

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ АЛЮМИНИДОВ МЕТАЛЛОВ IV и V ГРУПП В ГИДРИДНОМ ЦИКЛЕ*

*С.К. Долуханян, Г.Н. Мурадян, А.Г. Алексанян,
О.П. Тер-Галстян, Н.Л. Мнацаканян*

Институт химической физики Национальной Академии наук Армении им. А.Б. Налбандяна
д. 5/2, ул. П. Севака, Ереван, 375044, Армения
тел.: +7 (060) 62-35-90; e-mail: seda@ichph.sci.am

doi: 10.15518/isjaee.2018.13-15.122-140

Заключение совета рецензентов: 24.04.18 Заключение совета экспертов: 03.05.18 Принято к публикации: 10.05.18

Традиционные методы получения алюминидов Me^{IV-V} являются трудоемкими, многостадийными и занимают много времени. В Лаборатории высокотемпературного синтеза и технологии неорганических соединений ИХФ НАН РА разработан новый высокоэффективный метод получения сплавов и интерметаллидов тугоплавких металлов – метод гидридного цикла (ГЦ). В настоящем обзоре представлены результаты систематических исследований ГЦ формирования алюминидов в системах: TiH_2-Al , ZrH_2-Al , $NbH_{1,23}-Al$, $TiH_2-Al-ZrH_2$, $TiH_2-Al-NbH_{1,23}$. Установлено влияние параметров процесса, химических особенностей гидридов, соотношений исходных компонентов и фазовых превращений на процесс формирования алюминидов. Предложен механизм формирования алюминидов металлов IV–V групп в ГЦ: при нагреве компактированных смесей $xMeH_2 + (1-x)Al \rightarrow Me_xAl_{1-x} + H_2 \uparrow$ происходит диссоциация водорода из гидридов, вследствие чего разрушаются связи $Me-H$; в атмосфере выделившегося водорода происходит очистка от окисной пленки; образуются активные металлы, мгновенно экзотермически взаимодействующие с алюминием по твердофазному механизму, минуя плавление алюминия. Синтезировано более 30 алюминидов: однофазные α_2-Ti_3Al , $\gamma-TiAl$ и $TiAl_3$; твердые растворы Al в Zr состава Zr_3Al , однофазные $ZrAl_2$; $ZrAl_3$ и гидрид $Zr_3AlH_{4,49}$; однофазные $NbAl_3$; Nb_2Al и Nb_3Al , содержащие около 10 % Nb_2Al ; $Ti_{0,35}Zr_{0,4}Al_{0,25}$; $Ti_{0,55}Zr_{0,2}Al_{0,25}$; $Ti_{0,25}Al_{0,5}Nb_{0,25}$; $Ti_{0,45}Al_{0,28}Nb_{0,27}$; $Ti_{0,2}Zr_{0,05}Al_{0,75}$; $Ti_{0,2}Zr_{0,05}Al_{0,75}$ и др. Некоторые алюминиды без предварительного дробления взаимодействуют с водородом в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза с образованием обратимых гидридов. Построено два концентрационных треугольника систем $Ti-Al-Zr$ и $Ti-Al-Nb$. По сравнению с традиционными методами синтез алюминидов металлов IV и V групп в ГЦ имеет существенные преимущества: относительно низкие температуры (~1 000 °C) и сокращение длительности процесса (30–60 мин); формирование алюминидов происходит в одну технологическую стадию, минуя плавление исходных компонентов; процесс экологически чистый и энергосберегающий, экономически рентабельный и т.д. Синтез триалюминидов происходит при температуре 650–670 °C.

Алюминиды Me^{IV-V} групп являются весьма перспективными конструкционными материалами и применяются в авиакосмическом и наземном двигателестроении, оборонной промышленности, ведущих отраслях машиностроения, химической и пищевой промышленности, электронике, медицине как биосовместимые материалы и др.

Ключевые слова: самораспространяющийся высокотемпературный синтез; алюминид титана и ниобия; интерметаллиды; гидриды металлов; гидрирование–дегидрирование; сплавы тугоплавких металлов.

PHYSICAL AND CHEMICAL PECULIARITIES OF FORMATION OF ALUMINIDES OF IV–V GROUPS METALS IN HYDRIDE CYCLE

*S.K. Dolukhanyan, G.N. Muradyan, A.G. Aleksanyan,
O.P. Ter-Galstyan, N.L. Mnatsakanyan*

*Долуханян С.К., Мурадян Г.Н., Алексанян А.Г., Тер-Галстян О.П., Мнацаканян 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):122-140.

A.B. Nalbandyan Institute of Chemical Physics, National Academy of Sciences of Republic of Armenia
5/2 P. Sevak St., Yerevan, 375044, Armenia
tel.: +7 (060) 62 35 90, e-mail: seda@ichph.sci.am

doi: 10.15518/isjaee.2018.13-15.122-140

Referred 24 April 2018 Received in revised form 3 May 2018 Accepted 10 May 2018

The traditional methods for production of Me^{IV-V} aluminides are laborious, long-lasting and multi-stage. The Laboratory of High-Temperature Synthesis and Technology of Inorganic Compounds has developed a new highly efficient method for obtaining alloys and intermetallics of refractory metals, the "hydride cycle" (HC) method. This review presents the results of systematic studies of HC-formation of aluminides in the systems TiH_2-Al , ZrH_2-Al , $NbH_{1.23}-Al$, $TiH_2-Al-ZrH_2$, $TiH_2-Al-NbH_{1.23}$. The review describes the influences on this process of such parameters, as chemical characteristics of hydrides, the ratios of the initial components, phase transformations, etc., and proposes a mechanism for the HC-formation of aluminides of IV-V groups metals: upon heating of compacted $xMeH_2 + (1-x)Al \rightarrow Me_xAl_{1-x} + H_2 \uparrow$, the hydrogen dissociates from the hydride; in the environment of the liberated hydrogen, the oxide film is removed; a very active metals are formed, which instantly interact with aluminum exothermically by a solid-phase mechanism without aluminum melting. We have synthesized in HC more than 30 aluminides: single-phase $NbAl_3$; Nb_2Al and Nb_3Al ; solid solutions of Al in Zr: Zr_3Al , single-phase $ZrAl_2$, $ZrAl_3$ and $Zr_3AlH_{4.49}$ hydride; single-phase $NbAl_3$, Nb_2Al and Nb_3Al , containing about 10% Nb_2Al ; $Ti_{0.35}Zr_{0.4}Al_{0.25}$; $Ti_{0.55}Zr_{0.2}Al_{0.25}$; $Ti_{0.25}Al_{0.5}Nb_{0.25}$; $Ti_{0.45}Al_{0.28}Nb_{0.27}$; $Ti_{0.2}Zr_{0.05}Al_{0.75}$; $Ti_{0.2}Zr_{0.05}Al_{0.75}$, etc. Without preliminary crushing, some aluminides interact with hydrogen in the SHS mode forming reversible hydrides. Based on the obtained results, two concentration triangles for Ti-Al-Zr and Ti-Al-Nb systems were constructed. Compared with existing methods, the synthesis in HC of aluminides of IV and V group metals has significant advantages: relatively low temperatures ($\sim 1000^\circ C$) and short duration (30-60 min) of process; formation in one technological stage, without melting of the original components; environmentally friendly and energy-saving, economically viable, etc. Synthesis of trialuminides occurs at temperatures of $650-670^\circ C$. Aluminides based on Me^{IV-V} groups are very promising construction materials, they are used in aerospace and ground machine-building, defense industry, chemical and food industry, electronics, as biocompatible materials in medicine, etc.

Keywords: self-propagating high-temperature synthesis; titanium and niobium aluminides; intermetallics; metal hydrides; hydrogenation-dehydrogenation; high-melting metal alloys.



Седя Кареновна
Долуханян
Seda Dolukhanyan

Сведения об авторе: д-р техн. наук, проф., зав. лаб. ИХФ НАН РА.

Образование: Политехнический институт Армении, инженер (1961 г.); Институт физики высоких давлений АН СССР, Москва; Институт проблем материаловедения, Киев УССР.

Область научных интересов: химическая физика; процессы горения; самораспространяющийся высокотемпературный синтез гидридов (метод СВС); материаловедение гидридов, тугоплавких соединений, сплавов.

Публикации: более 250.

Information about the author: D.Sc. in Engineering, Professor, Head of the Laboratory, A.B. Nalbandyan Institute of Chemical Physics, National Academy of Sciences of Republic of Armenia.

Education: National Polytechnic University of Armenia, 1961; Institute of High Pressure Physics RAS, Moscow (Ph.D.); Institute of Problems of Materials Science, Kiev, USSR (D.Sc.).

Research interests: self-propagating high-temperature synthesis (SHS); materials science and technology; radiation-thermal synthesis.

Publications: more than 250.



Гарник Норикович
Мурадян
Garnik Muradyan

Сведения об авторе: младший научный сотрудник ИХФ НАН РА.

Образование: Ереванский государственный университет, химик (2013 г.).

Область научных интересов: самораспространяющийся высокотемпературный синтез; гидриды переходных металлов; сплавы; материаловедение фаз внедрения.

Публикации: 4.

Information about the author: Junior Researcher, A.B. Nalbandyan Institute of Chemical Physics NAS RA.

Education: Yerevan State University, Chemist, 2013.

Research interests: self-propagated high temperature synthesis (SHS); hydrides of transition metals; materials science and technology; alloys and intermetallics.

Publications: 4.



Анаит Гургеновна Алексанян
Anahit Aleksanyan

Сведения об авторе: научный сотрудник ИХФ НАН РА.

Образование: Ереванский государственный университет, физик (1972 г.).

Область научных интересов: химическая физика; процессы горения; самораспространяющийся высокотемпературный синтез гидридов (метод СВС); материаловедение гидридов; тугоплавких соединений, сплавов.

Публикации: более 61.

Information about the author: Researcher, A.B Nalbandyan Institute of Chemical Physics NAS RA.

Education: Yerevan State University, Physicist, 1972.

Research interests: self-propagating high-temperature synthesis (SHS); materials science and technology; radiation-thermal synthesis.

Publications: more than 61.



Офелия Паруйровна Тер-Галстян
Ofelya Ter-Galstyan

Сведения об авторе: научный сотрудник ИХФ НАН РА.

Образование: Ереванский политехнический институт, химик (1981 г.).

Область научных интересов: химическая физика; процессы горения; самораспространяющийся высокотемпературный синтез гидридов (метод СВС); материаловедение гидридов, тугоплавких соединений, сплавов.

Публикации: 32.

Information about the author: Researcher, A.B Nalbandyan Institute of Chemical Physics NAS RA.

Education: National Polytechnic University of Armenia, Chemist, 1981.

Research interests: self-propagating high-temperature synthesis (SHS); materials science and technology; radiation-thermal synthesis.

Publications: 32.



Нуне Левоновна Мнацаканян
Nune Mnatsakanian

Сведения об авторе: научный сотрудник ИХФ НАН РА.

Образование: Ереванский политехнический институт, горно-металлургический факультет (1973 г.).

Область научных интересов: химическая физика; процессы горения; самораспространяющийся высокотемпературный синтез гидридов (метод СВС); материаловедение гидридов, тугоплавких соединений, сплавов.

Публикации: 14.

Information about the author: Researcher, A.B Nalbandyan Institute of Chemical Physics NAS RA.

Education: National Polytechnic University of Armenia, Faculty of Mining and metallurgy, 1973.

Research interests: self-propagating high-temperature synthesis (SHS); materials science and technology; radiation-thermal synthesis

Publications: 14.

1. Введение

В современном материаловедении остро стоит проблема разработки новых легких жаропрочных сплавов с рабочими температурами выше $550 \div 600$ °С. С этой точки зрения, алюминиды переходных металлов являются весьма перспективными конструкционными материалами, которые обладают следующими достоинствами: малая плотность, высокие температуры плавления, механическая прочность, жаропрочность, теплопроводность, электропроводность, сверхпроводимость, коррозионностойкость и др. Эти характеристики определили использование данных алюминидов в авиакосмическом и наземном двигателестроении, в оборонной промышленности, во многих ведущих отраслях машиностроения, химической и пищевой промышленности, электронике, в медицине как биосовместимых материалов и др. В качестве конструкционных материалов алюминиды титана применяются в первой стенке термоядерного реактора (ТЯР). При этом стоимость алюминидов Me^{IV-V} в 3 раза меньше, чем стоимость материалов-конкурентов (никелевых сплавов) [1–5]. Более того, алюминиды на основе

$Me^{IV-V}-Al$ являются не только конструкционными материалами, но и способны поглощать водород в больших количествах – накопители водорода.

В Лаборатории высокотемпературного синтеза и технологии неорганических соединений ИХФ НАН РА (далее Лаборатория) был разработан совершенно новый высокоэффективный метод получения сплавов и интерметаллидов тугоплавких металлов, названный методом гидридного цикла (ГЦ) [6–11].

Исследования показали, что метод ГЦ весьма перспективен при синтезе алюминидов [12, 13–15]. Было изучено влияние различных параметров: соотношение гидридов титана, циркония и ниобия и порошков алюминия в реакционной смеси, размеров зерен порошков гидридов (микро- и наноразмеры), давление прессования при компактировании гидридов, а также режимов дегидрирования и спекания (температура и скорость нагрева) на характеристики полученных алюминидов (кристаллическая структура, плотность и др.). Исследованы основные закономерности и механизм процесса формирования алюминидов в ГЦ, получены все фазы, известные по фазовым диаграммам $Me-Al$. Метод ГЦ

имеет существенные преимущества перед традиционными: снижение рабочих температур и длительности процесса формирования алюминидов тугоплавких металлов; одностадийность и безотходность; доступность СВС-процесса для получения исходных гидридов [16, 17]. Кроме того, в ГЦ фор-

мирование сплавов происходит по твердофазному механизму при температуре $1\ 000 \div 1100\ ^\circ\text{C}$, минуя плавление исходных компонентов.

В настоящем обзоре представлены исследования закономерностей и механизма формирования алюминидов $\text{Me}^{\text{IV-V}}$ в ГЦ.

Список обозначений	
<u>Буквы греческого алфавита</u>	
α, β, γ	Фазы кристаллической решетки
Θ	Углы на рисунках дифракционных картин
<u>Буквы латинского алфавита</u>	
a, c	Значения параметров кристаллической решетки
$R\bar{6} mmn, F4 mmm, D_{4m}^{17}-I_4 mmm$	Пространственные группы кристаллической решетки
$B_2-DO_{19}, DO_{22}, DO_{23}$	Фазы кристаллической решетки
DTA	Кривая дифференциально-термического анализа
P	Давление, атм.
TG	Кривая потери веса
T	Кривая роста температуры
<u>Индексы нижние</u>	
гор.	Горение
пл.	Плавление
прес.	Пресс
<u>Аббревиатуры</u>	
ГЦ	Гидридный цикл
ГЦТ	Гранецентрированный тетраэдр
ДТА	Дифференциально-термический анализ
ОЦТ	Объемно-центрированный тетраэдр
ОЦК	Объемно-центрированный куб
РФА	Рентгенофазовый анализ
СВС	Самораспространяющийся высокотемпературный синтез

2. Теоретическая часть

Традиционными методами получения алюминидов $\text{Me}^{\text{IV-V}}$ являются индукционная или дуговая плавки, порошковая металлургия, механохимия. Все эти методы трудоемки, продолжительны и многостадийны. Различия в температурах плавления, испарения и плотностях исходных компонентов сплава влияют на процесс формирования алюминидов, препятствуют широкому использованию в промышленности и приводят к высокой стоимости алюминидов $\text{Me}^{\text{IV-V}}$ [1–4]. Алюминиды Ti, Zr и Hf также получают методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), однако для его реализации часто требуется дополнительная активация исходной реакционной смеси, а конечные продукты синтеза не однофазные [5].

Другая проблема применения алюминидов – это отсутствие промышленно надежных технологий получения гомогенных сплавов заданного состава. Поиск новых эффективных методов получения алюминидов металлов с заданными физико-техническими свойствами является актуальной задачей в современном материаловедении.

3. Методика эксперимента

3.1. Метод СВС

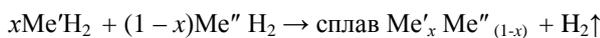
Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) тугоплавких неорганических соединений, разработанный проф. А.Г. Мержановым в Институте химической физики АН СССР (Черноголовка), получил широкое применение в материаловедении [18]. Сущность метода СВС заключается в использовании тепла экзотермической реакции, протекающей после локального мгновенного инициирования реакции в тонком слое ненагретой смеси «металл – твердый неметалл» (C, B, Si), «металл – газообразный неметалл» (N_2), в результате которой развиваются высокие температуры во фронте горения, перемещающемся по веществу за счет теплопередачи от слоя к слою с постоянной линейной скоростью. Процесс протекает без внешних энергозатрат, только за счет тепла химической реакции.

Метод СВС оказался перспективным направлением для получения гидридов. В Лаборатории впервые были спрогнозированы и реализованы СВС-процессы в системах: Me-H , $\text{Me-Me}^1\text{-H}$, Me-C-H и т.д. Главным итогом проводимых исследований является

разработка научных основ СВС-процессов, протекающих при горении различных конденсированных систем в атмосфере водорода [16, 17] и разработка технологических процессов получения гидридов. В системе Me–H реакция горения протекает за счет экзотермической реакции со скоростью (1 ÷ 10 см/сек), стопроцентным выходом и содержанием водорода в полученных гидридах, близким к стехиометрическому. В Лаборатории методом СВС были синтезированы более 300 бинарных и сложных гидридов и дейтеридов переходных металлов (карбогидриды, гидридонитриды, гидриды интерметаллидов), разработаны научные основы СВС-процессов системы Me–H. Главные характеристики процесса – одностадийность, незнергоемкость, экологическая чистота, безотходность и безопасность.

3.2. Метод гидридного цикла (ГЦ)

Логическим продолжением исследований СВС-процессов в системах Me–H стало изучение пластической деформации синтезированных гидридов, с последующим дегидрированием, с целью получения компактных изделий [12]. Следующим шагом в этом направлении было использование порошков гидридов тугоплавких металлов в качестве исходных материалов для получения сплавов и интерметаллидов тугоплавких металлов (метод ГЦ). В основе метода лежат реакции:



либо



Метод ГЦ и экспериментальные результаты по синтезу сплавов и интерметаллидов на основе Me^{IV-VIII} групп описан в работах [6–12]. ГЦ включает в себя: получение методом СВС порошков гидридов, измельчение, смешивание, компактирование смеси, удаление водорода – вакуумный отжиг до 1 100 °С, обеспечивающий активную диссоциацию исходных гидридов. В процессе нагрева (не более 2 часов) компактированной смеси гидридов происходит сильная активация металлов за счет разрушения связи Me–H и очистка от окисной пленки в среде выделившегося водорода, что обуславливает твердофазную диффузию и взаимное растворение компонентов реакции с образованием сплавов. В режиме ГЦ синтезировано более 100 сплавов и интерметаллидов в системах: Ti–Zr; Ti–Hf; Ti–Nb; Ti–V; Zr–Hf; Ti–Zr–Hf; Ti–Ni; Zr–Co и др. [6–12]. Таким образом, метод ГЦ формирования сплавов перспективен для индустрии. Например, некоторые полученные компактные сплавы без предварительного измельчения взаимодействуют с водородом в режиме СВС, образуя гидриды с высоким содержанием водорода [12].

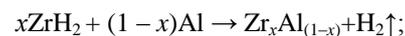
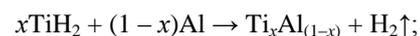
Для аттестации образцов применяли химический (определение содержания водорода в токе сухого кислорода методом пиролиза), дифференциально-термический (ДТА, дериватограф Q-1500) и рентгенофазовый (РФА-дифрактометр ДРОН-0.5) анализы. В качестве исходных материалов использовали порошки чистые Ti, Zr, Nb и Al. Методом СВС были синтезированы гидриды: TiH₂ (содержание H₂ – 4,01 вес.%), ZrH₂ (содержание H₂ – 2 вес.%) и NbH_{1,23} (содержание H₂ – 1,31 вес.%). Смесь гидридов с алюминием прессовалась в цанговых пресс-формах в цилиндрические таблетки диаметром 22 ÷ 25 мм и высотой 8 ÷ 10 мм на гидравлическом прессе (P_{пресс.} = 10 000 ÷ 45 000 кгС). Исследования проводили в герметичной установке, состоящей из кварцевого реактора, печи, приборов для контроля вакуума и температур в реакторе. Процесс ГЦ проходил при температуре 1 000 ÷ 1 100 °С. Плотность образцов измерялась гидростатическим методом, рентгеновская плотность рассчитывалась по параметрам кристаллической решетки.

4. Результаты и их обсуждение

В настоящем обзоре представлены результаты исследований по формированию алюминидов в системах TiH₂–Al, ZrH₂–Al, NbH_{1,23}–Al, TiH₂–Al–ZrH₂, TiH₂–Al–NbH_{1,23}.

4.1. Бинарные алюминиды на основе Ti, Zr и Nb

Для систем TiH₂–Al, ZrH₂–Al и NbH_{1,23}–Al были установлены основные параметры, влияющие на процесс формирования алюминидов в ГЦ по ниже приведенным реакциям:



где 0,25 ≤ x ≤ 0,9.

В ГЦ были синтезированы алюминиды, известные по диаграммам состояния [19]: однофазные α₂–Ti₃Al; γ–TiAl; TiAl₃ [12]; твердые растворы Al в Zr, сопровождаемые различными алюминидными фазами (Zr₃Al; Zr₄Al₃; Zr₂Al₃) [14], и однофазные ZrAl₂; ZrAl₃; Nb₃Al с содержанием около 10 % Nb₂Al и однофазные Nb₂Al; NbAl₃ [15]. В табл. 1 представлены фазовый состав и параметры кристаллической решетки этих алюминидов. По термограммам процесса ГЦ и ДТА-кривым исследуемых систем видно, что при достижении нагрева шихты до 670 ÷ 900 °С наблюдаются экзотермические эффекты, обусловленные экзотермической реакцией титана, циркония и ниобия с алюминием.



Таблица 1

Характеристики бинарных алюминидов Ti, Zr и Nb

Table 1

Characteristics of binary aluminides Ti, Zr and Nb

Состав алюминидов	Сингония, пространственная группа	Крист. решетка сплава, параметр в Å
Ti _{0,75} Al _{0,25} (ω ₂ -Ti ₃ Al)	Гексагональная, P6 ₃ /mmc (194)	a = 5,83, c = 4,647
Ti _{0,5} Al _{0,5} (γ-TiAl)	Тетрагональная, I4 / mmm (139)	a = 3,986; c = 4,065
Ti _{0,25} Al _{0,75} (TiAl ₃)	Тетрагональная, I4 / mmm (139)	a = 3,848; c = 8,614
Zr _{0,75} Al _{0,25} (Zr ₃ Al)	Тв.р. Al в Zr, P6 ₃ /mmc (194)	a = 3,239; c = 5,168
Zr _{0,34} Al _{0,66} (ZrAl ₂)	Гексагональная, P6 ₃ /mmc (194)	a = 5,279; c = 8,736
Zr _{0,25} Al _{0,75} (ZrAl ₃)	Тетрагональная, D ¹⁷ 4H-I4 / MMM	a = 4,015; c = 17,35
Nb _{0,75} Al _{0,25} (Nb ₃ Al)	Кубическая, Nb ₃ Al; PM3M (223) Nb ₂ Al; тв. раст. Al в Nb (следы)	a = 5,18
Nb _{0,66} Al _{0,34} (Nb ₂ Al)	Тетрагональная, P4 ₂ /mm (136)	a = 9,971; c = 5,156
Nb _{0,25} Al _{0,75} (NbAl ₃)	Тетрагональная, D ¹⁷ 4H-F4 / mmm	a = 5,447; c = 8,579



На рис. 1 представлены фотографии алюминидов, синтезированных в ГЦ.

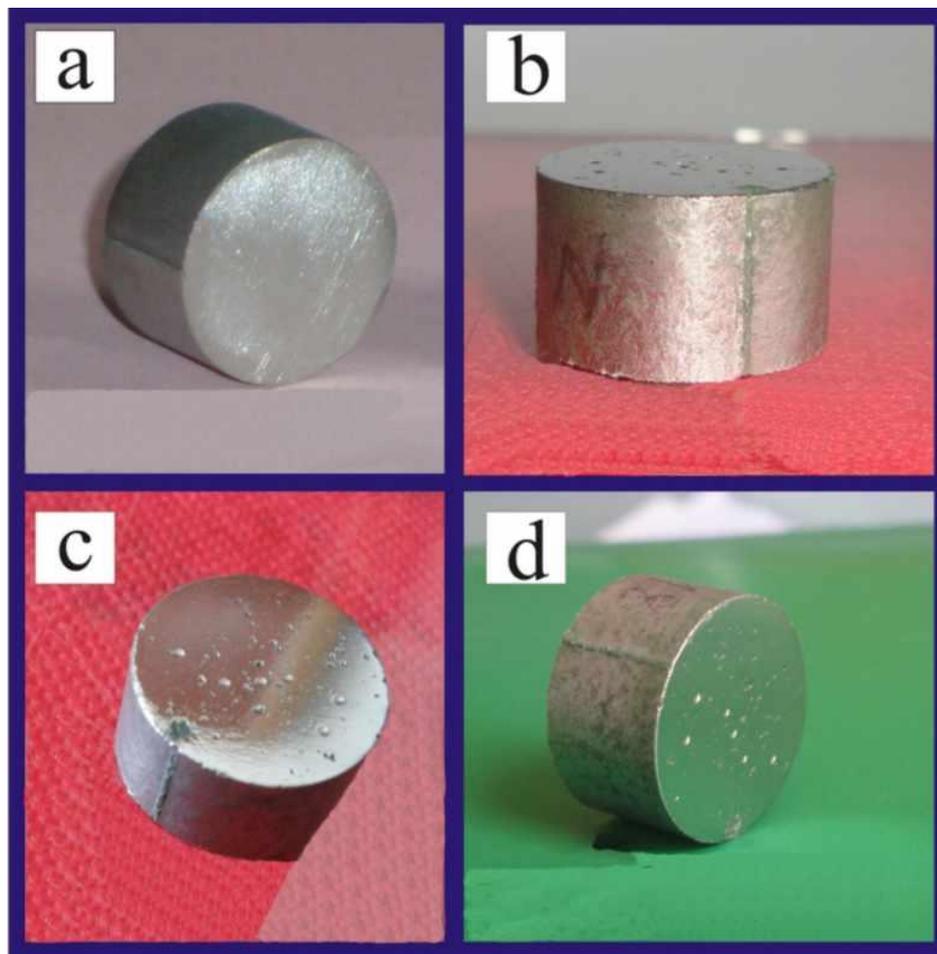


Рис. 1 – Фотографии алюминидов, синтезированных в ГЦ:

а) TiAl; б) Ti₂AlNb; в) Ti_{0,9}Al_{0,1}; г) Ti_{0,52}Al_{0,06}Nb_{0,42}

Fig. 1 – Photographs of the aluminides synthesized in HC:

а) TiAl; б) Ti₂AlNb; в) Ti_{0,9}Al_{0,1}; г) Ti_{0,52}Al_{0,06}Nb_{0,42}

На рис. 2 (a, b, c, d, e, f) представлены термограммы процесса ГЦ и ДТА-кривые исследуемых систем.

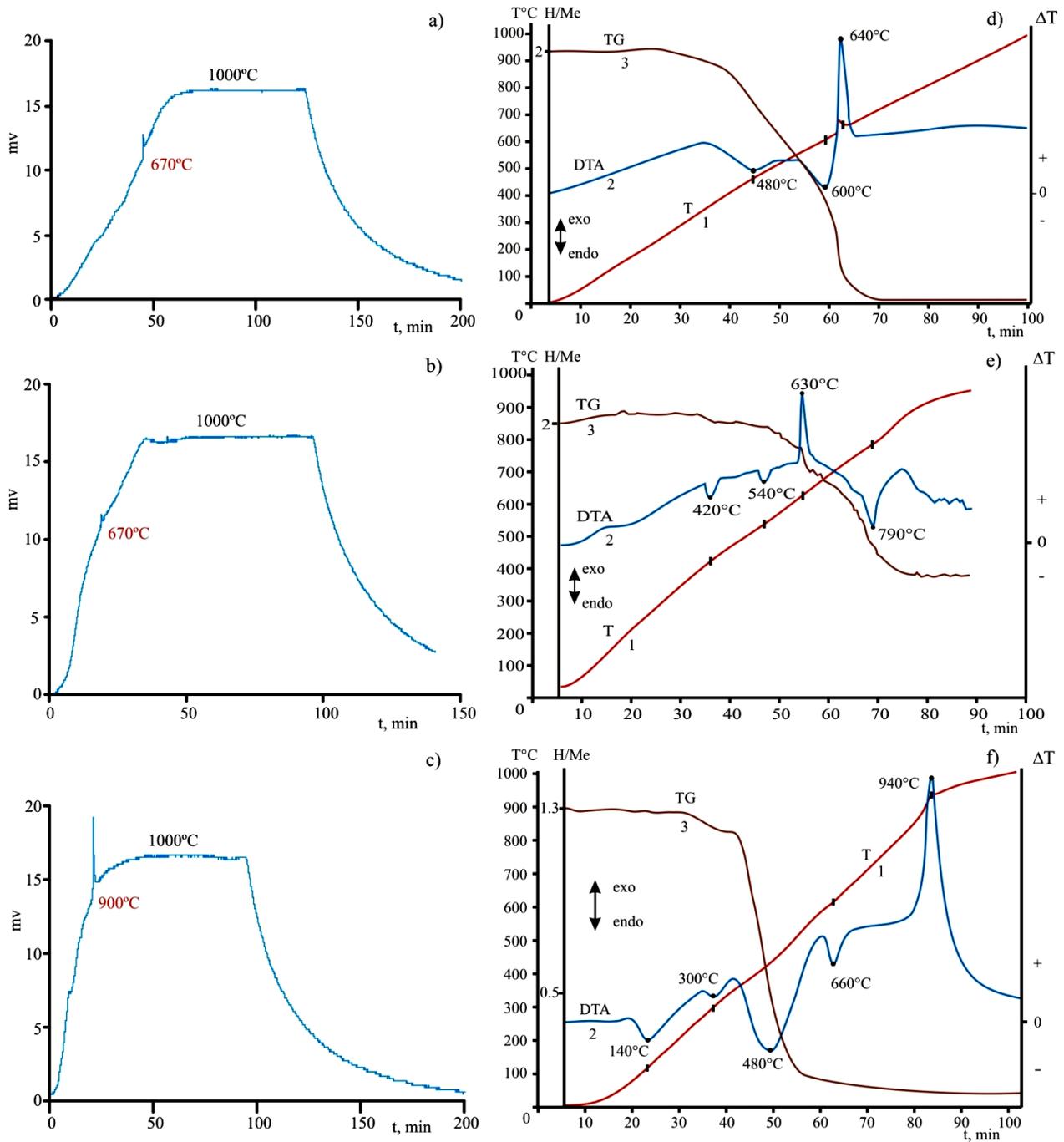


Рис. 2 – Термограммы ГЦ формирования алуминидов (a, b, c) и ДТА-кривые (d, e, f) при нагреве шихты до 1 000 °С трех составов: 75 at.%TiH₂ + 25at.%Al (Ti₃Al); 75%ZrH₂ + 25%Al (Zr₃Al); 3NbH_{1,23} + 25%Al (Nb₃Al);

Fig. 2 – The thermograms of the HC of the formation of aluminides (a, b, c) and DTA curves (d, e, f) with heating of the charge to 1000 °C of three compositions:

75 at.% TiH₂ + 25at.% Al (Ti₃Al); 75% ZrH₂ + 25% Al (Zr₃Al); 3NbH_{1,23} + 25% Al (Nb₃Al)

На рис. 3 представлены дифракционные картины α₂-Ti₃Al; γ-TiAl; TiAl₃; ZrAl₃ и NbAl₃.

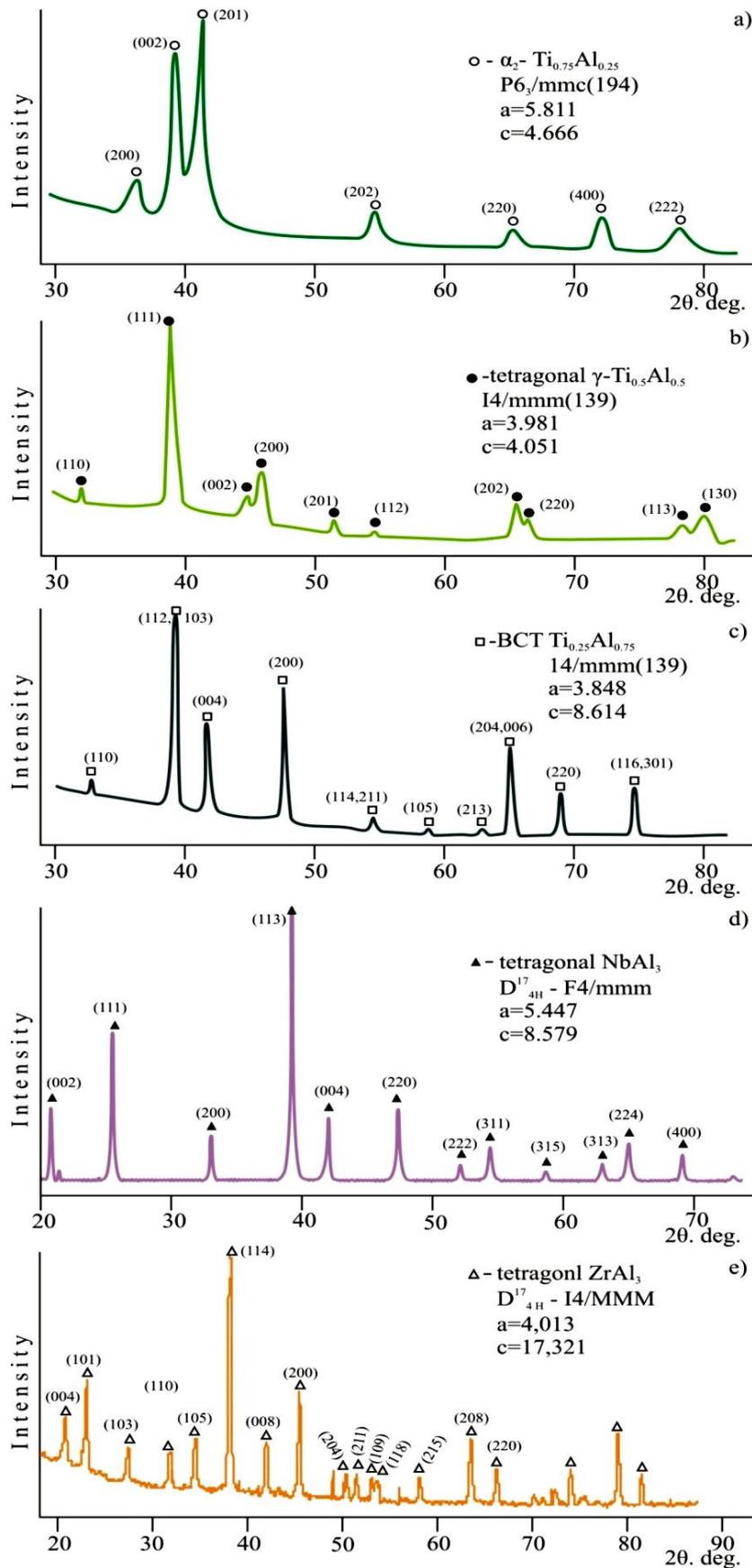


Рис. 3 – Дифракционные картины: а) α_2 -Ti₃Al; б) γ -TiAl; в) TiAl₃; д) ZrAl₃; е) NbAl₃
 Fig. 3 – Diffraction patterns of а) α_2 -Ti₃Al; б) γ -TiAl; в) TiAl₃; д) ZrAl₃; е) NbAl₃

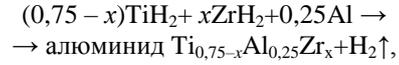


4.2. Формирование алюминидов в системе Ti-Al-Zr методом ГЦ

Перспективным направлением для разработки жаропрочных и термостойких сплавов является введение в алюминий металлов IV группы (Ti, Zr и Hf) с целью улучшения механических, физических и химических свойств сплава [20–22].

4.2.1. Система $(0,75 - x)TiH_2 - xZrH_2 - 0,25Al$ (разрез $Ti_3Al - Zr_3Al$; 25at% Al)

Реакция формирования алюминидов на основе титана и циркония в режиме ГЦ:



где $0 < x < 0,75$.

На рис. 4 представлены термограмма ГЦ и ДТА-кривая при формировании $Ti_{0,55}Al_{0,25}Zr_{0,2}$.

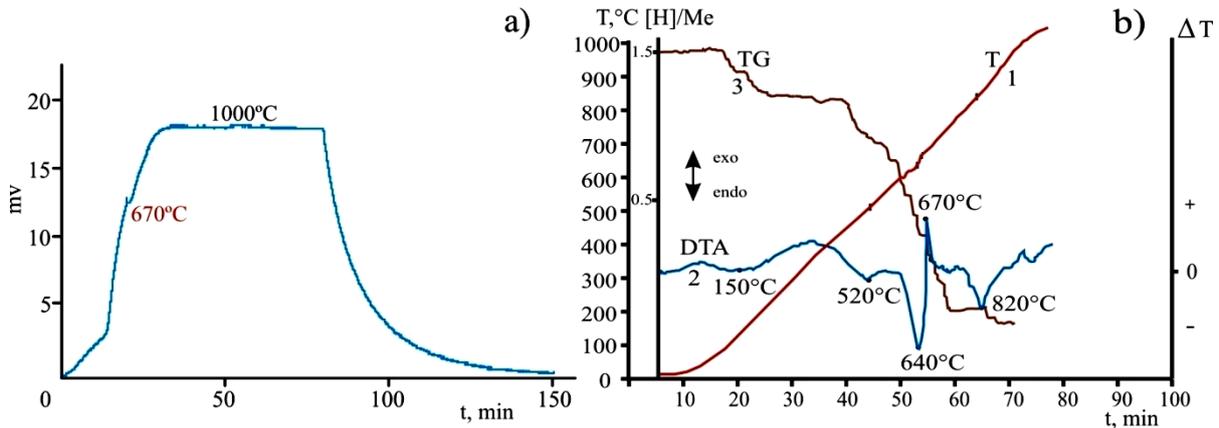


Рис. 4 – а) Термограмма формирования алюминида $Ti_{0,55}Al_{0,25}Zr_{0,2}$ в ГЦ; б) ДТА-кривые при нагреве шихты $0,55TiH_2 + 0,2ZrH_2 + 0,25Al$
Fig. 4 – a) Thermogram of formation of aluminide $Ti_{0,55}Al_{0,25}Zr_{0,2}$ in the HC; б) DTA curves with heating of charge $0,55TiH_2 + 0,2ZrH_2 + 0,25Al$

На всех термограммах ГЦ и ДТА-кривых при нагреве исходной шихты $(0,75 - x)TiH_2 + xZrH_2 + 0,25Al$ с ростом температуры наблюдались экзотермические пики при $650 \div 670^\circ C$, обусловленные взаимодействием Ti и Zr с Al. В зависимости от соотношения TiH_2 и ZrH_2 формируются твердые растворы, B_2 и $(\alpha_2) DO_{19}$ фазы.

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

Реакция формирования алюминидов титана и циркония в режиме ГЦ следующего состава:



где $0 < x < 1$.

На рис. 5 представлена термограмма процесса формирования в ГЦ (а) $Ti_{0,4}Zr_{0,1}Al_{0,5}$; и ДТА-кривая при нагреве шихты: (б) $0,4TiH_2 + 0,1ZrH_2 + 0,5Al$. Все экзотермические эффекты, зарегистрированные на термограммах и на ДТА кривых, находятся в пределах $530 \div 670^\circ C$. Продуктами реакции данной системы, в зависимости от соотношения TiH_2 и ZrH_2 , являются $\gamma-TiAl$ и Al_2Zr с различным соотношением фаз.

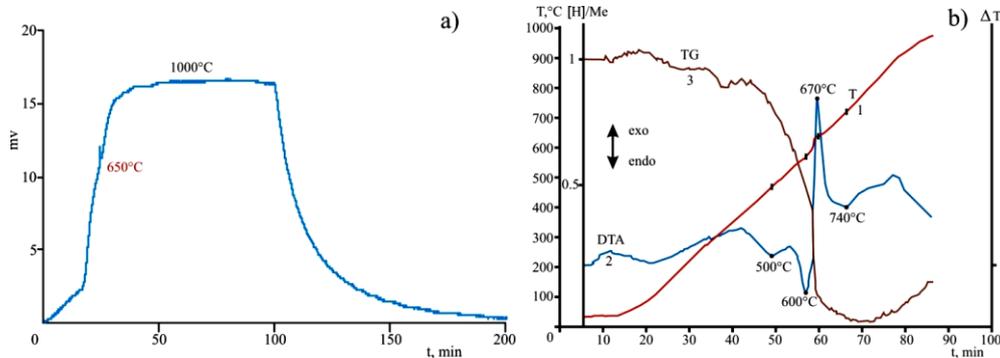


Рис. 5 – Термограмма процесса формирования в ГЦ алюминида (а) $Ti_{0,4}Zr_{0,1}Al_{0,5}$; ДТА кривая при нагреве шихты: (б) $0,4TiH_2 + 0,1ZrH_2 + 0,5Al$
Fig. 5 – Thermogram of the process of formation in the HC of aluminide (а) $Ti_{0,4}Zr_{0,1}Al_{0,5}$; ДТА кривая при нагреве шихты: (б) $0,4TiH_2 + 0,1ZrH_2 + 0,5Al$

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

Триалюминиды Ti, Zr и Hf кристаллизуются с D0_{22} (для Al_3Ti) или D0_{23} (для Al_3Zr) структурами. Ниже представлена реакция формирования триалюминидов Ti и Zr в режиме ГЦ:



где $0 < x < 1$.

На рис. 6 представлены термограммы ГЦ и ДТА-кривые процесса формирования триалюминидов: (a) $\text{Ti}_{0,15}\text{Zr}_{0,1}\text{Al}_{0,75}$; (b) $\text{Ti}_{0,1}\text{Zr}_{0,15}\text{Al}_{0,75}$; (c) $0,15(\text{TiH}_2) + 0,1(\text{ZrH}_2) + 0,75\text{Al}$ и (d) $0,1(\text{TiH}_2) + 0,15(\text{ZrH}_2) + 0,75\text{Al}$.

Для всех изученных составов данной системы с повышением температуры на термограммах ГЦ и на ДТА-кривых (2) при $660 \div 670^\circ\text{C}$ наблюдались экзоэффекты. Закалка промежуточных продуктов реакции как в ГЦ, так и при ДТА при 670°C с последующим фазовым анализом подтвердила формирование триалюминидов.

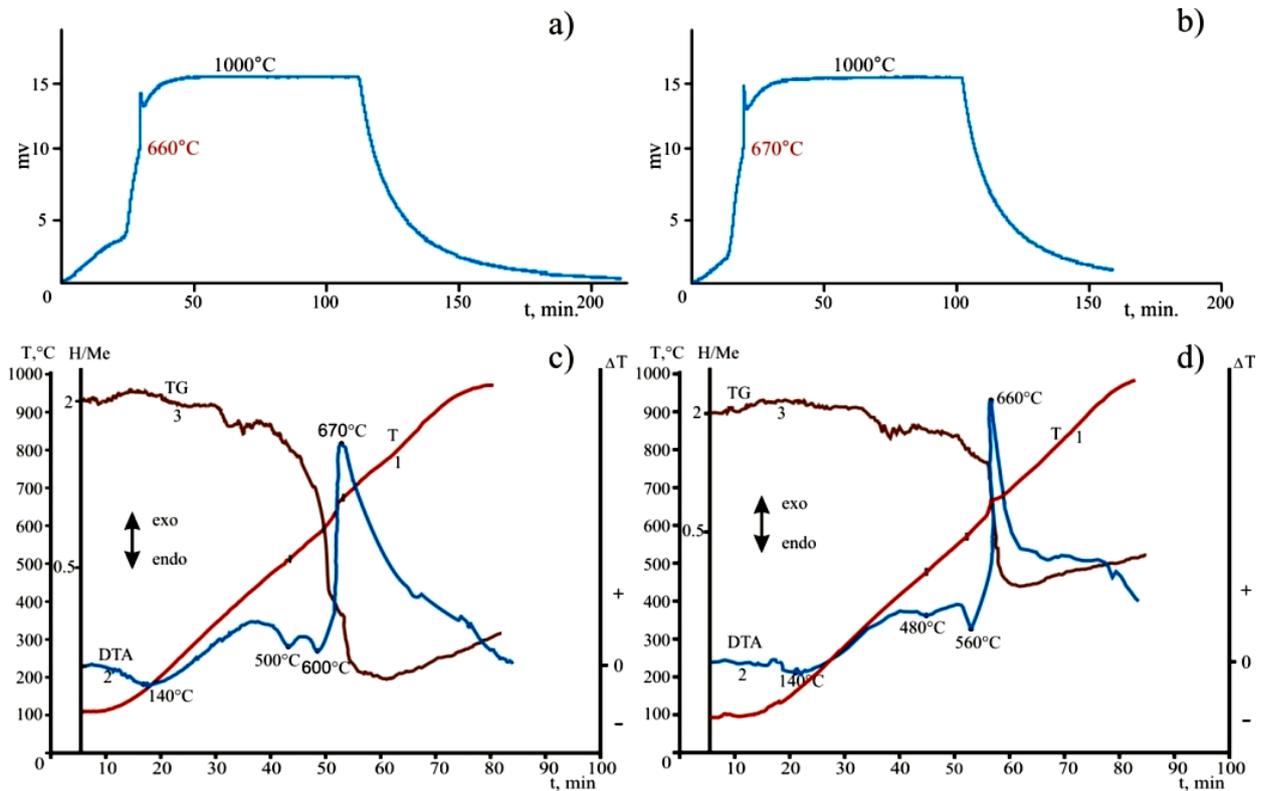


Рис. 6 – Термограммы процесса формирования в ГЦ триалюминидов двух составов: (a) $\text{Ti}_{0,15}\text{Zr}_{0,1}\text{Al}_{0,75}$ и (b) $\text{Ti}_{0,1}\text{Zr}_{0,15}\text{Al}_{0,75}$; и ДТА-кривые для смесей (c) $0,15(\text{TiH}_2) + 0,1(\text{ZrH}_2) + 0,75\text{Al}$ и (d) $0,1(\text{TiH}_2) + 0,15(\text{ZrH}_2) + 0,75\text{Al}$
Fig. 6 – Thermograms of the process of formation of two tri-aluminum compounds in the GC: (a) $\text{Ti}_{0,15}\text{Zr}_{0,1}\text{Al}_{0,75}$ and (b) $\text{Ti}_{0,1}\text{Zr}_{0,15}\text{Al}_{0,75}$; and DTA curves for the mixtures (c) $0,15(\text{TiH}_2) + 0,1(\text{ZrH}_2) + 0,75\text{Al}$ and (d) $0,1(\text{TiH}_2) + 0,15(\text{ZrH}_2) + 0,75\text{Al}$

В зависимости от соотношения TiH_2 и ZrH_2 в шихте, формируются однофазные или двухфазные триалюминиды с ГЦТ (D0_{23}) и (D0_{22}) структурами: при 1÷15 ат.% TiH_2 – однофазные триалюминиды с тетрагональной кристаллической структурой D0_{23}

(близкой к структуре ZrAl_3 (рис. 7a – $\text{Ti}_{0,1}\text{Zr}_{0,15}\text{Al}_{0,75}$); при 15 ат.% TiH_2 появляются следы фазы TiAl_3 ; при 20 ат.% TiH_2 – формируется двухфазный алюминид $\text{Ti}_{0,2}\text{Zr}_{0,05}\text{Al}_{0,75}$ (рис. 7b), содержащий фазы $\text{TiAl}_3(\text{D0}_{22})$ и $\text{ZrAl}_3(\text{D0}_{23})$.

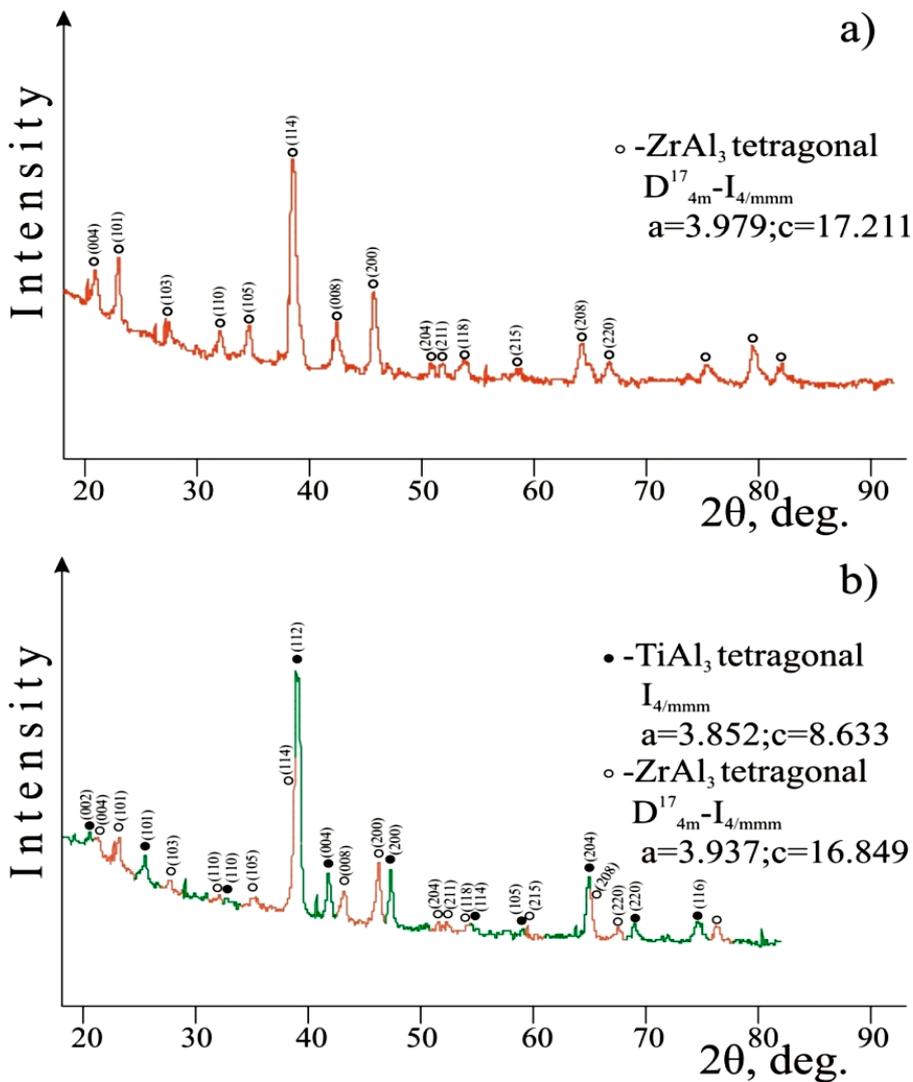


Рис. 7 – Дифракционные картины алуминидов: (а) $Ti_{0.1}Zr_{0.15}Al_{0.75}$ и (б) $Ti_{0.2}Zr_{0.05}Al_{0.75}$
 Fig. 7 – Diffractive patterns of the aluminides: (a) $Ti_{0.1}Zr_{0.15}Al_{0.75}$ and (b) $Ti_{0.2}Zr_{0.05}Al_{0.75}$

4.3. Формирование алуминидов в системе Ti–Al–Nb

Для улучшения эксплуатационных и технологических свойств алуминидов обычно практикуется легирование, при котором в качестве легирующего элемента часто используется ниобий. Это связано с тем, что ниобий обладает высокой прочностью при повышенных температурах, исключительной пластичностью даже при криогенных температурах (до $-200\text{ }^{\circ}\text{C}$), повышенными сверхпроводящими свойствами, малым захватом сечения тепловых нейтронов и др. В системе Ti–Al–Nb ниобий может стабилизировать ОЦК-фазу, которая часто трансформируется в орторомбическую О-фазу. Для высокотемпературного применения эта фаза сохраняет устойчивость к окислению в течение 4 000 часов при рабочих температурах $650\text{--}700\text{ }^{\circ}\text{C}$ [20–22].

При нагреве реакционной шихты: например, $(TiH_2)_{0.5}+Al_{0.23}+(NbH_{1.23})_{0.27}$ и $(TiH_2)_{0.125}+Al_{0.75}+(NbH_{1.23})_{0.125}$ – на термограммах ГЦ

и ДТА-кривых (рис. 8) при формировании тройных алуминидов ($Ti_{0.5}Al_{0.23}Nb_{0.27}$; $Ti_{0.33}Al_{0.34}Nb_{0.33}$; $Ti_{0.125}Al_{0.75}Nb_{0.125}$) наблюдались экзопики при $610\text{--}650\text{ }^{\circ}\text{C}$ (рис. 8а и 8б). Как видно, на ДТА-кривой 2 (рис. 8с) для состава $(TiH_2)_{0.5}+Al_{0.23}+(NbH_{1.23})_{0.27}$ наблюдаются четыре эндоэффекта (при $140\text{ }^{\circ}\text{C}$, $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $600\text{ }^{\circ}\text{C}$), соответствующие диссоциации $NbH_{1.23}$ и TiH_2 , и один экзоэффект, обусловленный реакцией формирования $Ti_{0.5}Al_{0.23}Nb_{0.27}$. Очень интересная картина проявляется при ДТА-анализе шихты другого состава – $(TiH_2)_{0.125}+Al_{0.75}+(NbH_{1.23})_{0.125}$ богатого алюминием (рис. 8д). Здесь наблюдаются пять эндоэффектов: четыре (при $140\text{ }^{\circ}\text{C}$, $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $600\text{ }^{\circ}\text{C}$) соответствуют разложению $NbH_{1.23}$ и TiH_2 , а пятый, при $660\text{ }^{\circ}\text{C}$, по-видимому, связан с плавлением Al. Кроме того, на рис. 8д наблюдаются два экзоэффекта при $760\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $890\text{ }^{\circ}\text{C}$, 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 $TiNbAl_6$ с параметрами: $a = 5,429$; $c = 8,847 \text{ \AA}$. Анализ дифракционных картин полученных интерметаллидов в сис-

теме $Ti-Al-Nb$ показал (рис. 9), что в гидридном цикле формируются алюминиды Ti и Nb с ОЦК, β или B_2 фазами и с орторомбической O -фазой (табл. 2) [23].

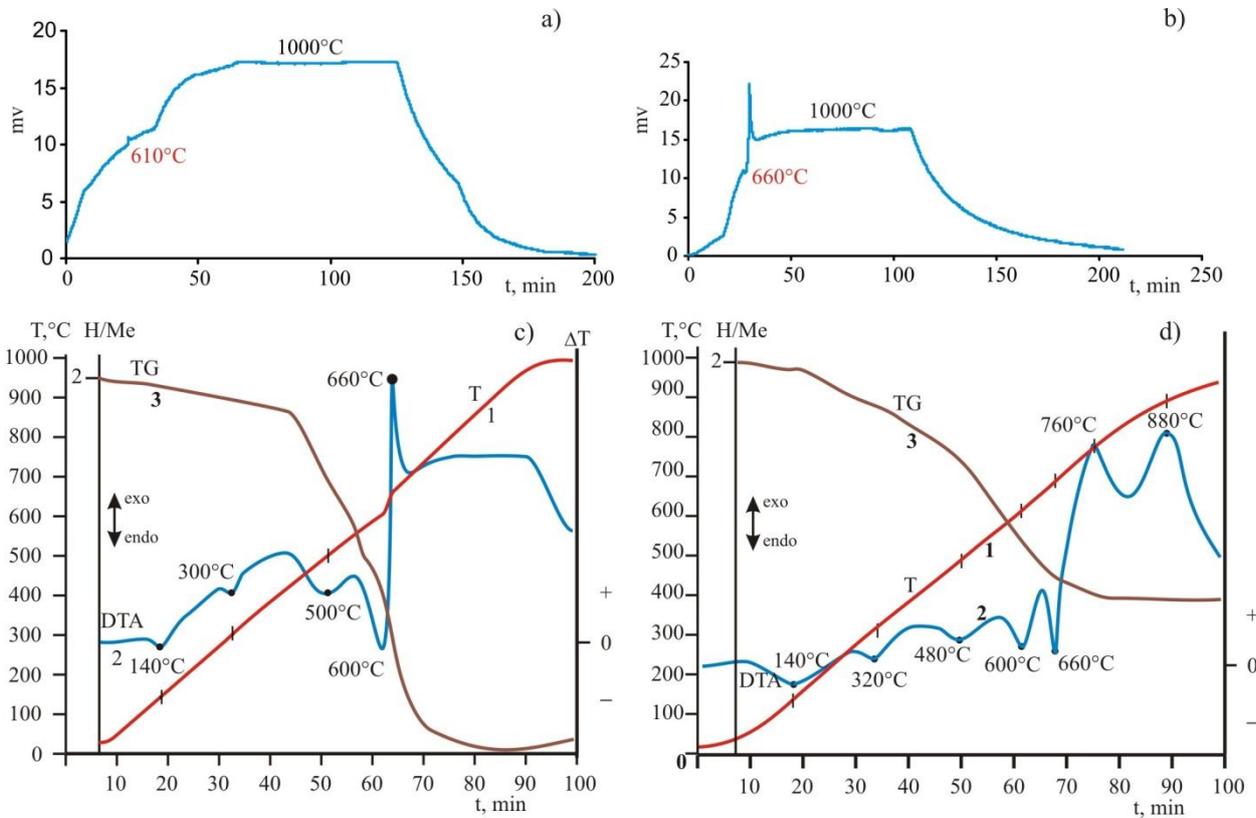


Рис. 8 – Термограммы процесса формирования тройных алюминидов в ГЦ
 (a) $Ti_{0,5}Al_{0,23}Nb_{0,27}$; (b) $Ti_{0,125}Al_{0,75}Nb_{0,125}$ и ДТА-кривые для смесей: (c) $(TiH_2)_{0,5}+Al_{0,23}+(NbH_{1,23})_{0,27}$; (d) $(TiH_2)_{0,125}+Al_{0,75}+(NbH_{1,23})_{0,125}$
Fig. 8 – Thermograms of the formation of triple aluminides in the GC
 (a) $Ti_{0,5}Al_{0,23}Nb_{0,27}$; (b) $Ti_{0,125}Al_{0,75}Nb_{0,125}$ and DTA curves for mixtures: (c) $(TiH_2)_{0,5}+Al_{0,23}+(NbH_{1,23})_{0,27}$;
 (d) $(TiH_2)_{0,125}+Al_{0,75}+(NbH_{1,23})_{0,125}$

Характеристики алюминидов на основе $Ti-Al-Nb$

Таблица 2

Table 2

Characteristics of $Ti-Al-Nb$ -based aluminides

Исходные реагенты, ат %			Фазовый состав Кристаллическая решетка, \AA	Формула алюминидов	H_2 , ат %	№ точки в треугольнике
TiH_2	Al	$NbH_{1,23}$				
12,5	75	12,5	Тетрагон. $a = 5,429$; $c = 8,847$ (тв.раст. $TiAl_3$ в $NbAl_3$)	$Ti_{0,125}Al_{0,75}Nb_{0,125}$	–	8
25	50	25	ОЦК ($a = 3,307$)+ $NbAl_3$ +Al(<10%)	$Ti_{0,25}Al_{0,5}Nb_{0,25}$	0,48	7
10	40	50	ОЦК, $a = 3,30$; $NbAl_3$, тетрагон., $a = 5,415$; $c = 8,642$	$Ti_{0,1}Al_{0,4}Nb_{0,5}$	–	11
50	38	12	ОЦК ($a = 3,301$) + (O-фаза+Al)	$Ti_{0,5}Al_{0,38}Nb_{0,12}$	–	9
33	34	33	ОЦК ($a = 3,295$) + (O-фаза+Al)	$Ti_{0,33}Al_{0,34}Nb_{0,33}$	0,32	2
45	28	27	ОЦК ($a = 3,294$) + O-фаза	$Ti_{0,45}Al_{0,28}Nb_{0,27}$	–	12
50	25	25	ОЦК ($a = 3,292$) + O-фаза	$Ti_{0,5}Al_{0,25}Nb_{0,25}$	1,63	1
25	25	50	ОЦК ($a = 3,299$) + O-фаза	$Ti_{0,25}Al_{0,25}Nb_{0,5}$	1,04	3
50	23	27	ОЦК ($a = 3,298$) + O-фаза	$Ti_{0,5}Al_{0,23}Nb_{0,27}$	1,45	6
52	15	33	ОЦК ($a = 3,282$) + O-фаза	$Ti_{0,5}Al_{0,15}Nb_{0,33}$	1,91	4
25	15	60	ОЦК ($a = 3,299$) + O-фаза	$Ti_{0,25}Al_{0,15}Nb_{0,6}$	1,28	10
52	6	42	ОЦК ($a = 3,301$) + O-фаза	$Ti_{0,52}Al_{0,06}Nb_{0,42}$	2,31	5

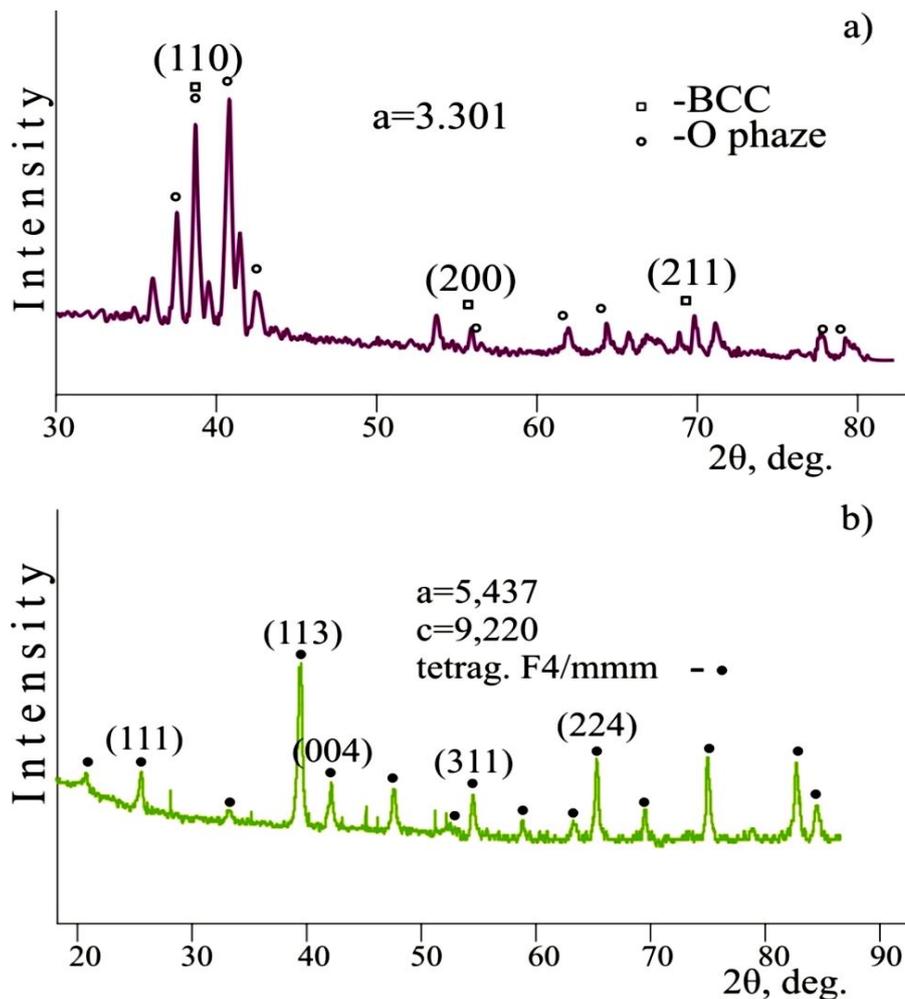


Рис. 9 – Дифракционные картины алюминидов: а) $Ti_{0.5}Al_{0.23}Nb_{0.27}$; б) $Ti_{0.125}Al_{0.75}Nb_{0.125}$
 Fig. 9 – Diffraction patterns of the aluminides: а) $Ti_{0.5}Al_{0.23}Nb_{0.27}$; б) $Ti_{0.125}Al_{0.75}Nb_{0.125}$

Таким образом, проведенные систематические исследования условий формирования алюминидов в ГЦ позволили установить влияние параметров процесса, химических особенностей гидридов, соотношений исходных компонентов, фазовых превращений в процессе дегидрирования на процесс формирования алюминидов. Исходя из результатов исследований закономерностей процессов ГЦ, протекающих в системах Ti–Al; Zr–Al; Nb–Al; Ti–Zr–Al и Ti–Nb–Al, 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 скомпактированных смесей $xMeH_2 + (1 - x)Al \rightarrow Me_xAl_{1-x} + H_2 \uparrow$ происходит диссоциация водорода из гидридов, вследствие чего разрушаются связи Me–H. В атмосфере выделившегося водорода происходит очистка от окисной пленки, которая обычно присутствует на порошках металлов. В результате образуются очень активные металлы, которые мгновенно взаимодействуют с алюминием по твердофазному механизму, минуя плавление алюминия. Вначале, уже при $T = 600 \div 640$ °С, начинается экзотермическая реакция формирования триалюми-

нидов ($T_{пл.} = 1\ 680 \div 2\ 100$ °С) на поверхности зерен металлов, что исключает плавление алюминия. Об этом свидетельствуют термограммы процесса ГЦ, ДТА-кривые и внешний вид образцов (следов плавления нет). С повышением температуры нагрева до 1 000 °С, к концу процесса ГЦ, за счет дальнейшей диффузии алюминия в металл, происходит формирование различных фаз алюминидов. Только в одном случае на ДТА-кривой (рис. 8d) для шиткы состава $(TiH_2)_{0.125} + Al_{0.75} + (NbH_{1.23})_{0.125}$ наблюдался эндозффект при 660 °С, соответствующий плавлению алюминия [23].

Были проведены исследования процессов горения полученных алюминидов в водороде методом СВС. В результате показано, что компактные алюминиды, содержащие 25 ÷ 40 ат.% Al, легко, без предварительного дробления, взаимодействуют с водородом ($P_H = 5 \div 10$ атм.; $T_{гор.} = 300 \div 500$ °С), формируя гидриды, содержащие 1,12 ÷ 2,49 вес. % H_2 (табл. 3) Все полученные гидриды были обратимыми, например: $Ti_{0.375}Al_{0.25}Zr_{0.375} + H_2 \leftrightarrow Ti_{0.375}Al_{0.25}Zr_{0.375}H_{0.99}$.

Таблица 3

Характеристики гидридов алюминидов

Table 3

Characteristics of hydrides of aluminides

Система	Хим.состав гидридов алюминидов	Фазовый состав	Параметр кристалл. решетки, А	Содержание водорода, в вес %	Температура диссоциации, °С		Условия эксперимента (СВС) P _н атм / T _г °С
					1-ый эндо эффект °С	2-ый эндоэффект °С	
Ti + H ₂	TiH ₂	ГЦК, тип CaF ₂	a = 4,60	4,01; H/Me = 2	410	610	5 / 800
Ti _{0,9} Al _{0,1} + H ₂	Ti _{0,9} Al _{0,1} H _{1,17}	ГЦК, тип CaF ₂	a = 4,455	2,49; H/Me = 1,17	380	620	10 / 483
Ti _{0,8} Al _{0,2} + H ₂	Ti _{0,8} Al _{0,2} H _{1,15}	ГЦК, тип CaF ₂	a = 4,442	2,57; H/Me = 1,15	379	610	10 / 501
Ti _{0,75} Al _{0,25} + H ₂	Ti _{0,75} Al _{0,25} H _{1,0}	ГЦК, тип CaF ₂	–	2,27; H/Me = 1	400	–	15 / 250
Zr + H ₂	ZrH ₂	ОЦТ	a = 3,518; c = 4,45	2,01; H/Me = 2	440;	800	5 / 600
Zr ₃ Al + H ₂	Zr ₃ AlH _{4,49}	ОЦТ + X-фаза	a = 3,516; c = 4,473	1,47; H/Me = 1,49	380	500; 3-ий э.э - 780	5 / 400
Nb + H ₂	NbH _{1,23}	Орто-ромб.	a = 4,451; b = 4,878; c = 3,453	1,31; H/Me = 1,3	140	480	5 / 350
Nb ₃ Al + H ₂	Nb ₃ AlH _{3,4}	ГЦК	–	1,12; H/Me = 0,85	140	380	10 / 220
Ti _{0,52} Al _{0,15} Nb _{0,33} + H ₂	Ti _{0,52} Al _{0,15} Nb _{0,33} H _{1,16}	–	–	1,91	260°	320	5 / 350
Ti _{0,52} Al _{0,06} Nb _{0,42} + H ₂	Ti _{0,52} Al _{0,06} Nb _{0,42} H _{1,55}	–	–	2,31	–	–	5 / 380
Ti _{0,55} Al _{0,25} Zr _{0,2} + H ₂	Ti _{0,55} Al _{0,25} Zr _{0,2} H _{0,67}	–	–	1,32	–	–	5 / 430

На рис. 10 представлена фотография гидрида Ti_{0,375}Al_{0,25}Zr_{0,375}H_{0,99}.



Рис. 10 – Гидрид алюминиды Ti_{0,375}Al_{0,25}Zr_{0,375}H_{0,99}
Fig. 10 – Hydride of aluminide Ti_{0,375}Al_{0,25}Zr_{0,375}H_{0,99}

На рис. 11. представлена термограмма процесса горения алюминиды Nb_{0,75}Al_{0,25} в атмосфере водорода при P = 5 атм. По данным ДТА разложение гидрида

Nb_{0,75}Al_{0,25}H_{0,85} происходит с одним эндоэффектом при 380 °С.

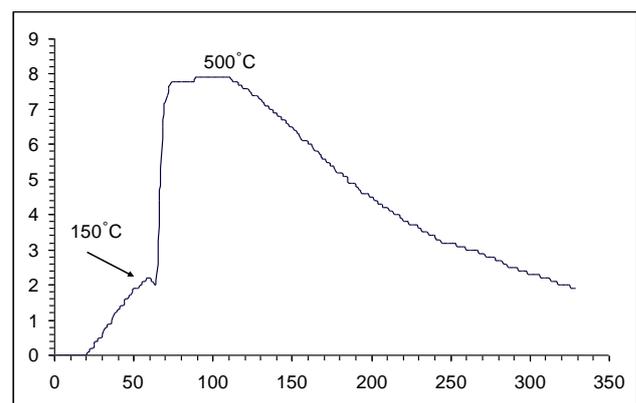


Рис. 11 – Термограмма процесса горения алюминиды Nb_{0,75}Al_{0,25} в атмосфере водорода
Fig. 11 – Thermogram of the combustion of aluminide Nb_{0,75}Al_{0,25} in a hydrogen atmosphere

На рис. 12 представлена дифракционная картина Nb_{0,75}Al_{0,25}H_{0,85}, которую однозначно идентифицировать трудно.

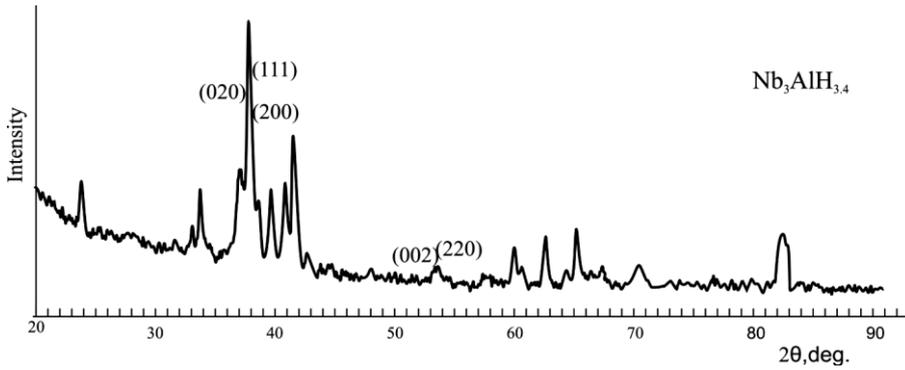


Рис. 12 – Дифракционная картина Nb_{0,75}Al_{0,25}H_{0,85}
 Fig. 12 – The diffraction pattern Nb_{0,75}Al_{0,25}H_{0,85}

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

тана и циркония как в ГЦ, так и при термическом анализе (ДТА).

Таблица 4

Температуры эндо- и экзоэффектов при формировании алюминидов в ГЦ и при ДТА-анализе

Table 4

The temperatures of endo and exo effects in the formation of aluminides in GC and in DTA analysis

а) Me(M') ₃ Al				
Тепловые эффекты	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 °С из термограмм ГЦ				
Экзоэффект	660	670	670	660
Температуры тепловых эффектов из ДТА-кривых				
Экзоэффект	670	630	670	650
Эндоэффект	480 и 600	150; 550; 790	150; 520; 640; 820	150; 480; 570; 780
б) Me(M')Al				
Тепловые эффекты	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 °С из термограмм ГЦ				
Экзоэффект	650	650	670	660
Температуры тепловых эффектов из ДТА-кривых в °С				
Экзоэффект	670	670	670	680
Эндоэффект	530 и 630	150; 520; 800	150; 500; 600; 740	150; 510; 620; 730
в) Me(M')Al ₃				
Тепловые эффекты	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 °С из термограмм ГЦ				
Экзоэффект	650	650	670	660
Температур тепловых эффектов из ДТА-кривых в °С				
Экзоэффект	680	670	680	670
Эндоэффект	440 и 600	550	140; 510; 600; 720	140; 480; 570; 780
г) Ti – Al – Nb				
Тепловые эффекты	Ti _{0,5} Al _{0,23} Nb _{0,27}	Ti _{0,333} Al _{0,333} Nb _{0,334}	Ti _{0,125} Al _{0,75} Nb _{0,125}	
Температуры начала экзоэффектов в °С из термограмм ГЦ				
Экзоэффект	Начало 610; максимум 690	Начало 650; максимум 820	Начало 660; максимум 1 400	
Эндоэффект	–	–	–	
Температуры тепловых эффектов из ДТА кривых в °С				
Экзоэффект	660	680	760 и 880	
Эндоэффект	140, 300, 480 и 600 при разложении NbH _{1,23} и TiH ₂	140, 300, 500 и 600 при разложении NbH _{1,23} и TiH ₂	140, 300, 500, 600 при разложении NbH _{1,23} и TiH ₂ ; и 660 при плавлении Al	

Исходя из результатов, полученных при изучении процессов формирования алюминидов титана и циркония, построен концентрационный тре-

угольник системы Ti–Al–Zr (рис. 13), на сторонах которого нанесены составы алюминидов титана (Ti–Al) [13], алюминидов циркония (Zr–Al) [14] и



ранее исследованных сплавов на основе Ti-Zr, синтезированных методом ГЦ [6]. Внутри треугольника показаны расположения однофазных и

двух-трех фазных алюминидов на основе титана и циркония.

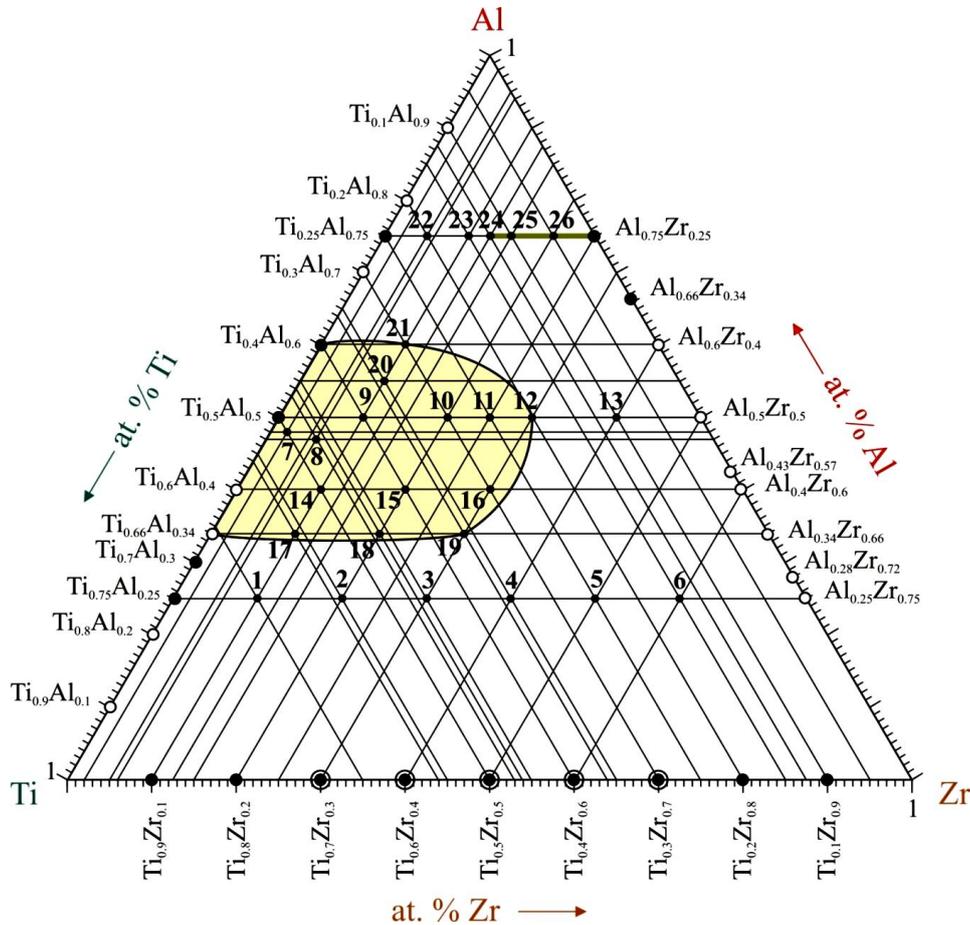


Рис. 13 – Концентрационный треугольник системы Ti-Al-Zr.

На разрезе $Ti_3Al - Zr_3Al$ (25% Al) показан фазовый состав алюминидов по точкам:
 1 – $Ti_{0.65}Al_{0.25}Zr_{0.1}$ ($DO_{19} + B_2$); 2 – $Ti_{0.55}Al_{0.25}Zr_{0.2}$ ($B_2 + DO_{19}$); 3 – $Ti_{0.45}Al_{0.25}Zr_{0.3}$ ($B_2 + DO_{19}$);
 4 – $Ti_{0.35}Al_{0.25}Zr_{0.4}$ ($B_2 +$ тв. раст. Al и Ti в Zr); 5 – $Ti_{0.25}Al_{0.25}Zr_{0.5}$ (тв. раст. Al и Ti в Zr + B_2);
 6 – $Ti_{0.15}Al_{0.25}Zr_{0.6}$ (Тв. раст. Al и Ti в Zr + B_2).

На разрезе $TiAl - ZrAl$ (50% Al) – показан фазовый состав алюминидов по точкам:
 7 – $Ti_{0.5}Al_{0.48}Zr_{0.02}$ ($\gamma-TiAl + X$ -фаза); 8 – $Ti_{0.47}Al_{0.47}Zr_{0.06}$ ($\gamma-TiAl + Al_2Zr$); 9 – $Ti_{0.4}Al_{0.5}Zr_{0.1}$ ($\gamma-TiAl + Al_2Zr$); 10 – $Ti_{0.3}Al_{0.5}Zr_{0.2}$ ($Al_2Zr + \gamma-TiAl$);
 11 – $Ti_{0.25}Al_{0.5}Zr_{0.25}$ ($Al_2Zr + \gamma-TiAl$); 12 – $Ti_{0.2}Al_{0.5}Zr_{0.3}$ ($Al_2Zr + \gamma-TiAl$); 13 – $Ti_{0.1}Al_{0.5}Zr_{0.4}$; 14 – $Ti_{0.5}Al_{0.4}Zr_{0.1}$ ($\gamma-TiAl + ZrAl_2$);
 15 – $Ti_{0.4}Al_{0.4}Zr_{0.2}$ ($\gamma-TiAl + ZrAl_2$); 16 – $Ti_{0.3}Al_{0.4}Zr_{0.3}$ ($ZrAl_2 + \gamma-TiAl$); 17 – $Ti_{0.56}Al_{0.34}Zr_{0.1}$ ($\gamma-TiAl + ZrAl_2$); 18 – $Ti_{0.46}Al_{0.34}Zr_{0.2}$ ($\gamma-TiAl + ZrAl_2$);
 19 – $Ti_{0.36}Al_{0.34}Zr_{0.3}$ ($\gamma-TiAl + ZrAl_2$); 20 – $Ti_{0.35}Al_{0.55}Zr_{0.1}$ ($\gamma-TiAl + ZrAl_2$); 21 – $Ti_{0.3}Al_{0.6}Zr_{0.1}$ ($\gamma-TiAl + ZrAl_2$).

На разрезе $TiAl_3 - ZrAl_3$ (75% Al) показан фазовый состав однофазных и двухфазных триалюминидов: 22 – $Ti_{0.2}Al_{0.75}Zr_{0.05}$ ($TiAl_3 + ZrAl_3$); 23 – $Ti_{0.15}Al_{0.75}Zr_{0.1}$ ($ZrAl_3 +$ следы $TiAl_3$); 24 – $Ti_{0.125}Al_{0.75}Zr_{0.125}$ ($ZrAl_3$); 25 – $Ti_{0.1}Al_{0.75}Zr_{0.15}$ ($ZrAl_3$); 26 – $Ti_{0.05}Al_{0.75}Zr_{0.2}$ ($ZrAl_3$)

Fig. 13 – Concentration triangle of the Ti-Al-Zr system.

The $Ti_3Al - Zr_3Al$ (25% Al) section shows the phase composition of the aluminides by the points: 1 – $Ti_{0.65}Al_{0.25}Zr_{0.1}$ ($DO_{19} + B_2$);
 2 – $Ti_{0.55}Al_{0.25}Zr_{0.2}$ ($B_2 + DO_{19}$); 3 – $Ti_{0.45}Al_{0.25}Zr_{0.3}$ ($B_2 + DO_{19}$); 4 – $Ti_{0.35}Al_{0.25}Zr_{0.4}$ ($B_2 +$ Tv of Al and Ti in Zr);
 5 – $Ti_{0.25}Al_{0.25}Zr_{0.5}$ (Tv of Al and Ti in Zr + B_2); 6 – $Ti_{0.15}Al_{0.25}Zr_{0.6}$ (Tv of Al and Ti in Zr + B_2).

The $TiAl - ZrAl$ (50% Al) section shows the phase composition of the aluminides by points:
 7 – $Ti_{0.5}Al_{0.48}Zr_{0.02}$ ($\gamma-TiAl + X$ phase); 8 – $Ti_{0.47}Al_{0.47}Zr_{0.06}$ ($\gamma-TiAl + Al_2Zr$); 9 – $Ti_{0.4}Al_{0.5}Zr_{0.1}$ ($\gamma-TiAl + Al_2Zr$); 10 – $Ti_{0.3}Al_{0.5}Zr_{0.2}$ ($Al_2Zr + \gamma-TiAl$);
 11 – $Ti_{0.25}Al_{0.5}Zr_{0.25}$ ($Al_2Zr + \gamma-TiAl$); 12 – $Ti_{0.2}Al_{0.5}Zr_{0.3}$ ($Al_2Zr + \gamma-TiAl$); 13 – $Ti_{0.1}Al_{0.5}Zr_{0.4}$; 14 – $Ti_{0.5}Al_{0.4}Zr_{0.1}$ ($\gamma-TiAl + ZrAl_2$);
 15 – $Ti_{0.4}Al_{0.4}Zr_{0.2}$ ($\gamma-TiAl + ZrAl_2$); 16 – $Ti_{0.3}Al_{0.4}Zr_{0.3}$ ($ZrAl_2 + \gamma-TiAl$); 17 – $Ti_{0.56}Al_{0.34}Zr_{0.1}$ ($\gamma-TiAl + ZrAl_2$);
 18 – $Ti_{0.46}Al_{0.34}Zr_{0.2}$ ($\gamma-TiAl + ZrAl_2$); 19 – $Ti_{0.36}Al_{0.34}Zr_{0.3}$ ($\gamma-TiAl + ZrAl_2$); 20 – $Ti_{0.35}Al_{0.55}Zr_{0.1}$ ($\gamma-TiAl + ZrAl_2$); 21 – $Ti_{0.3}Al_{0.6}Zr_{0.1}$ ($\gamma-TiAl + ZrAl_2$).

The $TiAl_3 - ZrAl_3$ (75% Al) section shows the phase composition of single-phase and two-phase tri-aluminum compounds:
 22 – $Ti_{0.2}Al_{0.75}Zr_{0.05}$ ($TiAl_3 + ZrAl_3$); 23 – $Ti_{0.15}Al_{0.75}Zr_{0.1}$ ($ZrAl_3 +$ traces of $TiAl_3$); 24 – $Ti_{0.125}Al_{0.75}Zr_{0.125}$ ($ZrAl_3$); 25 – $Ti_{0.1}Al_{0.75}Zr_{0.15}$ ($ZrAl_3$);
 26 – $Ti_{0.05}Al_{0.75}Zr_{0.2}$ ($ZrAl_3$)

Для системы Ti-Al-Nb построен второй концентрационный треугольник (рис. 14), на сторонах которого нанесены составы алюминидов титана (Ti-Al) и ниобия (Nb-Al) и сплавов на основе Ti-Nb, синтези-

рованных методом ГЦ [15]. Внутри треугольника показаны расположения тройных алюминидных фаз для 12-и составов, содержащих орторомбическую фазу (см. табл. 3).

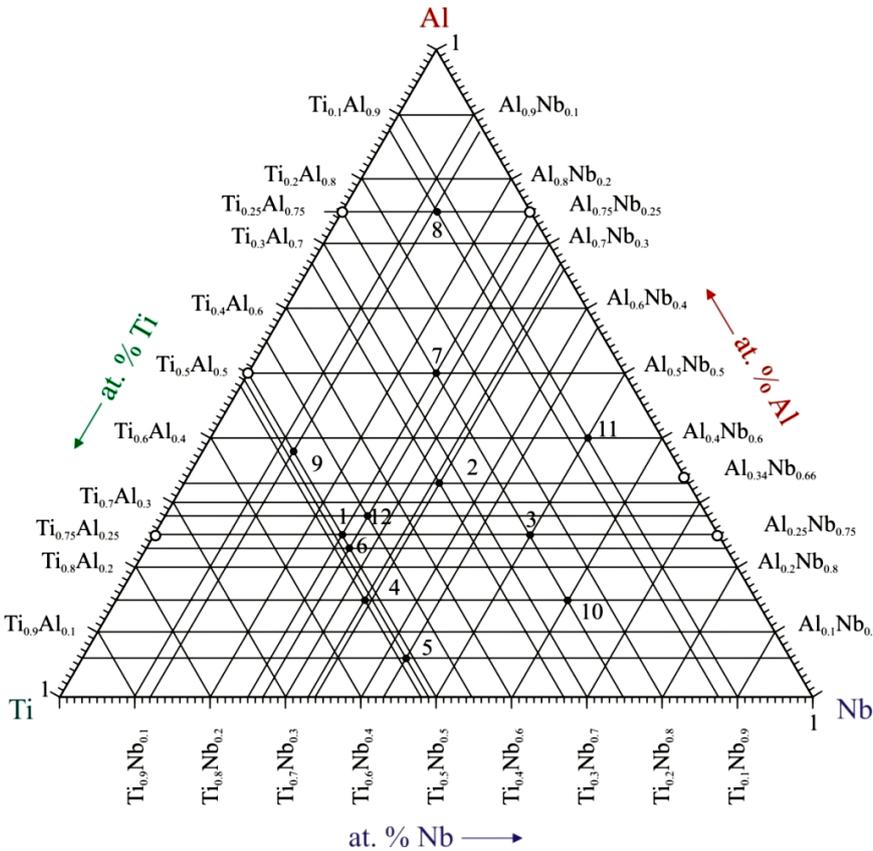


Рис. 14 – Концентрационный треугольник (ат. %) системы Ti–Al–Nb:

- 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 – $Ti_{0,45}Al_{0,28}Nb_{0,27}$
- Fig. 14** – Concentration triangle (at%) of the system 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 – $Ti_{0,45}Al_{0,28}Nb_{0,27}$

К сожалению, чистой орторомбической фазы не удалось синтезировать ни при каких изменениях условий эксперимента, доступных в Лаборатории. Фактически, присутствие ниобия, независимо от содержания, всегда стабилизирует ОЦК-фазу, где наряду с ней появляется орторомбическая фаза. Согласно [21, 22], предполагается, что ОЦК-фаза, в результате последовательных фазовых превращений, частично трансформируется в орторомбическую.

Закключение

В рамках исследования ГЦ синтезированы более 30 алюминидов: однофазные алюминиды α_2 -Ti₃Al; γ -TiAl; TiAl₃; твердые растворы алюминия в цирконии состава Zr₃Al, сопровождаемые различными алюминидными фазами (Zr₄Al₃; ZrAl; Zr₂Al₃), однофазные алюминиды ZrAl₂; ZrAl₃ и гидрид Zr₃AlH_{4,49}; однофазные алюминиды ниобия NbAl₃; Nb₂Al и Nb₃Al, содержащие около 10 % Nb₂Al; Ti_{0,35}Zr_{0,4}Al_{0,25}; 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 алюминиды без предварительного дробления взаимодействуют с водородом в режиме СВС с образованием обратимых гидридов.

На формирование алюминидов металлов IV–V группы в ГЦ существенное влияние оказывают: природа химической связи Me–H; фазовые переходы; дефектность структуры; физические свойства гидридов – пластичность, высокая диспергируемость до микронных, субмикронных и наномасштабных раз-

меров в зерне порошка; химические свойства (высокое содержание водорода, низкие $T_{диссоц.}$).

Построены концентрационные треугольники для: Ti–Al–Nb – показаны расположения тройных алюминидных фаз внутри треугольника для 12-и составов, содержащих орторомбическую O-фазу; Ti–Al–Zr – показаны расположения тройных алюминидных фаз внутри треугольника для 26 составов, содержащих B₂ + D0₁₉, γ -TiAl и другие фазы.

Определены преимущества метода гидридного цикла при синтезе алюминидов переходных металлов относительно традиционных (индукционная и дуговая плавка и т.д.), а именно:

- Снижение температур процесса формирования сплавов (с 1 800 ÷ 2 600 °C до 600 ÷ 1 200 °C) и длительности (с десятков часов до 1,5 ÷ 2 часа), следовательно, низкие энергозатраты, поскольку формирование сплавов происходит по твердофазному механизму, минуя плавление.

- Получение сплавов как бинарных, так и многокомпонентных заданного состава в одну технологическую стадию.

- Высокопроизводительный процесс формирования алюминидов.

- Вместо необходимых дорогих мелкодисперсных порошков тугоплавких металлов в качестве исходных материалов используются более дешевые СВС-гидриды, полученные в высокоэффективном, энергосберегающем технологическом процессе из

отходов при механической обработке тугоплавких металлов.

– Синтез $Ti_{0,25}Al_{0,75}$, $Zr_{0,25}Al_{0,75}$; $Ti_{0,2}Zr_{0,05}Al_{0,75}$, $Ti_{0,2}Zr_{0,05}Al_{0,75}$ и других составов происходит при сравнительно низких температурах ($650 \div 670$ °C).

Все вышеперечисленные преимущества синтеза алюминидов переходных металлов позволяют упростить технологический процесс, снизить энергозатраты и повысить качество полученных алюминидов.

Компактные алюминиды переходных металлов, содержащие $25 \div 40$ ат. %Al, легко, без предварительного дробления, взаимодействуют с водородом ($P_H = 5 \div 10$ атм.; $T_{top} = 300 \div 500$ °C), формируя гидриды, содержащие $1,12 \div 2,49$ вес.% H_2 : $Ti_{0,9}Al_{0,1}H_{1,17}$; $Ti_{0,8}Al_{0,2}H_{1,15}$; $Ti_{0,75}Al_{0,25}H_{1,0}$; $Zr_{0,75}Al_{0,25}H_{1,12}$; $Nb_{0,75}Al_{0,25}H_{0,85}$; $Ti_{0,55}Al_{0,25}Zr_{0,2}H_{0,67}$; $Ti_{0,5}Al_{0,15}Nb_{0,33}H_{1,14}$; $Ti_{0,25}Al_{0,15}Nb_{0,6}H_{0,93}$; $Ti_{0,52}Al_{0,06}Nb_{0,42}H_{1,56}$ и др. Все полученные гидриды являются обратимыми.

Список литературы

[1] Kazantseva, N.V. Severe plastic deformation and hydrogenation of titanium aluminides / N.V. Kazantseva [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2011. – Vol. 509. – No. 38. – P. 9307–9311.

[2] Rodríguez, C. Nanostructured Al–ZrAl₃ materials consolidated via spark plasma sintering: Evaluation of their mechanical properties / C. Rodríguez [et al.] *Journal of Alloys and Compounds*. – 2013. – Vol. 550. – P. 402–407.

[3] Zhao, Liu. Preparation of Nb₃Al superconductor by powder metallurgy / Liu Zhao [et al.] // *J. Mod. Transport*. – 2014. – Vol. 22. – No. 1. – P.55–60.

[4] Azevedo, G. Synthesis and Characterization of Aluminum–Zirconium Intermetallic Composites / G. Azevedo, D. B. Santos // *Journal of Materials Synthesis and Processing*. – 2000. – Vol. 8. – No. 5. – P. 101–107.

[5] Milanese, C. Ignition and reaction mechanism of Co–Al and Nb–Al intermetallic compounds prepared by combustion synthesis / C. Milanese [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2006. – Vol. 421. – P. 156–161.

[6] Долуханян, С.К. Особенности формирования структур сплавов в системе Ti–Zr–H / С.К. Долуханян [и др.] // *Химическая физика*. – 2007. – Т. 26. – № 11. – С. 36–43.

[7] Способ получения компактных гидридов переходных металлов. Патент РА № 2299А С01В 6/00 / Долуханян С.К., Алексанян А.Г. – 2009.

[8] Способ получения сплавов переходных металлов. Патент РА № 2308А С22С 1/04 / Долуханян С.К., Алексанян А.Г. – 2009.

[9] Dolukhanyan, S.K. Synthesis of Transition Metal Hydrides and a New Process for Production of Refractory Metal Alloys: An Autoreview / S.K. Dolukhanyan [et al.] // *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*. – 2010. – Vol. 19. – No. 2. – P. 85–93.

[10] Aleksanyan, A.G. Formation of alloys in Ti–V system in hydride cycle and synthesis of their hydrides in self-propagating high-temperature synthesis regime / A.G. Aleksanyan [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2011. – Vol. 509. – P. 786–789.

[11] Aleksanyan, A.G. Formation of alloys in the Ti–Nb system by hydride cycle method and synthesis of their hydrides in self-propagating high-temperature synthesis / A.G. Aleksanyan [et al.] // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2012. – Vol. 37. – P. 14234–14239.

[12] Долуханян, С.К. Развитие водородного материаловедения в Армении: синтез гидридов переходных металлов и разработка новых технологий получения сплавов / Долуханян С.К. Монография Под ред. д-ра тех. наук, проф. А.С. Буйновского «Редкие и редкоземельные металлы». – Томск: Изд-во НТЛ., 2014. – P. 329–351.

[13] Dolukhanyan, S.K. Synthesis of Titanium Aluminides by Hydride Cycle Process / S.K. Dolukhanyan [et al.] // *International Journal of Self Propagating High Temperature Synthesis*. – 2014. – Vol. 23. – No. 2. – P. 78–82.

[14] Мурадян, Г.Н. Особенности формирования алюминидов циркония в режиме гидридного цикла / Г.Н. Мурадян // *Химический журнал Армении*. – 2016. – Т. 69. – № 4. – С. 416–427.

[15] Долуханян, С. К. Исследование процесса формирования алюминидов ниобия в гидридном цикле / С. К. Долуханян [и др.] // *Химическая Физика*. – 2015. – Т. 34. – № 9. – С. 1–8.

[16] Edited by A. A. Borisov, L. De Luca, and A.G. Merzhanov. Self-Propagating High-Temperature Synthesis of Materials. Combustion Science and Technology Book Series. / S.K. Dolukhanyan. – SHS of Binary and Complex Hydrides. – New York: Taylor & Francis, 2002. – P. 219–237.

[17] Долуханян, С.К. CBC-метод получения аккумуляторов водорода / С.К. Долуханян // *Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология» (ISJAE)*. – 2005. – № 11. – С.13–16.

[18] Merzhanov, A.G. Self propagating High Temperature Synthesis of Refractory Inorganic Composites / A.G. Merzhanov, I.P. Borovinskaya // *Dokl. AN SSSR*. – 1972. – Vol. 204. – № 2. – P. 366–369.

[19] Лякишев, Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Т. 1–3. / Н.П. Лякишев. – М.: Машиностроение, 2000. – 992с.

[20] Tretyachenko, L. Light Metal Systems. Al–Ti–Zr, Al–Nb–Ti / L. Tretyachenko. – Heidelberg: Springer / GmbH, 2005, P. 54–59; 334–379 p.

[21] Lu, Kai-li. Isothermal section of Al–Ti–Zr ternary system at 1073 K / Kai-li Lu [et al.] // *Trans. Nonfer. Met. Soc. China*. – 2016. – Vol. 26. – P. 3052–3058.

[22] Ding, X.F. A closely-complete peritectic transformation during directional solidification of a Ti₄₅Al_{8.5}Nb alloy / X.F. Ding [et al.] // *J. Alloys and Compounds*. – 2011. – No. 509. – P. 404–409.

[23] Долуханян, С.К. Формирование алюминидов титана и ниобия, индуцированных водородом в гидридном цикле. / С.К. Долуханян [и др.] // *Химическая физика*. – 2017. – Т. 36. – № 4. – С. 1–11.

References

[1] Kazantseva N.V., Mushnikov N.V., Popov A.G., Terent'ev P.B., Pilyugin V.P. Severe plastic deformation



and hydrogenation of titanium aluminides. *Journal of Alloys and Compounds*, 2011;509(38):9307–9311.

[2] Rodríguez C., Belzunce F.J., Betegon C. Nanostructured Al–ZrAl₃ materials consolidated via spark plasma sintering: Evaluation of their mechanical properties. *Journal of Alloys and Compounds*, 2013;550:402–407.

[3] Zhao Liu, Yongliang Chen, Lupeng Du. Preparation of Nb₃Al superconductor by powder metallurgy. *J. Mod. Transport*, 2014;22(1):55–60.

[4] Azevedo G., Santos D.B. Synthesis and Characterization of Aluminum–Zirconium Intermetallic Composites. *Journal of Materials Synthesis and Processing*, 2000;8(5):101–107.

[5] Milanese C., Maglia F., Tacca A. Ignition and reaction mechanism of Co–Al and Nb–Al intermetallic compounds prepared by combustion synthesis. *Journal of Alloys and Compounds*, 2006;421:156–161.

[6] Dolukhanyan S.K., Aleksanyan A.G., Ter-Galstyan O.P., Shekhtman V.Sh., Sakharov M.K., Abrosimova G.E. Specifics of the formation of alloys and their hydrides in the Ti–Zr–H system. *Russian Journal of Physical Chemistry B*, 2007;2(6):563–569.

[7] Method for the preparation of compact hydrides of transition metals (Sposob polucheniya compactnykh gidridov perekhodnykh metallo-metallov). Patent RA, No. 2299A. C01B 6/00 / Dolukhanyan S.K., Aleksanyan A.G. – 2009 (in Russ.).

[8] Method for obtaining alloys of transition metals (Sposob polucheniya splavov perekhodnykh metallov). PA Patent No. 2308A. C22C 1/04 / S.K. Dolukhanyan, A.G. Aleksanyan. – 2009 (in Russ.).

[9] Dolukhanyan S.K., Aleksanyan A.G., Shekhtman V.Sh., Hakobyan H.G., Mayilyan D.G., Aghadjanyan N.N., Abrahamyan K.A., Mnatsakanyan N.L., Ter-Galstyan O.P. Synthesis of Transition Metal Hydrides and a New Process for Production of Refractory Metal Alloys: An Autoreview. *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*, 2010;19(2):85–93.

[10] Aleksanyan A.G. Dolukhanyan S.K., Shekhtman V.Sh., Huot J., Ter-Galstyan O.P., Mnatsakanyan N.L. Formation of alloys in Ti–V system in hydride cycle and synthesis of their hydrides in self-propagating high-temperature synthesis regime. *Journal of Alloys and Compounds*, 2011;509:786–789.

[11] Aleksanyan A.G., Dolukhanyan S.K., Shekhtman V.Sh., Khasarov S.S., Ter-Galstyan O.P., Martirosyan M.V. Formation of alloys in the Ti–Nb system by hydride cycle method and synthesis of their hydrides in self-propagating high-temperature synthesis. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2012;37:14234–14239.

[12] Dolukhanyan S.K. Development of hydrogen material science in Armenia: synthesis of hydrides of transition metals and development of new technologies for obtaining alloys (Razvitie vodorodnogo materialovedeniya v ARMENII: sintez gidridov

perekhodnykh metallov i razrabotka novykh technologii polucheniya splavov). Monograph edited by D.Sc., Prof. Buynivskogo A.S. “Rare and rare-earth metals”, Tomsk, 2014, pp. 329–351 (in Russ.).

[13] Dolukhanyan S.K., Aleksanyan A.G., Ter-Galstyan O.P., Shekhtman V.Sh., Mnatsakanyan N.L. Synthesis of Titanium Aluminides by Hydride Cycle Process. *International Journal of Self Propagating High Temperature Synthesis*, 2014;23(2):78–82.

[14] Muradyan G.N. Features of the formation of zirconium aluminides in the hydride cycle method (Osobennosti formirovaniya aluminidov tsirkoniya v rezhime gidridnogo tsikla). *The chemical journal of Armenia*, 2016;69(4):416–427 (in Russ.).

[15] Dolukhanyan S.K., Ter-Galstyan O.P., Aleksanyan A.G., Hakobyan A.G., Mnatsakanyan N.L., Shekhtman V.Sh. Study of the formation of niobium aluminides in the hydride cycle. *Russian Journal of Physical Chemistry B*, 2015;9(5):702–709.

[16] Edited by A. A. Borisov, L. De Luca, and A.G. Merzhanov. Self-Propagating High-Temperature Synthesis of Materials. Combustion Science and Technology Book Series^ Dolukhanyan, S.K. SHS of Binary and Complex Hydrides. New York: Taylor & Francis., 2002, pp. 219–237.

[17] Dolukhanyan S.K. SHS method for obtaining hydrogen accumulators (SHS-metod polucheniya akkumulyatorov vodoroda). *International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology (ISJAE)*, 2005;11;13–16 (in Russ.).

[18] Merzhanov A.G., Borovinskaya I.P. Self propagating High Temperature Synthesis of Refractory Inorganic Composites (Samorasprostranyayuschiysya vysokotemperaturnyi sintez tugoplavkikh neorganicheskikh soedinenii). *Dokl. AN SSSR*, 1972;204(2):366–369 (in Russ.).

[19] Lyakishev N.P. Diagram of the state of double metal systems (Diagramma sostoyaniya dvoynykh metallicheskikh system). Moscow: Mashinostroyeniye Publ., 2000;1–3;992 (in Russ.).

[20] Tretyachenko L. Light Metal Systems. Al–Ti–Zr, Al–Nb–Ti. Heidelberg: Springer / GmbH, 2005, pp. 54–59; 334–379.

[21] Lu Kai-li Lu Kai-li, Yang Feng, Xie Zhi-yun. Isothermal section of Al–Ti–Zr ternary system at 1073 K. *Trans. Nonfer. Met. Soc. China*, 2016;26:3052–3058.

[22] Ding, X.F., Ding X.F., Lin J.P., Qi H., Zhang L.Q., Song X.P., Chen G.L. A closely-complete peritectic transformation during directional solidification of a Ti₄₅Al_{8.5}Nb alloy. *J. Alloys and Compounds*, 2011;509:404–409.

[23] 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;11(2):272–281.

Транслитерация по BSI

