

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ СТРУКТУРНОЙ МАКРОКИНЕТИКИ И ПРОБЛЕМ
МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

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

Диссертация

на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
кандидат физико-математических наук
Пономарев Василий Иванович

Черноголовка 2014

СОДЕРЖАНИЕ

	стр.
ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	10
1.1 Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС)	10
1.2 Динамическая рентгенография	13
1.3 Фазы переменного состава	15
1.4 Упорядоченные и разупорядоченные структуры	17
1.5 Характеристика карбида бора	19
1.6 Характеристика системы В–С–Mg	26
1.7 Характеристика алюминиды никеля	27
1.8 Постановка задач исследования	34
ГЛАВА 2. МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И АНАЛИЗА ПРОДУКТОВ СИНТЕЗА	36
2.1 Характеристики исходных веществ	36
2.2 Методики проведения экспериментов	36
2.3 Рентгенографический анализ	38
2.4 Динамическая рентгенография	45
2.5 Химический анализ	52
2.6 Сканирующая электронная микроскопия	53
2.7 Измерение микротвердости	54
ГЛАВА 3. РАЗУПОРЯДОЧЕНИЕ В СТРУКТУРЕ КАРБИДА БОРА	55
3.1 Рентгенограммы карбида бора	55
3.2 Структурные параметры карбида бора	57
3.3 Различное упорядочение углерода в структуре карбида бора	64
3.4 Изменения структурных параметров при изменении условий синтеза	67
3.5 Структурное моделирование карбида бора	71
3.6 Результаты исследования карбида бора методом СЭМ и химического анализа	76
3.7 Динамическая рентгенография карбида бора	78
ГЛАВА 4. КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА $B_{25}C_4Mg_{1.42}$	80
4.1 Получение кристаллов соединения $B_{25}C_4Mg_{1.42}$ и их идентификация	80

4.2	Рентгенографический анализ $B_{25}C_4Mg_{1.42}$	82
4.3	Анализ кристаллической структуры $B_{25}C_4Mg_{1.42}$	85
4.4	Свойства соединения $B_{25}C_4Mg_{1.42}$	95
ГЛАВА 5. ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА ФОРМИРОВАНИЯ		99
КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ АЛЮМИНИДА НИКЕЛЯ		
5.1	Дифракционное кино горения алюминиды никеля	99
5.2	Праструктура – высокотемпературная структура [Ni,Al]	105
5.3	Концентрационные неоднородности	108
5.4	Структурное моделирование алюминиды никеля	112
ЗАКЛЮЧЕНИЕ		115
ВЫВОДЫ		117
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ		119

ВВЕДЕНИЕ

Определение атомного строения вещества стало возможным после открытия М. Лауэ в 1912 году, показавшего, что кристаллы представляют собой упорядоченную структуру с регулярным расположением атомов и что рентгеновские лучи имеют волновую природу. Дифракция рентгеновских лучей на пространственной кристаллической решетке позволяет исследовать строение кристаллов и связать его с их свойствами.

Важным направлением развития материаловедения в плане получения веществ с заданной структурой и свойствами является процесс самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Это перспективный технологический метод создания новых материалов, в котором реакции фазообразования идут в автоволновом режиме с участием твердой фазы за короткие времена и при высокой температуре. Согласно одному из определений: «СВС – самоподдерживающийся процесс горения, приводящий к образованию полезных продуктов (материалов)».

Развитие СВС в настоящее время обусловлено двумя основными моментами: научным интересом к исследованию самоподдерживающихся процессов с внутренним тепловыделением и практической ценностью синтезируемых продуктов.

Работа посвящена рентгенографическому исследованию процессов формирования фаз переменного состава, полученных методом СВС. Объектами исследования выбраны фазы B_xC_y , Ni_xAl_{1-x} и $B_{25}C_4Mg_x$. В качестве метода исследования выбрана рентгенография (в том числе, динамическая рентгенография), что обусловлено возможностью получения характеристик процессов формирования кристаллической структуры объектов.

Актуальность темы диссертационного исследования

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 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 составов с наилучшими свойствами.

Цель и задачи исследования

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 алюминидов никеля. Впервые установлено существование праструктуры – новой кубической высокотемпературной фазы [Ni,Al]. Предложена модель образования алюминидов 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 со структурой и свойствами близкими к карбиду бора.
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.

Обоснованность и достоверность результатов

Достоверность результатов и обоснованность выводов опирается на большой экспериментальный материал и взаимодополняющие физические методы исследования, современное оборудование и программное обеспечение по проведению экспериментов и обработке полученных данных.

Апробация результатов 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); Италияно-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.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, выводов и списка используемых источников (95 наименований). Объем диссертации составляет 127 страниц печатного текста, включая 52 рисунка и 12 таблиц.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС)

1.1.1 Общая характеристика

Явление самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) было впервые обнаружено в 1967 году российскими учеными А.Г. Мержановым, И.П. Боровинской и В.М. Шкиро [1] при изучении горения спрессованных цилиндрических образцов, состоящих из смеси порошков титана и бора. Было показано, что химическое превращение в высокоэкзотермических порошковых смесях металлов и неметаллов можно осуществлять в режиме фронтального горения. На этой основе была разработана технология синтеза материалов, получившая название СВС [1-6].

Исходные реагенты, промежуточные и конечные продукты реакции при СВС находятся в конденсированном (твердом или жидком) состоянии. Достоинство метода состоит в том, что продукты сгорания представляют собой высококачественные тугоплавкие соединения. Для синтеза этих соединений традиционными печными методами требуются много времени (несколько часов), волна горения справляется с этой задачей за секунды. При этом не требуется ни сложного оборудования, ни больших затрат энергии. Чистота продукта ограничивается лишь чистотой исходных реагентов. Во многих случаях продукт содержит меньше примесей, чем исходная смесь, так как летучие примеси «выгорают» в волне горения.

В процессах СВС воспламенение исходной смеси осуществляют кратковременным тепловым импульсом, после чего процесс протекает в виде волны горения без подвода тепла извне за счет собственного тепловыделения. Химические и физические превращения при СВС могут протекать как во фронте горения, так и за фронтом, на стадии остывания продуктов синтеза.

СВС-процесс характеризуется высокой температурой (до 4000°C) и большой скоростью распространения фронта горения (0.1-100 см/с) [2-5].

Большие скорости горения обеспечивают высокую производительность процесса. Эти преимущества делают использование СВС актуальным для синтеза многих тугоплавких соединений и материалов, таких как керамика, керметы, твердые сплавы, покрытия и другие [5,6].

Итак, в основе метода лежит реакция экзотермического взаимодействия двух или нескольких химических элементов, соединений, протекающая в режиме направленного горения. Процесс осуществляется в тонком слое смеси исходных реагентов после локального инициирования реакции и распространяется по всей системе благодаря теплопередаче от горячих продуктов «не нагретым» исходным веществам. Скорость распространения реагирующего слоя и температура реакции зависят от ряда физико-химических параметров [4,5]. К ним относятся:

1) термодинамические параметры (теплота образования нового химического соединения, теплоемкости продуктов реакции, начальная температура процесса, состав смеси);

2) физические параметры (теплопроводность смеси порошков, плотность брикета, внешнее давление газа, форма и размер частиц порошков, полидисперсность порошков, степень наклепа или дефектность структуры частиц компонентов, наличие внешних воздействий);

3) технологические (однородность перемешивания компонентов смеси, наличие механической активации порошков);

4) химические (природа реагентов);

5) состояние (степень увлажненности порошков, концентрация в них адсорбированных примесей и растворенных газов).

1.1.2 Материалы, получаемые методом СВС

За последние годы круг продуктов СВС сильно расширился, появилось большое количество соединений, материалов и изделий, которые были получены методом СВС в лабораторных или промышленных условиях [4-6]. Методом СВС получают не только тугоплавкие соединения, но и соединения с более низкой термической стабильностью (галогениды, гидриды, фосфины и т.д.). В качестве

реагентов в СВС стали использовать газы и жидкости (азот, водород, кислород и др.), а также некоторые соединения (оксиды, углеводороды, гидриды и т.п.). Среда, способная реагировать в режиме СВС, может быть самой разной: твердой, жидкой, газообразной, смешанной [4-6]. Важно лишь, чтобы остывший продукт горения представлял собой твердое вещество и вызывал интерес для дальнейшего использования.

Из всего многообразия процессов и продуктов СВС можно выделить следующие основные классы: карбиды, бориды, нитриды, силициды, галогениды, интерметаллиды, оксиды, композиты. Список продуктов СВС постоянно пополняется не только за счет новых химических составов, но и благодаря синтезу материалов с необычной структурой. Например, синтез высокопористых пеноподобных материалов в условиях невесомости, синтез нанокристаллических порошков и другие. В настоящее время целью работ стало получение однородных и гетерогенных материалов с заданной структурой; метод СВС используют для прямого синтеза деталей и изделий с определенными требованиями к размерам и форме продуктов горения [5,6].

Представляет интерес получение методом СВС наноразмерных частиц, а также крупных монокристаллов, что еще раз демонстрирует широкие возможности использования метода СВС для решения специальных задач материаловедения [6,7].

1.1.3 Управление процессами СВС

При использовании метода СВС во многих случаях необходимо регулировать температуру, скорость горения и глубины превращения, а также состав и структуру конечного продукта. Было разработано много средств регулирования, и в настоящее время сложно представить процесс СВС без использования методов стимулирования или торможения протекающих реакций [4-7]. Наиболее известными являются следующие варианты регулирования:

1) дополнительный нагрев внешними источниками энергии (для инициирования слабоэкзотермических реакций, получения расплавленных продуктов);

2) разбавление шихты конечным продуктом реакции (для увеличения полноты реагирования в гибридных системах, для повышения технологичности процесса);

3) введение в шихту функциональных добавок, регулирующих структуру;

4) механическое сжатие горящих образцов для предотвращения диспергирования при горении в вакууме, компактирования продукта и регулирования микроструктуры;

5) проведение процесса в центробежных аппаратах (для интенсификации горения и фазоразделения, регулирования микроструктуры).

Все указанные выше приемы можно разделить на две группы: физические методы воздействия на процесс и методы варьирования состава шихты. Таким образом, процесс СВС можно регулировать для получения желаемого результата – важно только знать, как это сделать и каким методом контролировать.

1.2 Динамическая рентгенография

В проблеме исследования формирования и эволюции структуры веществ при внешних воздействиях особую сложность представляют быстропотекающие фазовые переходы, которые важны для создания материалов, работающих в широком интервале температур и давлений. Процессы СВС являются быстротечными – скорость распространения волны горения варьируется в пределах 0.1-100 см/с. Традиционные методы исследований – термография, закалка волны горения, химический и рентгенофазовый анализ конечного продукта – не дают исчерпывающего описания процесса. Для получения информации о ходе процесса необходимо обеспечить быстрый сбор информации непосредственно в волне горения, интерпретация которой позволит получить данные по реакционной способности реагентов, кинетике, механизмах твердофазных реакций. Следовательно, скоротечность СВС требует развития

экспериментальных методов исследования динамики превращения компонентов в волне горения.

Среди дифракционных методов, дающих информацию о кристаллических фазах наиболее перспективен метод динамической рентгенографии [8,9], позволяющий получать непосредственно в волне реакции последовательность рентгенограмм, отражающих динамику фазообразования. Сущность метода динамической рентгенографии заключается в регистрации дифракционной картины от реагирующего объема образца в широком угловом диапазоне за время, сопоставимое со временем протекания превращений в волне горения. Из этого следует необходимость использования быстрых координатных детекторов.

Динамическая рентгенография начиналась с исследований при низкой и высокой температурах и при других внешних воздействиях в дифрактометрах со специальными приставками (камерами). Сейчас она широко применяется при исследованиях *in situ* в процессах СВС, в которых наблюдается полный цикл от рождения химического состава через кристаллизацию и до охлаждения до комнатной температуры [4,7].

Поскольку продолжительность съемки одной рентгенограммы должна быть сопоставима со временем фазовых превращений в волне горения, первоначально предполагалось, что использование интенсивных пучков синхротронного излучения (СИ) не имеет альтернативы. Поэтому практическое развитие метод получил в 1981 году при использовании в качестве источника СИ [9], с 1990 года исследования активно проводятся в США и Франции [10,11]. Малая доступность СИ, высокая стоимость и сложности с проведением экспериментов ограничивали развитие метода. В России (ИСМАН, Черногловка) разработана методика и создана установка динамической рентгенографии с использованием отечественного одномерного детектора и стандартной рентгеновской трубки [8].

Метод динамической рентгенографии для исследования твердофазных реакций имеет много преимуществ за счет объединения достижений техники, специальных методик подготовки образцов и проведения экспериментов, а также кристаллохимических представлений о характере химических превращений в

заданных условиях эксперимента (температура, давление, концентрации и степень гомогенности компонентов, темп нагрева, газовая среда) [12]. Появление в последние годы быстрых однокоординатных и двухкоординатных позиционно-чувствительных детекторов [13] дает возможность регистрации спектра за короткое время.

1.3 Фазы переменного состава

Фазы переменного состава – это твердые растворы, в которых соотношение атомов различных элементов изменяется в определенных пределах в общей кристаллической решетке. Они могут быть неупорядоченными (с хаотическим расположением атомов), частично или полностью упорядоченными [14]. Экспериментально упорядоченность определяют, главным образом, рентгеноструктурным анализом (РСА). Способность образовывать твердые растворы свойственна всем кристаллическим твердым телам. В большинстве случаев она ограничена узкими пределами концентраций, но известны системы с непрерывным рядом твердых растворов (например, Cu–Au, Ti–Zr) [15,16].

Существуют три вида твердых растворов: твердые растворы замещения, внедрения, вычитания. В твердых растворах замещения растворенное вещество замещает исходное. При этом число частиц (атомов, молекул) в элементарной ячейке остается постоянным. В твердых растворах внедрения атомы (молекулы) растворенного вещества располагаются в междоузлиях кристаллической решетки, образованной веществом-основой твердого раствора. В результате число атомов в элементарной ячейке кристалла увеличивается. Твердые растворы вычитания, возникающие за счет появления в кристаллической решетке вакантных узлов, образуются при растворении одного из компонентов в химическом соединении и характерны для нестехиометрических соединений [15,16].

Согласно правилам Юм-Розери, непрерывный ряд твердых растворов замещения в металлических системах образуются лишь теми элементами, которые, во-первых, имеют близкие по размерам атомные радиусы (отличающиеся не более чем на 15 %) и, во-вторых, находятся не слишком далеко

друг от друга в электрохимическом ряду напряжений. При этом элементы должны иметь один и тот же тип кристаллической решетки. В твердых растворах на основе полупроводников и диэлектриков, благодаря более «рыхлым» кристаллическим решеткам образование твердых растворов замещения возможно и при большем различии атомных радиусов [15].

Когда в какой-либо фазе переменного состава имеет место химическое взаимодействие между образующими ее веществами, свойства фазы изменяются непрерывно по мере постепенного накопления продукта реакции. Если при некотором составе вся фаза целиком превращается в этот продукт реакции, то на непрерывной кривой диаграммы состав-свойство появляется сингулярная точка. Излом кривой, отвечающий сингулярной точке, показывает, что по обе стороны этой точки зависимость свойства от состава подчиняется разным закономерностям, поскольку слева от сингулярной точки система состоит из химического соединения плюс первый компонент, а справа от точки – из химического соединения плюс второй компонент [14-16].

Правило Вегарда – аппроксимированное эмпирическое правило, которое показывает, что существует линейная зависимость при постоянной температуре между свойствами кристаллической решетки сплава и концентрацией отдельных его элементов [15,16]. Таким образом, параметры ячейки твердого раствора материалов с одинаковой структурой могут быть найдены путем линейной интерполяции между параметрами ячейки исходных соединений, например, для твердых растворов $Ni_xAl_{(1-x)}$ (a – параметр ячейки):

$$a_{NiAl} = xa_{Ni} + (1-x)a_{Al} \quad (1)$$

Монотонность изменения свойств фаз переменного состава в области гомогенности при сохранении структурного типа может нарушаться неравновесностью процесса или различными вариантами упорядочения [17].

1.4 Упорядоченные и разупорядоченные структуры

1.4.1 Общая характеристика

Твердое тело – идеальный кристалл, характеризующийся упорядоченным расположением атомов. Кристаллы обладают «дальним порядком»: положение всех атомов в кристалле может быть описано с помощью перемещения (трансляции) определенной группы атомов вдоль трех независимых векторов (векторов трансляции) на заданные расстояния. Вектора трансляции образуют многогранник – элементарную ячейку кристалла, а их абсолютные величины называются параметрами элементарной ячейки. Наличие «дальнего порядка» приводит к возникновению определенной симметрии расположения атомов. Существуют 230 пространственных групп симметрии, используемых для описания структуры кристаллов.

Однако в реальности идеальный порядок в кристаллах нарушается дефектами различного рода вплоть до потери трансляционной симметрии в точке плавления и переходе в аморфное состояние, при котором атомы в целом разупорядочены, а определенная степень упорядоченности наблюдается только в конфигурации наиболее близко расположенных друг к другу атомов. Поэтому принято считать, что в аморфных телах и жидкостях (расплавах) существует «ближний порядок». В отличие от кристаллического состояния, как правило, являющегося равновесным, аморфное состояние вещества – неравновесное. Однако времена релаксации, характеризующие процесс перестройки аморфной структуры в кристаллическую за счет тепловых смещений атомов, очень велики [18].

1.4.2 Разупорядочение в кристаллах

Важное место между рассмотренными выше случаями занимает промежуточный тип объектов – кристаллы с частичным разупорядочением некоторых структурных элементов (атомов, молекул или ионов) [17,18]. Элементарные ячейки кристалла из атомов двух видов (А и В) формируют

упорядоченные трехмерные сетки атомов А и В, которые определенным образом сочетаются друг с другом. Если произвольным образом удалить из различных элементарных ячеек кристалла часть атомов типа В, то оставшиеся атомы типа В будут случайно распределены по позициям, которые они могут занимать в кристалле. Расположение атомов типа В относительно друг друга и относительно атомов типа А уже не симметрично. Возникает явление, которое называется позиционным беспорядком (рисунок 1а) [18].

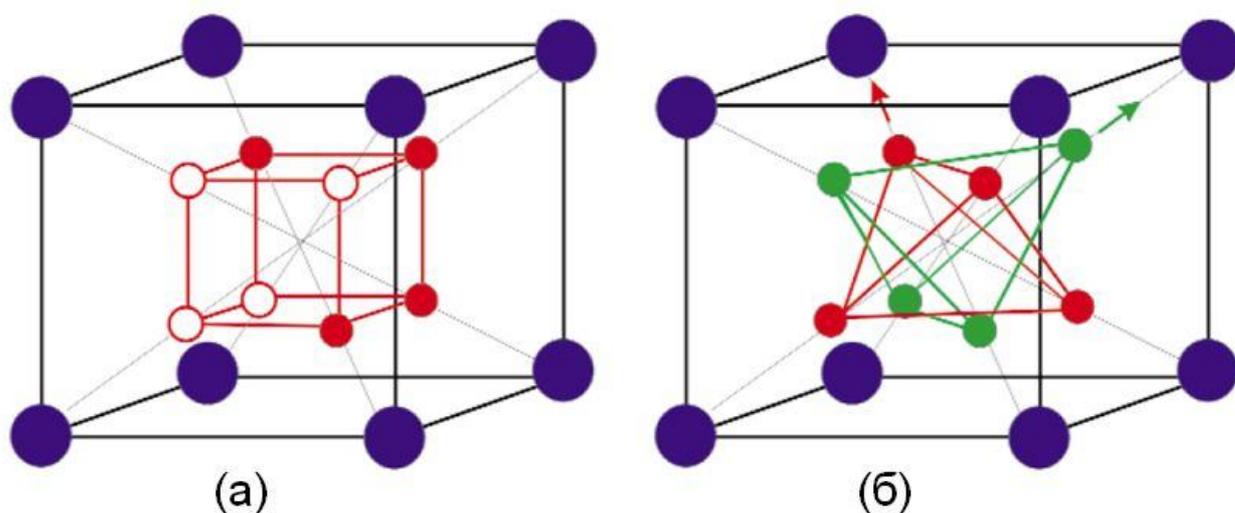


Рисунок 1. Примеры позиционного (а) и ориентационного (б) беспорядка в кристалле [18]. В случае (а) четыре атома случайно разупорядочены по восьми возможным позициям. В случае (б) четыре атома объединены в тетраэдр, который имеет два возможных положения с разной ориентацией.

При достаточно высоких температурах тепловые возбуждения могут привести к диффузии атомов из занимаемой ими позиции к ближайшей свободной. В этом случае возникает динамический позиционный беспорядок, лежащий в основе ионной проводимости.

Если энергия тепловых колебаний атома превышает высоту потенциального барьера, разделяющего близлежащие эквивалентные позиции в кристалле, атом может перейти из исходного положения в другую эквивалентную позицию. Так возникает динамический ориентационный беспорядок (рисунок 1б) [18].

Таким образом, понятно, что исследование фазообразования в системах с фазами переменного состава и разупорядочением представляет далеко не тривиальную задачу и требует специальных методик, учитывающих особенности статистического и динамического распределения в кристаллах и его отображение в рентгеновском спектре.

1.5 Характеристика карбида бора

1.5.1 Общая характеристика

Интерес к карбиду бора обусловлен тем, что он обладает рядом полезных физико-химических свойств. Он имеет относительно низкую плотность, является третьим по твердости веществом (после алмаза и кубического нитрида бора), обладает высокой химической стойкостью в различных агрессивных средах, имеет высокое сечение захвата нейтронов, является полупроводником.

Основными областями применения карбида бора являются производство абразивного и режущего материала, атомная энергетика (материал стержней реакторов) и производство легкой брони. Также карбид бора применяется в качестве термо- и электроизоляционного материала и материала для устройств в микроэлектронике.

Впервые карбид бора был получен в 1858 году. В 1883 году карбид бора синтезировал Джоли, который считал, что это вещество имеет состав B_3C . В 1894 году Мойссан определил состав карбида бора как B_6C . Только в 1934 году было доказано, что карбид бора имеет состав B_4C [19]. Однако уточнением формулы карбида бора исследователи занимались еще не один десяток лет и даже на сегодняшний день однозначная трактовка отсутствует.

1.5.2 Кристаллическая структура карбида бора

Карбид бора B_4C имеет ромбоэдрическую кристаллическую структуру, решетка относится к пространственной группе $R \bar{3}m$, параметры ячейки $a = 5.1705 \text{ \AA}$ и $\alpha = 65.683^\circ$, в гексагональной установке $a = 5.600 \text{ \AA}$ и $c = 12.086 \text{ \AA}$

(PFD № 35-798). Данные о структуре карбида бора впервые были получены методом рентгеноструктурного анализа (РСА) Г.С. Ждановым в 1941 году [20] и Кларком в 1943 году [21]. Авторы обеих работ показали, что в состав структуры входит икосаэдр состава B_{12} и линейная группа C–C–C [20] или C–B–C [21]. Позднее, сопоставление данных о физико-химических свойствах карбида бора с результатами структурных и спектральных исследований, позволило установить, что карбид бора является фазой переменного состава по содержанию углерода (σ), которое может варьироваться от 9 до 20 ат.%, что соответствует составам $B_{10.5}C$ – $B_{4.0}C$ [22,23]. Диаграмма состояния В–С приведена на рисунке 2.

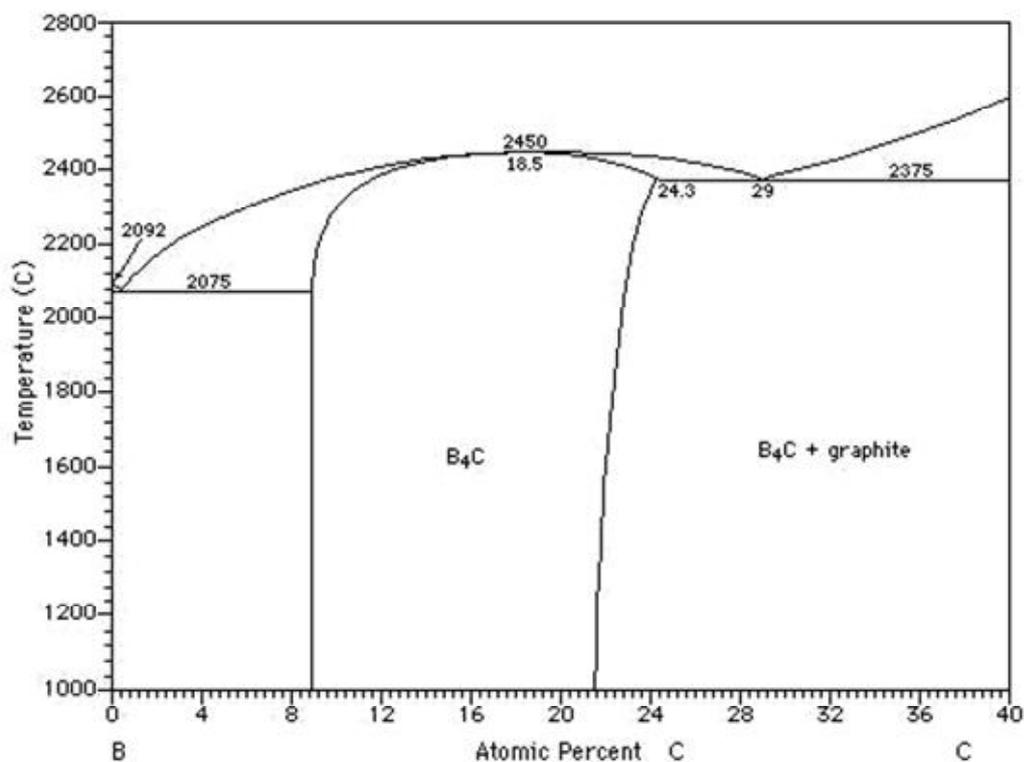


Рисунок 2. Диаграмма состояния системы В–С [24].

На рисунке 3 показана структура карбида бора, которая состоит из 12-ти атомных икосаэдров и трехатомных линейных групп. Икосаэдры связаны ковалентными связями как напрямую, так и через линейные группы. Широкая область гомогенности карбида бора обусловлена возможностью замены атомов бора на атомы углерода как в икосаэдрах, так и в линейных группах. Структурная

единица карбида бора (икосаэдр и линейная группа) содержит 15 атомов, среди которых имеются несколько позиций для расположения атомов углерода (исходя из подтвержденного спектральными данными [25-27] отсутствия связей С–С). Считается, что наиболее вероятная структура B_4C имеет икосаэдры состава $B_{11}C$ и линейные группы С–В–С [22,23].

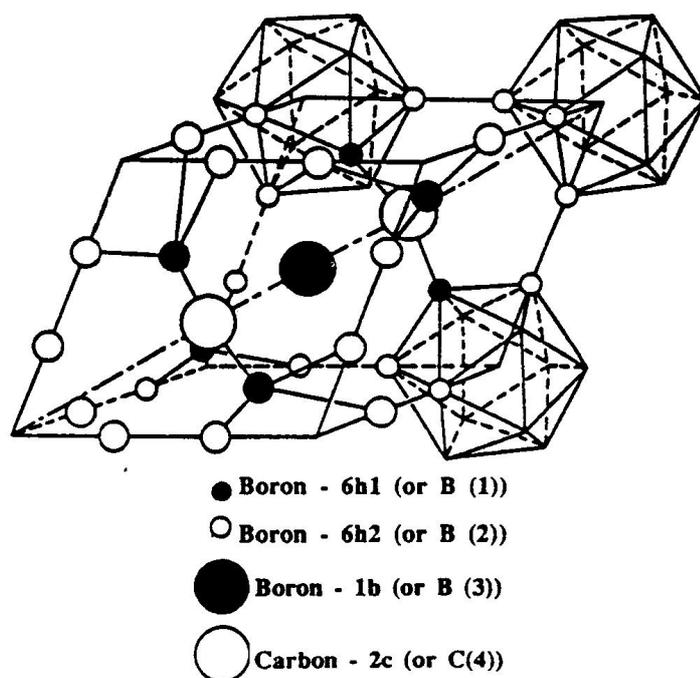


Рисунок 3. Кристаллическая структура карбида бора [22].

1.5.3 Рентгенографические исследования карбида бора

Структура карбида бора исследовалась неоднократно различными авторами, при этом результаты исследований существенно различаются. На рисунке 4 приведены графики зависимости метрики ячейки (под метрикой понимаются параметры ячейки a , c и объем ячейки V) от концентрации углерода в карбиде бора, полученные различными авторами [20,21,28-39]. Из приведенных данных следует, что однозначной зависимости между составом карбида бора и его параметрами ячейки нет. Более того, у различных авторов параметры ячейки для одного и того же состава значительно различаются. Наиболее сильно эти различия проявляются при концентрации углерода 10-13 ат. %.

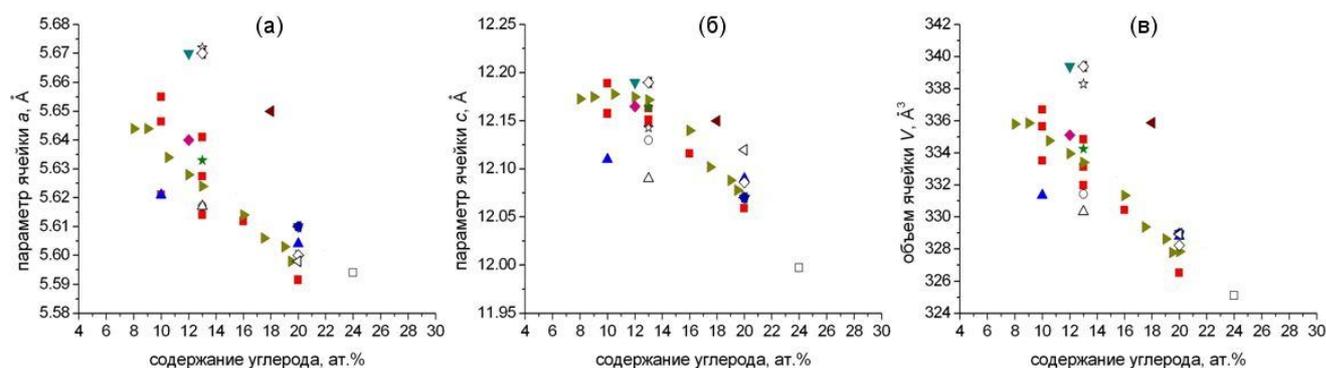


Рисунок 4. Зависимость параметров (а, б) и объема ячейки (в) от концентрации углерода по литературным данным [20,21,28-39].

Данные о корреляции между параметрами элементарной ячейки и содержанием углерода (σ) в различных работах неоднозначны. В работе [30] показано, что зависимость периодов a и c от концентрации углерода имеет линейный вид, эта корреляция установлена по результатам 5 составов. В работе [37] проанализированы данные 10 экспериментов. В этой работе зависимости тоже линейные, но при $\sigma = 13.2$ ат.% на графиках имеется перегиб. Причем, если для зависимости a от σ перегиб незначительный, то для зависимости c от σ перегиб существенный.

В работе [30] были сопоставлены результаты РСА монокристаллов и порошковой нейтронографии для карбида бора. В этих исследованиях параметры ячейки определялись с точностью 0.002-0.0002 Å, однако разброс значений метрики ячейки для одного состава достигал 0.05 Å.

По правилу Вегарда для фаз переменного состава параметры ячейки изменяются в зависимости от состава линейно. Вышеописанный разброс параметров ячейки карбида бора до сих пор остается необъясненным. Также важным нерешенным вопросом также является оценка пределов замещения бора углеродом: при каком минимальном содержании углерода структура α -бора, состоящая из икосаэдров B_{12} , переходит в карбид бора и при каком максимальном содержании углерода его внедрение в структуру карбида бора прекращается?

1.5.4 Основные свойства карбида бора

Температура плавления карбида бора составляет около 2450°C.

Плотность карбида бора линейно увеличивается с содержанием углерода в пределах области гомогенности фазы. Измеренная плотность для B_4C составляет 2.52 г/см³; для $B_{13}C_2$ – 2.49 г/см³; для $B_{10.4}C$ – 2.47 г/см³ [22,40].

Коэффициент теплового расширения (КТР) карбида бора составляет $\alpha = 5.73 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (300-1970К) [40].

Твердость. Карбид бора является одним из самых твердых материалов (третий после алмаза и кубического BN), значение его твердости $H_V \approx 35$ ГПа [22]. Микротвердость карбида бора линейно увеличивается с содержанием углерода в области гомогенности фазы. Например, $HK_{200g} = 2910 \pm 90$ кг/мм² для 10.6 ат.% С, и 3770 ± 80 кг/мм² для 20.0 ат.% С. В присутствии свободного углерода твердость карбида бора уменьшаются [40].

Износостойкость. Из-за высокой твердости и прочности карбид бора уступает в абразивном сопротивлении только к алмазу; выраженное в произвольных единицах, абразивное сопротивление алмаза – 0.613, тогда как карбид бора имеет 0.4-0.422 [40].

Механические свойства карбида бора изучались многими авторами [22,40,41]. Модуль Юнга составляет 320-480 ГПа, модуль сдвига – 130-200 ГПа, значения модулей увеличиваются с увеличением содержания углерода. Предел прочности карбида бора составляет 300-500 МПа. Коэффициент интенсивности напряжения K_{IC} составляет 3.0-4.0 МПа·м^{1/2}.

Химические свойства. Карбид бора – одно из самых инертных соединений. Он не поддается действию минеральных кислот и оснований [22,23,42]. При температурах выше 1000°C он реагирует с хлором и со многими металлами и их оксидами, образуя бориды и угарный газ. Алюминий и кремний формируют соединения замещения с карбидом бора [40].

Мелкодисперсные порошки карбида бора медленно окисляются на влажном воздухе, образуя B_2O_3 или H_3BO_3 . Окисление горячепрессованных образцов в кислороде начинается при 600°C и приводит к образованию тонкой прозрачной

пленки из B_2O_3 , выше $1200^\circ C$ происходит интенсивное окисление карбида бора [40].

Электрические свойства. Карбид бора – высокотемпературный полупроводник p -типа во всей области гомогенности, свойства которого заметно изменяются в зависимости не только от содержания примесей, но и от способа получения, термической обработки и отклонения состава от стехиометрии [40,43].

1.5.5 Способы получения карбида бора

Для получения карбида бора используется несколько методов [22,40]: прямой синтез из элементов; восстановление оксида бора (B_2O_3) или борной кислоты (H_3BO_3) углеродом; восстановление оксида бора магнием в присутствии углерода; восстановление галогенидов бора водородом в присутствии углерода; осаждение из газовой фазы. Метод СВС часто применяется для получения карбида бора магниетермическим способом, так как он обеспечивает высокую производительность, минимизацию энергетических затрат на нагрев до высоких температур, простоту устройств для производства карбида бора [44].

Способы получения карбида бора отличаются использованием различного исходного сырья, температурой протекающих реакций, аппаратурой, производительностью, чистотой получаемых продуктов и их целевым назначением. Наряду с высокопроизводительной восстановительной плавкой в дуговых печах, обеспечивающей получение карбида бора для абразивного инструмента в количестве сотен тонн, в последние годы получили развитие различные методы, основанные на использовании высокодисперсных активных реагентов и газофазных реакций [45]. Они позволяют при сравнительно малом выходе получать высокочистый карбид бора определенного состава в виде дисперсных порошков, монокристаллов или покрытий. В последнее время активно исследуется возможность получения наноразмерного карбида бора [46,47].

1.5.6 Области применения карбида бора

Применение на основе твердости. Основное применение карбида бора в промышленности – абразивный материал, он используется для обработки твердых материалов, таких как твердые сплавы, керамика и т.д. Карбид бора является износостойким материалом и активно применяется в этом качестве. Высокотвердые износостойкие изделия из компактных материалов на основе карбида бора используют в производстве инструментов: из них изготавливают сопла пескоструйных аппаратов, бруски для правки шлифовальных кругов, матрицы для выдавливания абразивных стержней, инденторы для измерения твердости и т.д. [22,40]

Важная область применения карбида бора – производство легкой брони. Пластины из карбида бора используются в легкой броне для защиты военной техники и в бронежилетах для индивидуальной защиты [40,48].

Применение в ядерной технике. Карбид бора – поглотитель нейтронов, широко применяемый в ядерных реакторах из-за высокого содержания бора, хорошей химической инертности и высокой жаростойкости. Поглощение нейтронов карбидом бора происходит вследствие содержания в нем изотопа ^{10}B , концентрация которого в природном боре составляет 19.8 вес.%, поэтому для использования в ядерных реакторах природный бор иногда обогащают (до 90%) [22,40].

Карбид бора применяется в водоохлаждаемых реакторах и реакторах на быстрых нейтронах в качестве контрольных стержней, нейтронной защиты, а также в виде расходимых поглотителей нейтронов.

Химическое применение. Порошки карбида бора, активированные фторидами (или другими галогенидами), используются для диффузионного борирования сталей. При этом образуется тонкий слой Fe_2B (10-200 мкм), имеющий высокую твердость и износостойкость [22,40]. В некоторых случаях образуется нежелательный хрупкий двухфазный слой бориды железа ($\text{FeB-Fe}_2\text{B}$); цель борирования состоит в том, чтобы получить моно-фазу Fe_2B [40].

Электрическое применение. Карбид бора является высокотемпературным полупроводником. Поэтому он представляет значительный интерес как материал

для электродов термопар и термоэлектрических генераторов. Термопары с термоэлектродами из неметаллических материалов разрабатываются, главным образом, для работы при высоких температурах в различных агрессивных средах, где металлические электроды разрушаются [22,40].

1.6 Характеристика системы В–С–Mg

Кристаллические структуры в системе Me–B–C (Me – металл) активно исследуются в последнее время, и для системы Mg–B–C известны структуры нескольких составов и модификаций. Распространенным соединением в этой системе является $MgB_{(2-x)}C_x$ (структура на основе борида магния MgB_2) [49,50], известно соединение MgB_2C_2 [51]. Недавно полученные и исследованные соединения – $Mg_2B_{24}C$ [52], $MgB_{12}C_2$ [53] и $Mg_xB_{50}C_8$ [54]. Все эти вещества имеют структуру, основанную на икосаэдрах, которые соединены между собой ковалентными связями (как и в карбиде бора). Это обуславливает и схожие с карбидом бора свойства, а наличие атомов магния и переменность состава открывает перспективу варьирования свойств.

Соединение $Mg_xB_{50}C_8$ ($x = 2.4-4$) [54] имеет структуру на основе трехмерного каркаса из икосаэдров, соединенных ковалентными связями. Икосаэдры образуют слои за счет межикосаэдрических связей B–B. Слои связаны в трехмерный ковалентный каркас с помощью групп C–C и C–B–C, а также связей B–B. Позиции атомов магния заселены частично, различные факторы заселенности позиций атомов магния, по мнению авторов [54] приводит к различным составам и цвету кристаллов: $Mg_{2.4}B_{50}C_8$ имеет коричневый цвет, $Mg_4B_{50}C_8$ – черный.

В работе [54] отмечено наличие неопределенности локализации атомов магния в структуре $Mg_xB_{50}C_8$ ($x = 2.4-4$), а также диффузное рассеяние и сателлитные рефлексы при рентгеноструктурном анализе (РСА).

Измерения микротвердости соединения $Mg_3B_{50}C_8$ [54] показали высокие значения ($H_V \approx 32.0$ ГПа), что находится на уровне значений для карбида бора. Микротвердость соединения $MgB_{12}C_2$ [53] составляет 24-26 ГПа.

Таким образом, в системе Mg–B–C наиболее перспективным является соединение $Mg_xB_{50}C_8$ ($x = 2.4-4$), которое обладает высокой твердостью и возможностью варьирования физических свойств (при изменении содержания магния).

1.7 Характеристика алюминидов никеля

1.7.1 Общая характеристика

В ряду интерметаллидных соединений переходных металлов важное место занимают соединения Ni_xAl_y , что объясняется наличием у этих сплавов уникальных жаропрочных свойств. Соединения NiAl и Ni_3Al являются перспективными для разработки суперсплавов [55,56].

Алюминид никеля (NiAl) активно исследуется как потенциальный структурный материал для авиационной и космической промышленности более 40 лет. Полезными характеристиками NiAl являются высокая температура плавления, относительно низкая плотность, хорошая химическая стойкость, высокая теплопроводность, высокая прочность, металлоподобные свойства и низкая цена исходных материалов. NiAl может относительно легко обрабатываться. Основные недостатки беспримесного NiAl – низкая ударная вязкость и сопротивление повреждениям при комнатной температуре, а также низкая прочность и ползучесть при повышении температуры. Несмотря на эти недостатки, исследования и применения алюминидов никеля являются успешными. Низкая плотность может давать снижение массы до 40 % по сравнению с никелевыми сплавами, а высокая теплопроводность обеспечивает эффективное охлаждение и значительное уменьшение температуры рабочей поверхности материала (например, лопатки турбины газотурбинного двигателя (ГТД)) и градиента температур [56,57].

Множество свойств алюминидов никеля тесно связано с его кристаллической структурой [55-58]. Особенностью системы Ni–Al является возможность получения интерметаллидных фаз NiAl и Ni_3Al непосредственно в

экзотермических реакций между порошковыми компонентами методом СВС [59-62].

1.7.2 Кристаллическая структура алюминида никеля

Первые сведения о соединениях в системе Ni–Al и первая диаграмма состояния были опубликованы в 1908 году А. Гуайером [63]. Этот исследователь методами термического и микроскопического анализа установил существование в системе Ni–Al химических соединений NiAl, Al₂Ni и Al₃Ni. Последующие исследования [64-67] методами термического, микроскопического, магнитного и рентгеновского анализа позволили достичь определить составы в системе Ni–Al и пределы растворимости компонентов. Диаграмма состояния системы Ni–Al приведена на рисунке 5.

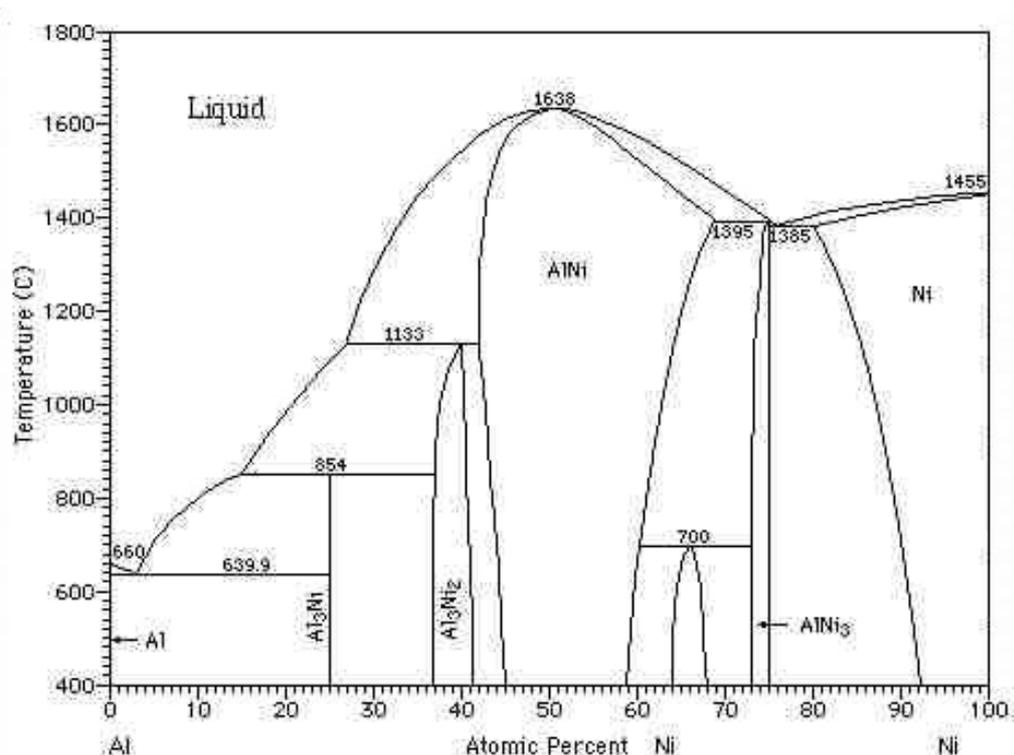


Рисунок 5. Диаграмма состояния системы Ni–Al [68].

Из приведенной диаграммы видно, что алюминид никеля имеет область гомогенности от 45 до 59 ат.% Ni при комнатной температуре, что соответствует области соединений Ni_{0,45}Al_{0,55} – Ni_{0,59}Al_{0,41} (при 1400°C область гомогенности

NiAl составляет 42–69 ат.% Ni). Стехиометрическим соединением является алюминид никеля эквимольного состава NiAl.

Алюминид никеля NiAl имеет кубическую кристаллическую структуру (структурный тип CsCl) с пространственной группой $Pm\bar{3}m$. Структура алюминида никеля представляет собой две расположенных друг в друге примитивных кубических ячейки, в которых атомы Al занимают углы куба одной подрешетки, а атомы Ni – углы куба другой подрешетки (рисунок 6). Подрешетки сдвинуты по объемно-центрированному типу на $(0.5\ 0.5\ 0.5)$ [55,58].

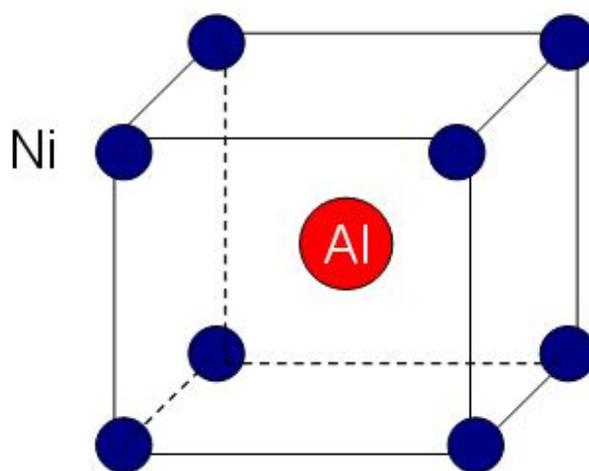


Рисунок 6. Кристаллическая структура алюминида никеля.

Структура алюминида никеля обладает стабильностью при больших отклонениях от стехиометрии. Эти отклонения сопровождаются различными дефектами структуры, в частности избыток никеля приводит к замене атомов Al на атомы Ni (твердый раствор замещения), а избыток алюминия приводит к образованию вакансий в позициях атомов Ni (твердый раствор вычитания) [14,55].

Структура стехиометрического NiAl была рассчитана с помощью вычислительных методов [55], результаты этих расчетов показывают сильную гибридизацию Ni_d-Al_p вдоль направлений $\langle 111 \rangle$ между ближайшими соседними парами атомов никеля и алюминия, что приводит к анизотропии механических свойств алюминида никеля.

1.7.3 Рентгенографические исследования алюминиды никеля

На рисунке 7 приведена известная по литературным данным [14] зависимость параметра ячейки алюминиды никеля от его состава в области гомогенности.

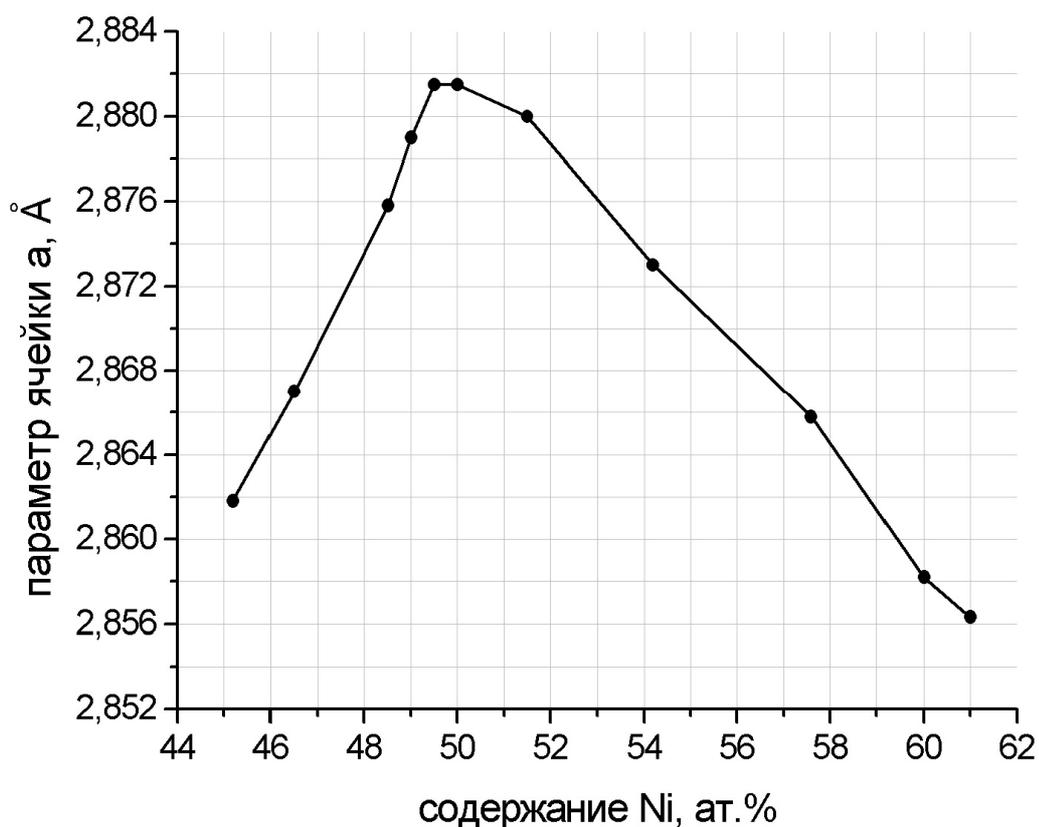


Рисунок 7. Зависимость параметра ячейки NiAl от состава по данным [14].

Наличие максимума на кривой изменения структурного параметра в зависимости от состава объясняется различным механизмом образования алюминиды никеля. При избытке никеля образуется твердый раствор замещения, атомы никеля статистически замещают атомы алюминия. При избытке алюминия образуется твердый раствор вычитания, структура становится дефектной – часть позиций никеля остаются пустыми, и эти пустоты статистически распределяются по объему кристалла [14].

Система Ni–Al является одной из систем, активно исследуемых методом динамической рентгенографии, так как именно этот метод позволяет определить особенности образования фаз в процессе синтеза алюминида никеля. С 1981 года [9] известно наблюдаемое методом динамической рентгенографии при СВС в системе Ni–Al расщепление пика (110) NiAl. Позже расщепление пика (110) NiAl неоднократно наблюдалось и отмечалось разными авторами [9,10,12,69,70], которые предлагали различные объяснения этому расщеплению (наличие неизвестных промежуточных фаз, известных фаз – Ni₃Al, Ni₂Al₃ или определенная ориентация отдельных частиц в образце).

На рисунке 8 приведены результаты динамической рентгенографии, полученные при горении смеси Ni+Al по данным работ [9,10,70]; в работах [9,10] процесс образования NiAl многостадийный, в работе [70] процесс прошел в одну стадию. На рис. 8а [9] видно расщепление на 3 пика, и процесс не заканчивается в течение 106 секунд. На рис. 8б [10] имеются четкие неидентифицированные пики с изменяющейся во времени интенсивностью, процесс не завершён до 190 секунды. На рис. 8в [70] расщепление отсутствует, реакция завершена к 6 секунде.

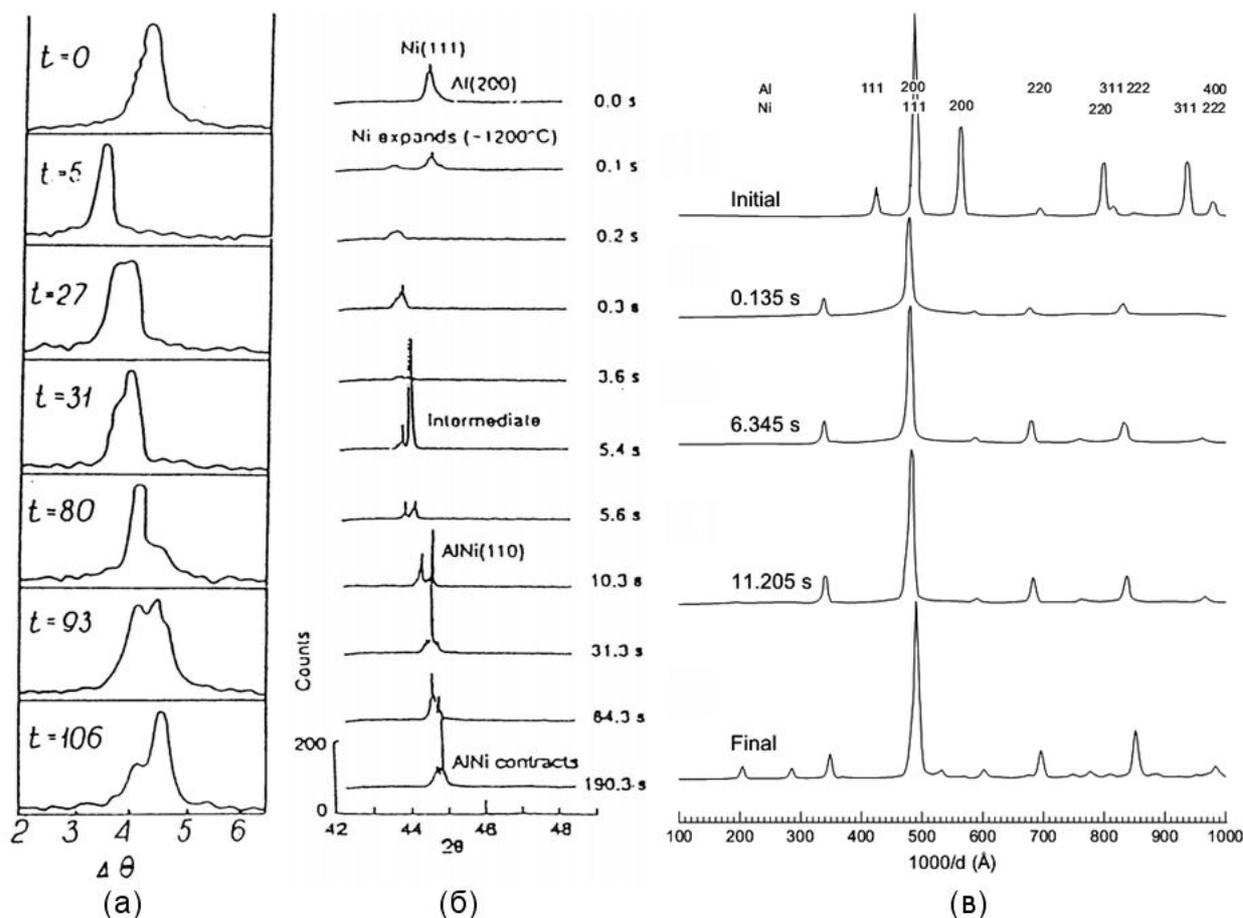


Рисунок 8. Результаты динамической рентгенографии горения смеси Ni+Al эквимольного состава по данным [9] (а), [10] (б) и [70] (в).

1.7.4 Основные свойства алюминиды никеля

Температура плавления NiAl составляет 1638°C. Нестехиометрические составы имеют меньшую температуру плавления (рис. 5).

Плотность алюминиды никеля изменяется в пределах области гомогенности фазы от 5.35 до 6.50 г/см³ [5]. Плотность стехиометрического NiAl составляет 5.85 г/см³. Плотность (наряду с температурой плавления) является основным преимуществом NiAl перед никелевыми сплавами для применения их в авиационной промышленности в качестве конструкционного материала.

Коэффициент теплового расширения (КТР) алюминиды никеля NiAl составляет $\alpha = 15.1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [55,58].

Микротвердость алюминиды никеля в его области гомогенности имеет следующие значения: 400 кг/мм² для Ni_{0.45}Al_{0.55}, 500 кг/мм² для Ni_{0.50}Al_{0.50} и 370

кг/мм² для Ni_{0,60}Al_{0,40}, то есть эквимольный состав имеет большую микротвердость [58].

Механические свойства. Модуль упругости алюминида никеля составляет примерно 190 ГПа, модуль сдвига – 75 ГПа [55,58,71], что меньше, чем у сплавов-конкурентов, однако для NiAl механические свойства не так значительно падают при увеличении температуры, как, например, для никелевых суперсплавов. Прочность при растяжении поликристаллического алюминида никеля составляет около 200 МПа, для монокристаллов прочность анизотропна и имеет значения до 1400 МПа (для направления <100>). Прочность NiAl в пределах области его гомогенности меняется не более чем на 6 % [55].

Жаропрочность. В системе Ni–Al наибольшей жаропрочностью обладает соединение Ni₃Al. Алюминид никеля NiAl обладает хорошим сопротивлением термическим ударам, а также сохраняет высокую прочность до 1090°C [55-58,71].

Теплопроводность алюминида никеля составляет 70-80 Вт/м·К (изменение с температурой до 1200°C незначительно), что в несколько раз выше теплопроводности никелевых суперсплавов [55].

Химические свойства. Алюминид никеля NiAl имеет высокую коррозионную стойкость и стойкость против окисления до 1100°C [55,58] за счет образования оксидной пленки Al₂O₃, которая разрушается при 1100°C.

Алюминид никеля может образовывать эвтектики со многими переходными металлами (ванадий, хром, молибден, вольфрам, рений). Волокна или пластины, получающиеся при образовании псевдо-бинарных систем, приводят к упрочнению сплава, но недостатком является сильная анизотропия свойств.

Следует отметить, что внедрение легирующих элементов в структуру NiAl, а также образование композитов на основе NiAl приводит к улучшению многих свойств этого соединения [55,56].

1.7.5 Способы получения алюминида никеля

Для получения алюминида никеля используются различные методы: порошковая металлургия, литье из заготовок, реакционное спекание, метод СВС,

синтез на стальной подложке [72-74]. Способом литья можно получать лишь небольшие хрупкие заготовки, которые тяжело поддаются последующей механической обработке. Методы порошковой металлургии дают возможность получать более мелкозернистые изделия заданной формы, а измельчение зерна приводит к увеличению пластичности материала. Компактирование и спекание хрупких частиц интерметаллидов требуют очень высоких давлений и температур, процессы получения изделий многостадийны и трудоемки.

Широко используемым является способ получения алюминид никеля в режиме СВС [75,76]. Этот способ позволяет получать пористый материал и изделия повышенной прочности.

1.7.6 Области применения алюминид никеля

Конструкционные материалы. Алюминид никеля – перспективный материал для замены конструкционных никелевых суперсплавов в авиационной промышленности (изготовление деталей ГТД) [77]. Использование NiAl позволяет снизить массу ротора турбины до 40 % по сравнению с никелевыми сплавами, что дает возможность уменьшить массу других вспомогательных структур ГТД (валов и подшипников), и соответственно, увеличить тягу двигателя и срок его службы [55-57,77].

Композиционные материалы. Алюминид никеля используется в качестве матрицы высокотемпературных композиционных материалов для конструктивных применений. Важной областью использования NiAl является возможность его дисперсионного упрочнения [56,78,79].

Также алюминид никеля применяется в качестве защитных покрытий, каталитических материалов, магнитных материалов [56].

1.8 Постановка задач исследования

Из литературного обзора следует, что для структуры карбида бора остаются нерешенными следующие вопросы:

1. Учитывая ковалентность связей карбида бора, аномальный разброс структурных параметров при одинаковом химическом составе необъясним и требует дополнительного исследования.
2. Не определены пределы содержания углерода в карбиде бора.
3. Непонятно отсутствие монотонности изменения структурных параметров карбида бора в зависимости от содержания углерода.

Для решения этих вопросов предполагается проведение синтеза карбида бора в широком интервале содержания углерода методом СВС и рентгенографическое исследование продуктов.

Для алюминида никеля, которому посвящено значительное число работ, так как он является одной из основ жаропрочных конструкционных сплавов, имеют место «неполные и противоречивые данные о механизме синтеза и структурообразования алюминида никеля» [7]. Экспериментально наблюдается необъяснимое расщепление пиков в процессе образования NiAl , указывающее на возможное существование интермедиатов.

Для разрешения этих вопросов предполагается исследование алюминида никеля методом динамической рентгенографии в области гомогенности соединения NiAl .

Для выполнения поставленных выше задач по исследованию карбида бора и алюминида никеля был модернизирован метод динамической рентгенографии с адаптацией имеющейся установки для исследования фаз переменного состава с развитием методики эксперимента, обработки первичных данных и структурного моделирования.

ГЛАВА 2. МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И АНАЛИЗА ПРОДУКТОВ СИНТЕЗА

2.1 Характеристики исходных веществ

При синтезе карбида бора B_4C и соединения $B_{25}C_4Mg_{1.42}$ в качестве исходных веществ использовались порошки оксида бора, магния, сажи, оксида магния и перхлората магния. При синтезе алюминида никеля $NiAl$ в качестве исходных веществ использовали порошки никеля и алюминия. Характеристики используемых порошков приведены в таблице 1.

Таблица 1. Характеристики исходных веществ.

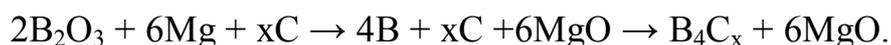
№	Вещество	Марка	Размер частиц, мкм	Содержание основного вещества, %
1	B_2O_3	ЧДА	< 250	> 98.5
2	Mg	МПФ-3	< 250	> 99.0
3	C (сажа)	П804-Т	< 50	99.9
4	MgO	ЧДА	< 250	> 98
5	$Mg(ClO_4)_2$	ЧДА	< 250	> 99
6	Ni	ПНЭ-1	< 50	99.8
7	Al	АСД-4	< 16	99.2

Смешивание компонентов шихты для синтеза карбида бора проводилось в смесителе барабанного типа в течение 1 часа; смеси для синтеза алюминида никеля приготавливали вручную, в фарфоровой ступке путем перетирания в течение 10-15 минут.

2.2 Методики проведения экспериментов

2.2.1 Синтез карбида бора и $B_{25}C_4Mg_{1.42}$

Карбид бора синтезировался методом магнийтермического восстановления оксида бора в присутствии углерода по следующей реакции:

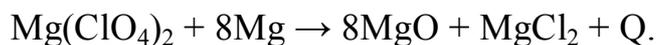


В экспериментах использовались исходные смеси с насыпной плотностью, которые помещались на графитовую лодочку. Масса шихты составляла около 400 г. Горение проводилось в реакторе СВС-12 в среде аргона при начальном давлении 3 МПа, поджиг осуществлялся с торца вольфрамовой спиралью. Температура горения без использования специальных добавок составляла около 2000°C, скорость горения – около 2 см/с. Температура горения измерялась термопарами ВР-5/20 диаметром 100 мкм. Продукт синтеза размалывался в щековой дробилке, затем подвергался химической обработке в разбавленной соляной кислоте, промывке и сушке.

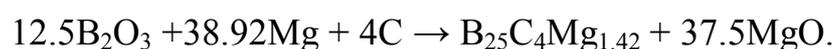
При постоянном соотношении содержания оксида бора и магния, содержание углерода в исходной шихте закладывалось в расчете на полное его вхождение в карбид бора и варьировалось от 5 до 30 ат.%. Однако эксперимент показал, что при содержании углерода более 20 ат.% в конечном продукте появляется свободный углерод, то есть не весь углерод входит в карбид бора.

Методом СВС были получены 15 составов карбида бора. Для доказательства надежности данных был выполнен повторный синтез для 14 составов в тех же условиях СВС. Результаты показали хорошую воспроизводимость, совпадение параметров ячейки с результатами первого синтеза находилось в пределах ошибки эксперимента.

Уменьшение температуры горения проводилось с помощью добавки инертного компонента (оксида магния) в шихту. Для увеличения температуры горения в шихту добавлялся окислитель (перхлорат магния), который, взаимодействуя с магнием, обеспечивал добавочное тепло [80]:



При повышенной температуре горения ($\approx 2500^\circ\text{C}$) наряду с карбидом бора были синтезированы кристаллы неизвестного соединения размером до 1 мм. Позднее методом РСА было установлено, что эти монокристаллы имеют состав $\text{B}_{25}\text{C}_4\text{Mg}_{1.42}$. Приблизительная химическая реакция формирования соединения $\text{B}_{25}\text{C}_4\text{Mg}_{1.42}$ приведена ниже.



2.2.2 Синтез алюминида никеля

Алюминид никеля синтезировался методом СВС в реакционной ячейке установки динамической рентгенографии, которая описана в разделе 2.4. Исходные порошки смешивались в трех соотношениях (в атомных процентах) – $50\text{Ni}+50\text{Al}$, $46\text{Ni}+54\text{Al}$, $58\text{Ni}+42\text{Al}$ – то есть в пределах области гомогенности соединения NiAl . Образцы готовили сухим прессованием смеси в пресс-форме прямоугольного сечения, относительная плотность составляла 0.51, размеры образцов – $30 \times 13 \times 9 \text{ мм}^3$.

Спрессованный образец устанавливался на подставку в реакционной ячейке, в которой создавался вакуум до 10^{-2} мм.рт.ст., образец поджигался с помощью вольфрамовой спирали. Регистрация дифракционного спектра осуществлялась линейным однокоординатным детектором во время прохождения по образцу волны горения и синтеза продукта. Рентгеновские спектры, соответствующие каждому моменту времени при определенной экспозиции съемки, записывались в компьютер и затем обрабатывались. Подробно метод динамической рентгенографии рассмотрен в разделе 2.4.

2.3 Рентгенографический анализ

Рентгенография является широко распространенным методом исследования кристаллических объектов. Метод порошковой рентгеновской дифрактометрии позволяет на основе съемки дифракционных спектров определить фазовый состав и кристаллическую структуру веществ [81-85].

2.3.1 Основы рентгенографического анализа

Целью рентгенографического анализа является установление атомно-кристаллических характеристик исследуемого вещества с помощью рентгеновской дифракции. Рентгеновское излучение представляет собой электромагнитные волны с длиной λ в диапазоне от 10^{-9} до 10^{-12} м или от 1 до 0.001 нм. Такой же порядок величины имеют атомы и межатомные расстояния в твердых телах и жидкостях, поэтому о рассеянии рентгеновского излучения на

веществе можно говорить как о дифракции. При облучении материала монохроматическим излучением кристаллическая решетка образца действует как трехмерная дифракционная решетка, «отклоняя» рентгеновское излучение под разными углами в зависимости от межплоскостных расстояний. Интенсивность регистрируемых детектором линий зависит от кристаллической структуры фазы и ее элементного состава, а также от интенсивности первичного пучка, величины облучаемого объема, временных условий съемки. Кроме того, исследование взаимодействия рентгеновского излучения с веществом дает возможность оценить не только структурные характеристики образца, но и некоторые субструктурные параметры [81,82].

Рассеяние одним электроном. Электромагнитная волна характеризуется амплитудой E_0 напряженности электрического поля, направлением распространения, частотой ω или длиной волны $\lambda = c/\omega$ (где c – скорость света). Под действием электромагнитного излучения падающей плоской электромагнитной волны

$$E = E_0 \cdot \exp(-i(kx - \omega t)) \quad (2)$$

заряженная частица совершает вынужденные колебания и, в случае когерентного рассеяния, становится источником сферической волны той же частоты с амплитудой в точке наблюдения на расстоянии R равной:

$$E_{sc} = -E_0 \frac{e^2}{mc^2} \exp(-i(kR - \omega(t - \frac{R}{c}))) \cdot \sin \varphi \quad (3)$$

где e – заряд частицы, m – ее масса, φ – угол между вектором напряженности поля в падающей волне и направлением рассеяния.

Рассеяние атомом. Если электромагнитная волна падает на атом с некоторым распределением электронной плотности ρ , поле рассеянной волны будет определяться суммированием произведений элементов объема, в котором

распределена электронная плотность, на соответствующий фазовый множитель, учитывающий разность хода волны для разных элементов объема:

$$E_{sc} \approx \frac{E_0}{R} \int \rho(r) \cdot \exp(ikr) \cdot d^3r \quad (4)$$

Интеграл в этом выражении представляет собой Фурье-образ распределения электронной плотности в атоме и носит название атомного фактора рассеяния. Рассеяние на тяжелом ядре пренебрежимо мало, поэтому рассматривается только рассеяние на электронной плотности. При этом также предполагается, что, во-первых, за время элементарного акта рассеяния электронная конфигурация атома не изменяется, и, во-вторых, частоты собственных колебаний атомов много меньше частоты падающего излучения.

Рассеяние на кристаллической решетке. Кристаллическая решетка характеризуется периодичностью расположения атомов в пространстве. Если электромагнитная волна с длиной λ порядка межатомных расстояний падает на кристалл, заметная интенсивность рассеяния будет наблюдаться не во всех направлениях, а только лишь в тех, для которых выполнено определенное соотношение между длиной падающей волны и взаимной ориентацией кристалла и волнового вектора падающей волны [83-85]. Это соотношение называется законом Вульфа-Брэгга и записывается в виде:

$$2d \cdot \sin \theta = n\lambda \quad (5)$$

где n – порядок отражения;

λ – длина волны рентгеновского излучения, Å;

d – межплоскостное расстояние, Å;

θ – угол отражения, град.

Интенсивность дифракционного максимума зависит от химического состава кристалла и выражается в общем случае формулой:

$$I = F_{hkl}^2 \quad (6)$$

где F_{hkl} – структурный фактор, который определяется природой атомов, входящих в структуру, и их расположением в элементарной ячейке кристалла:

$$F_{hkl} = \sum_j f_j q_j \cdot \exp(2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)) \quad (7)$$

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

В то же время, интенсивность источника излучения определяет множество параметров рентгеновского эксперимента – время накопления рентгенограммы, угловое разрешение, точность получаемых экспериментальных данных и т.д. [81-85].

2.3.2 Используемые дифрактометры

Современные дифрактометрические комплексы позволяют проводить качественный и количественный анализ материалов в широком интервале температур, исследовать структурное состояние поверхности и наноразмерных объектов. В настоящей работе исследования проводились на дифрактометрах ДРОН-3М, АДП-2 и ARL X'TRA на медном излучении. Эти дифрактометры имеют геометрическую фокусировку по Брэггу-Брентано, схема которой показана на рисунке 9.

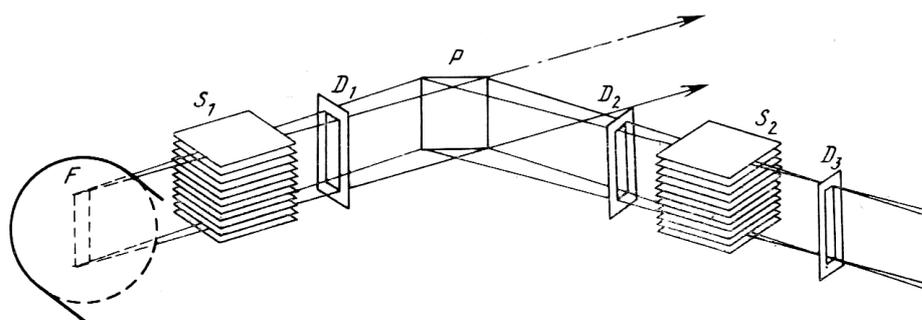


Рисунок 9. Схема фокусировки по Брэггу-Брентано.

При такой фокусировке рентгеновское излучение от источника (F), находящегося на фокусирующей окружности, через систему щелей, ограничивающих расходимость рентгеновского пучка в горизонтальном и вертикальном направлениях (S_1 и D_1), попадает на исследуемый объект (P), плоскость которого проходит через центр фокусирующей окружности. Дифрагированное излучение от исследуемого образца через систему щелей (D_2 , S_2 , D_3) попадает в блок детектирования (счетчик), в котором кванты рентгеновского излучения преобразуются в электрические импульсы. Приемная щель счетчика (D_3) может изменяться по высоте и ширине – для регулировки разрешения и уровня интенсивности излучения, попадающего в счетчик.

Основной узел дифрактометра – гониометр, на котором установлены детали (щели, держатель образцов), создающие оптимальную геометрию для получения и регистрации дифракционной картины. Гониометр служит для приведения в движение детектора излучения и согласованного с этим движением держателя образца, а также для точного отчета углов поворота счетчика и образца.

Угловое положение дифракционных отражений определяется по шкале гониометра, для регистрации дифрактограмм из гониометра в управляющий комплекс поступает сигнал датчика угловых перемещений. Электрические импульсы с детектора рентгеновского излучения поступают в управляющий комплекс, где подвергаются усилению, амплитудной селекции и далее используются в качестве информационного сигнала для измерения и регистрации скорости счета импульсов рентгеновского излучения.

Управляющий комплекс дифрактометра производит автоматический сбор, предварительную обработку и регистрацию информации в компьютере, являющимся центром управляющего комплекса.

Дифрактометры ДРОН-3М и АДП-2 (производство СССР-Россия) предназначены для решения исследовательских и прикладных задач рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа с определением по дифракционным данным различных структурных параметров – качественный и количественный анализ, степень кристалличности и дефектности. Прибор ARL X'TRA (производство Швейцария) является современным дифрактометром, в твердотельном детекторе которого применяется эффект Пельтье, что позволяет достигать оптимальных параметров углового и энергетического разрешения без использования β -фильтров и монохроматоров. Данная технология увеличивает соотношение пик/фон и улучшает угловое разрешение.

2.3.3 Подготовка проб к анализу

В зависимости от решаемой задачи при подготовке проб для анализа использовались следующие способы:

1. Спек продукта разделялся по зонам для получения рентгенограмм из его различных областей.
2. Проводилось измельчение продукта и его химическая отмывка.
3. Рассев продуктов синтеза по фракциям на ситах (63, 100, 200, 400 и 630 мкм).
4. Изучение продуктов синтеза с помощью оптического микроскопа и выделение монокристаллов.
5. Растирание кристаллов до пудры (< 10 мкм).

2.3.3 Параметры дифракционных экспериментов

Съемка рентгенограмм проводилась на медном излучении (Cu K_α). Для быстрой диагностики образцов применялась съемка со скоростью $2-4^\circ/\text{мин}$. Для получения качественных рентгенограмм съемки образцов проводились с шагом 0.02° , и со скоростью $0.5-1^\circ/\text{мин}$. Также использовалась медленная съемка

информационных отражений в узких угловых диапазонах со скоростью 0.25-0.5°/мин.

2.3.5 Обработка результатов

После съемки рентгенограммы проводилась ее компьютерная обработка и формировалась таблица, содержащая основные параметры каждого пика, такие как угол 2θ , интенсивность (относительная, максимальная и интегральная), полуширина, межплоскостное расстояние.

Рентгенофазовый анализ (РФА) выполнялся в компьютерной программе «Crystallographica Search Match» с использованием базы данных PDF-2 (Release 2011). Эта программа позволяет сравнивать полученный спектр с карточками из базы данных и оценивать степень соответствия экспериментально полученных пиков с пиками из базы данных. Метод РФА основан на том, что рентгенограмма каждой фазы характеризуется уникальным набором межплоскостных расстояний (d_{hkl}) и интенсивностей (I_{hkl}); для фаз переменного состава с изменяющейся метрикой ячейки и разупорядочением в структуре РФА затруднен.

Для расчета параметров ячейки исследуемых образцов использовался метод внутреннего эталона. Для этого в исследуемые образцы добавлялся порошок кремния с массовой концентрацией около 10 %. Это позволяло устранить экспериментальные погрешности в определении угловых положений рентгеновских пиков. Для расчетов были приняты следующие параметры эталона (PDF №27-1402): $a = 5.431 \text{ \AA}$, $2\theta(111) = 28.440^\circ$, $2\theta(200) = 47.299^\circ$, $2\theta(311) = 56.118^\circ$ (для $\text{Cu-K}_{\alpha 1}$).

Расчет и уточнение параметров элементарной ячейки, определение интенсивностей и полуширины пиков исследуемых материалов были проведены в комплексе компьютерных программ «Буревестник» с учетом разделения линий на $\text{K}_{\alpha 1}/\text{K}_{\alpha 2}$.

2.4 Динамическая рентгенография

2.4.1 Общая характеристика

Структура кристаллических веществ устанавливается рядом физических методов, основными и широко распространенным из них является рентгенография, нейтронография и электронография. Получаемые структурные характеристики (тип и размеры элементарной ячейки, координаты и тепловые колебания атомов, межатомные расстояния и углы) характеризуют статическую структуру при определенных значениях температуры и давления. Использование материалов при изменяющихся условиях (температура, давление и агрессивная внешняя среда) требует знания динамической структуры, под которой понимается получение дополнительных характеристик области и условий существования кристаллических фаз.

Таким образом, статическая рентгенография выявляет кристаллическую структуру, а свойства структуры выявляются при внешнем воздействии на нее, что и является предметом динамической рентгенографии, задача которой состоит в получении информации о динамике структуры.

Наиболее доступным и развитым методом исследования структурных изменений является рентгенография, экспериментальной базой которой является рентгеновский спектр, включающий от десятков (порошки) до нескольких тысяч (монокристаллы) отражений, интенсивность которых, пересчитанная в структурные факторы, характеризует общую структуру. Основы метода рентгенографии описаны в разделе 2.3.

Для достижения целей работы был применен метод динамической рентгенографии, под которой в данной работе понимается не только регистрация дифракционной картины в волне горения, но также выявление и анализ динамики структурных и фазовых превращений в эксперименте. Задача динамической рентгенографии заключается в исследовании структурных превращений, определении путей химических реакций и механизмов формирования кристаллической структуры при синтезе материалов. Изучение эволюции

кристаллической структуры материалов проводится на основе анализа трансформирующейся дифракционной картины, регистрируемой быстродействующим детектором рентгеновского излучения, и структурного моделирования.

Технологический аспект применения метода динамической рентгенографии заключается в выявлении изменений при оказании на исследуемый материал какого-либо воздействия. Методика динамической рентгенографии позволяет изучать процессы, происходящие при синтезе материалов непосредственно в волне горения. Знание кинетических параметров синтеза, их зависимости от внешних факторов, способствует получению вещества с заданными структурой и свойствами.

2.4.2 Концепция информационных отражений

В работе была использована концепция информационных отражений, то есть из совокупности всех отражений выделяются те, которые наиболее информативны для описания конкретных изменений.

Из формулы (7) видно, что в каждое отражение все атомы вносят свой вклад, но в силу различий этих вкладов можно следить не за всеми отражениями, а за ограниченным их числом, несущем наибольшую информацию о процессе.

Задача выделения информационных отражений является несложной только в случае фазовых переходов с изменением симметрии и набора систематических погасаний. В остальных случаях ситуация сложная и требует применения метода структурного моделирования. Характеристиками отражений являются: индексы (hkl) угловое положение (величина межплоскостного расстояния); интенсивность (максимальная и интегральная); полуширина пика; форма пика; относительное изменение интенсивностей пиков спектра.

2.4.3 Установка динамической рентгенографии

В ИСМАН разработана установка динамической рентгенографии [8,12] для диагностики быстропротекающих процессов в кристаллическом состоянии.

Метод базируется на получении «дифракционного кино» в процессе синтеза материала с последующей идентификацией последовательности фазообразования и фазовых переходов. Схема эксперимента на установке динамической рентгенографии приведена на рисунке 10.

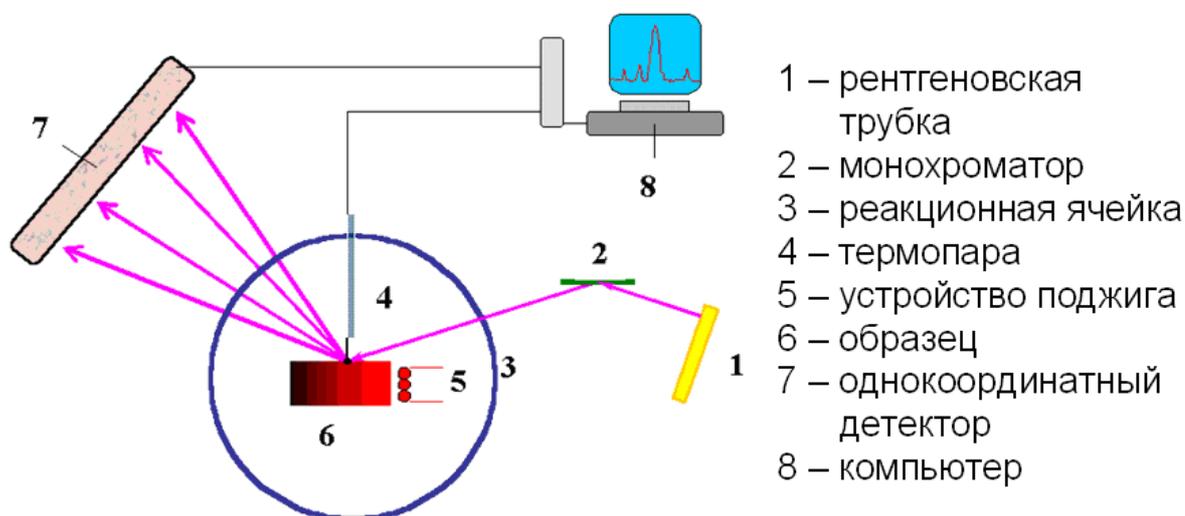


Рисунок 10. Схема эксперимента на установке динамической рентгенографии.

Установка базируется на дифрактометре ДРОН-2 со стандартной рентгеновской трубкой БСВ-27 с медным анодом мощностью 2.5 кВт (1) и графитовым монохроматором (2). В установке используется горизонтальная съемка на отражение в геометрии Брэгга-Брентано. Основное отличие от обычных дифрактометров заключается в использовании однокоординатного позиционно чувствительного детектора ЛКД-4 (7), позволяющего регистрировать рентгеновский спектр в широком угловом диапазоне за короткие времена (от 0.05 с). Угловой интервал съемки выбирается таким образом, чтобы обеспечивать регистрацию дифракционных линий исходных и образующихся фаз и составляет, как правило, 20–55° по шкале 2θ . Подготовленный образец помещается на площадку, установленную на гониометре. Перед съемкой проводится эталонирование детектора по известному угловому положению нескольких линий исходных компонентов смеси либо ожидаемых продуктов реакции.

Съемка рентгенограмм («дифракционное кино») процессов горения и фазообразования осуществляется сериями по 64 кадра с экспозицией каждого кадра от 0.05 секунды с дифрагирующего объема образца размером около $10 \times 3 \times 0.1$ мм³. Необходимое разрешение получаемого рентгеновского спектра регулируется изменением расстояния образец-детектор.

При проведении эксперимента образец (6) поджигается с помощью спирали (5) одновременно с началом регистрации рентгеновского спектра. Коллимированный пучок направляется на поверхность образца в его центральной части под углом $\approx 20^\circ$.

Последовательность рентгенограмм, полученная за выбранное время эксперимента (в которое входит поджиг, горение и остывание образца), записывается в компьютер (8), температура горения регистрируется термопарой (4) и временная зависимость температуры также записывается в компьютер. Обеспечивается синхронизация рентгенограмм с температурой и давлением.

2.4.4 Модернизация установки

В рамках работы автором совместно с коллегами Ковалевым Д.Ю. и Пономаревым В.И. были решены следующие задачи по модернизации установки динамической рентгенографии.

1. Разработана и изготовлена реакционная ячейка (рисунок 11) с возможностью видеосъемки процесса горения, создания и регистрации температуры и давления в газовой среде, позволяющая проводить синтез непосредственно в дифрактометре. Цилиндрическая камера объемом около 2 литров оснащена щелевыми окнами из бериллиевой фольги для пропускания рентгеновского излучения. В нижней части камеры располагаются изолированные электрические вводы для подачи напряжения на спираль поджига и выводы для подключения термопар. В центральной части установлено приспособление для подключения спирали и площадка для фиксации образца, позволяющая перемещать его для получения оптимальной фокусировки рентгеновского пучка на определенном участке поверхности.



Рисунок 11. Реакционная ячейка установки динамической рентгенографии.

Камера смонтирована на гониометрической приставке гониометра ГУР-5 и имеет одну степень вращения в горизонтальной плоскости, оснащена 3 вводами для откачки, подачи и сброса давления газа, что обеспечивает возможность проведения экспериментов в газовых средах с давлением до 2 атмосфер и в вакууме до 10^{-2} мм.рт.ст. Камера подключена к системе, обеспечивающей откачку объема форвакуумным насосом и ее заполнение газом.

2. Проведена модернизация схемы регистрации температуры образцов путем установки быстродействующего USB-контроллера. Прибор позволяет вести одновременную запись и визуализировать в режиме реального времени температурный ход процесса от 4-х датчиков термопар с временным интервалом опроса 4 мс.

3. Проведено оснащение установки системой регистрации давления в реакционной камере. В качестве датчика давления используется датчик MC2000, который предназначен для непрерывного преобразования значения избыточного давления и разрежения в унифицированный токовый сигнал, который через магазин измерительных сопротивлений подается на аналого-цифровой быстродействующий USB-контроллер.

4. *Установка видеозаписывающей аппаратуры.* Применение для наблюдения за процессом современной видеокамеры с разрешением 2.8 Mpixel позволяет визуализировать процессы, происходящие на поверхности образцов при горении и тепловом взрыве, и дать оценки скоростей распространения фронта реакции.

5. *Разработан алгоритм обработки* развернутой во времени дифракционной картины процесса, позволивший получать достоверную информацию об особенностях формирования фаз. Особенностью работы быстродействующего рентгеновского детектора с блоком регистрации КАМАК является накопление информации о распределении интенсивностей, вызванных рентгеновскими квантами, в специальных ячейках памяти блока контроллера. Максимальное количество ячеек памяти составляет 64, то есть при любой экспозиции происходит запись блока из 64 рентгенограмм, и далее следует переход к записи следующего блока. После записи спектров информация передается с детектора по магистрали КАМАК в компьютер и записывается в виде бинарного файла. Первый шаг обработки состоит в трансформации полученного файла в текстовый формат специальной программой, обеспечивающей, в том числе и сглаживание полученных данных по заданному числу точек. В результате преобразования текстовый файл представляет собой числовую матрицу. Каждый столбец этой матрицы содержит 1024 числа и представляет собой распределение интенсивности дифрагированного рентгеновского излучения по линии приемного окна детектора, то есть единичную рентгенограмму. Далее текстовый файл обрабатывается двумя доступными компьютерными программными – Matrix и Origin. Программа Matrix позволяет проводить двумерную визуализацию дифракционной картины. В этом случае интенсивность линий пропорциональна степени окраски поля. Программа Origin позволяет построить трехмерную рентгенограмму процесса и проводить операции по определению углового положения и ширины линий, строить кинетические зависимости изменения интенсивности линий. На рисунке 12 показаны виды рентгенограмм, которые позволяет получать программное обеспечение установки динамической рентгенографии.

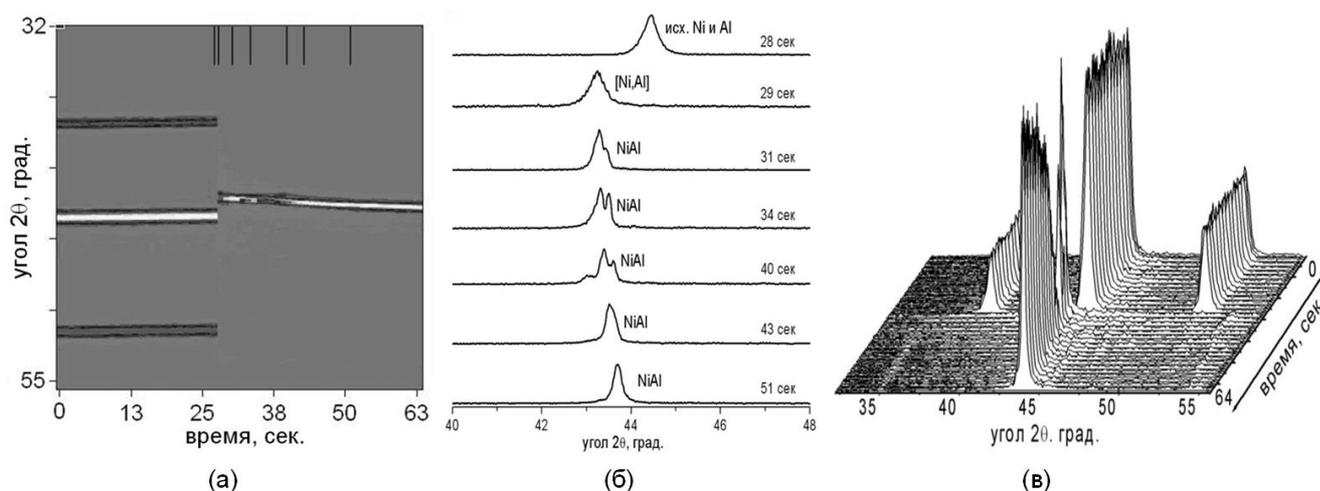


Рисунок 12. Виды представления рентгенограмм, полученных на установке динамической рентгенографии: по интенсивности – плотности окраски (а), классический спектр (б) и 3D вид (в) на примере синтеза алюминида никеля.

Таким образом, была создана реакционная ячейка, позволяющая проводить синтез материала непосредственно в установке; обеспечена синхронная регистрация характеристик процесса – температуры и давления и соответствующего им в каждый момент времени дифракционного спектра. Развита методика обработки развернутой во времени дифракционной картины процесса, позволившая наглядно представлять результаты эксперимента. Внешний вид модернизированной экспериментальной установки динамической рентгенографии приведен на рисунке 13.



Рисунок 13. Внешний вид установки динамической рентгенографии.

2.5 Химический анализ

Химический анализ продуктов синтеза проводился по традиционным методикам лаборатории химического анализа ИСМАН.

Анализ на бор общий. Метод основан на потенциометрическом титровании при $\text{pH} = 6.9$ борноорганической кислоты в растворе, полученном после сплавления пробы со щелочью и отделения гидроксидов мешающих элементов.

Анализ на бор свободный. Метод основан на потенциометрическом титровании при $\text{pH} = 6.9$ борноорганической кислоты в растворе, полученном после окисления бора свободного перекисью водорода до борной кислоты.

Анализ на оксид бора. Метод основан на потенциометрическом титровании при $\text{pH} = 6.9$ борноорганической кислоты в растворе, полученном после обработки пробы горячей водой.

Анализ на углерод общий. Метод основан на сжигании навески анализируемого образца в токе кислорода в присутствии соответствующего плавня при температуре до 1900°C и измерении степени поглощения ИК-излучения газовой смеси после сжигания по сравнению с чистым кислородом.

Анализ на углерод свободный. Метод основан на отделении свободного углерода от связанного при растворении навески образца в смеси фтороводородной и азотной кислот, взятых в соотношении 1:4, и сжигании нерастворившегося свободного углерода в токе кислорода при температуре 1200°C. Определение содержания образующегося при этом диоксида углерода проводится кулонометрическим методом.

Анализ на кислород. Метод основан на восстановительном плавлении навески образца в потоке инертного газа и количественном анализе образовавшейся газовой смеси методом инфракрасного поглощения.

Анализ на магний. Метод основан на переведении пробы в раствор и последующем измерении атомной абсорбции магния в пламени ацетилен-воздух.

2.6 Сканирующая электронная микроскопия

Для анализа микроструктур использовался автоэмиссионный сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) сверхвысокого разрешения Carl Zeiss Ultra plus (производство Германия) в комбинации с энергодисперсионным микроанализатором INCA Energy 350 XT.

Принцип работы СЭМ: тонкий электронный пучок (зонд) направляется на анализируемый образец; электроны зонда взаимодействуют с материалом образца и генерируют различные типы сигналов (вторичные электроны, обратно-отраженные электроны, Оже-электроны, рентгеновское излучение и т.д.), каждый из которых улавливается специальным детектором. Интенсивность этих сигналов зависит как от природы, так и от топографии образца в области взаимодействия. Таким образом, сканируя электронным пучком поверхность объекта, можно получать карту рельефа проанализированной зоны.

Тонкий электронный зонд генерируется электронной пушкой, которая является источником электронов, и фокусируется электромагнитными линзами. Сканирующие катушки отклоняют зонд в двух взаимно перпендикулярных направлениях, позволяя зонду сканировать поверхность образца. Изображение регистрируется в цифровой форме.

Обычно для получения информации о структуре поверхности используются вторичные и/или отраженные электроны. Контраст во вторичных электронах сильнее всего зависит от рельефа поверхности, тогда как отраженные электроны несут информацию о распределении электронной плотности. Поэтому отраженные электроны, которые генерируются одновременно со вторичными, кроме информации о морфологии поверхности содержат дополнительную информацию о составе образца.

Облучение образца пучком электронов приводит не только к образованию вторичных и отраженных электронов, а также вызывает испускание характеристического рентгеновского излучения. Анализ этого излучения позволяет определить элементный состав микрообъема образца.

2.7 Измерение микротвердости

При определении микротвердости образцов использовался способ Виккерса, основанный на создании испытательных нагрузок, под действием которых алмазный наконечник вдавливается в поверхность исследуемого образца, и измерении линейной величины диагонали полученного отпечатка.

Микротвердость образцов измерялась при помощи микротвердомера ПМТ-3. Величина нагрузки на индентор составляла 100 г, что обеспечивает устойчивые оценки микротвердости. Время выдержки под нагрузкой составляло 5 минут.

ГЛАВА 3. РАЗУПОРЯДОЧЕНИЕ В СТРУКТУРЕ КАРБИДА БОРА

В этой главе приведены результаты рентгенографического исследования карбида бора, полученного методом СВС при широком диапазоне содержания углерода и при различных температурах, а также результаты структурного моделирования и динамической рентгенографии карбида бора. Исследования, описанные в данной главе, выполнены автором совместно с коллегами В.И. Пономаревым, С.В. Коновалихиным и В.И. Вершинниковым.

3.1 Рентгенограммы карбида бора

Экспериментальные рентгенограммы карбида бора приведены на рисунках 14 и 15. Показан диапазон ближних углов, в котором находятся наиболее сильные отражения карбида бора.

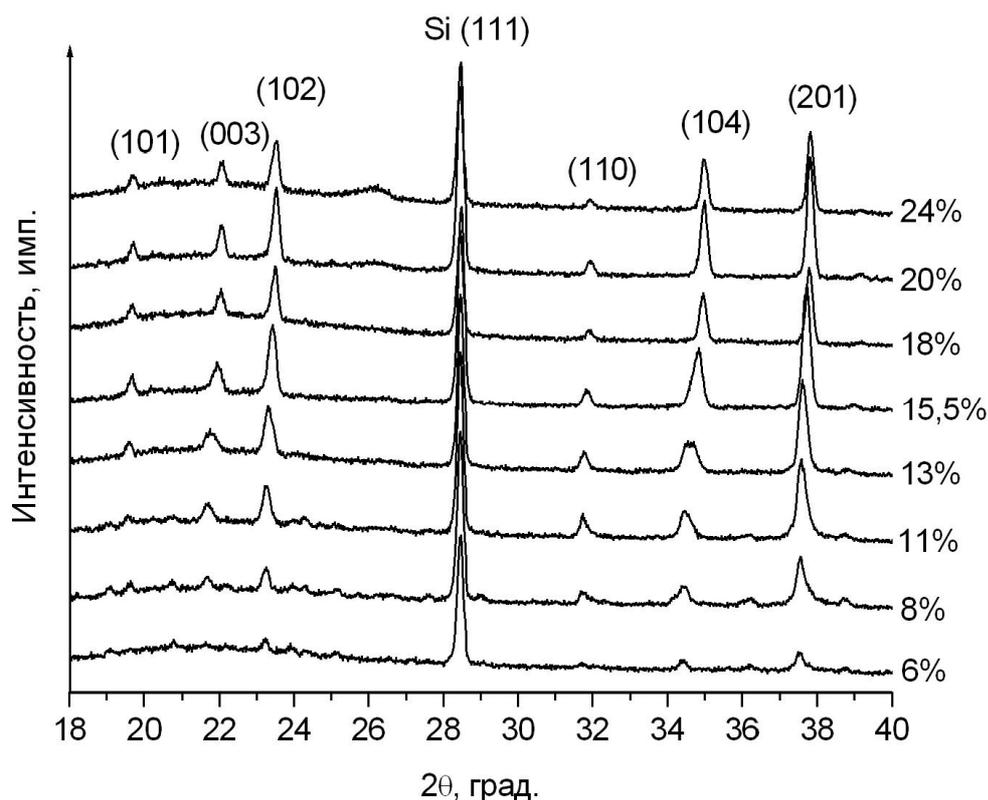


Рисунок 14. Рентгенограммы карбида бора с различным содержанием углерода: область углов $18\text{--}40^\circ$ (кремний использовался в качестве эталона).

При общем подобии рентгенограмм (рис. 14), отражающем принадлежность полученных образцов к одному структурному типу, наблюдаются систематические различия, связанные с изменением состава карбида бора. На рентгенограммах образцов с низким содержанием углерода регистрируются пики примесных фаз (чистого бора и полиборидов магния). Заметен сдвиг углового положения пиков карбида бора с увеличением концентрации углерода при неизменном положении линии кремния. При концентрации углерода больше 20 ат.% наблюдается появление широкого пика свободного углерода на $2\theta \approx 26.3^\circ$, интенсивность которого увеличивается при дальнейшем увеличении концентрации углерода в шихте. Обращает на себя внимание заметное изменение ширины пиков (003) (104).

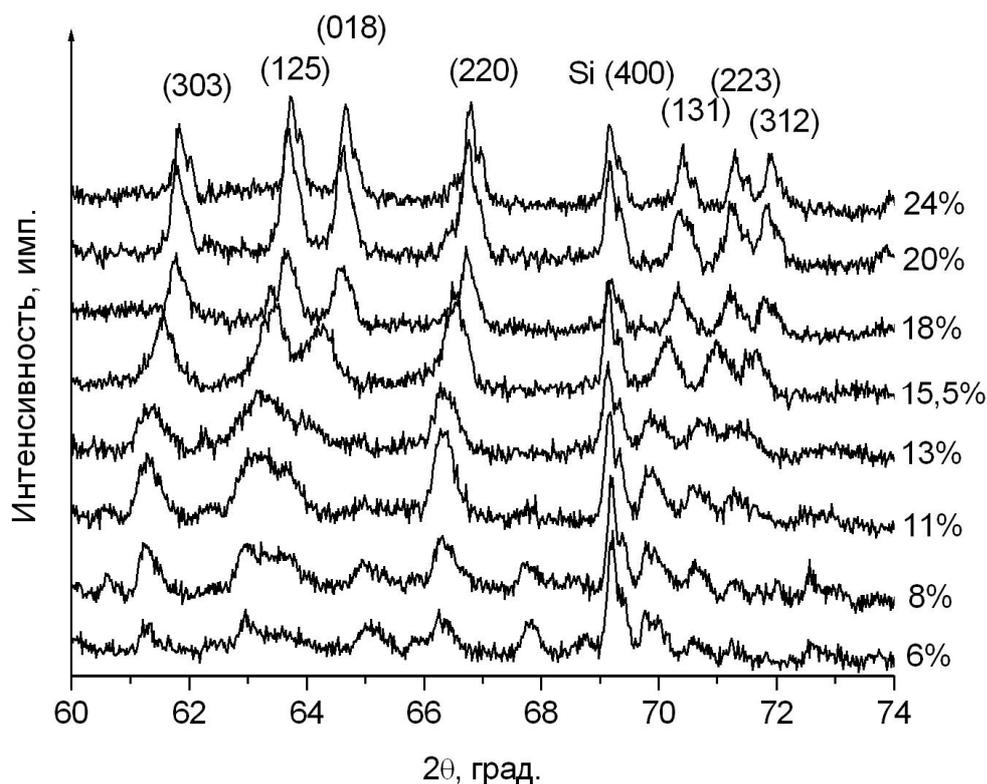


Рисунок 15. Рентгенограммы карбида бора с различным содержанием углерода: область углов $60-74^\circ$.

На рисунке 15 показаны рентгенограммы образцов в диапазоне углов $60-74^\circ$. В этом интервале отражения карбида бора имеют сравнительно низкую

интенсивность, однако именно здесь хорошо просматривается весь процесс изменений рентгенограмм при увеличении концентрации углерода не только по угловому положению, но и интенсивности пиков. Среди представленных на рис. 15 отражений можно выделить отражения, интенсивность которых заметно изменяется при увеличении концентрации углерода. Особенно это заметно на отражениях (125) и (018). С другой стороны, интенсивность отражения (220) изменяется весьма слабо. Из этого можно сделать вывод о том, что изменения по интенсивности более заметны для отражений, характеризующих направления вдоль оси c элементарной ячейки.

3.2 Структурные параметры карбида бора

В таблице 2 приведены параметры элементарной ячейки карбида, рассчитанные по экспериментальным рентгенограммам. Погрешность при определении параметров ячейки составляла 0.001-0.002 Å для параметра a и 0.002-0.007 Å для параметра c .

Таблица 2. Параметры элементарной ячейки карбида бора.

Концентрация углерода в шихте, ат.%	Период a , Å	Период c , Å	Объем V , Å ³
5.0	5.641(1)	12.314(5)	339.4(2)
5.7	5.646(2)	12.302(6)	339.6(2)
6.3	5.643(2)	12.314(5)	339.6(2)
7.0	5.643(1)	12.314(4)	339.5(1)
8.3	5.643(1)	12.303(3)	339.2(1)
10.8	5.642(1)	12.301(4)	339.0(1)
13.2	5.635(2)	12.255(7)	337.0(3)
15.5	5.622(1)	12.149(2)	332.5(1)
17.7	5.608(2)	12.090(7)	329.3(3)
19.8	5.604(1)	12.082(2)	328.6(1)
21.9	5.602(1)	12,073(3)	328.1(1)
23.8	5.601(1)	12.075(2)	328.1(1)

25.7	5.601(1)	12.072(2)	328.0(1)
27.5	5.601(1)	12.073(3)	328.0(1)
29.2	5.600(1)	12.070(3)	327.8(1)

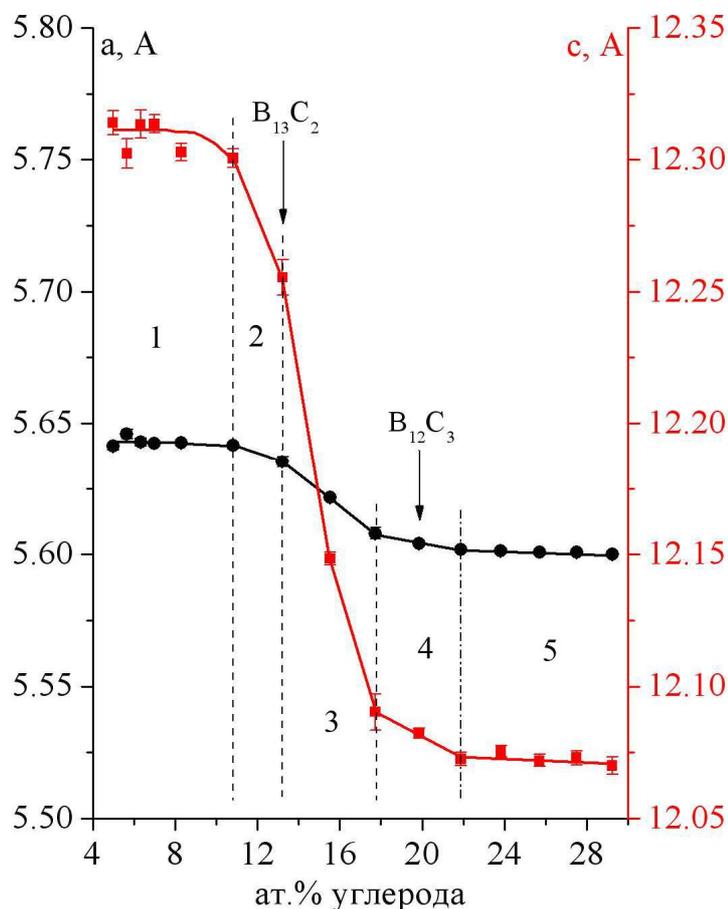


Рисунок 16. Изменения параметров ячейки карбида бора в зависимости от состава.

На рисунках 16 и 17 приведены параметры ячейки карбида бора при различном содержании углерода в исходной шихте. Изменение периодов a и c элементарной ячейки происходит по-разному (рис. 16): период a уменьшается на 0.045 \AA (около 1 %), тогда как период c на 0.243 \AA (около 2 %).

На рисунке 17 помимо параметров ячейки приведены полуширины пиков карбида бора в зависимости от содержания углерода в исходной шихте. Графики показывают, что у карбида бора зависимости параметров ячейки от концентрации углерода имеют нелинейный характер, с увеличением концентрации углерода все параметры ячейки уменьшаются, что отражает упрочнение связей в структуре

карбида бора при увеличении содержания углерода. Полуширина линий (рис. 17г), отражающая степень упорядочения в кристаллах, изменяется при увеличении концентрации углерода, достигая максимума при 13.2 ат.%. При определении полуширины пиков погрешность составляла 0.015° .

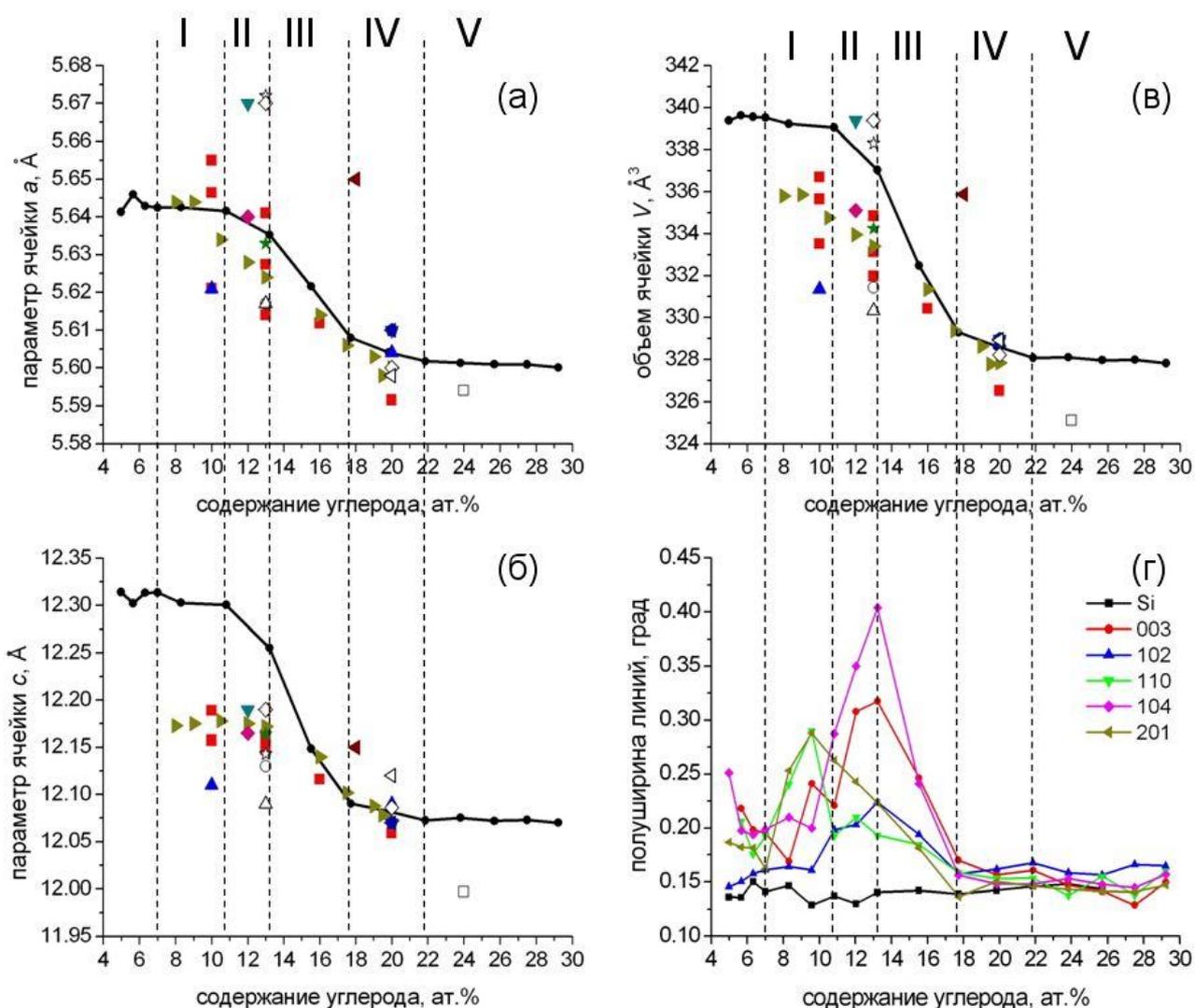


Рисунок 17. Параметры и объем ячейки (а-в) и полуширина пиков (г) карбида бора в зависимости от содержания углерода (на графиках зависимости параметров ячейки значками показаны литературные данные [20,21,28-39]); штриховые вертикальные линии разделяют зоны концентраций с разным наклоном кривой зависимости параметров.

Полученные экспериментальные данные позволяют выделить пять интервалов (рис. 17), в которых параметры ячейки изменяются симбатно, и связать эти интервалы с процессом упорядочения в структуре карбида бора.

В первом интервале (7.0–10.8 ат.% углерода) изменения параметров малозаметны и начинаются с 7 ат.%, также как увеличение полуширины отражений. Предположительный целочисленный состав: $[B_{11}C][BVB]$ или $[B_{12}][CBV]$.

Во втором интервале (10.8–13.2 ат.% углерода) происходит слабое изменение параметров ячейки, весь углерод из шихты входит в структуру карбида бора. Величине $\sigma = 13.2$ ат.% соответствует состав $B_{13}C_2$. Полуширина отражений в этом интервале продолжает увеличиваться, достигая максимума при 13.2 ат.%, что указывает на увеличение разупорядочения. Предположительный целочисленный состав: $[B_{11}C][CBV]$ или $[B_{12}][CBV]$.

В третьем интервале (13.2–17.7 ат.% углерода) происходит самое большое изменение параметров ячейки, увеличение скорости изменения периодов ячейки коррелирует с резким уменьшением полуширины линий карбида бора, что указывает на смену механизма замещения в структуре карбида бора. Предположительный целочисленный состав: $[B_{12}][CBV]$ или $[B_{11}C][CBV]$.

В четвертом интервале (17.7–21.9 ат.% углерода) скорость уменьшения параметров ячейки падает, появляется свободный углерод. Происходит переход к составу B_4C , процесс упорядочения практически закончился, о чем свидетельствуют одинаковые значения полуширины всех отражений карбида бора, которые достигли значений полуширины эталона (кремния). Предположительный целочисленный состав: $[B_{11}C][CBV]$, $[B_{(11-z)}C_{(1+z)}][CBV]$.

В пятом интервале (21.9–29.2 ат.% углерода) все изменения практически закончились – наблюдается очень слабое изменение метрики ячейки, что указывает на возможное незначительное продолжение процесса внедрения углерода в структуру карбида бора. Предположительный целочисленный состав: $[B_{(11-z)}C_{(1+z)}][CBV]$.

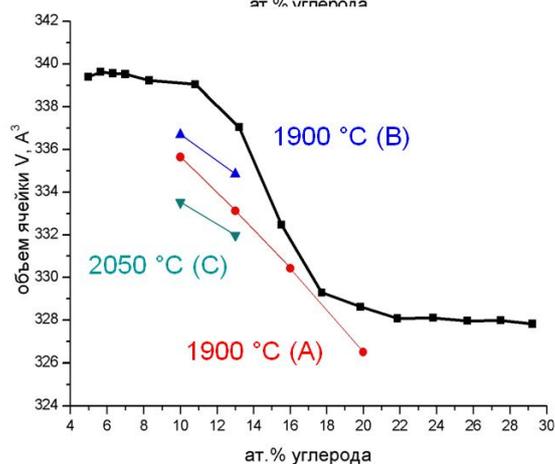
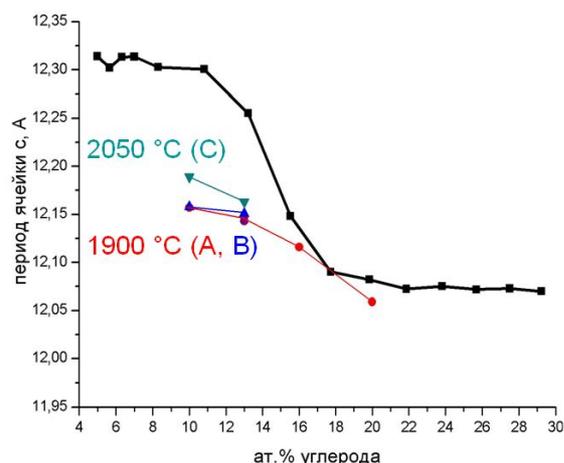
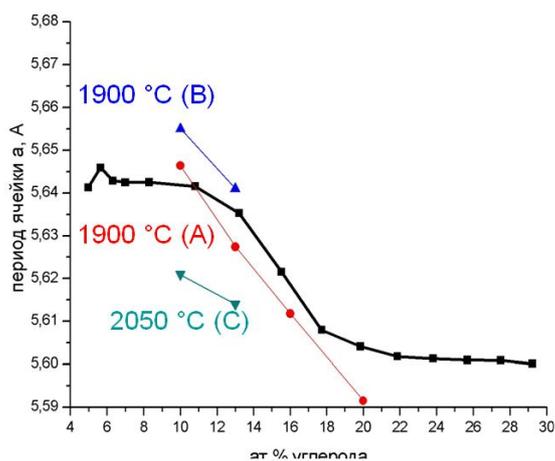
На рис. 17а-в приведено совмещенное представление полученных в данной работе экспериментальных данных с литературными данными [19,20,27-38]. Очевиден разброс параметров ячейки карбида бора в литературных данных при одинаковом химическом составе, особенно при концентрации углерода 13.2 ат.%, где разброс параметров перекрывает почти весь диапазон изменений. Такой разброс параметров ячейки карбида бора является аномальным для кристаллов с ковалентными связями, к которым относится карбид бора, и требует структурного обоснования.

Детальный анализ многочисленных литературных данных по метрике элементарной ячейки в зависимости от химического состава, полученных на порошках и монокристаллах (таблица 3, рисунки 4, 18-20), показывает, что в целом такая зависимость наблюдается.

Таблица 3. Литературные данные РСА карбида бора [20,21,28-39].

σ , %	a , Å	c , Å	V , Å ³	Ссылка
8	5.644	12.173	335.8	[37]
9	5.644	12.175	335.9	[37]
10	5.646	12.157	335.7	[30]
10	5.655	12.158	336.7	[30]
10	5.621	12.189	333.5	[30]
10	5.621	12.110	331.4	[31]
10.5	5.634	12.178	334.8	[37]
12	5.628	12.175	334.0	[37]
12	5.670	12.190	339.4	[39]
12	5.640	12.165	335.1	[32]
13	5.627	12.147	333.1	[30]
13	5.641	12.151	334.8	[30]
13	5.614	12.163	332.0	[30]
13	5.624	12.172	333.4	[37]
13	5.633	12.164	334.3	[29]
13	5.672	12.143	338.3	[28]
13	5.617	12.130	331.4	[35]
13	5.617	12.090	330.3	[34]

16	5.612	12.116	330.4	[30]
16	5.614	12.140	331.3	[37]
17.5	5.606	12.102	329.4	[37]
18	5.650	12.150	335.9	[33]
19	5.603	12.088	328.6	[37]
19.5	5.598	12.078	327.8	[37]
20	5.592	12.059	326.5	[30]
20	5.604	12.090	328.8	[31]
20	5.600	12.072	327.8	[37]
20	5.610	12.070	329,0	[21]
20	5.600	12.086	328.2	[36]
20	5.598	12.120	328.9	[20]
24	5.594	11.997	325.1	[38]



Kwei, Morosin (1996)

1800 °C - 12 часов

размол

1800 °C - 12 часов

размол

таблетки

1900 °C (A, B) и 2050 °C (C) - 8 часов
с одним размол

Рисунок 18. Параметры ячейки карбида бора по данным [30], твердофазный синтез; указана температура и время спекания четырех составов (10, 13, 16 и 20 ат.% углерода, серия A) и двух составов (10, 13 ат.%, серия B и C).

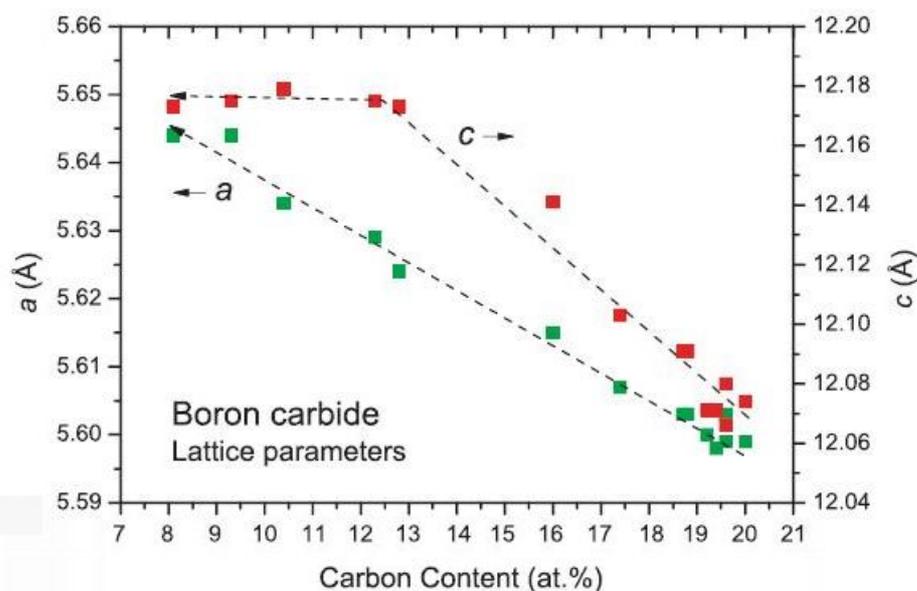


Рисунок 19. Параметры ячейки карбида бора по данным [43].

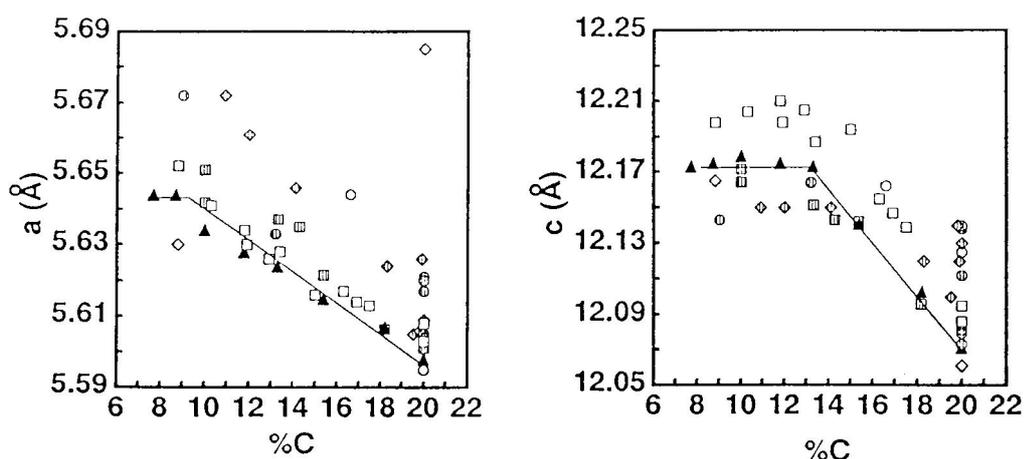


Рисунок 20. Параметры ячейки карбида бора по данным [40].

Попытки уложить экспериментальные точки на график (рис. 19,20) не увенчались успехом, хотя на отдельных участках линейная зависимость просматривается. В этом отношении много сделано в работе [30], на рисунке 18 представлены ее результаты в обработке автора диссертации. Видно, что данные не воспроизводятся и отличия многократно превосходят ошибку измерений, что однозначно указывает на зависимость параметров ячейки от условий синтеза.

Однако, в случае получения карбида бора методом СВС разброс параметров ячейки (при проведении повторных синтезов) оказался существенно меньшим, что позволило получить монотонные кривые, отражающие достижение большей

однородности в условиях СВС, чем при твердофазном синтезе. Однородность условий СВС также подтверждают данные по температуре и скорости горения при синтезе карбида бора различного состава, представленные на рисунке 21: максимальная температура горения составляла $\approx 2000^\circ\text{C}$, скорость горения – ≈ 0.4 см/с.

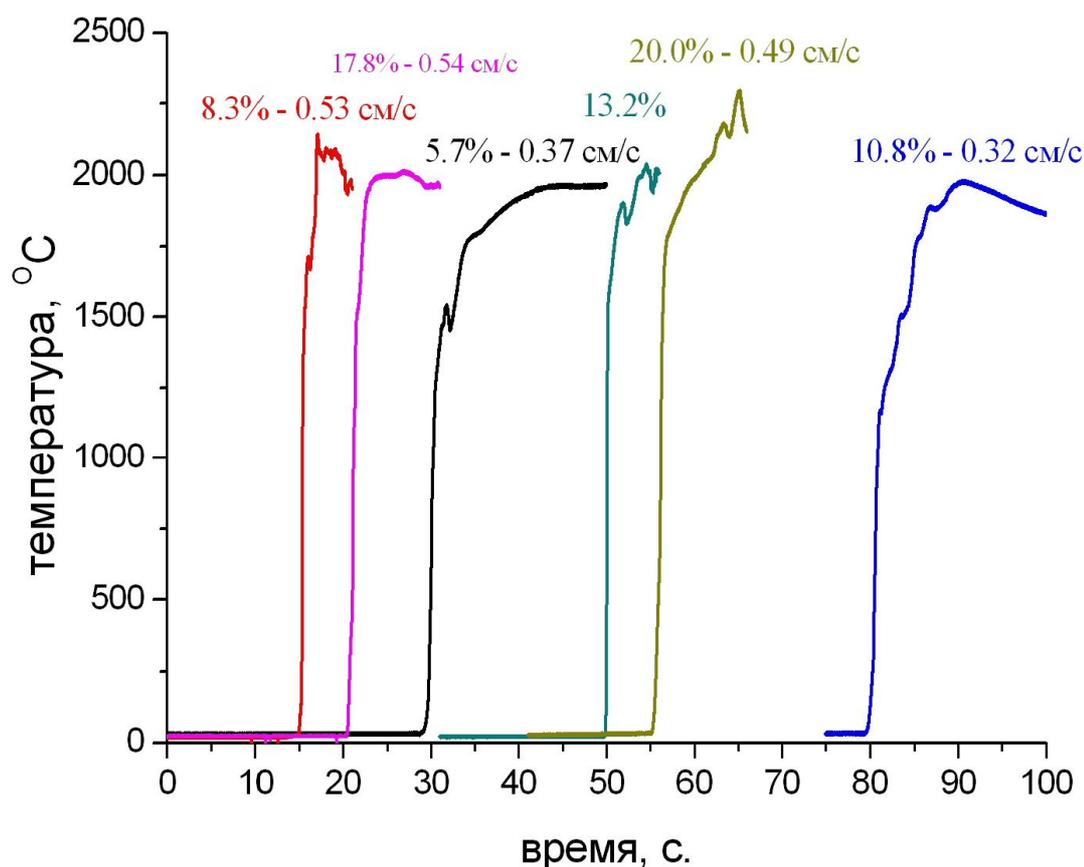


Рисунок 21. Термограммы горения при синтезе карбида бора различного состава, указано содержание углерода в шихте и скорость горения.

3.3 Различное упорядочение углерода в структуре карбида бора

На рисунке 22 приведена структура карбида бора, в которой икосаэдры B_{12} , образующие слои кубической плотнейшей упаковки, связаны между собой трехатомными линейными группами (С–В–В или С–В–С), которые занимают места в октаэдрических пустотах упаковки. Таким образом, линейные группы прочно связывают соседние слои икосаэдров.

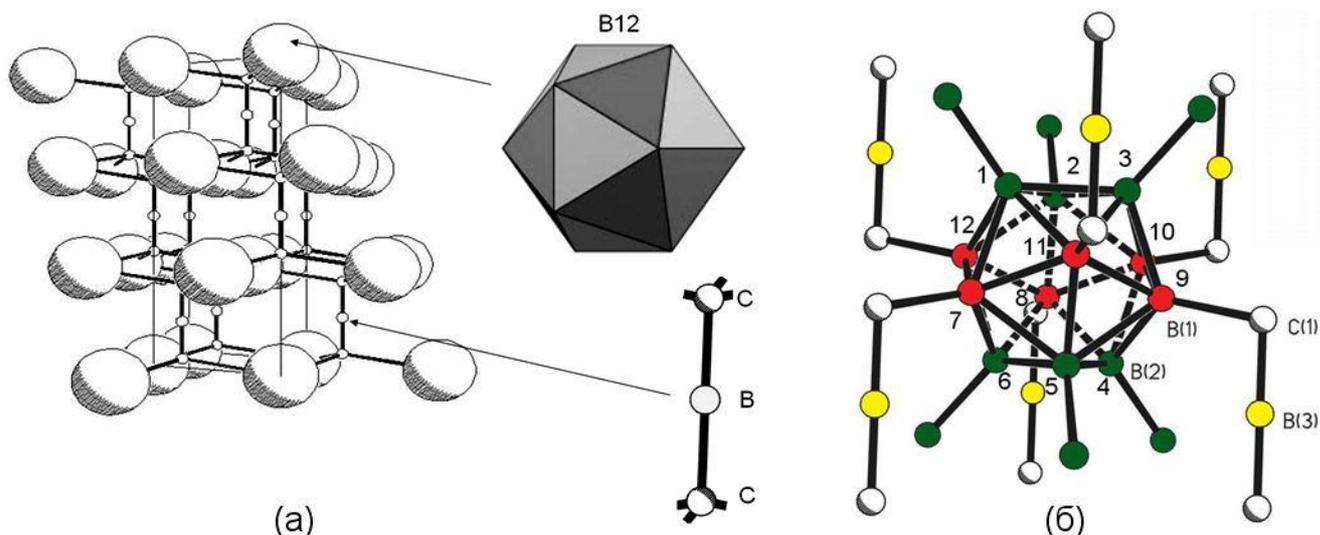


Рисунок 22. Кристаллическая структура карбида бора состава $B_{13}C_2 = [B_{12}][CBC]$ (а) и ее икосаэдрический фрагмент (б).

В структуре карбида бора имеются четыре независимые кристаллографические позиции для атомов бора и углерода (B1, B2, B3, C1), из которых только центральная позиция в линейной группе (B3) занята бором и не может быть занята атомами углерода, в остальных трех позициях атомы углерода могут присутствовать, занимая любое из 12 мест в икосаэдре и из двух мест в линейной группе.

Эта неоднозначность создает условия для разупорядочения атомов углерода по вышеуказанным местам при образовании структуры карбида бора. 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 реализацией различных вариантов такого согласованного размещения (упорядочения) связан разброс параметров ячейки карбида бора при одном и том же составе.

Проблема заключается в том, что в структуре карбида бора имеются не менее трех независимых кристаллографических позиций для размещения атомов углерода, причем между заселенностью этих позиций атомами углерода должна

быть определенной корреляция: то есть к переменному составу добавляется возможность различного упорядочения.

Содержание углерода 13.2 ат.% в карбиде бора (состав $B_{13}C_2$) является особой точкой, в которой, как было показано в разделе 3.2, имеется максимум полуширины рентгеновских пиков. Это связано с тем, что при содержании углерода 13.2 ат.% в структурной единице карбида бора (икосаэдре и линейной группе) содержится два атома углерода (при трех возможных кристаллографических позициях), что создает условия для разупорядочения в структуре. Учитывая наличие в кристалле согласованности расположения структурных групп, многовариантность размещения атомов углерода возрастает, и создаются условия для разупорядочения в структуре, регистрируемого по уширению линий спектра.

Максимум разупорядочения при 13.2 ат.% углерода подтверждается зависимостью электропроводности от состава по данным работы [43], которая приведена на рисунке 23 и похожа на зависимость полуширины линий карбида бора, характеризующую разупорядочение (рис. 17Г).

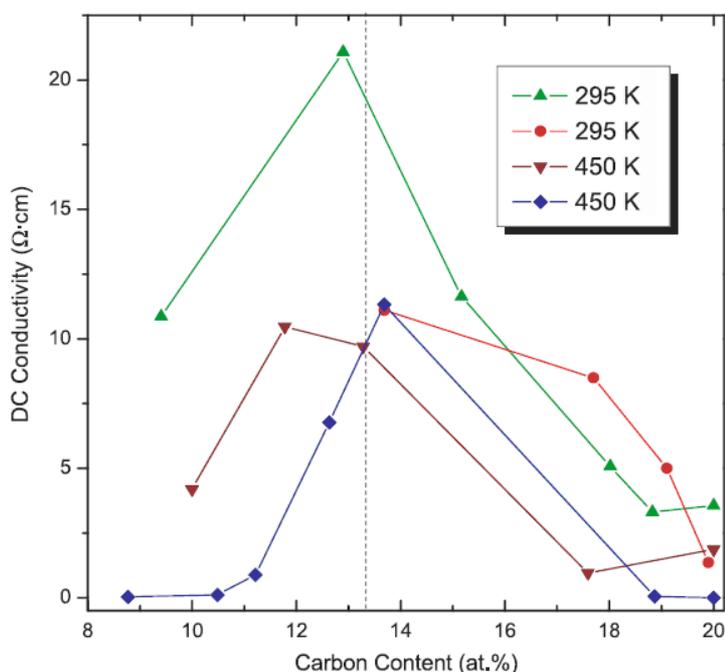


Рисунок 23. Зависимость проводимости карбида бора от состава при разных температурах по данным работы [43].

3.4 Изменение структурных параметров при изменении условий синтеза

В отдельной серии экспериментов с помощью химических добавок изменялась температура горения при синтезе карбида бора (от 1500 до 2500°C). Были синтезированы 4 состава карбида бора (10.8, 13.2, 17.7, 25.6 ат.% углерода в шихте) с добавлением в исходную шихту оксида магния для уменьшения температуры горения (10.8 и 17.7 ат.% углерода) и перхлората магния для увеличения температуры горения (13.2, 17.7, 25.6 ат.% углерода в шихте). На рисунке 24 приведены температурные профили, полученные при синтезе карбида бора (содержание углерода 17.7 ат.%) с добавлением оксида или перхлората магния в исходную шихту, в таблице 4 приведены зарегистрированные максимальные температуры и скорости горения.

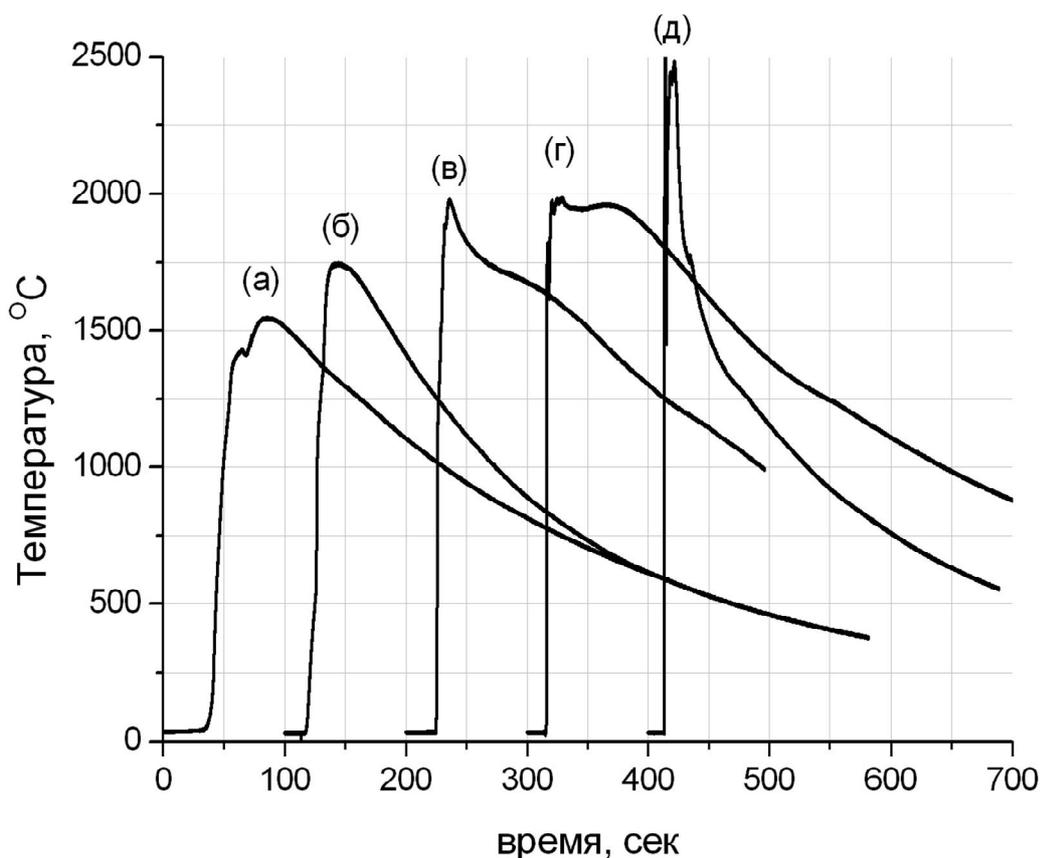


Рисунок 24. Термограммы синтеза карбида бора с добавлением в исходные шихту (проценты весовые) 35 % MgO (а), 30 % MgO (б), 10 % Mg(ClO₄)₂ (г), 30 % Mg(ClO₄)₂ (д) и без дополнительных добавок (в).

Таблица 4. Параметры горения при синтезе карбида бора в разных условиях.

Концентрация добавки, вес. %	Добавка MgO			Добавка Mg(ClO ₄) ₂	
	35	30	0	10	30
Температура горения, °С	1550	1740	1980	1990	2470
Скорость горения, см/с	0.05	0.07	0.54	0.61	2.18

Видно, что параметры горения хорошо согласуются с типом и содержанием добавок: при добавлении оксида магния в шихту температура и скорость горения уменьшаются за счет разбавления, а при добавлении перхлората магния – увеличиваются за счет выделения дополнительного тепла.

На рисунках 25 и 26 приведены рентгенограммы карбида бора, синтезированного при уменьшенной температуре (рис. 25) и при увеличенной температуре (рис. 26).

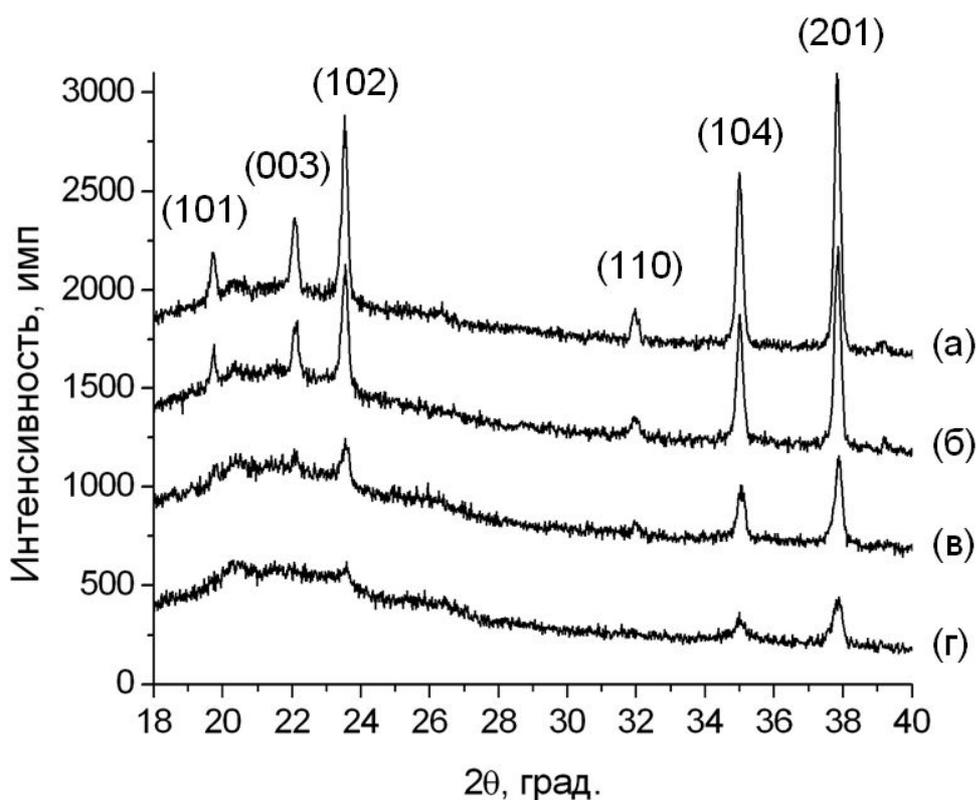


Рисунок 25. Рентгенограммы карбида бора (18 ат.% углерода), полученного с добавлением 20 % (б), 30 % (в), 35 % (г) MgO и без MgO (а).

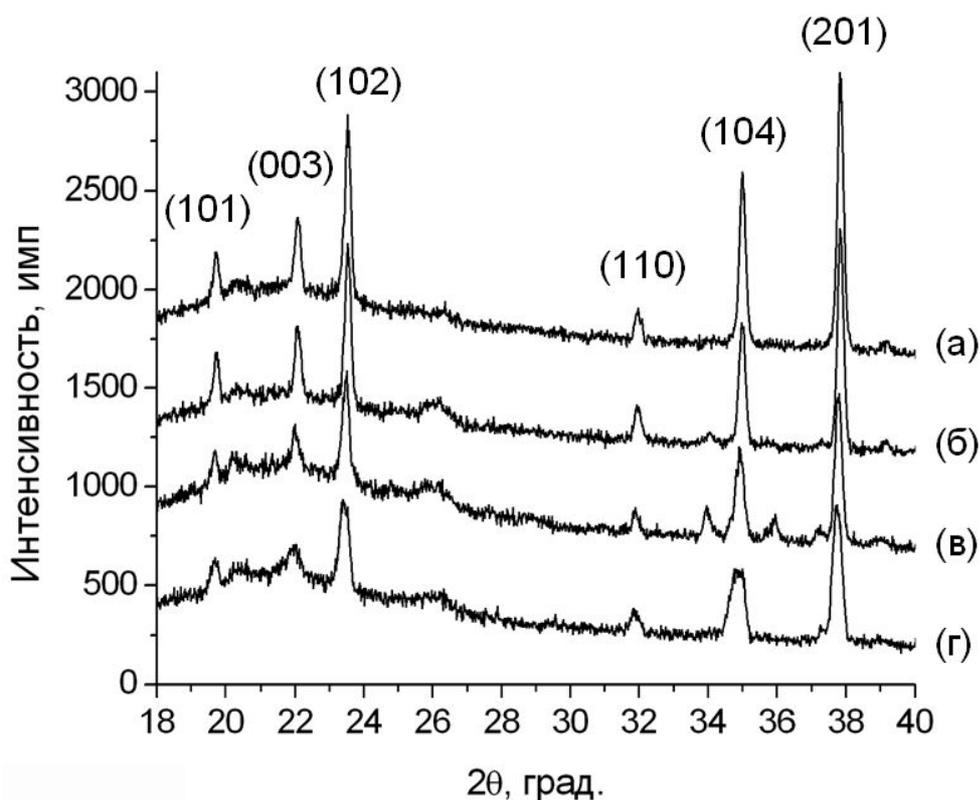


Рисунок 26. Рентгенограммы карбида бора (18 ат.% углерода), полученного с добавлением 10 % (б), 20 % (в), 30 % (г) $Mg(ClO_4)_2$ и без $Mg(ClO_4)_2$ (а).

Приведенные рентгенограммы показывают, что основным продуктом синтеза является карбид бора, также присутствует небольшое количество свободного углерода ($2\theta \approx 26.3^\circ$) и соединения $B_{25}C_4Mg_{1.42}$ (рис. 26в). Основные различия рентгенограмм связаны с содержанием в исходной шихте специальных добавок, влияющих на условия синтеза.

На рисунке 27 приведено сравнение параметров ячейки и полуширины отражения (104) карбида бора, синтезированного в одинаковых условиях (без дополнительных добавок в шихту) с параметрами ячейки карбида бора, при синтезе которого были использованы дополнительные добавки. Видно, что при изменении условий синтеза параметры ячейки карбида бора и полуширина его отражений изменяются.

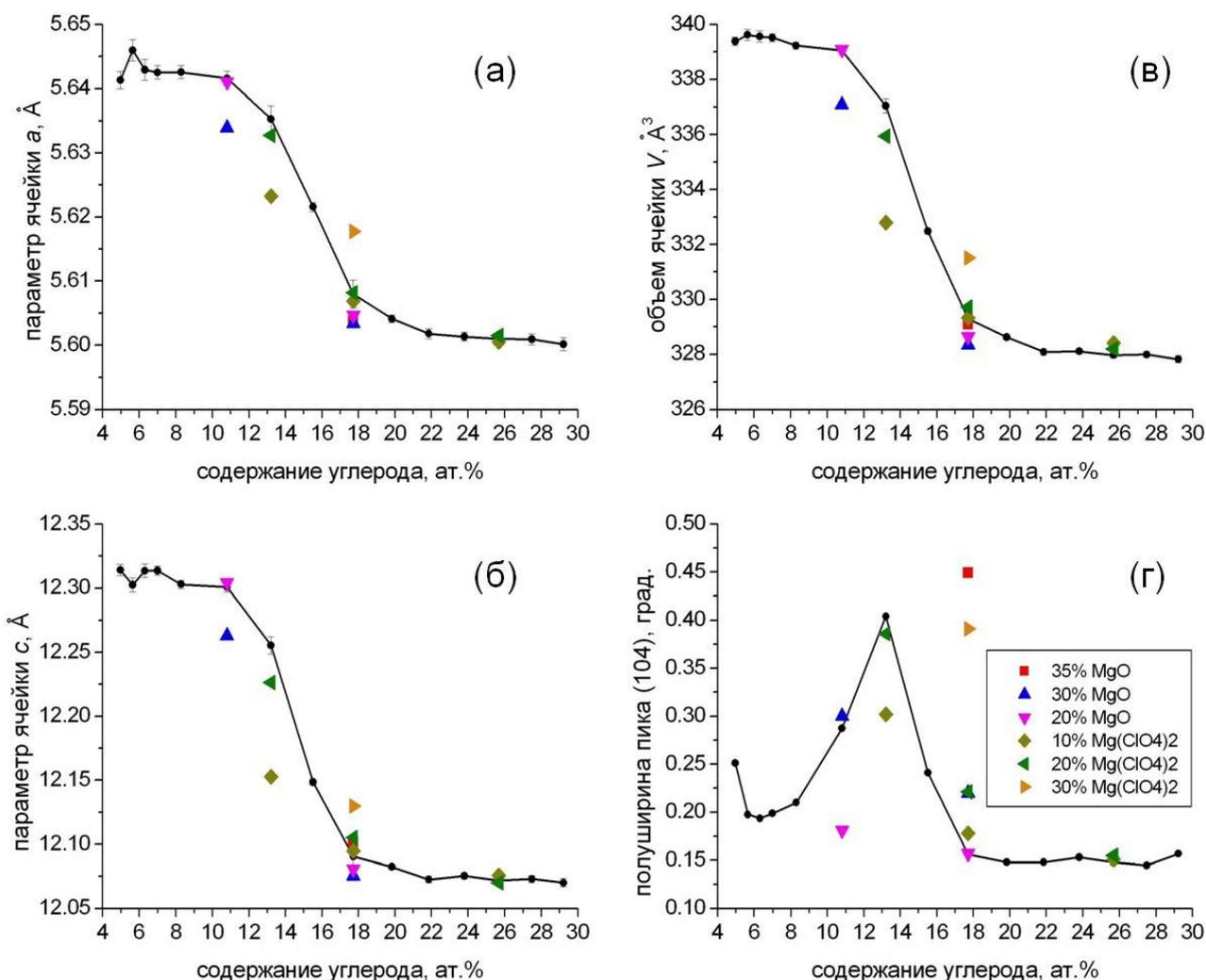


Рисунок 27. Параметры (а,б) и объем (в) ячейки и полуширина отражения (104) (г) карбида бора, синтезированного при температуре $\approx 2000^\circ\text{C}$ (кривая на графиках) и при температурах $1500\text{-}2500^\circ\text{C}$ (точки на графиках).

Для 10.8 ат.% углерода добавка 20 % MgO не влияет на параметры ячейки, а при 30 % MgO параметры уменьшаются (что свидетельствует о влиянии на структуру). Для состава 13.2 ат.% углерода параметры ячейки уменьшается при добавке 10 % $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ (при добавке 20% $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ параметры не меняются). Для 17.7 ат.% углерода влияние добавок незначительное, за исключением добавки 30 % $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$, при которой параметры увеличиваются, отражая разупорядочение в структуре, что подтверждается полушириной отражения (104). Для состава 25.6 ат.% углерода (в шихте) влияние добавок не наблюдается.

Также следует отметить, что с увеличением содержания добавок оксида и перхлората магния уменьшается степень кристалличности конечного продукта. Изменение полуширины отражений карбида бора также указывает на увеличение дефектности продукта. Обработка показала, что влияние добавок неоднозначно: (1) оно отсутствует, (2) изменяет параметры ячейки, (3) изменяет полуширину пиков, (4) изменяет и полуширину, и параметры ячейки. Однако, в области, где формирование карбида бора закончено, никакого влияния добавок не обнаружено.

Таким образом, при изменении условий синтеза карбида бора показано, что параметры ячейки и полуширина линий действительно изменились, отражая иное упорядочение углерода в структуре карбида бора. Более того, целенаправленно изменяя условия СВС, удалось впервые получить новое соединение, структура и некоторые свойства которого будут рассмотрены в главе 4.

3.5 Структурное моделирование карбида бора

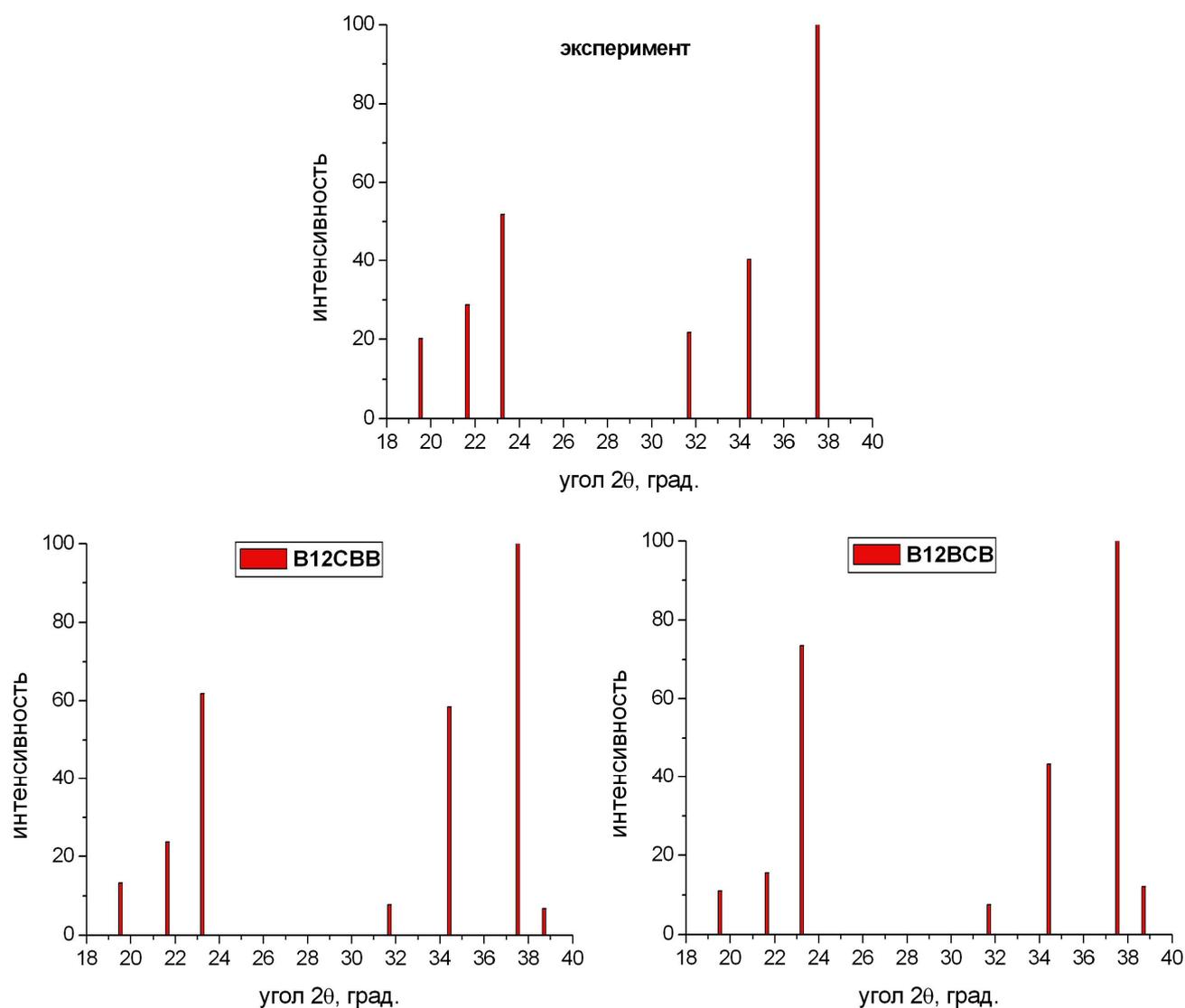
Под структурным моделированием понимается расчетная операция получения теоретического рентгеновского спектра (угловое положение линий и их интенсивность) при направленной модификации модели известной атомно-кристаллической структуры. Расчет при моделировании ведется по формуле (7). Схема расчета: задается пространственная группа, периоды элементарной ячейки (a , b , c , α , β , γ), сорт атома, его координаты (x , y , z) и заселенность позиций. Расчет производился в программе REFLAT [86].

Для расчетов модельных структур карбида бора было принято: пространственная группа $R \bar{3}m$, параметры ячейки $a = 5.643 \text{ \AA}$ и $c = 12.314 \text{ \AA}$ (состав с одним атомом углерода в структурной единице), $a = 5.635 \text{ \AA}$ и $c = 12.255 \text{ \AA}$ (состав с двумя атомами углерода в структурной единице), $a = 5.604 \text{ \AA}$ и $c = 12.082 \text{ \AA}$ (состав с тремя атомами углерода в структурной единице). Вышеописанные параметры ячейки взяты из экспериментальных данных настоящей работы, координаты атомов взяты из работы [38].

На рисунках 28-30 приведены результаты расчетов 15 моделей, в том числе и невероятных (заданы модели с атомом углерода в середине линейной группы).

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

На рисунке 28 показаны экспериментальные результаты и результаты моделирования для структуры карбида бора с одним атомом углерода в структурной единице. Наилучшее совпадение с экспериментом наблюдается у структуры $[B_{11}(C1)][BVB]$, что не противоречит литературным данным [30].



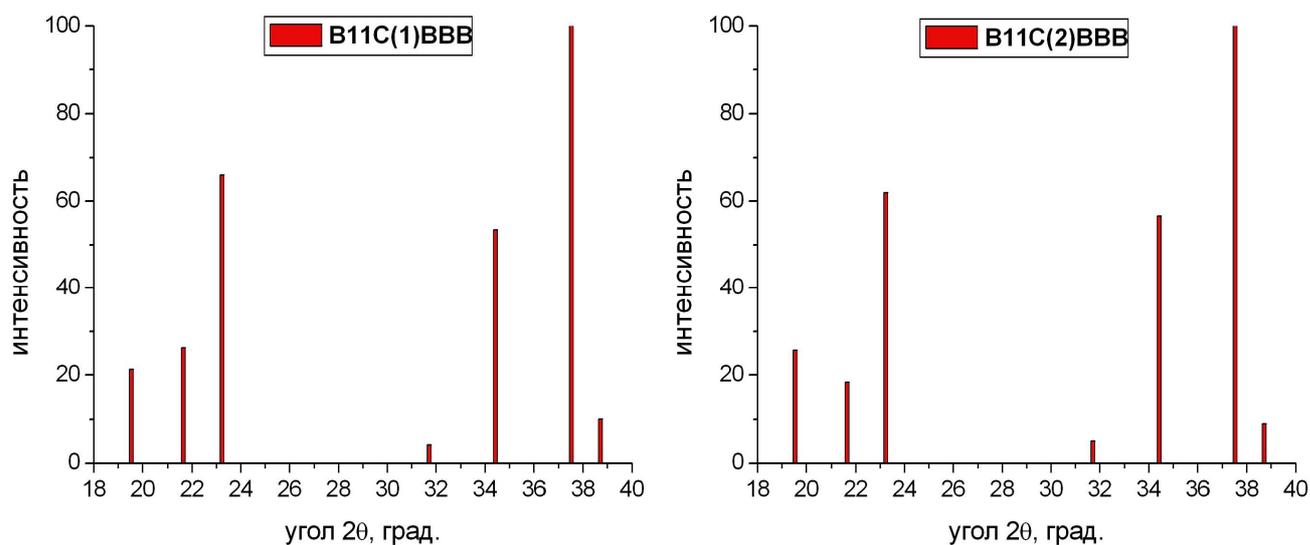
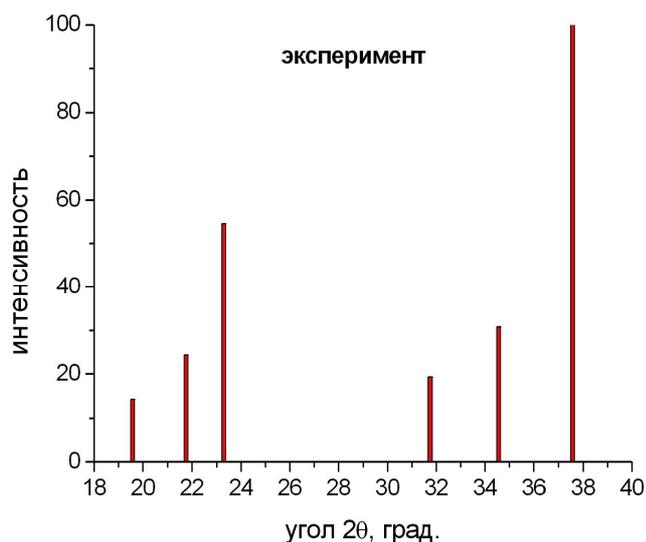
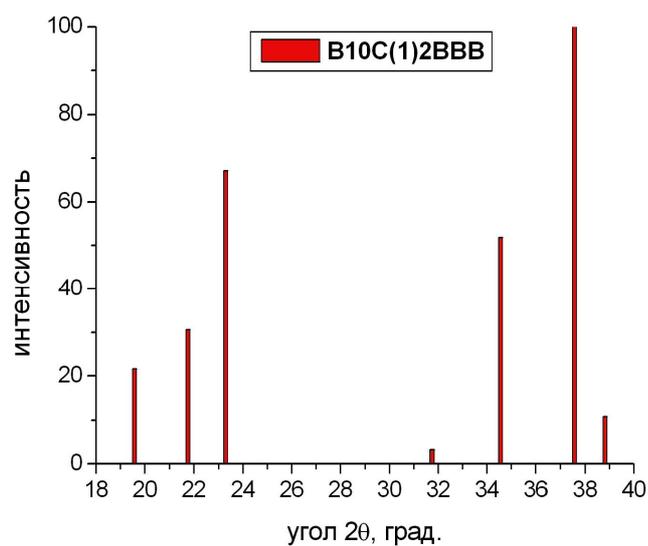
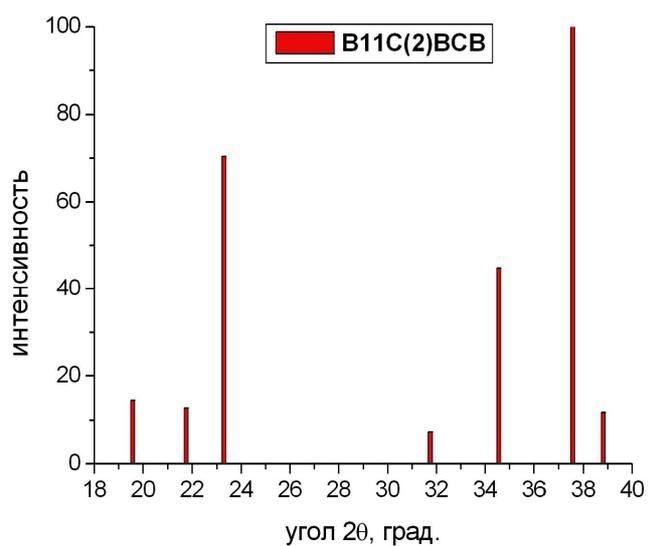
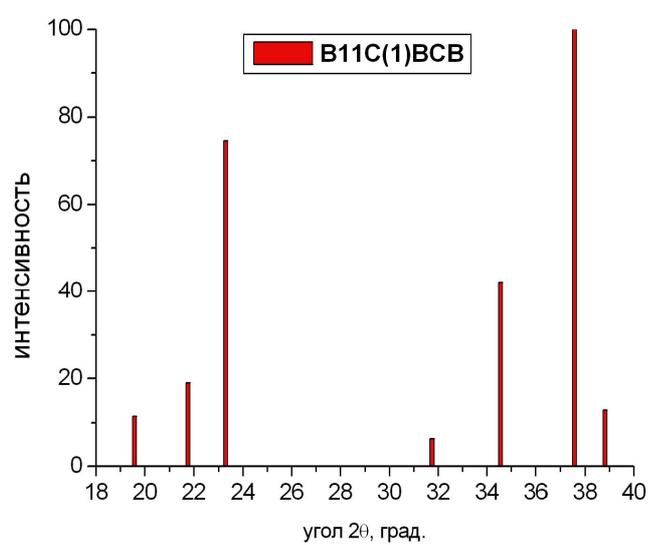
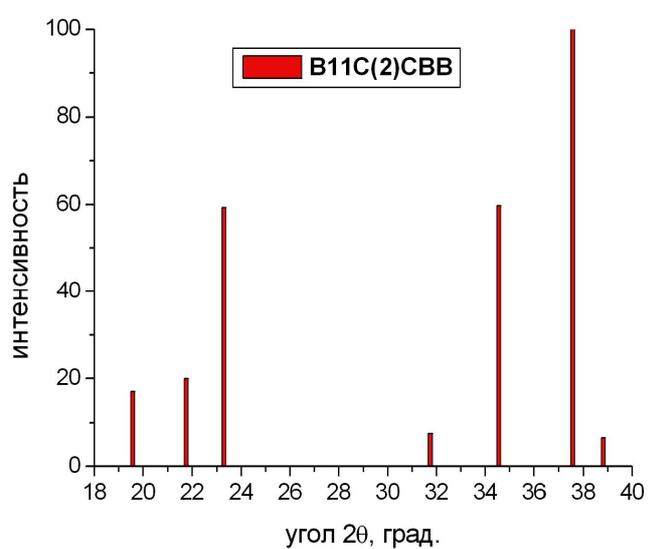
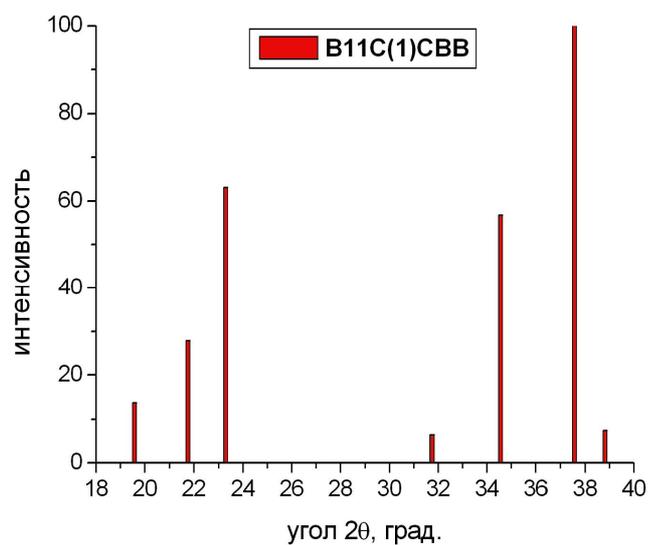
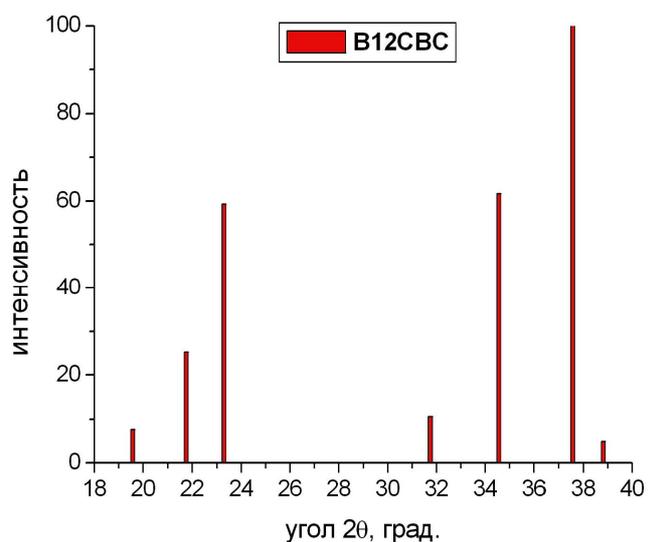


Рисунок 28. Результаты структурного моделирования карбида бора с одним атомом углерода в структурной единице.

На рисунке 29 показаны экспериментальные результаты и результаты моделирования для структуры карбида бора с двумя атомами углерода в структурной единице. Наилучшее совпадение с экспериментом наблюдается у структуры $[B_{11}(C_2)][CBV]$.





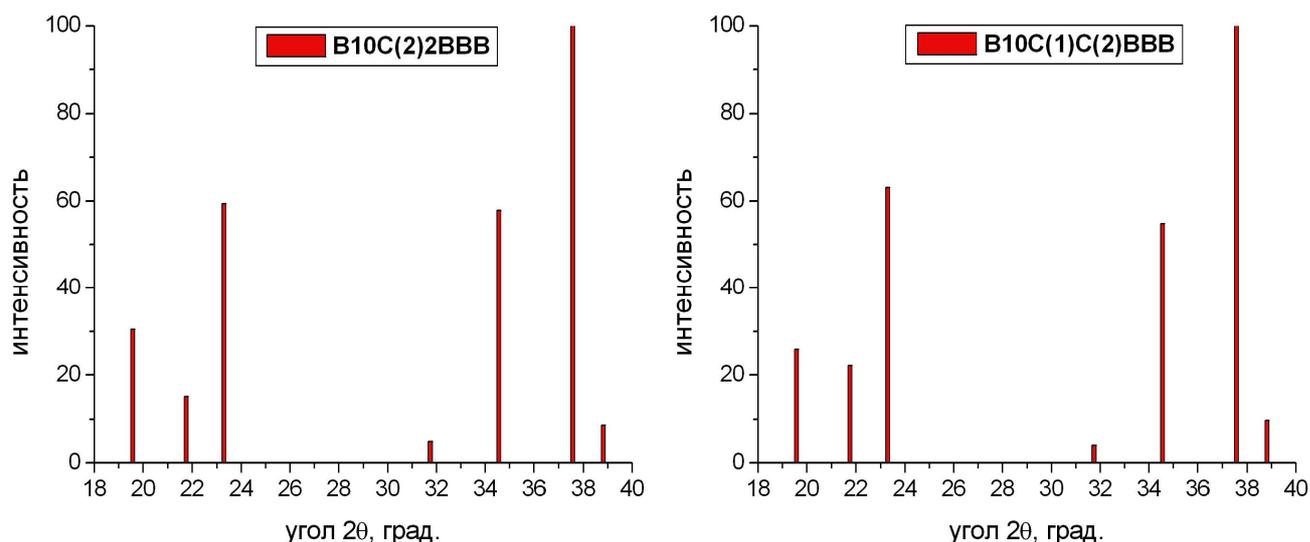
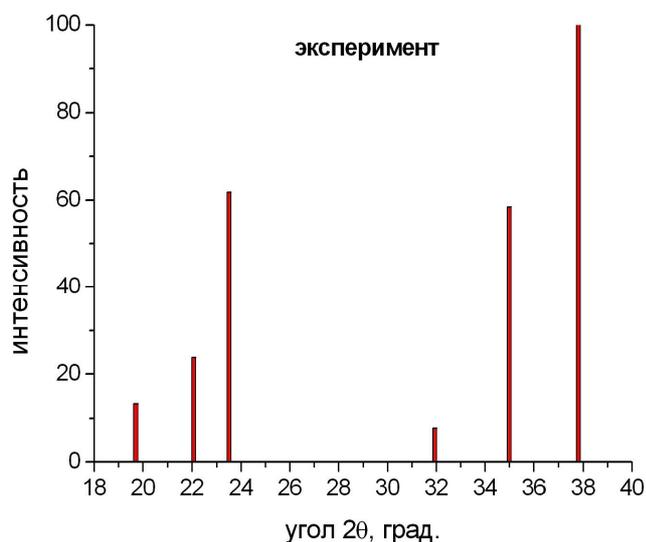


Рисунок 29. Результаты структурного моделирования карбида бора с двумя атомами углерода в структурной единице.

На рисунке 30 показаны экспериментальные результаты и результаты моделирования для структуры карбида бора с тремя атомами углерода в структурной единице. Наилучшее совпадение с экспериментом наблюдается у структуры $[B_{11}C(1)][C_3B]$.



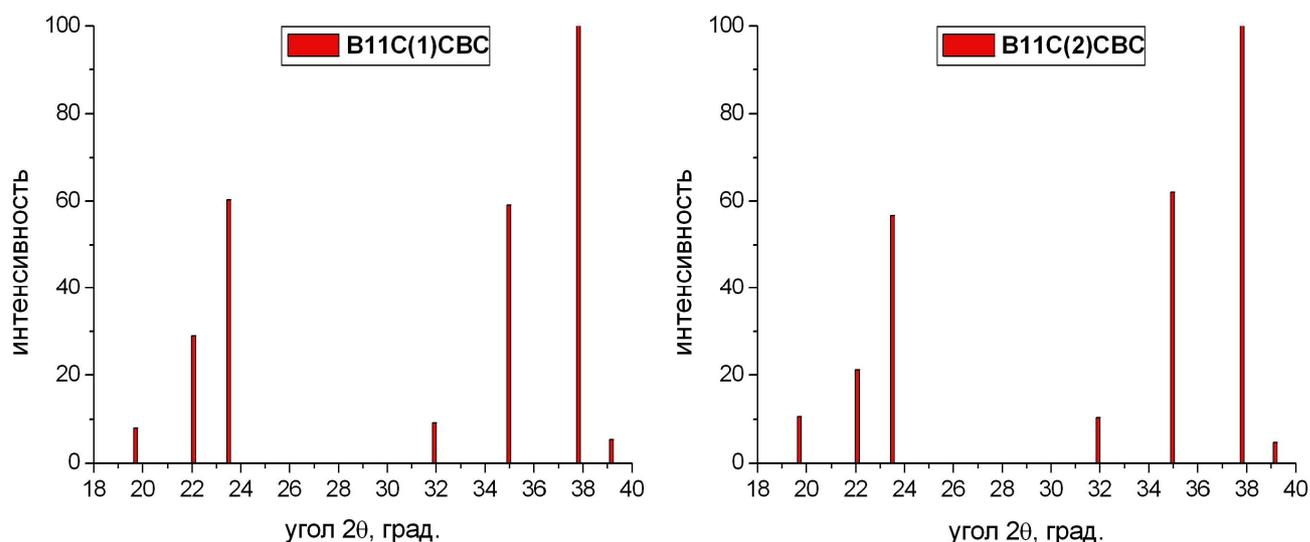


Рисунок 30. Результаты структурного моделирования карбида бора с тремя атомами углерода в структурной единице.

Таким образом, проведенное структурное моделирование карбида бора по расположению атомов углерода в структурных единицах позволило выявить наиболее вероятные модели и установить наиболее вероятные места внедрения углерода в структуру карбида бора в предположении идеального упорядоченного кристалла.

3.6 Результаты исследования карбида бора методом СЭМ и химического анализа

Микрофотографии кристаллов карбида бора показаны на рисунке 31. Порошок карбида бора состоит из близких по размеру кристаллов (около 5 мкм) с хорошо выраженной огранкой и переходом от преимущественно пластинчатой к изометрической форме с увеличением содержания углерода.

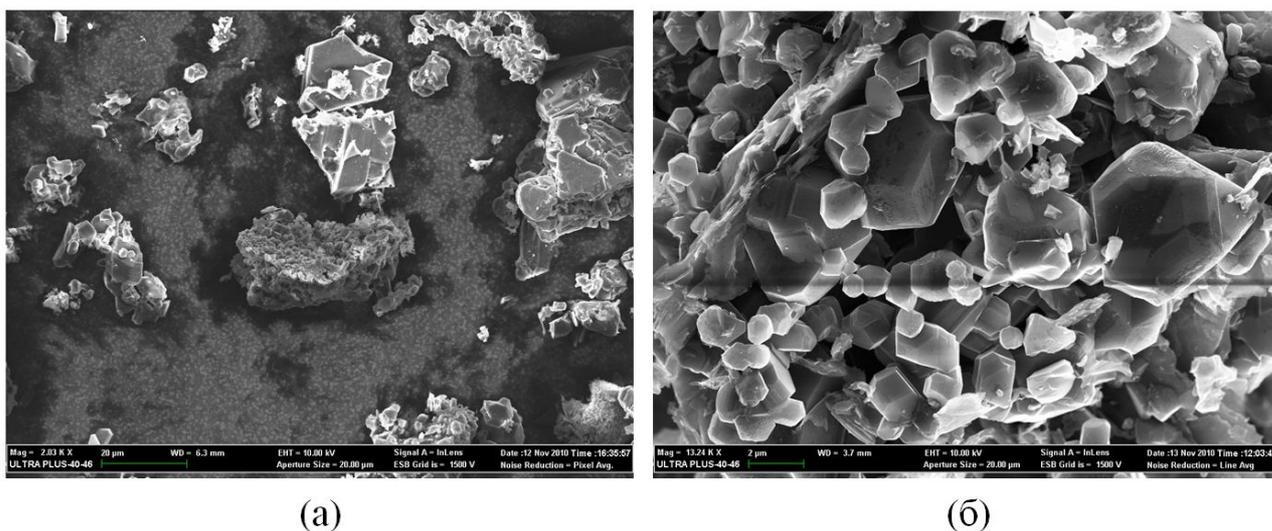


Рисунок 31. Микрофотографии кристаллов карбида бора состава 10.8 ат.% углерода (а) и 20 ат.% углерода (б), полученные методом СЭМ.

Контроль состава полученных образцов карбида бора осуществлялся химическим анализом, результаты представлены в таблице 5. Погрешность определения углерода при химическом анализе не превышает 1 %. Из таблицы следует, что при синтезе методом СВС весь углерод остается в продукте. Следует отметить, что после 20 ат.% (в шихте) наряду с кристаллами карбида бора появляется свободный углерод, который регистрируется на рентгенограммах.

Таблица 5. Сравнение данных химического анализа с расчетными данными

Образец	Расчетное содержание углерода в шихте, ат.%	Содержание углерода по химическому анализу, ат.%
732	4.3	4.7
513	5.0	5.8
514	5.7	6.3
515	6.3	6.8
447	7.0	8.0
430	8.3	8.9
431	10.8	11.8
432	13.2	14.0
433	15.5	15.9
516	17.7	19.2
434	19.8	19.9

438	27.5	27.3
793	17.7	18.2
794	17.7	18.8
801	17.7	20.1
797	17.7	19.1
798	17.7	17.2

3.7 Динамическая рентгенография карбида бора

В этом разделе работы ставилась задача методом динамической рентгенографии определить наличие стадийности при синтезе карбида бора B_4C из элементов. Вследствие слабой экзотермичности реакции смеси $4B+C$, инициировать реакцию напрямую не удалось. Для реализации синтеза карбида бора из элементов была применена «химическая печка»: использовался внешний источник тепла от реакции порошковой смеси $Ti+B$. Смесь $4B+C$ равномерно наносилась на одну сторону таблетки из смеси $Ti+B$ ($25 \times 20 \times 6$ мм³), толщина слоя $4B+C$ составляла 0.5-0.8 мм. Горение инициировалось подачей теплового импульса на торец образца с помощью вольфрамовой спирали. Время экспозиции единичной рентгенограммы составляло 0.5 секунды. Регистрация температуры осуществлялась термопарой, находящейся в контакте с поверхностью образца. Результаты дифракционного эксперимента и регистрации температуры представлены на рисунке 32.

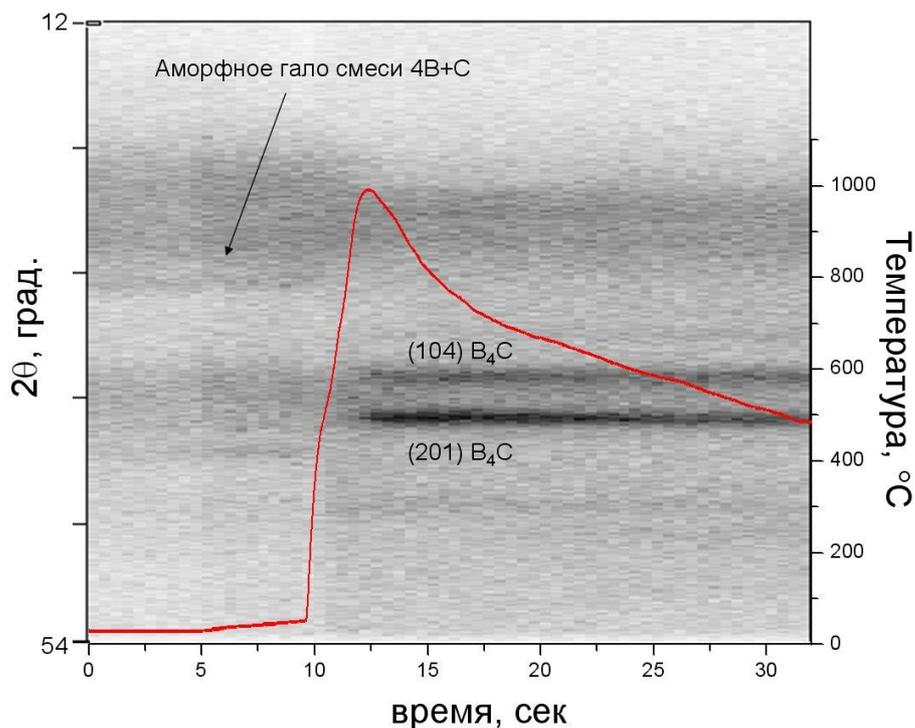


Рисунок 32. Дифракционная картина образования карбида бора из смеси 4В+С и термограмма процесса.

Исходная аморфная смесь начинает реагировать и кристаллизоваться на 12 секунде, причем обе самых сильных линии карбида бора появляются одновременно и в последующие 20 секунд слабо изменяются.

Исходя из полученной дифракционной картины процесса, можно утверждать, что реакция образования карбида бора при его синтезе из элементов протекает в одну стадию.

На основе вышеописанного и полученных структурных данных по исследованию порошков и монокристаллов карбида бора целесообразно продолжение работы по установлению вариантов размещения углерода, оценке степени упорядоченности структуры с использованием структурного и кристаллохимического моделирования, а также квантово-химических расчетов с целью поиска подходов для управления процессом упорядочения в этой структуре.

ГЛАВА 4. КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА $B_{25}C_4Mg_{1.42}$

В этой главе представлены результаты исследования кристаллической структуры и свойств соединения $B_{25}C_4Mg_{1.42}$, исследования проведены автором совместно с коллегами В.И. Пономаревым, С.В. Коновалихиным и В.И. Вершинниковым.

4.1 Получение кристаллов соединения $B_{25}C_4Mg_{1.42}$ и их идентификация

При рентгенофазовом анализе в спектре карбида бора, полученного методом СВС при повышенной температуре горения, обнаружены неизвестные отражения (рис. 26в). В центральной части спека (рисунок 33а) найдена область, отличающаяся цветом. Из этой области после отмывки получены кристаллы нового соединения (наряду с кристаллитами карбида бора).

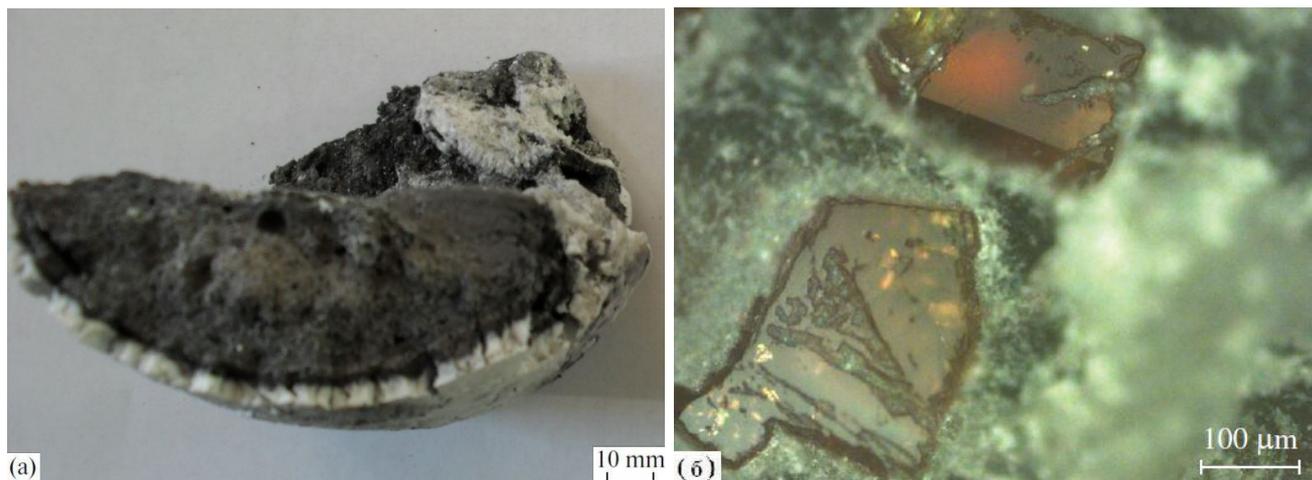


Рисунок 33. Продукт синтеза (а) и полученные кристаллы $B_{25}C_4Mg_{1.42}$ (б).

Визуально было установлено, что в выделенной области присутствуют кристаллы двух типов (по размеру): черные кристаллиты размером 5-20 мкм (карбид бора) и монокристаллы размером до 1 мм (рисунок 33б), имеющие пластинчатую и изометричную форму без четкой огранки, цвет от янтарного до черного. При отмывке конечного продукта синтеза кислотой кристаллы не растворились, что указывает на кислотостойкость полученного соединения. Отделение монокристаллов от порошка карбида бора проводилось с помощью

просеивания на ситах (63, 125, 200, 400, 630 мкм). По цвету кристаллы были разделены вручную под оптическим микроскопом.

Рентгенофазовый анализ (РФА) порошка крупных монокристаллов показал, что такое соединение в базе данных PDF-2 (Release 2011) 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 α (таблица 6). Кристаллы имеют пространственную группу P2₁/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, $\rho_{\text{репт}} = 2.505$ г/см³. Число измеренных рефлексов с $I > 2\sigma(I) = 3326$, $R_{\text{factor}} = 0.032$.

Таблица 6. Основные экспериментальные данные РСА монокристалла B₂₅C₄Mg_{1.42}, в данных [54] в скобках указаны переставленные параметры c и a .

Параметр	Данные этой работы	Данные работы [54]
a	9.626(1) Å	(9.602) 8.938(1) Å
b	11.329(1) Å	5.651(1) Å
c	8.966(1) Å	(8.938) 9.602(1) Å
β	105.80(3)°	105.86(1)°
Объем элементарной ячейки (V)	940.8(2) Å ³	466.58 Å ³
Пространственная группа	P2 ₁ /c	C2/m
Рентгеновская плотность	2.505 г/см ³	2.525 г/см ³
Коэффициент поглощения	0.195 мм ⁻¹	0.2 мм ⁻¹
Длина волны	0.71069 Å	0.71073
Монохроматор	graphite	graphite
θ (min)	2.97°	3.5°
θ (max)	35.84°	35.0°
Общее число рефлексов	4090	3589
Число рефлексов с $I > 2\sigma(I)$	3326	964
Число определяемых параметров	279	87
R-фактор общий	0.042	0.0336
R-фактор $I > 2\sigma(I)$	0.032	0.0290

На основе рентгеноструктурного эксперимента (табл. 6) структура была определена прямым методом и уточнялась полноматричным МНК в анизотропном приближении для всех найденных позиций 33 атомов до $R = 0.032$ по программам SHELXL-86 [87] и SHELXL-93 [88]. С помощью кристаллохимического анализа межатомных расстояний выделено два икосаэдра B_{12} , соединяющие их группы C–B–C и C=C, а также 4 разупорядоченных позиции, в которые были помещены атомы магния.

В ходе уточнения так же варьировались заселенности позиций (q) четырех атомов магния, каждая из которых находится на расстоянии 0.3–0.4 Å друг от друга. Для атомов Mg(1), Mg(2), Mg(3) и Mg(4) получены следующие значения заселенности q : 0.80(1), 0.49(1), 0.08(1) и 0.08(1).

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 7).

Таблица 7. 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

4.2 Рентгенографический анализ $B_{25}C_4Mg_{1.42}$

Методом РФА были исследованы порошки, полученные из черных и янтарных кристаллов, рентгенограммы которых несколько различались по угловому положению и интенсивностям отдельных пиков. Рентгенограмма порошка из монокристаллов соединения $B_{25}C_4Mg_{1.42}$ приведена на рисунке 34; на спектре видно, что наряду с $B_{25}C_4Mg_{1.42}$ в порошке присутствует графит и небольшое количество карбида бора.

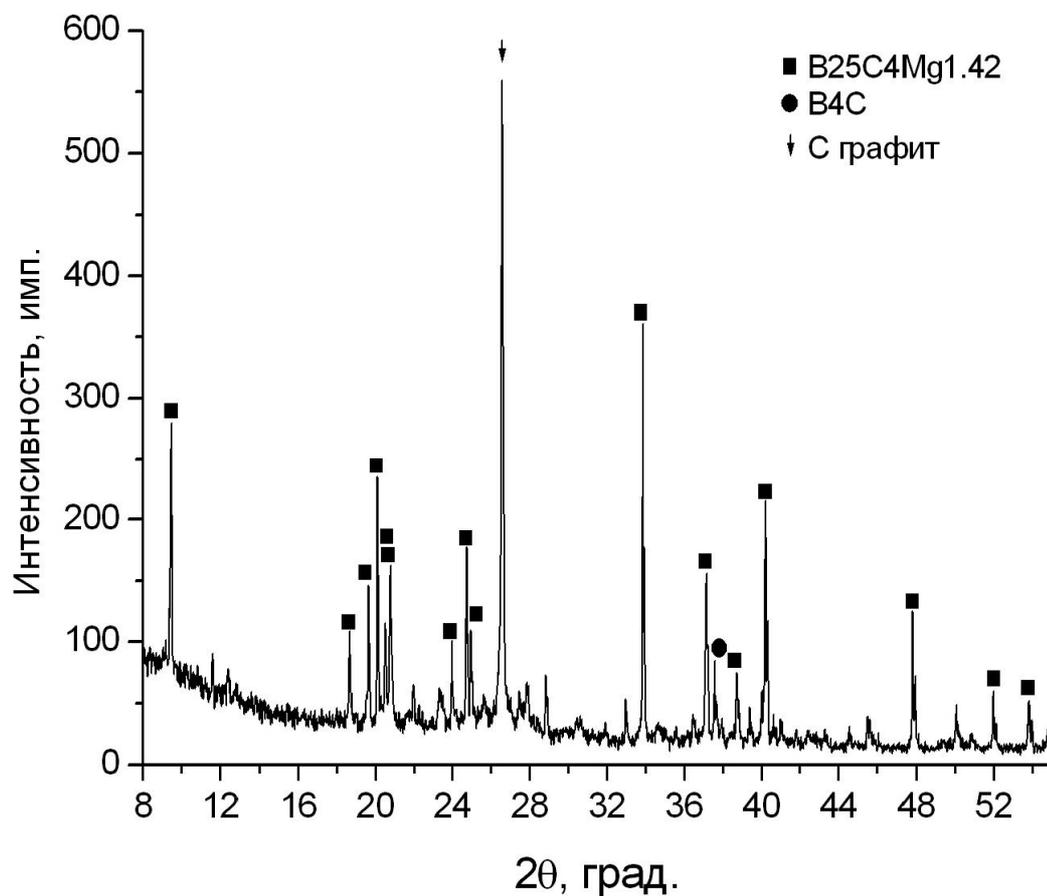


Рисунок 34. Рентгенограмма соединения B₂₅C₄Mg_{1.42}.

В таблице 8 приведены индексы, межплоскостные расстояния и интенсивности рентгеновского спектра соединения B₂₅C₄Mg_{1.42} (рисунок 34).

Таблица 8. Параметры рентгенограммы соединения B₂₅C₄Mg_{1.42}.

Индексы отражения	Межплоскостное расстояние, Å	Угол 2θ, град. (для Cu K _α)	Интенсивность отражения, %
100	9.340	9.461	43
021	4.751	18.661	19
-121	4.513	19.656	29
-102	4.411	20.116	54
002	4.327	20.507	23
210	4.272	20.778	31
-202	3.708	23.980	18

-221	3.598	24.726	39
102	3.565	24.957	20
-123	2.645	33.860	100
240	2.419	37.140	37
-402	2.323	38.735	14
-104	2.240	40.222	57
-502	1.901	47.810	36
-144	1.757	51.992	14
-225	1.702	53.825	10

Параметры ячейки полученных кристаллов (черных и янтарных), а также параметры ячейки, рассчитанные по порошковым рентгенограммам $B_{25}C_4Mg_{1.42}$, приведены в таблице 9. Рентгенограмма, приведенная на рисунке 34, соответствует параметрам ячейки порошка янтарных кристаллов ($a = 9.653$, $b = 11.335$, $c = 8.972 \text{ \AA}$, $\beta = 105.88^\circ$).

Таблица 9. Параметры ячейки $B_{25}C_4Mg_{1.42}$.

Параметр ячейки	Моно-кристалл красный	Моно-кристалл янтарный	Моно-кристалл черный	Порошок янтарный	Порошок черный
a	9.626	9.618	9.618	9.653	9.622
b	11.329	11.300	11.321	11.335	11.308
c	8.966	8.957	8.971	8.972	8.937
β	105.80	105.82	105.79	105.88	105.75
V	940.8	936.60	939.95	939.27	935.89

Заметна разница в значениях, однако закономерности не выявлены, необходимы детальные исследования кристаллов всей цветовой палитры: желтый, янтарный, красный, вишневый, темно-коричневый, черный. Цвет кристаллов, по-видимому, обусловлен количеством магния в структуре (в янтарных кристаллах

магния меньше, в черных больше), что подтверждают данные работы [54]. Изменения параметров ячейки, вероятно, также отражают различное количество и разупорядоченность атомов магния в структуре $B_{25}C_4Mg_{1.42}$.

4.3 Анализ кристаллической структуры $B_{25}C_4Mg_{1.42}$

Проекция структуры $B_{25}C_4Mg_{1.42}$ на плоскость aOc показана на рисунке 35. 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.

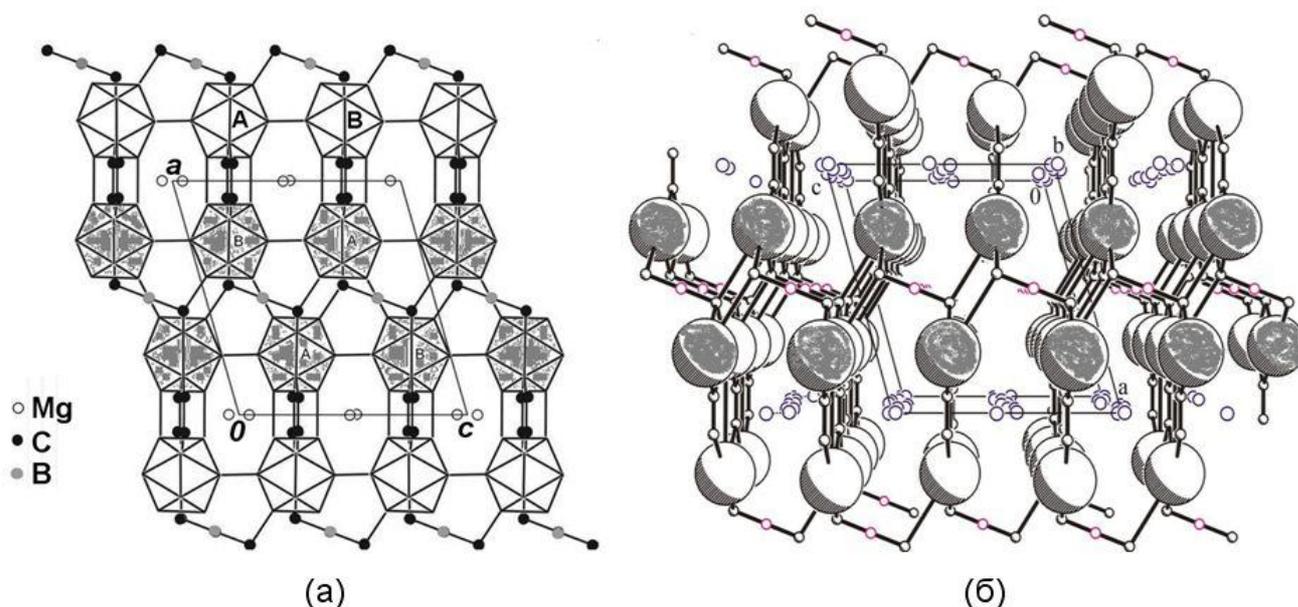


Рисунок 35. Проекция структуры $B_{25}C_4Mg_{1.42}$ на плоскость aOc (а) и ее трехмерный вид (б); сферами показаны икосаэдры, затемнением отмечен блок икосаэдров из структуры карбида бора.

Особенности взаимного расположения икосаэдров и связи между ними показаны на рисунках 36 и 37.

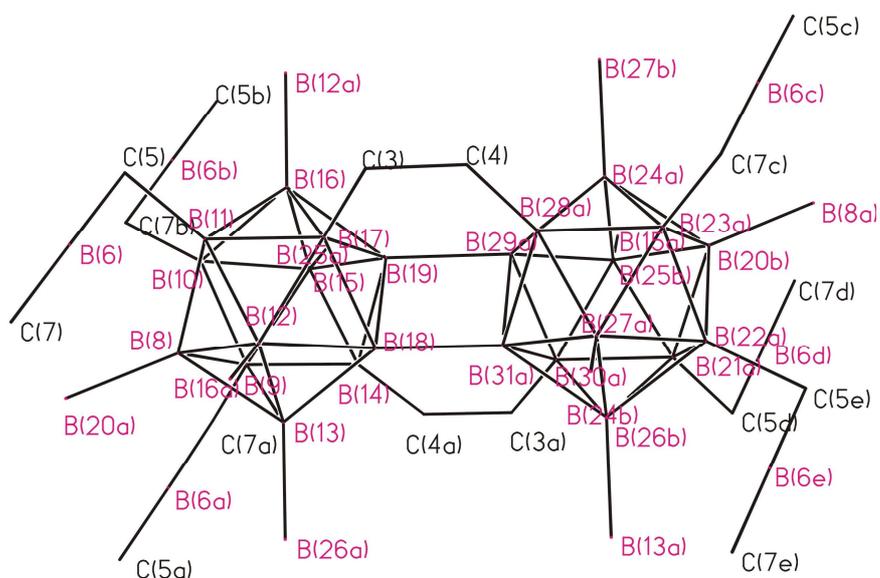


Рисунок 36. Фрагмент структуры $V_{25}C_4Mg_{1.42}$ с парными связями В(19)–В(29) и В(18)–В(31a), а также группой С(3)–С(4), соединяющими блоки икосаэдров.

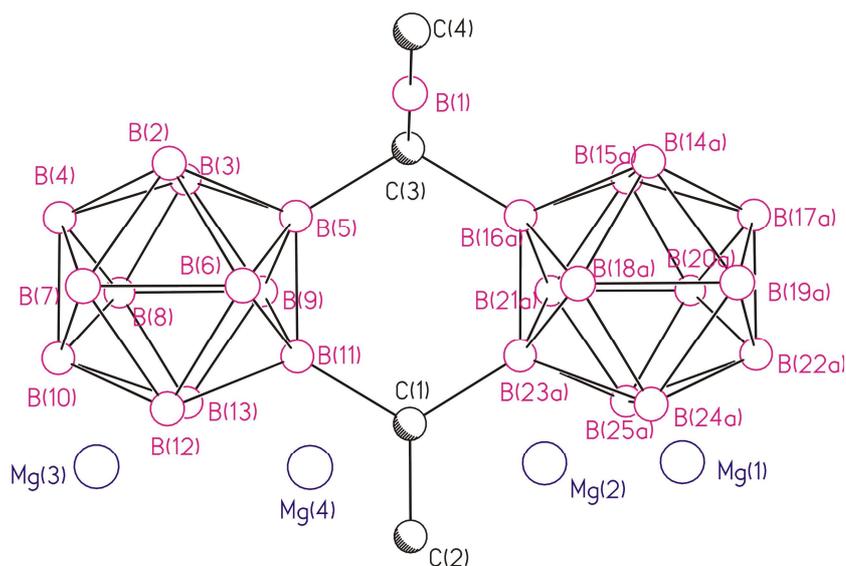


Рисунок 37. Фрагмент структуры $V_{25}C_4Mg_{1.42}$ с группами С–В–С и С=С.

Наличие трехмерного каркаса связей характерно для ближайшего родственного соединения – карбида бора состава $V_{13}C_2 = V_{12}CVC \approx \{V_{25}C_4Mg_{1.42} = 2(V_{12})CVC C_2 Mg_{1.42}\}$. В структуре $V_{25}C_4Mg_{1.42}$ средняя длина связи В–В в икосаэдрах А и В равна 1.816 Å и 1.817 Å соответственно.

В структуре $V_{25}C_4Mg_{1.42}$ 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 1.849 и 1.886 Å (IV). В карбиде бора имеют место только связи I и III, длиной 1.597-1.627 Å и 1.695-1.743 Å соответственно [23,30,38]. В структуре $Mg_3B_{50}C_8$ [54] интервал длин связей несколько иной: I – 1.614-1.616 Å; II – 1.594 Å; III – 1.737-1.755 Å; IV – 1.865 Å. В других соединениях, богатых бором и содержащих атомы Mg, Li, Na, P, Se, O, также имеют место только связи типа I и III или II и IV [23,54,89-92].

Список координат атомов, заселенностей и тепловых факторов приведен в таблице 10. Длины связей и валентные углы приведены в таблицах 11 и 12 соответственно.

Таблица 10. Координаты атомов, заселенность позиций и тепловые параметры в структуре $B_{25}C_4Mg_{1.42}$.

Атом	x	y	z	$U_{изо}$
C(1)	-0.0751(1)	0.3753(1)	0.2365(1)	0.0044(2)
C(2)	0.0751(1)	0.3753(1)	0.2807(1)	0.0043(2)
C(3)	-0.4442(1)	0.3753(1)	0.1172(1)	0.0036(1)
C(4)	-0.5567(1)	0.3747(1)	0.3864(1)	0.0036(2)
B(1)	-0.5010(1)	0.3752(1)	0.2514(1)	0.0054(2)
B(2)	-0.4166(1)	0.1246(1)	0.2299(1)	0.0042(2)
B(3)	-0.4110(1)	0.1257(1)	0.0280(1)	0.0039(2)
B(4)	-0.3528(1)	-0.0028(1)	0.1430(1)	0.0040(2)
B(5)	-0.3532(1)	0.2530(1)	0.1455(1)	0.0042(2)
B(6)	-0.2570(1)	0.2040(1)	0.3449(1)	0.0042(2)
B(7)	-0.2574(1)	0.0425(1)	0.3427(1)	0.0040(2)
B(8)	-0.2545(1)	0.0444(1)	0.0058(1)	0.0040(2)
B(9)	-0.2552(1)	0.2086(1)	0.0075(1)	0.0042(2)
B(10)	-0.1643(1)	-0.0043(1)	0.2015(1)	0.0041(2)
B(11)	-0.1649(1)	0.2540(1)	0.2067(1)	0.0040(2)
B(12)	-0.1009(1)	0.1214(1)	0.3190(1)	0.0042(2)
B(13)	-0.1011(1)	0.1272(1)	0.1265(1)	0.0039(2)
B(14)	0.4170(1)	0.1255(1)	0.2719(1)	0.0040(2)
B(15)	0.4103(1)	0.1242(1)	0.4740(1)	0.0038(2)
B(16)	0.3529(1)	-0.0027(1)	0.3562(1)	0.0040(2)
B(17)	0.3526(1)	0.2526(1)	0.3588(1)	0.0041(2)

B(18)	0.2574(1)	0.0448(1)	0.1580(1)	0.0040(2)
B(19)	0.2578(1)	0.2078(1)	0.1603(1)	0.0041(2)
B(20)	0.2535(1)	0.2043(1)	0.4967(1)	0.0043(2)
B(21)	0.2540(1)	0.0418(1)	0.4949(1)	0.0044(2)
B(22)	0.1645(1)	0.2538(1)	0.3043(1)	0.0040(2)
B(23)	0.1642(1)	-0.0044(1)	0.2988(1)	0.0042(2)
B(24)	0.1025(1)	0.1271(1)	0.1867(1)	0.0040(2)
B(25)	0.0988(1)	0.1212(1)	0.3781(1)	0.0044(2)
Mg(1)*	0.0000(1)	0.7091(1)	-0.0429(1)	0.0051(2)
Mg(3)**	-0.0013(11)	0.0067(11)	-0.0149(7)	0.0228(10)
Mg(2)***	0.0005(4)	0.5424(3)	-0.0442(4)	0.0094(10)
Mg(4)****	-0.0002(9)	0.261(4)	0.016(5)	0.039(9)

* Заселенность позиции 0.80(1),

** Заселенность позиции 0.49(2),

*** Заселенность позиции 0.08(2),

**** Заселенность позиции 0.08(1).

Таблица 11. Длины связей (Å) в структуре $B_{25}C_4Mg_{1.42}$.

Связь	Длина	Связь	Длина	Связь	Длина
C(1)–C(2)	1.391(1)	C(1)–B(23)	1.596(1)	C(1)–B(11)	1.606(1)
C(1)–Mg(2)	2.243(4)	C(1)–Mg(1)	2.266(1)	C(1)–Mg(3)	2.530(8)
C(1)–Mg(4)	2.62(6)	C(1)–Mg(4)	2.87(6)	C(1)–Mg(3)	2.826(8)
C(2)–B(10)	1.596(1)	C(2)–B(22)	1.606(1)	C(2)–Mg(2)	2.248(4)
C(2)–Mg(1)	2.269(1)	C(2)–Mg(3)	2.534(9)	C(2)–Mg(4)	2.62(6)
C(2)–Mg(4)	2.86(6)	C(2)–Mg(3)	2.817(9)	C(3)–B(1)	1.450(1)
C(3)–B(16)	1.620(1)	C(3)–B(5)	1.622(1)	C(3)–B(15)	1.622(1)
C(4)–B(3)	1.616(1)	C(4)–B(17)	1.618(1)	C(4)–B(4)	1.621(1)
C(4)–B(1)	1.451(1)	B(2)–B(14)	1.742(1)	B(2)–B(5)	1.820(1)
B(2)–B(4)	1.824(1)	B(2)–B(3)	1.826(1)	B(2)–B(6)	1.836(1)
B(2)–B(7)	1.842(1)	B(4)–B(10)	1.746(1)	B(4)–B(3)	1.784(1)
B(4)–B(8)	1.825(1)	B(4)–B(7)	1.849(1)	B(3)–B(5)	1.783(1)
B(3)–B(9)	1.821(1)	B(3)–B(8)	1.822(1)	B(5)–B(11)	1.745(1)
B(5)–B(9)	1.819(1)	B(5)–B(6)	1.860(1)	B(6)–B(9)	1.759(1)
B(6)–B(11)	1.800(1)	B(6)–B(7)	1.830(1)	B(6)–B(12)	1.837(1)
B(6)–Mg(4)	2.56(1)	B(6)–Mg(1)	2.623(1)	B(7)–B(21)	1.734(1)
B(7)–B(12)	1.814(1)	B(7)–B(10)	1.818(1)	B(7)–Mg(2)	2.597(4)

B(7)–Mg(2)	2.635(4)	B(8)–B(18)	1.777(1)	B(8)–B(13)	1.833(1)
B(8)–B(9)	1.860(1)	B(8)–Mg(3)	2.51(1)	B(8)–Mg(3)	2.53(1)
B(9)–B(6)	1.759(1)	B(9)–B(13)	1.824(1)	B(9)–B(11)	1.835(1)
B(9)–Mg(4)	2.506(8)	B(9)–Mg(1)	2.565(1)	B(10)–C(2)	1.596(1)
B(10)–B(12)	1.778(1)	B(10)–B(13)	1.807(1)	B(10)–B(8)	1.819(1)
B(10)–Mg(2)	2.435(4)	B(10)–Mg(3)	2.607(9)	B(10)–Mg(3)	2.811(9)
B(11)–B(13)	1.789(1)	B(11)–B(12)	1.820(1)	B(11)–Mg(1)	2.474(1)
B(11)–Mg(4)	2.63(4)	B(11)–Mg(4)	2.80(4)	B(12)–B(13)	1.727(1)
B(12)–B(25)	1.849(1)	B(12)–Mg(2)	2.180(4)	B(12)–Mg(4)	2.213(9)
B(12)–Mg(1)	2.213(1)	B(12)–Mg(2)	2.292(4)	B(13)–B(24)	1.886(1)
B(13)–Mg(4)	2.18(1)	B(13)–Mg(3)	2.19(1)	B(13)–Mg(3)	2.25(1)
B(13)–Mg(1)	2.313(1)	B(14)–B(2)	1.742(1)	B(14)–B(16)	1.821(1)
B(14)–B(17)	1.824(1)	B(14)–B(15)	1.831(1)	B(14)–B(19)	1.840(1)
B(14)–B(18)	1.840(1)	B(15)–B(17)	1.783(1)	B(15)–B(20)	1.818(1)
B(15)–B(21)	1.823(1)	B(16)–B(23)	1.748(1)	B(16)–B(15)	1.781(1)
B(16)–B(21)	1.831(1)	B(16)–B(18)	1.844(1)	B(17)–B(22)	1.742(1)
B(17)–B(19)	1.837(1)	B(17)–B(20)	1.838(1)	B(18)–B(23)	1.823(1)
B(18)–B(24)	1.835(1)	B(18)–Mg(3)	2.52(1)	B(18)–Mg(3)	2.59(1)
B(19)–B(20)	1.764(1)	B(19)–B(24)	1.822(1)	B(19)–B(22)	1.838(1)
B(19)–B(18)	1.847(1)	B(19)–Mg(4)	2.541(8)	B(19)–Mg(1)	2.594(1)
B(20)–B(22)	1.794(1)	B(20)–B(25)	1.837(1)	B(20)–Mg(4)	2.53(1)
B(20)–Mg(1)	2.585(1)	B(21)–B(7)	1.734(1)	B(21)–B(2)	1.812(1)
B(21)–B(23)	1.812(1)	B(21)–B(20)	1.840(1)	B(21)–Mg(2)	2.554(4)
B(21)–Mg(2)	2.606(4)	B(22)–B(24)	1.785(1)	B(22)–B(25)	1.823(1)
B(22)–Mg(1)	2.481(1)	B(22)–Mg(4)	2.64(4)	B(22)–Mg(4)	2.79(4)
B(23)–B(25)	1.780(1)	B(23)–Mg(2)	2.420(4)	B(23)–Mg(3)	2.601(7)
B(23)–Mg(3)	2.833(7)	B(24)–B(25)	1.728(1)	B(24)–B(23)	1.805(1)
B(24)–Mg(4)	2.191(9)	B(24)–Mg(3)	2.191(1)	B(24)–Mg(3)	2.27(1)
B(24)–Mg(1)	2.321(1)	B(25)–Mg(2)	2.168(3)	B(25)–Mg(1)	2.201(1)
B(25)–Mg(4)	2.204(8)	B(25)–Mg(2)	2.274(4)	Mg(1)–Mg(4)	0.41(6)
Mg(1)–Mg(2)	1.888(4)	Mg(3)–Mg(3)	0.30(2)	Mg(2)–Mg(2)	1.247(8)
Mg(2)–Mg(4)	2.24(5)				

Таблица 12. Валентные углы (град.) в структуре $B_{25}C_4Mg_{1.42}$.

Угол	Угол	Угол
C(2)C(1) B(23) 121.1(1)	C(2)C(1)B(11) 121.2(1)	B(23)C(1)B(11) 117.5(1)

C(1)C(2)B(10) 121.2(1)	C(1)C(2)B(22) 121.0(1)	B(10)C(2)B(22) 117.7(1)
B(1)C(3)B(16) 101.0(1)	B(1)C(3)B(5) 100.3(1)	B(16)C(3)B(5) 117.2(1)
B(1)C(3)B(15) 102.6(1)	B(16)C(3)B(15) 115.5(1)	B(5)C(3)B(15) 116.1(1)
B(1)C(4)B(3) 102.5(1)	B(1)C(4)B(17) 100.5(1)	B(3)C(4)B(17) 115.8(1)
B(1)C(4)B(4) 99.5(1)	B(3)C(4)B(4) 116.3(1)	B(17)C(4)B(4) 117.6(1)
C(3)B(1)C(4) 179.5(1)	B(14)B(2)B(5) 121.1(1)	B(14)B(2)B(4) 122.2(1)
B(5)B(2)B(4) 105.3(1)	B(14)B(2)B(3) 119.4(1)	B(5)B(2)B(3) 58.6(1)
B(4)B(2)B(3) 58.5(1)	B(14)B(2)B(6) 123.6(1)	B(5)B(2)B(6) 61.1(1)
B(4)B(2)B(6) 107.4(1)	B(3)B(2)B(6) 107.9(1)	B(14)B(2)B(7) 124.1(1)
B(5)B(2)B(7) 108.0(1)	B(4)B(2)B(7) 60.6(1)	B(3)B(2)B(7) 107.6(1)
B(6)B(2)B(7) 59.7(1)	C(4)B(3)B(5) 122.1(1)	C(4)B(3)B(4) 121.4(1)
B(5)B(3)B(4) 108.7(1)	C(4)B(3)B(9) 119.0(1)	B(5)B(3)B(9) 60.6(1)
B(4)B(3)B(9) 110.0(1)	C(4)B(3)B(8) 118.7(1)	B(5)B(3)B(8) 109.8(1)
B(4)B(3)B(8) 60.8(1)	B(9)B(3)B(8) 61.4(1)	C(4)B(3)B(2) 121.7(1)
B(5)B(3)B(2) 60.6(1)	B(4)B(3)B(2) 60.7(1)	B(9)B(3)B(2) 110.6(1)
B(8)B(3)B(2) 110.7(1)	C(4)B(4)B(10) 120.6(1)	C(4)B(4)B(3) 122.3(1)
B(10)B(4)B(3) 108.6(1)	C(4)B(4)B(2) 121.2(1)	B(10)B(4)B(2) 108.8(1)
B(3)B(4)B(2) 60.8(1)	C(4)B(4)B(8) 119.7(1)	B(10)B(4)B(8) 61.2(1)
B(3)B(4)B(8) 60.6(1)	B(2)B(4)B(8) 110.6(1)	C(4)B(4)B(7) 119.9(1)
B(10)B(4)B(7) 60.7(1)	B(3)B(4)B(7) 109.1(1)	B(2)B(4)B(7) 60.2(1)
B(8)B(4)B(7) 111.1(1)	C(3)B(5)B(11) 120.9(1)	C(3)B(5)B(3) 122.0(1)
B(11)B(5)B(3) 108.8(1)	C(3)B(5)B(9) 119.2(1)	B(11)B(5)B(9) 61.9(1)
B(3)B(5)B(9) 60.7(1)	C(3)B(5)B(2) 121.3(1)	B(11)B(5)B(2) 108.2(1)
B(3)B(5)B(2) 60.9(1)	B(9)B(5)B(2) 110.9(1)	C(3)B(5)B(6) 120.7(1)
B(11)B(5)B(6) 59.8(1)	B(3)B(5)B(6) 108.7(1)	B(9)B(5)B(6) 110.9(1)
B(2)B(5)B(6) 59.9(1)	B(9)B(6)B(11) 119.9(1)	B(9)B(6)B(7) 124.8(1)
B(11)B(6)B(7) 107.9(1)	B(9)B(6)B(2) 124.0(1)	B(11)B(6)B(2) 105.2(1)
B(7)B(6)B(2) 60.3(1)	B(9)B(6)B(12) 124.6(1)	B(11)B(6)B(12) 60.0(1)
B(7)B(6)B(12) 59.3(1)	B(2)B(6)B(12) 105.5(1)	B(9)B(6)B(5) 121.2(1)
B(11)B(6)B(5) 56.9(1)	B(7)B(6)B(5) 106.8(1)	B(2)B(6)B(5) 59.0(1)
B(12)B(6)B(5) 103.9(1)	B(21)B(7)B(12) 123.0(1)	B(21)B(7)B(10) 121.6(1)
B(12)B(7)B(10) 58.6(1)	B(21)B(7)B(6) 122.9(1)	B(12)B(7)B(6) 60.6(1)
B(10)B(7)B(6) 107.4(1)	B(21)B(7)B(2) 124.2(1)	B(12)B(7)B(2) 106.3(1)
B(10)B(7)B(2) 105.0(1)	B(6)B(7)B(2) 60.0(1)	B(21)B(7)B(4) 123.4(1)
B(12)B(7)B(4) 103.5(1)	B(10)B(7)B(4) 56.9(1)	B(6)B(7)B(4) 106.7(1)
B(2)B(7)B(4) 59.3(1)	C(2)B(10)B(4) 121.7(1)	C(2)B(10)B(12) 122.5(1)
B(18)B(8)B(10) 121.4(1)	B(18)B(8)B(3) 123.4(1)	B(10)B(8)B(3) 103.9(1)
B(18)B(8)B(4) 119.7(1)	B(10)B(8)B(4) 57.3(1)	B(3)B(8)B(4) 58.6(1)
B(18)B(8)B(13) 127.4(1)	B(10)B(8)B(13) 59.3(1)	B(3)B(8)B(13) 103.5(1)
B(4)B(8)B(13) 103.6(1)	B(18)B(8)B(9) 125.2(1)	B(10)B(8)B(9) 107.3(1)
B(3)B(8)B(9) 59.3(1)	B(4)B(8)B(9) 106.5(1)	B(13)B(8)B(9) 59.2(1)
B(6)B(9)B(5) 121.3(1)	B(6)B(9)B(3) 123.5(1)	B(5)B(9)B(3) 58.7(1)
B(6)B(9)B(13) 126.3(1)	B(5)B(9)B(13) 103.4(1)	B(3)B(9)B(13) 103.9(1)

B(6)B(9)B(11) 123.0(1)	B(5)B(9)B(11) 57.1(1)	B(3)B(9)B(11) 103.4(1)
B(13)B(9)B(11) 58.5(1)	B(6)B(9)B(8) 123.7(1)	B(5)B(9)B(8) 106.6(1)
B(3)B(9)B(8) 59.3(1)	B(13)B(9)B(8) 59.7(1)	B(11)B(9)B(8) 106.6(1)
B(4)B(10)B(12) 109.3(1)	C(2)B(10)B(13) 121.0(1)	B(4)B(10)B(13) 107.9(1)
B(12)B(10)B(13) 57.6(1)	C(2)B(10)B(7) 122.2(1)	B(4)B(10)B(7) 62.4(1)
B(12)B(10)B(7) 60.6(1)	B(13)B(10)B(7) 107.4(1)	C(2)B(10)B(8) 117.3(1)
B(4)B(10)B(8) 61.5(1)	B(12)B(10)B(8) 109.0(1)	B(13)B(10)B(8) 60.7(1)
B(7)B(10)B(8) 112.7(1)	C(1)B(11)B(5) 121.6(1)	C(1)B(11)B(13) 121.8(1)
B(5)B(11)B(13) 108.0(1)	C(1)B(11)B(6) 119.9(1)	B(5)B(11)B(6) 63.3(1)
B(13)B(11)B(6) 108.1(1)	C(1)B(11)B(12) 121.9(1)	B(5)B(11)B(12) 109.5(1)
B(13)B(11)B(12) 57.2(1)	B(6)B(11)B(12) 61.0(1)	C(1)B(11)B(9) 119.5(1)
B(5)B(11)B(9) 61.0(1)	B(13)B(11)B(9) 60.4(1)	B(6)B(11)B(9) 112.9(1)
B(12)B(11)B(9) 107.8(1)	B(13)B(12)B(10) 62.1(1)	B(13)B(12)B(7) 111.1(1)
B(10)B(12)B(7) 60.8(1)	B(13)B(12)B(11) 60.5(1)	B(10)B(12)B(11) 108.9(1)
B(7)B(12)B(11) 107.8(1)	B(13)B(12)B(6) 109.2(1)	B(10)B(12)B(6) 108.8(1)
B(7)B(12)B(6) 60.2(1)	B(11)B(12)B(6) 59.0(1)	B(13)B(12)B(25) 90.3(1)
B(10)B(12)B(25) 109.3(1)	B(7)B(12)B(25) 142.9(1)	B(11)B(12)B(25) 109.2(1)
B(6)B(12)B(25) 141.8(1)	B(12)B(13)B(11) 62.3(1)	B(12)B(13)B(10) 60.4(1)
B(11)B(13)B(10) 109.0(1)	B(12)B(13)B(9) 112.5(1)	B(11)B(13)B(9) 61.0(1)
B(10)B(13)B(9) 109.4(1)	B(12)B(13)B(8) 110.6(1)	B(11)B(13)B(8) 109.8(1)
B(10)B(13)B(8) 60.0(1)	B(9)B(13)B(8) 61.1(1)	B(12)B(13)B(24) 89.7(1)
B(11)B(13)B(24) 109.2(1)	B(10)B(13)B(24) 108.8(1)	B(9)B(13)B(24) 141.6(1)
B(8)B(13)B(24) 140.9(1)	B(2)B(14)B(16) 121.3(1)	B(2)B(14)B(17) 122.4(1)
B(16)B(14)B(17) 105.1(1)	B(2)B(14)B(15) 119.7(1)	B(16)B(14)B(15) 58.4(1)
B(17)B(14)B(15) 58.4(1)	B(2)B(14)B(19) 124.3(1)	B(16)B(14)B(19) 107.7(1)
B(17)B(14)B(19) 60.2(1)	B(15)B(14)B(19) 107.1(1)	B(2)B(14)B(18) 123.7(1)
B(16)B(14)B(18) 60.5(1)	B(17)B(14)B(18) 107.4(1)	B(15)B(14)B(18) 107.2(1)
B(19)B(14)B(18) 60.3(1)	C(3)B(15)B(16) 122.2(1)	C(3)B(15)B(17) 121.5(1)
B(16)B(15)B(17) 108.5(1)	C(3)B(15)B(20) 118.3(1)	B(16)B(15)B(20) 109.6(1)
B(17)B(15)B(20) 61.4(1)	C(3)B(15)B(21) 118.6(1)	B(16)B(15)B(21) 61.0(1)
B(17)B(15)B(21) 110.0(1)	B(20)B(15)B(21) 60.7(1)	C(3)B(15)B(14) 121.9(1)
B(16)B(15)B(14) 60.5(1)	B(17)B(15)B(14) 60.6(1)	B(20)B(15)B(14) 111.1(1)
B(21)B(15)B(14) 111.0(1)	C(3)B(16)B(23) 120.8(1)	C(3)B(16)B(15) 122.2(1)
B(23)B(16)B(15) 108.2(1)	C(3)B(16)B(14) 120.7(1)	B(23)B(16)B(14) 109.2(1)
B(15)B(16)B(14) 61.1(1)	C(3)B(16)B(21) 119.8(1)	B(23)B(16)B(21) 60.8(1)
B(15)B(16)B(21) 60.6(1)	B(14)B(16)B(21) 111.1(1)	C(3)B(16)B(18) 119.9(1)
B(23)B(16)B(18) 60.9(1)	B(15)B(16)B(18) 109.2(1)	B(14)B(16)B(18) 60.2(1)
B(21)B(16)B(18) 111.0(1)	C(4)B(17)B(22) 120.8(1)	C(4)B(17)B(15) 122.6(1)
B(22)B(17)B(15) 107.7(1)	C(4)B(17)B(14) 120.5(1)	B(22)B(17)B(14) 109.5(1)
B(15)B(17)B(14) 61.0(1)	C(4)B(17)B(19) 119.3(6)	B(22)B(17)B(19) 61.7(1)
B(15)B(17)B(19) 109.3(1)	B(14)B(17)B(19) 60.3(1)	C(4)B(17)B(20) 120.6(1)
B(22)B(17)B(20) 60.1(1)	B(15)B(17)B(20) 60.3(1)	B(14)B(17)B(20) 110.5(1)
B(19)B(17)B(20) 110.9(1)	B(8)B(18)B(23) 119.9(1)	B(8)B(18)B(24) 125.1(1)

B(23)B(18)B(24) 59.1(1)	B(8)B(18)B(14) 124.3(1)	B(23)B(18)B(14) 105.2(1)
B(24)B(18)B(14) 104.9(1)	B(8)B(18)B(16) 121.4(1)	B(23)B(18)B(16) 56.9(1)
B(24)B(18)B(16) 103.0(1)	B(14)B(18)B(16) 59.2(1)	B(8)B(18)B(19) 125.2(1)
B(23)B(18)B(19) 107.3(1)	B(24)B(18)B(19) 59.3(1)	B(14)B(18)B(19) 59.9(1)
B(16)B(18)B(19) 106.4(1)	B(20)B(19)B(24) 123.9(1)	B(20)B(19)B(17) 122.9(1)
B(24)B(19)B(17) 102.8(1)	B(20)B(19)B(22) 121.3(1)	B(24)B(19)B(22) 58.4(1)
B(17)B(19)B(22) 56.6(1)	B(20)B(19)B(14) 124.5(1)	B(24)B(19)B(14) 105.4(1)
B(17)B(19)B(14) 59.5(1)	B(22)B(19)B(14) 104.8(1)	B(20)B(19)B(18) 123.8(1)
B(24)B(19)B(18) 60.0(1)	B(17)B(19)B(18) 106.6(1)	B(22)B(19)B(18) 106.9(1)
B(14)B(19)B(18) 59.9(1)	B(19)B(20)B(22) 121.3(1)	B(19)B(20)B(15) 122.8(1)
B(22)B(20)B(15) 104.0(1)	B(19)B(20)B(25) 127.0(1)	B(22)B(20)B(25) 60.3(1)
B(15)B(20)B(25) 104.3(1)	B(19)B(20)B(17) 119.5(1)	B(22)B(20)B(17) 57.3(1)
B(15)B(20)B(17) 58.4(1)	B(25)B(20)B(17) 104.6(1)	B(19)B(20)B(21) 124.9(1)
B(22)B(20)B(21) 107.8(1)	B(15)B(20)B(21) 59.8(1)	B(25)B(20)B(21) 59.1(1)
B(17)B(20)B(21) 106.8(1)	B(7)B(21)B(25) 125.6(1)	B(7)B(21)B(23) 123.4(1)
B(25)B(21)B(23) 58.8(1)	B(7)B(21)B(15) 122.8(1)	B(25)B(21)B(15) 105.1(1)
B(23)B(21)B(15) 103.7(1)	B(7)B(21)B(16) 121.6(1)	B(25)B(21)B(16) 104.1(1)
B(23)B(21)B(16) 57.3(1)	B(15)B(21)B(16) 58.3(1)	B(7)B(21)B(20) 122.9(1)
B(25)B(21)B(20) 60.4(1)	B(23)B(21)B(20) 107.2(1)	B(15)B(21)B(20) 59.5(1)
B(16)B(21)B(20) 106.5(1)	C(2)B(22)B(17) 121.5(1)	C(2)B(22)B(24) 122.1(1)
B(17)B(22)B(24) 108.3(1)	C(2)B(22)B(20) 119.6(1)	B(17)B(22)B(20) 62.6(1)
B(24)B(22)B(20) 108.1(1)	C(2)B(22)B(25) 121.9(1)	B(17)B(22)B(25) 109.2(1)
B(24)B(22)B(25) 57.2(1)	B(20)B(22)B(25) 61.0(1)	C(2)B(22)B(19) 119.8(1)
B(17)B(22)B(19) 61.7(1)	B(24)B(22)B(19) 60.4(1)	B(20)B(22)B(19) 112.9(1)
B(25)B(22)B(19) 107.8(1)	C(1)B(23)B(16) 121.8(1)	C(1)B(23)B(25) 122.2(1)
B(16)B(23)B(25) 109.0(1)	C(1)B(23)B(24) 121.1(1)	B(16)B(23)B(24) 108.2(1)
B(25)B(23)B(24) 57.6(1)	C(1)B(23)B(21) 121.9(1)	B(16)B(23)B(21) 61.9(1)
B(25)B(23)B(21) 60.6(1)	B(24)B(23)B(21) 107.4(1)	C(1)B(23)B(18) 117.6(1)
B(16)B(23)B(18) 62.1(1)	B(25)B(23)B(18) 109.1(1)	B(24)B(23)B(18) 60.7(1)
B(21)B(23)B(18) 112.9(1)	B(25)B(24)B(22) 62.5(1)	B(25)B(24)B(23) 60.5(1)
B(22)B(24)B(23) 109.2(1)	B(25)B(24)B(19) 112.9(1)	B(22)B(24)B(19) 61.3(1)
B(23)B(24)B(19) 109.2(1)	B(25)B(24)B(18) 110.9(1)	B(22)B(24)B(18) 109.8(1)
B(23)B(24)B(18) 60.1(1)	B(19)B(24)B(18) 60.7(1)	B(25)B(24)B(13) 89.0(1)
B(22)B(24)B(13) 108.8(1)	B(23)B(24)B(13) 108.6(1)	B(19)B(24)B(13) 142.0(1)
B(24)B(25)B(23) 61.9(1)	B(24)B(25)B(21) 110.9(1)	B(23)B(25)B(21) 60.6(1)
B(24)B(25)B(22) 60.3(1)	B(23)B(25)B(22) 108.6(1)	B(21)B(25)B(22) 107.8(1)
B(24)B(25)B(20) 108.8(1)	B(23)B(25)B(20) 108.7(1)	B(21)B(25)B(20) 60.6(1)
B(22)B(25)B(20) 58.7(1)	B(24)B(25)B(12) 90.9(1)	B(23)B(25)B(12) 109.9(1)
B(21)B(25)B(12) 142.7(1)	B(22)B(25)B(12) 109.3(1)	B(20)B(25)B(12) 141.3(1)
Mg(4)Mg(1)Mg(2) 145.1(2)	Mg(2)Mg(2)Mg(1) 140.0(4)	Mg(2)Mg(2)Mg(4) 134(1)
Mg(1)Mg(2)Mg(4) 6(1)	Mg(1)Mg(4)Mg(2) 29(1)	

В структуре соединения $B_{25}C_4Mg_{1.42}$ (рис. 35) можно выделить блоки из двух слоев икосаэдров, полностью идентичных аналогичным блокам структуры карбида бора. В отличие от карбида бора в структуре $B_{25}C_4Mg_{1.42}$ блоки соединены связями C=C и парными связями B–B. На рисунке 38 показано сравнение фрагментов структуры $B_{25}C_4Mg_{1.42}$ (а) и карбида бора состава $B_{13}C_2$ (б), оба фрагмента состоят из икосаэдров и линейных групп, соединяющих икосаэдры между собой. Однако структура $B_{25}C_4Mg_{1.42}$ имеет три трехатомные группы C–B–C и две двухатомные C=C, а также парные связи B–B (структурный фрагмент карбида бора имеет 6 трехатомных линейных групп).

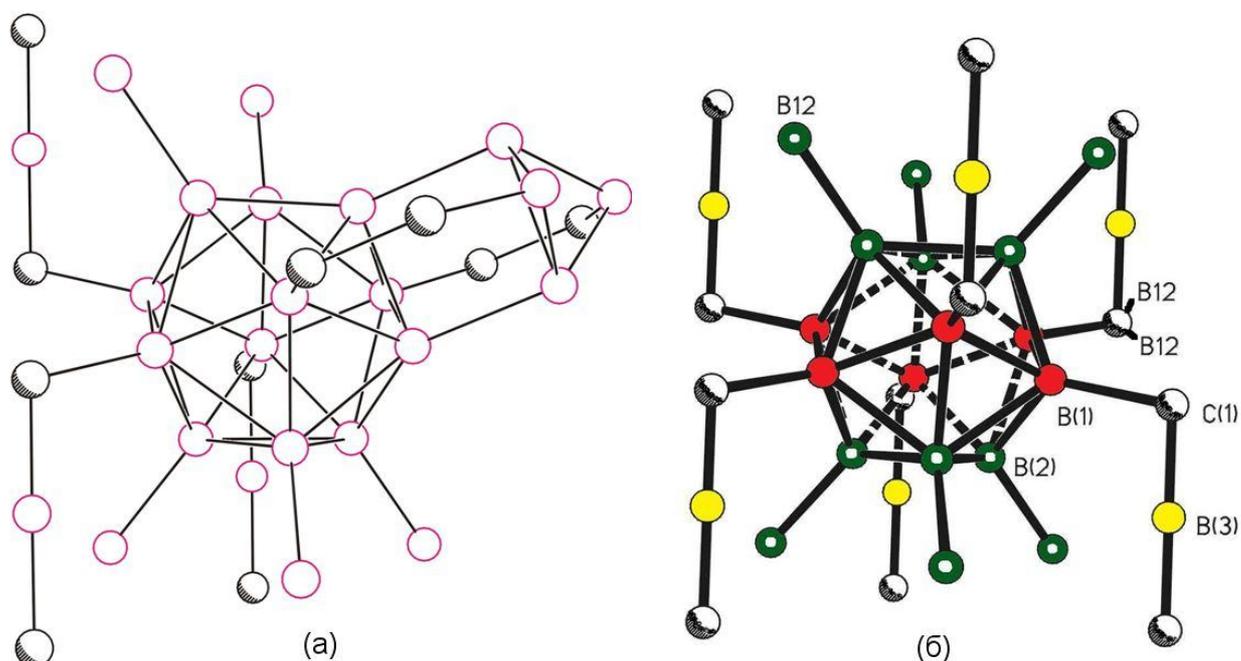


Рисунок 38. Фрагменты кристаллических структур $B_{25}C_4Mg_{1.42}$ (а) и карбида бора (б).

Кристаллическая структура соединения $Mg_xB_{50}C_8$ [54], которая приведена на рисунке 39, аналогична исследуемой в данной главе структуре по составу, строению, цвету кристаллов, твердости. Состав $Mg_3B_{50}C_8$ ($2 \times Mg_{1.5}B_{25}C_4$), которому отдано предпочтение в работе [54], близок по составу к полученным кристаллам $B_{25}C_4Mg_{1.42}$.

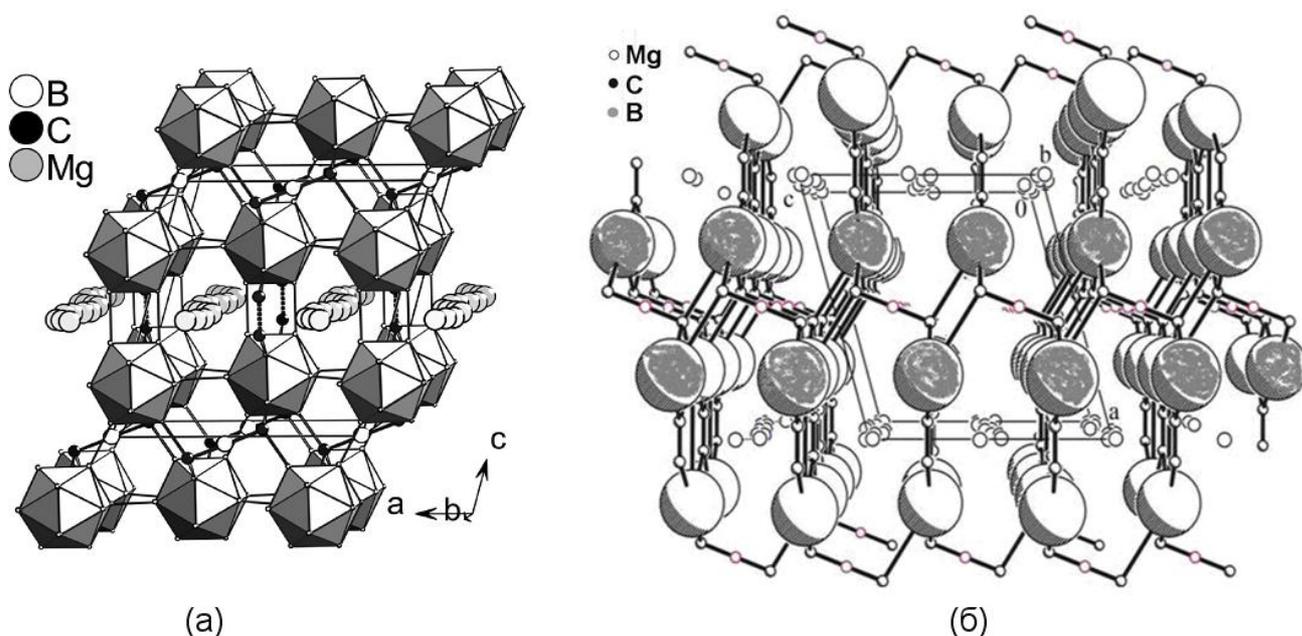


Рисунок 39. Кристаллическая структура соединения $Mg_3V_{50}C_8$ [54] (а) и $V_{25}C_4Mg_{1.42}$ (б), сферами показаны икосаэдры.

Принципиальным отличием кристаллов $Mg_3V_{50}C_8$ и $V_{25}C_4Mg_{1.42}$ является разница в пространственных группах и параметрах ячейки (табл. 6). Видно, что при схожести параметров ячейки a и c (для перехода от одной ячейки к другой параметры a и c необходимо поменять местами), параметр b отличается в 2 раза при другой пространственной группе. Это позволяет рассматривать обе структуры как политипные модификации одного соединения, а возможность получения той или иной модификации зависит от условий синтеза.

Удвоение периода b и пространственная группа $P2_1/c$ однозначно следуют из дифракционного эксперимента (табл. 6): $b = 11.329(1) \text{ \AA}$, наличие отражений $h + l = 2n + 1$, исключающих пространственную группу $C2/m$; количество измеренных отражений с $I > 2\sigma(I) = 3326$ в три раза больше для структуры $V_{25}C_4Mg_{1.42}$.

Упомянутые выше различия структур $Mg_3V_{50}C_8$ и $V_{25}C_4Mg_{1.42}$ показывают, что структура $V_{25}C_4Mg_{1.42}$ в материаловедческом плане имеет больше степеней свободы для воздействия с целью ее изменения, чем $Mg_3V_{50}C_8$, то есть является более перспективной.

Авторы [54] предполагают, что в кристаллах $Mg_3V_{50}C_8$ реализована модулированная структура и подтверждают это наличием слабых сателлитных отражений и диффузностью части отражений кристалла $Mg_3V_{50}C_8$. При РСА $V_{25}C_4Mg_{1.42}$ сателлитных отражений обнаружено не было, что, вероятно, отражает различия в условиях синтеза.

Структура $V_{25}C_4Mg_{1.42}$ формировалась в условиях СВС (максимальная температура горения около $2500^{\circ}C$), охлаждение продуктов реакции до комнатной температуры происходило в течение одного часа. Структура $Mg_3V_{50}C_8$ синтезировалась при температуре около $1300^{\circ}C$, а охлаждение длилось около 76 часов [54].

В структуре $V_{25}C_4Mg_{1.42}$ имеются каналы, параллельные оси b элементарной ячейки. В этих каналах располагаются атомы магния, занимая частично заселенные позиции. Разупорядочение и частичное заселение позиций атомами металлов в системах В–С–Ме часто обнаруживается при РСА кристаллов [23,54,93]. По данным квантово-химических расчетов [94] в таких структурах взаимодействие между атомами металла, расположенными в каналах и атомами икосаэдров практически отсутствует. Установленное разупорядочение атомов магния в структуре $V_{25}C_4Mg_{1.42}$ согласуется с результатами квантово-химических расчетов.

4.4 Свойства соединения $V_{25}C_4Mg_{1.42}$

Для соединения $V_{25}C_4Mg_{1.42}$ экспериментально определены следующие свойства: кислотостойкость, микротвердость, область устойчивости по температуре.

Кислотостойкость была определена при отмывке продукта синтеза от оксида магния в соляной кислоте: кристаллы $V_{25}C_4Mg_{1.42}$ не растворились. Микротвердость определялась по методу Виккерса при нагрузке 100 г, результаты приведены в таблице 13.

Таблица 13. Результаты измерений микротвердости кристаллов $B_{25}C_4Mg_{1.42}$.

№	Микротвердость H_V , кг/мм ²	
	Черные кристаллы	Янтарные кристаллы
1	3580	3300
2	3050	3300
3	3050	3300
4	2830	3050
5	2630	3050
6		2830
7		2630
8		2450
9		2450

Видно, что черные кристаллы обладают большей твердостью, чем янтарные; это можно связать с цветом кристаллов. Черные кристаллы соединения $B_{25}C_4Mg_{1.42}$ имеют значения микротвердости до 3580 кг/мм², что близко к значениям для карбида бора (3500 кг/мм²).

Эксперименты по исследованию поведения кристаллов $B_{25}C_4Mg_{1.42}$ при высокой температуре проводились в печи УВД-2000 в условиях вакуума с остаточным давлением 10^{-4} мм.рт.ст.

При нагреве кристаллов $B_{25}C_4Mg_{1.42}$ в вакууме до 1800°C с выдержкой 5 минут часть кристаллов сохранила форму, все стали серыми, последующий РФА показал, что произошел переход к структуре карбида бора с графитизацией поверхности сохранившихся кристаллов. Однако, на рентгенограмме порошка после нагрева до 1800°C и последующего охлаждения также наблюдалось несколько очень слабых пиков исходной фазы $B_{25}C_4Mg_{1.42}$.

Нагрев в вакууме до 1400°C с выдержкой 20 минут также привел к аналогичному переходу $B_{25}C_4Mg_{1.42}$ в карбид бора (параметры ячейки $a = 5.664 \text{ \AA}$ и $c = 12.235 \text{ \AA}$), что соответствует составу карбида бора, обедненного по углероду (состав близок $B_{10}C$, PDF №44-1206). Рентгенограмма продукта после охлаждения приведена на рисунке 40.

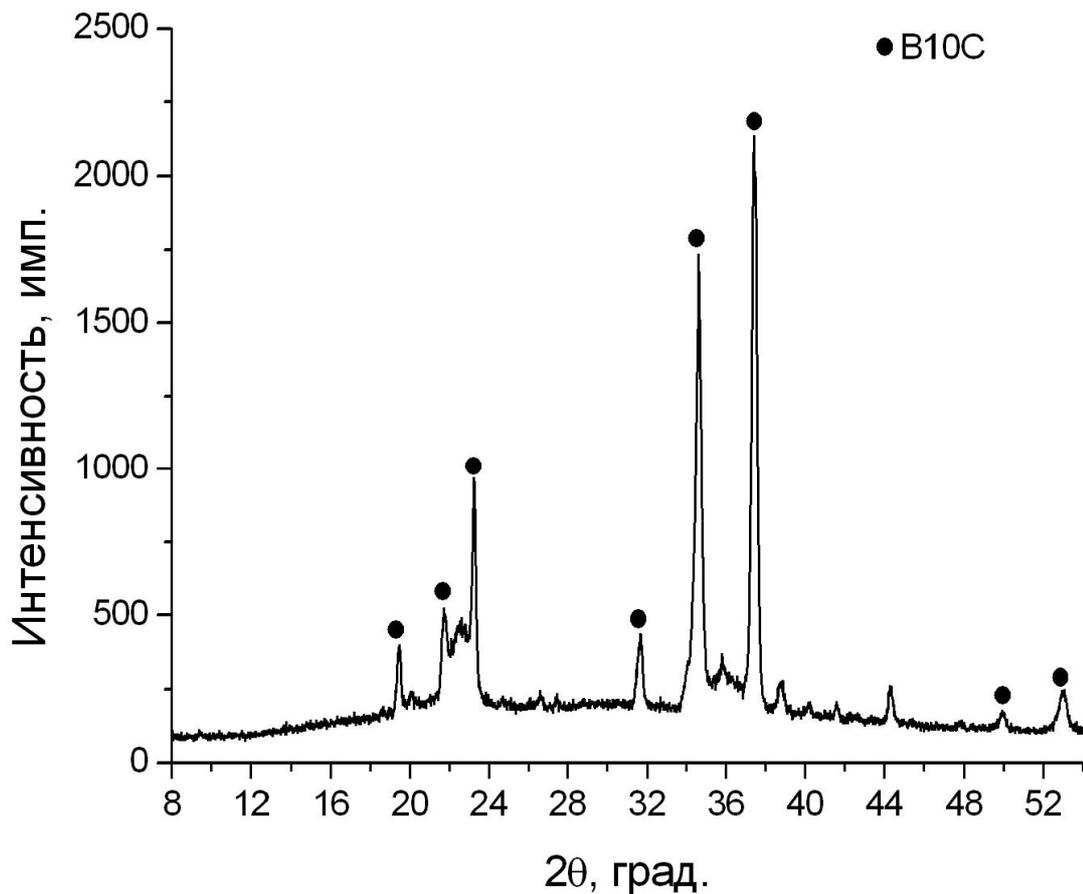


Рисунок 40. Рентгенограмма порошка кристаллов $B_{25}C_4Mg_{1.42}$ после нагревания до $1400^{\circ}C$ и охлаждения до комнатной температуры.

По-видимому, в условиях вакуума при температуре около $1400^{\circ}C$, происходит сублимация магния, сопровождающаяся перестройкой кристаллической структуры материала. Полученный результат согласуется с данными о непрочности связей атомов магния в кристаллической структуре $B_{25}C_4Mg_{1.42}$.

Таким образом, установлено, что кристаллы соединения $B_{25}C_4Mg_{1.42}$ при температуре $\approx 1400^{\circ}C$ с выдержкой 20 минут в среде вакуума являются неустойчивыми и разлагаются без плавления с выделением карбида бора с недостатком углерода $B_{10}C$, а также выделяется графит.

Превращение $B_{25}C_4Mg_{1.42}$ в карбид бора, вероятно, происходит за счет разрыва двойных связей $C=C$ и парных связей $B-B$ в структуре $B_{25}C_4Mg_{1.42}$, что

позволяет блокам икосэдров структуры $B_{25}C_4Mg_{1.42}$ образовать структуру карбида бора (рисунок 41).

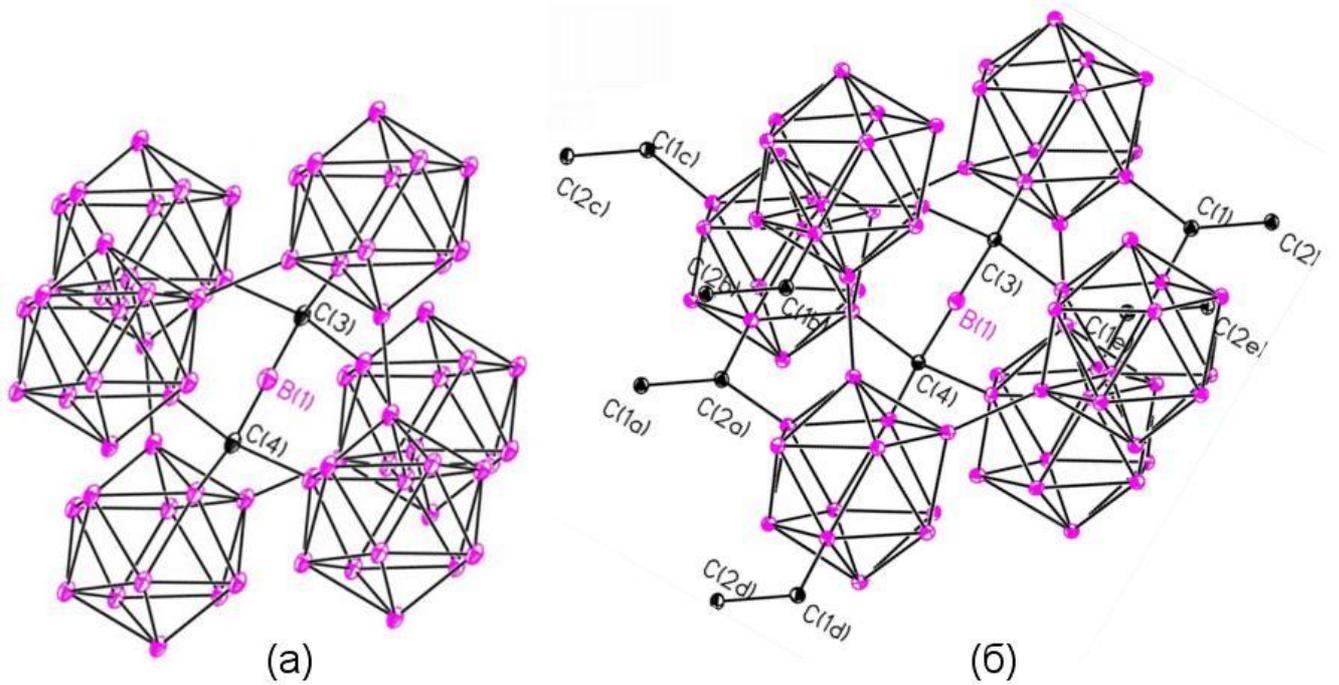


Рисунок 41. Фрагменты структуры карбида бора (а) и $B_{25}C_4Mg_{1.42}$ (б).

ГЛАВА 5. ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА ФОРМИРОВАНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ АЛЮМИНИДА НИКЕЛЯ

В этой главе приведены результаты исследования процесса формирования алюминиды никеля, а также представлена модель образования NiAl, учитывающая упорядочение кристаллической решетки при охлаждении и концентрационные неоднородности расплава. Исследования проведены автором совместно с коллегами В.И. Пономаревым, С.В. Коновалихиным, Д.Ю. Ковалевым и Н.А. Кочетовым.

5.1 Дифракционное кино горения алюминиды никеля

Исследования процесса формирования фаз при синтезе алюминиды никеля проводились методом динамической рентгенографии. Время экспозиции единичной рентгенограммы варьировалось от 0.2 до 1 секунды. Угловой диапазон съемки составлял около $30\text{--}60^\circ$ по шкале 2θ , в котором присутствуют основные линии исходных компонентов и продукта, а также наблюдались основные изменения спектра в экспериментах.

В качестве информационных отражений приняты отражения (100), (110), (111) NiAl, среди которых наиболее детальную информацию содержит самое интенсивное отражение (110) NiAl.

В момент прохождения волны горения через область регистрации наблюдается исчезновение линий алюминия и никеля (рисунки 42-46). На кадре, следующем после исчезновения пиков исходных компонентов, в диапазоне углов $30\text{--}60^\circ$ присутствует только один пик с межплоскостным расстоянием 2.09 \AA ($2\theta \approx 43.3^\circ$). Области явного отсутствия рентгеновских рефлексов кристаллических фаз, связанной с наличием жидкой фазы, в большинстве экспериментов не обнаружено. Однако при стехиометрическом соотношении компонентов в одном из экспериментов, представленном на рисунке 42, наблюдался временной интервал около 3 секунд, который можно отнести к началу формирования кристаллической составляющей из расплава (размытость рефлекса).

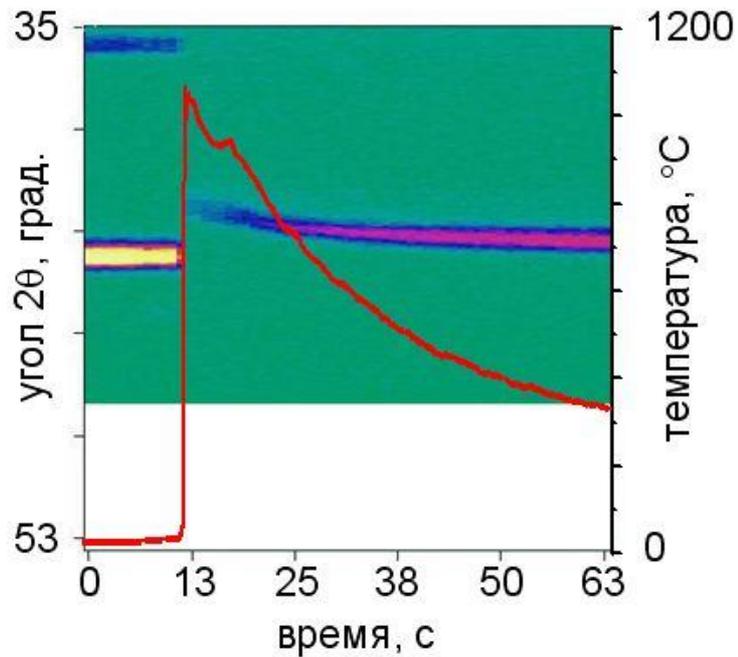


Рисунок 42. «Дифракционное кино» синтеза алюминид никеля эквимольного состава с диффузионной областью продукта горения после прохождения фронта.

Известно, что адиабатическая температура горения смеси Ni+Al эквимольного состава превышает температуру плавления наиболее тугоплавкой фазы системы – NiAl [6]. Этот результат аналогичен результатам, полученным с использованием синхротронного источника излучения при экспозиции съемки порядка 3 мс [9,10,95]. Обычно при прохождении фронта горения через облучаемую область на рентгенограммах фиксировалось или одновременное присутствие исходных компонентов с продуктами реакции, или только продукты реакции. По-видимому, причина отсутствия рентгеноаморфной области при реакции, осуществляемой в режиме горения, обусловлена превышением размера области, дающей дифракционную картину (2-3 мм), ширины зоны реакции (≈ 0.1 мм). В результате в облучаемую область попадают как исходные компоненты смеси, так и продукты синтеза. При скорости горения смеси Ni+Al около 10 мм/с [6] время прохождения фронтом горения облучаемой области составляет менее 0.3 секунд, что при соответствующей экспозиции съемки теоретически позволяет зафиксировать отсутствие пиков.

Типичные результаты, характеризующие особенности фазовых превращений в ходе горения образцов из смеси Ni+Al эквимольярного состава, представлены на рисунках 43-45. «Дифракционное кино» отображено в виде двумерного графика в координатах угол-время (интенсивность линии пропорциональна степени окраски поля). Справа приведены рентгенограммы, соответствующие линиям на двумерном изображении.

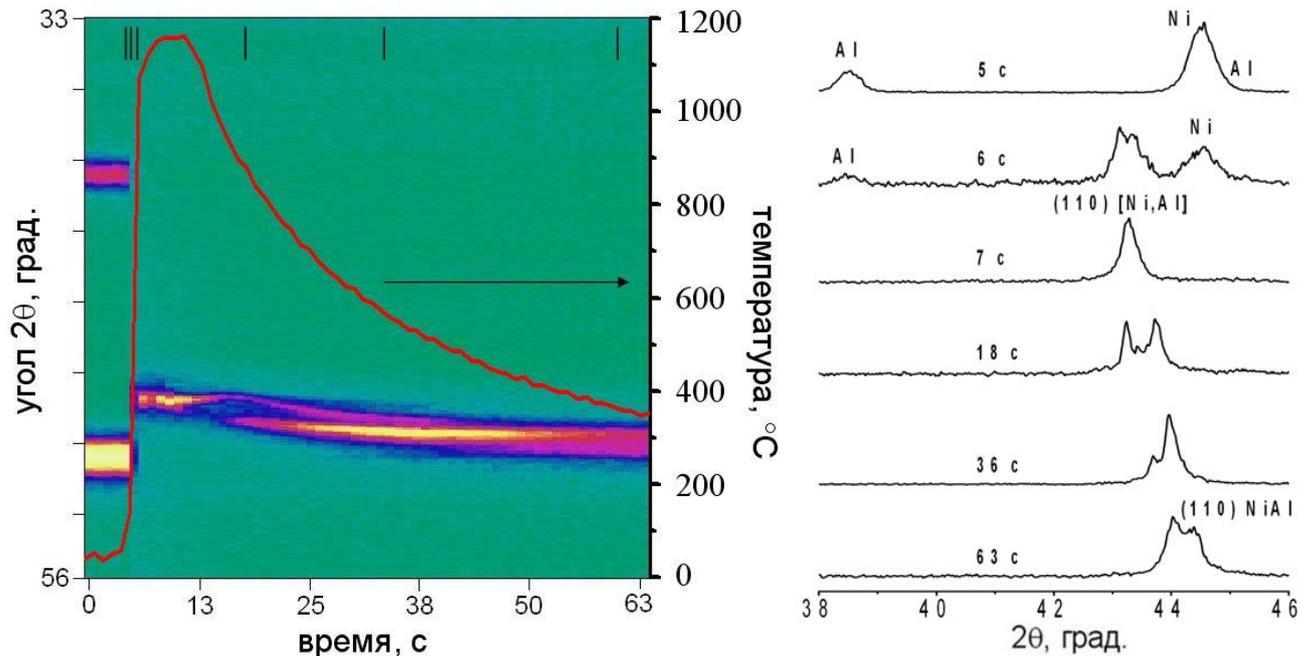


Рисунок 43. «Дифракционное кино» горения смеси Ni+Al эквимольярного состава (расщепление пика (110) алюминида никеля не закончено).

Значимым результатом оказалась трансформация дифракционного поля в области сильного отражения (110) алюминида никеля. На рисунке 43 видно расщепление узкой линии, как оказалось, новой фазы, возникшей в результате реакции; далее этот пик приобретает значительное уширение за счет расщепления на 2 пика, сохраняющегося в процессе остывания (до 63 секунды), что указывает на закалку высокотемпературного состояния.

На рисунке 44 показан одностадийный процесс формирования NiAl, видно запаздывание появления пика (100) NiAl, запрещенного в ОЦК ячейке, по отношению к узкому пику (110) NiAl.

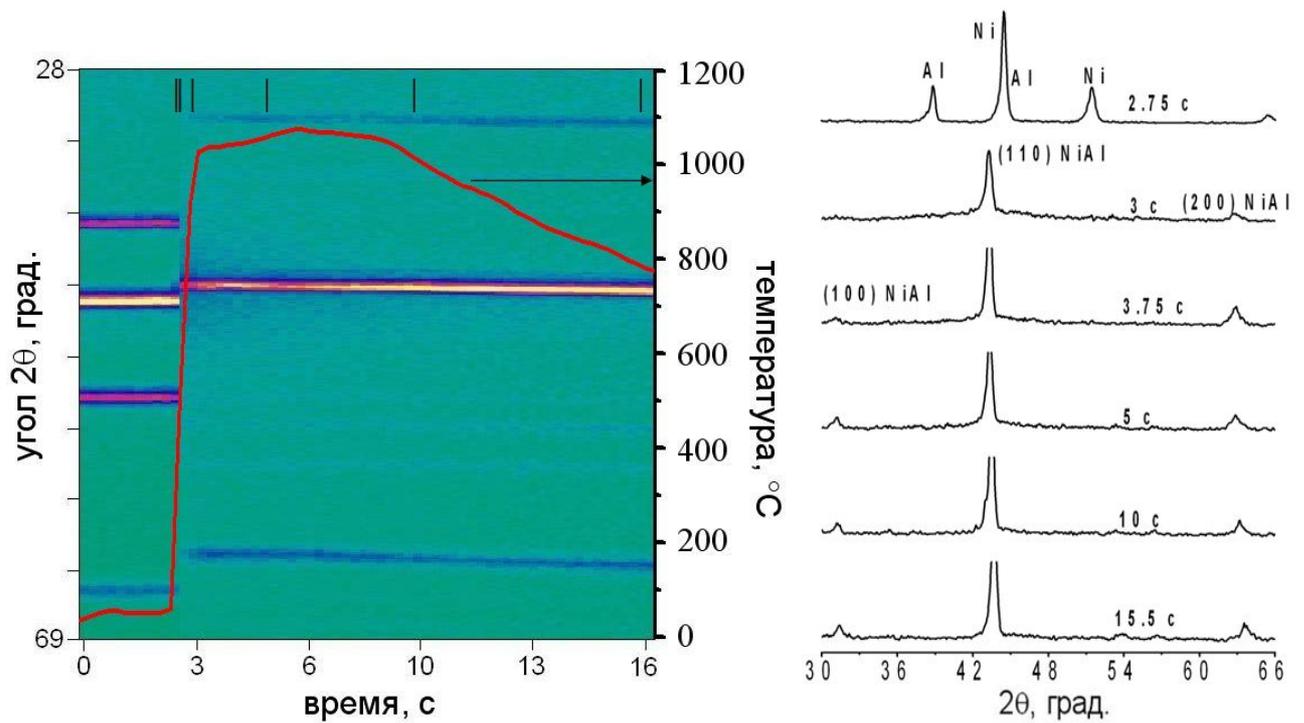


Рисунок 44. «Дифракционное кино» горения смеси Ni+Al эквимольярного состава без расщепления (однстадийный процесс).

Этот результат (узкий пик а, также запаздывание появления пиков (100) и (111)) свидетельствует о существовании кристаллической структуры с другим структурным типом в течение одной секунды после образования продукта.

Первый сформировавшийся пик является узким, то есть кристаллическая структура этой фазы является совершенной. На рисунке 45 показана динамика изменения дифракционной картины и термограмма процесса образования алюминида никеля. 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.

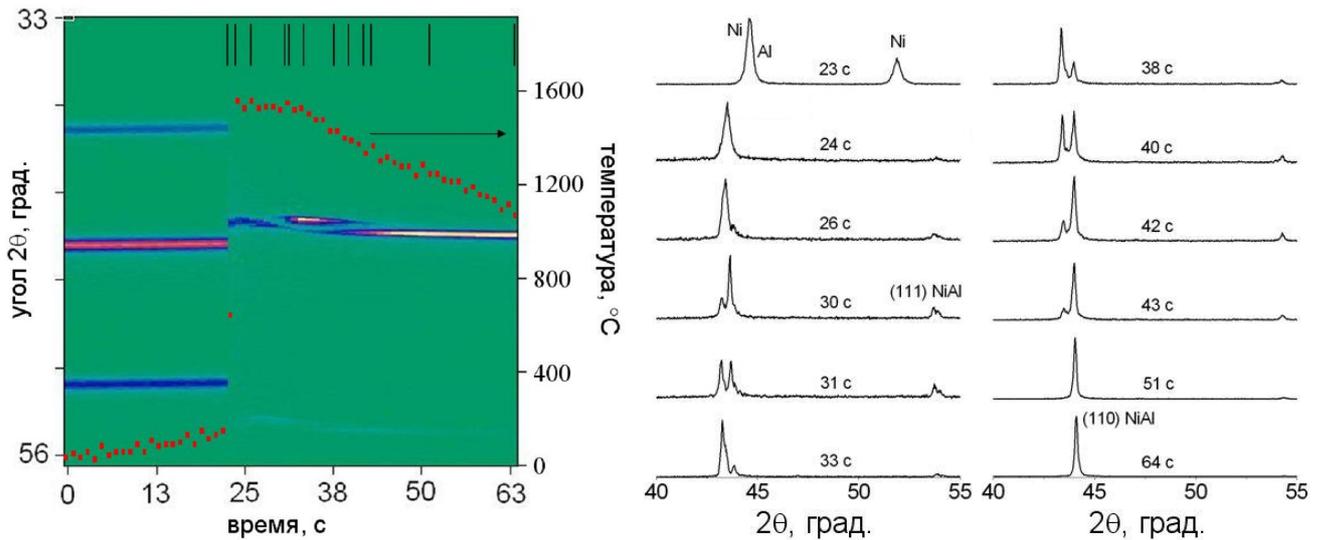


Рисунок 45. «Дифракционное кино» и термограмма горения смеси Ni+Al эквимольного состава (многостадийный процесс).

На 24 секунде возникает узкий одиночный пик (полуширина $\approx 0.22^\circ$), который через 2 секунды расщепляется. Изотермический участок на термограмме с 25 до 30 секунды, по-видимому, обеспечивается наличием жидкой фазы, из которой происходит кристаллизация. С 30 до 45 секунды на термограмме наблюдается уменьшение температуры, в ходе которого происходит изменение соотношения интенсивностей расщепленных дифракционных пиков (110) и (111). К 45 секунде расщепление исчезает, и образуется равновесный конечный продукт NiAl с очень узким пиком (полуширина $\approx 0.13^\circ$), что указывает на формирование алюминида никеля стехиометрического состава с совершенной кристаллической структурой. Такая перестройка дифракционной картины отражает сложный процесс структурного перехода при формировании алюминида никеля из концентрационных неоднородностей расплава.

На рисунке 45 также наблюдается динамическая картина «парного взаимодействия» интенсивностей расщепленных линий (110) и (111). Если интенсивность линии (110) с понижением температуры (30 с) постоянно растет, то интенсивность линии (111) сначала увеличивается, затем падает и впоследствии стабилизируется. При структурном моделировании этой ситуации

были получены данные в пользу неполной заселенности позиций в структуре, что благоприятствует быстрой твердотельной диффузии.

На рисунке 46 приведены результаты исследований методом динамической рентгенографии горения смеси Ni+Al различного состава в области гомогенности NiAl.

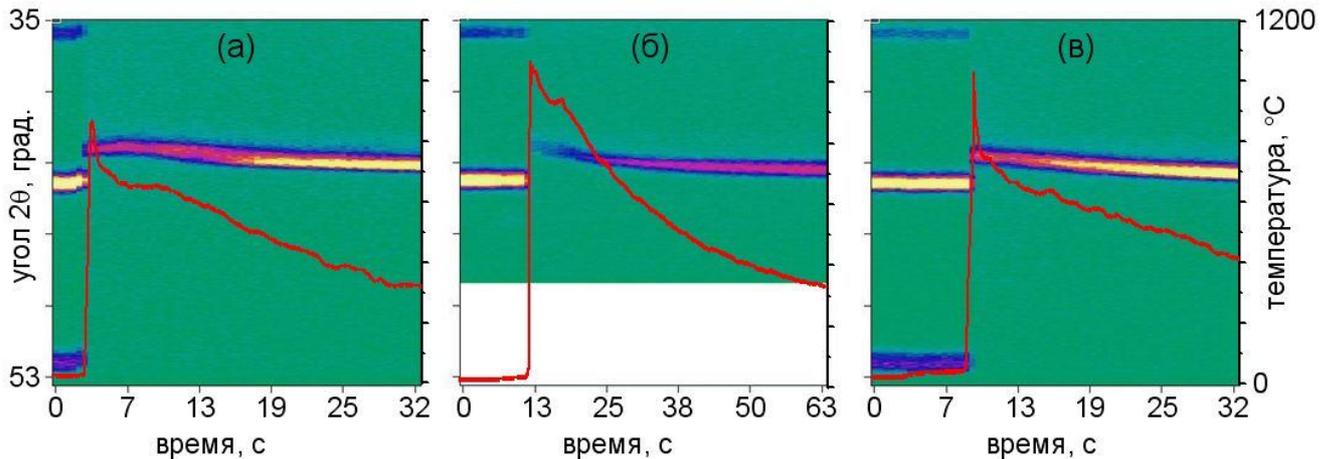


Рисунок 46. «Дифракционное кино» горения образцов Ni+Al разного состава: Ni46-Al54 (а), Ni50-Al50 (б), Ni58-Al42 (в).

Видно, что переход от исходных компонентов к продуктам реакции происходит различным образом: в смесях Ni46-Al54 и Ni58-Al42 (рис.46а, в) продукт реакции NiAl образуется сразу после исчезновения исходных компонентов Ni и Al, а в смеси Ni50-Al50 (рис. 46б) образование продукта на несколько секунд запаздывает. Также следует отметить различия в динамике изменения углового положения пика (110) NiAl – на рис. 46а этот пик смещается в сторону меньших углов 2θ перед равномерным смещением в сторону больших углов, а на рис. 46(б, в) этот пик сразу смещается в сторону больших углов.

Таким образом, в ходе исследований системы Ni–Al методом динамической рентгенографии были выявлены следующие особенности формирования фаз в системе Ni–Al.

1. Запаздывание появления линий (100) и (111) NiAl по отношению к линии (110).

2. Образование в начальный момент формирования твердой фазы одиночного узкого пика, который затем расщепляется на несколько узких пиков. Расщепление может идти как к меньшим углам 2θ , так и к большим. Следовательно, образующиеся структуры имеют разные 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. Для слабых отражений (100) и (111) наблюдались расщепление на 2 пика.
4. Отмечались случаи образования NiAl без расщепления пиков, а также случаи закалки расщепления.

5.2 Праструктура – высокотемпературная структура [Ni,Al]

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 с угловым положением $2\theta \approx 43.3^\circ$ (межплоскостное расстояние $d \approx 2.09 \text{ \AA}$), который может существовать до нескольких секунд (в зависимости от величины теплоотвода), после чего он начинает уширяться и расщепляться на отдельные узкие пики. Вывод о первичном формировании однофазного материала с кубической кристаллической структурой на основе структуры NiAl делается с учетом анализа всего спектра в широком угловом диапазоне, в котором отсутствуют линии возможных в этой системе фаз – NiAl_3 , Ni_2Al_3 и Ni_3Al . Расчет ожидаемого углового положения линии (110) алюминида никеля в области предплавления согласно температурной зависимости коэффициента теплового расширения [71]

$$\alpha(T) = 1.16 \cdot 10^{-5} + 4.09 \cdot 10^{-9} T - 1.56 \cdot 10^{12} T^2 = 4.18 \cdot 10^{-16} T^3 \quad (8)$$

составил $2\theta = 43.25^\circ$, что близко к экспериментально наблюдаемому значению (43.3°). Наличие аморфного гало у подножия этой линии (рис. 42, 46, 47) свидетельствует о наличии жидкой фазы, то есть в эксперименте фиксируется процесс кристаллизации из расплава.

В ряде экспериментов наблюдается запаздывание (до 2 секунд) появления пиков (100) и (111) при существовании узкого пика (110) (рис. 44), что указывает на первоначальное формирование ОЦК ячейки с пространственной группой $Im\bar{3}m$, в которой действует правило погасания $h + k + l = 2n$, то есть линии (100) и (111) запрещены.

Полученные экспериментальные данные хорошо укладываются в гипотезу о существовании вблизи точки кристаллизации NiAl температурной области (около 50°C), в которой образуется праструктура [11] – первичное кристаллическое распределение атомов никеля и алюминия по общим 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 с изоморфным (разность радиусов атомов никеля и алюминия $\approx 15\%$) статистическим распределением атомов Ni и Al (праструктура) – наследует особенности распределения атомов в расплаве, предшествующем кристаллизации. На рисунке 47 показано сравнение упорядоченной (рис. 47а) и разупорядоченной (рис. 47б) структур алюминидов никеля, а также теоретические и экспериментальные рентгенограммы.

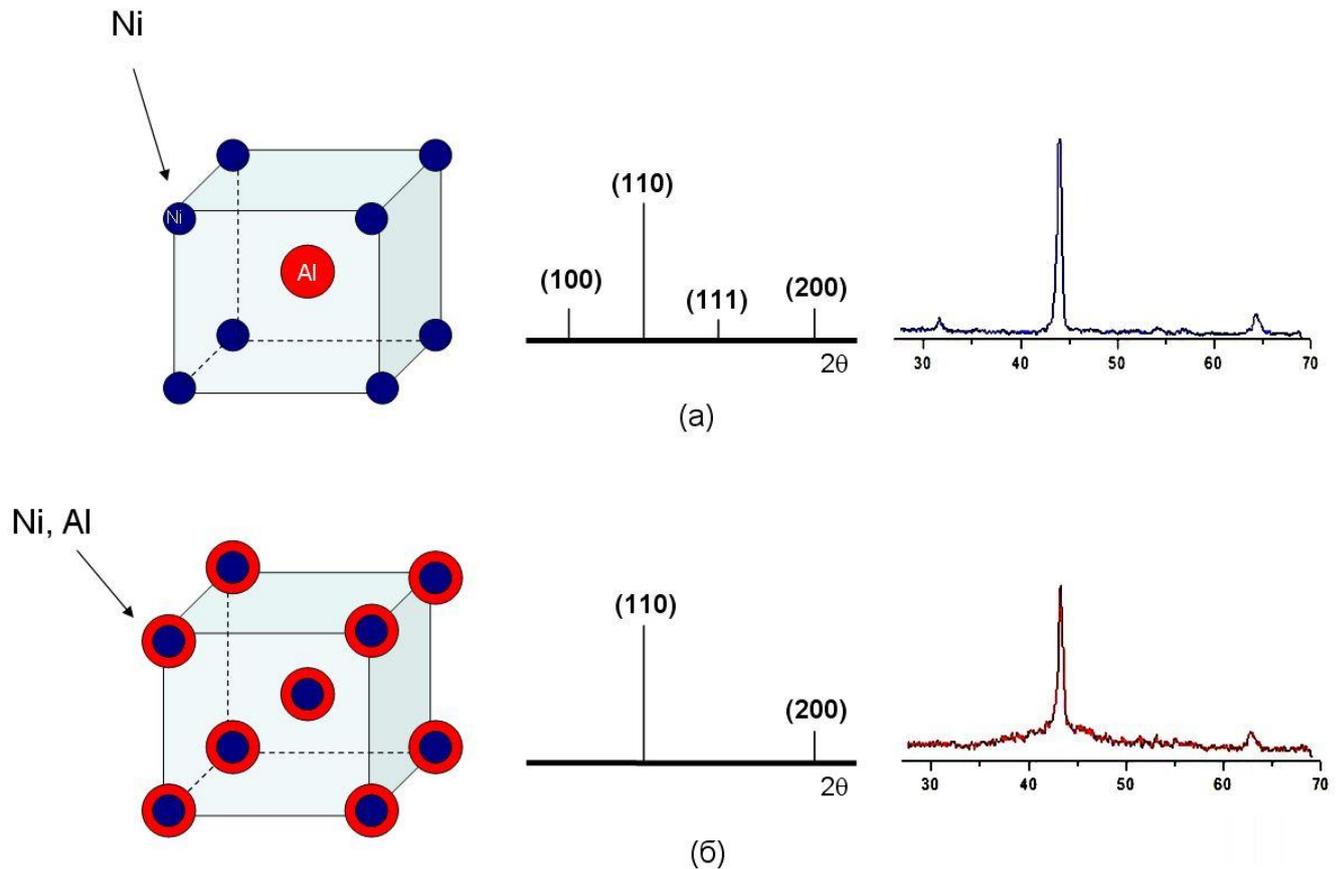


Рисунок 47. Структура алюминид никеля, штрих-диаграммы и экспериментальные рентгенограммы (экспозиция 0.2 секунды) после прохождения волны горения (б) и через 2 секунды (а).

Такой подход основан на представлении о том, 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. Атомы Ni и Al занимают определенные позиции, и кристаллическая решетка описывается пространственной группой $R\bar{m}3m$ (рис. 47а). Следовательно, после прохождения волны горения наблюдается переход первично сформировавшейся высокотемпературной фазы [Ni,Al] (твердый раствор со статистическим

распределением атомов Ni и Al, структурный тип α -Fe) в равновесную упорядоченную фазу NiAl со структурным типом B2 (CsCl). Праструктура существует в ограниченном температурном диапазоне вблизи температуры плавления материала, и время ее существования определяется условиями теплоотвода. Из литературных данных известно, что фаза NiAl является упорядоченной вплоть до температуры плавления, и зафиксировать переход порядок-беспорядок не удается даже при закалке со скоростью 10^{-8} К/сек [71]. Экспериментальные данные, полученные в данной работе на основе метода динамической рентгенографии, позволили выявить наличие такой неупорядоченной праструктуры.

5.3 Концентрационные неоднородности

Вторым существенным моментом (помимо первичного формирования праструктуры), характеризующим формирование алюминида никеля, является расщепление дифракционных линий первоначально образовавшихся после прохождения волны горения (рис. 43,45). Расщепление прослеживается для всех фиксируемых в рассматриваемом угловом диапазоне линий – (100), (110) и (111). Наиболее четко расщепление наблюдается для наиболее интенсивной линии алюминида никеля (110). Как показывают экспериментальные результаты, расщепление пика (110) может идти как к меньшим углам 2θ , так и к большим. Следовательно, образующиеся структуры имеют как меньшие, так и большие периоды элементарной ячейки. В ряде случаев наблюдалось до 6 пиков с общей тенденцией к объединению в один узкий пик (110) NiAl при понижении температуры (рис. 45).

На рисунке 48 приведена зависимость параметров ячейки алюминида никеля от состава по литературным данным [14], а также нанесены три точки из наших экспериментов. Из рисунка видно, что в зависимости от содержания никеля в области гомогенности имеет место три фазы с различающимися структурами и параметрами ячейки (твердый раствор вычитания – до 50 ат.% Ni, стехиометрический состав – 50 ат.% Ni и твердый раствор замещения – после 50

ат.% Ni). Стехиометрический состав имеет наибольшие параметры ячейки, нестехиометрические составы характеризуются меньшими параметрами ячейки, и, соответственно, различием в интенсивности рентгеновских пиков. Экспериментальные точки (погрешность определения параметра ячейки составляла 0.001 \AA) отклоняются от литературных данных с связи с тем, что в условиях эксперимента не достигалось равновесие.

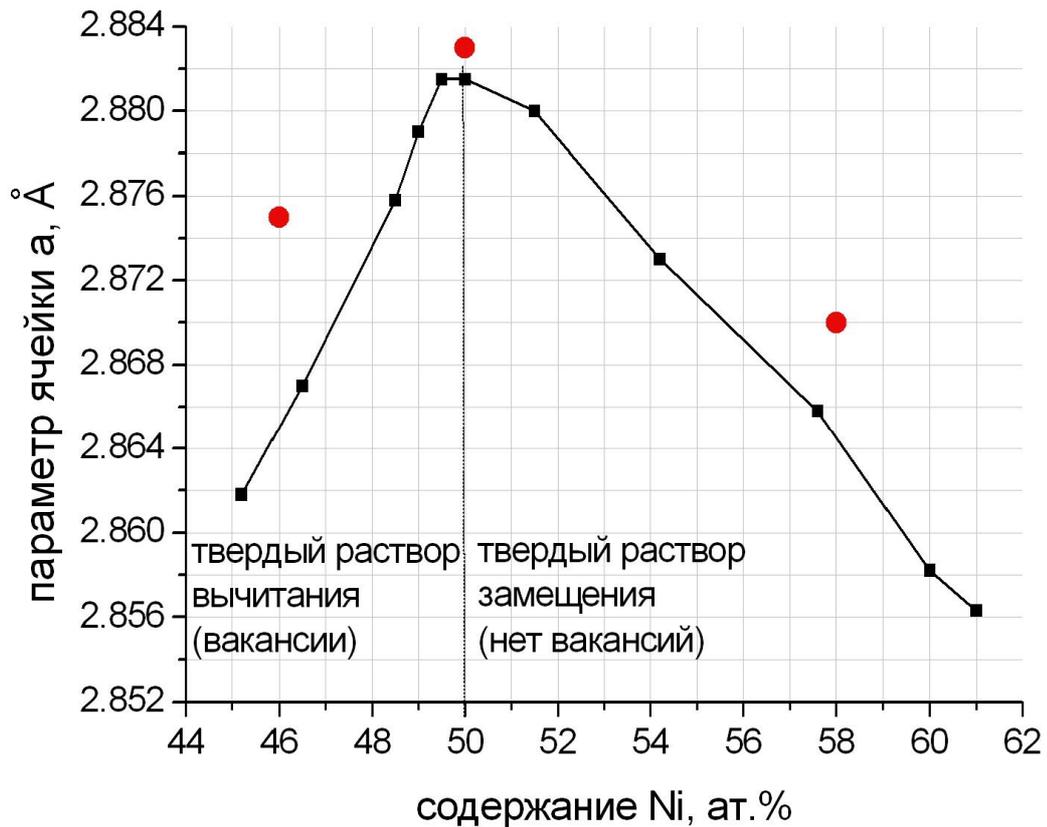


Рисунок 48. Зависимость параметров ячейки алюминидов никеля от состава по литературным данным [14] (черная кривая) и экспериментальные данные, полученные в настоящей работе (отдельные точки) для трех составов (Ni46-Al54, Ni50-Al50, Ni58-Al42).

На рисунке 49 приведены рентгенограммы конечного продукта синтеза алюминидов никеля различного состава.

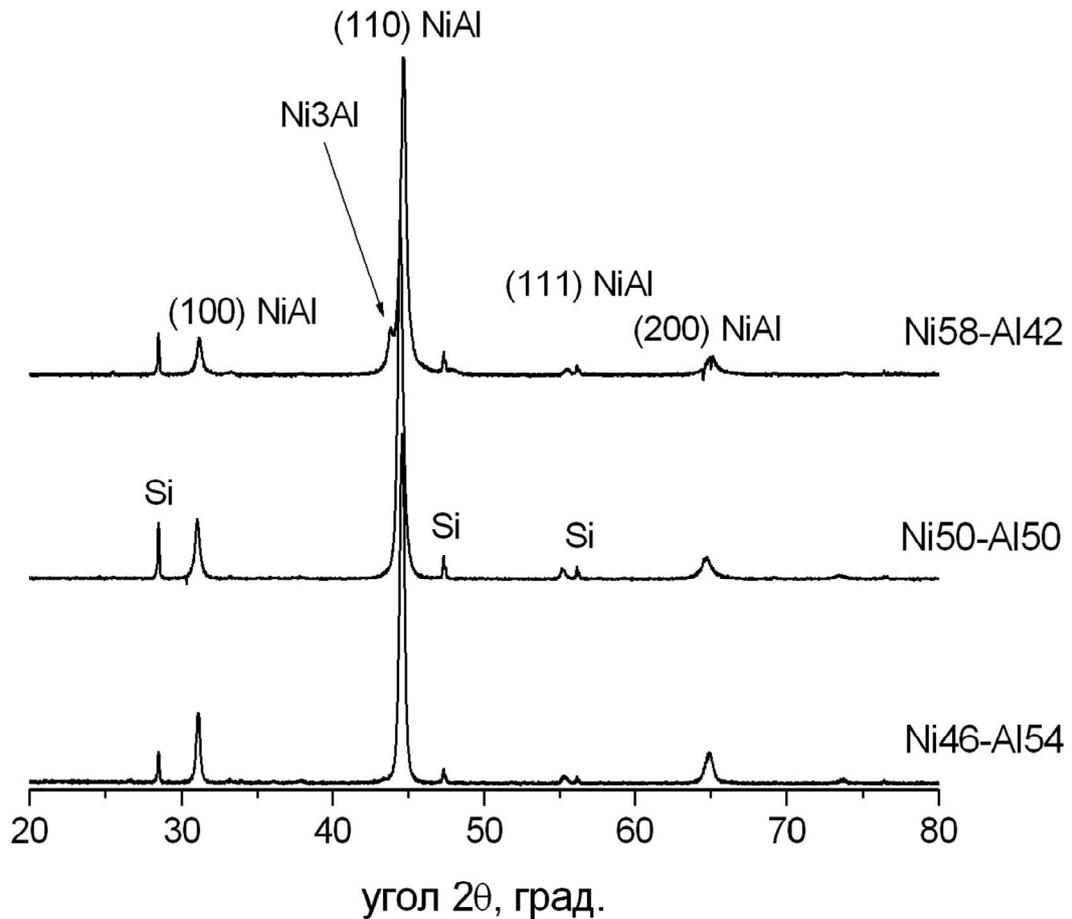


Рисунок 49. Рентгенограммы алюминиды никеля различного состава с угловым смещением и различающимся соотношением интенсивностей пиков.

Из результатов микроанализа и СЭМ закаленного фронта горения смеси Ni+Al [7] известно, что в зоне реакции наблюдается существенная неоднородность химического состава в пределах макроскопических структурных составляющих, формирующихся вследствие коалесценции капель никеля и алюминия. То есть, расплав, из которого происходит кристаллизация фазы со структурой NiAl, является неоднородным по химическому составу. Угловое положение узкой дифракционной линии, возникающей сразу после исчезновения линий исходных компонентов, свидетельствует о том, что состав формирующейся фазы является однородным и соответствует полному изоморфизму атомов никеля и алюминия в праструктуре [Ni,Al], как показано в разделе 5.2.

Такой результат позволяет уточнить диаграмму состояний системы Ni–Al, введя фазу [Ni,Al] с изоморфной праструктурой в качестве самой

высокотемпературной фазы при соотношении Ni/Al в области гомогенности алюминида никеля. При дальнейшем охлаждении праструктура [Ni,Al] распадается и упорядочивается в соответствии с реальным составом, в процессе чего пик расщепляются.

Из-за существования во фронте горения концентрационных и тепловых неоднородностей с учетом данных [14] (рис. 48) можно ожидать локального появления сразу трех фаз: стехиометрического алюминида никеля, NiAl с избытком Ni и с избытком Al. Эти три фазы будут иметь различающиеся структуры с различными параметрами ячейки (радиусы Ni и Al составляют 1.24 и 1.43 Å соответственно), что и приводит к расщеплению пиков при формировании алюминида никеля.

Исходя из анализа полученных результатов, можно предложить схему формирования алюминида никеля при СВС, которая показана на рисунках 50 и 51.

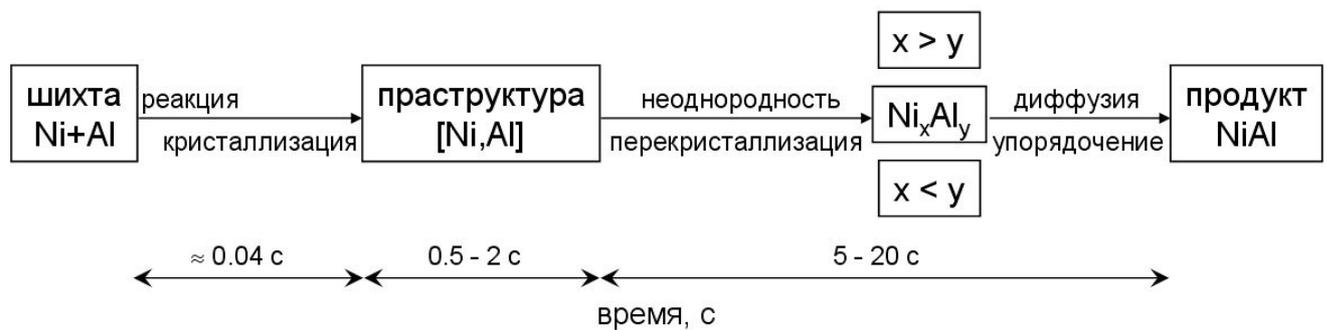


Рисунок 50. Схема формирования алюминида никеля при СВС.

На рисунке 51 показаны штрих-диаграммы исходной шихты (рис. 51а), праструктуры (рис. 51б), расщепленного состояния при твердотельной диффузии (рис. 51в) и конечного продукта (рис. 51г). Эта схема отражает последовательность процесса формирования алюминида никеля.

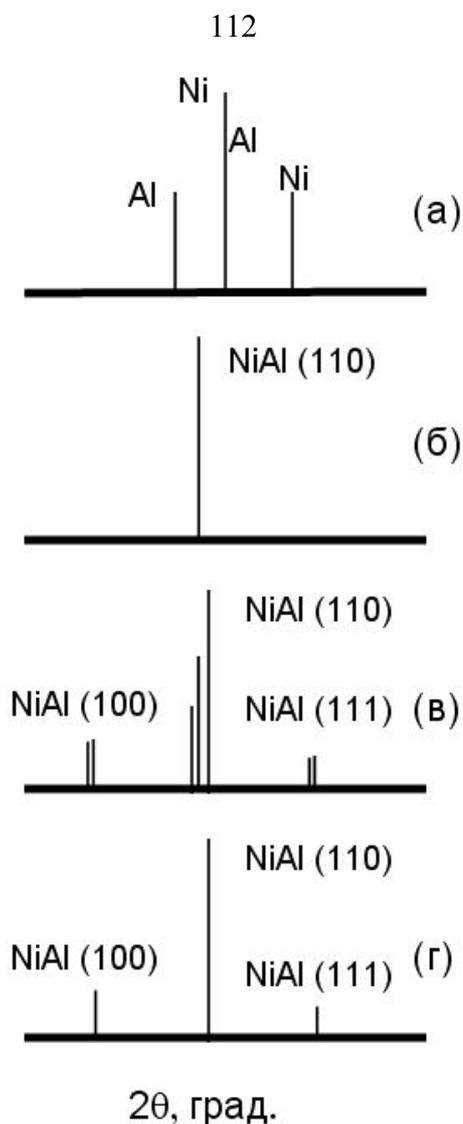


Рисунок 51. Схема формирования алюминида никеля в дифракционной картине.

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

5.4 Структурное моделирование алюминида никеля

Принципы структурного моделирования описаны в разделе 3.5. Для расчетов модельных структур алюминида никеля было принято: пространственная группа $R\bar{3}m$, параметр ячейки $a = 2.882 \text{ \AA}$. Координаты атомов взяты из работы [55], параметр ячейки – из работы [14].

На рисунке 52 приведены результаты расчетов 3 моделей алюминида никеля: стехиометрического состава NiAl и двух нестехиометрических составов.

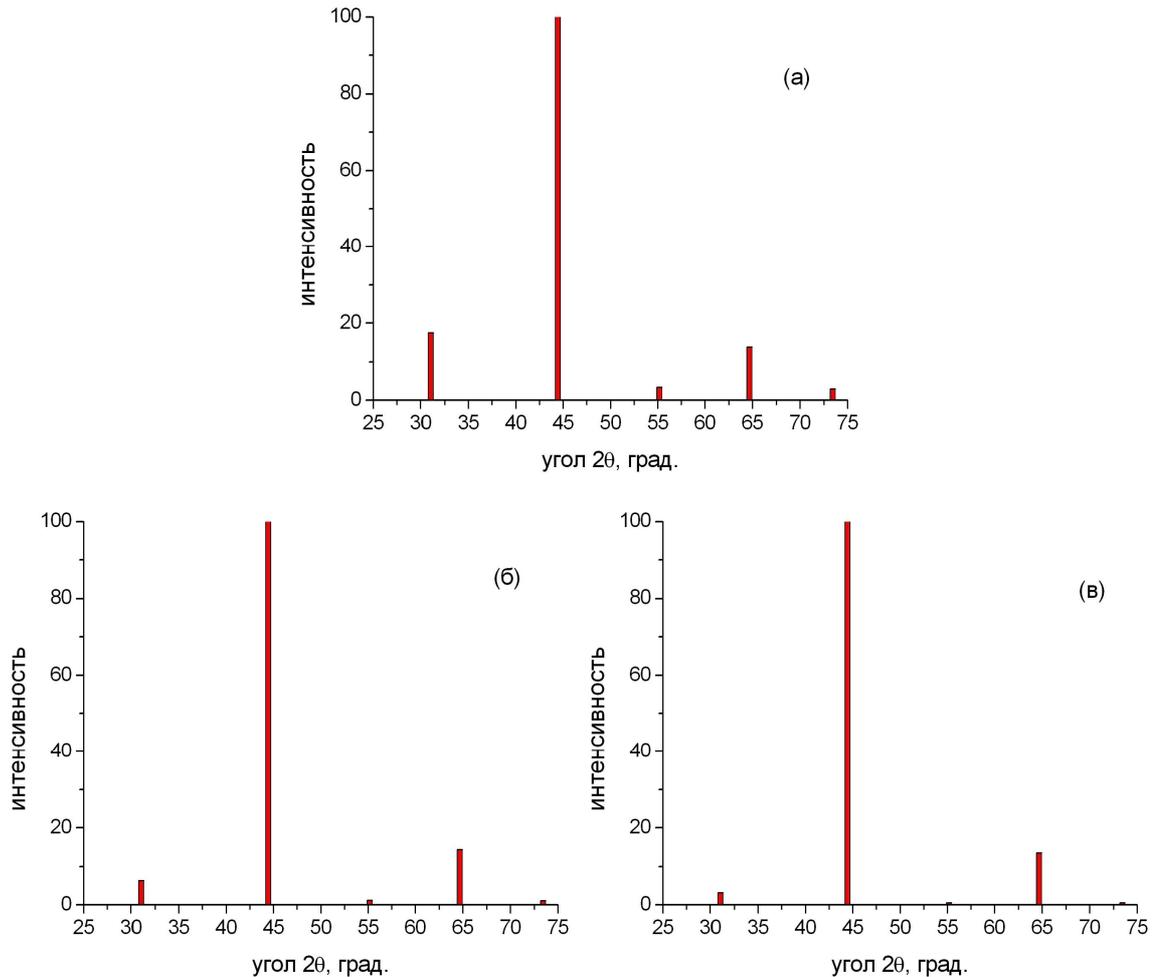


Рисунок 52. Результаты структурного моделирования алюминидов никеля: стехиометрический состав NiAl (а), состав $\text{Ni}_{0.5}\text{Al}_{1.5}$ (б) и состав $\text{Ni}_{1.5}\text{Al}_{0.5}$ (в).

Проведенное структурное моделирование алюминидов никеля выявило информационные отражения. Показано, что изменение состава оказывает неодинаковое влияние на интенсивности пиков алюминидов никеля, особенно на отражения (100) и (111), интенсивность которых становится меньше при отклонении состава от стехиометрического. В отдельных экспериментах по синтезу NiAl установлена немонотонность изменения интенсивностей отражений спектра, особенно для (100) и (111), которая заметна на рисунке 45.

При структурном моделировании алюминидов никеля с неполной заселенностью кристаллографических позиций атомов никеля или алюминия было обнаружено изменение интенсивности отражений (100) и (111) при

увеличении содержания вакансий (рис. 52). Кратковременным образованием структур с неполной заселенностью позиций можно объяснить быстропротекающий процесс твердотельной диффузии (до 20 секунд) при остывании конечного продукта при синтезе алюминида никеля. То есть при наличии вакансий в структуре (и, соответственно, увеличении свободного пространства) диффузия атомов и упорядочение структуры протекает быстрее.

Данный вопрос связан с определением коэффициента диффузии в твердой фазе NiAl. Он является важным и требует дальнейшего исследования с применением структурного моделирования и реальных экспериментов.

Экспериментально измеренное распределение электронов в алюминиде никеля показало ряд особенностей [55]. Уменьшение концентрации электронов наблюдается в позициях атомов Ni, и Al, а также в областях между следующими ближайшими соседями вдоль направлений $\langle 100 \rangle$. Сильная Ni_d-Al_p гибридизация и выстраивание электронов предполагает сильную ковалентную связь вдоль направлений $\langle 111 \rangle$ между ближайшими соседними парами атомов никеля и алюминия и слабое ионное отталкивание между вторыми ближайшими соседними атомами вдоль $\langle 100 \rangle$. Эти направленные связи присутствуют наряду с металлической связью. Сильные атомные связи вдоль направления $\langle 111 \rangle$ и слабые вдоль $\langle 100 \rangle$ приводят к анизотропии механических свойств алюминида никеля.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполненная в работе обработка рентгенографических данных по трем объектам СВС, в которых состав изменяется в области гомогенности, характеризуются следующими особенностями:

1. Наличие узких пиков в каждом отдельном синтезе для всего объема продукта, отсутствие широких пиков, указывающих на непрерывный набор фаз. Следовательно, в условиях СВС в целом происходит достаточно хорошая гомогенизация по составу и структуре конечного продукта.

2. При изменении состава параметры элементарной ячейки изменяются монотонно. Немонотонность изменения параметров отражает переход структуры в другое состояние.

3. Реализуемое при синтезе упорядочение отдельных фрагментов структуры контролируется структурным типом и условиями эксперимента.

4. Контролируя условия синтеза, можно получить структуру с заданным упорядочением.

Процессы формирования фаз переменного состава в СВС отличаются значительным разнообразием, определяемым (1) типом кристаллической структуры продукта, (2) составом шихты, (3) конкретными условиями эксперимента, (4) степенью упорядочения.

СВС карбида бора проходит в одну стадию, однако в зависимости от температуры синтеза, состава и теплоотвода из-за особенности структурного размещения атомов углерода по трем кристаллографическим позициям, степень разупорядочения достигает максимума при 13.2 ат.% углерода и минимума при 20.0 ат.% углерода.

Удивительным фактом является гомогенность состава B_xC_y для всего спека конечного продукта (400 г) что доказывается узкими пиками на рентгенограммах, то есть достигается гомогенизация состава, несмотря на исходную сложность реакции. Тем не менее, установленная воспроизводимость различия полуширины линий в зависимости от заданного состава указывает на существование

разупорядочения при переходе от состава к составу фактически во всей области гомогенности карбида бора.

В структуре $B_{25}C_4Mg_{1.42}$ разупорядочение атомов магния в каналах между блоками из структуры карбида бора имеет значительную вариацию, что сказывается на особенностях превращения $B_{25}C_4Mg_{1.42}$ в карбид бора.

Рентгенография алюминида никеля показала, что, несмотря на простой состав, в зависимости от условий синтеза установлено существование четырех структур:

- 1) праструктура;
- 2) структура со стехиометрическим составом;
- 3) структура с недостатком никеля (твердый раствор вычитания);
- 4) структура с избытком никеля (твердый раствор замещения).

Соотношение этих структур определяется концентрационной неоднородностью исходного расплава в предкристаллизационном состоянии.

Таким образом, в работе показано, что при детальном исследовании процесса фазообразования можно найти конкретные параметры управления структурой.

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 алюминиды 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.

Список литературы

1. Мержанов, А.Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез тугоплавких неорганических соединений / А.Г. Мержанов, И.П. Боровинская // Докл. АН СССР. – 1972. – Т. 204, № 2. – С. 336-339.
2. Мержанов, А.Г. Процессы горения и синтез материалов / А.Г. Мержанов. – Черногловка: ИСМАН, 1998. – 512 с.
3. Мержанов, А.Г. Твердопламенное горение / А.Г. Мержанов. – Черногловка: ИСМАН, 2000. – 224 с.
4. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез: теория и практика / Под ред. А.Е. Сычева. – Черногловка: Территория, 2001. – 432 с.
5. Левашов, Е.А. Физико-химические и технологические основы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / Е.А. Левашов, А.С. Рогачев, В.И. Юхвид, И.П. Боровинская. – Москва: БИНОМ, 1999. – 176 с.
6. Левашов, Е.А. Перспективные материалы и технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / Е.А. Левашов, А.С. Рогачев, В.В. Курбаткина, Ю.М. Максимов, В.И. Юхвид. – Москва: МИСиС, 2011. – 377 с.
7. Рогачев, А.С. Горение для синтеза материалов / А.С. Рогачев, А.С. Мукасьян. – Москва: Физматлит, 2012. – 400 с.
8. Мержанов, А.Г. Динамическая рентгенография фазообразования в процессе СВС / А.Г. Мержанов, И.П. Боровинская, В.И. Пономарев, И.О. Хоменко, Ю.В. Заневский, С.П. Черненко, Л.П. Смыков, Г.А. Черемухина // Докл. Акад. Наук. – 1993. – Т. 328. – № 1. – С. 72-74.
9. Болдырев, В.В. Исследование динамики образования фаз при синтезе моноалюмида никеля в режиме горения / В.В. Болдырев, В.В. Александров // Докл. АН СССР. – 1981. – Т. 259. – № 5. – С. 1127-1129.
10. Wong, J. Time-resolved X-ray diffraction study of solid combustion reactions / J. Wong, E.M. Larson, J. Holt, P.A. Waide, B. Ruff, R. Frahm // Science. – 1990. – Vol. 249. – No. 4975. – P. 193-232.

11. Концепция развития СВС как области научно-технического прогресса / Под ред. А.Г. Мержанова. – Черноголовка: Территория, 2003. – 368 с.
12. Пономарев, В.И. Лабораторный метод динамической рентгенографии / В.И. Пономарев, И.О. Хоменко, А.Г. Мержанов // Кристаллография. – 1995. – Т. 40. – № 1. – С. 14-17.
13. Заневский, Ю.В. Двумерный рентгеновский детектор с наносекундным временным разрешением для исследования быстропротекающих структурно-химических превращений / Ю.В.Заневский, В.И. Пономарев, В.Н. Зрюев, С.П. Черненко, Д.Ю. Ковалев, Г.А. Черемухина // Доклады XIX Национальной конференции по использованию синхротронного излучения. – Новосибирск. – 2012. – С. 93.
14. Бокий, Г.Б., Кристаллохимия / Г.Б. Бокий. – Москва: Наука, 1971. – 400 с.
15. Хачатурян, А.Г. Теория фазовых превращений и структура твердых растворов / А.Г. Хачатурян.– М.: Наука, 1974. – 384 с.
16. Макаров, Е.С. Изоморфизм атомов в кристаллах / Е.С. Макаров. – М.: Атомиздат, 1973. – 288 с.
17. Парсонидж, Н. Беспорядок в кристаллах / Н. Парсонидж, Л. Стейвли. – Перевод с англ. под ред. Г.Н. Жижина. – Москва: Мир, 1982. – Т. 1. – 434 с.
18. Белушкин, Ф.В. Мир ориентационного беспорядка в кристаллах. Нейтронные исследования / Ф.В. Белушкин, Д.П. Козленко // Природа. – 2003. – № 7. – С. 53-54.
19. Ridgway, R.R. A new crystalline abrasive and wear-resisting product / R.R. Ridgway // Trans. Amer. Electrochem. Soc. – 1934. – Vol. 66. – P. 117-133.
20. Жданов, Г.С. Кристаллическая структура карбида бора / Г.С. Жданов, Н.Г. Севастьянов // Докл. АН СССР. – 1941. – Т. 32. – С. 432-435.
21. Clark, H.K. The crystal structure of boron carbide / H.K. Clark, J.L. Hoard // J. Am. Chem. Soc. – 1943. – Vol. 65. – P. 2115-2119.
22. Кислый, П.С. Карбид бора / П.С. Кислый, М.А. Кузенкова, Н.И. Боднарук, Б.Л. Грабчук. – Киев: Наукова думка, 1988. – 216 с.

23. Boron and Refractory Borides / Ed. by V.I. Matkovich. – New York: Springer, 1977. – 656 p.
24. Massalski, T.B. Binary Alloy Phase Diagrams, Second edition / T.B. Massalski, H. Okamoto, P.R. Subramanian, L. Kacprzak // ASM International: Materials Park. – 1990. – Vol. 3. – P. 3589.
25. Sezer, A.O. Chemical vapor deposition of boron carbide / A.O. Sezer, J.I. Brand // Materials Science and Engineering B. – 2001. – Vol. 79. – P. 191-202.
26. Lazzari R. Atomic structure and vibrational properties of icosahedral B₄C boron carbide / R. Lazzari, N. Vast, J. Besson, S. Baroni, A. Dal Corso // Physical Review Letters. – 1999. – Vol. 83. – P. 3230-3233.
27. Mauri, F. Atomic structure of icosahedral B₄C boron carbide from a first principles analysis of NMR spectra / F. Mauri, N. Vast, C.J. Pickard // Phys. Rev. Lett. – 2001. – Vol. 87. – No. 8. – P. 0855062-0855064.
28. Yakel, H.L. The Crystal Structure of a Boron-Rich Boron Carbide / H.L. Yakel // Acta Crystallogr. B. – 1975. – Vol. 31. – No. 7. – P. 1797-1806.
29. Kirfel, A. The Nature of the Chemical Bonding in Boron Carbide, B₁₃C₂: I. Structure Refinement / A. Kirfel, A. Gupta, G. Will // Acta Crystallogr. B. – 1979. – Vol. 35. – No. 5. – P. 1052-1059.
30. Kwei, G.H. Structures of the Boron-Rich Boron Carbides from Neutron Powder Diffraction: Implications for the Nature of the Inter-Icosahedral Chains / G.H. Kwei, B. Morozin // J. Phys. Chem. B. – 1996. – Vol. 100. – No. 19. – P. 8031-8039.
31. Sun, G. Non-Stoichiometric Boron Carbide Synthesized in Moderate Temperature Conditions / G. Sun, Y.W. Li, Q.K. Hu, Q.H. Wu, D.L. Yu // Mater. Sci. (Poland). – 1981. – Vol. 27. – No. 4/1. – P. 1033-1039.
32. Gosset, G. Boron Carbides of Various Compositions: An Improved Method for X-Ray Characterization / G. Gosset, M. Colin // J. Nuclear Mater. – 1991. – Vol. 183. – P. 161-173.
33. Bougoin, M. Synthesis and Classification of Dense Ceramics in Boron Carbide / M. Bougoin, F. Thevenot, J. Dubois, G. Fantozzi // J. Less Common Met. – 1985. – Vol. 114. – P. 257-263.

34. Will, G. X-Ray_Diffraction Analysis of Boron Carbide, $B_{13}C_2$ / G. Will, K.H. Kossobutzki // *J. Less Common Met.* – 1976. – Vol. 47. – P. 43-48.
35. Morosin, B. Neutron Powder Diffraction Refinement of Boron Carbides Nature of Intericosahedral Chains / B. Morosin, G.H. Kwei, A.C. Lawson, T.L. Aselage, D. Emin // *J. Alloys Comp.* – 1995. – Vol. 226. – No. 1. – P. 121-125.
36. Bouchacourt, M. Analytical Investigations in the B–C System / M. Bouchacourt, F. Thevenot // *J. Less-Common Met.* – 1981. – Vol. 82. – P. 219-226.
37. Cho, N. Processing of Boron Carbide: Ph.D. Thesis. – Georgia Institute of Technology, USA, 2006. – P. 79.
38. Коновалихин, С.В. Углерод в карбиде бора, кристаллическая структура $B_{11.4}C_{3.6}$ / С.В. Коновалихин, В.И. Пономарев // *Журн. неорг. химии.* – 2009. – Т. 54. – № 2. – С. 229-336.
39. Allen, R.D. The solid solution series, Boron–boron carbide / R.D. Allen // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1953. – Vol. 75. – P. 3582-3586.
40. Thevenot, F. Boron Carbide – A Comprehensive Review / F. Thevenot // *Journal of the European Ceramic Society.* – 1990. – Vol. 6. – P. 205-225.
41. Gogotsi, G.A. Mechanical behaviour of hot-pressed boron carbide in various atmospheres / G.A. Gogotsi, Y.G. Gogotsi, D.Y. Ostrovoj // *J. Mater. Sci. Lett.* – 1988. – Vol. 7. – P. 814-816.
42. De With, G. High temperature fracture of boron carbide: experimental and simple theoretical models / G. De Witch // *Journal of Materials Science.* – 1984. – Vol. 19. – P. 457-466.
43. Domnich, V. Boron Carbide: Structure, Properties, and Stability under Stress / V. Domnich, S. Reynaud, R.A. Haber, M. Chhowalla // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2011. – Vol. 94. – No. 11. – P. 3605-3628.
44. Мержанов, А.Г. Способ получения сверхтвердого материала на основе карбида бора / А.Г. Мержанов, И.П. Боровинская, Н.М. Рубцов, В.И. Черныш, Г.И.Цветков // Патент RU 2209799.
45. Demchuk, D.V. Formation of boron carbide under the action of low-voltage nonstationary electrical discharges on trialkyl orthoborates / D.V. Demchuk, A.A.

Grachev, I.V. Mishin, E.K. Starostin // *Mendeleev Communications*. – 2013. – Vol. 23. – P. 329-330.

46. Андриевский, Р.А. Микро- и наноразмерный карбид бора: синтез, структура и свойства / Р.А. Андриевский // *Успехи Химии*. – 2012. – Т. 81. – № 6. – С. 549-559.

47. Rodriguez, M.G. Formation of boron carbide nanofibers and nanobelts from heated by microwave / M.G. Rodriguez, O.V. Kharissova, U. Ortiz-Mendez // *Rev. Adv. Mater. Sci.* – 2004. – Vol. 7. – P. 55-60.

48. Ge, D. Structural Damage in Boron Carbide Under Contact Loading / D. Ge, V. Domnich, T. Juliano, E.A. Stach, Y. Gogotsi // *Acta Mater.* – 2004. – Vol. 52. – No. 13. – P. 3921-3927.

49. Zhang, S.Y. Structure and semiconductivity of $Mg(B_{1-x}C_x)_2$ compounds / S.Y. Zhang, J. Zhang, T.Y. Zhao, C.B. Rong, B.G. Shen, Z.H. Cheng // *Chin. Phys.* – 2001. – Vol. 10. – No. 4. – P. 335-337.

50. Kazakov, S.M. Carbon substitution in MgB_2 single crystals: Structural and superconducting properties / S.M. Kazakov, R. Puzniak, K. Rogacki, A.V. Mironov, N.D. Zhigadlo, J. Jun, C. Soltmann, B. Batlogg, J. Karpinski // *Physical Review B*. – 2005. – Vol. 71. – No. 2. – P. 024533-024542.

51. Lebegue, S. Molecular dynamics simulation and chemical bonding analysis of MgB_2C_2 / S. Lebegue, B. Arnaud, M. Alouani // *Comput. Mater. Sci.* – 2006. – Vol. 37. – P. 220-225.

52. Adasch, V. Synthesis and crystal structure of $Mg_2B_{24}C$, a new boron-rich boride related to “tetragonal boron I” / V. Adasch, K.U. Hess, T. Ludwig, N. Vojteer, H. Hillebrecht // *J. Solid State Chem.* – 2006. – Vol. 179. – P. 2150-2157.

53. Adasch, V. Synthesis, Crystal Structure, and Properties of Two Modifications of $MgB_{12}C_2$ / V. Adasch, K.U. Hess, T. Ludwig, N. Vojteer // *Chem. Eur. J.* – 2007. – Vol. 13. – No. 12. – P. 3450-3458.

54. Adasch, V. Synthesis, Crystal Structure, and Properties of $Mg_xB_{50}C_8$ or $Mg_x(B_{12})_4(CBC)_2(C_2)_2$ ($x = 2.4-4$) / V. Adasch, M. Schroeder, D. Kozott, T. Ludwig, N. Vojteer, H. Hillebrecht // *J. Am. Chem. Soc.* – 2010. – Vol. 132. – P. 13723-13732.

55. Miracle, D.B. NiAl and its Alloys / D.B. Miracle, R. Darolia // *Intermetallic Compounds*. – 1995. – Vol. 2. – P. 55-74.
56. Структура и свойства интерметаллидных материалов с нанозначным упрочнением / Под научной редакцией Е.Н. Каблова и Ю.Р. Колобова. – М.: Издательский дом МИСиС, 2008. – 328 с.
57. Каблов, Е.Н., Литейные конструкционные сплавы на основе алюминидов никеля / Е.Н. Каблов, О.Г. Оспенникова, О.А. Базылева, // *Двигатель*. – 2010. – № 4. – С. 24-25.
58. Вол, А.Е. Строение и свойства двойных металлических систем / Под ред. Н.В. Агеева. – Москва, 1959. – 755 с.
59. Rogachev, A.S. Mechanism of self-propagating high-temperature synthesis of nickel Aluminides (part 2): Crystal structure formation in combustion wave / A.S. Rogachev, I.O. Khomenko, A. Varma, A.G. Merzhanov, V.I. Ponomarev // *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.* – 1994. – Vol. 3. – No. 3. – P. 239-251.
60. Kovalev, D.Yu. Effect of mechanical activation on thermal explosion in Ni–Al mixtures / D.Yu. Kovalev, N.A. Kochetov, V.I. Ponomarev, A.S. Mukasyan // *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.* – 2010. – Vol. 19. – No. 2. – P. 120-125.
61. Vadchenko, S.G. Solid-flame combustion of thin films / S.G. Vadchenko, I.P. Borovinskaya, A.G. Merzhanov // *Dokl. Akad. Nauk.* – 2006. – Vol. 408. – No. 2. – P. 211-213.
62. Mukasyan, A.S. Dynamics of phase transformation during thermal explosion in the Al–Ni system: Influence of mechanical activation / A.S. Mukasyan, J.D.E. White, D.Yu. Kovalev, N.A. Kochetov, V.I. Ponomarev, S. Son // *Physica B*. – 2010. – Vol. 405. – No. 2. – P. 778-784.
63. Gwyer, A.G.C. Uber die Legierungen des Aluminiums mit Kupfer, Eisen, Nickel, Kobalt, Blei und Cadmium / A.G.C. Gwyer // *Zeitschr. Anorg. Chemie*. – 1908. – Vol. 57. – P. 113-153.
64. Bradley, A.J. An X-Ray Analysis of the Nickel-Aluminium System / A.J. Bradley, A. Taylor // *Proc. R. Soc. Lond. A*. – 1937. – Vol. 159. – P. 56-72.

65. Гусева, Л.Н. О структуре сплавов никеля с алюминием в области γ -фазы при высоких температурах / Л.Н. Гусева, Е.С. Макаров // Докл. АН СССР. – 1951. – Т. 77. – № 3. – С. 415-430.
66. Floyd, R.W. The Formation of Ni_3Al Phase in Ni-Al Alloys / R.W. Floyd // J. Inst. Metals. – 1951-52. – Vol. 80. – No. 10. – P. 551-553.
67. Taylor, A. The constitution of the nickel-rich alloys of the nickel-titanium-aluminium system / A. Taylor, R.W. Floyd // Journ. Inst. Metals. – 1952-53. – Vol. 81. – No. 1. – P. 25-32.
68. Okamoto, H. Aluminum-Nickel (Al-Ni) / H. Okamoto // J. Phase Equilibria. – 1993. – Vol. 14. – No. 2. – P. 257-259.
69. Khomenko, I.O. Peculiarities of the time-resolved X-Ray diffraction applied to the study of phase-forming processes in an SHS wave / I.O. Khomenko, V.I. Ponomarev, I.P. Borovinskaya // Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. – 1994. – Vol. 3. – No. 3. – P. 239-251.
70. Curfs, C. Al-Ni intermetallics obtained by SHS: a time-resolved X-ray diffraction study / C. Curfs, X. Turrillas, G.B.M. Vaughan, A.E. Terry, A. Kvick, M.A. Rodríguez // Intermetallics. – 2007. – Vol. 15. – No. 9. – P. 1163-1171.
71. Noebe, R.D. Physical and mechanical properties of the B2 compounds NiAl / R.D. Noebe, R.R. Bowman, M.V. Nathal // Intern. Materials Reviews. – 1993. – Vol. 38. – No. 4. – P. 193-232.
72. Ковалев, О.Б. Металлохимический анализ реакционного взаимодействия в смеси порошков никеля и алюминия / О.Б. Ковалев, В.А. Неронов // Физика горения и взрыва. – 2004. – Т. 40. – № 2. – С. 52-60.
73. Khina, V.B. Modeling Heterogeneous Interaction during SHS in the Ni-Al System: A Phase-Formation-Mechanism Map / V.B. Khina, V. Formanek // Int. J. Self-Propagating High-Temp. Synth. – 2007. – Vol. 16. – No. 2. – P. 51-61.
74. Щукин, В.Г. Синтез алюминидов никеля на стальной подложке при высокоэнергетической индукционной обработке / В.Г. Щукин, В.В. Марусин // Новые материалы и технологии в машиностроении. – 2009. – Т. 10. – С. 140-150.

75. Найбороденко, Ю.С. Безгазовое горение смеси металлов и самораспространяющийся высокотемпературный синтез интерметаллидов / Ю.С. Найбороденко, В.И. Итин, А.Г. Мержанов, И.П. Боровинская, В.П. Ушаков, В.М. Маслов // Известия вузов. Физика. – 1973. – № 6. – С. 145-146.
76. Вершинников, В. И. Способ получения порошковых материалов на основе алюминиды никеля или алюминиды титана / В.И. Вершинников, И.П. Боровинская, А.Г. Мержанов // Патент RU 2354501.
77. Darolia, R. NiAl Alloys for high temperature structural applications / R. Darolia // J. Met. – 1991. – Vol. 43. – No. 3. – P. 44-49.
78. Takahashi, T. Materials Science and Engineering, Nickel aluminate containing refractory-metal dispersoids. 2: Microstructure and properties / T. Takahashi, D.C. Dunand // Materials Science and Engineering. – 1995. – Vol. A192/193. – P. 195-203.
79. Popovic, J. Optimisation of Phase Equilibria in the Ni-Al-W System with Respect to New Phase Information / J. Popovic, P. Broz, J. Bursik // WDS'05 Proceedings of Contributed Papers, part III. – 2005. – P. 485-488.
80. Vershinnikov, V.I. Fine TiAl and NiAl Powders by SHS with a Reduction Stage / V.I. Vershinnikov, I.P. Borovinskaya // Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. – 2009. – Vol. 18. – No. 2. – P. 97-101.
81. Китайгородский, А.И. Рентгеноструктурный анализ / А.И. Китайгородский. – М.: Издательство технико-теоретической литературы, 1950. – 651 с.
82. Уманский, Я.С. Рентгенография металлов и полупроводников / Я.С. Уманский. – М.: Металлургия, 1969. – 496 с.
83. Вайнштейн, Б.К. Современная кристаллография / Б.К. Вайнштейн. – М.: Наука, 1979. – Т. 1. – 384 с.
84. Чжан, Ш. Многоволновая дифракция рентгеновских лучей в кристаллах / Перевод с англ. под ред. М.А. Поликарпова. – Москва: Мир, 1987. – 234 с.
85. Боуэн, Д.К. Высокорастворимая рентгеновская дифрактометрия и топография / Д.К. Боуэн, Б.К. Таннер. – М.: Наука, 2002. – 273 с.
86. Белоножко, А.Б. Информационно-вычислительная система по кристаллическим данным минералов (Минкрис) / А.Б. Белоножко, Т.Н. Докина,

- А.Л. Лопатин, О.Л. Самохвалова, Т.В. Ушаковская, А.В. Чичагов, З.В. Шилова // Кристаллография. – 1990. – Т. 35. – № 3. – С. 610-616.
87. Sheldrick, G.M. SHELX86, Program for Crystal Structure Determination / G.M. Sheldrick // Univ. of Cambridge, England. – 1986.
88. Sheldrick, G.M. SHELXL93, Program for the refinement of Crystal Structures / G.M. Sheldrick // Univ. of Gottingen, Germany. – 1993.
89. Ludwig, T. Synthesis and crystal structure of $MgB_{12}Si_2$: The first ternary compound in the system B/Mg/Si / T. Ludwig, H. Hillebrecht // J Solid State Chem. – 2006. – Vol. 179. – P. 1623-1629.
90. Vojteer, N. $Li_2B_{12}Si_2$ – the first Ternary Compound in the System Li/B/Si – Synthesis, Crystal Structure, Hardness, Spectroscopic Investigations, Electronic Structure / N. Vojteer, M. Schroeder, H. Hillebrecht // Chem. Eur. J. – 2008. – Vol. 14. – P. 7331-7342.
91. Guette, A. Crystal Structure of Magnesium Heptaboride Mg_2B_{14} / A. Guette, M. Barret, R. Naslain, P. Hagenmuller, R.-E. Tergenius, T. Lundstrom // J. Less-Common Met. – 1981. – Vol. 82. – P. 325-334.
92. Болотина, Н.Б. Атомное строение субсикарида бора $B(C,O)_{0.155}$ / Н.Б. Болотина, Т.И. Дюжева, Н.А. Бенделиани // Кристаллография. – 2001. – Т. 46. – № 5. – С. 809-815.
93. Higashi, I. Refinement of the structure of magnesium aluminum boride ($MgAlB_{14}$) / I. Higashi, T. Ito // J. Less Common Met. – 1983. – Vol. 92. – P. 239-246.
94. Lee, Y. First principles calculation of elastic properties of $AlMgB_{14}$ / Y. Lee, B.N. Harmon // J. Alloys Comp. – 2002. – Vol. 338. – P. 242-247.
95. Tolochko, B.P. The study of Ni+Al self-propagating high-temperature synthesis using synchrotron radiation and two-dimensional detector DED-5 / B.P. Tolochko, M.R. Sharafutdinov, V.V. Alexandrov, O.V. Evdokov, D.Yu. Naumov, B.Ya. Pirogov, E.B. Pismenskaya, A.S.Rogachev // J. Synchrotron Radiation. – 2003. – Vol. 10. – P. 384-386.