալյումինիդների սինթեզն ընթանում է պինդ ֆազային մեխանիզմով՝ ալյումինի Հալման պրոցեսի շրջանցմամբ: Սինթեզի ժամանակ երանյութերի խառնուրդի մինչև  $540^\circ C$  տաքացումը բերում է ցիրկոնիումի հիդրիդի ( $ZrH_2$ ) քայքայման մինչև (ГЦК) $ZrH_{1.5}$ -ի, որը փոխազդում է ալյումինի հետ  $630^\circ C$ -ում և առաջանում է (ГЦК)ալյումոհիդրիդ: Ջերմաստիճանի հետագա բարձրացումը մինչև  $800^\circ C$  բերում է ալյումոհիդրիդի լրիվ քայքայման: Ցիրկոնիումի ալյումինիդի վերջնական ձևավորումը տեղի է ունենում ՀՑ-ի վերջում  $1000-1100^\circ C$  ջերմաստիճաններում: Հետազոտության արդյունքների հիման վրա եզրակացություն է արվել, որ ցիրկոնիումի ալյումինիդների սինթեզի համար ՀՑ մեթոդն ունի էական առավելություններ ավանդական մեթոդների նկատմամբ. աշխատանքային ջերմաստիճանների իջեցում ( $1800$  մինչև  $1000^\circ C$ ), պրոցեսի տևողության կրճատում (տասնյակ ժամերից մինչև  $1.5-2$  ժամ), միափուլ և առանց մնացորդների սինթեզ, բարձր արտադրողական և ոչ էներգատար ԲԻՍ պրոցեսի հասանելիություն  $ZrH_2$ -ի ստացման համար:

# PECULIARITIES OF FORMATION OF ZIRCONIUM ALUMINIDES IN HYDRIDE CYCLE MODE

G. N. MURADYAN

A.B. Nalbandyan Institute of Chemical Physics NAS RA  
5/2, P. Sevak Str., Yerevan, 0014, Armenia  
E-mail: garnik18390@bk.ru

The zirconium aluminides are promising structural materials in aerospace, mechanical engineering, chemical industry, etc. They are promising for manufacturing of heat-resistant wires, that will improve the reliability and efficiency of electrical networks. In the present work, the results of study of zirconium aluminides formation in the Hydride Cycle (HC) mode, developed in the Laboratory of high-temperature synthesis of the Institute of Chemical Physics of NAS RA, are described. The formation of zirconium aluminides in HC proceeded according to the reaction  $x\text{ZrH}_2 + (1-x)\text{Al} \rightarrow \text{alloy } \text{Zr}_x\text{Al}_{(1-x)} + \text{H}_2\uparrow$ . The samples were certified using: chemical analysis to determine the content of hydrogen (pyrolysis method); differential thermal analysis (DTA, derivatograph Q-1500,  $T_{\text{heating}} = 1000^\circ\text{C}$ , rate  $20^\circ\text{C}/\text{min}$ ); X-ray analysis (XRD, diffractometer DRON-0.5). The influences of the ratio of powders  $\text{ZrH}_2/\text{Al}$  in the reaction mixture, compacting pressure, temperature and heating velocity on the characteristics of the synthesized aluminides were determined. In HC, the solid solutions of Al in Zr, single phase  $\text{ZrAl}_2$  and  $\text{ZrAl}_3$  aluminides and  $\text{Zr}_3\text{AlH}_{4.49}$  hydride were synthesized. Formation of aluminides in HC mode took place by the solid-phase mechanism, without melting of aluminum. During processing, the heating of the initial charge up to  $540^\circ\text{C}$  resulted in the decomposition of zirconium hydride ( $\text{ZrH}_2$ ) to FCC  $\text{ZrH}_{1.5}$ , that interacted with aluminum at  $630^\circ\text{C}$  forming FCC alumohydride of zirconium. Further increase of the temperature up to  $800^\circ\text{C}$  led to complete decomposition of the formed alumohydride of zirconium. The final formation of the zirconium aluminide occurred at  $1000\text{--}1100^\circ\text{C}$  in the end of HC process. Conclusion: in the synthesis of zirconium aluminides, the HC mode has several significant advantages over the conventional modes: lower operating temperatures ( $1000^\circ\text{C}$  instead of  $1800^\circ\text{C}$ ); shorter duration (1.5-2 hours instead of tens of hours); the availability of high-performance, low-energy consuming SHS mode for producing  $\text{ZrH}_2$ ; one-stage wasteless process.

## ЛИТЕРАТУРА

- [1] Alatalo M., Weinert M., Watson R.E. // PHYSICAL REVIEW B, 1998, v.57, №4, с.2009.
- [2] Knippling K.E., Dunand D.C., Seidman D.N. // Acta Materialia, 2008, т. 56, с. 114.
- [3] Rodríguez C., Belzunce F., Betegón C. // J. of Alloys and Compounds, 2013, v. 550, p. 402.
- [4] Fecht, H.J., Han, G., Fu, Z., Johnson, W.L. // Appl. Phys., 1990, v. 67(4), p. 1744.
- [5] Anselmi-Tamburini U., Spinolo G., Flor G., Munir Z.A. // Journal of Alloys and Compounds, 1997, v.247, №1-2., p.190.
- [6] Azevedo G., Santos D. // Jour. of Materials Synthesis and Proces., 2000, v.8, №1-2, p. 101.
- [7] Dolukhanyan S.K., Aleksanyan A.G., Ter-Galstyan O.P. // Russ. J Phys. Chem., 2007, № 2(6), p. 563.

- [8] *Dolukhanyan S.K., Aleksanyan A.G., Shekhtman V.Sh.* // Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth., 2010, №19 (2), p. 85.
- [9] *Aleksanyan A.G., Hakobyan H.G., Dolukhanyan S.K.* // NATO Science Series, ICHMS'2007, ed. B. Baranovski. Carbon Nanomaterials in Clean Energy Hydrogen Systems. Springer, 2008, p. 693.
- [10] *Aleksanyan A.G., Dolukhanyan S.K., Shekhtman V.Sh.* // J. Alloys Compound, 2011, №509, p. 786.
- [11] *Dolukhanyan S.K.* // Self-Propagating High-Temperature Synthesis of Materials, Ed. By Borisov A.A., De Luca L., Merzhanov A.G. Comb. Science and Tech. Book Series, New York: Taylor & Francis, 2002, №5, p. 219.
- [12] *Dolukhanyan S.K., Aleksanyan A.G., Ter-Galstyan O.P.* // Int. Journal of Self Propagating High Temperature Synthesis, 2014, № 23(2), p. 78.
- [13] *Долуханян С.К., Тер-Галстян О.П., Алексанян А.Г.* // Химическая физика, 2015, №34(9), с. 1.
- [14] *Лякишев Н.П.* Диаграммы состояния двойных металлических систем. М., Машиностроение, 1996, т.1, с. 243.