

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСШИРЕНИЕ МИКРО И НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО HfB₂

Д.Ю. Ковалев¹, С.П. Шилкин², С.В. Коновалихин¹, Г.В. Калинин², И.И. Коробов², С.Е. Кравченко², Н.Ю. Хоменко¹, Р.А. Андриевский²

¹ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова Российской академии наук, Черноголовка, Россия

² Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка, Россия

* kovalev@ism.ac.ru

Диборид гафния HfB₂ является высокотемпературным керамическим материалом, обладающим уникальным комплексом свойств [1–2]. Благодаря высокой температуре плавления, коррозионной стойкости и твердости он является перспективным конструкционным материалом для тепловой защиты гиперзвуковых летательных аппаратов [3, 4]. В современном материаловедении прослеживается тенденция создания материалов с наноразмерными структурными составляющими. Переход в наноструктурное состояние приводит к значительному повышению механических свойств и других характеристик, приводя к расширению области применения материала. Обзор работ по синтезу, свойствам и стабильности наноструктурных TiB₂, ZrB₂ и HfB₂, проведенный в [5], показал ограниченность сведений о теплофизических свойствах этих объектов. Важным с эксплуатационной точки зрения свойством диборидов является величина коэффициента теплового расширения (КТР), его анизотропия и температурная зависимость. Сведения о величинах КТР диборидов титана, циркония и гафния исчерпываются данными для крупнокристаллических объектов [6–8]. Вместе с тем, известно, что материалы в нанокристаллическом состоянии обладают бóльшими значениями КТР по сравнению с крупнокристаллическими аналогами.

Цель настоящей работы – исследование методом высокотемпературной рентгеновской дифракции нанокристаллического диборида гафния и определение температурной зависимости коэффициента термического расширения.

Объектами исследования являлись наноразмерный и микрокристаллический порошки HfB₂. Нанодисперсный порошок HfB₂ был получен при взаимодействии HfCl₄ с NaBH₄ при мольном соотношении 1:10 в течение 15 часов при температуре 1000 К в

реакторе – автоклаве [9]. По результатам химического и энергодисперсионного анализов диборид гафния имеет состав $\text{HfB}_{2.02}$. Удельная поверхность полученного порошка HfB_2 составила $S_{\text{уд}} = 30.6 \text{ м}^2/\text{г}$. В качестве микрокристаллического порошка HfB_2 использовали товарный продукт квалификации «Ч» с удельной поверхностью $S_{\text{уд}} = 0.35 \text{ м}^2/\text{г}$. Температурные рентгенодифракционные исследования проводились на дифрактометре ARL X'TRA на Cu K_α излучении в геометрии Брегга-Брентано на отражение. Использовалась высокотемпературная камера НТК2000 «Anton Paar» к дифрактометру. Порошок HfB_2 ровным слоем наносили на поверхность вольфрамовой пластины – нагревателя. Регистрация рентгенограмм проводилась в диапазоне температур 300–1500 К в вакууме, остаточное давление в камере составляло $8 \cdot 10^{-3}$ Па. После достижения заданной температуры следовала выдержка в течение 4 минут, далее проводили регистрацию рентгенограммы в режиме пошагового сканирования в интервале углов $2\theta = 24^\circ\text{--}45^\circ$, шагом съёмки 0.02° и временем набора 1 секунда в точке. Для расчёта метрики ячейки в высокотемпературных съёмках использовались три отражения HfB_2 : 001, 100, 101. Обработка экспериментальных данных осуществлялась методом Ритвельда. Уточнялись параметры решетки и тепловые параметры атомов. Расчёт КТР проводился в программе TEV 1.01, позволяющей рассчитывать тензор термического расширения по дифракционным данным.

На рисунке 1 представлены рентгенограммы исходных порошков нано- и микрокристаллического HfB_2 . Диборид гафния кристаллизуется в гексагональной сингонии, пространственная группа $P6/mmm$. Параметры решетки синтезированного диборида гафния соответствуют данным базы файлов порошковой дифракции PDF-2 (табл. 1). Оценка размеров областей когерентного рассеяния по формуле Шеррера показала, что их величина составляет 15 нм. Анализ высокотемпературных дифракционных данных показал, что нанокристаллический HfB_2 начинает интенсивно взаимодействовать с остаточным кислородом воздуха при температуре более 1270 К с формированием фазы HfO_2 . Остаточного давления $5\text{--}8 \cdot 10^{-3}$ Па оказывается достаточно для его окисления. При нагреве до 1500 К наблюдается практически полное окисление нанокристаллического HfB_2 за время регистрации рентгенограммы. Типичная последовательность рентгенограмм при изотермическом отжиге нанокристаллического HfB_2 при температуре 1270 К представлена на рисунке 2.

Таблица 1. Параметры элементарной ячейки HfB_2

	Нанокристаллический HfB_2	Микрокристаллический HfB_2	PDF2 card	
			№ 000-75-1049	№ 000-38-1398
Параметр a , Å	3.141	3.1396	3.1400	3.14245
Параметр c , Å	3.467	3.4714	3.4700	3.47602

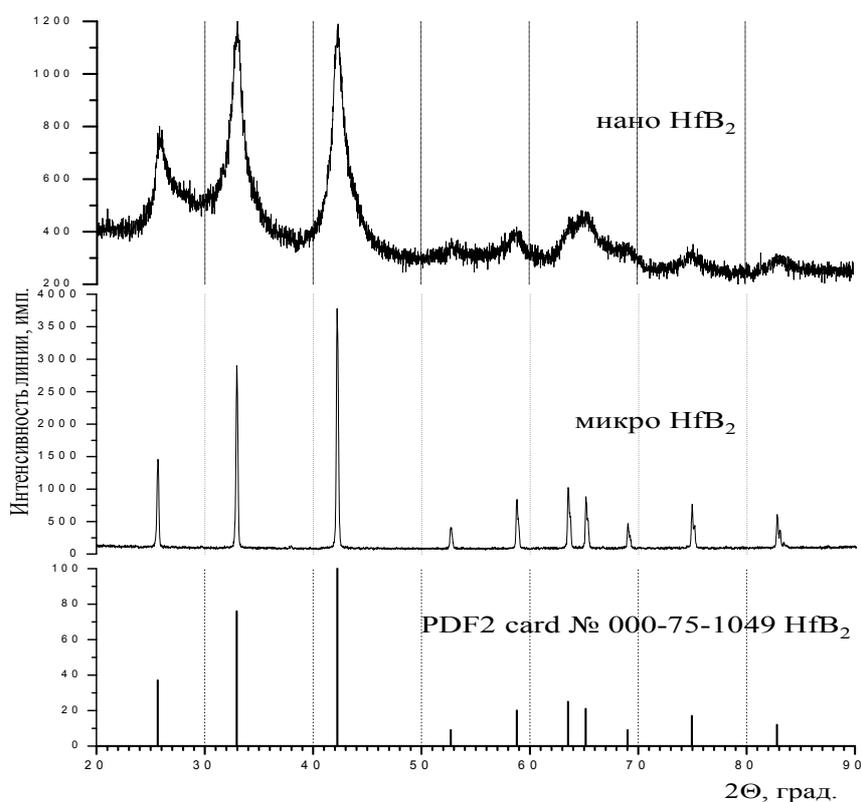


Рисунок 1. Рентгенограммы нано- и микрокристаллического HfB_2 при $t = 298$ К.

Микрокристаллический диборид гафния также взаимодействует с остаточным кислородом при температуре выше 1273К, однако из-за меньшей удельной поверхности, скорость его окисления заметно ниже, чем у нанокристаллического HfB_2 .

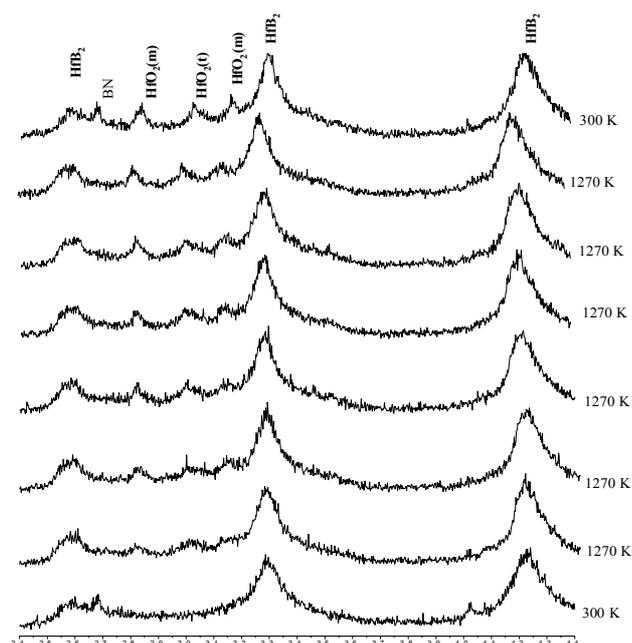


Рисунок 2. Последовательность рентгенограмм при изотермическом отжиге нанокристаллического HfB_2 до 1273 К

Температурные зависимости параметров решетки a и c nano- и микрокристаллического HfB_2 представлены на рисунке 3. Экспериментальные результаты показывают, что параметры ячейки увеличиваются с ростом температуры нелинейно, т.е. КТР зависит от температуры.

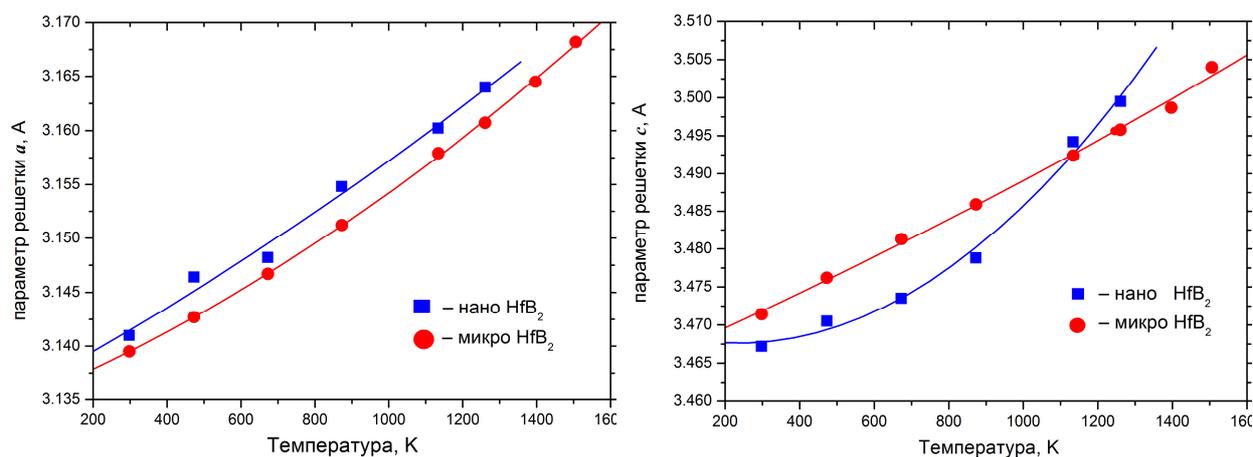


Рисунок 3. Температурная зависимость параметров решетки a и c nano- и микрокристаллического HfB_2 .

Аппроксимация температурной зависимости параметров решетки полиномом второй степени даёт следующие выражения для микрокристаллического HfB₂:

$$a(T)=3.1348+1.4236\cdot 10^{-5} T+5.1579\cdot 10^{-9}T^2$$

$$c(T)=3.4677+1.7927\cdot 10^{-5} T+4.6791\cdot 10^{-9}T^2 ,$$

где a и c параметры решетки в ангстремах, а T – температура в градусах Кельвина.

При использовании линейной аппроксимации, т.е. предполагая отсутствие температурной зависимости КТР в исследуемом диапазоне температур, значения КТР составили $\alpha_a= 7.37\cdot 10^{-6}$ и $\alpha_c= 7.48\cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ для осей a и c соответственно (табл. 2). Среднее значение КТР, рассчитываемое для кристаллов гексагональной сингонии по формуле $\alpha_{ave} = \frac{2\alpha_a + \alpha_c}{3}$, составило $\alpha_{ave}= 7.41\cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

Таблица 2. КТР ($\alpha\cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) HfB₂.

	α_a	α_c	α_{ave}	Интервал температур
Нанокристаллический HfB ₂	7.40	9.88	8.23	300–1100 К
Микрокристаллический HfB ₂	7.37	7.48	7.41	300–1500 К
HfB ₂ [8]	-	-	7.49	300–1770 К

Значение КТР микрокристаллического HfB₂ соответствует данным [8], где на основе дилатометрических измерений в диапазоне температур 300–1770 К, КТР составил $\alpha=7.49\cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Полученные результаты свидетельствуют о наличии анизотропии термического расширения HfB₂: вдоль оси c КТР выше, чем для вдоль оси a .

Для нанокристаллического HfB₂ аппроксимация температурной зависимости параметров решетки полиномом второй степени даёт следующие выражения:

$$a(T)=3.1357+1.8465\cdot 10^{-5} T+3.0384\cdot 10^{-9}T^2$$

$$c(T)=3.4694-1.4672\cdot 10^{-5} T+3.1037\cdot 10^{-8}T^2$$

При использовании линейной аппроксимации в исследуемом диапазоне температур, значения КТР составили $\alpha_a= 7.40\cdot 10^{-6}$ и $\alpha_c= 9.88\cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ для осей a и c соответственно, а средний КТР $\alpha_{ave}= 8.23\cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (табл. 2). Таким образом, HfB₂ в нанокристаллическом состоянии обладает бóльшим КТР по сравнению с микрокристаллическим аналогом.

Подобный характер изменения КТР у HfB_2 типичен для нанокристаллического состояния и связан с повышением поверхностной энергии материала при увеличении дисперсности.

Методом высокотемпературной рентгенографии проведены исследования нано и микрокристаллического диборида гафния в температурном интервале 300–1500К. Установлено, что метрика ячейки увеличивается с ростом температуры нелинейно. Впервые определены коэффициенты теплового расширения HfB_2 в направлении кристаллографических осей a и c . Показано, что HfB_2 в нанокристаллическом состоянии обладает бóльшим КТР по сравнению с микрокристаллическим аналогом. Обнаружена существенная анизотропия КТР вдоль кристаллографических осей a и c для наноразмерного HfB_2 , что указывает на преимущественный рост ангармонизма атомных колебаний в нанокристаллах в направлении оси c .

Литература

- [1] E.P. Simonenko, D.V. Sevast'yanov, N.P. Simonenko, V.G. Sevast'yanov, and N.T. Kuznetsov, Russian Journal of Inorganic Chemistry, 58 (14), (2013) 1669–1693.
- [2] K. Upadhyay, J.M. Yang, W.P. Hoffman, Am. Ceram. Soc. Bull., 76, (1997) 51–56.
- [3] M.M. Opeka, I.G. Talmy and J.A. Zaykoski, J. Mater. Sci., 39 (19), (2004) 5887–5904.
- [4] F. Monteverde, A. Bellos, L. Scatteia, Mater. Sci. Eng. A, 485, (2008) 415–421.
- [5] S. Carenco, D. Portehault, C. Boissiere, N. Mezailles, C. Sanchez, Chem. Rev., 113 (10), (2013) 7981–8065.
- [6] Р.А. Андриевский, И.И. Спивак. Прочность тугоплавких соединений и материалов на их основе. Справочник. Челябинск, Metallurgia, 1989, 368 с.
- [7] Т.И. Серебрякова, В.А. Неронов, П.Д. Пешев. Высокотемпературные бориды. Москва, Metallurgia, 1991, 368 с.
- [8] R. Loehman, E. Corral, H.-P. Dumm, P. Kotula, R. Tandon. Ultra-high temperature ceramics for hypersonic vehicle applications. Sandia Report, SAND2006-2925, Albuquerque, NM; 2006.
- [9] С.Е. Кравченко, А.Г. Бурлакова, Ю.М. Шульга, И.И. Коробов, И.А. Домашнев, Н.Н. Дремова, Г.В. Калинин, С.П. Шилкин, Р.А. Андриевский, Журнал общей химии, 85 (5), (2015) 720–725.