

**МЕХАНИЗМ ФОРМИРОВАНИЯ ТРИАЛЮМИНИДОВ НА ОСНОВЕ
ТИТАНА И ЦИРКОНИЯ В ГИДРИДНОМ ЦИКЛЕ**

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 25 I 2017

Целью данной работы являлось изучение условий формирования алюминидов с двумя переходными металлами IV группы – Ti и Zr, методом гидридного цикла (ГЦ), разработанного в Лаборатории высокотемпературного синтеза ИХФ НАН РА. Установлено влияние соотношения порошков ZrH_2 и TiH_2 и Al в смеси, давления прессования при компактировании, температуры и скорости нагрева на характеристики полученных алюминидов. 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. 5, табл. 2, библиографических ссылок 21.

Интерес к сплавам на основе алюминия связан с их многочисленными и важными практическими применениями в качестве конструкционных материалов: в оборонной промышленности, аэрокосмической, атомной и водородной энергетике, судостроительной, химической, автомобильной и других отраслях транспортного машиностроения, металлообрабатывающей промышленности, станкостроении, инструментальном производстве, радиотехнике, электротехнике, медицине (биосовместимые материалы) и др. Сплавы на основе алюминия имеют ряд характеристик, которые делают их особенно привлекательными в современной технике. Известно, что алюминиевые сплавы, благодаря чрезвычайно стабильному пассивирующему защитному оксидному слою, очень стойкие к окислению. Наконец, алюминиевые сплавы значительно более экономичны, чем существующие высокотемпературные сплавы аэрокосмической промышленности (например, на основе Ni и Ti).

Триалюминиды (типа MeAl_3) имеют много полезных характеристик, включая низкую плотность (легкость), высокую упругость, высокие температуры плавления и др.

Распространенным способом получения алюминидов титана и циркония $(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{Al}_3$ является дуговая плавка [1-5], в результате которой в основном при температуре от 1400 до 1600°C формируются фазы TiAl_3 - ZrAl_3 с тетрагональной структурой (D0_{22} и D0_{23}). Существует много работ, посвященных исследованию методов синтеза и свойств алюминидов. Только в обзоре Третьяченко [6] за 1961-2003 гг. по системе Ti-Zr-Al приведены ссылки на 44 статьи. В последнее десятилетие в связи с ростом интереса к алюминидам появилось много исследований.

В работе [2] отмечается, что термодинамически стабильные кубически структурированные триалюминиды (L1_2) MeAl_3 образуются в основном при легировании Al элементами Sc, Er, Tm, Yb, Lu, и др. Элементы 4-ой группы (Ti, Zr, Hf) являются особенно привлекательными для этих целей. Согласно [3], в тройных лигатурах Al-Ti-Zr, в зависимости от состава и условий получения, формируются либо алюминиды $(\text{Ti}_x\text{Zr}_{1-x})\text{Al}_3$ с ГЦК решеткой типа L1_2 , либо TiAl_3 с тетрагональной решеткой типа D0_{22} . В работе [5], посвященной растворимости металлов IV группы (Ti, Zr, Hf) в жидком алюминии при 900°C и при регулярном перемешивании, показан маршрут формирования алюминидных фаз. Авторы [5] считают, что первоначально формируются метастабильные кубические фазы L1_2 (MeAl_3), которые позже, после длительного старения при температуре выше 450°C, переходят в равновесную тетрагональную форму (D0_{22} или D0_{23}). В [7] представлены исследования по получению интерметаллидов Al-Ti, Al-Zr-Ti и др, проведенные при различных условиях литья в сочетании с ультразвуковой обработкой. Было установлено, что существуют ограниченные твердые растворы соединений на основе TiAl_3 и ZrAl_3 (в разрезе TiAl_3 - ZrAl_3) [8-10]. Структура типа D0_{22} (TiAl_3) растворяет до 2 ат.% Zr, в то время как структура типа D0_{23} (ZrAl_3) существует в широком диапазоне составов от чистого ZrAl_3 до приблизительно 15 ат.% Ti [11].

Поиск новых эффективных методов получения триалюминидов переходных металлов с заданными физико-химическими свойствами является актуальной задачей в современном материаловедении.

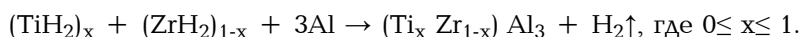
В задачу настоящей работы входило установление основных закономерностей, влияющих на механизм формирования триалюминидных фаз в гидридном цикле в системе $x\text{TiH}_2 - (1-x)\text{ZrH}_2 - 3\text{Al}$. Сущность разработанного метода заключается в использовании в качестве исходных материалов гидридов переходных металлов: при нагреве компактированной смеси двух и более гидридов (либо гидрида и другого металла), и удалении водорода, при температурах чуть выше температур диссо-

циации гидридов, происходит формирование прочных, беспористых сплавов. В работах [12-21] детально описан метод ГЦ.

Экспериментальная часть

Методика эксперимента. В качестве исходных материалов использовали чистый цирконий (99.9%), титан марки ПТМ-1 и порошки алюминия (99.7%). Для проведения настоящих исследований предварительно методом СВС [12,13] были синтезированы гидриды титана TiH_2 , содержащие 4.01 масс. % водорода, и ZrH_2 , содержащие 2 масс. % водорода, которые измельчались до фракции менее 50 мкм. Тщательно перемешанная смесь гидридов с алюминием прессовалась в цанговых пресс-формах в цилиндрические таблетки диаметром 22-25 мм и высотой 8-10 мм на гидравлическом прессе (усилие прессования до 20000-45000 КзС). Исследования проводили 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 температурах 600÷1000°C. Для аттестации образцов использовали химический, дифференциально-термический – ДТА (дериватограф "Q-1500") и рентгенофазовый (дифрактометры "ДРОН-0.5") анализы. ДТА проводился при нагреве образца до 1000°C со скоростью 20°C/мин.

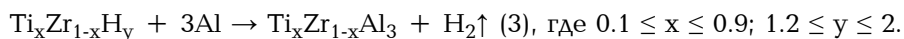
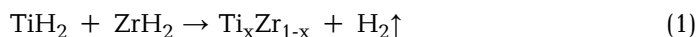
Экспериментальные результаты. Было изучено влияние соотношений гидридов титана и циркония и порошков алюминия, давления прессования при компактировании реакционной смеси, а также режимов дегидрирования и спекания (температуры и скорости нагрева) на характеристики полученных алюминидов (фазовый состав, плотность). Формирование триалюминидов проводили по реакции:



В табл. 1 представлены полученные результаты.

На рис. 1 представлены термограммы процесса при формировании алюминидов двух составов: а) $0.15(TiH_2) + 0.1(ZrH_2) + 0.75Al \rightarrow Ti_{0.15}Zr_{0.1}Al_{0.75}$; б) $0.1(TiH_2) + 0.15(ZrH_2) + 0.75Al \rightarrow Ti_{0.1}Zr_{0.15}Al_{0.75}$.

Триалюминиды $Ti_{0.1}Zr_{0.15}Al_{0.75}$ и $Ti_{0.166}Zr_{0.084}Al_{0.75}$ были получены и другим путем.



Вначале в ГЦ был получен сплав Ti_xZr_{1-x} , (1), затем сплав был гидрирован методом СВС (самораспространяющийся высокотемператур-

ный синтез) (2), и гидрид сплава был использован для синтеза алюминида по реакции (3) в ГЦ.

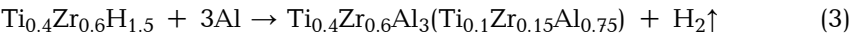
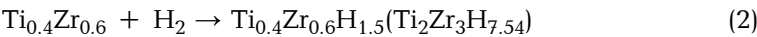
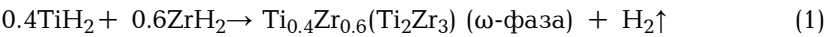
Таблица 1

Характеристики полученных алюминидов

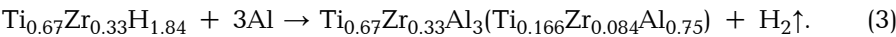
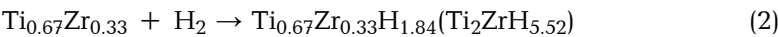
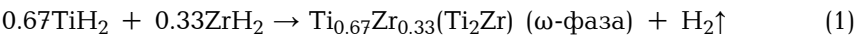
№	Исходные реагенты, ат. %			Фазовый состав, Кристал. решетка сплава, параметры, Å; c/a	Формула
	TiH ₂	ZrH ₂	Al		
1	0	25	75	ZrAl ₃ тетрагонал – D174m I4/mmm ОЦТ (D0 ₂₃), a=4,015 c=17,318; c/a=4,313	Zr _{0.25} Al _{0.75}
2	5	20	75	тетрагонал, на основе ZrAl ₃ a=3,992 c=17,189; c/a=4,306	Ti _{0.05} Zr _{0.2} Al _{0.75}
3	10	15	75	тетрагонал, на основе ZrAl ₃ a=3,979 c=17,211; c/a=4,325	Ti _{0.1} Zr _{0.15} Al _{0.75}
4*	Сплав (25%) Ti _{0.1} Zr _{0.15} H _{0.37} (Ti ₂ Zr ₃ H _{7.54})		75	тетрагонал, на основе ZrAl ₃ a=3,961 c=17,060; c/a=4,307	Ti _{0.1} Zr _{0.15} Al _{0.75}
5	12.5	12.5	75	тетрагонал, на основе ZrAl ₃ a=3,953 c=17,063; c/a=4,316	Ti _{0.125} Zr _{0.125} Al _{0.75}
6	15	10	75	тетраг., на основе ZrAl ₃ и следы TiAl ₃ a=3,95 c=16,947; c/a=4,29	Ti _{0.15} Zr _{0.1} Al _{0.75}
7*	Сплав (25%) Ti _{0.166} Zr _{0.084} H _{0.46} (Ti ₂ ZrH _{5.52})		75	тетрагонал, на основе ZrAl ₃ a=3,936; c=16,878; c/a=4,288	Ti _{0.166} Zr _{0.084} Al _{0.75}
8	20	5	75	TiAl ₃ тетраг. a=3,852; c=8,633; c/a=2,241 ZrAl ₃ тетраг. a=3,937; c=16,849; c/a=4,279	Ti _{0.2} Zr _{0.05} Al _{0.75}
9	25	0	75	TiAl ₃ тетрагонал – I4/mmm(139) ОЦТ (D0 ₂₂); a=3,856 c=8,648; c/a=2,242	Ti _{0.25} Al _{0.75}

* использовался гидрид сплава

В частности,



и



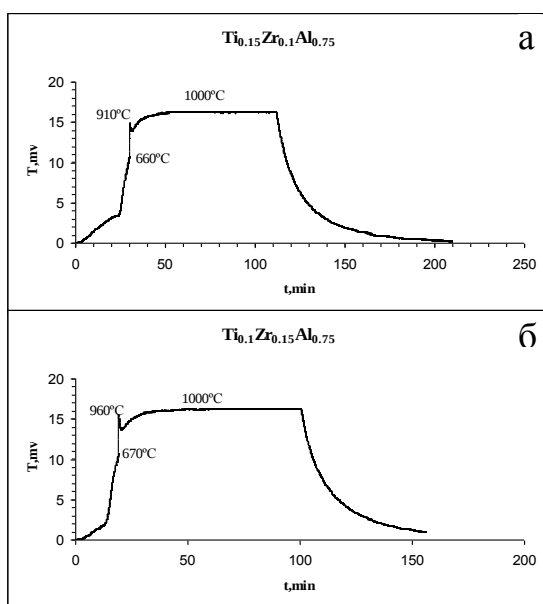


Рис. 1. Термограммы процесса при формировании алюминидов двух составов: а) $Ti_{0.15}Zr_{0.1}Al_{0.75}$, б) $Ti_{0.1}Zr_{0.15}Al_{0.75}$.

На рис. 2 представлены термограммы процесса при формировании алюминидов, синтезированных из гидридов сплавов $Ti_2Zr_3H_{7.54}$ и $Ti_2ZrH_{5.52}$. Эти эксперименты проводились с целью проверить, будет ли формироваться тот же алюминид двух металлов при использовании предварительно синтезированного гидрида сплава. Результаты показали, что нет существенной разницы между двумя вышеописанными путями синтеза триалюминидов.

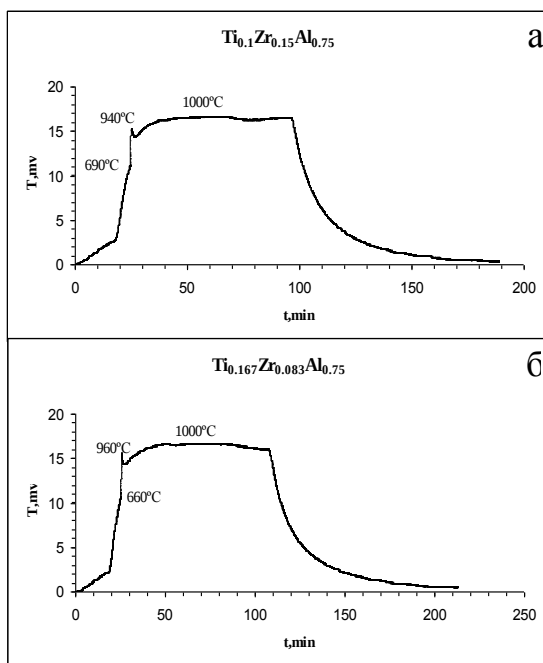


Рис. 2. Термограммы процесса формирования алюминидов, синтезированных из гидридов сплавов: а) $Ti_2Zr_3H_{7.54}$; б) $Ti_2ZrH_{5.52}$

На рис. 3 представлены результаты ДТА анализов для шихты разных составов, а на рис. 4 приведены дифракционные картины алюминидов, синтезированных из двух гидридов и алюминия: (а) $\text{Ti}_{0.1}\text{Zr}_{0.15}\text{Al}_{0.75}$ и (в) $\text{Ti}_{0.2}\text{Zr}_{0.05}\text{Al}_{0.75}$; а также алюминиды (б) $\text{Ti}_{0.1}\text{Zr}_{0.15}\text{Al}_{0.75}$, синтезированного из гидроида сплава $\text{Ti}_{0.1}\text{Zr}_{0.15}\text{H}_{0.37}$ ($\text{Ti}_2\text{Zr}_3\text{H}_{7.54}$).

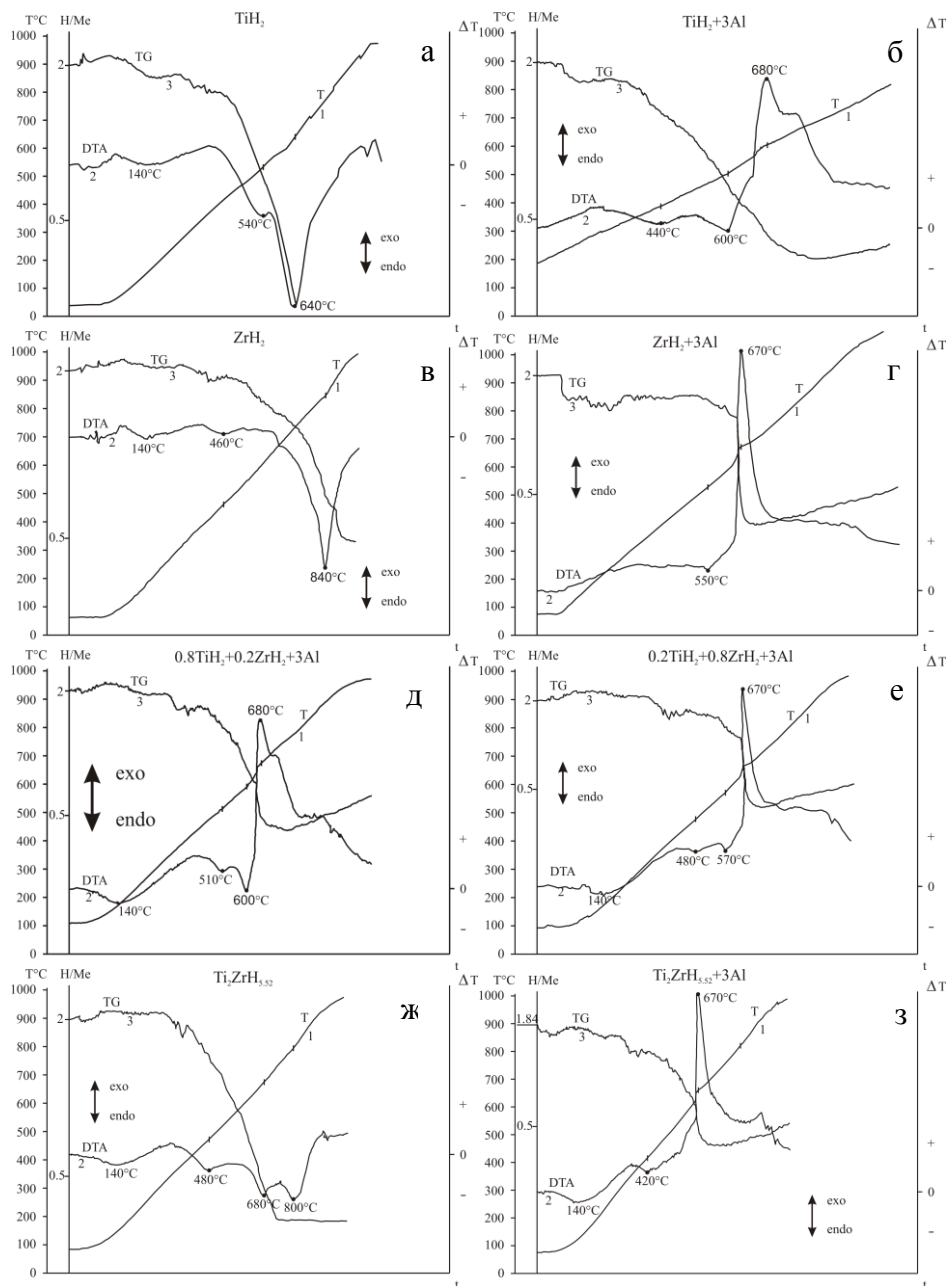


Рис. 3. ДТА кривые: а) TiH_2 ; б) шихты (TiH_2+3Al); в) ZrH_2 ; г) шихты (ZrH_2+3Al); д) шихты ($0.8\text{TiH}_2+0.2\text{ZrH}_2+3\text{Al}$); е) шихты ($0.2\text{TiH}_2+0.8\text{ZrH}_2+3\text{Al}$); ж) $\text{Ti}_2\text{ZrH}_{5.52}$; з) шихты ($\text{Ti}_2\text{ZrH}_{5.52}+3\text{Al}$).

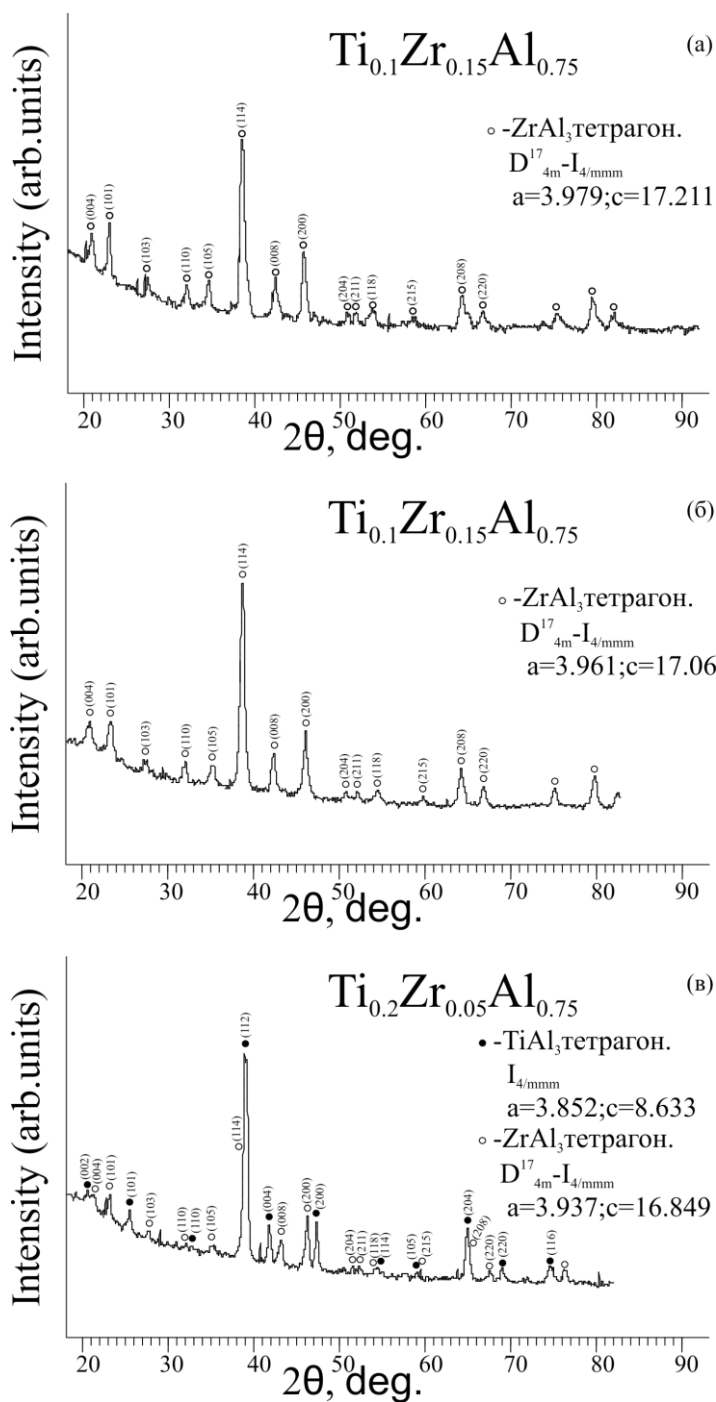


Рис. 4. Дифракционные картины: (а)алюминиды $\text{Ti}_{0.1}\text{Zr}_{0.15}\text{Al}_{0.75}$, синтезированного из двух гидридов TiH_2 , ZrH_2 и алюминия; (б)алюминиды $\text{Ti}_{0.1}\text{Zr}_{0.15}\text{Al}_{0.75}$, синтезированного из гидрида сплава $\text{Ti}_{0.1}\text{Zr}_{0.15}\text{H}_{0.37}$ ($\text{Ti}_2\text{Zr}_3\text{H}_{7.54}$) и алюминия; (в) алюминиды $\text{Ti}_{0.2}\text{Zr}_{0.05}\text{Al}_{0.75}$, синтезированного из двух гидридов TiH_2 , ZrH_2 и алюминия.

Обсуждение результатов

Перспективным направлением для разработки жаропрочных и термостойких сплавов является легирование алюминия переходными металлами IV группы (Ti, Zr и Hf) с целью улучшения механических, физических и химических свойств сплава (повышения твёрдости, износостойкости, коррозионной стойкости и т. д.). Поэтому исследование процесса формирования алюминидов на основе двух переходных металлов методом гидридного цикла является довольно актуальным и имеет большие перспективы как для фундаментальных научных исследований (материаловедения), так и для индустрии.

Исследования условий формирования методом ГЦ алюминидов с двумя переходными элементами, например Al-Ti-Zr, позволили синтезировать ряд одно- и двухфазных алюминидов на основе титана и циркония (табл. 1). Как видно, в ГЦ при добавлении гидрида титана TiH_2 от 1 до 15 ат.% в шихту формируются триалюминиды с тетрагональной кристаллической структурой, близкой к структуре $\text{ZrAl}_3(\text{D}_{023})$. При 15 ат.% содержании TiH_2 , наряду с основной тетрагональной фазой ZrAl_3 , на дифракционной картине появляются следы фазы TiAl_3 . С увеличением содержания гидрида титана в шихте до 20 ат.% в ГЦ формируется двухфазный алюминид $\text{TiAl}_3(\text{D}_{022}) + \text{ZrAl}_3(\text{D}_{023})$ (рис. 2).

Исходя из данных рентгенофазового анализа была построена кривая Вегарта. На рис. 5 представлена зависимость соотношения параметров кристаллической решетки c/a от фазового состава триалюминидов TiAl_3 и ZrAl_3 . Предельные значения c/a пересчитаны для тетрагональной решетки TiAl_3 ($c/a=2.242$) и ZrAl_3 ($c/a=4.313$). Из приведенной зависимости видно, что значения c/a не укладываются на прямую, соединяющую предельные значения c/a бинарных триалюминидов титана и циркония, т.е. фактически правило Вегарда здесь не применимо. Закон Вегарда — аппроксимированное эмпирическое правило, которое гласит, что при постоянной температуре имеется линейная зависимость между свойствами кристаллической решетки сплава и концентрацией отдельных его элементов. Если это так, то параметры кристаллической решетки твердого раствора сплава с одинаковой структурой решетки могут быть найдены путём линейной интерполяции между параметрами решетки исходных соединений. В нашем опыте, хотя TiAl_3 и ZrAl_3 синтезированы при одинаковых условиях и изоструктурны, линейной зависимости между свойствами их кристаллической решётки и концентрацией отдельных элементов нет. По-видимому, разница величин параметров кристаллической решетки этих алюминидов большая ($a=4,015$; $c=17,318$ у ZrAl_3 и $a=3,856$; $c=8,648$ у TiAl_3), вследствие чего все предпочтения идут в сторону растворения в кристаллической решетке ZrAl_3 (рис. 5).

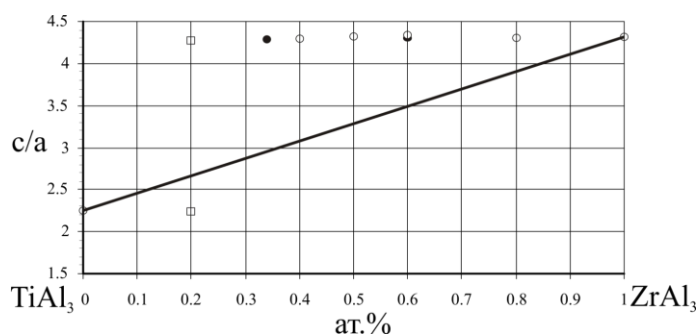


Рис. 5. Зависимость соотношения c/a от фазового состава триалюминидов $TiAl_3$ и $ZrAl_3$.

Как видно из рис. 1, на термограммах при формировании алюминидов $Ti_{0.15}Zr_{0.1}Al_{0.75}$ и $Ti_{0.1}Zr_{0.15}Al_{0.75}$ с повышением температуры у обоих составов наблюдаются экзоэффекты при 660 и 670°C. Подобные же экзоэффекты наблюдались для всех исследуемых составов, как, например, $Ti_{0.2}Zr_{0.05}Al_{0.75}$ и $Ti_{0.05}Zr_{0.2}Al_{0.75}$, а также в ранее проведенных исследованиях бинарных триалюминидов $TiAl_3$ и $ZrAl_3$ [18, 20]. В сводной табл. 2 представлены температуры тепловых эффектов, сопровождающих процесс формирования триалюминидов в гидридном цикле и при ДТА исследованиях. В ГЦ эндоэффекты на термограммах гидридов не фиксировались, хотя в процессе их разложения они, без сомнения, имели место.

Таблица 2

Температуры эндо- и экзоэффектов, наблюдаемые на термограммах ГЦ и на ДТА кривых при формировании триалюминидов

Фазы алюминидов	$TiAl_3$ температуры, °C	$ZrAl_3$ температуры, °C	$Ti_{0.2}Zr_{0.05}Al_{0.75}$ температуры, °C	$Ti_{0.05}Zr_{0.2}Al_{0.75}$ температуры, °C
Термограмма ГЦ				
экзоэффекты	начало 650 максимум 1020	начало 650 максимум 850	начало 670 максимум 900	начало 660 максимум 910
эндоэффекты	—	—	—	—
ДТА				
экзоэффекты	1-экзоэф. 680	1-экзоэф. 670	1-экзоэф. 680	1-экзоэф. 670
эндоэффекты	1-эндоэф. 440°C 2-эндоэф. 600°C	1-эндоэф. 550°C	1-эндоэф. 510°C 2-эндоэф. 600°C	1-эндоэф. 480°C 2-эндоэф. 570°C

На ДТА кривых 2 (рис. 3) температуры экзоэффектов при нагреве шихты (д) $0.8TiH_2 + 0.2ZrH_2 + 3Al$ и (е) $0.2TiH_2 + 0.8ZrH_2 + 3Al$ хорошо

согласуются с температурами начала экзоэффектов, зарегистрированных на термограммах при ГЦ.

В случае использования сплава $\text{Ti}_2\text{ZrH}_{5,52}$ в качестве исходного гидрида для составления шихты $\text{Ti}_2\text{ZrH}_{5,52} + 3\text{Al}$ на ДТА кривой 2 (рис. 3з) и на термограмме (рис. 2б) наблюдались такие же экзоэффекты, что и в шихте, составленной из отдельных гидридов титана и циркония (рис. 3д и 3е).

Таким образом, исходя из полученных результатов можно описать следующий механизм формирования триалюминидов на основе титана и циркония. В гидридном цикле, при нагреве шихты $x\text{TiH}_2 + (1-x)\text{ZrH}_2 + 3\text{Al}$ до $600\text{--}1000^\circ\text{C}$ ($0 \leq x \leq 1$) в реакционном пространстве происходят дегидрирование используемых гидридов и сильная активация металлов за счет разрушения связи Me-H . Образованные активные металлы мгновенно экзотермически взаимодействуют с алюминием. Об этом свидетельствуют как термограммы процесса (рис. 2) и ДТА кривые (рис. 3г,е,з), так и внешний вид образцов: никаких следов плавления не замечено. Одновременно при нагреве в атмосфере водорода очищаются оксидные пленки, которые обычно присутствуют на мелкодисперсных порошках. «Открытые связи» и очищенная поверхность порошков способствуют твердофазной диффузии металлов, минуя плавление алюминия.

Наномасштабные размеры кристаллитов (20-80 нм) используемых порошков гидридов титана и циркония, в свою очередь, активно способствуют быстрому формированию алюминидов за счет твердофазной диффузии при относительно низких температурах. Кроме того, во время ДТА исследований при температуре экзоэффектов ($670\text{--}680^\circ\text{C}$) была проведена закалка продуктов реакции. По данным РФА, продуктом закалки являлся триалюминид титана и циркония, что, в свою очередь, еще раз подтверждает факт твердофазного формирования триалюминидов в ГЦ при довольно низких температурах. Таким образом, в ГЦ создаются благоприятные условия для реализации твердофазного диффузионного механизма формирования триалюминидов титана и циркония. Аналогичные примеры твердофазного механизма формирования сплавов и интерметаллидов на основе тугоплавких металлов, минуя плавление исходных реагентов, показаны в работах [14-21].

В заключение отметим следующее. Синтезированы однофазные триалюминиды на основе двух металлов — титана и циркония, такие, как $\text{Ti}_{0,05}\text{Zr}_{0,2}\text{Al}_{0,75}$, $\text{Ti}_{0,1}\text{Zr}_{0,15}\text{Al}_{0,75}$, $\text{Ti}_{0,125}\text{Zr}_{0,125}\text{Al}_{0,75}$, $\text{Ti}_{0,15}\text{Zr}_{0,1}\text{Al}_{0,75}$, $\text{Ti}_{0,166}\text{Zr}_{0,084}\text{Al}_{0,75}$ и двухфазный $\text{Ti}_{0,2}\text{Zr}_{0,05}\text{Al}_{0,75}$. Показано, что существуют ограниченные твердые растворы триалюминидов на основе структуры типа $\text{D0}_{22}(\text{TiAl}_3)$, то время как растворимость в структуре типа $\text{D0}_{23}(\text{ZrAl}_3)$ существует в широком диапазоне составов от чистого ZrAl_3

до приблизительно 15 ат.% TiH_2 , что хорошо согласуется с данными работы [11].

Показано, что на формирование триалюминидов титана и циркония в ГЦ наиболее существенное влияние оказывают соотношение компонентов, температура и скорость нагрева исходной шихты.

Установлено, что в ГЦ происходит сильная активация металлов за счет разрушения связи $Me-H$ и их очистка от оксидной пленки. "Открытые связи" и очищенная поверхность порошков способствуют твердофазной диффузии алюминия, титана и циркония. Наномасштабные размеры кристаллитов (20-80 нм), используемых порошков гидридов титана и циркония, также способствуют быстрому формированию алюминидов за счет диффузии при относительно низких температурах. Все это создает благоприятные условия для реализации твердофазного диффузионного механизма формирования триалюминидов в ГЦ.

По сравнению с существующими методами синтез триалюминидов в ГЦ имеет существенные преимущества: относительно низкие температуры 700-1000°C, длительность процесса (30-60 мин), формирование однофазных триалюминидов происходит одностадийно.

ՏԻՏԱՆԻ ԵՎ ՅԻՐԿՈՆԻՈՒՄԻ ՆԻՄՔՈՎ ԵՌԱՅՈՒՄԻՆԻԴՆԵՐԻ ԶԵՎԱՎՈՐՄԱՆ ՄԵԽԱՆԻԶՄԸ ՆԻԴՐԻԴԱՅԻՆ ՅԻՎՈՒՄ

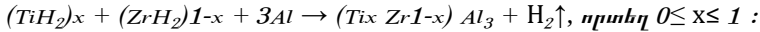
Գ. Ն. ՄՈՒՐԱԴՅԱՆ

Այլումինի հիմքով համաձուլվածքների հանդեպ հետաքրքրությունը կապված է նրանց որպես կառուցվածքային նյութեր հանդիսանալու կարևոր կիրառական նշանակության հետ բազմաթիվ բնագավառներում. ուղղմական արդյունաբերություն, ավիատիեզերական տեխնիկա, ատոմային և ջրածնային էներգետիկա, մեքենաշինություն, գործիքների արտադրություն, հաստոցաշինություն, էլեկտրոտեխնիկա, բժշկություն (կենսահամատեղելի նյութեր) և այլն:

Աշխատանքի նպատակ է հանդիսացել IV խմբի անցումային երկու մետաղներով՝ Ti և Zr , այլումինիդների ձևավորման պայմանների ուսումնասիրությունը հիդրիդային ցիկլում (ՀՑ)՝ մշակված ՀՀ ԳԱԱ Քիմիական ֆիզիկայի ինստիտուտի Բարձրջերմաստիճանային սինթեզի լաբորատորիայում: ՀՑ մեթոդի էությունը կայանում է նրանում, որ համաձուլվածքների և միջմետաղական միացությունների (ՄՄՄ) սինթեզի համար որպես ելանյութեր օգտագործվում են մետաղների հիդրիդները: Այդ կերպ երկու և ավելի հիդրիդների (կամ հիդրիդի և այլ մետաղի) համասեռ խառնուրդի տաքացման և ջրածնի անջատման ժամանակ հիդրիդների քայքայման ջերմաստիճանից փոքր-ինչ բարձր ջերմաստիճաններում տեղի է ունենում ամուր և հոծ համաձուլվածքների կամ ՄՄՄ ձևավորում: Խնդիր է դրվել բացահայտել ՀՑ-ում $xTiH_2-(1-x)ZrH_2-3Al$ համակարգում եռալումինիդների ֆազերի ձևավորման մեխանիզմի վրա ազդող օրինաչափությունները: Ցույց է տրվել ստացվող այլումինիդների բնութագրերի վրա ZrH_2 և TiH_2 և Al փոշիների ելային խառնուրդում բաղադրիչների հարաբերակցության, ռեակցիոն խառնուրդի սեղմման ճնշումների, տրվող ջերմաստիճանների և տաքացման արագությունների ազդեցությունները: Հետազոտություններն իրականացնելու համար բարձրջերմաստիճանային ինքնատարածվող սինթեզի (ԲԻՍ) մեթոդով սինթեզվել են ZrH_2 և TiH_2 հիդրիդները, որոնք մանրացվել են մինչև 50 մկմ-ից փոքր ֆրակցիաներ: Փորձերն իրա-

կանացվել են Հերմետիկ սարքավորման մեջ, որը բաղկացած է կվարցային ռեակտորից, վառարանից և այդ նույն ռեակտորում վակուումի ու ջերմաստիճանի կարգավորման սարքերից: ՀՑ պրոցեսը տարվել է 600-1000°C ջերմաստիճաններում: Նմուշների նույնա-կանացման համար օգտագործվել են քիմիական անալիզի մեթոդը՝ ջրածնի պարունակության որոշման համար (պիրոլիզի եղանակ), դիֆերենցիալ ջերմային (ԴՏԱ, դերիվատոգրաֆ Չ-1500, Դառք.=1000°C, տաքացման արագությունը 20°C/րոպե) և ռենտգենաֆազային (ՌՖԱ, դիֆրակտոմետր DPOH-0.5) անալիզի եղանակները:

Եռալյումինիդների սինթեզն իրականացվել է հետևյալ ռեակցիայով.



Նկարագրվել է ստացվող նյութերի ձևավորման հետևյալ մեխանիզմը. $xTiH_2 + (1-x)ZrH_2 + 3Al$ կառուցվածքի խառնուրդի 600-1000°C տաքացման ժամանակ տեղի է ունենում օգտագործվող հիդրիդների դեհիդրում և մետաղների ակտիվացում ի հաշիվ Me-H կապի քանդման: Միաժամանակ, ջրածնի միջավայրում մաքրվում են օքսիդային թաղանթները, որոնք սովորաբար գոյություն ունեն մանրադիսպերս փոշիների հատիկների վրա: «Բաց կապերը» և փոշեհատիկների մակերեսային շերտի մաքրումը նպաստում են մետաղների պինդ ֆազային դիֆուզիային: Ակտիվ մետաղներն ակնթարթորեն էկզոթերմիկ փոխազդեցության մեջ են մտնում ալյումինի հետ 670-680°C ջերմաստիճաններում՝ չրջանցելով ալյումինի հալումը: Այդ մասին են վկայում ինչպես պրոցեսի թերմոգրամմաները և ԴՏԱ կորերը, այնպես էլ նմուշների արտաքին տեսքը. հալման հետքեր չեն նկատվել: Սինթեզվել են միաֆազ եռալյումինիդներ, ինչպիսիք են $Ti_{0.05}Zr_{0.2}Al_{0.75}$; $Ti_{0.1}Zr_{0.15}Al_{0.75}$; $Ti_{0.125}Zr_{0.125}Al_{0.75}$; $Ti_{0.15}Zr_{0.1}Al_{0.75}$; $Ti_{0.166}Zr_{0.084}Al_{0.75}$, ինչպես նաև երկֆազ $Ti_{0.2}Zr_{0.05}Al_{0.75}$ -ը: Հայտնի է, որ գոյություն ունեն սահմանափակ պինդ լուծույթներ DO_{22} - $TiAl_3$ կառուցվածքի հիմքով, այն դեպքում, երբ DO_{23} - $ZrAl_3$ տիպի կառուցվածքի հիմքով լուծելիություն գոյություն ունի բաղադրությունների լայն շրջանակում՝ սկսած մաքուր $ZrAl_3$ -ից մինչև TiH_2 -ի մոտ 15% պարունակության, ինչը լավ համաձայնեցվում է արված աշխատանքի տվյալների հետ: Եռալյումինիդների սինթեզի գոյություն ունեցող մեթոդների համեմատությամբ ՀՑ մեթոդն ունի էական առավելություններ. համեմատաբար ցածր ջերմաստիճաններ 700-1000°C, և պրոցեսի կարճ տևողություն՝ 30-60 րոպե, միաֆազ եռալյումինիդների ձևավորումը տեղի է ունենում մեկ փուլով:

THE MECHANISM OF FORMATION IN HYDRIDE CYCLE OF TITANIUM AND ZIRCONIUM BASED TRI-ALUMINIDES

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 interest in the aluminum-based alloys is related to their numerous and important practical applications as construction materials: in the defense and aerospace industry, nuclear and hydrogen energy, shipbuilding, automobile and other sectors of the transport machine building, metalworking and chemical industry, in machinery and mechanical engineering, tool-making, radio and electrical engineering, in medicine (biocompatible materials), etc.

The goal of the present work was to study the formation of aluminides, containing two transition metals of IV group, Ti and Zr, using "hydride cycle" (HC) method

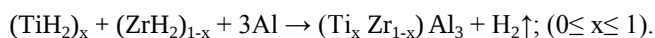
elaborated in the Laboratory of High-Temperature Synthesis of A.B. Nalbandyan Institute of Chemical Physics of the Armenian National Academy of Sciences.

The gist of this method is the use of hydrides of transition metals as starting materials for synthesis of alloys and intermetallides. At heating a compacted powder mixture of two or more hydrides (or hydrides and metals) and hydrogen removal at a temperature slightly higher than that for hydrides dissociation, the strong, nonporous alloy or intermetallide is formed.

The objective of the work was to identify the basic regularities, which affect the mechanism of formation in hydride cycle of tri-aluminides in the $x\text{TiH}_2-(1-x)\text{ZrH}_2-3\text{Al}$.

The results of performed studies revealed: a) the ratio of ZrH_2 , TiH_2 and Al powders, b) the pressure at compacting, c) the temperature and d) the rate of heating influencing the characteristics of formed aluminides.

The studies were carried out in a hermetic installation consisting of a quartz reactor and furnace, equipped with the devices for control the vacuum and temperature. HC process was carried out at temperatures of $900\div 1000^\circ\text{C}$. At conducting the present study, preliminary, TiH_2 (H_2 content 4.01 wt.%) and ZrH_2 (H_2 content 2 wt.%) were synthesized by Self-propagating High-temperature Synthesis (SHS) method. The hydrides were crushed to fractions $< 50\text{ }\mu\text{m}$. Tri-aluminides were synthesized in accordance with the reaction:



The obtained samples were examined using the chemical, differential-thermal (DTA, derivatograph Q-1500) and X-ray (XRD, diffractometer DRON-0.5) analyses.

The obtained results prove the following mechanism of Ti and Zr based tri-aluminides formation in HC: a) at heating of $x\text{TiH}_2 + (1-x)\text{ZrH}_2 + 3\text{Al}$ ($0 \leq x \leq 1$) charge up to $600\text{--}1000^\circ\text{C}$, the dehydrogenation of the hydrides and strong activation of the metals due to destruction of Me-H bonds take place; b) simultaneously, at heating in the hydrogen atmosphere, the normally present on the fine powders oxide films are cleaned off; c) the "open bonds" and cleaned powder surfaces promote the solid-phase inter-diffusion of metals; d) the formed active metals instantly react with aluminum at $670\text{--}680^\circ\text{C}$ exothermically, escaping aluminum melting. This is evidenced by the thermal images of the process and the DTA curves, as well as by the physical appearance of the samples - no traces of melting are observed. $\text{Ti}_{0.05}\text{Zr}_{0.2}\text{Al}_{0.75}$; $\text{Ti}_{0.1}\text{Zr}_{0.15}\text{Al}_{0.75}$; $\text{Ti}_{0.125}\text{Zr}_{0.125}\text{Al}_{0.75}$; $\text{Ti}_{0.15}\text{Zr}_{0.1}\text{Al}_{0.75}$; $\text{Ti}_{0.166}\text{Zr}_{0.084}\text{Al}_{0.75}$ single-phase and $\text{Ti}_{0.2}\text{Zr}_{0.05}\text{Al}_{0.75}$ two-phase tri-aluminides were synthesized.

It was shown that on the basis of TiAl_3 with D0_{22} type structure, the solubility of ZrAl_3 is limited, while in ZrAl_3 with D0_{23} type structure, the solubility of TiAl_3 exists in a wide range of concentrations up to approximately 15 at.% TiH_2+3Al .

The synthesis of tri-aluminides in HC has significant advantages compared to the existing methods: a) relatively low temperature ($700\text{--}1000^\circ\text{C}$), b) short time (30-60 min) of processing and c) one-step formation of mono-phase tri-aluminides.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Karpets M.V., Milman Yu.V., Barabash O.M., Korzhova N.P., Senkov O.N., Miracle D.B., Legkaya T.N., Voskoboynik I.V.* // Intermetallics, 2003, №11, p. 241.
- [2] *Knipling Kh.Ed.* A dissertation submitted to the graduate school in partial fulfillment of the requirements for the degree doctor of philosophy Evanston, Northwestern University IL, 2006.
- [3] *Lee K.M., Lee J.H., Moon I.H.* // Scr. Metall. Mater., 1993, v. 29, p. 737.

- [4] *Dezellus Olivier, Gardiola B., Andrieux J.* // Journal of Phase Equilibria and Difusion, ASM International, 2014, №35(2), p. 120. HAL Id: hal-00960312, <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-00960312>.
- [5] *Knipling K.E., Dunand D.C., Seidman D.N.* // Acta Mater., 2008, v. 56(6), p. 1182.
- [6] *Tretyachenko L.* // ed. Effenberg G., Ilyenko S. Landolt-Börnstein – Group IV Physical Chemistry Springer-Verlag GmbH, Heidelberg, 2005. p. 334. http://materials.springer.com/lb/docs/sm_lbs_978-3-540-31694-7_29.
- [7] *Zhang L., Eskin D.G., Katgerman L.* // J Mater Sci , 2011 v.46, p. 5252. DOI 10.1007/s10853-011-5463-2.
- [8] *Tsunekawa S., Fine M.E.* // Scr. Metall., 1982, №16, p. 391.
- [9] *Tanda D., Tanabe T., Tamura R., Takeuchi S.* // Materials Science and Engineering: 2004, v. 387-389, p. 991.
- [10] *Yoshonobu Miyajima, Kazuhiro Ishikawa, Kiyoshi Aoki.* // Materials Transaction, 2002, v.43, №5, p.1088.
- [11] *Knipling Keith E, Dunand David C, Seidman David N.* // Acta Materialia, 2008, v.56, Issue 1, p. 114.
- [12] *Dolukhanyan S.K.* // Edited by. A.A Borisov, L. De Luca, A. Merzhanov Translated by Y.B. Scheck, Combustion Science and Technology Book Series, New York: Taylor & Francis, 2002, v. 5, p. 219.
- [13] *Dolukhanyan S.K., Aleksanyan A.G., Shekhtman V.Sh., Hakobyan H.G., Mayilyan D.G., Aghadjanyan N.N., Abrahamyan K.A., Mnatsakanyan N.L., Ter-Galstyan O.P.* // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis, 2010, v. 19, №2, p. 85. © Allerton Press, Inc., 2010. DOI:10.3103/S1061386210020020
- [14] *Долуханян С.К., Алексанян А.Г., Тер-Галстян О.П., Шехтман В.Ш., Сахаров М.К., Абросимова Г.Е.* // Химическая физика, 2007, №26(11), с. 36.
- [15] *Hakobyan H.G., Aleksanyan A.G., Dolukhanyan S.K., Mnatsakanyan N.L.* // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis, 2010, v. 19, №1, p. 49. Allerton Press. Inc. 2010. DOI:10.3103/S1061386210020085
- [16] *Aleksanyan A.G., Dolukhanyan S.K., Shekhtman V.Sh., Huot J., Ter-Galstyan O.P., Mnatsakanyan N.L.* // Jour. Alloys & Comp., 2011, v. 509, p. 786. doi:10.1016/j.jallcom.2010.12.078
- [17] *Aleksanyan A.G., Dolukhanyan S.K., Shekhtman V.Sh., Khasanov S.S., Ter-Galstyan O.P., Martirosyan M.V.* // Int. Jour. Hydrogen Energy, 2012 v. 37, p. 14234. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.07.006>
- [18] *Dolukhanyan S.K., Aleksanyan A.G., TerGalstyan O.P., Shekhtman V.Sh., Mnatsakanyan N.L.* // International Journal of Self Propagating HighTemperature Synthesis, 2014, v.23, №2, p. 78. Allerton Press, Inc., 2014.
- [19] *Долуханян С.К., Тер-Галстян О.П., Алексанян А.Г., Акопян А.Г., Мнацаканян Н.Л., Шехтман В.Ш.* // Химическая физика, 2015, т. 34, №9, с. 1.
- [20] *Мурадян Г.Н.* // Хим. ж. Армении, 2016, т. 69, №4, с. 416.
- [21] *Aleksanyan A.G, Dolukhanyan S.K., Ter-Galstyan O.P., Mnatsakanyan N.L.* // International journal of hydrogen energy, 2016, v. 41, p. 13521.