

1. Исследование термической стабильности микрокристаллического порошка Ti_2AlN в вакууме

МАХ фаза Ti_2AlN является соединением, относящимся к классу тугоплавких веществ, обладающих слоистой структурой и уникальным сочетанием свойств металла и керамики. МАХ фазы применяются в изделиях, эксплуатируемых при высоких температурах, и к ним предъявляются высокие требования к термической устойчивости в условиях вакуума. Известно, что при нагреве многокомпонентных соединений может происходить их термическая диссоциация. При различных парциальных давлениях элементов, составляющих фазу, происходит неконгруэнтная термическая диссоциация, в результате изменяется фазовый состав вещества. Цель работы – исследование термической стабильности микрокристаллического порошка Ti_2AlN в вакууме. Кинетика термической диссоциации исследовалась методом высокотемпературной рентгеновской дифракции при температурах 750-1200°C.

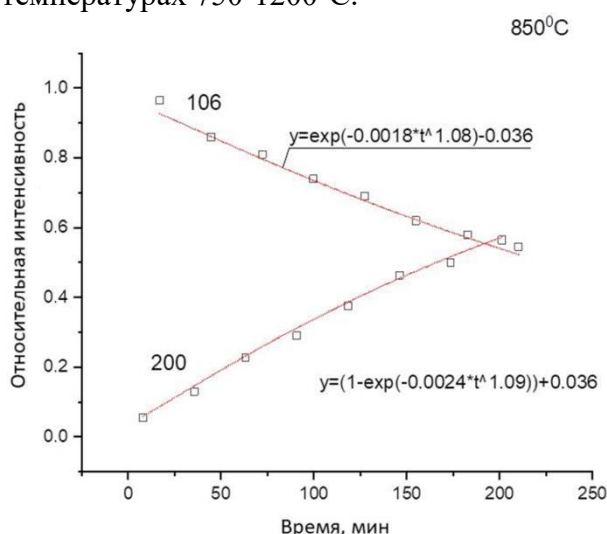
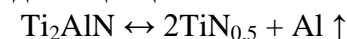


Рис.1. Кинетика относительной интенсивности пиков 106 Ti_2AlN и 200 TiN .

Фаза Ti_2AlN оказалась термически стабильной ниже 850°C. При температурах выше 850°C наблюдается ее термическая диссоциация.



Получена и аппроксимирована уравнением Аврами кинетическая зависимость термической диссоциации Ti_2AlN (рис.1). Параметры экспоненты Аврами при разных температурах ($n = 1.09$ при 850°C и $n = 1.28$ при 1000°C) указывают, что процесс образования зародышей происходит на субзеренных границах образца. На основе кинетических данных, кристаллохимического анализа и квантовохимических расчетов предложена модель процесса термической диссоциации в кристалле.

На начальной стадии процесса после сублимации Al в кристаллической структуре происходит фазовое превращение $Ti_2AlN \rightarrow TiN_{0.5}$. В кристалле образуются вакантные места для атомов Ti, которые заполняются при сближении соседних фрагментов структуры. Далее происходит рост новой фазы, который связан с взаимным смещением фрагментов кристалла и перескоком атома N в образовавшиеся вакантные позиции. В результате такой перегруппировки образуется “сшивка” с новым слоем, фиксирующая присоединенный слой за счет образования новых связей Ti-N в растущем фрагменте. Заключительный этап связан со стабилизацией образующейся кубической фазы за счет равномерного распределения атомов азота по вакантным местам кристаллической структуры внутри регулярных октаэдров Ti_6 . Предложенный механизм превращения включает как термически активированные стадии, связанные с диффузией, возгонкой атомов Al, перескоком атомов азота N между вакантными позициями, так и безбарьерные взаимные перемещения фрагментов кристалла. Расчетные значения энергии активации E_{act} 10 Кдж/моль на отдельных стадиях процесса диссоциации сопоставимы с тепловой энергией движения атомов $RT=8.5$ Кдж/моль при 850°C. Это подтверждает возможность реализации предложенного механизма. Зависимость термостабильности Ti_2AlN от размера образца зависит от эффективности сублимации Al и определяется соотношением коэффициентов диффузии Al внутри кристаллита ($D_{кристаллит}$) и по субзеренным границам

($D_{\text{границы}}$). Оценка соотношения коэффициентов диффузии для микрокристаллического образца (<11 мкм) показала, что величина находится в пределах известных в литературе данных ($D_{\text{границы}}/D_{\text{кристаллит}} \sim 10^5$) и возможно протекание термической диссоциации. Для плотного объемного образца разница в коэффициентах диффузии на 10 порядков маловероятна $D_{\text{границы}}/D_{\text{кристаллит}} \sim 10^{10}$. Таким образом, в плотном объемном образце (~ 1 см) реализуется медленный диффузионный поток атомов Al, который заполняет все субзеренные границы. Это блокирует процесс диффузии Al и, как следствие, повышает предел термической устойчивости образца.

* I.I. Chuev, D.Yu. Kovalev, S.A. Guda Sample size dependence of high-temperature thermal stability of Ti_2AlN MAX phase. *Ceramics International* 49 (2023) 37912–37921.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.09.120>

2. Изучение влияния условий самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) на фазовый состав продукта горения смеси $2\text{Cu}+\text{Se}$

Селенид меди Cu_2Se , является термоэлектрическим материалом с электронно-ионной проводимостью и существует в двух модификациях с полиморфным превращением низкотемпературной моноклинной α -фазы, в высокотемпературную кубическую β -фазу при нагреве выше 396 К. Термоэлектрические преобразователи энергии на основе Cu_2Se применяются для рекуперации отработанного тепла, в автономных источниках питания маломощных электронных устройств, беспроводных датчиках. Целью работы являлось изучение влияния условий самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) на фазовый состав продукта горения смеси $2\text{Cu}+\text{Se}$. В результате методом СВС в режиме горения из смеси $2\text{Cu} + \text{Se}$ получен материал на основе фазы $\alpha\text{-Cu}_2\text{Se}$. Исследовано влияние условий синтеза - давления Ar и относительной плотности прессованных образцов на фазовый состав продукта горения (рис.2).

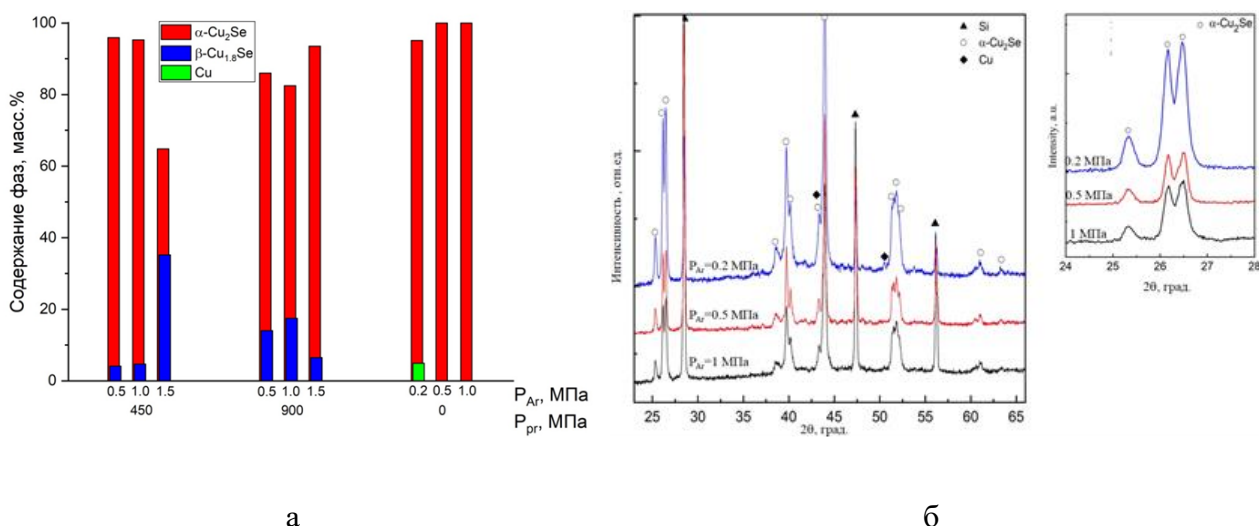


Рис.2. Зависимость фазового состава продукта от условий синтез (а) и дифрактограммы продукта горения смесей $2\text{Cu}+\text{Se}$ насыпной плотности при различном давлении Ar (б). Кремний добавлен в качестве эталона для прецизионного определения метрики элементарной ячейки.

Установлено, что в результате горения прессованных смесей $2\text{Cu}+\text{Se}$ при давлении Ar 0.5-1.5 МПа формируется продукт, содержащий две модификации Cu_2Se – низкотемпературную моноклинную $\alpha\text{-Cu}_2\text{Se}$ (пр.гр. $C2/c$) и высокотемпературную кубическую $\beta\text{-Cu}_{1.8}\text{Se}$ (пр.гр. $Fm-3m$) фазы (рис.2а). Наличие в составе продукта кубической фазы $\beta\text{-Cu}_{2-x}\text{Se}$, свидетельствует о кинетических затруднениях фазового

перехода $\beta \rightarrow \alpha$ при охлаждении. При горении смеси $2\text{Cu}+\text{Se}$ насыпной плотности при давлении P_{Ar} выше 0.5 МПа получен однофазный продукт $\alpha\text{-Cu}_2\text{Se}$ (рис.2б). При более низком давлении P_{Ar} 0.2 МПа, в составе продукта обнаружено 4.9 масс.% Cu.

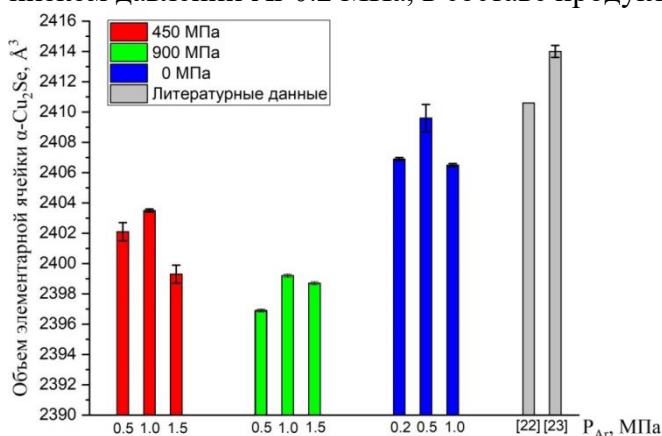


Рис.3. Зависимость объема элементарной ячейки $\alpha\text{-Cu}_2\text{Se}$ от условий синтеза

Наличие металлической фазы Cu свидетельствует о частичном испарении Se. Действительно, на внутренней поверхности реактора наблюдался налет красного цвета – аморфный селен, а убыль массы образца после синтеза составляла 2.3%. Параметры ячейки моноклинной фазы $\alpha\text{-Cu}_2\text{Se}$ близки к параметрам ячейки этой фазы, приведенным в [Gulay L.D. et al. Crystal structure of Cu_2Se . Chemistry of Metals and Alloys. 2011.V.4 p. 200-205] (рис.3). Объем ячейки $\alpha\text{-Cu}_2\text{Se}$ варьируется в пределах 2396-

2409 Å в зависимости от условий синтеза, что указывает на изменение заселенности позиций атомов Cu.

*Г.Р. Нигматуллина, Д.Ю. Ковалев, М.И. Алымов Получение термоэлектрического материала Cu_2Se методом СВС. Доклады Российской Академии наук. Физика, технические науки. 2023. том 68. с. 21–27. <https://doi.org/10.31857/S2686740023020074>

3. Влияние высокоэнергетического измельчения титана на твердофазную реакцию $\text{Ti}+\text{C}$

Проведены исследования влияния продолжительности высокоэнергетической механической обработки (ВЭМО) Ti на параметры его микроструктуры (табл.1) и фазовый состав (рис.4) продукта и стехиометрию TiC_x , полученных при отжиге порошковой смеси $\text{Ti}+\text{C}$ при 1100°C . Для неактивированного Ti реакция проходит в отсутствие процессов релаксации структуры. Процесс диффузии углерода в зерна титана при отжиге связан с образованием карбидного слоя, который замедляет процесс диффузии и приводит к неоднородному распределению углерода по объему кристаллического домена. В результате образуется смесь нестехиометрических карбидных фаз. При малых временах ВЭМО титана (1 мин) после отжига смеси $\text{Ti}+\text{C}$ образуется карбид титана стехиометрического состава $\text{TiC}_{0.8-1.0}$. При увеличении времени НЕВМ титана больше 3 минут формируются карбиды нестехиометрического состава $\text{TiC}_{0.4-0.5}$. Доля непрореагировавшего титана зависит от размера зерна Ti. Влияние ВЭМО на фазовый состав связано с тем, что в зерне активированного титана одновременно с процессами диффузии углерода протекают конкурирующие процессы релаксации структуры и рекристаллизации, стабилизирующие промежуточные продукты реакции карбидизации титана.

Таблица 1. Параметры микроструктуры Ti после ВЭМО, полученные при профильном анализе.

Время ВЭМО, min	D, нм	$\rho \cdot 10^{16} \text{ м}^{-2}$	R_e , нм	α_e	аср	$R_e \sqrt{\rho}$	GOF	R_{wp} , %
1	29(2)	0.83(6)	19(2)	0.53(2)	2.36(6)	1.7(2)	1.25	7.2
3	26(3)	1.1(1)	17(3)	0.39(3)	2.17(6)	1.8(4)	1.82	10.9
5	26(1)	1.1(2)	16(5)	0.42(3)	2.16(6)	1.7(7)	1.04	7.0

10	18.1(6)	2.0(2)	10(2)	0.25(3)	2.14(8)	1.4(4)	1.84	11.1
20	12.9(4)	2.3(3)	7(1)	0.07(4)	1.51(6)	1.0(2)	1.16	7.1

где D – средний размер кристаллита, ρ – плотность дислокаций, R_e – effective outer cut-off radius, α_c – доля краевых дислокаций, $аср$ – aspect ratio (отношение высоты к диаметру цилиндра), $R_e\sqrt{\rho}$ – параметр Уилкинсона, GOF – goodness of fit., R_{wp} – weighted factor.

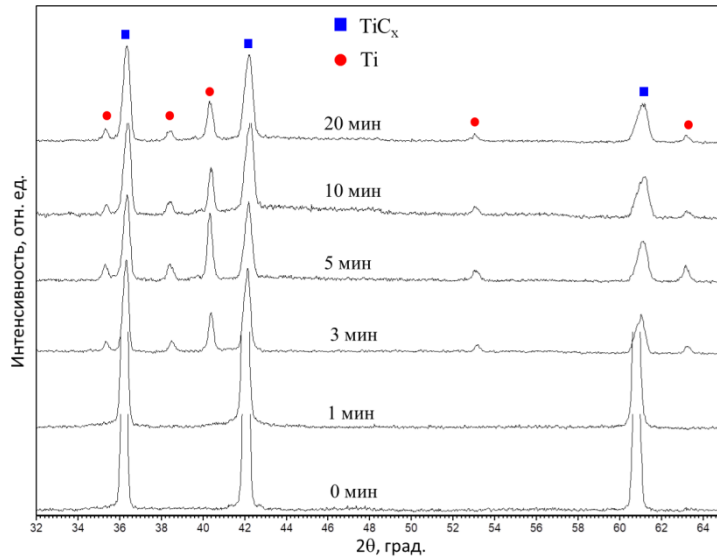


Рис.4. Дифрактограммы продуктов реакции $Ti+C$ после 4 ч изотермического отжига при $1100^{\circ}C$ в зависимости от времени ВЭМО Ti .

* I.I.Chuev, D.Yu Kovalev Effects of titanium high energy ball milling on the solid-phase reaction $Ti+C$. Materials Chemistry and Physics 283(2022)126025.

<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2022.126025>

4. Эволюция фазового состава сплава кантора $CoCrFeNiMn$ при длительном отжиге

Проведены исследования стабильности при длительном отжиге в течение 30 суток в температурном интервале $873-1273K$ высокоэнтропийного сплава (ВЭС) Кантора $CoCrFeNiMn$, полученного механическим сплавлением порошков металлов в планетарной мельнице. На основе данных рентгенофазового и микроструктурного анализов, установлено, что при изотермическом отжиге происходит изменение фазового состава сплава. Изотермический отжиг ВЭС при $873-1273K$ в течение 30 суток приводит к изменению фазового состава сплава. Общими закономерностями, характерными для всех температур отжига, являются:

- изменение фазового состава происходит в первые сутки отжига, при дальнейшей изотермической выдержке фазовый состав не изменяется (рис.5);
- основная фаза ВЭС – ГЦК твердый раствор сохраняется на протяжении 30 суток отжига;
- параметр элементарной ячейки ГЦК твердого раствора снижается при увеличении времени отжига, что связано со снижением содержания Mn в ВЭС вследствие его частичного испарения.

Отжиг при $873K$ и $1073K$ приводит к выделению интерметаллидной σ фазы, обогащенной хромом и по параметру элементарной ячейки близкой к Cr_7Ni_3 .

Отжиг при $1073K$ и $1273K$ приводит к частичному распаду гомогенного по элементному составу ГЦК твердого раствора, образовавшегося при механическом сплавлении. Распад обусловлен перераспределением элементов с образованием ряда твердых растворов,

сохраняющих исходную ГЦК ячейку, но отличающихся по элементному составу. Основная матричная фаза остается пятикомпонентным твердым раствором.

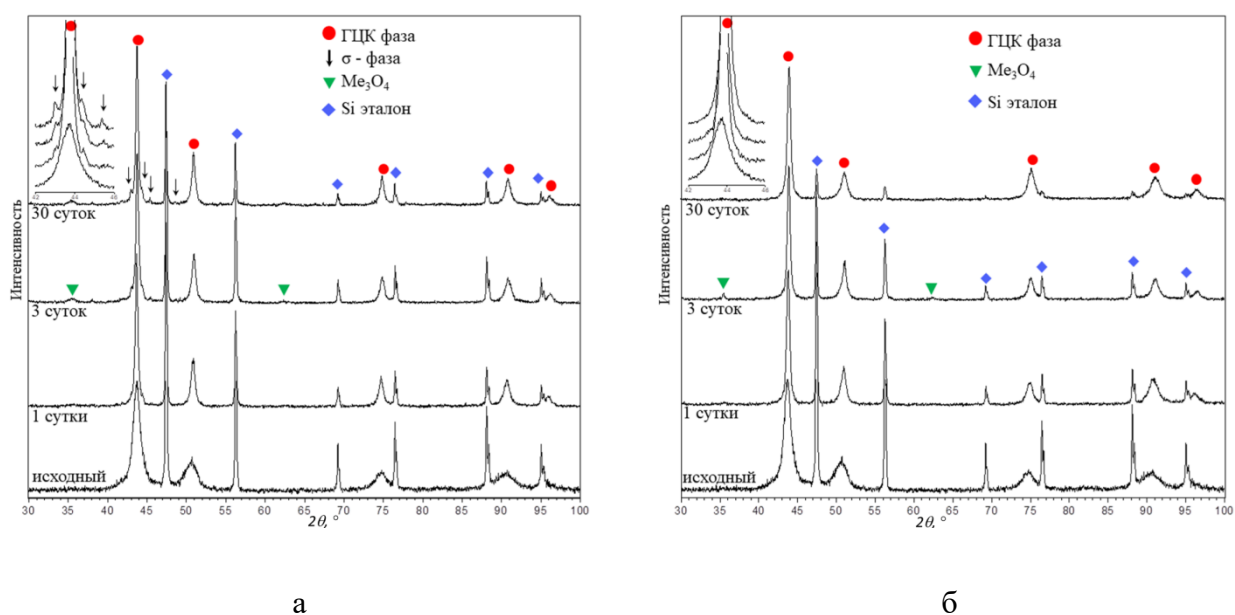


Рис.5. Дифрактограммы (с фрагментом в области $2\theta=42^\circ$ - 46°) ВЭС CoCrFeNiMn после отжига при 873К (а) и 1273К (б).

* Д.Ю. Ковалев, А.С. Рогачев, Н.А. Кочетов, С. Г. Вадченко Эволюция фазового состава сплава кантора CoCrFeNiMn при длительном отжиге. Физика металлов и металловедение, 2022, том 123, № 11, с. 1–10. <https://dx.doi.org/0.31857/S0015323022600794>

5. Исследование кристаллизации аморфного порошка Ni методом высокотемпературной рентгенографии

Методом высокотемпературной рентгенографии проведены исследования кристаллизации аморфного порошка Ni с удельной поверхностью 200 г/м^2 , полученного методом жидкофазного химического восстановления нитрата никеля $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ борогидридом натрия $NaBH_4$. Температурные исследования аморфно-кристаллического перехода в Ni проводили в вакуумной камере НТК2000 – приставке к дифрактометру ARL`XTRA в интервале температур 200 - 800°C с шагом 100 градусов, время изотермической выдержки 5 часов. Установлено, что аморфная структура наночастиц Ni стабильна до температуры 200°C (рис.6). В температурном интервале 300 - 600°C происходит образование нанокристаллов Ni, размер областей когерентного рассеяния (ОКР), которых составляет 5-15 нм в зависимости от температуры изотермического отжига. На основе анализа температурных рентгенограмм получены кинетические зависимости размеров ОКР и параметра элементарной ячейки Ni от температуры и времени изотермического отжига. Установлена зависимость параметра элементарной ячейки нанокристаллического Ni от величины ОКР (рис.7). С уменьшением размера кристаллических наночастиц Ni наблюдается снижение параметра ячейки, связанное с действием капиллярных сил. Выполнена оценка величины энергии активации роста нанокристаллов, составившая 67.3 кДж/моль (рис.7).

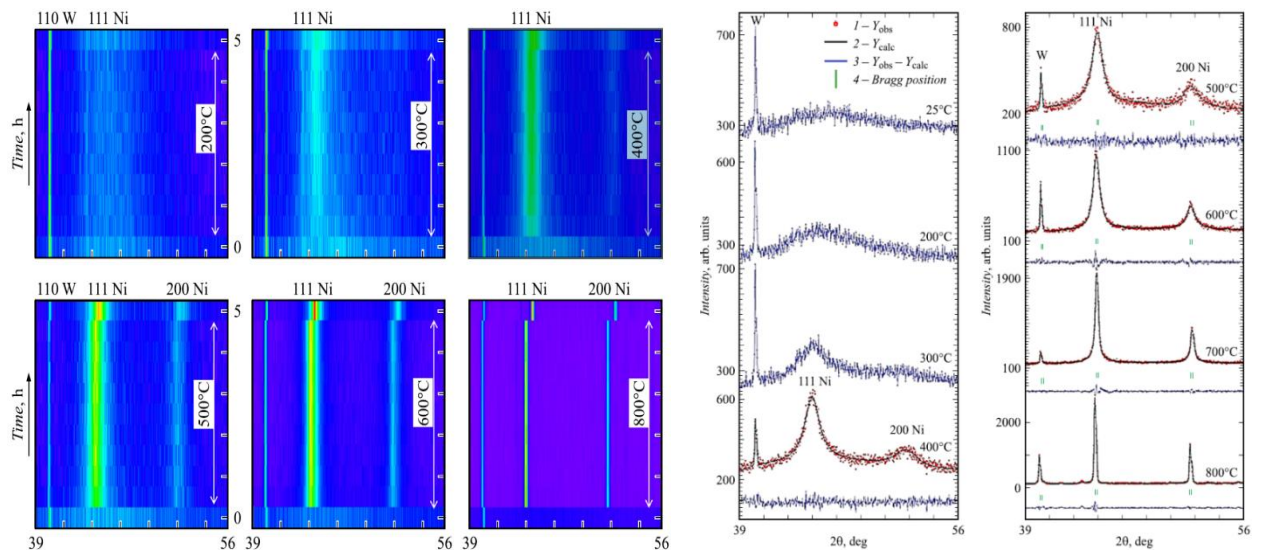


Рис.6 Дифракционная картина нагрева аморфного Ni и дифрактограммы после 5 часов отжига при 200-800°C.

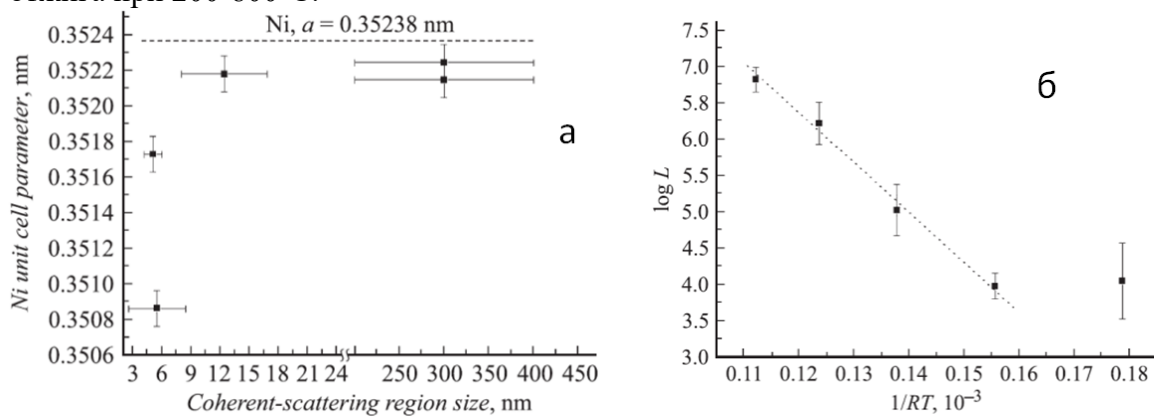


Рис.7 Влияние размера ОКР на параметр ячейки Ni (а) и зависимость размера ОКР от $1/RT$ (б)

6. Исследования теплового расширения nano- и микрокристаллического ZrB_2

Проведены исследования теплового расширения nano- и микрокристаллического ZrB_2 в температурном интервале 300–1400K. На основе метода высокотемпературной рентгенографии определены температурные зависимости параметров элементарной ячейки (рис.8) и определен коэффициент теплового расширения (КТР) ZrB_2 и его анизотропия, согласно симметрии решетки (табл.2). Полученные температурные зависимости параметров элементарной ячейки аппроксимированы полиномом 2 степени, что определяет линейную зависимость КТР ZrB_2 от температуры. Показано, что коэффициент теплового расширения ZrB_2 линейно растет с увеличением температуры. В температурном интервале 300-600 K, как для микро, так и для нанокристаллического ZrB_2 наблюдается анизотропия КТР: $\alpha_a < \alpha_c$. При температуре выше 640 K КТР вдоль оси a становится выше, чем вдоль оси c . Изменение соотношения α_a/α_c с повышением температуры обусловлено различной температурной зависимостью параметра Грюнайзера для осей a и c . Обнаружено, что КТР нанокристаллического ZrB_2 ниже, чем у микрокристаллического аналога. Предложена гипотеза для объяснения anomalously low КТР нанокристаллического ZrB_2 , основанная на влиянии слоя борного ангидрида, присутствующего на поверхности наночастиц.

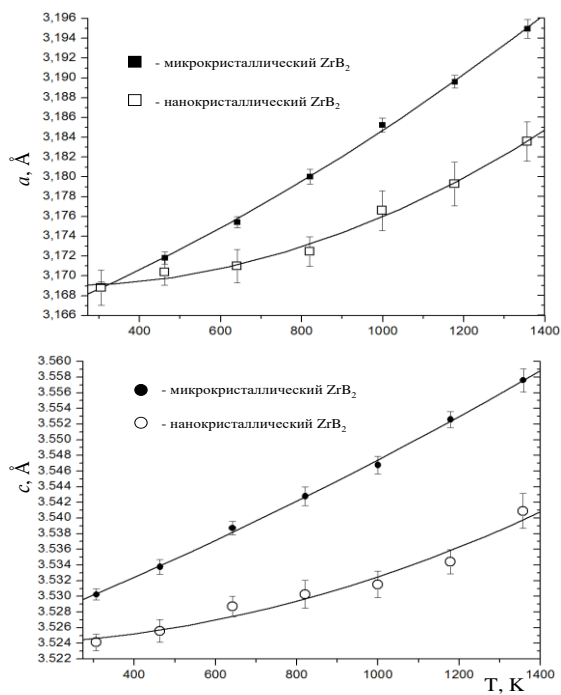


Рис.8. Температурная зависимость параметров ячейки nano - и микрокристаллического ZrB₂.

Табл.2. Коэффициент термического расширения ZrB₂, $\alpha \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$

КТР	Т, К	микро ZrB ₂	нано ZrB ₂
α^a	300	5.8	0.7
	1100	9.0	6.3
α^c	300	6.3	1.5
	1100	8.3	5.4