

На правах рукописи

Ковалев Иван Дмитриевич

**РЕНТГЕНОГРАФИЯ ПРОЦЕССОВ ФОРМИРОВАНИЯ ФАЗ
ПЕРЕМЕННОГО СОСТАВА В УСЛОВИЯХ СВЧ**

Специальность 01.04.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика
экстремальных состояний вещества

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Черноголовка 2014

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН.

Научный руководитель: **Пономарев Василий Иванович**
кандидат физико-математических наук,
ведущий научный сотрудник

Официальные оппоненты: **Шмытько Иван Михайлович**
доктор физико-математических наук,
Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт физики
твердого тела Российской академии наук,
ведущий научный сотрудник

Шилов Геннадий Викторович
кандидат физико-математических наук,
Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт проблем
химической физики Российской академии
наук, ведущий научный сотрудник

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт металлургии
и материаловедения им. А.А. Байкова
Российской академии наук

Защита диссертации состоится « 4 » июня 2014 г. в 10⁰⁰ ч. на заседании диссертационного совета Д 002.092.01 в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН по адресу: 142432, г. Черноголовка, Московской области, ул. Ак. Осипьяна, д.8.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН.

Автореферат разослан « » апреля 2014 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 002.092.01
кандидат физико-математических наук



И.С. Гордополова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Получение веществ с заданными свойствами подразумевает ясное понимание фундаментальных процессов формирования структуры на макро- и микроуровне, что невозможно без развития экспериментальных методов исследования строения и динамики превращения материала в широком диапазоне изменяющихся условий.

В этом направлении этап образования атомно-кристаллической структуры представляется важнейшим звеном для исследования структурно-физических превращений. Фазы переменного состава имеют два дополнительных параметра для управления структурой: переменный состав и возможность различного упорядочения.

Получивший в последние годы признание метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) с высокими температурами и короткими временами получения конечного продукта является актуальным объектом исследования, для которого можно ожидать неравновесность процесса. Наличие твердой фазы и короткие времена синтеза предопределили трудности исследования механизма СВС, преодоленные использованием синхротронного излучения. В ИСМАН для этой цели создан лабораторный метод динамической рентгенографии, базирующийся на отечественной аппаратуре. Модернизация его аппаратной части, методики и математического обеспечения позволила провести комплексное исследование СВС фаз переменного состава в процессе их формирования.

Были исследованы практически важные соединения: карбид бора B_xC_y и алюминид никеля Ni_xAl_y , для которых по литературным данным существуют противоречия и необъясненная информация по структурным характеристикам. Карбид бора является твердым и износостойким материалом, имеющим широкую область применения. Алюминид никеля – жаропрочное соединение, обладающее высокой химической стойкостью –

является важным и перспективным конструкционным материалом. Переменность состава подразумевает монотонность изменения свойств и параметров структуры. Но экспериментально это наблюдается не всегда, так как неравновесность процессов образования фаз также оказывает существенное влияние на структуру и свойства. Получение информации об особенностях процесса формирования фаз переменного состава в области гомогенности является важным условием для выявления и получения составов с наилучшими свойствами.

Цель и задачи работы

Целью работы является исследование особенностей структурных характеристик процесса формирования фаз переменного состава B_xC_y и Ni_xAl_y на основе метода динамической рентгенографии. В соответствии с поставленной целью в работе решались следующие задачи:

1. Модернизация метода динамической рентгенографии.
2. Исследование структурных параметров карбида бора при изменении содержания углерода в широком диапазоне для объяснения причин аномального разброса параметров ячейки карбида бора в литературных данных.
3. Установление состава и структуры нового соединения $B_{25}C_4Mg_{1.42}$, полученного при вариации условий синтеза карбида бора.
4. Исследование особенностей процесса формирования алюминида никеля при горении в системе Ni–Al в области гомогенности NiAl.

Научная новизна работы

1. Модернизирован метод динамической рентгенографии для исследования фаз переменного состава при СВС, включающий расширение возможностей реакционной ячейки, развитие комплексной обработки результатов экспериментов, структурное моделирование.
2. Установлен значительный разброс параметров ячейки карбида бора одинакового состава. Методом СВС получены кристаллы 15 составов карбидов бора в области гомогенности. Впервые доказана монотонная

зависимость параметров ячейки карбида бора от его состава. Показано, что существуют возможности различного упорядочения атомов углерода в структуре карбида бора, с которыми связан разброс параметров.

3. Методом СВС получено новое соединение $B_{25}C_4Mg_{1.42}$ в виде монокристаллов размером до 1 мм. Установлены его химический состав, кристаллическая структура, кислотостойкость, твердость и родство структуры $B_{25}C_4Mg_{1.42}$ со структурой карбида бора.

4. Методом динамической рентгенографии в системе Ni–Al показано, что при СВС на рентгенограммах «дифракционного кино» фиксируется сложная картина процесса формирования алюминида никеля. Впервые установлено существование праструктуры – новой кубической высокотемпературной фазы [Ni,Al], и определено ее место на диаграмме состояния. Предложена модель образования алюминида никеля, учитывающая концентрационные неоднородности расплава.

Практическая значимость работы

1. Модернизированный комплексный метод динамической рентгенографии может быть использован для исследования механизмов твердофазных химических реакций, а также для создания технологических регламентов при получении новых материалов.

2. Для практически важного материала – карбида бора показано, что в отличие от печного синтеза метод СВС обеспечивает более однородные условия для получения равновесного продукта.

3. Впервые полученное и охарактеризованное соединение $B_{25}C_4Mg_{1.42}$ имеет родственную с карбидом бора кристаллическую структуру и свойства, что по аналогии дает возможность ожидать его широкого практического применения.

4. Экспериментально обоснованная модель формирования NiAl открывает перспективу использования концентрационных и тепловых неоднородностей расплава для управления процессом получения жаропрочных конструкционных материалов.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Модернизация метода динамической рентгенографии для исследования фаз переменного состава.
2. Установление факта необъяснимого значительного разброса параметров ячейки карбида бора при одинаковом химическом составе.
3. Доказательство монотонного изменения параметров ячейки карбида бора, полученного методом СВС при варьировании концентрации углерода.
4. Гипотеза различного упорядочения атомов углерода в структуре карбида бора при изменении условий синтеза.
5. Целенаправленное получение нового соединения в системе В–С–Mg с определением его кристаллической структуры и свойств.
6. Установление новой кубической высокотемпературной разупорядоченной фазы [Ni,Al] – праструктуры с пространственной группой $Im\bar{3}m$, структурный тип α -Fe.
7. Установление факта аномального расщепления пиков рентгеновского спектра при формировании структуры алюминида никеля NiAl как доказательство существования концентрационных неоднородностей исходного расплава.

Апробация работы. Результаты работы доложены на следующих научных конференциях: Конференция-школа для молодых ученых «Дифракционные методы исследования вещества: от молекул к кристаллам и наноматериалам» (Черноголовка, 2008); Вторая международная молодежная научная школа-семинар «Современные методы анализа дифракционных данных» (Великий Новгород, 2008); X-XII Международные симпозиумы по СВС (2009, 2011, 2013); VII Национальная конференция «Рентгеновское, Синхротронное излучения, Нейтроны и Электроны для исследования материалов. Нано-Био-Инфо-Когнитивные технологии» (Москва, 2009); I и II Всероссийские молодежные конференции «Успехи химической физики» (Черноголовка, 2011, 2013); VIII и X ежегодные конференции молодых научных сотрудников

и аспирантов (Москва, 2011, 2013); IX-XI всероссийские с международным участием школы-семинары по структурной макрокинетике для молодых ученых (Черноголовка, 2011, 2012, 2013); Итальяно-российское рабочее совещание "Новые достижения и вызовы в СВС" (Кальяри, 2012); VII Национальная кристаллохимическая конференция (Суздаль, 2013); IV Международная конференция "Фундаментальные основы механохимических технологий" (Новосибирск, 2013).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 20 печатных работ, в том числе 4 статьи в рецензируемых научных журналах из перечня ВАК и 16 тезисов докладов конференций.

Личный вклад автора. Автором выполнен анализ литературных данных, проведены все рентгеновские эксперименты и обработка полученных данных. Автор активно участвовал в постановке задач исследований, анализе полученных результатов и написании статей.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, выводов и списка используемых источников. Объем диссертации составляет 127 страниц печатного текста, включая 52 рисунка и 12 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, определена цель и сформулированы задачи работы, сделан выбор объектов и основных методов исследования, приведены положения, выносимые на защиту, отмечены научная новизна и практическая значимость работы.

В первой главе представлен литературный обзор по тематике работы, в котором описана характеристика метода СВС, динамической рентгенографии, фаз переменного состава и процессов упорядочения в кристаллах, а также приведены структурные особенности, свойства и области

применения исследуемых соединений. Выявлено, что в литературе для карбидов бора одинакового химического состава существует значительный разброс структурных параметров. Проанализированы данные по горению в системе Ni–Al в области гомогенности соединения NiAl, отмечены «неполные и противоречивые данные о механизме структурообразования алюминида никеля».

Для решения этих неясных вопросов и исследования процесса формирования карбида бора и алюминида никеля в качестве основных методов выбраны СВС и метод динамической рентгенографии.

Во второй главе описаны исходные материалы для синтеза, а также используемые в работе методики исследований. Карбид бора и соединение $B_{25}C_4Mg_{1.42}$ получены в реакторе СВС-12, алюминид никеля синтезировался методом СВС в реакционной ячейке установки динамической рентгенографии. Для определения структурных характеристик использовались порошки и монокристаллы, различные эталоны, методики, информационные отражения, фазовый анализ, уточнение параметров ячейки; дифрактометры АДП-2, ДРОН-3М, ARL X'TRA и модернизированный метод динамической рентгенографии.

Установка динамической рентгенографии, схема которой приведена на рисунке 1а имеет реакционную ячейку (рисунок 1б) с возможностью видеосъемки процесса горения, создания и регистрации температуры и давления в газовой среде. Съемка рентгенограмм («дифракционное кино») процессов горения и фазообразования осуществлялась сериями по 64 кадра с экспозицией каждого кадра от 0.1 до 1 секунды с дифрагирующего объема образца размером около $10 \times 3 \times 0.1$ мм³. Обеспечивалась синхронизация рентгенограмм с температурой и давлением, необходимое разрешение регулировалось изменением расстояния образец-детектор.

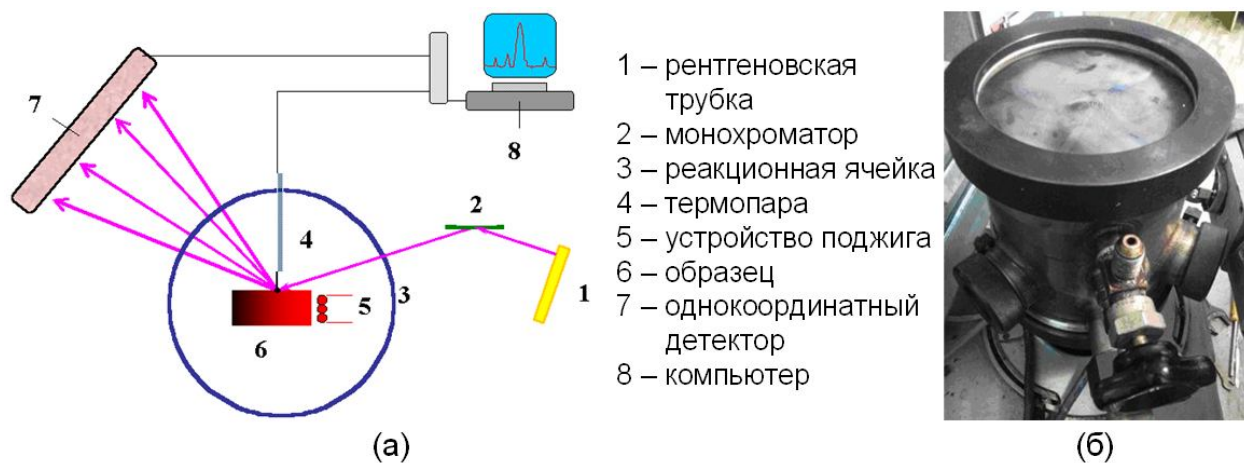


Рисунок 1. Схема динамического эксперимента (а) и реакционная ячейка (б).

Программное обеспечение позволяет представлять набор рентгенограмм в трех дополняющих друг друга видах (рисунок 2), комплексная обработка дает возможность получать структурные характеристики с необходимой точностью.

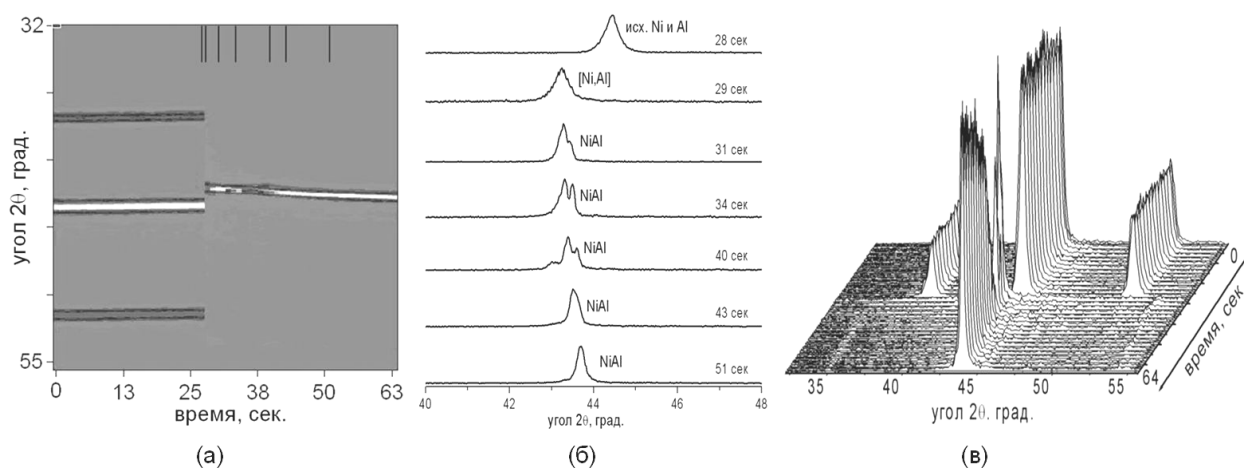


Рисунок 2. Виды представления рентгенограмм, полученных на установке динамической рентгенографии: по плотности окраски (а), классический спектр (б) и 3D вид (в) на примере синтеза алюминида никеля.

При анализе полученных результатов использовались структурное моделирование и концепция информационных отражений, основанные на расчетах структурного фактора (F_{hkl}) из формулы

$$F_{hkl} = \sum_j f_j q_j \cdot \exp(2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)),$$

где q – заселенность позиции атома с координатами x, y, z , f – атомные факторы рассеяния атомов структуры, h, k, l – индексы отражений.

Полученные расчетные спектры (штрих-диаграммы) сравнивались с экспериментом, проводился отбор по совпадению для дальнейшего уточнения модели упорядочения атомов в структуре.

Для характеристики полученных образцов также использовались методики химического анализа, сканирующей электронной микроскопии, рентгеноспектрального анализа и измерения микротвердости.

В третьей главе приведены результаты рентгенографического исследования карбида бора, полученного методом СВС в широком диапазоне содержания углерода в шихте (15 составов от 4 до 30 ат.%) и при различных температурах, а также результаты структурного моделирования и динамической рентгенографии карбида бора. Соответствие заложенного при синтезе соотношения В/С в шихте и полученного в продукте контролировалось химическим анализом образцов (таблица 1).

Таблица 1. Сравнение данных химического анализа с расчетными данными

Расчет, ат.%	4.3	5.0	5.7	6.3	7.0	8.3	10.8	13.2	15.5	17.7	19.8
Хим. анализ, ат.%	4.7	5.8	6.3	6.8	8.0	8.9	11.8	14.0	15.9	19.2	19.9

Экспериментальные рентгенограммы карбида бора приведены на рисунке 3. При общем подобии рентгенограмм, отражающем принадлежность полученных образцов к одному структурному типу, наблюдаются систематические различия, связанные с изменением состава карбида бора (изменение углового положения и полуширины линий, выделение графита при содержании углерода в шихте более 20 ат.%).

На рентгенограммах образцов в диапазоне углов 60–74° (рис. 3б) четко фиксируется рубеж на 13.2 ат.% и хорошо просматривается весь процесс изменений спектра при увеличении концентрации углерода не только по

угловому положению, но и по интенсивности пиков. Среди представленных на рисунке 3б отражений выделяются информационные отражения, интенсивность которых изменяется при увеличении концентрации углерода. Особенно это заметно на отражениях (125) и (018). Интенсивность отражения (220) изменяется весьма слабо. Следовательно, изменения по интенсивности выделяют отражения, характеризующие направления вдоль оси *c* элементарной ячейки, параметры которой изменяется по оси *c* на 2 % против 1 % для оси *a*.

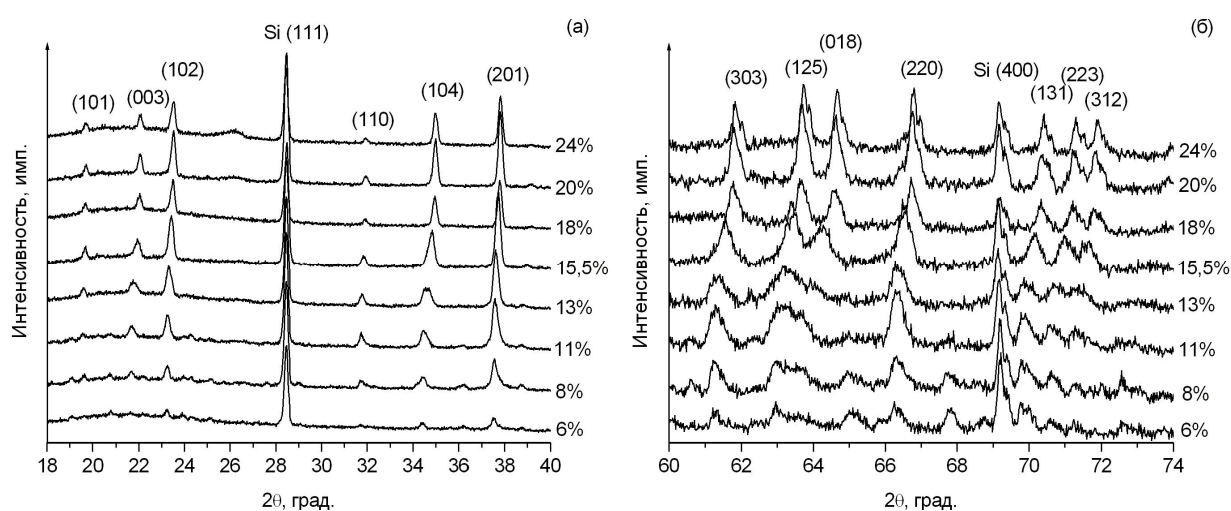


Рисунок 3. Рентгенограммы карбида бора с различным содержанием углерода в шихте: область углов 18–40° (а), область углов 60–74° (б).

На рисунке 4 приведены метрика ячейки (параметры *a*, *c* и объем *V*) и полуширины 5 пиков карбида бора при различном содержании углерода. Графики показывают, что эти зависимости имеют нелинейный характер, с увеличением концентрации углерода все параметры ячейки уменьшаются, что отражает упрочнение связей в структуре карбида бора. Погрешность при определении параметров ячейки составляла 0.001-0.002 Å для параметра *a* и 0.002-0.007 Å для параметра *c*. Полуширина линий (рис. 4г), отражающая степень упорядочения в кристаллах, прямо указывает на то, что до 13.2 ат.% углерода разупорядочение возрастает, а далее до 17.7 ат.% идет быстрое уменьшение полуширины пиков, указывающее на процесс упорядочения в

структуре. Полученные данные позволяют выделить пять интервалов, в которых параметры ячейки изменяются одинаково, и связать эти интервалы с процессом упорядочения в структуре карбида бора. Пределы концентрации углерода в карбиде бора в условиях СВС составляют 7 – 22 ат.%.

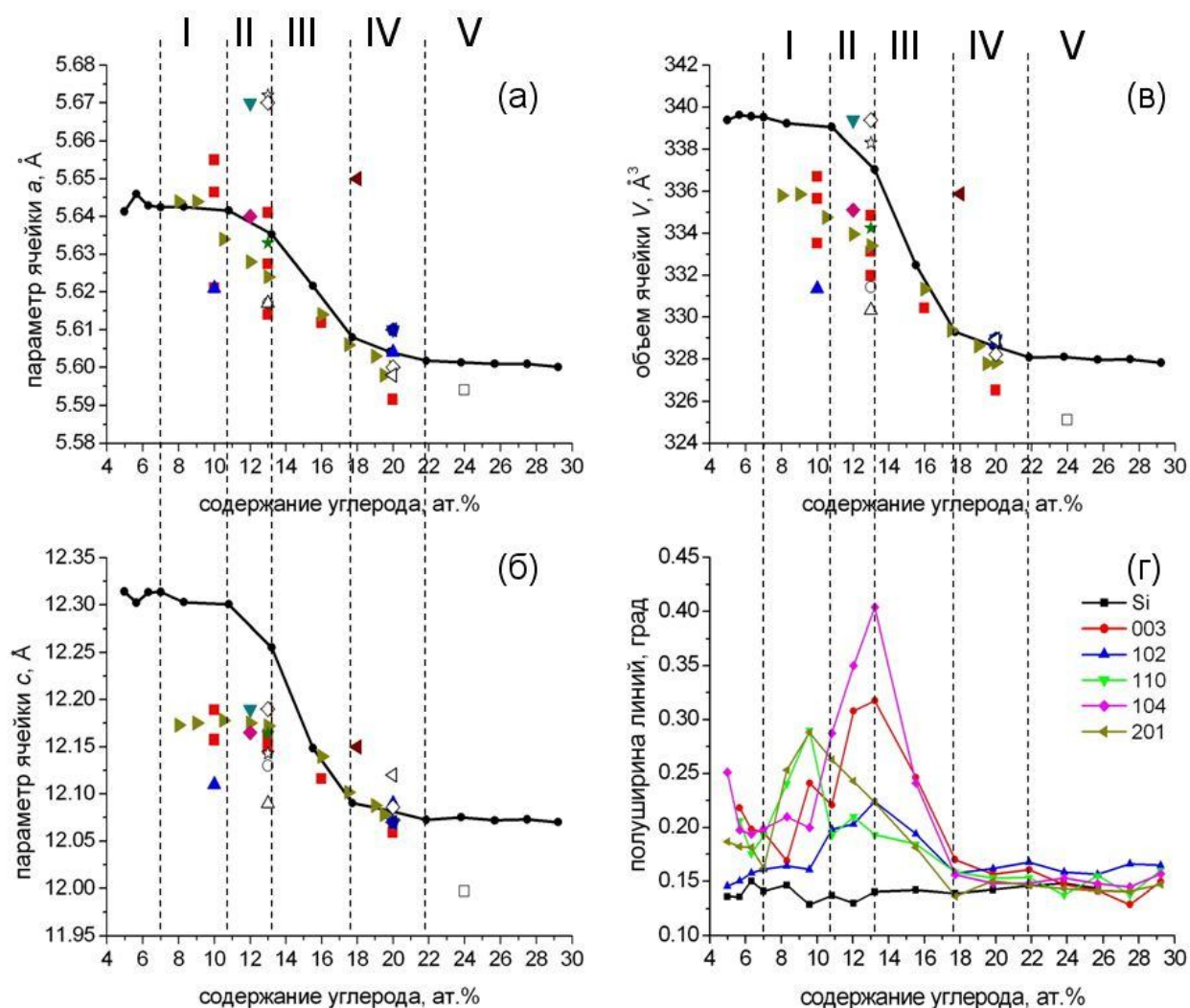


Рисунок 4. Кривая зависимости метрики ячейки (а-в) и полуширины пиков (г) карбида бора от содержания углерода (на зависимости параметров ячейки наложены литературные данные); штриховые вертикальные линии разделяют зоны концентраций с разным наклоном кривой.

На рисунках 4а-в приведено совмещенное представление полученных экспериментальных данных с литературными данными. Очевиден разброс параметров ячейки карбида бора в литературных данных при постоянном

химическом составе, особенно при концентрации углерода 13.2 ат.%, где изменение параметров перекрывает почти весь диапазон. Такой разброс параметров ячейки для кристаллов с ковалентными связями, к которым относится карбид бора, требует структурного обоснования.

На рисунке 5 показана структура карбида бора, в которой икосаэдры B_{12} , образующие слои кубической плотнейшей упаковки, связаны между собой трехатомными линейными группами (C–B–B или C–B–C), которые занимают места в октаэдрических пустотах упаковки. Таким образом, линейные группы прочно связывают соседние слои икосаэдров.

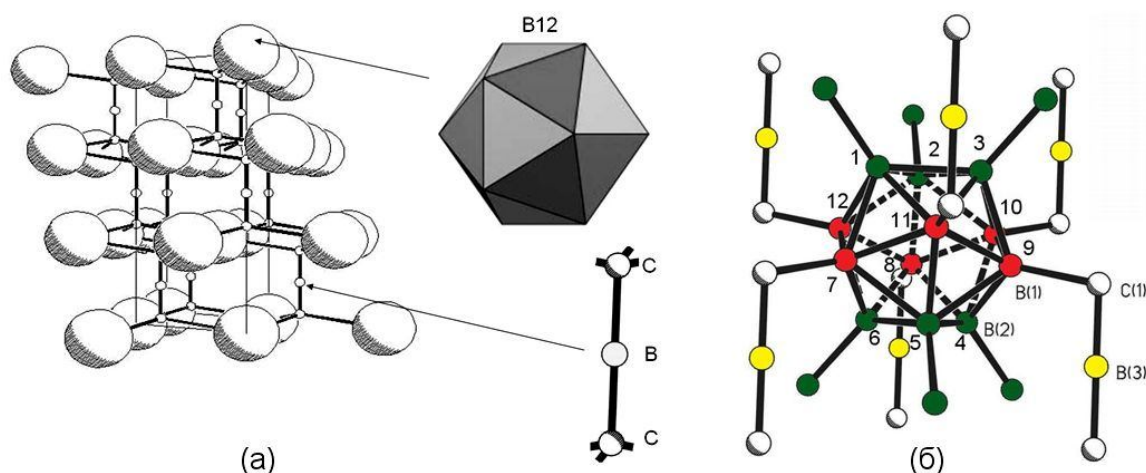


Рисунок 5. Кристаллическая структура карбида бора состава $B_{13}C_2 = [B_{12}][CVC]$ (а) и ее структурный фрагмент (б).

В структуре карбида бора имеются четыре независимые позиции для атомов бора и углерода, из которых центральная позиция в линейной группе (B3) занята бором и не может быть занята атомами углерода, в остальных трех позициях атомы углерода могут присутствовать, занимая согласованные позиции в икосаэдре и линейной группе. Это создает условия для разупорядочения, так как в соседних ячейках атомы углерода могут занять любую из этих трех позиций при низком содержании углерода. При увеличении содержания углерода происходит переход к упорядочению, при котором размещение углерода должно быть строго согласовано не только в

одной структурной единице (икосаэдре и линейной группе), но и передаваться в соседние структурные единицы. Именно с возможностью реализации различных вариантов такого согласованного размещения (упорядочения) связан разброс параметров ячейки карбида бора при одном и том же составе.

В случае получения карбида бора методом СВС разброс параметров ячейки (при проведении повторных синтезов для 14 составов) оказался существенно меньшим, что позволило получить монотонные кривые, отражающие большую однородность условий СВС по сравнению с традиционным твердофазным синтезом.

В отдельной серии экспериментов (8 составов) с помощью химических добавок (MgO и $Mg(ClO_4)_2$) изменялась температура горения (от 1500 до 2500°C) при СВС карбида бора. Результаты показали, что параметры ячейки и полуширина пиков изменялись, отражая иное упорядочение углерода в карбиде бора. Более того, целенаправленно изменяя условия СВС, удалось получить кристаллы нового соединения.

В четвертой главе представлены результаты исследования кристаллической структуры и свойств соединения $B_{25}C_4Mg_{1.42}$. При рентгенофазовом анализе в спектре карбида бора, полученного методом СВС при повышенной температуре горения, обнаружены неизвестные отражения. В центральной части спека (рисунок 6а) найдена область отличающаяся цветом. Из этой области после отмывки кислотой получены кристаллы нового соединения (наряду с кристаллитами карбида бора).

Визуально установлено, что в обнаруженной области присутствуют кристаллы двух типов: черные кристаллиты размером 5-20 мкм (карбид бора) и монокристаллы размером до 1 мм (рисунок 6б), имеющие пластинчатую и изометричную форму, цвет от янтарного до черного. При отмывке конечного продукта кислотой кристаллы не растворились, что указывает на кислотостойкость полученного соединения; требовалась его идентификация и определение свойств.

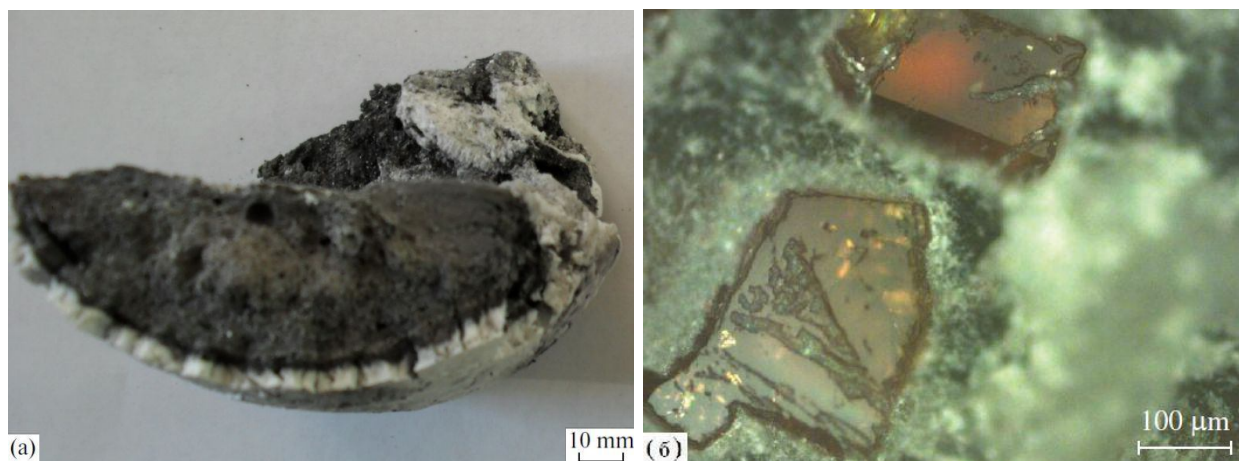


Рисунок 6. Продукт горения (а) и полученные кристаллы $B_{25}C_4Mg_{1.42}$ (б).

Рентгенофазовый анализ порошка из крупных монокристаллов показал, что такое соединение в базе данных PDF-2 (2011 года) отсутствует. С целью установления состава и структуры был проведен рентгеноструктурный анализ (РСА) монокристалла размером $0.25 \times 0.25 \times 0.3$ мм³ на излучении $Mo K_{\alpha}$. Кристаллы имеют пространственную группу $P2_1/c$, параметры ячейки $a = 9.626(1)$, $b = 11.329(1)$, $c = 8.966(1)$ Å, $\beta = 105.80(3)^\circ$, $V = 940.8(2)$ Å³, $\rho_{\text{рентг}} = 2.505$ г/см³. Число измеренных рефлексов с $I > 2\sigma(I) = 3326$, $R_{\text{factor}} = 0.032$.

Определенный методом РСА состав $B_{25}C_4Mg_{1.42} = [B_{12}]_2[CBC][C_2]Mg_{1.42}$ был подтвержден данными рентгеноспектрального анализа (таблица 2).

Таблица 2. Расчет по химической формуле и данные рентгеноспектрального анализа кристаллов $B_{25}C_4Mg_{1.42}$.

№	Содержание элементов, вес. %			
	B	C	O	Mg
Расчет	76.6	13.6	0	9.8
1	76.6	16.9	0.1	6.4
2	75.8	13.9	0.4	9.9
3	70.6	17.2	0.9	11.2
4	77.1	15.1	0.6	7.2

Проекция структуры $B_{25}C_4Mg_{1.42}$ на плоскость abc показана на рисунке 7. В независимой части ячейки кристалла расположены два икосаэдра состава B_{12} (А и В), линейные группы $C(sp^3)-B-C(sp^3)$ и $C(sp^2)=C(sp^2)$,

связанные между собой трехмерной сеткой ковалентных связей в каркас, в каналах которого находятся разупорядоченные атомы магния.

Наличие трехмерного каркаса связей характерно для ближайшего родственного соединения – карбида бора состава $B_{13}C_2 = B_{12}CVC \approx \{B_{25}C_4Mg_{1.42} = 2(B_{12})CVC C_2 Mg_{1.42}\}$. В структуре $B_{25}C_4Mg_{1.42}$ обнаружено четыре вида связей между икосаэдрами: В–С(sp^3) длиной 1.616-1.622 Å (I), В–С(sp^2) длиной 1.595-1.606 Å (II), В–В длиной 1.735-1.778 Å (III) и парная связь В–В длиной 1.848 и 1.885 Å (IV), объединяющая два икосаэдра из разных блоков структуры. В карбиде бора имеются только связи I и III, длиной 1.597-1.627 Å и 1.695-1.743 Å соответственно.

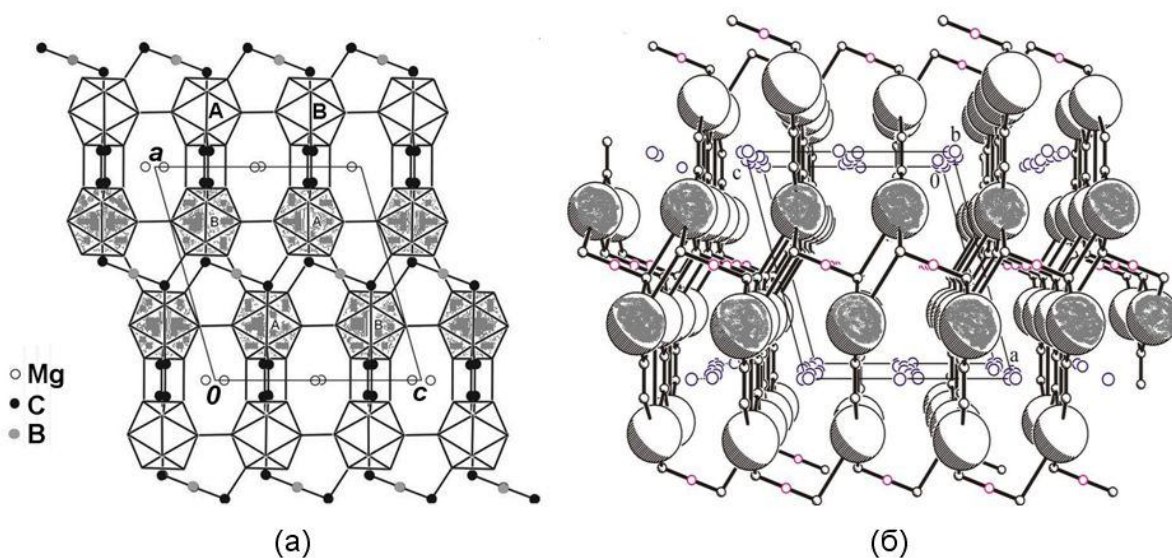


Рисунок 7. Проекция структуры $B_{25}C_4Mg_{1.42}$ на плоскость aOc (а) и ее трехмерный вид (б); сферами показаны икосаэдры, затемнением отмечен блок икосаэдров из структуры карбида бора.

В структуре $B_{25}C_4Mg_{1.42}$ можно выделить два фрагмента (рис. 7), каждый из которых является блоками структуры карбида бора, соединенных связями С=С и парными связями В–В. По литературным данным ближайшим аналогом исследуемого в данной главе соединения является структура $Mg_xB_{50}C_8$ ($x = 2.4-4$). Кристаллы $Mg_xB_{50}C_8$ и $B_{25}C_4Mg_{1.42}$ различаются пространственными группами симметрии и параметрами ячейки. Кристаллы

$\text{Mg}_3\text{B}_{50}\text{C}_8$ имеют пространственную группу $C2/m$ и параметры ячейки $a = 8.938(1)$, $b = 5.651(1)$, $c = 9.602(1)$ Å, $\beta = 105.86(1)^\circ$, $V = 466.6$ Å³. Видно, что при схожести параметров a и c (для перехода от одной ячейки к другой параметры a и c нужно поменять местами), параметр b и объем ячейки отличаются в 2 раза при другой пространственной группе. Это позволяет предположить, что обе структуры являются различными модификациями одного соединения, а возможность получения какой-либо модификации зависит от температуры и продолжительности процесса синтеза, а также от времени охлаждения продукта до комнатной температуры.

Структура $\text{B}_{25}\text{C}_4\text{Mg}_{1.42}$ формировалась в условиях СВС (максимальная температура реакции около 2500°C) за 1 минуту, охлаждение продуктов реакции до комнатной температуры происходило в течение одного часа. Структура $\text{Mg}_3\text{B}_{50}\text{C}_8$ синтезировалась при температуре около 1300°C в течение 6 часов, а процесс охлаждения длился около 76 часов.

У полученных кристаллов $\text{B}_{25}\text{C}_4\text{Mg}_{1.42}$ измерена микротвердость (2450-3580 кг/мм²), оказавшаяся на уровне значений, характерных для карбида бора. При нагреве кристаллов до температуры 1800°C и 1400°C у $\text{B}_{25}\text{C}_4\text{Mg}_{1.42}$ наблюдается переход в карбид бора с графитизацией поверхности сохранивших форму кристаллов.

В пятой главе приведены результаты исследования процесса формирования алюминида никеля, а также представлена модель образования NiAl с участием концентрационных неоднородностей расплава.

В ходе исследований системы Ni–Al методом динамической рентгенографии выявлены следующие особенности формирования фаз в системе Ni–Al.

1. Запоздывание появления линий (100) и (111) NiAl по отношению к линии (110) NiAl.
2. Образование в начальный момент формирования твердой фазы одиночного пика, который затем расщепляется на несколько пиков. Расщепление может идти как к меньшим углам 2θ , так и к большим. Следовательно,

образующиеся структуры имеют как меньшие, так и большие периоды элементарной ячейки, отражающие различное соотношение Ni/Al.

3. При расщеплении наблюдалось до 6 узких пиков в одном эксперименте с общей тенденцией к соединению в один узкий пик (110) NiAl при понижении температуры.

4. Отмечались случаи образования NiAl без расщепления пиков, а также случаи закалки расщепления.

На рисунке 8 показана динамика изменения дифракционной картины и термограмма процесса образования NiAl. Увеличение температуры до 24 секунды не приводит к заметному изменению спектра исходных реагентов, затем происходит резкий скачок температуры (до $\approx 1600^\circ\text{C}$), связанный с прохождением фронта горения, при этом линии исходных реагентов исчезают и появляются линии продукта.

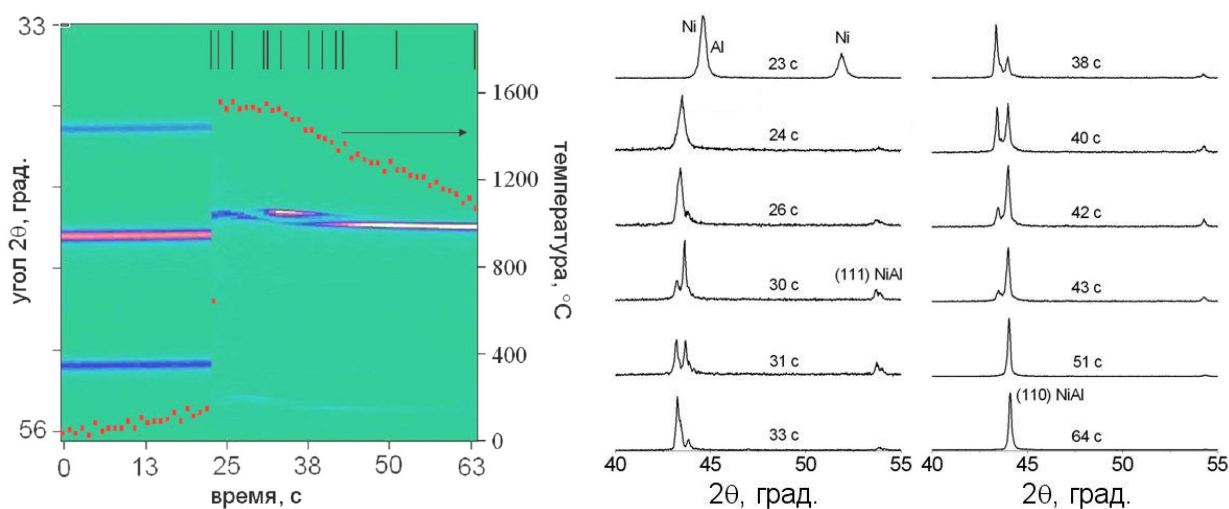


Рисунок 8. «Дифракционное кино» и термограмма горения смеси Ni+Al эквимольного состава.

На 24 секунде образуется узкий одиночный пик, который на 25 секунде расщепляется. Постоянная температура с 25 до 30 секунды, по-видимому, обеспечивается наличием жидкой фазы, из которой происходит кристаллизация. С 30 до 45 секунды на термограмме наблюдается интенсивное уменьшение температуры, чему соответствует изменение

расщепления пиков (110) и (111) на рентгенограммах (перекристаллизация в твердой фазе). К 45 секунде процесс расщепления заканчивается, и образуется равновесный конечный продукт NiAl с узким пиком. Такая перестройка дифракционной картины отражает сложный процесс структурного перехода при формировании алюминида никеля из концентрационных неоднородностей расплава.

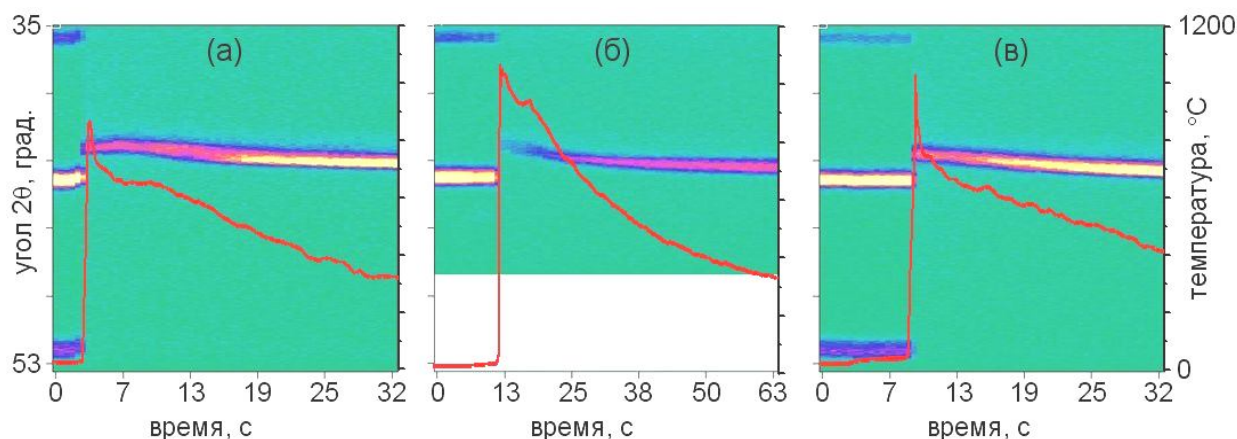


Рисунок 9. «Дифракционное кино» и термограммы горения образцов Ni+Al разного состава: Ni46-Al54 (а), Ni50-Al50 (б), Ni58-Al42 (в).

На рисунке 9 приведены результаты исследований методом динамической рентгенографии горения смеси Ni+Al различного состава в области гомогенности NiAl. Видно, что переход от исходных компонентов к продуктам реакции происходит различным образом: в смесях Ni46-Al54 и Ni58-Al42 (рис. 9а, в) продукт реакции NiAl образуется сразу после исчезновения исходных компонентов Ni и Al, а в смеси Ni50-Al50 (рис. 9б) образование продукта на несколько секунд запаздывает. Также следует отметить различия в динамике изменения пика (110) NiAl – на рис. 9а этот пик смещается в сторону меньших углов 2θ перед равномерным смещением в сторону больших углов, а на рис. 9(б, в) этот пик сразу смещается в сторону больших углов.

Анализ результатов более 50 экспериментов (несколько тысяч рентгенограмм) по исследованию горения образцов Ni+Al различного

состава позволил установить закономерности в изменении дифракционной картины и предложить следующее объяснение формирования конечного продукта. На первой стадии горения при $T = 1638^\circ\text{C}$ (по диаграмме состояния) образуется узкий пик (110) продукта синтеза, который может существовать до нескольких секунд (в зависимости от величины теплоотода), после чего он начинает уширяться и расщепляться на отдельные узкие пики. В ряде случаев наблюдалось запаздывание (до 2 секунд) появления пиков (100) и (111) при существовании узкого пика (110), что указывает на первоначальное формирование ОЦК ячейки, в которой действует правило погасания $h + k + l = 2n$, то есть линии (100) и (111) запрещены.

Это хорошо укладывается в гипотезу о существовании вблизи точки кристаллизации NiAl температурной области (около 50°C), в которой образуется праструктура – первичное кристаллическое распределение атомов никеля и алюминия по фиксированным кристаллографическим позициям в виде [Ni,Al] с ОЦК ячейкой (пространственная группа $Im\bar{3}m$, $a = 2.95 \text{ \AA}$, структурный тип $\alpha\text{-Fe}$). Эта высокотемпературная фаза [Ni,Al] – твердый раствор со статистическим распределением атомов Ni и Al (праструктура) – наследует особенности распределения атомов в расплаве, предшествующем кристаллизации.

Такой подход основан на представлении, что в точке кристаллизации равнозначны два энергетических фактора: статический и динамический. Первый, обусловленный силами химического сродства, стабилизирует ближний и дальний порядок; второй обязан высокой кинетической подвижности атомов и действует в противоположном направлении, разрушая структуру из-за больших среднеквадратичных тепловых колебаний атомов Ni и Al. При понижении температуры взаимодействие на основе различия химических потенциалов Ni и Al начинает преобладать, и структура стремится к упорядочению (пространственная группа $Pm\bar{3}m$). При этом из-за существования во фронте горения концентрационных и тепловых

неоднородностей можно ожидать локального появления сразу трех фаз: стехиометрического алюминида никеля, NiAl с избытком Ni и NiAl с избытком Al. Эти три фазы будут иметь различные параметры ячейки (атомные радиусы Ni и Al составляют 1.24 и 1.43 Å соответственно), что и приводит к расщеплению пиков при формировании алюминида никеля.

При остывании диффузия приводит к одному упорядоченному составу NiAl с постоянным параметром ячейки. Так как перестройка идет из твердой фазы, то, вероятно, она обеспечивается особым твердотельным механизмом диффузии канального типа за счет неполной динамической заселенности кристаллографических позиций. На рисунке 10 приведена предлагаемая схема формирования алюминида никеля в условиях СВС.

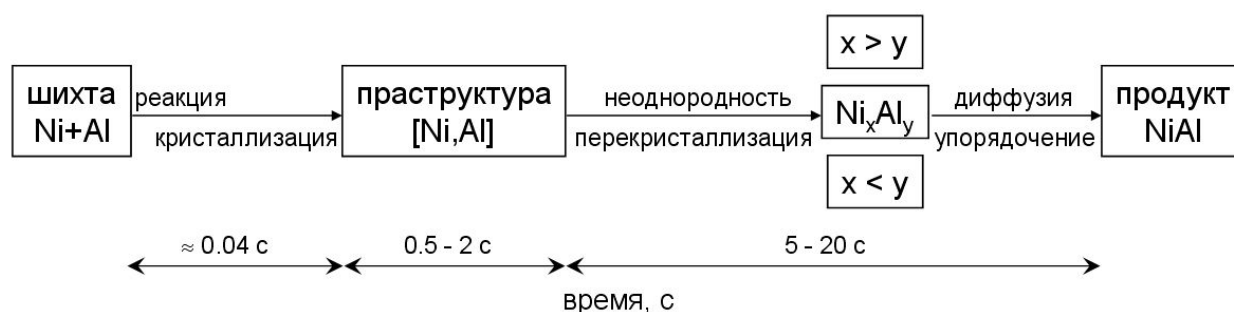


Рисунок 10. Схема формирования алюминида никеля в условиях СВС.

Учет структурных особенностей формирования алюминида никеля создает возможность управления структурой и, соответственно, свойствами этого соединения.

В заключении обобщены результаты работы и представлены выводы:

1. Метод динамической рентгенографии модернизирован для исследования фаз переменного состава при СВС на основе расширения возможностей реакционной ячейки, развития комплексной обработки результатов экспериментов и структурного моделирования.
2. Выполнен цикл работ, выявивший монотонность изменения метрики ячейки карбида бора в диапазоне концентраций углерода от 7 до 22 ат.%. Учитывая каркасную структуру карбида бора, наличие трех потенциальных

позиций для атомов углерода, установленный разброс параметров ячейки объясняется многовариантностью упорядочения атомов углерода, отражающей конкретные условия синтеза.

3. Установлена зависимость полуширины отражений карбида бора от концентрации углерода. Величина полуширины достигает максимума при 13.2 ат.% углерода и характеризует динамику процесса упорядочения углерода в структуре карбида бора.

4. Методом СВС целенаправленно получено новое соединение $B_{25}C_4Mg_{1.42}$, обладающее высокой твердостью и кислотостойкостью, что объясняется сходством его структуры со структурой карбида бора. Трехмерность каркаса из икосаэдров с прочными ковалентными связями и возможность модификации структуры позволяют рассматривать ее в качестве перспективной модели для получения новых соединений на основе структуры карбида бора.

5. Впервые установлено первичное кристаллическое распределение атомов никеля и алюминия по фиксированным кристаллографическим позициям в виде $[Ni,Al]$ с ОЦК ячейкой. Эта новая высокотемпературная фаза $[Ni,Al]$ (праструктура) наследует особенности распределения атомов в расплаве, предшествующем кристаллизации.

6. При понижении температуры праструктура $[Ni,Al]$ распадается на неоднородные области, что приводит к расщеплению дифракционных пиков, которое отражает сложный процесс формирования конечного продукта из концентрационных неоднородностей расплава, контролируя которые можно управлять процессом формирования конечного продукта.

7. Апробированный на успешном решении специальных задач по структурам карбида бора и алюминида никеля модернизированный метод динамической рентгенографии показал высокую эффективность и возможность его широкого применения как для создания функциональных материалов, так и при разработке технологических регламентов производственных процессов.

ОСНОВНЫЕ РАБОТЫ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Kovalev, I.D. SHS-Produced Boron Carbide: Some Special Features of Crystal Structure / I.D. Kovalev, V.I. Ponomarev, V.I. Vershinnikov, S.V. Konovalikhin // *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.* – 2012. – Vol. 21. – No. 2. – P. 134-138.
2. Пономарев, В.И. Упорядочение углерода в карбиде бора / В.И. Пономарев, И.Д. Ковалев, С.В. Коновалихин, В.И. Вершинников // *Кристаллография.* – 2013. – Т. 58. – № 3. – С. 410-415.
3. Kovalev, I.D. SHS of single crystals in the Mg–B–C system: crystal structure of new modification of $B_{25}C_4Mg_{1.42} = [B_{12}]_2[CBC][C_2]Mg_{1.42}$ / I.D. Kovalev, V.I. Ponomarev, S.V. Konovalikhin, V.I. Vershinnikov, I.P. Borovinskaya // *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.* – 2013. – Vol. 22. – No. 3. – P. 163-165.
4. Ponomarev, V.I. Synthesis and crystal structure of $[B_{12}]_2[CBC][C_2]Mg_{1.42}$, a new modification of $B_{25}C_4Mg_{1.42}$ / V.I. Ponomarev, S.V. Konovalikhin, I.D. Kovalev, V.I. Vershinnikov, I.P. Borovinskaya // *Mendeleev Communications.* – 2014. – Vol. 14. – P. 15-16.
5. Ковалев, И.Д. Рентгеноструктурное исследование карбида бора, полученного методом СВС / И.Д. Ковалев, С.В. Коновалихин, В.И. Вершинников // Конференция-школа для молодых ученых «Дифракционные методы исследования вещества: от молекул к кристаллам и наноматериалам». – Черногоровка. – 2008. – С. 22.
6. Ковалев, И.Д. Дифракционное исследование карбида бора, полученного методом СВС / И.Д. Ковалев, С.В. Коновалихин, В.И. Вершинников // Вторая международная молодежная научная школа-семинар «Современные методы анализа дифракционных данных». – Великий Новгород. – 2008. – С. 107.
7. Kovalev, I.D. Synthesis of boron carbide by SHS and its diffraction investigation / I.D. Kovalev, S.V. Konovalichin, V.I. Vershinnikov // *X International Symposium on Self-propagating High-Temperature Synthesis.* – Tsakhkadzor, Armenia. – 2009. – P. 316.
8. Пономарев, В.И. Структурная динамика упорядочения углерода при образовании карбида бора / В.И. Пономарев, В.И. Вершинников, С.В. Коновалихин, И.Д. Ковалев // VII Национальная конференция «Рентгеновское, Синхротронное излучения, Нейтроны и Электроны для исследования материалов. Нано-Био-Инфо-Когнитивные технологии». – Москва. – 2009. – С. 335.
9. Ковалев, И.Д. Новые данные о структуре карбида бора с низкой концентрацией углерода / И.Д. Ковалев, С.В. Коновалихин // Всероссийская молодежная конференция «Успехи химической физики». – Черногоровка. – 2011. – С. 114.
10. Kovalev, I.D. Mystery of boron carbide structure // I.D. Kovalev, V.I. Ponomarev, V.I. Vershinnikov, S.V. Konovalichin // *XI International Symposium of Self-Propagating High Temperature Synthesis.* – Anavyssos, Greece. – 2011. – P. 54.
11. Ковалев, И.Д. Роль упорядочения углерода в структуре карбида бора / И.Д. Ковалев // VIII ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов. – Москва. – 2011. – С. 284.

12. Ковалев, И.Д. Исследование разупорядочения атомов углерода в карбиде бора / И.Д. Ковалев, В.И. Пономарев, В.И. Вершинников, С.В. Коновалихин // Девятая всероссийская с международным участием школа-семинар по структурной макрокинетике для молодых ученых. – Черногловка. – 2011. – С. 80.
13. Kovalev, I.D. XRD investigation of boron carbide received by SHS / I.D. Kovalev, V.I. Ponomarev, V.I. Vershinnikov, S.V. Konovalikhin // Italian-Russian workshop "New achievements and challenges in SHS". – Cagliari, Italy. – 2012.
14. Ковалев, И.Д. Фазообразование при горении механоактивированной системы NiAl / И.Д. Ковалев, Н.А. Кочетов // Десятая всероссийская с международным участием школа-семинар по структурной макрокинетике для молодых ученых. – Черногловка. – 2012. – С. 20.
15. Щукин, А.С. Особенности фазообразования в системе Ni-Al-W в процессе самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / А.С. Щукин, А.Е. Сычев, И.Д. Ковалев, Е.В. Голосов, С.Г. Вадченко // II Всероссийская молодежная конференция «Успехи химической физики». – Черногловка. – 2013. – С. 39.
16. Ковалев, И.Д. Кристаллическая структура $B_{25}C_4Mg_{1.5}$ / И.Д. Ковалев, С.В. Коновалихин, В.И. Пономарев // VII Национальная кристаллохимическая конференция. – Суздаль. – 2013. – С. 114.
17. Kovalev, I.D. XRD study of phase formation during combustion of mechanical activated Ni-Al system / I.D. Kovalev, N.A. Kochetov // IV International Conference "Fundamental Bases of Mechanochemical Technologies". – Novosibirsk. – 2013. – P. 58.
18. Ковалев, И.Д. Исследование влияния температуры горения на структуру карбида бора, получаемого методом СВС / И.Д. Ковалев // X Всероссийская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов. – Москва. – 2013. – С. 250.
19. Kovalev, I.D. SHS of new compound in B-C-Mg system, crystal structure $B_{25}C_4Mg_{1.5} = [(B_{12})_2][C_2][CBC][Mg_{1.5}]$ / I.D. Kovalev, V.I. Ponomarev, S.V. Konovalikhin, V.I. Vershinnikov, I.P. Borovinskaya // XII International Symposium on Self-Propagating High Temperature Synthesis. – South Padre Island, TX, USA. – 2013. – P. 325.
20. Ковалев, И.Д. Исследование фазообразования при синтезе NiAl методом динамической рентгенографии / И.Д. Ковалев, В.И. Пономарев, С.В. Коновалихин, Н.А. Кочетов // Одиннадцатая всероссийская с международным участием школа-семинар по структурной макрокинетике для молодых ученых. – Черногловка. – 2013. – С. 88.