

## Направление работ лаборатории РСИ

фундаментальные и прикладные исследования СВС на основе дифракционных методов.

### 1. Рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ материалов.

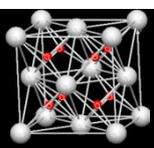
- проведение исследований фазового состава материалов, получаемых в условиях СВС;
- структурный анализ новых соединений;
- расчеты методом DFT сложных неорганических соединений, и их термодинамических функций.

### 2. Изучение динамики фазовых и структурных превращений в гетерогенных средах на основе разработанного метода динамической рентгенографии.

- исследование механизма фазообразования при СВС, непосредственно в волне горения;
- исследование динамики кристаллизации аморфных веществ;
- динамика фазового состава материалов в процессе термической обработки.

### 3. Проведение высокотемпературных рентгенодифракционных исследований.

- оценка температурной стабильности нанокристаллических и аморфных материалов;
- исследование фазовых переходов при нагреве веществ;
- определение коэффициентов термического расширения соединений.

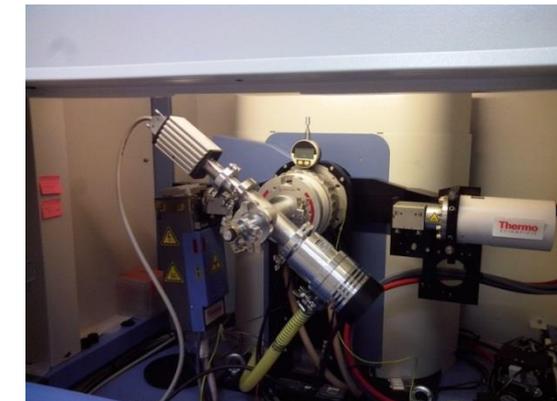


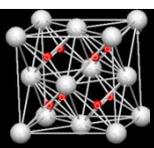
## Оборудование лаборатории РСИ

1. Дифрактометры ДРОНЗ с комплексами автоматизации регистрации и управления с трубками Cu, Fe и Mo для решения стандартных задач рентгенофазового анализа - качественный и количественный анализ проб, определение структурных параметров соединений.

2. Комплекс динамической рентгенографии для исследования процессов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Позволяет проводить *in situ* регистрацию фазовых превращений материала и эволюцию его кристаллической структуры за время от 100 миллисекунд. Установка включает источник излучения с трубкой типа БСВ, реакционную камеру на гониометрической приставке и позиционный быстродействующий детектор.

3. Дифрактометр ARL X'TRA с детектором Пельтье и высокотемпературной приставкой Anton Paar для решения сложных научно-исследовательских задач. Исследования структуры и фазового состава материалов проводятся интервале температур 25- 2000°C в инертных средах (вакуум, гелий) и на воздухе при 25- 1300°C.

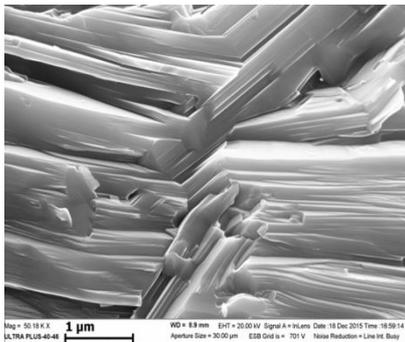
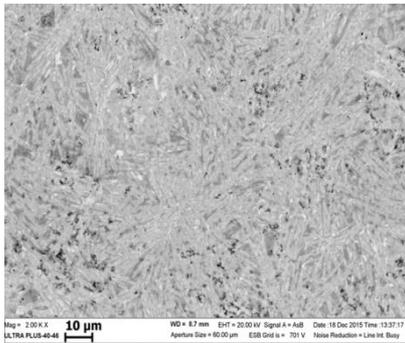




## Синтез и кристаллическая структура новой МАХ фазы $(Zr_{0.5}Ti_{0.5})_3AlC_2$

Методом СВС из порошковой смеси Zr-Ti-Al-C впервые получен материал, содержащий МАХ фазу состава  $(Zr_{0.5}Ti_{0.5})_3AlC_2$

Микроструктура материала

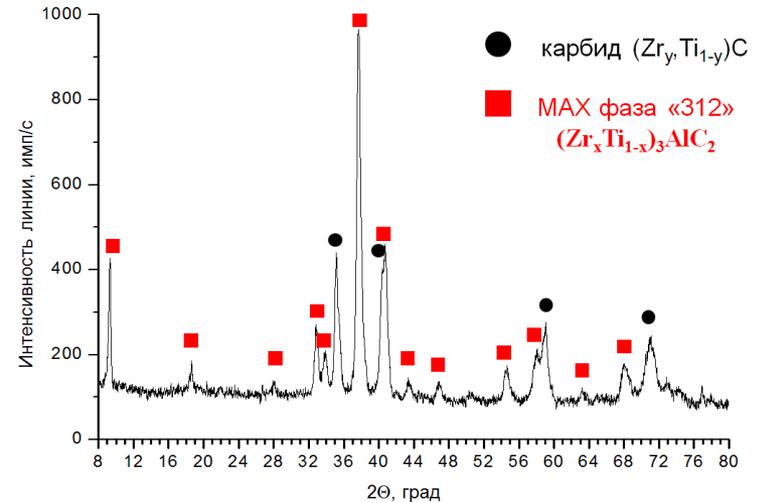


Кристаллографические данные  $(Zr_{0.5}Ti_{0.5})_3AlC_2$

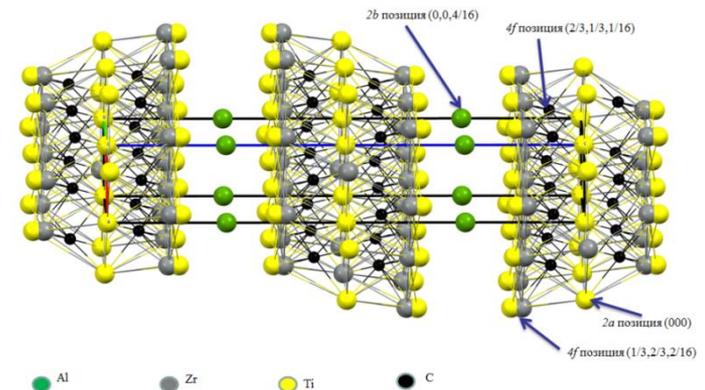
Параметр	$(Zr_{0.5}Ti_{0.5})_3AlC_2$
$a, \text{Å}$	3.174(2)
$c, \text{Å}$	19.08(1)
$V, \text{Å}^3$	166.5(2)
Пр.гр.	$R\bar{6}_3/mmc$
$d, \text{г/см}^3$	5.18
$Zr^1 - C, \text{Å}$	2.503
$Zr^2 - C, \text{Å}$	1.996 (2.062)
$Zr^1 - Zr^1, \text{Å}$	3.174
$Zr^2 - Zr^2, \text{Å}$	3.174 (3.174)
$Zr^2 - Zr^1, \text{Å}$	3.098 (3.224)
$Zr^2 - Al, \text{Å}$	2.919 (2.808)

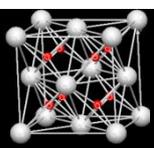
Определены структурные параметры фазы  $(Zr_{0.5}Ti_{0.5})_3AlC_2$ . Установлено, что она относится к гексагональной сингонии с пространственной группой  $R\bar{6}_3/mmc$  и является твёрдым раствором с разупорядоченным расположением атомов Ti и Zr в метало-углеродном слое, занимающих в равных долях позиции 2a и 4f.

Дифрактограмма продукта



Фрагмент кристаллической структуры  $(Zr_{0.5}Ti_{0.5})_3AlC_2$





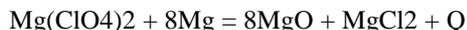
## Синтез и кристаллическая структура нового соединения $Mg_{1.42}B_{25}C_4$

### Синтез $Mg_{1.42}B_{25}C_4$

Методом СВС с восстановительной стадией получен продукт, состоящий из кристаллитов карбида бора (5-20 мкм) и крупных кристаллов размером до 1 мм цветом от янтарного до черного. Синтез осуществлялся по реакции:



В шихту вводили окислитель - перхлорат магния, который обеспечивал увеличение температуры горения до 2500°C.



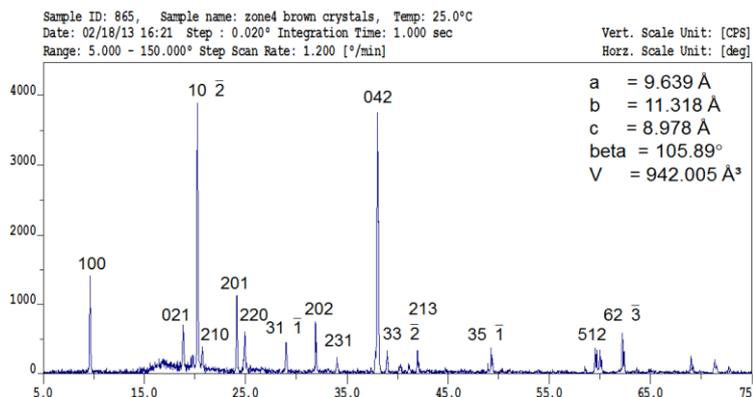
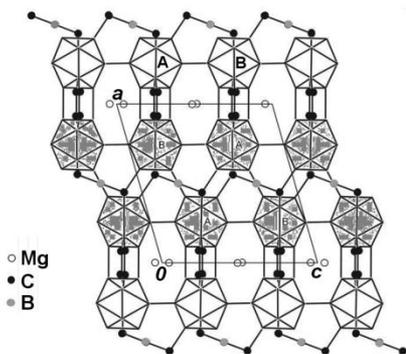
### Кристаллографические данные $Mg_{1.42}B_{25}C_4$

Параметр	Значение
<i>a</i>	9.639(1) Å
<i>b</i>	11.318(1) Å
<i>c</i>	8.978(1) Å
$\beta$	105.89(3)°
Cell volume ( <i>V</i> )	942.00(5) Å <sup>3</sup>
Space group	P 2 <sub>1</sub> /b
X-ray crystal density	2.505
Absorption coefficient ( $\mu$ )	0.195 cm <sup>-1</sup>
$\theta$ (min)	2.97°
$\theta$ (max)	35.84°
Reflex number total	4090
Reflex number $I > 2\sigma(I)$	3326
Refine number parameters	279
R factor all	0.0740
GOF	0.976

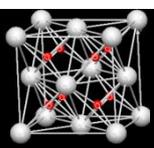
### Особенности структуры $Mg_{1.42}B_{25}C_4$

В структуре  $Mg_{1.42}B_{25}C_4$  обнаружено четыре вида связей между икосаэдрами: B–C(sp<sup>3</sup>) (I), B–C(sp<sup>2</sup>) (II), B–B (III) и связь B–B (IV). В карбиде бора имеются только связи I и III.

Кристаллическая структура имеет каналы, параллельные оси *b* элементарной ячейки, в которых располагаются атомы магния не имеющие четкой координации



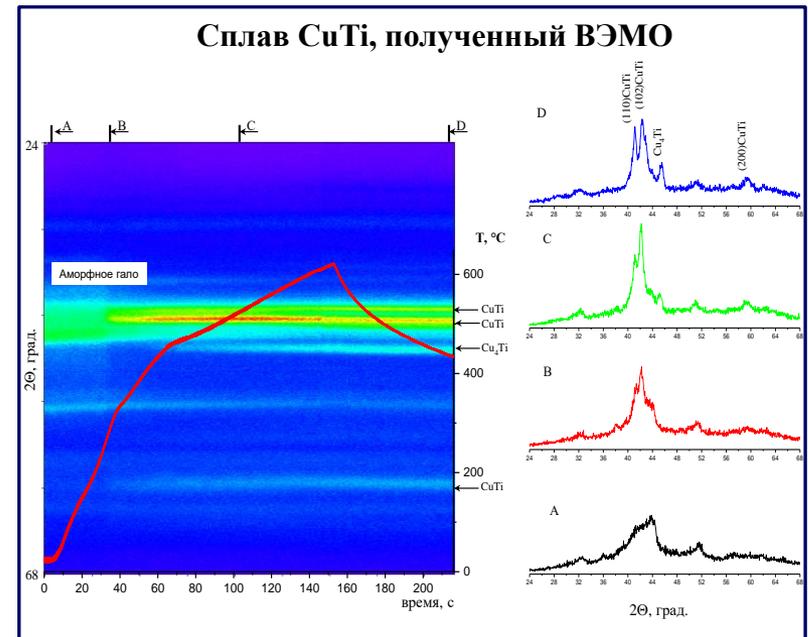
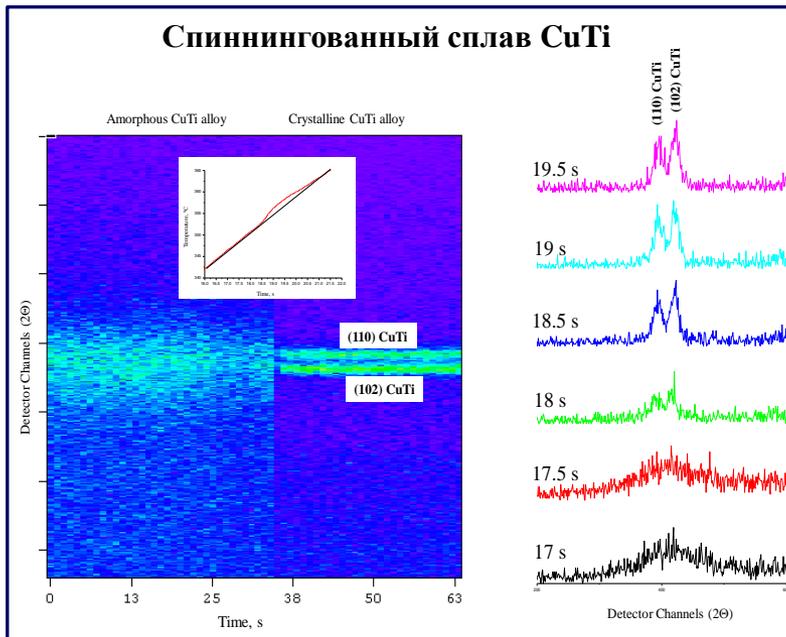
Синтезированы кристаллы нового соединения состава  $Mg_{1.42}B_{25}C_4$ . Структура кристаллов установлена методом монокристалльного рентгеноструктурного анализа. Кристаллы  $Mg_{1.42}B_{25}C_4$  состоят из икосаэдров состава  $B_{12}$ , связанных между собой четырьмя видами ковалентных связей. Это первое соединение, в котором все атомы бора в икосаэдрах занимают кристаллографические независимые позиции, что позволило установить влияние различного вида связей между икосаэдрами на длину связей B–B внутри икосаэдров.



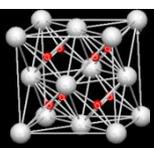
## Кристаллизация аморфного сплава CuTi, полученного спиннингованием и высокоэнергетической механической обработкой

**Задача.** Сопоставление закономерностей кристаллизации аморфного сплава CuTi, полученного методами спиннингования и механического сплавления.  
**Объекты исследования.** Аморфная лента сплава TiCu, полученная путем сверхбыстрой закалки расплава и сплав TiCu, полученный ВЭМО.  
**Методика.** Регистрация методом динамической рентгенографии изменения структурного и фазового состояния материала при нагреве.

### Дифракционная картина при нагреве сплава CuTi



- ❑ Кристаллизация аморфного сплава TiCu, полученного спиннингованием расплава, протекает при температуре выше 350°C в течение промежутка времени, не превышающего 0.5 с. В момент кристаллизации наблюдается структурный переход, при котором снижается общий фон дифракционной картины и возникают дифракционные линии кристаллической фазы  $\gamma$ -TiCu. Промежуточных кристаллических фаз не наблюдается. Изменение структуры сплава сопровождается экзотермическим тепловым эффектом.
- ❑ Кристаллизация сплава с образованием фазы  $\gamma$ -CuTi начинается при нагреве до температуры 250°C и продолжается в течение 20 - 30 секунд. Переход сплава из аморфного в кристаллическое состояние протекает диффузионным путем и связан с ростом наноразмерных кристаллитов, образовавшихся при активации материала и являющихся зародышами для роста кристаллических зерен фазы CuTi.

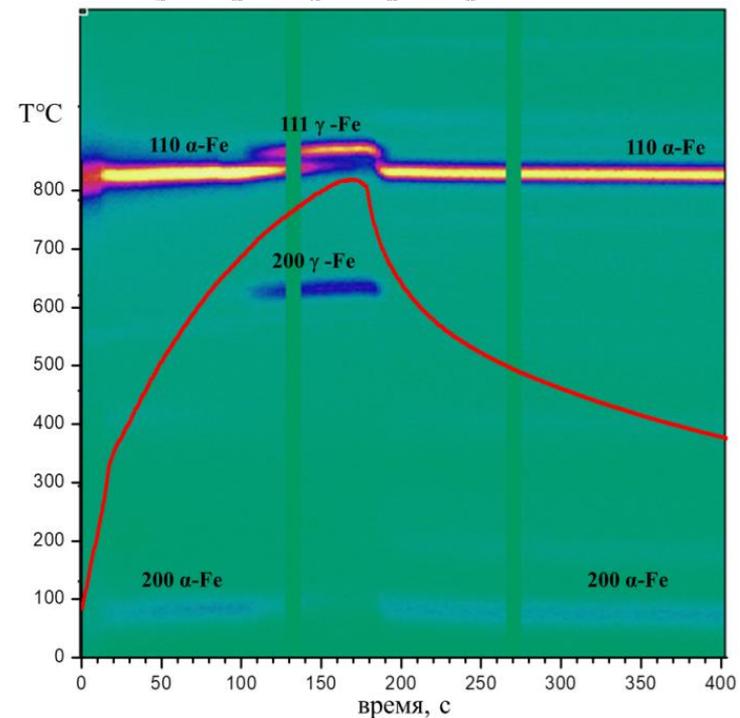
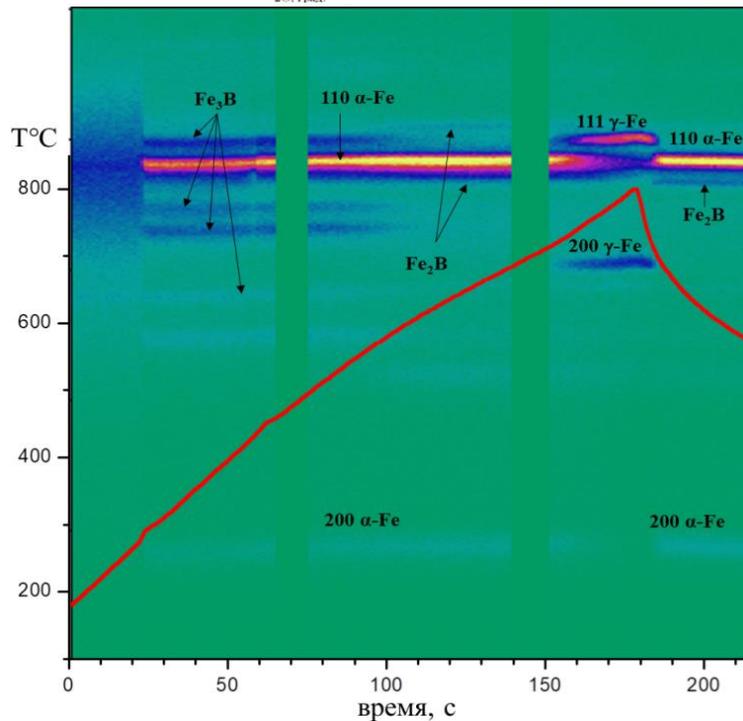
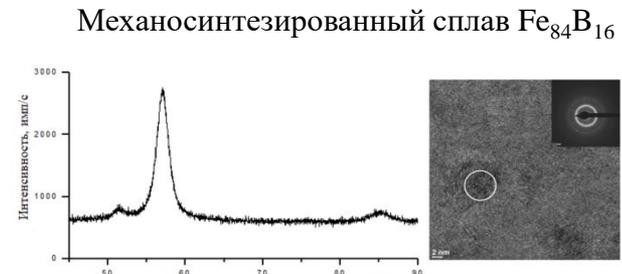
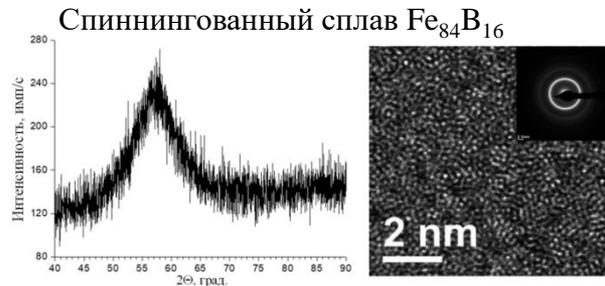


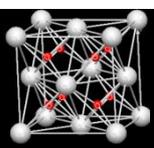
## Исследование фазовых превращений в сплаве Fe<sub>84</sub>B<sub>16</sub> при нагреве

**Задача.** Исследование динамики перехода аморфно-кристаллического перехода сплава Fe<sub>84</sub>B<sub>16</sub>, полученного разными методами.

**Объекты исследования.** Аморфные сплавы Fe<sub>84</sub>B<sub>16</sub>, полученные спиннингованием расплава и ВЭМО.

**Методика.** Регистрация методом динамической рентгенографии изменения структурного и фазового состояния материала при нагреве.





# Лаборатория рентгеноструктурных исследований

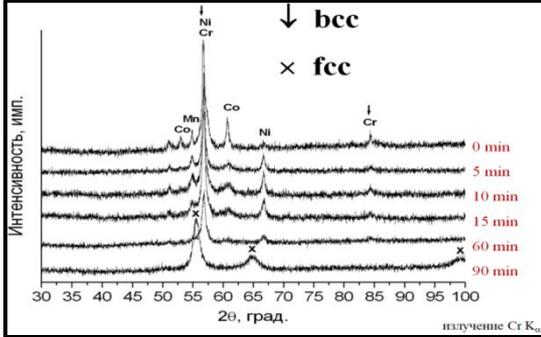
## Эволюция структуры и фазового состава высокоэнтропийных сплавов FeNiCoCrX (X= Mn,Ti, Al) при нагреве

**Задача.** Исследование эволюции структуры и фазового состава сплавов FeNiCoCrX (X=Mn,Ti,Al) при нагреве методом высокотемпературной рентгенографии.

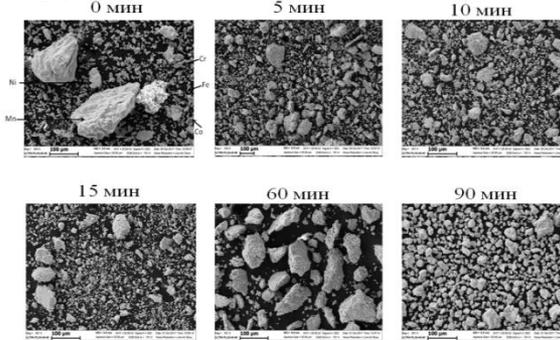
**Объекты исследования.** Высокоэнтропийные сплавы FeNiCoCrX (X=Mn,Ti,Al), полученных методом высокоэнергетической механической обработки.

**Методика.** Регистрация изменения структурного и фазового состояния материала при нагреве методом высокотемпературной рентгенографии.

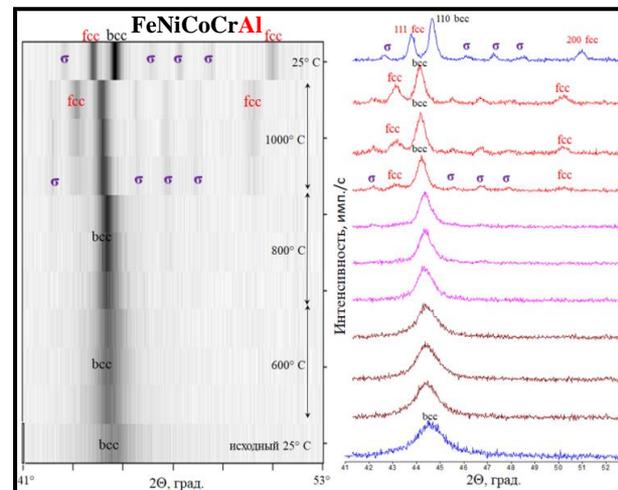
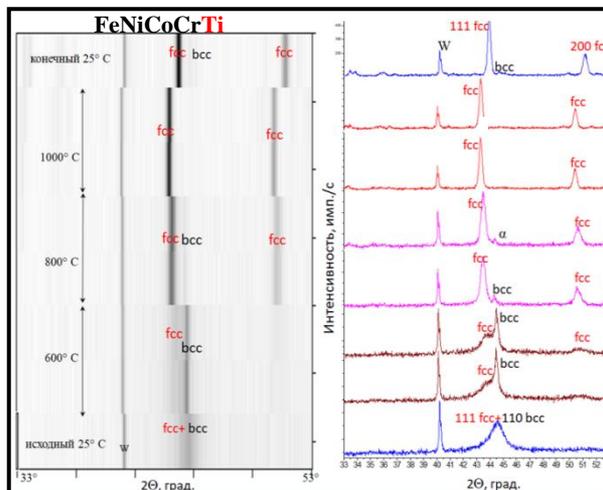
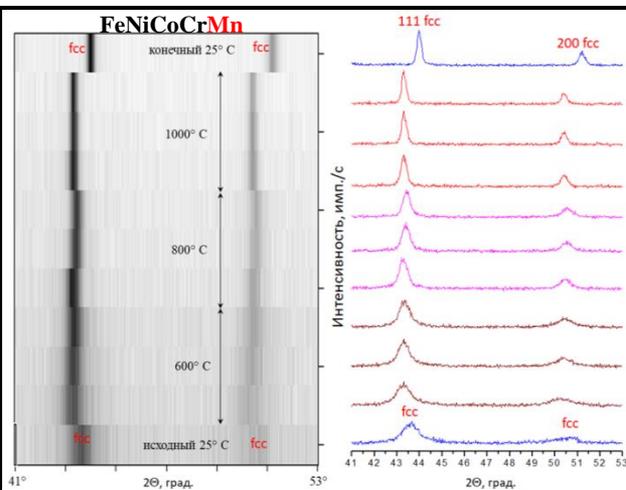
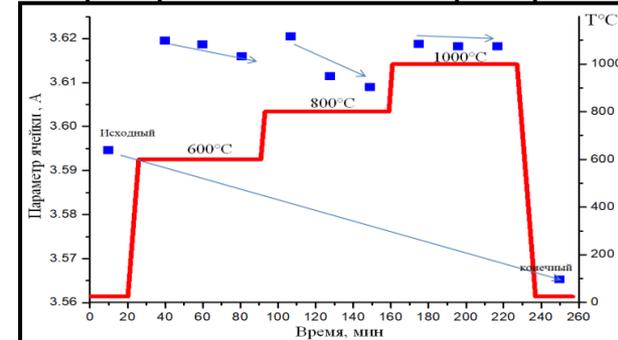
Дифрактограммы ВЭС FeNiCoCrMn от времени ВЭМО



Морфология сплава Fe-Ni-Co-Cr-Mn при ВЭМО

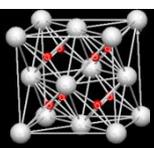


Параметр ячейки FeNiCoCrMn при нагреве



□ В результате ВЭМО смесей Fe-Ni-Co-Cr-X (X= Mn, Ti, Al) в эквимолярном соотношении получены высокоэнтропийные сплавы на основе твердых растворов замещения с fcc и bcc структурами. Сплавы характеризуются высокой дефектностью структуры и низкой степенью кристалличности.

□ Стабильность структуры и фазового состава высокоэнтропийных сплавов FeNiCoCrX (X= Mn, Ti, Al) определяется атомными радиусами элементов Mn, Ti, Al, вводимых в базовый сплав FeNiCoCr. При увеличении атомного радиуса элемента, стабильность при нагреве ВЭС с его добавкой, уменьшается.



# Лаборатория рентгеноструктурных исследований

## Исследование теплового расширения нанокристаллических диборидов переходных металлов методом высокотемпературной рентгенографии

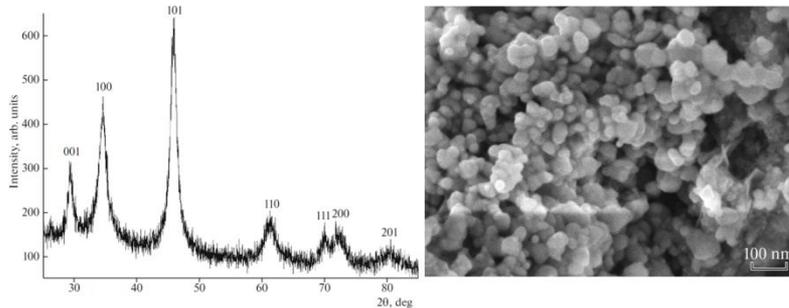
**Задача.** Определение КТР нанокристаллических соединений.

**Объект исследования.** Дибориды переходных металлов  $TiB_2$ ,  $ZrB_2$ ,  $HfB_2$  и  $VB_2$ .

**Синтез.** Наноразмерные порошки диборидов получены химическим синтезом в ионном расплаве хлористых солей металлов с борогидридами натрия.

**Методика.** Регистрация дифрактограмм при ступенчатом нагреве диборидов методом высокотемпературной рентгенографии.

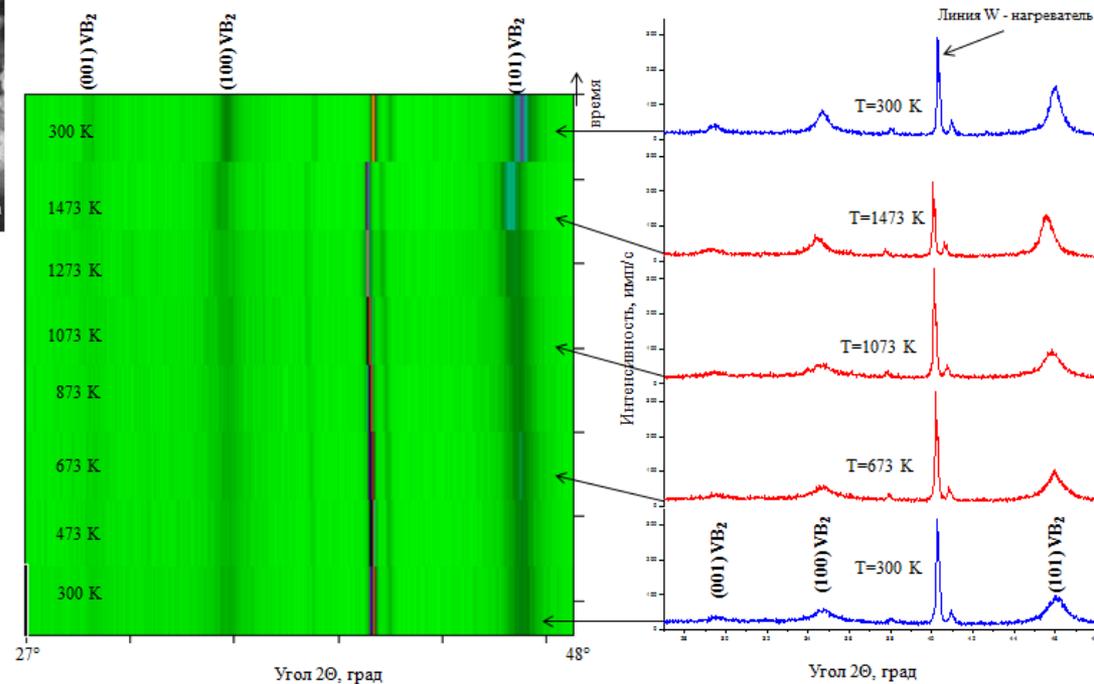
### Дифрактограмма и морфология исходного $VB_2$



### КТР ( $\alpha \cdot 10^{-6} K^{-1}$ ) диборидов металлов

Соединение		$\alpha^a$	$\alpha^c$	$\alpha_{ср}$	Интервал температур, К
$TiB_2$ <sup>1</sup>	Нано	3.58	9.92	5.69	300–1473
	Микро	6.79	8.38	7.32	
$ZrB_2$ <sup>2</sup>	Нано	4.6	4.1	4.4	300–1473
	Микро	7.3	7.9	7.7	
$HfB_2$ <sup>3</sup>	Нано	7.4	9.9	8.2	300–1100
	Микро	7.4	7.5	7.4	300–1473
$VB_2$ <sup>4</sup>	Нано	7.7	8.8	8.1	300–1473
	Микро	7.5	8.1	7.7	

### Эволюция дифрактограмм при нагреве $VB_2$

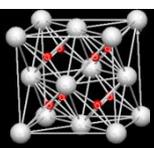


<sup>1</sup> D.Yu. Kovalev, N.Yu. Khomenko, S.P. Shilkin Thermal expansion studies of the nanocrystalline titanium diboride, *Ceramics International* 48 (2022) 872–878.

<sup>2</sup> D. Yu. Kovalev, S.V. Konovalikhin, G.V. Kalinnikov, et al. Thermal Expansion of Micro- and Nanocrystalline  $ZrB_2$  Powders. *Inorganic Materials*, 2020, Vol. 56, No.3, pp. 258–264.

<sup>3</sup> D.Yu. Kovalev, S.P. Shilkin, S.V. Konovalikhin, et al. Thermal expansion of micro and nanocrystalline  $HfB_2$ . *High Temperature*, 2019, Vol. 57, No. 1, pp. 32–36.

<sup>4</sup> D.Yu. Kovalev, N.Yu. Khomenko, and S.P. Shilkin HTXRD Study of the Thermal Expansion and Stability of Nanocrystalline  $VB_2$ . *Inorganic Materials*, 2019, Vol. 55, No. 11, pp. 25–31.

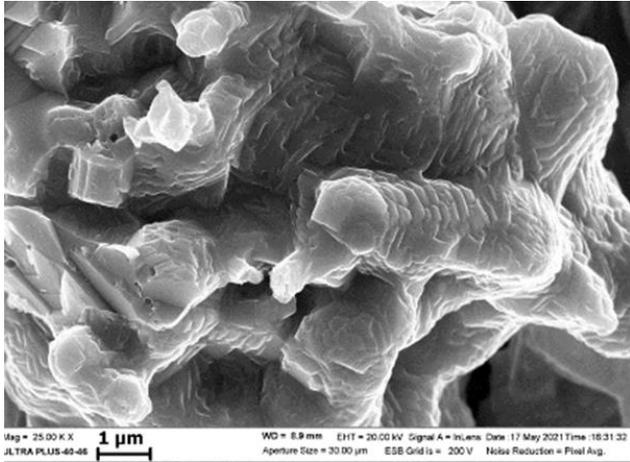


## Синтез $Cu_{2-n}Se$ при СВС порошковой смеси элементов

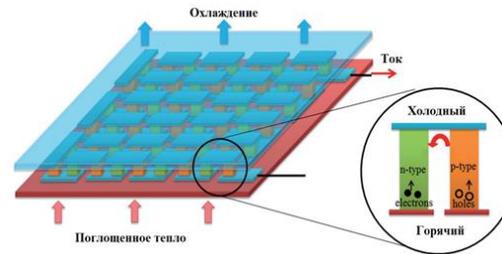
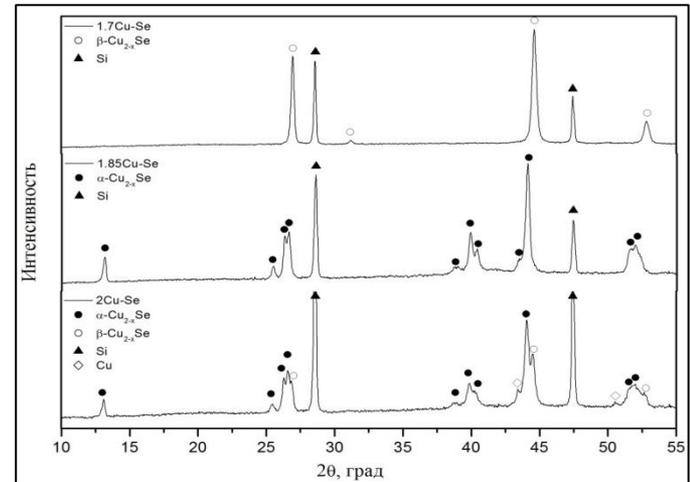
**Задача.** Разработка новых термоэлектрических гибридных материалов на основе  $Cu_2Se$ .

**Синтез.** Получение фазы  $Cu_{2-n}Se$  в области гомогенности методом СВС из порошковой смеси элементов.

Морфология излома образца, полученного при горении смеси  $2Cu-Se$



Дифрактограммы продукта горения смесей  $(2-n)Cu+Se$



Синтез продукта методом СВС

Термоэлектрический материал на основе  $Cu_2Se$

Схема типичного термоэлектрического модуля

Устройство прямого преобразования тепловой энергии в электрическую