

THE FORMATION OF QUASICRYSTALS IN Ti-Zr-Ni SYSTEM AND OF THEIR HYDRIDES IN SHS REGIME

Shekhtman V.SH. ⁽¹⁾, **Hakobyan H.G., Aleksanyan A.G., Dolukhanyan S.K. ***,
Ter-Galstyan O.P., Sakharov M.K. ⁽¹⁾

A.B. Nalbandyan Institute of Chemical Physics of Armenian NAS, 5/2 P. Sevak str.,
Yerevan 0014, Republic of Armenia

⁽¹⁾Institute of Solid State Physics, RAS, Chernogolovka, Moscow District, 142432 Russia

*Fax: (37410) 281634; E-mail: seda@ichph.sci.am

Introduction

Icosahedral quasicrystals (IQC) constitute a class of intermetallic compounds with the peculiar physical and chemical properties, structure of which is conditioned by a mutual positioning of constituent atoms. Distinctive feature of quasicrystal (QC) structure – the absence of transmitting symmetry and the existence of unconventional structure with axis of 5-th and higher order. Since 1984, when the first QCs had been discovered [1], the interest to them continues to increase due to of a number their outstanding features: low friction coefficient, surface energy, small electro - and heat-conductivity, abrasive ability, high hardness, etc. They are nontoxic, chemically inert, stable to corrosion and oxidation.

In the scientific publications of last years, more and more attention is given to IQCs of IV group metals [2,3,6]. At research of electronic structure of IQCs based on Ti and Zr, containing Hf, Ni and Fe, large quantity of tetra-pores was found where hydrogen atoms can be located, i.e. these materials can be considered as perspective hydrogen storage (accumulators).

The methods of receiving of QCs are actually limited to fast cooling of mixture of melt metals for what high-temperature technique is required. Besides, the receiving of QCs from a liquid phase is also often complicated by the meta-stable end products.

In the present work the possibility of using of the method of alloys and intermetallics receiving in «hydride cycle» [4], recently developed at the IChPh of Armenian NAS, for synthesis of stable QCs in Ti-Zr-Ni system, as well as of their hydrides synthesis in the mode of Self-propagating High-temperature Synthesis (SHS) [5] is investigated.

Results and discussion

As initial reagents, the hydrides of titanium, TiH₂, and zirconium, ZrH₂, received by SHS method, and nickel powder of PNE mark had been

used. The preliminary analysis of state diagrams of binary systems Ti-Ni and Zr-Ni, and the performed experiments have allowed choosing the optimal temperature regime of dehydrogenation of triple mixture TiH₂+ZrH₂+Ni. The interaction proceeds according the following reaction:

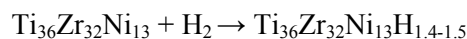


The structures of the received alloys were investigated using x-ray analysis at ISSP of the Russian Academy of Sciences (Chernogolovka). It was established, that the received alloys mainly (~85 %) represent icosahedral phase (*i*-phase) of Ti₃₆Zr₃₂Ni₁₃ quasicrystal (Fig. 1).

Diffraction patterns of received alloys Ti-Zr-Ni of different ratio of metals were in agreement with the data of authors which for the first time have received Ti₃₆Zr₃₂Ni₁₃ alloy in system Ti-Zr-Ni and have deciphered it as *i*-phase [6]. It is necessary to note, that in the authors received Ti₃₆Zr₃₂Ni₁₃ QC by a method of arc fusion from pure elements in the camera cooled by water in the atmosphere of high purity argon. For receiving QC phase the authors used the annealing at T = 570°C during 64 hours, or performed fast hardening.

Unlike the traditional methods described in the literature, the used in our work solid phase technique has allowed receiving icosahedral alloys in Ti-Zr-Ni system during 1-2 hours without any additional processing, as fusion, fast hardening, or long exposure.

The received icosahedral alloys interacted with hydrogen in SHS mode forming the hydrogen-rich hydrides:



The combustion temperature of the SHS process was 450°C (Fig. 2), concentration of H₂ in the final product was 2 wt. %. It was established that after dehydrogenation of the received hydrides, a previous QC structure of Ti-Zr-Ni alloy was restored.

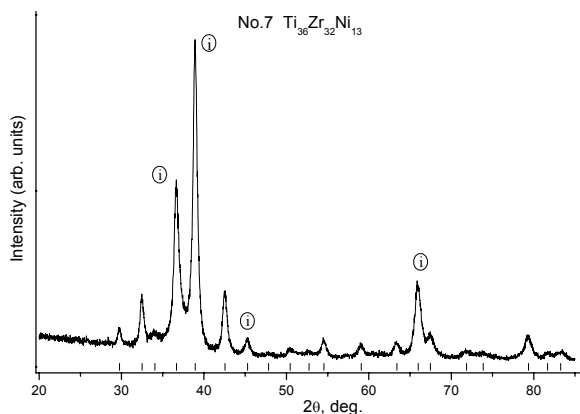


Fig. 1. Diffraction pattern of received icosahedral alloy Ti-Zr-Ni.

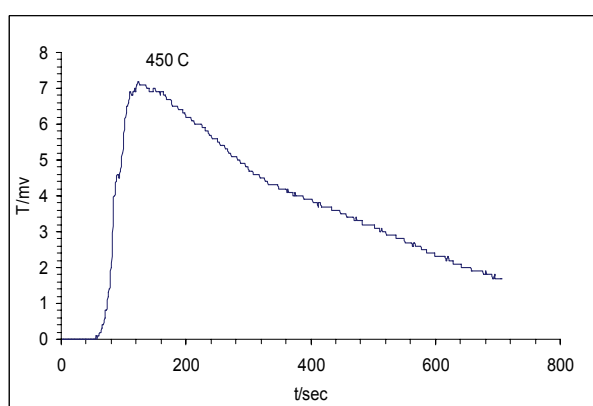


Fig. 2. Thermogram of SHS process of hydrogenation of Ti-Zr-Ni icosahedral alloy ($P_{H_2} = 10$ atm).

Conclusions

The possibility solid-phase transformations of initial components – metal hydrides and nickel powders and receiving of stable icosahedral alloys in Ti-Zr-Ni system is established. The optimal

temperature regime for dehydrogenation of triple mixture (TiH_2+ZrH_2+Ni) is found.

In Self-propagating High-temperature Synthesis regime, the hydrides Ti-Zr-Ni icosahedral alloys are synthesized with the hydrogen content of 2.03-2.20 wt. %.

This work was implemented in the frame of theme No 0567 funded by the Ministry of Education and Science of Republic of Armenia, and at financial support of ISTC (grant A-1249).

References

1. Shechtman D., Blech I., Gratias D., Cahn J.W. Metallic phase with long-range orientational order and no translational symmetry. *Physical Review Letters*, 1984; **53**(20): 1951-1954.
2. Morozov A.Yu., Isaev E.I., Vekilov Yu.Kh. A charging condition and hydrogen diffusion in icosahedral alloy TiZrNi. *Physics of solid state*, 2006; **48**(9): 1637-1540.
3. Morozov A.Yu., Isaev E.I., Vekilov Yu.Kh. A charging condition and hydrogen diffusion in the titanium based alloys. *Kristallografia*, 2007; **52**(6): 1011-1015.
4. Dolukhanyan S.K, Aleksanyan A.G., Ter-Galstyan O.P., Shekhtman V.Sh, Sakharov M.K. and 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.
5. Dolukhanyan S.K., Hakobian H.G. and Alexanian A.G. Combustion of Metals in Hydrogen and Hydride Production by Self Propagating High Temperature Synthesis. *Int. J. of SHS*. 1992; **1**(4): 530-535.
6. Kelton K.F., Kim W.J. and Stroud R.M. A stable Ti-based quasicrystal. *Appl. Phys. Lett.* 1997; **70**(24): 3230-3232.

ФОРМИРОВАНИЕ КВАЗИКРИСТАЛЛОВ В СИСТЕМЕ Ti-Zr-Ni И ИХ ГИДРИДОВ В РЕЖИМЕ СВС

Шехтман В.Ш.⁽¹⁾, Акопян А.Г., Алексанян А.Г., Долуханян С.К.*,
Тер-Галстян О.П., Сахаров М.К.⁽¹⁾

Институт химической физики им. А.Б. Налбандяна НАН Республики Армения,
ул. Паруйра Севака, 5/2 Ереван, 0014, Армения

⁽¹⁾Институт физики твердого тела РАН, г. Черноголовка Моск. обл., 142432 Россия

*Факс: (37410) 281634

E-mail: seda@ichph.sci.am

Введение

Икосаэдрические квазикристаллы (QC) - это класс интерметаллических соединений с особыми физико-химическими свойствами, структура которых обусловлена взаимным расположением составляющих атомов. Отличительная особенность структур квазикристаллов - отсутствие трансляционной симметрии и существование нетрадиционных структур с осью 5-го и более высокого порядков. С 1984 года, когда были открыты первые квазикристаллы [1], интерес к ним продолжает возрастать в связи с рядом их замечательных свойств: низким коэффициентом трения, поверхностной энергией, малой электро- и теплопроводностью, абразивной способностью, высокой твердостью и др. Они нетоксичны, химически инертны, стойки к коррозии и окислению.

В научных сообщениях последних лет все больше внимания уделяется икосаэдрическим квазикристаллам металлов IV группы [2,3,6]. При исследовании электронных структур икосаэдрических квазикристаллов на основе Ti и Zr с Hf, Ni и Fe найдено большое количество тетрапор, где могут размещаться атомы водорода, т.е. эти материалы могут рассматриваться как перспективные накопители водорода.

Способы получения квазикристаллов сводятся, в основном, к быстрому охлаждению расплавов смесей соответствующих металлов, для чего требуется использование высокотемпературной техники. Кроме того, получение квазикристаллов из жидкой фазы затрудняется также тем, что получающиеся продукты часто метастабильны.

В настоящей работе исследована возможность использования разработанного в последние годы в ИХФ НАН РА метода получения сплавов и интерметаллидов в «гидридном цикле» [4] для получения стабильных квазикристаллических соединений в системе Ti-Zr-Ni, а также синтеза их гидридов в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [5].

Результаты и обсуждение

В качестве исходных реагентов использовались гидриды титана TiH₂ и циркония ZrH₂, полученные методом СВС, и никелевый порошок марки ПНЭ. Предварительный анализ диаграмм состояния бинарных систем Ti-Ni и Zr-Ni и проведенные эксперименты позволили выбрать оптимальный температурный режим дегидрирования тройной смеси TiH₂+ZrH₂+Ni. При взаимодействии происходит следующая реакция:

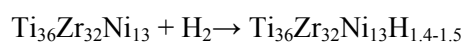


Структуры полученных сплавов исследовались с помощью рентгенофазового анализа, проведенного в ИФТТ РАН (Черноголовка). Установлено, что полученные сплавы в своей основной массе (~85%) представляют собой икосаэдрическую фазу (*i*-phase) квазикристалла Ti₃₆Zr₃₂Ni₁₃ (Рис.1).

Дифракционные картины полученных сплавов Ti-Zr-Ni с разным соотношением металлов хорошо согласуются с данными авторов, которые впервые в системе Ti-Zr-Ni получили сплав Ti₃₆Zr₃₂Ni₁₃ и расшифровали как икосаэдрическую фазу (*i*-phase) [6]. Надо отметить, что в указанной работе квазикристалл Ti₃₆Zr₃₂Ni₁₃ получают методом дуговой плавки из чистых элементов в охлаждаемой водой камере в атмосфере высококачистого аргона. Для получения квазикристаллической фазы авторы проводили отжиг при T=570⁰C в течение 64ч., либо проводили быструю закалку.

В отличие от традиционных методов, описанных в литературе, приведенная выше твердофазная методика позволила получить икосаэдрические сплавы в системе Ti-Zr-Ni в течение 1-2 ч. без дополнительных технологических приемов, таких как плавка, быстрая закалка, либо длительная выдержка.

Полученные икосаэдрические сплавы взаимодействовали с водородом в режиме СВС с образованием богатых водородом гидридов:



Температура горения в процессе СВС достигала 450°C (Рис.2), концентрация H_2 в продукте составляла 2.03-2.20 вес%. Установлено, что после дегидрирования полученных гидридов восстанавливается прежняя структура квазикристаллов Ti-Zr-Ni.

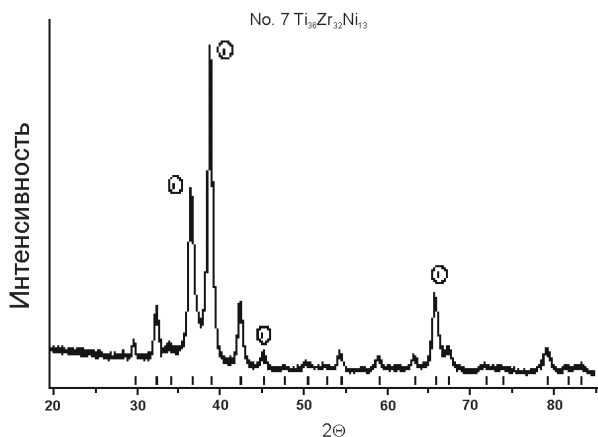


Рис.1. Дифрактограмма полученного икосаэдрического сплава Ti-Zr-Ni.

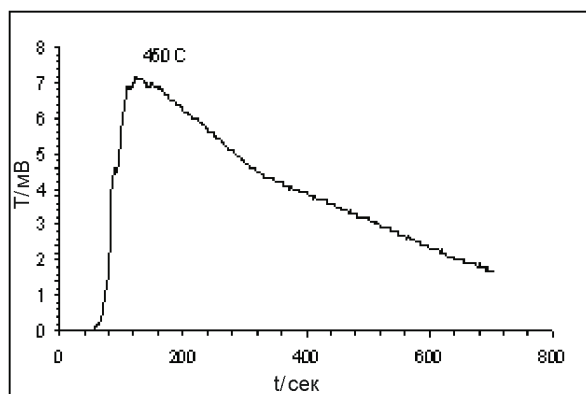


Рис. 2. Термограмма СВС процесса гидрирования икосаэдрического сплава Ti-Zr-Ni ($P_{\text{H}_2}=10$ атм).

Выводы

Установлена возможность твердофазного превращения исходных компонентов - порошков металлгидридов и никеля для получения стабильных икосаэдрических сплавов в системе Ti-Zr-Ni. Найден оптимальный температурный режим дегидрирования тройной смеси $\text{TiH}_2+\text{ZrH}_2+\text{Ni}$.

В режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза синтезированы гидриды икосаэдрических сплавов Ti-Zr-Ni с содержанием водорода 2.03-2.20% масс.

Работа выполнена при финансовой поддержке МНТЦ, Грант А-1249, и Министерства образования и науки Армении, тема 0567.

Литература

1. Shechtman D., Blech I., Gratias D., Cahn J.W. Metallic phase with long-range orientational order and no translational symmetry. *Physical Review Letters*, 1984; **53**(20): 1951-1954.
2. Морозов А.Ю., Исаев Э.И., Векилов Ю.Х. Зарядовое состояние и диффузия водорода в икосаэдрическом сплаве TiZrNi. *Физика твердого тела*, 2006; **48**(9): 1637-1540.
3. Морозов А.Ю., Исаев Э.И., Векилов Ю.Х. Зарядовое состояние и диффузия водорода в сплавах на основе титана. *Кристаллография*, 2007; **52**(6): 1011-1015.
4. Dolukhanyan S.K, Aleksanyan A.G., Ter-Galstyan O.P., Shekhtman V.Sh, Sakharov M.K. and 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.
5. Dolukhanyan S.K, Hakobian H.G. and Alexanian A.G. Combustion of Metals in Hydrogen and Hydride Production by Self Propagating High Temperature Synthesis. *Int. J. of SHS*, 1992; **1**(4): 530-535.
6. Kelton K.F., Kim W.J. and Stroud R.M.. A stable Ti-based quasicrystal. *Appl. Phys. Lett.* 1997; **70**(24): 3230-3232.