

ՀՀ ԳԱԱ Ա.Բ. ՆԱԼԲԱՆԴՅԱՆԻ ԱՆՎԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՖԻԶԻԿԱՅԻ ԻՆՍՏԻՏՈՒՏ

ՄՈՒՐԱԴՅԱՆ ԳԱՌՆԻԿ ՆՈՐԻԿԻ

ՀԻՐԻԴԱՅԻՆ ՑԻԿԼՈՒՄ ՏԻՏԱՆԻ, ՑԻՐԿՈՆԻՈՒՄԻ ԵՎ ՆԵՈՔԻՈՒՄԻ
ԱԼՅՈՒՄԻՆԻԴՆԵՐԻ ՁևԱՎՈՐՈՒՄԸ ԵՎ ԴՐԱՆՑ ՀԻՐԻԴՆԵՐԻ ՄԻՆԹԵԶԸ ԲԻՍ
ՄԵԹՈԴՈՎ

Բ.00.04 – «Ֆիզիկական քիմիա» մասնագիտությամբ
քիմիական գիտությունների թեկնածուի
գիտական աստիճանի հայցման ատենախոսություն

ՄԵՂՄԱԳԻՐ

ԵՐԵՎԱՆ 2020

ИНСТИТУТ ХИМИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ им. А.Б. НАЛБАНДЯНА НАН РА

МУРАДЯН ГАРНИК НОРИКОВИЧ

ФОРМИРОВАНИЕ АЛЮМИНИДОВ ТИТАНА, ЦИРКОНИЯ И НИОБИЯ В
ГИДРИДНОМ ЦИКЛЕ И СИНТЕЗ ИХ ГИДРИДОВ МЕТОДОМ СВС

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук по специальности
02.00.04 – «Физическая химия»

ЕРЕВАН – 2020

Ատենախոսության թեման հաստատվել է ՀՀ ԳԱԱ Ա.Բ. Նալբանդյանի անվան Քիմիական ֆիզիկայի ինստիտուտի գիտական խորհրդի կողմից

Գիտական ղեկավար՝ տեխնիկ. գիտ. դոկտոր, պրոֆեսոր Ս.Կ. Դոլուխանյան

Պաշտոնական ընդդիմախոսներ՝ քիմ. գիտ. դոկտոր Ս.Գ. Արսենյան
տեխ. գիտ. թեկնածու Մ.Ա. Սեվոստյանով

Առաջատար կազմակերպություն՝ Դաշնային պետական ինքնավար բարձրագույն ուսումնական հաստատություն «Ազգային հետազոտական տեխնոլոգիական համալսարան «ՄՊՆՀԻ» (ԱՀՏՀ «ՄՊՆՀԻ»), Մոսկվա

Պաշտպանությունը կայանալու է 2020թ. նոյեմբերի 12-ին ժ. 14:30-ին, ՀՀ ԳԱԱ Ա.Բ. Նալբանդյանի անվան Քիմիական ֆիզիկայի ինստիտուտում գործող ՀՀ ԲՈԿ-ի 017 «Ֆիզիկական և անօրգանական քիմիա» մասնագիտական խորհրդի նիստում (0014, Երևան, Պ. Սևակի փողոց, 5/2):

Ատենախոսությանը կարելի է ծանոթանալ ՀՀ ԳԱԱ Ա.Բ. Նալբանդյանի անվան Քիմիական ֆիզիկայի ինստիտուտի գրադարանում:

Սեղմագիրն առաքված է 2020թ. սեպտեմբերի 30-ին:

Մասնագիտական խորհրդի գիտական քարտուղար,
ֆիզ-մաթ. գիտությունների թեկնածու՝ Հ.Պ. Սարգսյան

Тема диссертации утверждена ученым советом Института Химической Физики им. А.Б.Налбандяна НАН РА

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор С.К. Долуханян

Официальные оппоненты: доктор химических наук С.Д. Арсентьев
кандидат технических наук М.А. Севостянов

Ведущая организация: Федеральное государственное автономное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» (НИТУ «МИСиС»), Москва

Защита диссертации состоится 12 ноября 2020 г. в 14:30 часов на заседании специализированного совета 017 ВАК РА «Физическая и неорганическая химия» при Институте химической физики им. А.Б.Налбандяна НАН РА (0014, Ереван, ул. П. Севака 5/2).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИХФ НАН РА.

Автореферат разослан 30 сентября 2020 г.

Ученый секретарь специализированного совета,
кандидат физ.-мат. наук

Г. П. Саркисян

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. В современном материаловедении остро стоит проблема разработки новых легких жаропрочных сплавов с рабочими температурами более 550-600°C. С этой точки зрения алюминиды переходных металлов являются весьма перспективными конструкционными материалами. Жаропрочные алюминиды металлов IV и V групп с управляемыми химическим и фазовым составами предназначены для эксплуатации в качестве конструкционных материалов в авиакосмическом и наземном двигателестроении, в оборонной промышленности, во многих ведущих отраслях машиностроения, химической и пищевой промышленности, электронике, в медицине, в качестве биосовместимых материалов и др. Наиболее важные характеристики алюминидов переходных металлов это - малая плотность (легкость), высокие температуры плавления, высокая механическая прочность, теплопроводность, электропроводность, сверхпроводимость, коррозионностойкость и др. В качестве конструкционных материалов алюминиды титана используются для первой стенки термоядерного реактора (ТЯР). «Легкие» алюминиды Me^{IV-V} в 3 раза дешевле материалов-конкурентов «тяжелых» никелевых сплавов (супер сплавов с плотностью 8-8.5 г/см³). Алюминиды на основе Me^{IV-V} являются не только конструкционными материалами, но и способны поглощать водород в больших количествах - накопители водорода (как аккумуляторы водорода).

Традиционные методы получения алюминидов Me^{IV-V} трудоемкие, продолжительные и многостадийные. Анализ литературных данных показал, что широкому применению алюминидов препятствуют существующие сложности промышленных технологий получения гомогенных сплавов заданного состава. Поиск новых эффективных методов получения алюминидов металлов с заданными физико-техническими свойствами является актуальной задачей.

Идея использования порошков гидридов тугоплавких металлов в качестве исходных материалов для получения сплавов возникла в Лаборатории высокотемпературного синтеза ИХФ НАН РА в ходе исследований СВС процессов в системах Me-H и разработки высокопроизводительного метода синтеза гидридов переходных металлов. Было показано, что нагрев скомпактированной смеси двух и более гидридов и удаление водорода при температурах чуть выше температур диссоциации гидридов, приводит к образованию прочных беспористых сплавов. Разработанный метод является перспективным для получения сплавов тугоплавких металлов и имеет не только прикладное, но и фундаментальное значение. Таким образом, в этой Лаборатории был создан ранее неизвестный высокоэффективный метод «гидридного цикла - ГЦ» для синтеза сплавов и интерметаллидов тугоплавких металлов.

В диссертационной работе использован метод ГЦ для исследований процесса формирования алюминидов металлов IV-V групп заданного химического и фазового составов. В работе также использован широко известный метод СВС для синтеза исходных гидридов переходных металлов и гидридов алюминидов.

Цель работы. Целью диссертационной работы является исследование процесса формирования бинарных и тройных алюминидов тугоплавких металлов IV-V групп в «гидридном цикле» из смеси соответствующих гидридов и алюминия, а также исследование процесса горения полученных алюминидов в водороде и синтез их гидридов в режиме СВС.

В рамки поставленной цели входили следующие фундаментальные и прикладные задачи:

- установление основных закономерностей формирования алуминидов в зависимости от соотношения компонентов реакционной смеси, усилия прессования, температуры, выдержки и скорости нагрева исходной шихты;
- определение зависимости фазового состава и параметров кристаллической решетки полученных алуминидов от условий процесса ГЦ;
- изучение абсорбционных характеристик алуминидов к водороду и термостойкости полученных гидридов алуминидов;
- проведение анализа особенностей формирования алуминидных фаз в системах TiH₂-Al, ZrH₂-Al, TiH₂-Al-ZrH₂, TiH₂-Al-NbH_{1.23};
- построение концентрационных треугольников (псевдофазных диаграмм состояния) указанных систем;
- установление оптимальных параметров синтеза алуминидов металлов IV-V групп для разработки перспективных технологических процессов.

На защиту выносятся следующие основные положения:

- экспериментальные результаты по исследованию процессов формирования бинарных и полиметаллических алуминидов металлов IV-V методом «Гидридного цикла» и синтез их гидридов методом СВС;
- закономерности формирования алуминидов в зависимости от основных параметров процесса ГЦ: соотношения содержания гидридов металлов и алюминия в исходной шихте, давления прессования реакционной шихты, температуры, выдержки и скорости нагрева образца;
- отличительные особенности формирования алуминидов металлов IV-V в зависимости от физико-химических характеристик используемых гидридов (содержания водорода, фазовых переходов при разложении, кинетики разложения и др.);
- твердофазный реакционно-диффузионный механизм формирования бинарных и поликомпонентных алуминидов в ГЦ;
- построение концентрационных треугольников (псевдофазных диаграмм состояния) для системы Ti-Al-Nb и для системы Ti-Al-Zr.

Научная новизна. Представленные в диссертационной работе результаты расширяют и развивают практические возможности принципиально нового метода ГЦ для синтеза алуминидов переходных металлов. Метод ГЦ в сочетании с методом СВС успешно использован для синтеза алуминидов, в частности:

1. Впервые проведены систематические исследования закономерностей формирования алуминидов в ГЦ в системах TiH₂-Al, ZrH₂-Al, TiH₂-Al-ZrH₂, TiH₂-Al- NbH_{1.23}.
2. Впервые установлено влияние параметров процесса (химических особенностей гидридов, соотношений исходных компонентов, фазовых превращений) на процесс формирования алуминидов металлов IV-V групп в ГЦ.
3. Впервые установлен механизм реакционной твердофазной диффузии при формировании алуминидов металлов IV-V групп в ГЦ.
4. В ГЦ впервые синтезировано более 30 алуминидов: однофазные α₂-Ti₃Al; γ-TiAl; TiAl₃; твердые растворы алюминия в цирконии состава Zr₃Al, сопровождаемые различными фазами (Zr₄Al₃; ZrAl; Zr₂Al₃); однофазные ZrAl₂; ZrAl₃; и тройные Ti_{0.35}Zr_{0.4}Al_{0.25}; Ti_{0.125}Zr_{0.125}Al_{0.75}; Ti_{0.55}Zr_{0.2}Al_{0.25}; Ti_{0.25}Al_{0.5}Nb_{0.25}; Ti_{0.45}Al_{0.28}Nb_{0.27} и др. Показано, что некоторые алуминиды, без предварительного дробления взаимодействуют с водородом в режиме СВС с образованием обратимых гидридов.

5. Построены два концентрационных треугольника - (псевдодиаграммы состояния), внутри которых показаны расположения однофазных, двух- и трех фазных алуминидов на основе титана, циркония и ниобия.

Практическая ценность. Учитывая преимущества метода ГЦ при синтезе алуминидов переходных металлов перед традиционными методами, на основании установленных оптимальных технологических параметров формирования наиболее используемых в промышленности алуминидов металлов IV-V групп, в том числе пригодных в качестве биосовместимых материалов (имплантанты), могут быть разработаны серии новых, высокоэффективных, неэнергоемких, экологически чистых, ресурсосберегающих технологий.

Установлены оптимальные режимы синтеза бинарных и многокомпонентных алуминидов металлов IV-V групп с высокой способностью к сорбции водорода в режиме СВС, с улучшенной кинетикой поглощения и диссоциации водорода, для создания перспективных автономных источников энергии многократного действия (потенциальные аккумуляторы водорода). В будущем эти результаты могут привести к разработке технологий прямого получения изделий заданной формы из гидридов алуминидов переходных металлов с последующей диссоциацией водорода.

Апробация работы. Основные положения и результаты диссертационного исследования докладывались и обсуждались на следующих конференциях: IV Международной конференции “Современные проблемы химической физики”, 2015г., Ереван; XIV Int. Symposium on self-propagating high temperature synthesis, 2017, Tbilisi (Georgia); V Научной конференции Армянского химического общества (с международным участием) “Актуальные задачи фундаментальной и прикладной химии”, 2017г., Ереван; V Международная конференция “Современные проблемы химической физики”, 2018г., Ереван; VI Научной конференции Армянского химического общества (с международным участием) “ВЫЗОВЫ XXI ВЕКА”, 2019 г, Ереван.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 13 печатных работ, в том числе 6 статей и 7 тезисов.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора (Глава 1), методики экспериментов (Глава 2), изложения результатов (Главы 3 и 4), обсуждения результатов, выводов и списка цитируемой литературы. Диссертационная работа изложена на 118 страницах и содержит 13 таблиц, 44 рисунка и 166 наименований библиографических ссылок.

Краткое содержание работы

Во введении обоснована актуальность темы, изложены цель, научная новизна, выносимые на защиту положения, практическая ценность полученных результатов.

В первой главе приведен литературный обзор по гидридам переходных металлов, по методам СВС и ГЦ, по алуминидам металлов IV-V групп и сделана постановка задачи исследований.

Во второй главе представлены методики экспериментов и анализов полученных соединений, а также сведения о используемых материалах.

В третьей и четвертой главах представлены экспериментальные данные, полученные при исследовании процессов формирования алуминидов в системах Ti-Al; Zr-Al; Ti-Nb-Al; Ti-Zr-Al.

В конце работы представлено обсуждение результатов исследований и приведены основные выводы и список использованной литературы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении приведена общая характеристика работы, обоснована актуальность выбранной темы диссертации, сформулированы цели и задачи исследования, изложены основные положения, выносимые на защиту.

В главе 1 представлен аналитический обзор литературы, где рассмотрены данные о свойствах, структуре, методах получения гидридов металлов IV-V группы и их применении. Сделан обзор о методе СВС, в том числе: синтез неорганических материалов в волне горения; синтез гидридов переходных металлов в режиме СВС. Далее особое внимание уделено анализу метода гидридного цикла синтеза сплавов и интерметаллидов тугоплавких металлов, разработанного в Лаборатории высокотемпературного синтеза в ИХФ НАН РА. Проведен анализ физико-химических свойств алюминидов переходных металлов, традиционных методов их получения и областей применения. В результате анализа литературы сделан вывод о возможности замены традиционных методов синтеза алюминидов перспективным методом гидридного цикла, имеющим существенные преимущества.

На основании обзора сформулирована цель проведения работы и задачи, которые следует решить для достижения поставленной цели.

В главе 2 описаны характеристики исходных металлов и методик проведения экспериментов и анализов синтезированных материалов.

Для проведения настоящих исследований предварительно методом СВС были синтезированы гидриды: титана TiH_2 (4,01 масс.% H_2) с ГЦК структурой ($a=4,460 \text{ \AA}$); циркония ZrH_2 (2.1 масс.% H_2) с ОЦТ структурой ($a=3,527 \text{ \AA}$; $c = 4,476 \text{ \AA}$) и ниобия $NbH_{1.23}$ (1.31 масс. % H_2) с орторомбической структурой ($a=4,451 \text{ \AA}$; $b=4,878 \text{ \AA}$; $c=3,453 \text{ \AA}$). Синтез 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. Образцы устанавливались в реактор, вакуумировались. Нагрев образца проводился до 1000°C .

Рентгенофазовый анализ продуктов горения проводили на дифрактометре марки ДРОН-0,5 и ДРОН-2 методом снятия дифрактограмм и распифровки их. Съемки производили на CuK_α излучении. Дифракционные картины сравнивали с данными (межплоскостными расстояниями) из Международной картотеки ASTM. **Химический анализ** бинарных и сложных гидридов проводили по определению водорода методом пиролиза в токе сухого кислорода при температуре до 1000°C .

Дифференциально-термический анализ проводился на дериватографе Q-1500 при нагреве образца до 1000°C со скоростью 20°C в мин. **Рентгеноспектральный микроанализ** проводился на сканирующем (растровом) электронном микроскопе VEGA TESCAN. Микроструктуру образцов наблюдали в режиме "BSE" и "SE". **Плотность образцов** измерялась методом гидростатического взвешивания.

В главе 3 диссертации представлены исследования процессов формирования алюминидов титана и циркония в гидридном цикле и их гидридов в режиме СВС.

Система Ti-Al. Диаграмма состояния Al-Ti характеризуется широкой областью твердых растворов на основе α - и β -Ti, наличием α_2 -Ti₃Al, γ -TiAl и тетрагональной TiAl₃ фаз. Формирование алюминидов в гидридном цикле происходит по реакции:

$xTiH_2 + (1-x)Al \rightarrow Ti_xAl_{1-x} + H_2\uparrow$, где $0.25 \leq x \leq 0.9$. На рис.1 представлены термограммы процесса формирования алюминидов титана (α -Ti₃Al; β -TiAl и γ -TiAl₃) в

ГЦ. При достижении нагрева исходной пихты до 650-680°C для всех исследуемых составов на термограммах наблюдаются экзоэффекты, обусловленные экзотермической реакцией титана с алюминием. С повышением температуры до 1000°C, формируются алюминиды титана. ДТА анализ пихты 75мол.%TiH₂+25мол.%Al проводился с целью выяснения происходящих термических эффектов при нагреве до 1000°C. Как видно из рис. 2 на ДТА кривых наблюдаются два эндоэффекта: первый при 480°C соответствует началу диссоциации гидрида титана, второй при 600°C полной диссоциации гидрида. На этой же кривой наблюдается один экзоэффект при 640°C. Эндопик, который мог бы быть обусловлен плавлением алюминия, не наблюдается. На TG кривой 3 (рис. 2), начиная с 340°C, наблюдается потеря веса образца за счет диссоциации водорода.

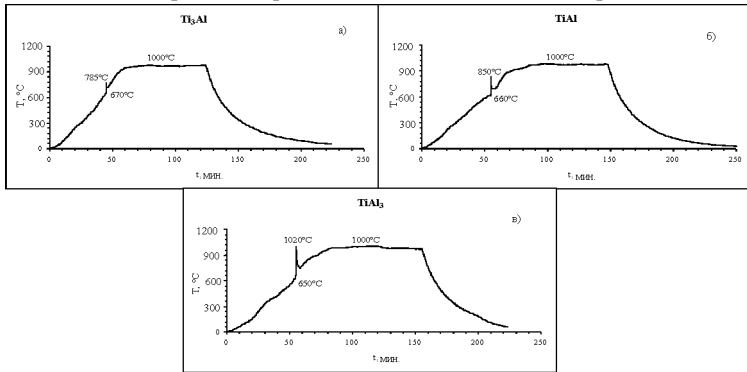


Рис. 1. Термограммы процесса формирования алюминидов титана в ГЦ:
а) α-Ti₃Al; б) γ-TiAl; в) TiAl₃.

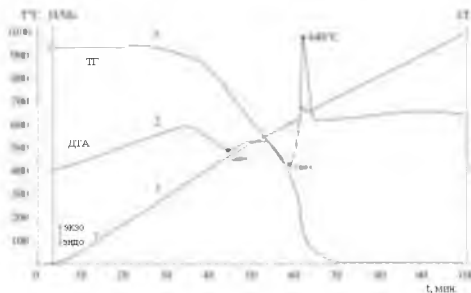


Рис. 2. ДТА кривые при нагреве пихты 75мол.%TiH₂+25мол.%Al до 1000°C.

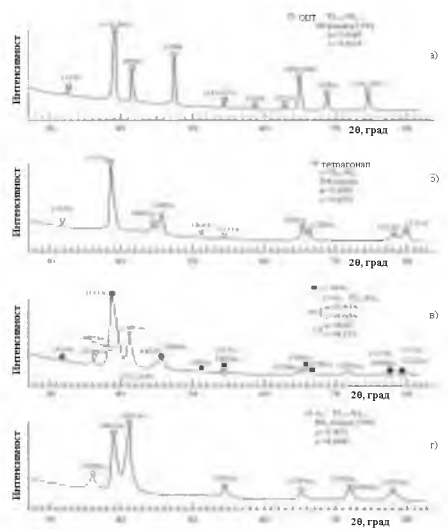


Рис. 3. Дифракционные картинки алюминидов титана.

На рис. 3 представлены дифракционные картины полученных алюминидов титана: а) однофазный тетрагональный $TiAl_3$; б) однофазный γ - $TiAl$ с тетрагональной структурой; в) фазы γ - $TiAl$ + α_2 - Ti_3Al ; г) гексагональный однофазный α_2 - Ti_3Al . Полученные компактные алюминиды титана бедные алюминием без дробления взаимодействуют с водородом в режиме горения ($P_H=5-10$ атм; $T_{гор.}=500-650^\circ C$), образуя гидриды: $Ti_{0.9}Al_{0.1}H_{1.17}$; $Ti_{0.8}Al_{0.2}H_{1.15}$; $Ti_{0.75}Al_{0.25}H_{1.0}$ с содержанием водорода 2.27-2.57 масс. %.

На рис. 4 представлены микроструктуры алюминидов титана, полученных в ГЦ: а) Ti_3Al б) $TiAl$ и в) $TiAl_3$.

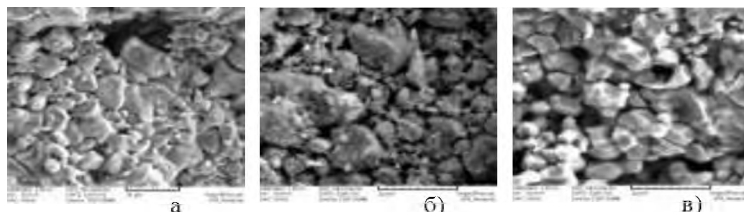


Рис. 4. Микроструктуры алюминидов титана: а) Ti_3Al ; б) $TiAl$ и в) $TiAl_3$.

Система Zr-Al. Система Zr-Al характеризуется образованием десяти соединений. Формирование алюминидов циркония в режиме ГЦ происходит по реакции: $xZrH_2 + (1-x)Al \rightarrow \text{сплав } Zr_xAl_{(1-x)} + H_2 \uparrow$.

В ГЦ исследовались все составы алюминидов циркония, известные по диаграмме состояния. Прецизионные съемки термограмм процесса формирования алюминидов циркония в ГЦ показали (рис.4), что при достижении нагрева исходной пихты до $650-670^\circ C$ для всех исследуемых составов на термограммах наблюдаются экзотермические пики, а развиваемые температуры экзотермических пиков ($T_{э.э}$) с увеличением содержания алюминия растут. По данным РФ анализа в ГЦ синтезированы твердые растворы Al в Zr; однофазный гексагональный $ZrAl_2$ ($a=5.279$; $c=8.736$) и тетрагональный $ZrAl_3$ ($a=4.015$; $c=17.35$). Формирование алюминидов циркония в ГЦ протекает несколько иначе, чем формирование алюминидов титана. Судя по полученным термограммам ГЦ при достижении $640-670^\circ C$ наблюдаются экзотермические пики, свидетельствующие о начале формирования алюминидов циркония. Эндотермических пиков разложения гидрида циркония и плавления алюминия на термограмме ГЦ не зарегистрировано. Для выяснения природы происходящего экзотермического эффекта (состав $3ZrH_2+Al$) процесс ГЦ был приостановлен при $720^\circ C$ (закалка). По данным РФ анализа продуктом «закалки» являлся тв.р. Al в ГЦК $ZrH_{1.55}$ с параметром решетки $a=4.764 \text{ \AA}$, содержащий 1.35 масс.% H_2 . Фактически полного разложения ZrH_2 не происходит, и алюминий взаимодействует с промежуточным продуктом разложения – ГЦК гидридом ($ZrH_{1.55}$), с образованием алюмогидрида циркония с расчетной формулой $Zr_3AlH_{4.11}$ ($Zr_{0.75}Al_{0.25}H_{1.03}$). После завершения процесса ГЦ, т.е. после повышения температуры до $1000^\circ C$ и остывания, формируются тв.р. Al в Zr и другие алюминидные фазы. Подтверждение этому получено при рассмотрении данных ДТА анализа пихты ($3ZrH_2+Al$; ZrH_2+2Al и ZrH_2+3Al), проводимого в условиях, близких к условиям ГЦ. На рис.5 представлены ДТА кривые для $3ZrH_2+Al$. На кривой 2 наблюдаются два эндотермических эффекта при $420^\circ C$ и $540^\circ C$, обусловленные разложением ZrH_2 до $ZrH_{1.5}$, один экзотермический эффект при $630^\circ C$, обусловленный взаимодействием Al с $ZrH_{1.5}$, и третий эндотермический эффект при $790^\circ C$ обусловленный полным разложением гидрида $Zr_3AlH_{4.11}$.

Таблица 1. Характеристики алуминидов циркония.

№	Формула	Химический состав		Фазовый состав	Параметры кристаллической решетки, Å	
		Zr/Al ат. %	Zr/Al мас. %		Эксперим. данные	Литературные данные
	Al	0/100	0/100	-	-	гпк, a=4.05
	Zr	100/0	100/0	-	-	гпу, a=3.232; c=5.147
1	Zr ₃ Al	75/25	91.03/8.97	тв.р. Al в Zr	a=3.239; c=5.168	куб., a=4.372
2	Zr ₂ Al	66.67/33.33	87.12/12.88	тв.р. Al в Zr	a=3.255; c=5.188	I4/MCM (140) тет. a=6.854; c=5.501 P6 ₃ /MMC (194) гек. a=4.894; c=5.928
3	Zr ₃ Al ₂	60/40	83.53/16.47	тв.р. Al в Zr	a=3.239; c=5.175	гек. a=7.63; c=6.998
4	Zr ₄ Al ₃	57.15/42.85	81.85/18.15	ZrAl ₂ тв.р. Al в Zr	a=5.279; c=8.755 a=3.235; c=5.188	гек. a=5.432; c=5.389
5	ZrAl	50/50	77.18/22.82	ZrAl ₂ следы ZrAl	a=5.293; c=8.737	орторомб., a=3.359; b=10.887; c=4.274 куб., a=4.073
6	Zr ₂ Al ₃	40/60	69.27/30.73	ZrAl ₂ следы др. фаз	a=5.276; c=8.732	орторомб., a=5.572; b=9.593; c=13.876
7	ZrAl ₂	33.33/66.67	62.84/37.16	гексагонал ZrAl ₂	a=5.279; c=8.736	гек., a=5.282; c=8.748
8	ZrAl ₃	25/75	52.99/47.01	тетрагонал ZrAl ₃	a=4.015; c=17.35	тетраг., a=4.013; c=17.32

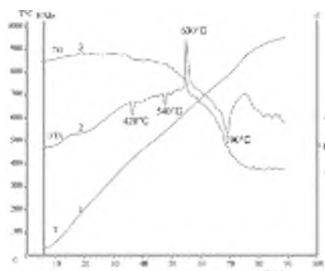


Рис.5. ДТА кривые при нагреве шихты 75мол%ZrH₂+25мол%Al до 1000°C.

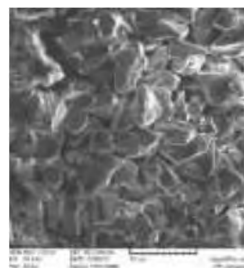
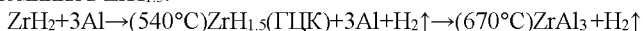


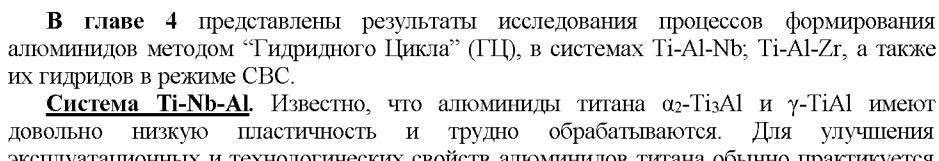
Рис.6. Микроструктура алуминида циркония ZrAl₃.

При этом, при температуре, близкой к температуре третьего эндоекта (790°C), на TG кривой 3 наблюдается резкая потеря веса образца за счет диссоциации водорода и сопровождается фазовым переходом. Эти данные хорошо согласуются с вышеописанными результатами «заковки» в ГЦ. Аналогичные картины на ДТА кривых наблюдаются и при анализе двух других составов ZrH_2+2Al и ZrH_2+3Al . Конечными продуктами ДТА, после 1000°C являются однофазные $ZrAl_2$ и $ZrAl_3$.

Поскольку в ГЦ очень быстро формируются твердые растворы Al в Zr (или в гидриде циркония), а температуры плавления твердых растворов алюминия в цирконии высокие ($T_{пл.} \sim 1380^\circ C$), поэтому алюминий не успевает расплавиться. Об этом свидетельствуют и внешний вид образцов - никаких следов плавления нет. Сопоставляя термограммы ГЦ и ДТА кривые можно сказать, что для всех приведенных составов в интервале 640-650°C наблюдаются экзотермические пики, обусловленные началом реакций. Исходя из вышеприведенных результатов, можно сказать, что формирование алюминидов циркония происходит по твердофазному механизму, минуя плавление. Интересно отметить, что формирование алюминида Zr_3Al в ГЦ отличается от формирования $ZrAl_2$ и $ZrAl_3$. Согласно данным ДТА и РФА анализов закаленных и конечных продуктов ГЦ и ДТА этих составов при температуре экзоектов (670-700°C), после частичного разложения ZrH_2 до $ZrH_{1.5}$, алюминий мгновенно реагирует с $ZrH_{1.5}$, с образованием $ZrAl_2$ и $ZrAl_3$ при указанных температурах. В данном случае уже алюмогидрид циркония не образуется. В богатых составах по алюминию (66.6 и 75 мол.% алюминия), водород вытесняется при внедрении алюминия в $ZrH_{1.5}$:

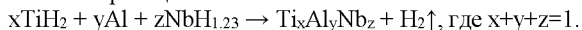


На рис. 6 представлена микроструктура алюминида циркония $ZrAl_3$.

Некоторые из полученных компактных алюминидов без дробления взаимодействуют с водородом в режиме горения ($P_{H_2}=5-10$ атм; $T_{гор.}=300-500^\circ C$), образуя гидриды, например $Zr_3AlH_{4.49}$ ($Zr_{0.75}Al_{0.25}H_{1.12}$) с содержанием водорода 1.47 масс.%.


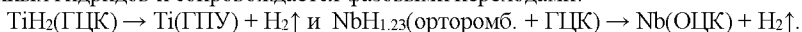
В главе 4 представлены результаты исследования процессов формирования алюминидов методом “Гидридного Цикла” (ГЦ), в системах Ti-Al-Nb; Ti-Al-Zr, а также их гидридов в режиме СВС.

Система Ti-Nb-Al. Известно, что алюминиды титана α_2 -Ti₃Al и γ -TiAl имеют довольно низкую пластичность и трудно обрабатываются. Для улучшения эксплуатационных и технологических свойств алюминидов титана обычно практикуется легирование, которое является одним из наиболее распространенных и эффективных способов повышения качества сплавов и интерметаллидов. Ниобий является часто используемым легирующим элементом, поскольку обладает высокой прочностью при повышенных температурах, исключительной пластичностью даже при криогенных температурах (до - 200°C), повышенными сверхпроводящими свойствами и др. В системе Ti-Al-Nb ниобий может стабилизировать β - фазу вплоть до комнатных температур. Добавление Nb до 12-25 ат. % стабилизирует ОЦК фазу, которая часто трансформируется в О-фазу (орторомбическую). О-фаза интерметаллидов на основе Ti-Al-Nb в литературе рассматривается как один из самых главных материалов для высокотемпературного применения. Исследования процесса формирования тройных алюминидов в гидридном цикле проводили согласно реакции:



При нагреве реакционной шихты на термограммах процесса формирования тройных алюминидов Ti_{0.5}Al_{0.23}Nb_{0.27}; Ti_{0.33}Al_{0.34}Nb_{0.33}; Ti_{0.125}Al_{0.75}Nb_{0.125} в ГЦ наблюдались экзопики при 610-650°C. С увеличением содержания алюминия температуры

экзотермических реакций возрастают с 690 до 1400°C. Дифференциально термический анализ (ДТА) проводился для тех же трех составов шихты (рис. 7): $(\text{TiH}_2)_{0.33} + \text{Al}_{0.34} + (\text{NbH}_{1.23})_{0.33}$, $(\text{TiH}_2)_{0.5} + \text{Al}_{0.23} + (\text{NbH}_{1.23})_{0.27}$ и $(\text{TiH}_2)_{0.125} + \text{Al}_{0.75} + (\text{NbH}_{1.23})_{0.125}$. Как мы видим на рис. 7а для состава $(\text{TiH}_2)_{0.5} + \text{Al}_{0.23} + (\text{NbH}_{1.23})_{0.27}$ на ДТА кривой 2 наблюдается четыре эндозффекта при 140, 300, 500 и 600°C, соответствующие диссоциации гидридов ниобия и титана, и один экзозффект, обусловленный реакцией формирования алуминида $\text{Ti}_{0.5}\text{Al}_{0.23}\text{Nb}_{0.27}$. На рис. 7а (ДТА кривая 2) эндопика, который мог бы быть обусловлен плавлением алюминия, не наблюдается. На том же рис. 7а на ТГ кривой 3 наблюдается резкая потеря веса образца за счет диссоциации водорода из указанных гидридов и сопровождается фазовыми переходами:



Очень интересная картина проявляется при ДТА анализе шихты другого состава - $(\text{TiH}_2)_{0.125} + \text{Al}_{0.75} + (\text{NbH}_{1.23})_{0.125}$, богатого алюминием (рис. 7б). Здесь наблюдаются пять эндозффектов: четыре, при 140, 300, 500 и 600°C, соответствуют разложению гидридов $\text{NbH}_{1.23}$ и TiH_2 , а пятый, при 660°C, по-видимому, связан с плавлением алюминия. Кроме того, на рис. 7б мы наблюдаем два экзозффекта при 760 и 890°C, появление которых, по данным РФА промежуточных продуктов, обусловлено экзотермическими реакциями образования алуминидов TiAl_3 и NbAl_3 , которые затем взаимно растворяются друг в друге, образуя в конце процесса однофазный алуминид (TiNbAl_6) с параметрами кристаллической решетки: $a = 5.429\text{\AA}$; $c = 8.847\text{\AA}$.

Анализ дифракционных картин, полученных интерметаллидов в системе Ti-Al-Nb показал (рис.8), что в гидридном цикле формируются алуминиды титана и ниобия с объемно-центрированной кубической (ОЦК, β_2 фазы) и с орторомбической (О-фаза) структурами.

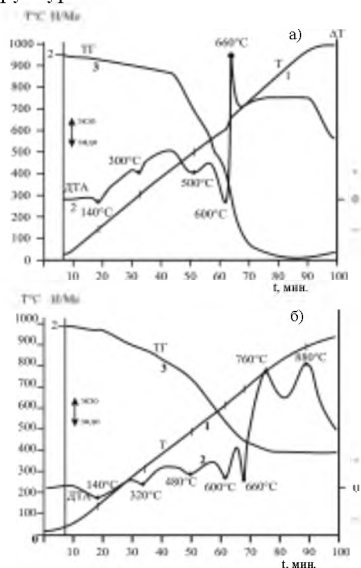


Рис. 7. ДТА кривые для смесей:
 а) $(\text{TiH}_2)_{0.5} + \text{Al}_{0.23} + (\text{NbH}_{1.23})_{0.27}$;
 б) $(\text{TiH}_2)_{0.125} + \text{Al}_{0.75} + (\text{NbH}_{1.23})_{0.125}$.

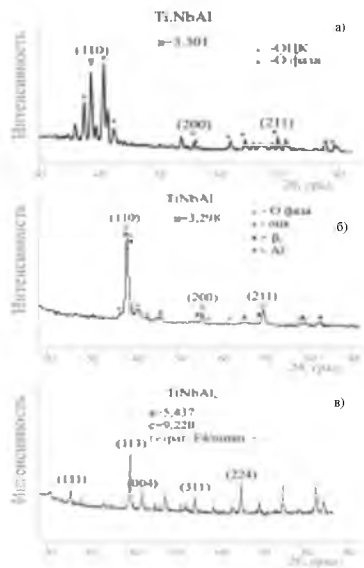


Рис. 8. Дифракционные картины алуминидов: а) $\text{Ti}_{0.333}\text{Al}_{0.333}\text{Nb}_{0.334}$; б) $\text{Ti}_{0.5}\text{Al}_{0.23}\text{Nb}_{0.27}$, в) $\text{Ti}_{0.125}\text{Al}_{0.75}\text{Nb}_{0.125}$.

На рис. 9 представлена микроструктура алюминида $Ti_{0.5}Al_{0.23}Nb_{0.27}$ синтезированного в ГЦ (а) и приведена идентификация фаз с помощью локального рентгеноспектрального анализа (б).

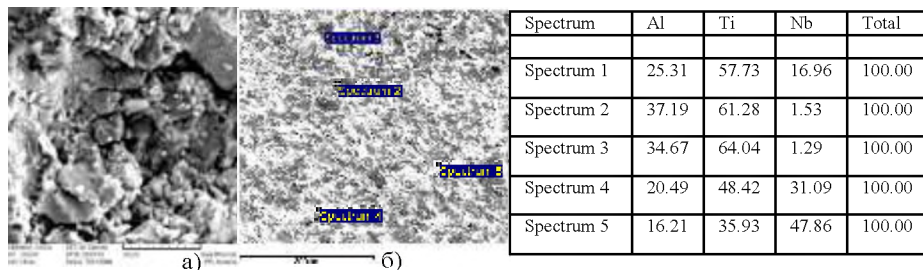


Рис. 9. а) Микроструктура алюминида $Ti_{0.5}Al_{0.23}Nb_{0.27}$ и б) точки проведения локального анализа.

Были также исследованы абсорбционные способности полученных в ГЦ алюминидов в системе Ti-Al-Nb к водороду, синтезированы гидриды алюминидов в режиме СВС и установлены их термические характеристики. Некоторые из полученных компактных алюминидов без дробления взаимодействуют с водородом в режиме горения ($P_H=5-10$ атм; $T_{гор}=300-500^\circ C$), образуя гидриды с содержанием водорода 0.32-2.31 масс. %.

По данным ДТА разложение гидридов алюминидов на основе титана и ниобия происходит при $540-560^\circ C$.

В последующем обсуждении, для наглядности, на основании полученных результатов, проведен графический анализ фазового состава при формировании соединений на основе Ti-Al-Nb. Диаграммы состояния являются надежной физико-химической основой управления не только химическим составом продуктов. Они позволяют уверенно анализировать ситуацию и предсказать фазовый состав конечных продуктов на основе исходного соотношения компонентов. При исследовании процессов формирования соединений в системе Ti-Al-Nb определены основные условия синтеза однофазных и многофазных продуктов реакции. Все эти данные удобно представить графически компактно на концентрационном треугольнике системы Ti-Al-Nb, подобно фазовым диаграммам.

Каждая точка диаграммы получена при нагреве образца до $T=1000^\circ C$. Учитывая, что процесс ГЦ относительно быстротечный (нагрев со скоростью 40 град/мин) и охлаждение продуктов от высоких температур происходит в течении 30 мин., можно считать, что продукты в какой-то мере «закалены». Ясно, что такое построение концентрационного треугольника нельзя считать изотермическим разрезом тройной диаграммы состояния. Тем не менее, и такое представление данных с определенными оговорками можно считать псевдодиаграммой состояния исследуемой системы. Таким образом, на концентрационном треугольнике показана связь состава исходной пшхты с фазовым составом конечного продукта ГЦ при данных условиях процесса. На основании результатов рентгенофазового анализа, полученных при изучении процессов формирования алюминидов титана и ниобия в ГЦ построен концентрационный треугольник - псевдофазовая диаграмма состояния системы Ti-Al-Nb (рис. 10), на сторонах которого нанесены составы алюминидов титана (Ti-Al) и ниобия (Nb-Al), и сплавов на основе Ti-Nb. Внутри треугольника показаны расположения тройных алюминидных фаз для 10-и составов, содержащих орторомбическую фазу.

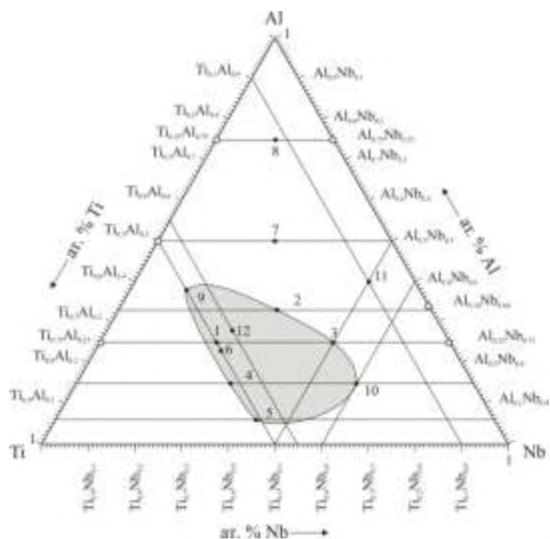


Рис.10. Концентрационный треугольник (ат.%) системы Ti-Al-Nb:
 1-Ti_{0.5}Al_{0.25}Nb_{0.25}; 2-Ti_{0.33}Al_{0.34}Nb_{0.33}; 3-Ti_{0.25}Al_{0.25}Nb_{0.5}; 4-Ti_{0.5}Al_{0.15}Nb_{0.33};
 5-Ti_{0.52}Al_{0.06}Nb_{0.42}; 6-Ti_{0.5}Al_{0.23}Nb_{0.27}; 7-Ti_{0.25}Al_{0.5}Nb_{0.25};
 8-Ti_{0.125}Al_{0.75}Nb_{0.125}; 9-Ti_{0.5}Al_{0.38}Nb_{0.12}; 10-Ti_{0.25}Al_{0.15}Nb_{0.6};
 11-Ti_{0.1}Al_{0.4}Nb_{0.5}; 12-Ti_{0.45}Al_{0.28}Nb_{0.27}.

Система Ti-Zr-Al. Процесс формирования алюминидов на основе титана и циркония в ГЦ изучался для трех составов, содержащих **25, 50 и 75 Al** мол. %.

При исследовании реакции: $(0.75-x)\text{TiH}_2 + x\text{ZrH}_2 + 0.25\text{Al} \rightarrow \text{Ti}_{0.75-x}\text{Al}_{0.25}\text{Zr}_x + \text{H}_2\uparrow$, (где $0 \leq x \leq 0.75$) на всех термограммах ГЦ при нагреве исходной шихты с ростом температуры, вследствие диссоциации соответствующих гидридов, наблюдались экзотермические пики при 650-670°C, свидетельствующие о взаимодействии титана и циркония с алюминием. На рис. 11а представлена термограмма ГЦ для состава Ti_{0.55}Al_{0.25}Zr_{0.2}. Для оценки тепловых эффектов, происходящих при нагреве шихты (0.55TiH₂+0.2ZrH₂+0.25Al) до 1000°C, проводился дифференциально-термический анализ (рис. 11б). На ДТА кривой 2 (рис. 11б) наблюдаются три заметных эндоэффекта при 150, 520, 640°C, обусловленные разложением исходных гидридов TiH₂ и частично гидрида ZrH₂. Как видно из рис. 11б экзотермический пик, наблюдаемый на ДТА кривой 2 при 670°C, хорошо совпадает с экзопиком наблюдаемым на термограмме ГЦ (рис. 11а) и свидетельствует о экзотермической реакции между продуктами разложения гидридов титана и циркония с алюминием. По данным РФА, закаленные при температуре 670°C промежуточные продукты являются сложными алюмогидридами на основе титана и циркония. Четвертый эндоэффект при 820°C обусловлен разложением промежуточного алюмогидрида. Конечный продукт реакции и в ГЦ, и после ДТА по данным РФА анализа (рис. 12а) является двухфазный алюминид состава Ti_{0.55}Al_{0.25}Zr_{0.2} (B₂ фаза; $a=3.318 + (\alpha_2) D_{019}$). На всех ДТА кривых при нагреве исходной шихты (0.75-x)TiH₂+x ZrH₂+0.25Al, с ростом температуры до 1000°C наблюдались аналогичные картины, только в зависимости от соотношения TiH₂/ZrH₂ изменялись глубина экзо и эндоэффектов.

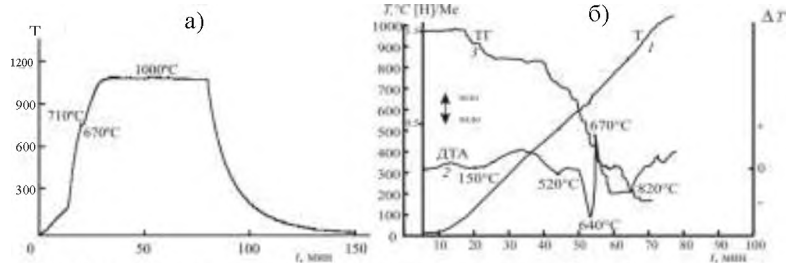


Рис.11. а - Термограмма формирования алюминида $Ti_{0.55}Al_{0.25}Zr_{0.2}$ в ГЦ; б - ДТА кривые при нагреве шихты $0.55TiH_2 + 0.2ZrH_2 + 0.25Al$.

На рис. 12 представлена микроструктура алюминида $Ti_{0.45}Zr_{0.3}Al_{0.25}$, синтезированного в ГЦ (а) и приведена идентификация фаз с помощью локального рентгеноспектрального анализа (б).

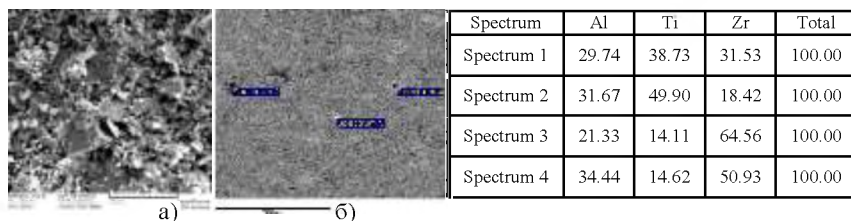


Рис.12. а) Микроструктура алюминида $Ti_{0.45}Zr_{0.3}Al_{0.25}(Ti_{0.4}Zr_{0.3}Al_{0.3})$ и б) точки проведения локального анализа.

Для выяснения абсорбционных свойств синтезированных алюминидов к водороду и влияния водорода на фазовый состав, полученные компактные таблетки алюминидов, без предварительного дробления, были сожжены в водороде при $P_{H_2}=10$ атм. В результате прохождения фронта горения ($T_f=300-430^\circ C$) синтезированы гидриды алюминидов с содержанием водорода 1.28-1.57% масс. На рис.13 представлены дифракционная картина: (а) для алюминида $Ti_{0.55}Al_{0.25}Zr_{0.2}$; (б) его гидрида $Ti_{0.55}Al_{0.25}Zr_{0.2}H_{0.67}$, который идентифицировать однозначно не представляется возможным. Все полученные гидриды обратимы: $Ti_{0.375}Al_{0.25}Zr_{0.375} + H_2 \leftrightarrow Ti_{0.375}Al_{0.25}Zr_{0.375}H_{0.99}$.

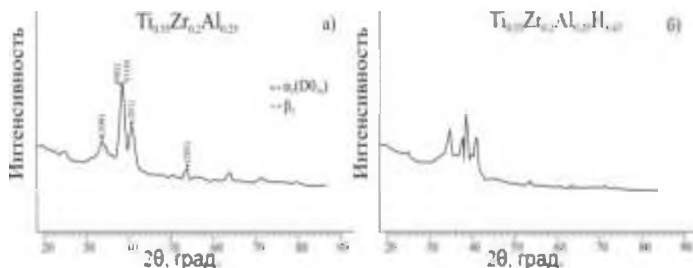


Рис.13. Дифракционные картины а) $Ti_{0.55}Al_{0.25}Zr_{0.2}$, б) $Ti_{0.55}Al_{0.25}Zr_{0.2}H_{0.67}$.

В системе, содержащей **50 мол.% Al** ($xTiH_2-(1-x)ZrH_2-Al$, разрез $TiAl-ZrAl$), был получен ряд двухфазных алюминидов на основе Ti, Al и Zr различных составов вокруг бинарной гамма-TiAl фазы (L1₀). Все экзоэффекты, зарегистрированные на термограммах

и на ДТА кривых, находятся в пределах 530-670°C. На рис. 14 представлены дифракционные картины $Ti_{0.2}Zr_{0.3}Al_{0.5}$ и $Ti_{0.4}Zr_{0.1}Al_{0.5}$.

Триалюминиды металлов 4 группы (Ti, Zr, Hf) и 5 группы (V, Nb, Ta) элементов кристаллизуются с объемно-центрированной тетрагональной $D0_{22}$ (для Al_3Ti) или $D0_{23}$ (для Al_3Zr) структурами.

Ниже представлены исследования реакций формирования триалюминидов двух металлов - титана и циркония в режиме ГЦ:

$(TiH_2)_x + (ZrH_2)_{1-x} + 3Al \rightarrow (Ti_xZr_{1-x})Al_3 + H_2\uparrow$; где $0 \leq x \leq 1$, (**75мол% Al**, разрез $TiAl_3$ — $ZrAl_3$;). На термограммах и ДТА кривых при 660-670°C наблюдались экзоэффекты для всех составов. Были получены однофазные и двухфазные триалюминиды. Закалка промежуточного продукта реакции при 670°C с последующим фазовым анализом подтвердила формирование триалюминида на этой стадии.

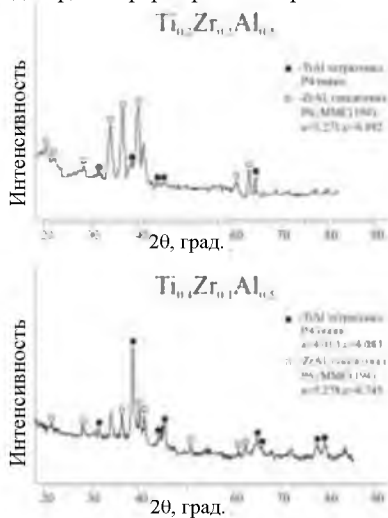


Рис. 14. Дифракционные картины $Ti_{0.2}Zr_{0.3}Al_{0.5}$ и $Ti_{0.4}Zr_{0.1}Al_{0.5}$.

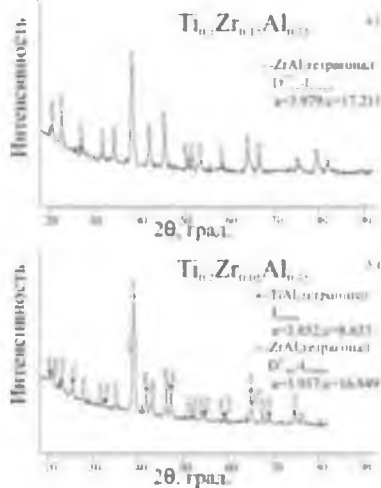


Рис. 15. Дифракционные картины алюминидов: а) $Ti_{0.1}Zr_{0.15}Al_{0.75}$ и б) $Ti_{0.2}Zr_{0.05}Al_{0.75}$.

На рис.15 представлены дифракционные картины однофазного ($Ti_{0.1}Zr_{0.15}Al_{0.75}$) и двухфазного $Ti_{0.2}Zr_{0.05}Al_{0.75}$ алюминидов. При содержании до 15 мол.% TiH_2 в шихте, образуются однофазные триалюминиды с тетрагональной кристаллической структурой $D0_{23}$ (близкой к структуре $ZrAl_3$, рис.15а). При содержании TiH_2 15 мол.%, на дифракционных картинах появляются следы фазы $TiAl_3$. Когда концентрация TiH_2 достигает 20 мол.%, образуется двухфазный алюминид $Ti_{0.2}Zr_{0.05}Al_{0.75}$, содержащий фазу $TiAl_3(D0_{22})$ и фазу $ZrAl_3(D0_{23})$ (рис. 15б).

На основании результатов рентгенофазового анализа, полученных при изучении процессов формирования алюминидов титана и циркония, аналогично концентрационному треугольнику для системы Ti-Al-Nb (рис.10), построен концентрационный треугольник для системы Ti-Al-Zr (псевдофазовая диаграмма состояния) (рис. 16) на сторонах которого нанесены составы алюминидов титана (Ti-Al), алюминидов циркония (Zr-Al) и ранее исследованных сплавов на основе Ti-Zr синтезированных методом ГЦ. Внутри треугольника показаны расположения однофазных и двух-трех фазных алюминидов на основе титана и циркония.

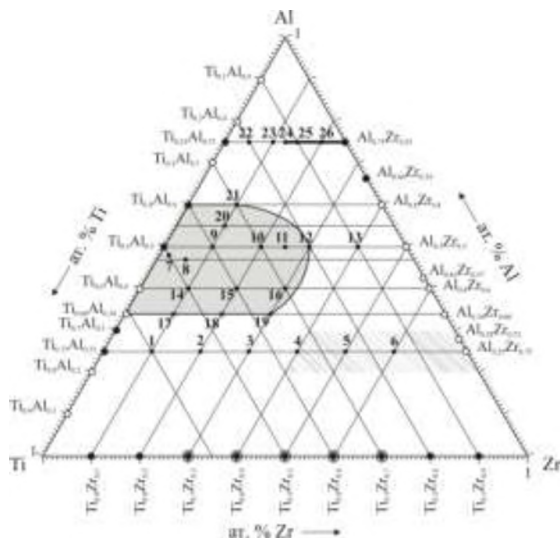


Рис. 16. Концентрационный треугольник системы Ti-Al-Zr.

На разрезе Ti₃Al – Zr₃Al (25% Al) показан фазовый состав алюминидов по точкам:

- 1-Ti_{0.65}Al_{0.25}Zr_{0.1}(D0₁₉ + B₂); 2-Ti_{0.55}Al_{0.25}Zr_{0.2}(B₂ + D0₁₉);
 3-Ti_{0.45}Al_{0.25}Zr_{0.3}(B₂ + D0₁₉); 4-Ti_{0.35}Al_{0.25}Zr_{0.4}(B₂ + Тв. раст. Al и Ti в Zr);
 5-Ti_{0.25}Al_{0.25}Zr_{0.5}(Тв. раст. Al и Ti в Zr + B₂); 6-Ti_{0.15}Al_{0.25}Zr_{0.6}(Тв. раст. Al и Ti в Zr + B₂).

На треугольнике выделена область (заштрихованная) алюминидов различных составов на основе твердых растворов титана и алюминия в цирконии.

На разрезе TiAl – ZrAl (50% Al) показан фазовый состав алюминидов по точкам:

- 7-Ti_{0.5}Al_{0.48}Zr_{0.02}(γ TiAl + X фаза); 8-Ti_{0.47}Al_{0.47}Zr_{0.06}(γ TiAl + Al₂Zr);
 9-Ti_{0.4}Al_{0.5}Zr_{0.1}(γ TiAl + Al₂Zr); 10-Ti_{0.3}Al_{0.5}Zr_{0.2}(Al₂Zr + γ TiAl);
 11-Ti_{0.25}Al_{0.5}Zr_{0.25}(Al₂Zr + γ TiAl); 12-Ti_{0.2}Al_{0.5}Zr_{0.3}(Al₂Zr + γ TiAl);
 13-Ti_{0.1}Al_{0.5}Zr_{0.4}; 14-Ti_{0.5}Al_{0.4}Zr_{0.1}; (γ TiAl + ZrAl₂); 15-Ti_{0.4}Al_{0.4}Zr_{0.2}(γ TiAl + ZrAl₂);
 16-Ti_{0.3}Al_{0.4}Zr_{0.3}(ZrAl₂ + γ TiAl); 17-Ti_{0.56}Al_{0.34}Zr_{0.1}(γ TiAl + ZrAl₂);
 18-Ti_{0.46}Al_{0.34}Zr_{0.2}(γ TiAl + ZrAl₂); 19-Ti_{0.36}Al_{0.34}Zr_{0.3}(γ TiAl + ZrAl₂);
 20-Ti_{0.35}Al_{0.55}Zr_{0.1}(γ TiAl + ZrAl₂); 21-Ti_{0.3}Al_{0.6}Zr_{0.1}(γ TiAl + ZrAl₂).

В зависимости от состава исходной шихты формируются фазы: γ-TiAl и гексагональный ZrAl₂ в различных соотношениях. На концентрационном треугольнике выделена область двухфазных алюминидов различных составов вокруг бинарной гамма-TiAl фазы (L₁₀).

На разрезе TiAl₃ – ZrAl₃ (75% Al) показаны однофазные и двухфазные триалуминиды (таблица 3): 22-Ti_{0.2}Al_{0.75}Zr_{0.05}(TiAl₃ + ZrAl₃); 23-Ti_{0.15}Al_{0.75}Zr_{0.1}(ZrAl₃ + следы TiAl₃);
 24-Ti_{0.125}Al_{0.75}Zr_{0.125}(ZrAl₃); 25-Ti_{0.1}Al_{0.75}Zr_{0.15}(ZrAl₃); 26-Ti_{0.05}Al_{0.75}Zr_{0.2}(ZrAl₃).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Проведенные исследования позволили выявить физико-химические особенности формирования алюминидов металлов IV и V групп в ГЦ. Исходя из результатов, полученных при исследовании закономерностей процессов, протекающих в ГЦ в системах TiH₂-Al; ZrH₂-Al; TiH₂-Al-ZrH₂ и TiH₂-Al-NbH_{1,23}, а также из данных ДТА,

которые проводились в условиях, близких к условиям ГЦ, был предложен следующий механизм формирования алюминидов металлов IV-V групп.

При нагреве (1000°C) скомпактированных смесей с участием одного гидрида металла (1), либо с участием двух гидридов металлов (2) при достижении 140-780°C происходит разложение TiH_2 ; ZrH_2 и $NbH_{1.23}$.

В гидридном цикле за счет разрушения связи $Me^{IV-V}-H$ в гидридах происходит сильная активация титана, циркония и ниобия. Одновременно, при нагреве в атмосфере выделившегося при диссоциации водорода, происходит очистка от окисной пленки, которая обычно присутствует на порошках металлов. В результате образуются очень активные титан, цирконий и ниобий, которые экзотермически взаимодействуют с алюминием по механизму реакционной твердофазной диффузии, при температуре ниже температуры плавления алюминия. В начале, уже при $T=600-640^\circ C$, на поверхности зерен металлов резко начинается экзотермическая реакция формирования триалюминидов – $MeAl_3$, температуры их плавления очень высокие, порядка $T_{пл.}=1680-2100^\circ C$, поэтому алюминий не успевает расплавиться ($T_{пл. алюминия}=660^\circ C$). Затем к концу процесса ГЦ при повышении температуры процесса до $T_{max}=1000^\circ C$, за счет дальнейшей диффузии алюминия в титан, цирконий и ниобий, происходит формирование конечных алюминидных фаз. Наномасштабные размеры кристаллитов (20-80нм) используемых порошков гидридов, в свою очередь, активно способствуют быстрому формированию алюминидов за счет диффузии при относительно низких температурах и создают благоприятные условия для реализации твердофазного диффузионного механизма. Твердофазный механизм формирования алюминидов переходных металлов в ГЦ предотвращает рост зерен и способствует синтезу наноструктурных сплавов (алюминидов). Было установлено, что формирование алюминидов циркония в ГЦ при нагреве $xZrH_2+(1-x)Al$, протекает иначе, чем в системах TiH_2-Al . В системе ZrH_2-Al с повышением температуры при 450-500°C происходит лишь частичное разложение гидрида циркония, после чего алюминий взаимодействует с промежуточным ГЦК гидридом циркония, с образованием алюмогидрида циркония. Дальнейшее повышение температуры процесса до 800-1000°C приводит к полному разложению алюмогидрида и формированию алюминидов циркония. С повышением температуры на всех термограммах ГЦ и на ДТА кривых 2 при 660-670°-940°C наблюдались экзоэффекты, обусловленные взаимодействием Ti, Zr и Nb с Al.

Эндоэффекта от плавления алюминия на термограммах ГЦ для смесей составов 75мол.% TiH_2 +25мол.%Al; 75% ZrH_2 +25%Al (Zr_3Al) не наблюдается. Также не наблюдается эндоэффекта плавления алюминия на ДТА кривых 2. Эндоэффект при 660°C наблюдался при ДТА анализе шихты состава $(TiH_2)_{0.125}+Al_{0.75}+(NbH_{1.23})_{0.125}$ (рис. 7б кривая 2), где содержание алюминия 75мол%. Появление эндоэффекта обусловленного плавлением алюминия на ДТА кривых для указанного состава можно объяснить относительно медленным нагревом шихты (20 град/мин), в то время как в ГЦ нагрев исходной шихты происходит со скоростью 45-50 град/мин. При такой скорости нагрева в ГЦ разложение гидридов титана, циркония и ниобия с образованием активированных металлов и взаимодействие их с алюминием происходит так быстро, что алюминий не успевает расплавиться в процессе ГЦ. Кроме того, на формирование алюминидов влияет высокая плотность скомпактированной смеси порошков указанных гидридов и алюминия. Вследствие высокой хрупкости порошков гидридов, зерна порошков внедряются друг в друга, образуя крепкий каркас. Это также способствует быстрому взаимодействию активированных металлов с алюминием. Тогда как в ДТА анализе используемая шихта имеет лишь насыпную плотность. Таким образом насыпная плотность исходной шихты и

относительно медленный ее нагрев способствуют появлению эндоэффекта, обусловленного плавлением алюминия при 660°C при ДТА анализе состава $(\text{TiH}_2)_{0.125} + \text{Al}_{0.75} + (\text{NbH}_{1.23})_{0.125}$.

Таким образом в описываемых экспериментах механизм формирования алюминидов можно объяснить как твердофазной диффузией, так и реакционной твердофазной диффузией. Реакционная твердофазная диффузия сильно схожа 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. Ранее было показано, что при формировании сплавов тугоплавких металлов в ГЦ первоначально происходит реакция разложения используемых исходных гидридов, предположим в самом верхнем (или внешнем) слое образца, с последующим активным растворением «освобожденных» металлов в друг друга. Образование твердого раствора (с решеткой металла растворителя) происходит в результате реализации атомной диффузии, т.е. перемещение атомов одного вещества в кристаллической решетке другого.

Формирование интерметаллических соединений в ГЦ 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 процессе ГЦ происходит разложение исходных гидридов, образуются очень активные титан, цирконий и ниобий, которые мгновенно экзотермически взаимодействуют с алюминием по механизму реакционной твердофазной диффузии. Примеры твердофазного механизма формирования сплавов и интерметаллидов на основе тугоплавких металлов, минуя плавление исходных реагентов, ранее были показаны при исследовании формирования сплавов тугоплавких металлов в ГЦ. Разница только в том, что формирование сплавов происходит лишь за счет твердофазной диффузии, а в случае формирования алюминидов происходит экзотермическое взаимодействие металлов IV-V групп с Al, т.е. происходит реакционная диффузия.

ВЫВОДЫ

1. Полученные результаты расширяют и подтверждают эффективность применения метода гидридного цикла. В ГЦ впервые синтезированы более 30 алюминидов: однофазные алюминиды - $\alpha\text{-Ti}_3\text{Al}$; $\gamma\text{-TiAl}$; TiAl_3 ; твердые растворы алюминия в цирконии состава Zr_3Al , сопровождаемые различными алюминидными фазами (Zr_4Al_3 ; ZrAl ; Zr_2Al_3), однофазные алюминиды ZrAl_2 ; ZrAl_3 и триалуминиды $\text{Ti}_{0.35}\text{Zr}_{0.4}\text{Al}_{0.25}$; $\text{Ti}_{0.55}\text{Zr}_{0.2}\text{Al}_{0.25}$; $\text{Ti}_{0.25}\text{Al}_{0.5}\text{Nb}_{0.25}$; $\text{Ti}_{0.45}\text{Al}_{0.28}\text{Nb}_{0.27}$ и др. Показано, что некоторые алюминиды, без предварительного дробления взаимодействуют с водородом в режиме СВС с образованием обратимых гидридов.
2. Показано, что на формирование алюминидов переходных металлов IV-V группы в ГЦ существенное влияние оказывают: соотношение исходных гидридов и алюминия; природа химической связи Me-H; фазовые переходы; дефектность структуры; физические свойства гидридов – пластичность, высокая диспергируемость до микронных, субмикронных и наномасштабных размеров в зерне порошка;

химические свойства (высокое содержание водорода, низкие температуры диссоциации).

3. Впервые показано, что в ГЦ формирование алюминидов протекает по механизму реакционной твердофазной диффузии.
4. Построены концентрационные треугольники, неравновесные псевдофазовые диаграммы состояния: для системы Ti-Al-Nb, на которой выделена область расщепления тройных алюминидных фаз внутри треугольника для 12-и составов, содержащих орторомбическую O-фазу; и для системы Ti-Al-Zr, на которой показаны расположения тройных алюминидных фаз внутри треугольника для 26 составов, содержащих α_2 -Ti₃Al₂B₂ + D0₁₉; γ -TiAl и др. фазы.
5. По сравнению с существующими методами синтез алюминидов на основе Me^{IV-V} групп в ГЦ имеет существенные преимущества: низкие температуры (~1000°C) и длительность процесса (30–60 мин); формирование алюминидов происходит в одну технологическую стадию. Синтез богатых алюминием составов с содержанием 75мол%Al (MeAl₃) происходит при сравнительно низких температурах (650-700°C).
6. Полученные результаты позволяют разработать серию новых, экологически чистых, высокоэффективных, неэнергоёмких, высокотехнологических процессов получения бинарных и многокомпонентных алюминидов переходных металлов и их гидридов. Разработка таких методов актуальна в современном материаловедении.

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

1. Мурадян Г.Н. Особенности формирования алюминидов циркония в режиме Гидридного цикла и в режиме СВС. Химический Журнал Армении, 2016, т.69, №4, с.416-427.
2. Долуханян С.К., Тер-Галстян О.П., Алексанян А.Г., Мурадян Г.Н., Мнацакян Н.Л. Формирование алюминидов титана и ниобия, индуцированных водородом в гидридном цикле. Химическая Физика, 2017, т.36, №4, с.1-11.
3. Мурадян Г.Н. Механизм формирования триалюминидов на основе титана и циркония в гидридном цикле. Химический журнал Армении, 2017, т.70, №3, с.323-336.
- 3a. Dolukhanyan S.K., Ter-Galstyan O.P., Aleksanyan A.G., Muradyan G.N., Mnatsakanyan N.L. Formation of titanium and niobium aluminides induced by hydrogen in the hydride cycle. Russian Journal of Physical Chemistry B, 2017, v.11, №2, pp.272–281.
4. Долуханян С.К., Мурадян Г.Н., Алексанян А.Г., Тер-Галстян О.П., Мнацакян Н.Л. Физико-химические особенности формирования алюминидов металлов IV и V групп в гидридном цикле. Международный научный журнал “Альтернативная энергетика и экология” (ISJAEE), 2018, № (13-15), pp.122-140.
5. Dolukhanyan S.K., Aleksanyan A.G., Muradyan G.N., Shekhtman V.Sh., Ter-Galstyan O.P., Nakobyan H.G., Aghajanyan N.N., Mnatsakanyan N.L. Hydrides of transition metals and alloys are condensed carrier of hydrogen. Chemical Journal of Armenia, 2018, v.71, №4, pp.495-516.
6. Мурадян Г.Н., Долуханян С.К., Алексанян А.Г., Тер-Галстян О.П., Мнацакян Н.Л. Закономерности и механизм формирования алюминидов в системе TiH₂-ZrH₂-Al в гидридном цикле. Химическая Физика, 2019, т.38, №1, с.38–48.
- 6a. Muradyan G.N., Dolukhanyan S.K., Aleksanyan A.G., Ter-Galstyan O.P., and Mnatsakanyan N.L. Regularities and Mechanism of Formation of Aluminides in the TiH₂-ZrH₂-Al System., Russian Journal of Physical Chemistry B (ISSN 1990-7931, Pleiades Publishing, Ltd.), 2019, V.13, №1, pp.86–95.

ԳԱՌՆԻԿ ՆՈՐԻԿԻ ՄՈՒՐԱԴՅԱՆ

ՀԻԴՐԻԴԱՅՑՆԸ ՑԻԿԼՈՒՄ ՏԻՏԱՆԻ, ՑԻՐԿՈՆԻՈՒՄԻ ԵՎ ՆԵՈՔԻՈՒՄԻ
ԱԼՅՈՒՄԻՆԻԴՆԵՐԻ ՁևԱԿՈՐՈՒՄԸ ԵՎ ԴՐԱՆՑ ՀԻԴՐԻԴՆԵՐԻ ՄԻՆԹԵԶԸ ԲԻՄ
ՄԵԹՈԴՈՎ

ԱՄՓՈՓԱԳԻՐ

Ժամանակակից նյութաբանության մեջ խնդիր է դրված մշակել նոր, թեթև, ջերմակայուն, աշխատանքային բարձր ջերմաստիճաններով ($550-600^{\circ}\text{C}$ -ից ավելի) համաձուլվածքներ: Այս տեսանկյունից անցումային մետաղների այլումինիդները բավական հեռանկարային կառուցողական նյութեր են համարվում:

Ատենախոսական աշխատանքի նպատակն է հետազոտել հիդրիդային ցիկլում ($Z\text{S}$) IV-V խմբերի դժվարահալ մետաղների բինար և եռակի այլումինիդների ձևավորման պրոցեսը համապատասխան հիդրիդների և այլումինի խառնուրդից, ինչպես նաև ուսումնասիրել ստացված այլումինիդների այրման պրոցեսը ջրածնում և դրանց հիդրիդների սինթեզը ԲԻՄ ռեժիմում: Հետազոտությունների իրականացման համար նախապես ԲԻՄ եղանակով սինթեզվել են հիդրիդներ. տիտանի՝ TiH_2 , ցիրկոնիումի՝ ZrH_2 և նիոբիումի՝ $\text{NbH}_{1.23}$:

Փորձերն իրականացվել են կվարցե ռեակտորում՝ հազեցած վառարանով և վակուումի ու ջերմաստիճանների վերահսկողության համար նախատեսված սարքավորումներով: Նմուշների նույնականացման համար կիրառվել են քիմիական (պիրոլիզի եղանակով չոր թթվածնի հոսքում ջրածնի պարունակության որոշում), դիֆերենցիալ-ջերմային (ԴԹՍ, դերիվատոգրաֆ Q-1500), ռենտգենաֆազային (ՌՖՍ-դիֆրակտոմետր ԴՌՈՆ-05) անալիզի ու ռենտգենոսպեկտրալ (Էլեկտրոնային մանրադիտակ VEGA TESCAN) միկրոանալիզի եղանակները: Նմուշների խտությունը չափվել է հիդրոստատիկ կշռման եղանակով:

Ուսումնասիրվել են $Z\text{S}$ -ում $\text{TiH}_2\text{-Al}$, $\text{ZrH}_2\text{-Al}$, $\text{TiH}_2\text{-Al-ZrH}_2$ ու $\text{TiH}_2\text{-Al-NbH}_{1.23}$ համակարգերում այլումինիդների ձևավորման պրոցեսների օրինաչափությունները:

Ելնելով $Z\text{S}$ -ին մոտ պայմաններում ընթացող ԴԹՍ տվյալներից՝ առաջարկվել է IV-V խմբերի մետաղների այլումինիդների ձևավորման հետևյալ մեխանիզմը: Մետաղի մեկ հիդրիդի (1) կամ մետաղների երկու հիդրիդների (2) պարունակությամբ սեղմված խառնուրդների տաքացման (1000°C) դեպքում $140-780^{\circ}\text{C}$ ջերմաստիճաններում տեղի է ունենում հիդրիդների՝ TiH_2 , ZrH_2 և $\text{NbH}_{1.23}$, քայքայում:

Խզվում են $\text{Me}^{\text{IV-V}} - \text{H}$ կապերը, տեղի է ունենում մետաղների խիստ ակտիվացում: Դիսոցման արդյունքում անջատված ջրածնի մթնոլորտում տաքացման դեպքում մետաղների փոշեհատիկների մակերևույթի վրա տեղի է ունենում օքսիդային թաղանթի քայքայում: Ակտիվ մետաղները այլումինի հալման ջերմաստիճանից ցածր ջերմաստիճանում ռեակցիոն պինդ-ֆազային դիֆուզիայի մեխանիզմով էկզոթերմոքեն փոխազդում են այլումինի հետ:

$Z\text{S}$ -ում ինտերմետաղական միացությունների ձևավորումը տեղի է ունենում առաջացած պինդ լուծույթի՝ մինչև նոր ֆազեր հետագա գերսահմանային հազեցմամբ: Առաջացող նոր ֆազերն ունեն բյուրեղավանդակ, որը տարբերվում է

մետաղ-լուծիչ բյուրեղավանդակից: Նման մոտեցման դեպքում հազեցման պրոցեսում ատոմական դիֆուզիան վերածվում է ռեակցիոն դիֆուզիայի, որը հանգեցնում է հազեցած պինդ լուծույթների կամ ինտերմետալիդների առաջացման: Ավելի վաղ շՅ-ում դժվարահալ մետաղների համաձուլվածքների ձևավորման հետազոտության ժամանակ ցույց են տրվել դժվարահալ մետաղների հիմքի վրա համաձուլվածքների և ինտերմետալիդների ձևավորման պինդ ֆազային մեխանիզմի օրինակներ շրջանցելով էլային ռեազենտների հալումը: Տարբերությունը միայն նրանում է, որ համաձուլվածքների ձևավորումը տեղի է ունենում պինդ-ֆազային դիֆուզիայի հաշվին, իսկ այլումինիդների ձևավորման դեպքում տեղի է ունենում էկզոթերմիկ փոխազդեցություն IV-V խմբերի մետաղների և Al-ի միջև, այսինքն տեղի է ունենում ռեակցիոն դիֆուզիա:

Ստացվել են հետևյալ հիմնական արդյունքները.

- շՅ-ում առաջին անգամ սինթեզվել է ավելի քան 30 այլումինիդ, այդ թվում. միաֆազ այլումինիդներ՝ α_2 -Ti₃Al, γ -TiAl, TiAl₃, միաֆազ այլումինիդներ՝ ZrAl₂, ZrAl₃ և եռայլումինիդներ՝ Ti_{0.35}Zr_{0.4}Al_{0.25}, Ti_{0.45}Al_{0.28}Nb_{0.27} և այլն: Ստացված արդյունքները հաստատում և ընդլայնում են հիդրիդային ցիկլի (շՅ) եղանակի արդյունավետությունը:
- Ցույց է տրվել, որ շՅ-ում IV-V խմբերի անցումային մետաղների այլումինիդների ձևավորման վրա էականորեն ազդում են. էլային հիդրիդների և այլումինի հարաբերակցությունը, Me-H քիմիական կապի բնույթը, ֆազային անցումները, կառուցվածքի ղեֆեկտայնությունը, հիդրիդների ֆիզիկական հատկությունները՝ ճկունություն, փոշու հատիկում միջև միկրոնային, սուբմիկրոնային և նանոմասշտաբային չափերի դիսպերսման բարձր ունակություն, քիմիական հատկությունները (ջրածնի բարձր պարունակություն, ցածր T_{դիսսոց.}):
- Առաջին անգամ ցույց է տրվել, որ շՅ-ում այլումինիդների ձևավորումը ընթանում է ռեակցիոն պինդ-ֆազային դիֆուզիայի մեխանիզմով:
- Կառուցվել են կոնցենտրացիոն եռանկյուններ, չհավասարակշռված պսևդոֆազային դիագրամներ Ti-Al-Nb համակարգերի համար, որոնց վրա առանձնացվել է եռանկյան ներսում եռակի այլումինիդային ֆազերի բաշխման հատված O-ֆազ պարունակող 10 բաղադրությունների համար և Ti-Al-Zr համակարգերի համար, որոնց վրա առանձնացվել է եռանկյան ներսում եռակի այլումինիդային ֆազերի բաշխման հատված α_2 -Ti₃Al, B₂ + DO₁₉, γ -TiAl և այլ ֆազեր պարունակող 26 բաղադրությունների համար:
- շՅ-ում IV-V խմբերի մետաղների հիմքի վրա այլումինիդների սինթեզը համեմատած առկա եղանակների հետ ունի էական առավելություններ. ցածր ջերմաստիճաններ ($\approx 1000^\circ\text{C}$) և պրոցեսի ստոդություն (30–60 րոպե), այլումինիդների ձևավորումը տեղի է ունենում մեկ տեխնոլոգիական փուլով: Այլումինով հարուստ 75 մոլ% Al, բաղադրությունների (MeAl₃) սինթեզը տեղի է ունենում համեմատաբար ցածր ջերմաստիճաններում (650–670°C):

MURADYAN GARNIK NORIK

FORMATION OF TITANIUM, ZIRCONIUM AND NIOBIUM ALUMINIDES IN THE HYDRIDE CYCLE AND THE SYNTHESIS OF THEIR HYDRIDES BY THE SHS METHOD

RESUME

In modern materials science, the development of new light heat-resistant alloys with operating temperatures of more than 550-600°C is an acute problem. From this point of view, transition metal aluminides are rather promising structural materials. However, the traditional methods for the producing of Me^{IV-V} aluminides are labor-intensive, time-consuming and multi-stage.

The aims of the present dissertation work are to study the formation of binary and ternary aluminides of refractory metals of IV-V groups in the “hydride cycle”(HC) mode from mixtures of aluminum with hydrides of Me^{IV-V} ; to study the combustion of the obtained aluminides in hydrogen and synthesis of their hydrides in SHS mode. Preliminary, TiH_2 , ZrH_2 and $NbH_{1.23}$ hydrides were synthesized by the SHS method.

The experiments were carried out in a quartz reactor equipped with a furnace and installations for controlling vacuum and temperature. The samples were heated up to 1000°C. Chemical, differential-thermal (DTA, Q-1500 derivatograph), X-ray (XRD diffractometer DRON-0.5) analyses and X-ray spectral microanalysis (VEGA TESCAN electron microscope) were used to certify the samples.

The regularities of formation in HC of aluminides in TiH_2 -Al, ZrH_2 -Al, TiH_2 -Al- ZrH_2 and TiH_2 -Al- $NbH_{1.23}$ systems were investigated. They proceed according to the following reactions: $xMeH_2 + (1-x)Al \rightarrow Me_xAl_{1-x} + H_2\uparrow$ (in atomic percent) (1); $xTiH_2 + yAl + zNbH_{1.23} \rightarrow Ti_xAl_yNb_z + H_2\uparrow$ and $xTiH_2 + yAl + ZrH_2 \rightarrow Ti_xAl_yZr_z + H_2\uparrow$; where $x + y + z = 100$ (in atomic percent).

Based on the results obtained with DTA, carried out under conditions close to the conditions of HC, the following mechanism of the formation of aluminides of IV-V group metals was proposed. During heating of compacted mixture of aluminum with one metal hydride (1) or two metal hydrides (2), the dissociation of TiH_2 , ZrH_2 and $NbH_{1.23}$ occurs at reaching 140-780°C. Me^{IV-V} -H bond is disrupted, a strong activation of metal occurs.

In the environment of hydrogen, released before hydride dissociation, the oxide film on the surface of the metal powders is reduced and removed. Activated metals interact exothermically with aluminum at a temperature below the melting point of aluminum by the mechanism of reactive solid-phase diffusion.

The nanoscale crystallite sizes in the hydride powders (20-80 nm) contribute to the rapid formation of aluminides due to diffusion at relatively low temperatures. The formation of intermetallic compounds in the HC occurs with the subsequent over limiting saturation of the formed solid solution to new phases with crystal lattices differing from the lattice of the solvent metal.

In this case, in the process of saturation, the atomic diffusion transforms to reaction diffusion, leading to the formation of saturated solid solutions or intermetallic compounds.

Examples of the solid-phase mechanism of the formation of alloys and intermetallic compounds based on refractory metals, escaping the melting of the starting reagents, were previously shown in our laboratory when studying the formation of alloys of refractory metals in HC.

The single difference is that the alloys are formed by solid-phase diffusion, but the aluminides are formed by the reactive diffusion, when the exothermic interaction of IV-V group metals with Al. The following main results were obtained:

1. For the first time, more than 30 aluminides were synthesized in HC including: single-phase aluminides: α_2 -Ti₃Al, γ -TiAl, TiAl₃, ZrAl₂, ZrAl₃ and trialuminides: Ti_{0.35}Zr_{0.4}Al_{0.25}, Ti_{0.45}Al_{0.28}Nb_{0.27}, etc. The results obtained expand the application and confirm the efficiency of the hydride cycle method.

2. It has been shown that the formation of aluminides of IV-V group transition metals in HC is significantly affected by: the starting ratio of the hydrides and aluminum; phase transitions; such physical properties of hydrides as defectivity of the structure, plasticity, high dispersibility (to micron, submicron and nanoscale sizes of crystallites in the powder grain); such chemical properties as the nature of Me-H bond, high hydrogen content, low dissociation temperature.

3. It has been shown for the first time that the formation of aluminides in HC proceeds by the mechanism of reactive solid-phase diffusion.

4. Concentration triangles and nonequilibrium pseudophase diagrams are constructed for Ti-Al-Nb and Ti-Al-Zr systems. For the first system, the region of triple aluminide phases for 12 compositions, containing the orthorhombic O-phase, is identified inside the triangle. For the second system, the locations of triple aluminide phases for 26 compositions containing α_2 -Ti₃Al, B₂ + D0₁₉, γ -TiAl, and other phases are shown inside the triangle.

5. Compared with the existing methods, the synthesis of aluminides based on IV-V group metals in HC has significant advantages: low temperatures (~ 1000°C) and short duration of the process (30-60 min); the formation of aluminides proceeds in one technological stage. The synthesis of aluminum-rich compositions with Al content of 75 at% (MeAl₃) occurs at relatively low temperatures (650-700°C).