

ДИФРАКТОМЕТРИЯ РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ БЫСТРОПРОТЕКАЮЩИХ ФАЗОВЫХ И СТРУКТУРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ

Ковалев Д.Ю., Пономарев В.И.

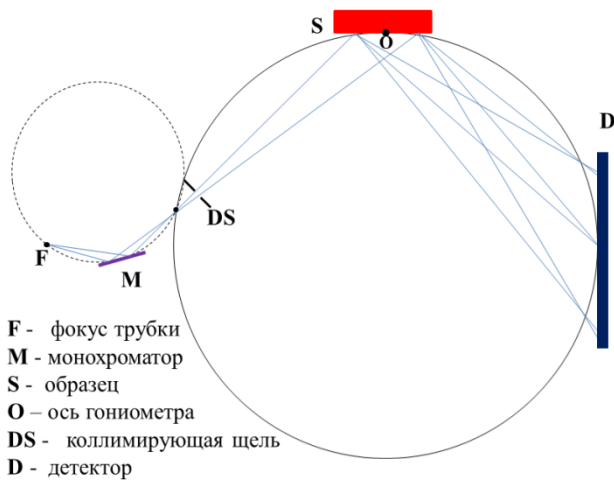
Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова РАН
kovalev@ism.ac.ru

Цель работы - разработка метода дифракции рентгеновского излучения с разрешением по времени для *in situ* исследования высокотемпературных фазовых и структурных превращений в гетерогенных средах.

Задачи.

- Создание уникальной научной установки для проведения *in situ* дифракционных исследований с использованием в качестве источника излучения рентгеновской трубки.
- Разработка комплекса методик для диагностики фазовых и структурных превращений при высокотемпературных материалообразующих процессах.
- Апробация созданного аппаратно-методического подхода в исследованиях:
 - горения в системах твердое - твердое и твердое - газ при СВС;
 - горения жидких растворов, гелей и энергетических систем;
 - кристаллизации металлических стекол.

Рентгенооптическая схема дифрактометра для экспериментов с разрешением по времени



Компоненты дифрактометрического комплекса

- источник излучения – рентгеновская трубка;
- быстродействующий координатный детектор;
- реакционная камера;
- блок регистрации и управления;
- система вакуумирования и подачи газов, контроллеры давления и температуры.

Линейный детектор рентгеновского излучения

ионизационная камера на линиях задержки, разработка ЛВЭ ОИЯИ г. Дубна



| | |
|---|------------------------------------|
| Чувствительная площадь, мм ² | 10x100 |
| Толщина входного окна из Be, мм | 1.3 |
| Расстояние анод-катод, мм | 5 |
| Состав рабочего газа, об. % | 90Xe-10CH ₄ |
| Давление газа в детекторе, МПа | 0.4 |
| Число каналов регистрации | 1024 |
| Пространственное разрешение, мкм | 150 |
| Общая загрузка детектора кГц | 250 |
| Время экспозиции, с | 10 ⁻² - 10 ⁴ |
| Количество кадров регистрации | 64 |
| Шумы детектора, имп/канал/мин. | 1.5·10 ⁻² |

Общий вид установки для регистрации дифракции с разрешением по времени

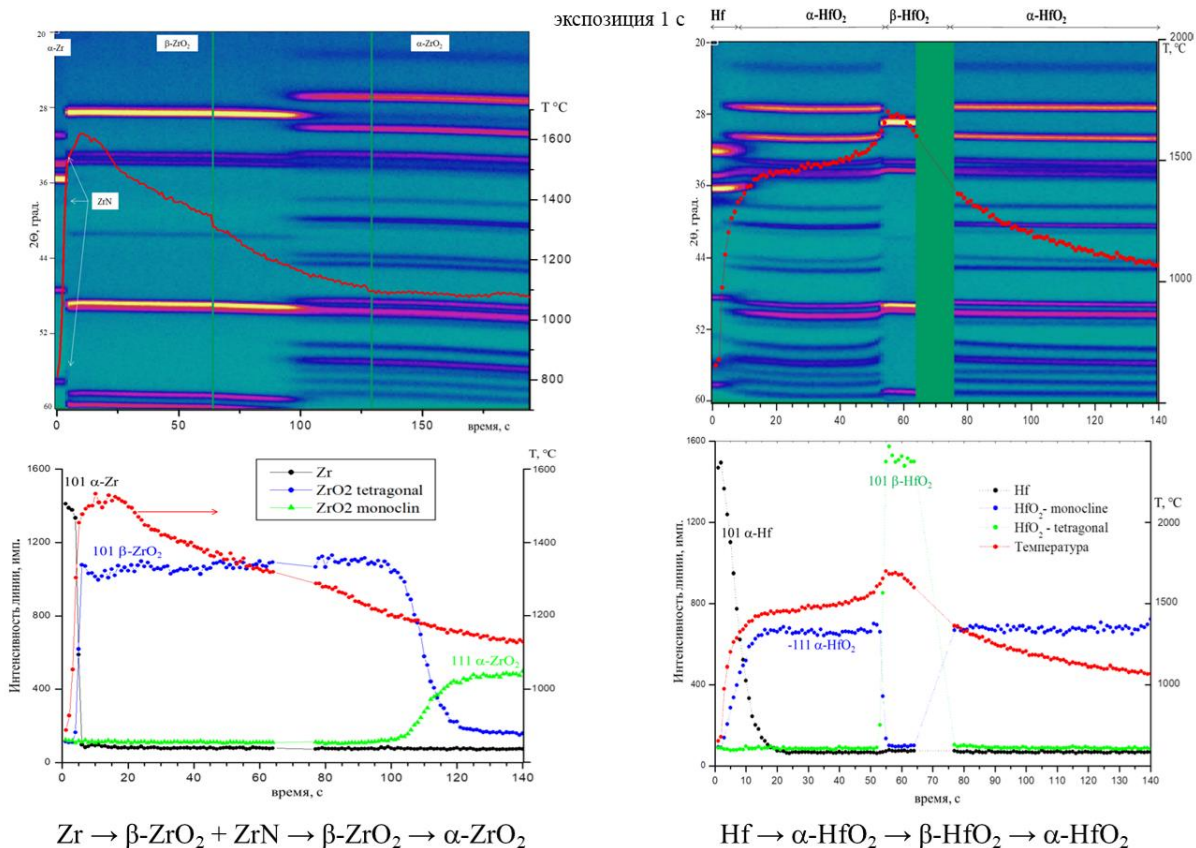


Внутренний вид камеры с платформами для экспериментов в режиме горения и теплового воспламенения



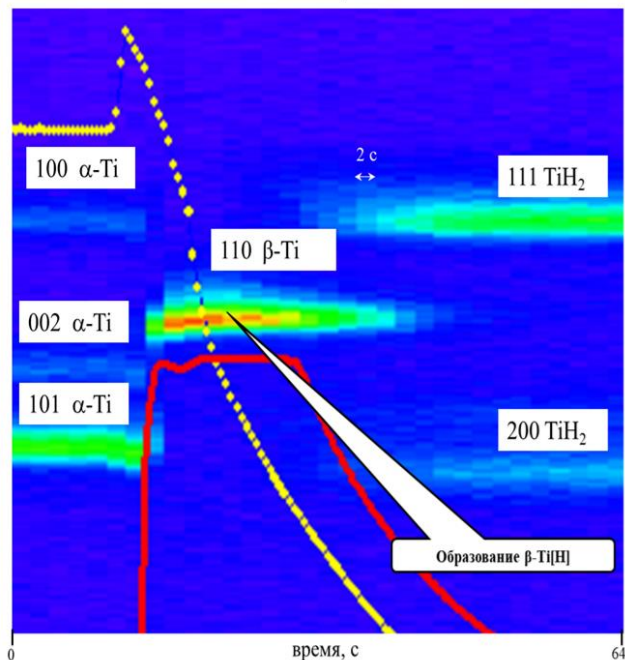
Дифракционные исследования горения в системах металл – газ

Дифракционная картина фазообразования и кинетика изменения интенсивности рефлексов фаз при горении порошков Zr и Hf на воздухе

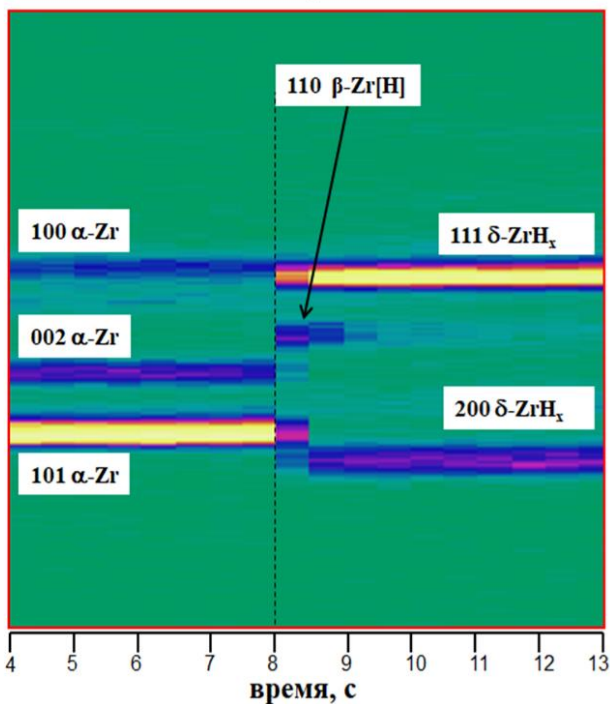


Фрагменты дифракционного поля при гидрировании Ti и Zr

экспозиция 2 с

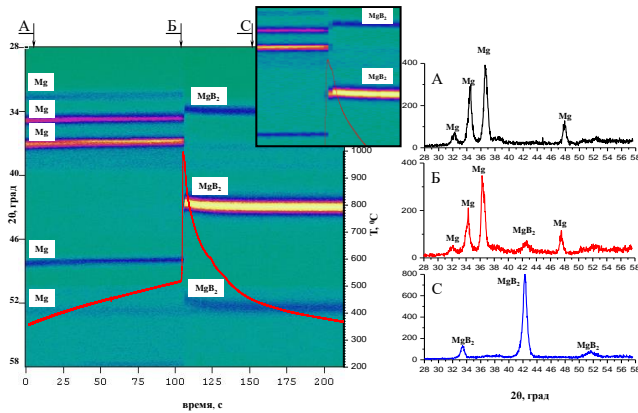


экспозиция 0.5 с

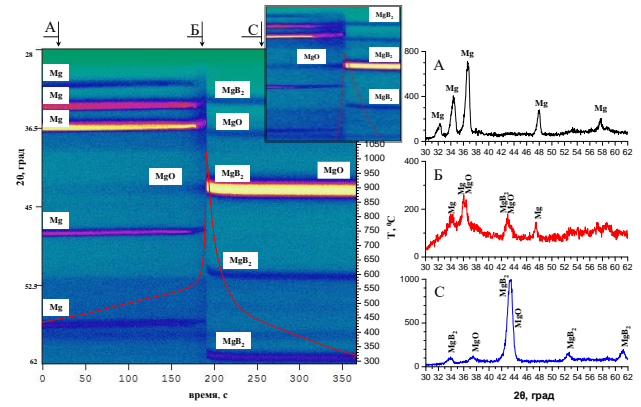


Дифракционные исследования СВС в конденсированных средах

Синтез MgB_2 при СВС в режиме теплового взрыва смеси $Mg + 2B$



Дифракционная картина и термограмма нагрева смеси $Mg + 2B$, смешивание в шаровой мельнице, нагрев скоростью ~ 150 град/мин

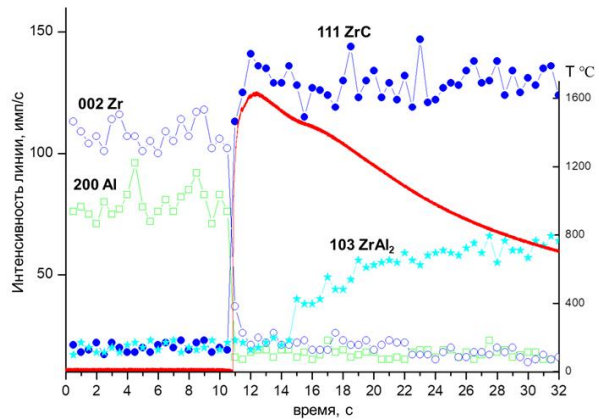
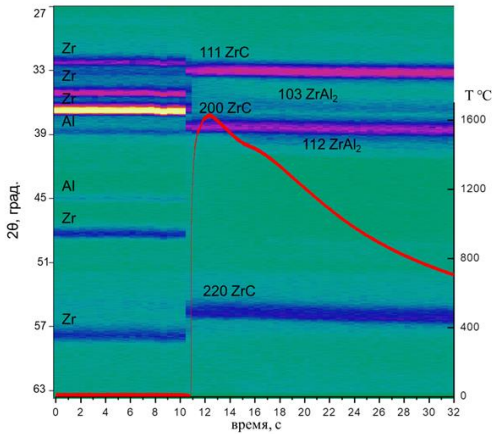


Дифракционная картина и термограмма нагрева смеси $Mg + 2B$, смешивание в шаровой мельнице, нагрев со скоростью ~ 30 град/мин

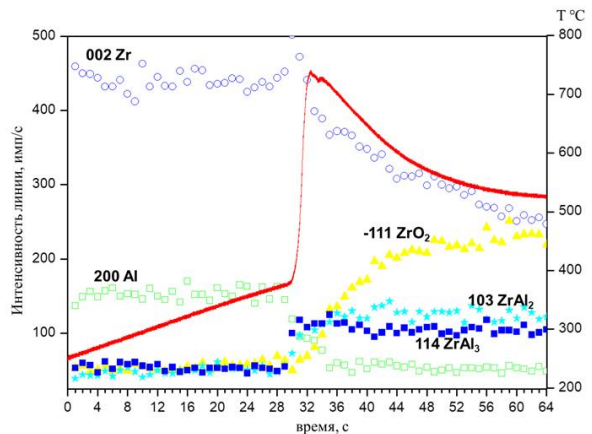
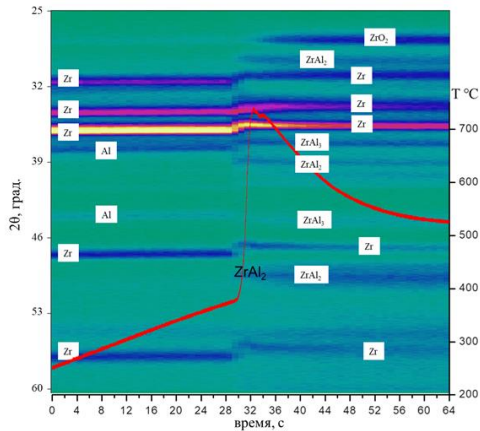
Существенным фактором, влияющим на кинетику и механизм образования MgB_2 , является наличие примесного кислорода. При скорости нагрева превышающей 150 град/мин, оксидная пленка на поверхности частиц магния не успевает образоваться, в результате чего взаимодействие $Mg + 2B \rightarrow MgB_2$ протекает по механизму реакционной диффузии, а температура самовоспламенения смеси оказывается ниже температуры плавления магния.

СВС в системе $Zr-Al-C$

режим горения



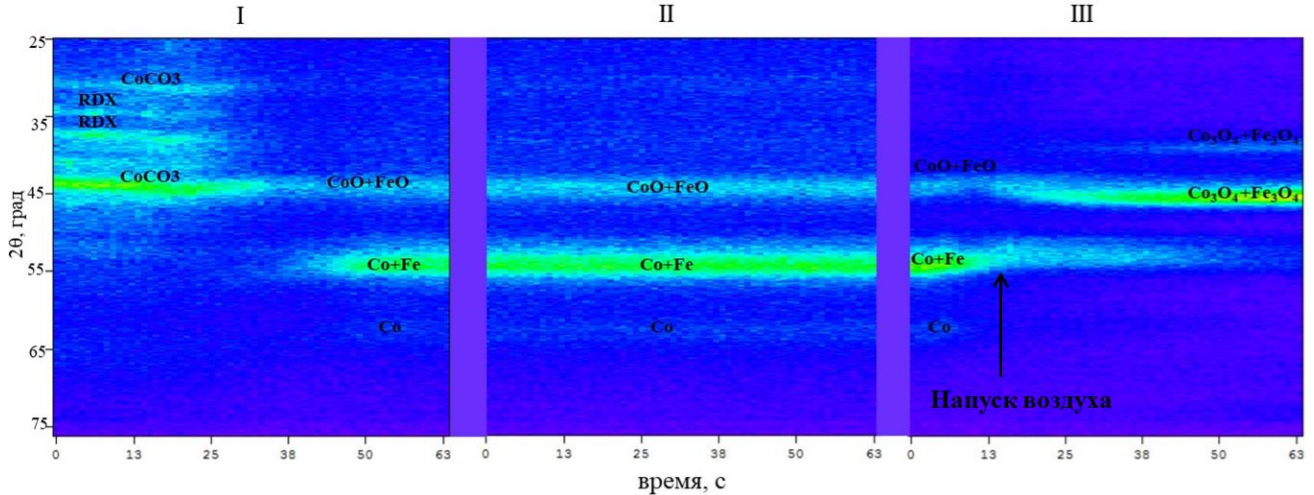
режим воспламенения



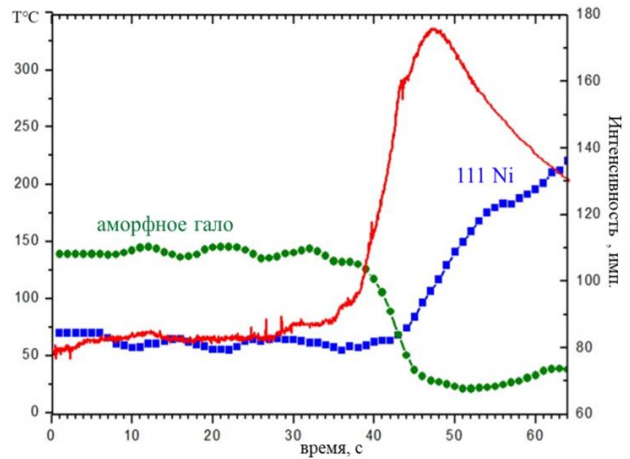
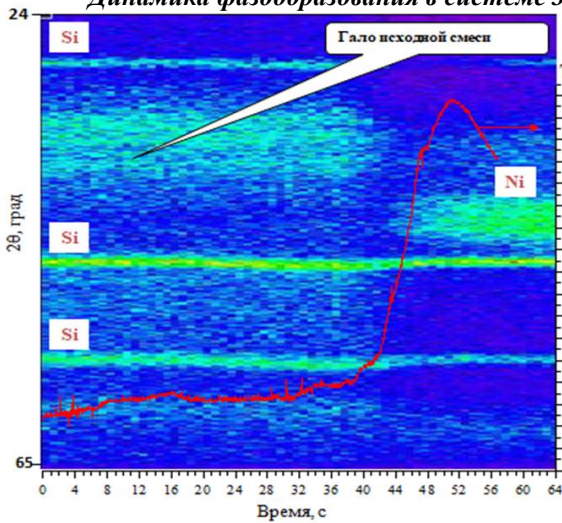
При СВС в системе $Zr-Al-C$ обнаружена зависимость состава конечного продукта от условий иницирования реакции. При горении реакцией, отвечающей за распространение волны горения, является реакция образования ZrC . При тепловом воспламенении наблюдается последовательное формирование твердого раствора $Zr[Al]$ и интерметаллидов $ZrAl_3$, $ZrAl_2$ и Zr_2Al_3 . В многокомпонентных системах, в которых могут протекать параллельные реакции, возможна реализация нескольких режимов синтеза, приводящих к получению материала с разным фазовым составом.

Дифракционные исследования горения энергетических систем

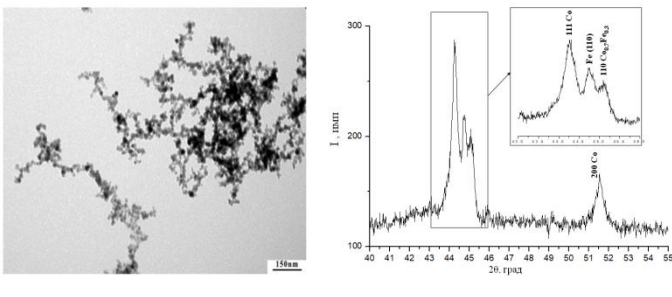
Динамика фазообразования в системе 40% RDX-15% ГМДИ-30% CoCO_3 -15% $\text{Fe}(\text{HCOO})_3$



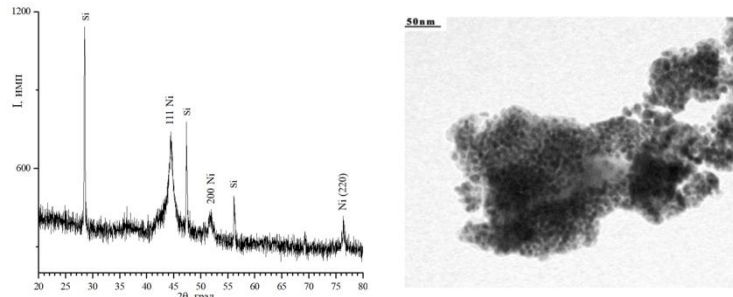
Динамика фазообразования в системе 35% НЦ - 20% ГМДИ - 45% $\text{NiCO}_3 \cdot x\text{Ni}(\text{OH})_2$



ПЭМ и дифрактограмма конгломератов с наночастицами Co , Fe и $\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}$



Дифрактограмма и ПЭМ конгломератов с наночастицами Ni

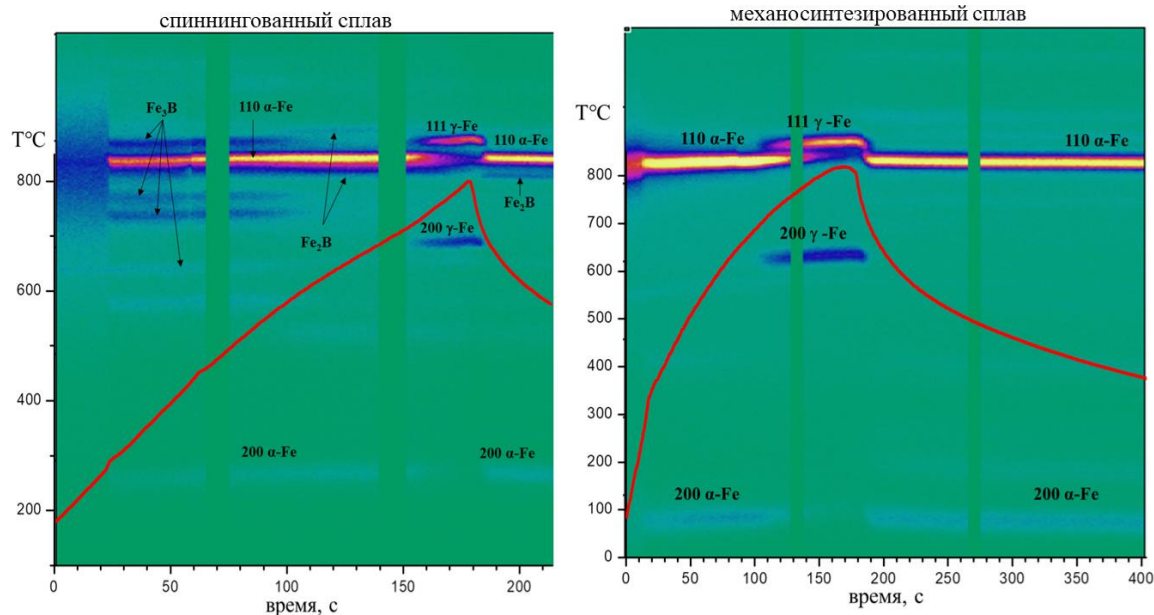


1. При горении смеси 35%НЦ-20%ГМДИ-45% $\text{NiCO}_3 \cdot x\text{Ni}(\text{OH})_2$ происходит прямое, без образования промежуточных кристаллических фаз, формирование наночастиц (5-7 нм) Ni . Полученные материалы, содержащие металлические наночастицы и продукты пиролиза высокомолекулярных соединений, не являются пирофорными, что обусловлено пассивацией поверхности газами, образующимися при термическом разложении энергетических компонентов.

2. Установлена возможность синтеза материала, содержащего наночастицы Fe и Co при горении смеси 40% RDX-15%ГМДИ-30% CoCO_3 -15% $\text{Fe}(\text{HCOO})_3$. Показано, что разложение прекурсоров идет через монооксиды FeO и CoO , а их восстановление до металлов газообразными продуктами разложения высокомолекулярных соединений, происходит за фронтом горения. Полученный порошковый материал содержит наночастицы (30-60 нм) Co , Fe и твердого раствора $\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}$.

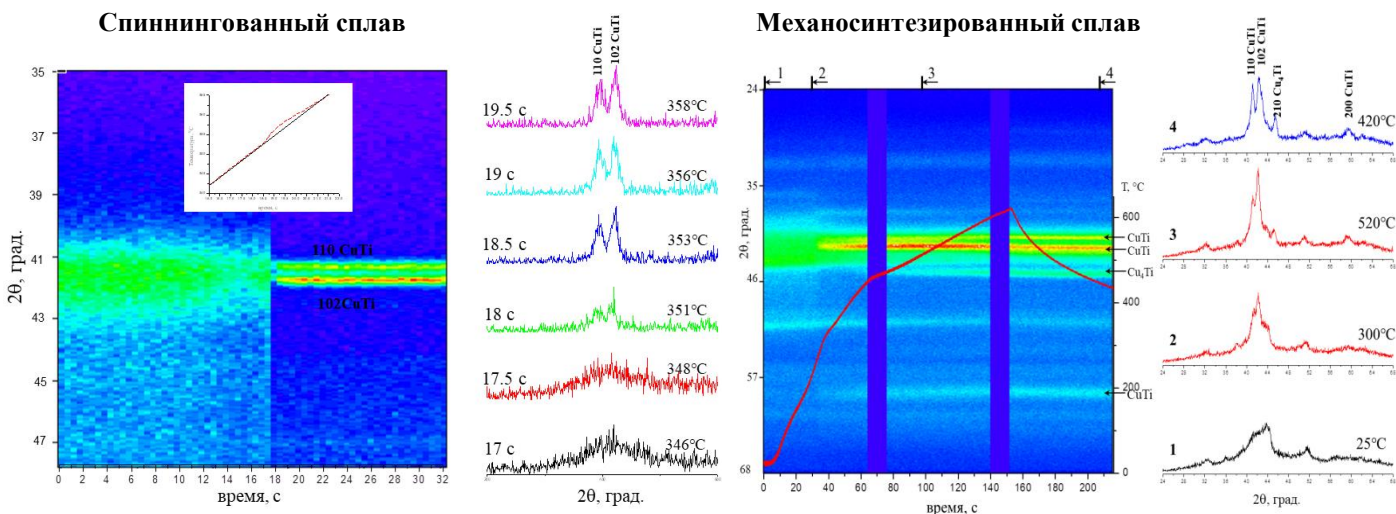
Дифракционные исследования эволюции структуры аморфных сплавов

Дифракционная картина фазовых превращений в аморфном сплаве $Fe_{84}B_{16}$ при нагреве



Существенные отличия эволюции структуры и фазового состава аморфного сплава $Fe_{84}B_{16}$ и сплава $84Fe16B$, полученного ВЭМО при нагреве связаны со структурными особенностями материала, синтезированного разными методами.

Дифракционная картина нагрева аморфного сплава $CuTi$



1. Аморфный сплав $CuTi$, полученный спиннингованием переходит в равновесное состояние за время менее 1 секунды по механизму полиморфной кристаллизации без разделения компонентов. Температура перехода $350^{\circ}C$ на 100 градусов выше, чем для сплава $CuTi$, полученного ВЭМО. Динамика процесса и температура его инициирования свидетельствует о бездиффузионном механизме кристаллизации, при котором определяющую роль играет скорость образования центров кристаллизации в аморфной матрице.

2. Процесс перехода в равновесное состояние сплава $CuTi$, полученного механосинтезом является диффузионно-контролируемым и происходит в течение 20-30 секунд. В сплаве существуют наноразмерные кристаллические зоны, которые являются центрами для роста кристаллов $CuTi$. Температура начала кристаллизации сплава $CuTi$ $250^{\circ}C$ близка к $0.2-0.3T_{пл}$ $CuTi$, при которой начинаются диффузионно контролируемые процессы собирательной рекристаллизации в металлических сплавах.

Заключение

- ❑ Разработан метод дифракции рентгеновского излучения с разрешением по времени для анализа процессов, протекающих при высокотемпературном синтезе неорганических материалов. Концепция метода состоит в получении *in situ* информации с временным разрешением от 100 мс при исследовании материалобразующих процессов горения.
- ❑ Создана уникальная научная установка для проведения *in situ* рентгенодифракционных исследований с использованием в качестве источника излучения рентгеновской трубки. Проведенные исследования более 50 систем показали высокую эффективность метода для установления закономерностей процесса горения гетерогенных сред.
- ❑ Закономерности фазовых превращений при СВС в многокомпонентных системах, установленные разработанным методом дифрактометрии рентгеновского излучения с разрешением по времени позволили определить условия получения целевых материалов для высокотемпературных приложений.