

ЗАКОНОМЕРНОСТИ И МЕХАНИЗМ ФОРМИРОВАНИЯ АЛЮМИНИДОВ В СИСТЕМЕ TiH_2-ZrH_2-Al В ГИДРИДНОМ ЦИКЛЕ

© 2019 г. Г. Н. Мурадян¹, С. К. Долуханян^{1*}, А. Г. Алексян¹,
О. П. Тер-Галстян¹, Н. Л. Мнацаканян¹

¹Институт химической физики им. А.Б. Налбандяна Национальной академии наук Армении, Ереван, Армения

*E-mail: seda@ichph.sci.am

Поступила в редакцию 21.03.2018;
после доработки 20.05.2018;
принята в печать 20.06.2018

Представлены результаты исследования процессов формирования алюминидов в системе $Ti-Al-Zr$ методом гидридного цикла (ГЦ). Установлено влияние соотношений гидридов титана и циркония и порошков алюминия, давления прессования при компактировании реакционной смеси, а также режимов дегидрирования и спекания на характеристики полученных алюминидов (фазовый состав, плотность и абсорбционные свойства). Синтезированы ряд однофазных и двухфазных алюминидов на основе титана и циркония. Показано, что некоторые синтезированные алюминиды без предварительного дробления взаимодействуют с водородом в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза с образованием обратимых гидридов. Построен концентрационный треугольник системы $Ti-Al-Zr$. Метод синтеза алюминидов на основе титана и циркония в ГЦ имеет существенные преимущества перед традиционными: относительно низкие температуры – не более $1000^{\circ}C$ и длительность процесса порядка 30–60 мин; формирование однофазных алюминидов происходит в одну технологическую стадию. Синтез однофазных алюминидов $Ti_{0.25}Al_{0.75}$, $Zr_{0.25}Al_{0.75}$, $Ti_{0.05}Zr_{0.2}Al_{0.75}$ и других происходит при температурах 650 – $670^{\circ}C$.

Ключевые слова: метод гидридного цикла (ГЦ), самораспространяющийся высокотемпературный синтез, алюминиды титана и циркония, гидриды металлов, гидрирование–дегидрирование, интерметаллиды и сплавы тугоплавких металлов.

DOI: 10.1134/S0207401X19010102

ВВЕДЕНИЕ

Цель работы – исследование процессов формирования алюминидов титана и циркония методом гидридного цикла (ГЦ). Сплавы на основе алюминия имеют ряд характеристик, которые делают их особенно привлекательными в современной технике. Известно, что алюминиевые сплавы из-за чрезвычайно стабильного пассивирующего защитного оксидного слоя очень стойкие к окислению. Алюминиды характеризуются низкой плотностью, высокой прочностью, жаропрочностью и другими качествами. Алюминиевые сплавы значительно более экономичны, чем существующие высокотемпературные сплавы на основе Ni и Ti. Поэтому интерес к сплавам на основе алюминия связан с их многочисленными и важными практическими применениями в качестве конструкционных материалов: в оборонной промышленности; в аэрокосмической, атомной и водородной энергетике; судостроительной, химической, автомобильной и других отраслях транспортного машиностроения, станкостроения, металлообрабатывающей промышленности; радиотехнике,

электронике, электротехнике, в медицине (биосовместимые материалы) и т.д.

Существует множество работ, посвященных исследованию методов синтеза и свойств алюминидов. В обзоре Tretyachenko [1], охватывающем 1961–2003 гг. по системе Aluminium–Titanium–Zirconium приведены ссылки на 44 статьи. В связи с возрастанием интереса к алюминидам появилось довольно много новых исследований, посвященных синтезу и исследованию этих материалов.

Наиболее известным способом получения алюминидов являются индукционная и дуговая плавки, которые требуют сложного оборудования (высокотемпературные или дуговые печи) [2–6]. В порошковой металлургии при синтезе алюминидов термообработку реакционной смеси проводят при $T = 850$ – $900^{\circ}C$ в течение более 40 ч [7]. При механохимическом методе их получения при перемешивании в барабанах в течение более 60 ч происходит прилипание реакционной смеси к стенке барабана, что приводит к изменению соот-

ношения компонентов и загрязнению материала-ми шаров и барабана [8].

Различия в плотностях, температурах плавления и испарения компонентов шихты (например, Al–Ti, Al–Zr и др.) усложняют современные технологии. Плотная оксидная пленка на поверхности частиц металлических порошков препятствует взаимной диффузии компонентов. Способы получения алюминидов этими методами длительные, многостадийные, требуют многократной переплавки, глубокого вакуума и инертной среды при высоких температурах (1600–2500°C). В последние десятилетия для синтеза алюминидов использовался метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Но для его реализации часто требуется дополнительная активация исходной шихты. В связи с вышеизложенным очевидно, что поиск новых путей синтеза алюминидов заданного состава и структуры является актуальной задачей в современном материаловедении.

В настоящей работе был использован метод гидридного цикла, разработанный в Институте химической физики Национальной академии наук Армении, для синтеза алюминидов тугоплавких металлов. Сущность этого метода заключается в использовании гидридов тугоплавких металлов в качестве исходных материалов для синтеза сплавов либо гидридов и другого металла (Ni, Co, Al и др.). В работах [9–16] детально описаны метод ГЦ и экспериментальные результаты, полученные при синтезе сплавов и интерметаллидов на основе тугоплавких металлов. Метод ГЦ в сочетании с методом СВС позволил разработать эффективные процессы формирования различных бинарных и многокомпонентных сплавов и интерметаллидов, а также синтезировать их гидриды.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Предварительно методом СВС были синтезированы [17] гидрид титана (TiH_2 , 4.01 вес. % H_2) и гидрид циркония (ZrH_2 , 2 вес. % H_2). Полученные гидриды измельчались до фракции <50 мкм и тщательно смешивались с порошком алюминия чистоты 99.7%. Для синтеза гидридов использовались: цирконий чистоты 99.9% (ПЦРК) и титан (ПТМ-1). Порошки TiH_2 и ZrH_2 столь хрупки, что в процессе приготовления реакционной смеси $xTiH_2 + yZrH_2 + zAl \rightarrow Ti_xAl_zZr_y$ в течение 30–40 мин гидриды продолжали измельчаться до фракции размером менее 10 мкм. Надо отметить, что исходные гидриды имеют наномасштабные размеры частиц кристаллитов менее 50 нм [18].

Реакционная смесь прессовалась в цанговой прессформе в цилиндрические таблетки диаметром $d = 22$ мм и высотой $h = 15–25$ мм на гидравлическом прессе (при усилии прессования от 20000 до 45000 кГс). Процесс ГЦ проводился в гер-

метических кварцевых реакторах, снабженных печкой и устройством для контроля вакуума и температуры. Нагрев образца проводился до 1000°C.

Для аттестации образцов использовались химический, дифференциальный-термический (ДТА, дериватограф Q-1500) и рентгенофазовый (РФА, дифрактометры ДРОН-0.5) анализы. Первый анализ (ДТА) проводился при нагреве образца до 1000°C со скоростью 20°C/мин. Плотность образцов измерялась гидростатическим методом; рентгеноанская плотность рассчитывалась по параметрам кристаллической решетки. Плотность полученных образцов измерялась для таблеток, спрессованных при давлении прессования $P = 30000$ кГс.

В настоящей работе исследовалось 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 и абсорбционные свойства). Ниже приводятся результаты, полученные при исследовании следующих трех составов.

1. Система $(0.75 - x)TiH_2 - xZrH_2 - 0.25Al$ (разрез $Ti_3Al - Zr_3Al$; 25 ат. % Al)

В работе [4] был исследован псевдобинарный состав $Ti_{0.75-x}Al_{0.3}Zr_x$, приготовленный дуговой плавкой в атмосфере чистого аргона. Было показано, что гидрирование при комнатной температуре и до 473 К приводит к формированию аморфного гидрида алюминида с соотношением H/Me , равным 1.10. В работе [19] рассмотрена стабильность фазы Ti_2ZrAl и показаны предпочтительные позиции атомов Zr в Ti_3Al . В работе [2] было построено изотермическое сечение тройной системы $Al - Ti - Zr$ при 1073 К путем анализа диффузионных тройных и равновесных сплавов на электронно-зондовом микронализаторе (determined with electron probe microanalysis EPMA).

Ранее нами при исследовании процессов формирования биметаллических алюминидов Ti_3Al и Zr_3Al в ГЦ было установлено некоторое различие в механизме их формирования [13, 15]. Исследуемая в настоящей работе система с двумя гидридами переходных металлов состава $(0.75 - x)TiH_2 - xZrH_2 - 0.25Al$ более сложная. Ниже приведена реакция формирования алюминидов на основе титана и циркония в режиме ГЦ: $(0.75 - x)TiH_2 + xZrH_2 + 0.25Al \rightarrow Ti_{0.75-x}Al_{0.25}Zr_x + H_2 \uparrow$, где $0 \leq x \leq 0.75$.

На рис. 1а представлена термограмма ГЦ для состава $Ti_{0.55}Al_{0.25}Zr_{0.2}$. На всех термограммах ГЦ при нагреве исходной шихты $(0.75 - x)TiH_2 + xZrH_2 + 0.25Al$ с ростом температуры наблюда-

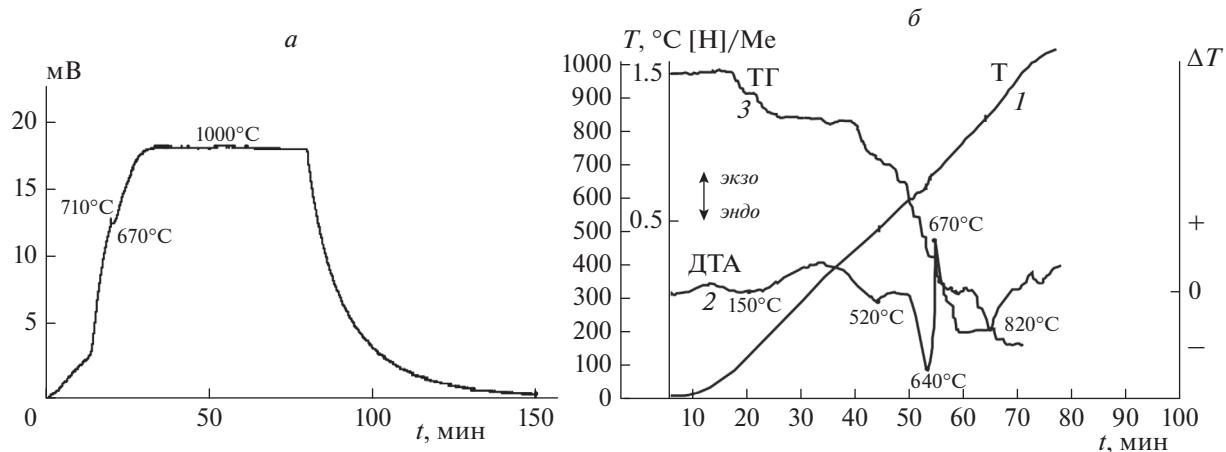


Рис. 1. *а* – Термограмма формирования алюминида $Ti_{0.55}Al_{0.25}Zr_{0.2}$ в ГЦ; *б* – ДТА-кривые при нагреве шихты $0.55TiH_2 + 0.20ZrH_2 + 0.25Al$.

лись экзотермические пики при 650 – 670 °С, свидетельствующие о взаимодействии с алюминием титана и циркония, образованных вследствие диссоциации соответствующих гидридов.

В табл. 1 приведены характеристики алюминидов, синтезированных в ГЦ в системе $(0.75 - x)TiH_2 - xZrH_2 - 0.25Al$. Для сравнения в табл. 1 приведены также характеристики бинарных алюминидов Ti_3Al и Zr_3Al . По данным РФА продуктами реакции, в зависимости от соотношения содержания гидридов титана и циркония, являются твердые растворы, фазы B_2 и $(\alpha_2)D0_{19}$. При содержании в исходной шихте 15 ат. % TiH_2 в продуктах реакции наряду с твердым раствором Al и Ti в Zr появляется фаза B_2 . С ростом содержания TiH_2 фаза B_2 растет и становится основной, а наряду с ней появляется α_2 -фаза ($D0_{19}$). При содержании TiH_2 65 ат. % основной становится гексагональная фаза $D0_{19}$ с параметрами кристаллической решетки, близкой к гексагональной фазе алюминида титана – α_2 - Ti_3Al .

Для оценки тепловых эффектов, происходящих при нагреве шихты $(0.55TiH_2 + 0.2ZrH_2 + 0.25Al)$ до 1000 °С, проводился дифференциальный-термический анализ (рис. 1б). На ДТА-кривой 2 (рис. 1б) наблюдаются три заметных эндоэффекта: при 150 , 520 , 640 °С, обусловленные разложением исходных гидридов TiH_2 и частично гидрида ZrH_2 . Как видно из рис. 1б, экзотермический пик, наблюдаемый на ДТА-кривой 2 при 670 °С, хорошо совпадает с экзопиком, наблюдаемым на термограмме ГЦ (рис. 1а), что свидетельствует о экзотермической реакции между продуктами разложения гидридов титана и циркония с алюминием. По данным РФА закаленные при температуре 670 °С промежуточные продукты являются сложными алюмогидридами на основе титана и циркония.

Четвертый эндоэффект при 820 °С обусловлен разложением промежуточного алюмогидрида. Конечным продуктом реакции $(0.55TiH_2 + 0.2ZrH_2 + 0.25Al)$ и в ГЦ, и после ДТА по данным РФА является двухфазный алюминид состава $Ti_{0.55}Al_{0.25}Zr_{0.2}$ (B_2 -фаза; $a = 3.318 + (\alpha_2)D0_{19}$). На всех ДТА-кривых при нагреве исходной шихты $(0.75 - x)TiH_2 + xZrH_2 + 0.25Al$ (табл. 1) с ростом температуры до 1000 °С наблюдались аналогичные картины, только в зависимости от соотношения TiH_2/ZrH_2 изменялась глубина экзо- и эндоэффектов.

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 $P_H = 10$ атм. В результате прохождения фронта горения ($T_g = 300$ – 430 °С) синтезированы гидриды алюминидов (табл. 1) с содержанием водорода ($H/Me \geq 1.3$ – 1.65). Все полученные гидриды обратимые: например, $Ti_{0.375}Al_{0.25}Zr_{0.375} + H_2 \leftrightarrow Ti_{0.375}Al_{0.25}Zr_{0.375}H_{0.99}$.

2. Система $xTiH_2 - (1 - x)ZrH_2 - Al$ (разрез $TiAl - ZrAl$, 50 ат. % Al)

Ряд тройных сплавов $Ti - Al - Zr$ с различными составами вокруг бинарной γ - $TiAl$ (структурой $L1_0$) были синтезированы и отожжены при 1273 К в течение 10 ч с последующей закалкой [3]. Почти однодифазная γ -фаза была получена в довольно широком диапазоне составов $Al_{50}(Ti_{50-x-y}Al_xZr_y)$ при $0 \leq x \leq 15$ и $0 \leq y \leq 15$. Оба параметра решетки, a и c , возрастают с увеличением концентрации Zr . В работе [20] методом дуговой плавки с последующей гомогенизацией при 1100 °С в течение 100 ч, термообработкой при 800 °С + 600 °С (по 3 ч при

Таблица 1. Характеристики алюминидов в системе $(0.75 - x)\text{TiH}_2 - x\text{ZrH}_2 - 0.25\text{Al}$, синтезированных в ГЦ

Исходные реагенты, ат. %			Фазовый состав, параметры кристаллической решетки, Å	Расчетная формула	$T_{\text{топ}}$, °C	H ₂ , вес. %	Формула гидрида алюминида, тип кристаллической решетки	Плотность, г/см ³ (гидростат.)
TiH ₂	Al	ZrH ₂						
0	25	75	тв. раствор, Al в ГПУ Zr + X-фаза; $a = 3.242, c = 5.176$	Zr _{0.75} Al _{0.25}	540	1.47	Zr _{0.75} Al _{0.25} H _{1.07} ; BCT + X-фаза	5.864
15	25	60	тв. раствор. Al и Ti в Zr; $a = 3.234, c = 5.178 + \text{B}_2\text{-фаза}$	Ti _{0.15} Al _{0.25} Zr _{0.6}	430	1.3	Ti _{0.15} Zr _{0.6} Al _{0.25} H _{0.89}	5.221
25	25	50	тв. раствор. Al и Ti в Zr; $a = 3.243, c = 5.175 + \text{B}_2\text{-фаза}$	Ti _{0.25} Zr _{0.5} Al _{0.25}	430	1.3	Ti _{0.25} Zr _{0.5} Al _{0.25} H _{0.83}	5.193
35	25	40	B ₂ -фаза; $a = 3.384 + \text{тв. раствор. Al и Ti в Zr}$	Ti _{0.35} Zr _{0.4} Al _{0.25}	360	1.32	Ti _{0.35} Zr _{0.4} Al _{0.25} H _{0.79}	4.61
45	25	30	B ₂ -фаза; $a = 3.348 + (\alpha_2)\text{D}0_{19}$	Ti _{0.45} Zr _{0.3} Al _{0.25}	330	1.57	Ti _{0.45} Zr _{0.3} Al _{0.25} H _{0.87}	4.429
55	25	20	B ₂ -фаза; $a = 3.318 + (\alpha_2)\text{D}0_{19}$	Ti _{0.55} Zr _{0.2} Al _{0.25}	310	1.32	Ti _{0.55} Zr _{0.2} Al _{0.25} H _{0.67}	4.199
65	25	10	$\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}(\text{D}0_{19})$; $a = 5.894, c = 4.629 + \text{B}_2\text{-фаза}; a = 3.307$	Ti _{0.65} Zr _{0.1} Al _{0.25}	300	1.28	Ti _{0.65} Zr _{0.1} Al _{0.25} H _{0.59}	4.134
75	25	0	$\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}(\text{D}0_{19})$; $a = 5.83, c = 4.647$	Ti _{0.75} Al _{0.25}	500	2.27	Ti _{0.7} Al _{0.3} H _{1.0} ГЦК	3.457

каждой температуре) и воздушным охлаждением до 25 °C была получена однофазная γ -фаза алюминида состава 2Zr–50Ti–48Al (ат. %). Установлен предел растворимости Zr в γ -фазе TiAl, составивший ~11 ат. % [21]. Ранее методом ГЦ нами был синтезирован однофазный алюминид $\gamma\text{-TiAl}$ [13], а в работе [15] было показано, что однофазный ZrAl в ГЦ не образуется.

В данной части работы представлены исследования реакции формирования алюминидов титана и циркония в режиме ГЦ следующего состава: $x\text{TiH}_2 + (1 - x)\text{ZrH}_2 + \text{Al} \rightarrow \text{Ti}_x\text{Al Zr}_{1-x} + \text{H}_2 \uparrow$, где $0 \leq x \leq 1$. В табл. 2 приведены характеристики полученных в ГЦ алюминидов при разных соотношениях исходных компонентов (ряд $\text{Ti}_x\text{Al Zr}_{1-x}$), а для сравнения представлены также характеристики бинарных алюминидов TiAl и ZrAl. Был получен ряд двухфазных алюминидов на основе Ti, Al и Zr различных составов наряду с бинарной фазой $\gamma\text{-TiAl}$ (структурой L1₀). Все экзоэффекты, зарегистрированные на термограммах и на ДТА-кривых, находятся в пределах 530–670 °C.

3. Система $x(\text{TiH}_2) - (1 - x)(\text{ZrH}_2) - 3\text{Al}$ (разрез $\text{TiAl}_3 - \text{ZrAl}_3$, 75 ат. % Al)

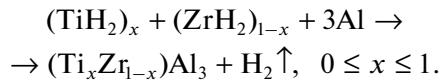
Триалюминиды металлов 4 (Ti, Zr, Hf) и 5 групп (V, Nb, Ta) элементов кристаллизуются с объемно-центрированной тетрагональной структурой D0₂₂ (для Al₃Ti), или структурой D0₂₃ (для Al₃Zr). Известно, что высокотемпературные триалюминиды, используемые в качестве конструкционных материалов, имеют высокую прочность. В первую очередь это Al₃Ti, поскольку он является наименее плотным из этого класса. Однако низкосимметрическая тетрагональная структура делает эти фазы по своей природе хрупкими. Структуры D0₂₂ и D0₂₃ тесно связаны с кубической структурой L1₂. Сегодня усилия сосредоточены на легировании этих бинарных интерметаллидов для перевода их к структурам L1₂ более высокой симметрии в надежде на то, что увеличение числа независимых систем скольжения улучшит ударную вязкость. Например, Al₃Ti (D0₂₂) может быть преобразована в кубическую структуру L1₂ при

Таблица 2. Характеристики алюминидов титана и циркония, полученных в ГЦ в системе $x\text{TiH}_2-(1-x)\text{ZrH}_2-\text{Al}$, разрез (TiAl-ZrAl, 50 ат. % Al)

Исходные реагенты ат. %			Фазовый состав; параметры кристаллической решетки, Å	Расчетная формула	$T_{\text{топ}}, ^\circ\text{C}$ (CBC)	$\text{H}_2, \text{вес. \%}$	Плотность, г/см ³ (гидростат.)
TiH ₂	Al	ZrH ₂					
0	50	50	Al ₂ Zr (гекс.); $a = 5.293$, $c = 8.737 + \text{Zr} + \text{ZrAl}$ (следы)	ZrAl	405	0.81	4.630
10	50	40	Al ₂ Zr; $a = 5.271$, $c = 8.892 + \text{Zr}$	Ti _{0.1} Zr _{0.4} Al _{0.5}	220	0.57	4.572
20	50	30	Al ₂ Zr; $a = 5.312$, $c = 8.556 + \gamma\text{-TiAl}$ (тетрагонал.)	Ti _{0.2} Zr _{0.3} Al _{0.5}	125	0.48	4.342
25	50	25	Al ₂ Zr; $a = 5.305$, $c = 8.755 + \gamma\text{-TiAl}$	Ti _{0.25} Zr _{0.25} Al _{0.5}	188	0.45	4.167
30	50	20	Al ₂ Zr; $a = 5.299$, $c = 8.746 + \gamma\text{-TiAl}$ $a = 4.008$, $c = 4.096$	Ti _{0.3} Zr _{0.2} Al _{0.5}	160	0.42	4.036
40	50	10	$\gamma\text{-TiAl}$; $a = 4.014$, $c = 4.084 + \text{Al}_2\text{Zr}$; $a = 5.279$, $c = 8.746$	Ti _{0.4} Zr _{0.1} Al _{0.5}	—	—	3.031
47	47	6	$\gamma\text{-TiAl}$; $a = 4.001$, $c = 4.077$; Al ₂ Zr; $a = 5.277$, $c = 8.738$	Ti _{0.47} Zr _{0.06} Al _{0.47}	—	—	2.886
50	48	2	$\gamma\text{-TiAl}$; $a = 4.003$, $c = 4.076 + \text{X-фаза}$	Ti _{0.5} Zr _{0.02} Al _{0.48}	—	—	2.805
50	50	0	$\gamma\text{-TiAl}$; $a = 3.981$, $c = 4.051$	TiAl	—	—	2.75

легированием переходными элементами четвертого периода, такими как Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, либо элементами 4 группы – Ti, Zr, Hf [5–7]. Распространенным способом получения триалюминидов титана и циркония является дуговая плавка [5], в результате которой с возрастанием температуры от 1408 до 1607 °C в основном формируются фазы TiAl₃–ZrAl₃. Согласно [5, 6], в тройных системах Al–Ti–Zr, в зависимости от состава и условий получения, формируются алюминиды Al₃(Ti_xZr_{1-x}) либо с ГЦК-решеткой типа L₁₂, либо с тетрагональной структурой (D₀₂₂ или D₀₂₃). Было установлено существование ограниченных твердых растворов соединений на основе TiAl₃ и ZrAl₃ (в разрезе TiAl₃–ZrAl₃) [6]. Алюминиды титана и циркония получают также посредством реакции растворения металлов в расплаве алюминия при температуре ниже 800 °C [7, 22]. Структура типа D₀₂₂ (TiAl₃) растворяется до 2 ат. % Zr, в то время как структура типа D₀₂₃ (ZrAl₃) существует в широком диапазоне составов: от чистого ZrAl₃ до ≈15 ат. % Ti [5, 22].

В работах [13, 15] методом ГЦ нами были синтезированы однофазные TiAl₃ и ZrAl₃. В данной части работы представлены исследования реакции формирования триалюминидов титана и циркония в режиме ГЦ:



Формулы и характеристики синтезированных триалюминидов представлены в табл. 3, для сравнения там же приведены характеристики бинарных алюминидов ZrAl₃ и TiAl₃. Как видно из таблицы, в режиме ГЦ были получены однофазные и двухфазные триалюминиды. Было показано, что изменение параметров процесса ГЦ, усилия прессования от 20000 до 45000 кГс, температуры процесса от 900 до 1000 °C и скорости нагрева от 20 до 40 °C/мин существенного влияния на фазовый состав синтезированных триалюминидов не оказывают. Аналогичные результаты были получены при синтезе ZrAl₃, TiAl₃, NbAl₃, Ti_xNb_{1-x}Al₃.

С повышением температуры на термограммах при 660–670 °C наблюдались экзоэффекты. Подобные экзоэффекты были зарегистрированы для всех изученных составов данной системы и для ранее изученных бинарных триалюминидов TiAl₃, NbAl₃ и ZrAl₃ [6–8].

На рис. 2 представлены дифракционные картины однофазного (α – Ti_{0.1}Zr_{0.15}Al_{0.75}) и двухфазного (β – Ti_{0.2}Zr_{0.05}Al_{0.75}) алюминидов. При содержании TiH₂ в шихте 1–15 ат. % (строки 1–4 табл. 3) образуются однофазные триалюминиды с тетра-

Таблица 3. Характеристики синтезированных триалюминидов в системе $x(\text{TiH}_2)-(1-x)(\text{ZrH}_2)-3\text{Al}$ (разрез $\text{TiAl}_3-\text{ZrAl}_3$)

Исходные реагенты, ат. %			Фазовый состав; кристаллическая решетка; параметры, Å; c/a	Формула	Плотность, г/см ³	
TiH_2	ZrH_2	Al			гидростат.	рентген.
0	25	75	ZrAl_3 тетрагональный – D_{4m}^{17} – $\text{I}_{4/mmm}$; ВСТ ($\text{D}0_{23}$); $a = 4.015$, $c = 17.318$; 4.313	$\text{Zr}_{0.25}\text{Al}_{0.75}$	3.863	4.09
5	20	75	Тетрагональный, на основе ZrAl_3 ; $a = 3.992$, $c = 17.189$; 4.306	$\text{Ti}_{0.05}\text{Zr}_{0.2}\text{Al}_{0.75}$	3.075	3.617
10	15	75	Тетрагональный, на основе ZrAl_3 ; $a = 3.979$, $c = 17.211$; 4.325	$\text{Ti}_{0.1}\text{Zr}_{0.15}\text{Al}_{0.75}$	2.939	3.444
12.5	12.5	75	Тетрагональный, на основе ZrAl_3 ; $a = 3.953$, $c = 17.063$; 4.316	$\text{Ti}_{0.125}\text{Zr}_{0.125}\text{Al}_{0.75}$	2.729	3.368
15	10	75	Тетрагональный, на основе ZrAl_3 и следы TiAl_3 ; $a = 3.95$, $c = 16.947$; 4.29	$\text{Ti}_{0.15}\text{Zr}_{0.1}\text{Al}_{0.75}$	2.603	3.351
20	5	75	TiAl_3 тетрагональный; $a = 3.852$, $c = 8.633$; 2.241; ZrAl_3 тетрагональный; $a = 3.937$, $c = 16.849$; 4.279	$\text{Ti}_{0.2}\text{Zr}_{0.05}\text{Al}_{0.75}$	2.617	–
25	0	75	TiAl_3 тетрагональный – $\text{I}_{4/mmm}$ (139), ВСТ ($\text{D}0_{22}$); $a = 3.856$, $c = 8.648$; 2.242	$\text{Ti}_{0.25}\text{Al}_{0.75}$	2.564	3.326

гональной кристаллической структурой $\text{D}0_{23}$ (близкой к структуре ZrAl_3 , рис. 2a). При содержании TiH_2 15 ат. % (строка 4 табл. 3) на дифракционных картинах появляются следы фазы TiAl_3 . Когда концентрация TiH_2 достигает 20 ат. % (строки 5 и 6 табл. 3), образуется двухфазный алюминид $\text{Ti}_{0.2}\text{Zr}_{0.05}\text{Al}_{0.75}$, содержащий фазы TiAl_3 ($\text{D}0_{22}$) и ZrAl_3 ($\text{D}0_{23}$) (рис. 6б). Эти данные, представленные в табл. 3 (строки 5 и 6), хорошо согласуются с заключением авторов работы [5] об ограниченной взаимной растворимости алюминидов TiAl_3 и ZrAl_3 .

На рис. 3 представлены ДТА-кривые, зарегистрированные для триалюминидов и для раннее полученных гидридов Ti и Zr [13, 15]: а) TiH_2 ; б) $\text{TiH}_2 + 3\text{Al}$; в) ZrH_2 ; г) $\text{ZrH}_2 + 3\text{Al}$; д) $0.8\text{TiH}_2 + 0.2\text{ZrH}_2 + 3\text{Al}$; е) $0.2\text{TiH}_2 + 0.8\text{ZrH}_2 + 3\text{Al}$. На ДТА-кривых при разложении гидрида титана наблюдались два эндоэффекта: при 540 и 640°C (рис. 3а); на ДТА-кривой для смеси $\text{TiH}_2 + 3\text{Al}$, кроме двух эндоэффектов, характерных при диссоциации TiH_2 , появляется экзоэффект при 680°C, обусловленный взаимодействием освободившегося Ti с Al (рис. 3б). На ДТА-кривой при диссоциации гидрида циркония было зарегистрировано три эндоэффекта: при 150, 460 и 840°C (рис. 3в). На ДТА-кривой для смеси $\text{ZrH}_2 + 3\text{Al}$ на-

блюдаются: один эндоэффект от разложения ZrH_2 при 550°C до ГЦК $\text{ZrH}_{1.5}$ и последующий экзоэффект при 670°C, свидетельствующий о взаимодействии $\text{ZrH}_{1.5}$ с Al , приводящем к формированию триалюминида циркония (рис. 3г). Экзоэффекты, зарегистрированные на ДТА-кривых 2 для смесей $0.8\text{TiH}_2 + 0.2\text{ZrH}_2 + 3\text{Al}$ (рис. 3д) и $0.2\text{TiH}_2 + 0.8\text{ZrH}_2 + 3\text{Al}$ (рис. 3е), совпадают с температурами начала экзоэффектов, наблюдавшихся на термограммах ГЦ. Результаты закалки промежуточных продуктов реакций как в ГЦ, так и при ДТА и температуре 670°C с последующим фазовым анализом подтвердили формирование триалюминидов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В табл. 4 приведены значения тепловых эффектов, сопровождающих формирование бинарных и тройных алюминидов на основе титана и циркония как в ГЦ, так и при термическом анализе (ДТА).

Анализируя данные табл. 4, можно с очевидностью сказать, что при любом содержании алюминия (25, 50 и 75 ат. %) формирование бинарных и многокомпонентных алюминидов в ГЦ и при ДТА-анализе начинается экзотермической реакцией при $T = 650$ –670°C. Можно предположить, что вначале на поверхности зерен металлов фор-

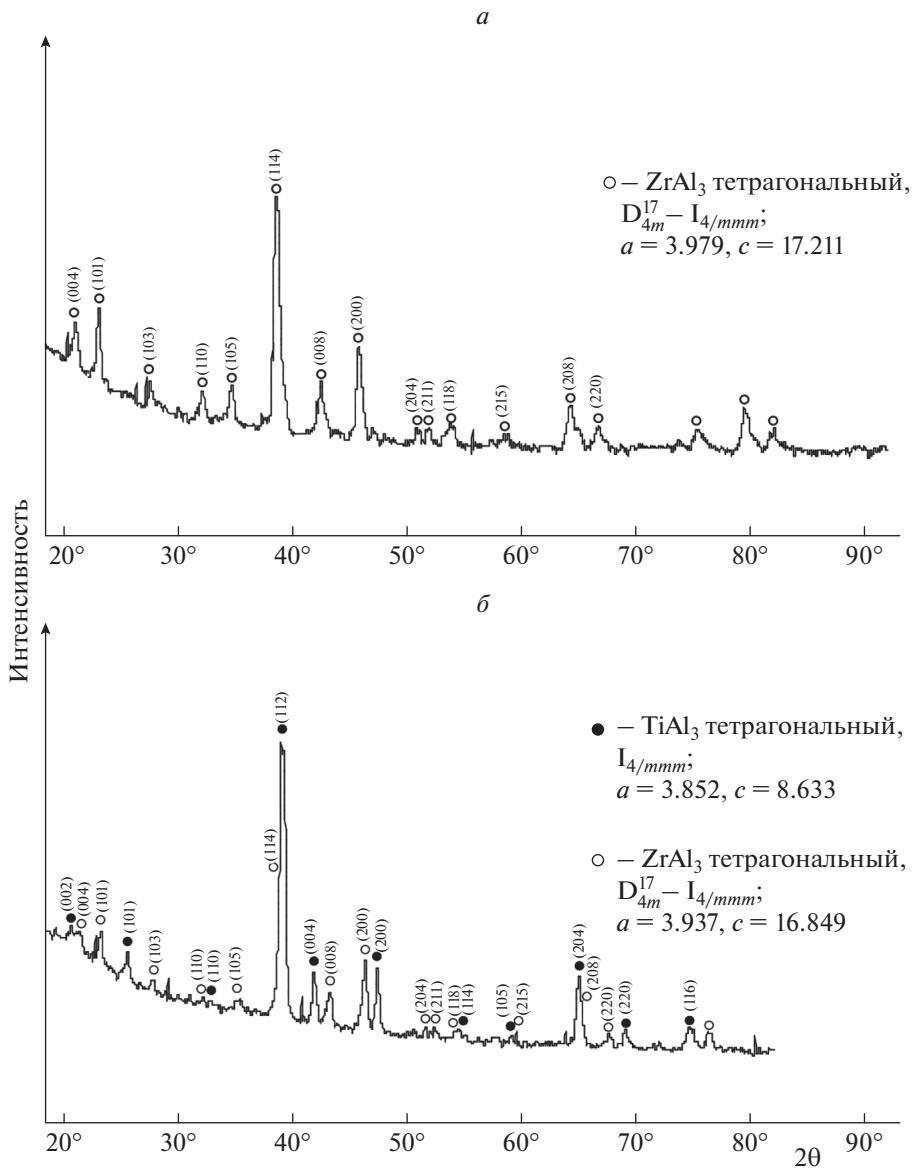


Рис. 2. Дифракционные картины алюминидов: *а* – $\text{Ti}_{0.1}\text{Zr}_{0.15}\text{Al}_{0.75}$ и *б* – $\text{Ti}_{0.2}\text{Zr}_{0.05}\text{Al}_{0.75}$.

мируется богатый алюминием слой (типа MeAl_3), поэтому температура экзоэффектов для всех составов по алюминию (25, 50, 75 ат. %) всегда находится в переделах $T = 650\text{--}670^\circ\text{C}$. В дальнейшем при повышении температуры нагрева до 1000°C и выдержке при этой температуре 30–60 мин, для составов с содержанием 25 и 50 ат. % Al происходит гомогенизация (или диффузия алюминия в глубь зерна), приводящая к формированию той или иной фазы. А для богатых алюминием образцов (75 ат. % Al) формирование триалюминидов (TiAl_3 , ZrAl_3 , $\text{Ti}_{0.2}\text{Zr}_{0.05}\text{Al}_{0.75}$, $\text{Ti}_{0.05}\text{Zr}_{0.2}\text{Al}_{0.75}$) происходит при $650\text{--}670^\circ\text{C}$ (т.е. температурах экзоэффектов), что подтверждается РФА-анализом закаленных продуктов ГЦ и ДТА.

Исходя из результатов проведенных исследований, мы можем описать следующий механизм формирования алюминидов на основе титана и циркония. В ГЦ в процессе нагрева шихты $x\text{TiH}_2 + y\text{ZrH}_2 + z\text{Al} \rightarrow \text{Ti}_x\text{Al}_z\text{Zr}_y$ при $T = 600\text{--}1000^\circ\text{C}$ исходные гидриды разлагаются, разрушаются связи $\text{Me}-\text{H}$ связи, что приводит к сильной активации титана и циркония и мгновенному экзотермическому взаимодействию их с алюминием, минуя стадию плавления алюминия. На термограммах всех изученных составов эндоэффектов, связанных с разложением, исходных гидридов не наблюдалось, хотя, безусловно, они имели место. Следов плавления на синтезированных образцах также не наблюдалось. Таким образом, формиро-

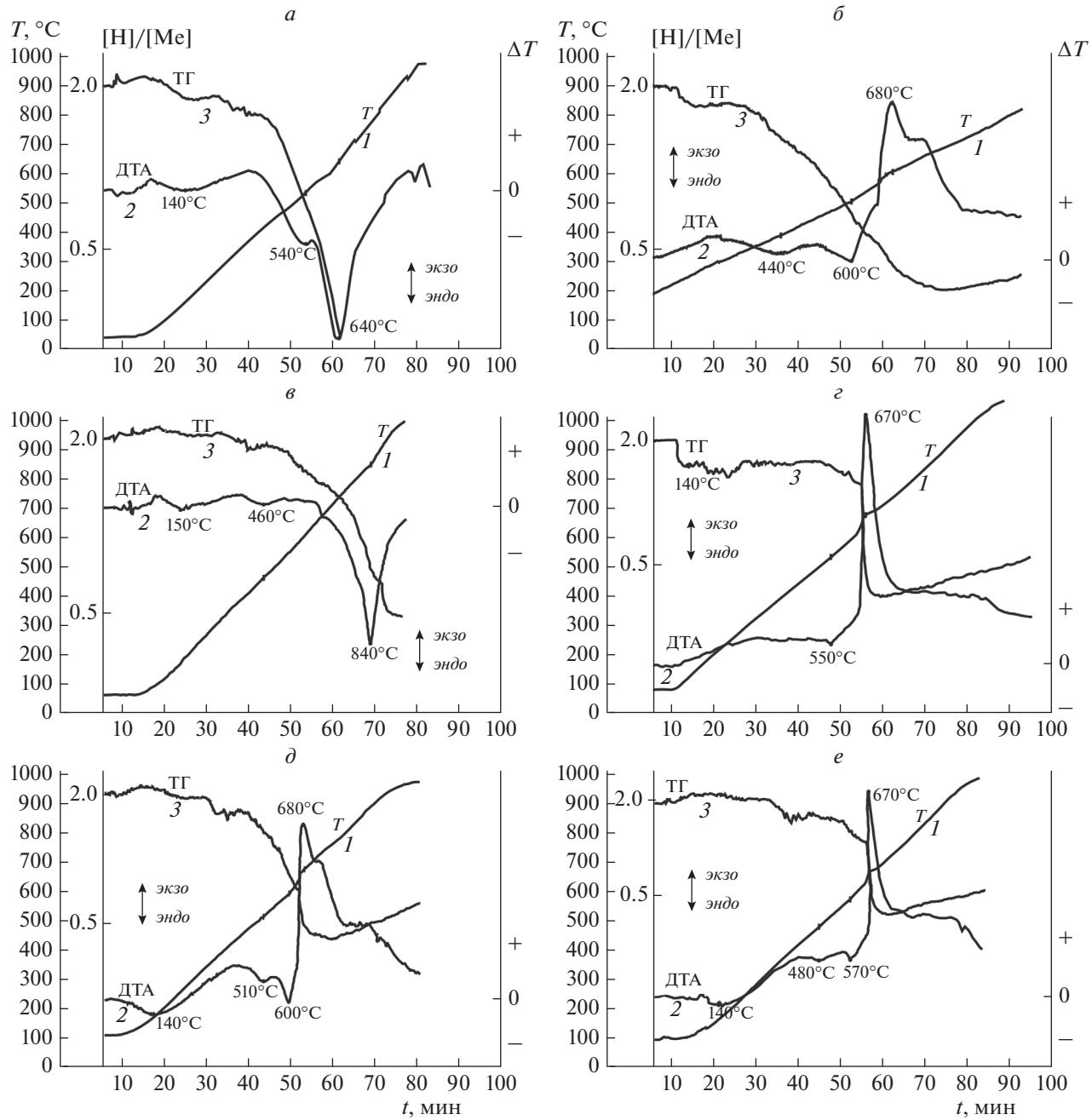


Рис. 3. ДТА-кривые для гидридов и смесей: *а* – TiH_2 ; *б* – $\text{TiH}_2 + 3\text{Al}$; *в* – ZrH_2 ; *г* – $\text{ZrH} + 3\text{Al}$; *д* – $0.8\text{TiH}_2 + 0.2\text{ZrH}_2 + 3\text{Al}$ ($\text{Ti}_{0.02}\text{Zr}_{0.05}\text{Al}_{0.75}$); *е* – $0.2\text{TiH}_2 + 0.8\text{ZrH}_2 + 3\text{Al}$ ($\text{Ti}_{0.05}\text{Zr}_{0.2}\text{Al}_{0.75}$).

вание всех исследованных в настоящей работе алюминидных фаз титана и циркония протекает по твердофазному механизму. Аналогичные примеры твердофазного механизма формирования сплавов и интерметаллидов на основе тугоплавких металлов, минуя стадию плавления исходных реагентов, нами было показано в предыдущих работах [9–16].

На основании результатов, полученных при изучении процессов формирования алюминидов

титана и циркония нижеприведенных систем, построен концентрационный треугольник системы $\text{Ti}–\text{Al}–\text{Zr}$ (рис. 4), на сторонах которого нанесены составы алюминидов титана ($\text{Ti}–\text{Al}$) [13], алюминидов циркония ($\text{Zr}–\text{Al}$) [15] и ранее исследованных сплавов на основе $\text{Ti}–\text{Zr}$, синтезированных методом ГЦ [9]. Внутри треугольника показаны расположения однофазных и двух-, трехфазных алюминидов на основе титана и циркония.

Таблица 4. Температуры эндо- и экзоэффектов, наблюдаемые при формировании алюминидов в ГЦ и при ДТА-анализе

Тепловые эффекты		Me(M') ₃ Al			
		α_2 -Ti ₃ Al, Ti _{0.75} Al _{0.25}	Zr ₃ Al (Zr _{0.75} Al _{0.25})	Ti _{0.55} Al _{0.25} Zr _{0.2}	Ti _{0.25} Al _{0.25} Zr _{0.5}
Температуры начала экзоэффектов в °C из термограмм ГЦ					
Экзоэффект		660	670	670	660
Температуры тепловых эффектов из ДТА-кривых					
Экзоэффект		670	630	670	650
Эндоэффект		480, 600	150, 550, 790	150, 520, 640, 820	150, 480, 570, 780
Тепловые эффекты		Me(M')Al			
		γ -TiAl	ZrAl	Ti _{0.4} Zr _{0.1} Al _{0.5}	Ti _{0.45} Zr _{0.05} Al _{0.5}
Температуры начала экзоэффектов в °C из термограмм ГЦ					
Экзоэффект		650	650	670	660
Температуры тепловых эффектов из ДТА-кривых в °C					
Экзоэффект		670	670	670	680
Эндоэффект		530, 630	150, 520, 800	150, 500, 600, 740	150, 510, 620, 730
Тепловые эффекты		Me(M')Al ₃			
		TiAl ₃	ZrAl ₃	Ti _{0.2} Zr _{0.05} Al _{0.75}	Ti _{0.05} Zr _{0.2} Al _{0.75}
Температуры начала экзоэффектов в °C из термограмм ГЦ					
Экзоэффект		650	650	670	660
Температуры тепловых эффектов из ДТА-кривых в °C					
Экзоэффект		680	670	680	670
Эндоэффект		440, 600	550	140, 510, 600, 720	140, 480, 570, 780

На разрезе Ti₃Al–Zr₃Al (25 ат. % Al) показан фазовый состав следующих алюминидов по точкам (рис. 4): **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. раствор. Al и Ti в Zr); **5** – Ti_{0.25}Al_{0.25}Zr_{0.5} (тв. раствор. Al и Ti в Zr + B₂); **6** – Ti_{0.15}Al_{0.25}Zr_{0.6} (тв. раствор. Al и Ti в Zr + B₂).

На разрезе TiAl–ZrAl (50 ат. % Al) показан фазовый состав следующих алюминидов по точкам (рис. 4): **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. Внутри концентрационного треугольника выделена область двухфазных алюминидов различных составов вокруг бинарной фазы γ -TiAl (структуря L1₀).

На разрезе TiAl₃–ZrAl₃ (75 ат. % Al) показаны следующие однофазные и двухфазные триалюминиды (табл. 3, рис. 4): **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).

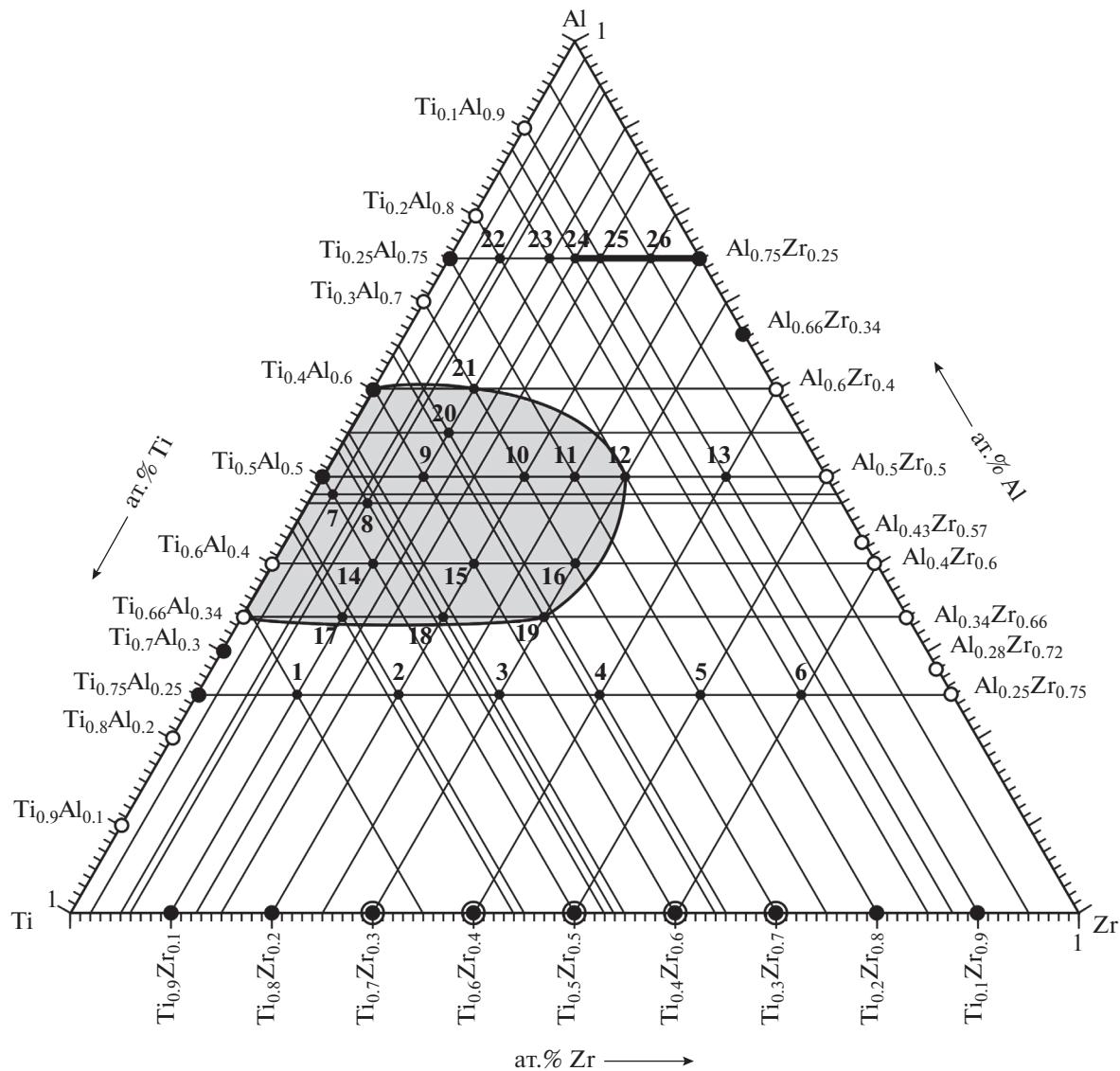


Рис. 4. Концентрационный треугольник системы Ti–Al–Zr.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Синтезированы ряд однофазных и двухфазных алюминидов на основе титана и циркония (табл. 1–3): тв. раствор. Ti и Al в ГПУ Zr ; B_{2-} и $(\alpha_2)D0_{19}$ -фазы; ряд сплавов на основе Ti , Al и Zr различных составов вокруг бинарной фазы γ - $TiAl$ ($L1_0$); однофазные триалюминиды с тетрагональной структурой на основе $ZrAl_3$ ($Ti_{0.05}Zr_{0.2}Al_{0.75}$, $Ti_{0.1}Zr_{0.15}Al_{0.75}$, $Ti_{0.125}Zr_{0.125}Al_{0.75}$).

2. Показано, что на формирование алюминидов в режиме ГЦ наиболее существенное влияние оказывают соотношение исходных компонентов шихты, температура и скорость нагрева исходной шихты.

3. При синтезе алюминидов в системе TiH_2 – ZrH_2 –Al в режиме ГЦ происходит сильная акти-

вация металлов за счет разрушения связи Ме—Н и их очистка от окисной пленки. “Открытые связи”, очищенная поверхность активированных порошков титана и циркония, наномасштабные размеры частиц кристаллитов (20–80 нм) используемых порошков создают благоприятные условия для реализации твердофазного диффузионного механизма формирования алюминидов, минуя стадию плавления исходных компонентов.

4. Показано, что некоторые синтезированные алюминиды без предварительного дробления взаимодействуют с водородом в режиме СВС с образованием обратимых гидридов.

5. Построен концентрационный треугольник системы Ti—Al—Zr, внутри которого показаны расположения тройных алюминидных фаз для 26 составов, содержащих фазы $B_2 + D0_{10}$, γ -TiAl и др.

6. По сравнению с существующими методами синтез алюминидов на основе титана и циркония в ГЦ имеет существенные преимущества: относительно низкие температуры ($\sim 1000^{\circ}\text{C}$) и длительность процесса (30–60 мин), формирование однофазных алюминидов происходит в одну технологическую стадию. Синтез алюминидов $\text{Ti}_{0.25}\text{Al}_{0.75}$, $\text{Zr}_{0.25}\text{Al}_{0.75}$, $\text{Ti}_{0.2}\text{Zr}_{0.05}\text{Al}_{0.75}$, $\text{Ti}_{0.05}\text{Zr}_{0.2}\text{Al}_{0.75}$ и других составов происходит при сравнительно низких температурах (650 – 670°C).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Tretyachenko L.* // Light Metal Systems. Al–Ti–Zr (Aluminium – Titanium – Zirconium) / Eds. Effenberg G., Ilyenko S.V. 11A4: Landolt-Börnstein – Group IV Physical Chemistry. Heidelberg: Springer-Verlag GmbH, 2005. P. 54.
2. *Kai-li Lu, Feng Yang, Zhi-yun Xie et al.* // Trans. Non-ferrous Met. Soc. China. 2016. V. 26. P. 3052.
3. *Tanda D., Tanabe T., Tamura R. et al.* // Mater. Sci. & Engin. 2004. V. 387. P. 991.
4. *Yoshonobu Miyajima, Kazuhiro Ishikawa, Kiyoshi Aoki* // Mater. Transaction. 2002. V. 43. № 5. P. 1085.
5. *Knipling K.E., Dunand D.C., Seidman D.N.* // Acta Mater. 2008. V. 56. № 6. P. 1182.
6. *Karpets M.V., Milman Yu.V., Barabash O.M. et al.* // Intermetallics. 2003. V.11. P. 241.
7. *Dezellus O., Gardiola B., Andrieux J.* // J. Phase Equilibria and Difusion – ASM Intern. 2014. V. 35. № 2. P. 120.
8. *Fan G.J., Song X.P., Quan M.X. et al.* // Mater. Sci. and Eng., A. 1997. № 231. P. 111.
9. *Долуханян С.К., Алексанян А.Г., Тер-Галстян О.П. и др.* // Хим. физика. 2007. Т. 26. № 11. С. 36.
10. *Hakobyan H.G., Aleksanyan A.G., Dolukhanyan S.K. et al.* // Intern. J. SHS. 2010. V.19. № 1. P. 49.
11. *Aleksanyan A.G., Dolukhanyan S.K., Shekhtman V.Sh. et al.* // J. Alloys Compd. 2011.V. 509. P. 786.
12. *Aleksanyan A.G., Dolukhanyan S.K., Shekhtman V.Sh. et al.* // Intern. J. Hydrogen Energy. 2012.V. 37. P. 14234.
13. *Dolukhanyan S.K., Aleksanyan A.G., TerGalsyan O.P. et al.* // Intern. J. Self-Propag. High-Temp Synth. 2014. V. 23. № 2. P. 78.
14. *Долуханян С.К., Тер-Галстян О.П., Алексанян А.Г. и др.* // Хим. физика. 2015. Т. 34. № 9. С. 1.
15. *Мурадян Г.Н.* // Арм. хим. журн. 2016. Т. 69. № 4. С. 416.
16. *Долуханян С.К., Тер-Галстян О.П., Алексанян А.Г. и др.* // Хим. физика. 2017. Т. 36. № 4. С. 1.
17. *Dolukhanyan S.K.* // Self-Propagating High-Temperature Synthesis of Materials / Eds. Borisov A.A., De Luca L., Merzhanov A.G. Combustion Science and Technology Book Series, V. 5. P. 219. N.Y.: Taylor & Francis, 2002.
18. *Shekhtman V.Sh., Dolukhanyan S.K., Aleksanyan A.G. et al.* // Intern. J. Hydrogen Energy. 2001. V. 26. P. 435.
19. *Ravi C., Asokamani R.* // Bull. Mater. Sci. 2003. V. 26. № 1. P. 97.
20. *Chen X.F., Reviere R.D., Oliver B.F. et al.* // Scripta. Metal. Mater. 1992. V. 27. P. 45.
21. *Kainuma R., Fujita Y., Mitsui H. et al.* // Intermetallics. 2000. V. 8. P. 855.
22. *Попова Э.А., Шубин А.Б., Котенков П.В. и др.* // Металлы. 2012. Т. 3. С. 3.