

Рентгендифракционный анализ алюминида никеля, синтезированного при ударно-волновом нагружении в плоских ампулах сохранения

*А.Н. Жуков¹, В.В. Якушев¹, С.Ю. Ананьев²,
В.В. Добрыгин^{1,3}, А.Ю. Долгобородов^{2,4}*

¹ИПХФ РАН, г. Черноголовка

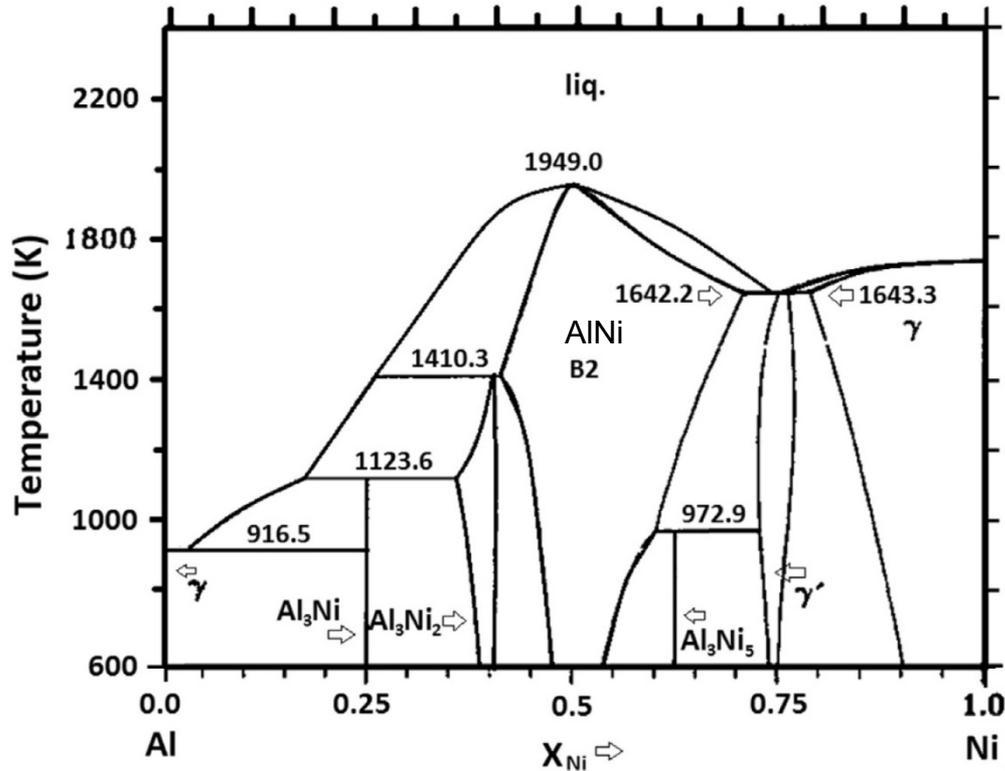
²ОИВТ РАН, г. Москва

³ФФФХИ МГУ им. Ломоносова, г. Москва

⁴МИФИ г. Москва

Снежинск, 2017

Алюминиды никеля



Пять соединений: Al₃Ni,
Al₃Ni₂, AlNi, Al₃Ni₅ и AlNi₃.

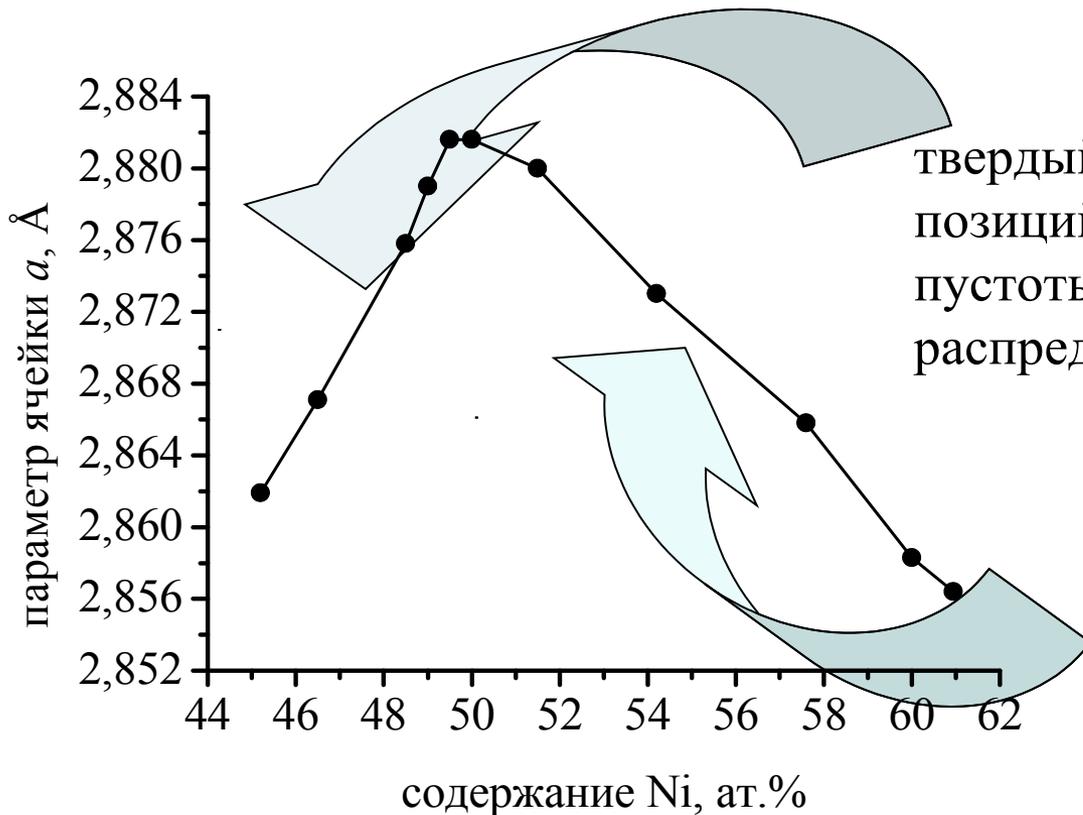
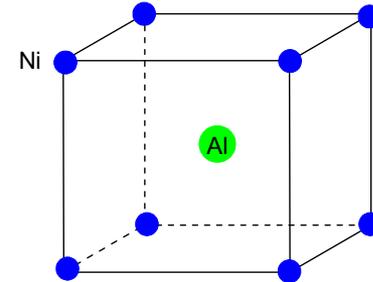
*Ansara I., Dupin N., Lukas H.L.,
Sundman B. Thermodynamic
assessment of the Al–Ni system /
J.Alloy.Comp. 247 (1997), p.20.*

AlNi: область гомогенности 42,5 – 69,6 ат.% Ni, плавиться конгруэнтно, температура плавления 1676 (1638) °С, что выше температуры плавления никеля (1455 °С)

Алюминид никеля AlNi

кубическая структура (структурный тип CsCl)

пространственная группа $Pm\bar{3}m$



твердый раствор вычитания, часть позиций никеля остаются пустыми, пустоты статистически распределяются по объему кристалла

твердый раствор замещения, атомы никеля статистически замещают атомы алюминия.

Bradley A.J., Taylor A. / Proc. Roy. Soc., London A1 159, p.56, (1937)

Алюминид никеля AlNi



Возможно самоподдерживающееся горение смеси

Метод инициирования реакции

Общий разогрев

Локальный нагрев

Ударная волна

Тепловой взрыв²

Самораспространяющийся
высокотемпературный
синтез (СВС)²

Твёрдофазная
детонация ???³

1. Alexander C.A., Ogden J.S., Risser S.M., Wood Van E. Thermodynamic characterization of NiAl / J. Chem. Thermodynamics, 41, (2009), p.610.
2. Большое количество публикаций.
3. Gordopolov Yu. A., Batsanov S. S., Trofimov V. S. Shock-Induced Solid–Solid Reactions and Detonations in Shock Wave Science and Technology Reference Library: Heterogeneous Detonation / ed. by F. Zhang — Berlin Heidelberg Springer-Verlag, 2009, p. 287.

Цели работы

- Исследовать реакцию взаимодействия алюминия и никеля инициируемую ударными волнами при составе смесей соответствующем интерметаллиду $AlNi$ с использованием ампул сохранения с плоской схемой нагружения.
- Оценить влияние предварительной механохимической активации смесей и дисперсности исходных никеля и алюминия на полноту и характер реакции.
- Провести сравнение алюминида никеля, полученного в ампулах сохранения, с алюминидом никеля полученным из тех же смесей методом СВС.

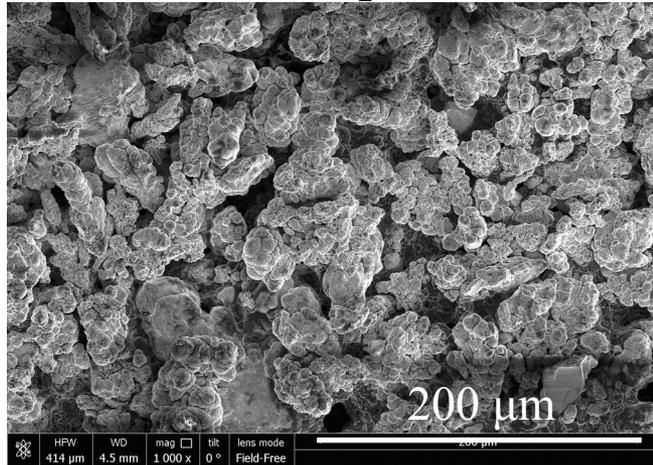
Работа выполнена при финансовой поддержке программы фундаментальных исследований Президиума РАН № 1.13П «Теплофизика высоких плотностей энергии» и проекта РФФИ № 16-29-01030.

Исходные вещества

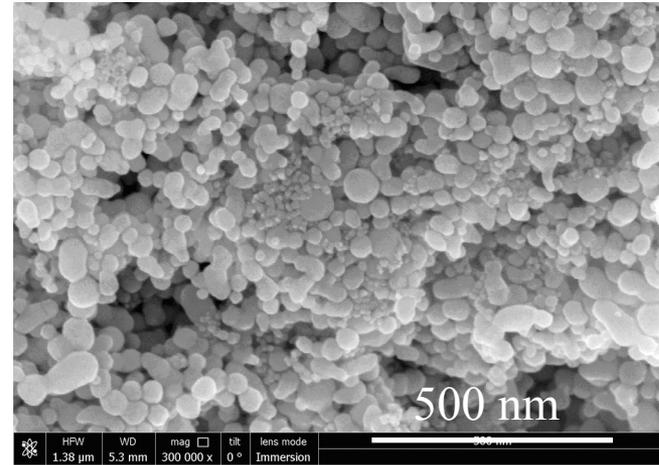
микро

нано

Ni
50 at.%



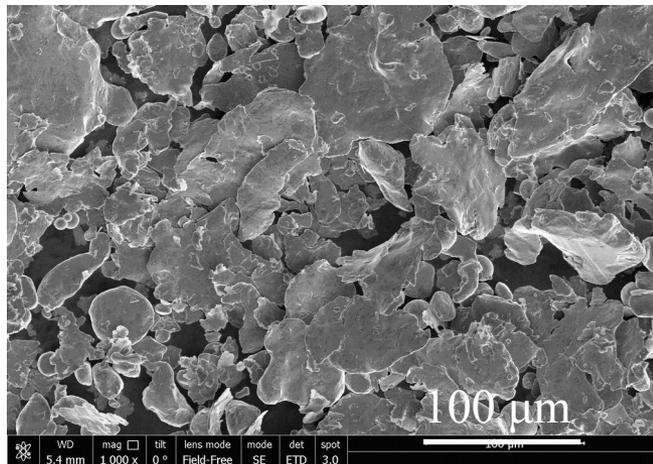
Ni
50 at.%



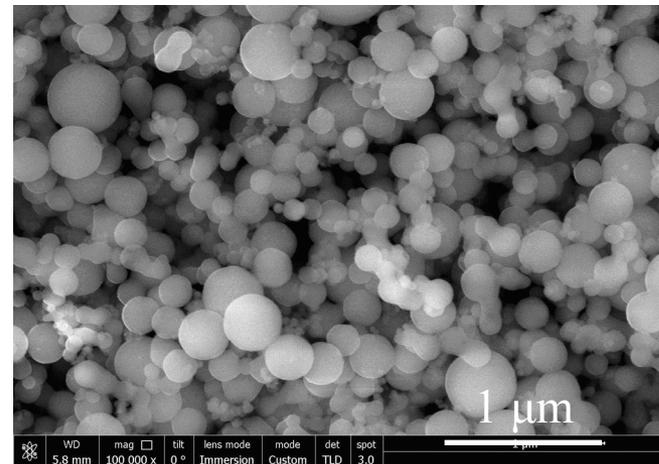
+

+

Al
50 at.%



Al
50 at.%



Механоактивация в
вибрационной мельнице
(«микро» смесь)

Механоактивация в
планетарной мельнице
(«нано» смесь)

Образцы

Образцы готовились из «микро» и «нано» смесей путём прессования в таблетки в стальной прессформе под давлением 0.4 ГПа

Характеристики таблеток

Характеристики:	«микро»	«нано»
Al/Ni, вес. %	31,5/68,5	31,5/68,5
Диаметр, мм	19,867	19,885
Толщина, мм	1,380	1,402
Плотность, г/см ³	4,043	4,024
Пористость, %	21,7	22,08
Масса, г	1,729	1,752

Ударно-волновое сжатие

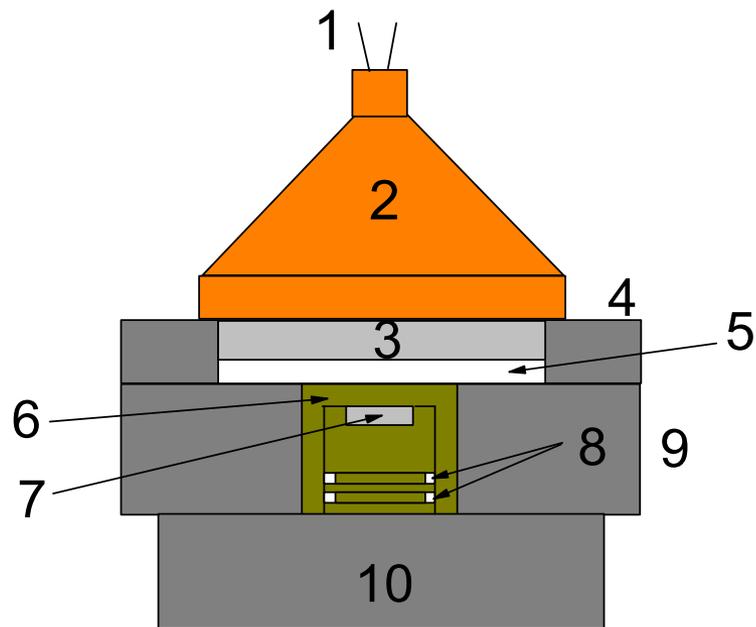


Схема экспериментальной сборки

- 1 – детонатор,
- 2 – генератор плоской ударной волны,
- 3 – алюминиевый ударник,
- 4 – стальное кольцо,
- 5 – база разгона ударника, 9 мм
- 6 – медная ампула сохранения,
- 7 – образец,
- 8 – кольцевые зазоры,
- 9 – стальное охранное кольцо,
- 10 – стальная подставка.

Скорость ударника, км/с	1.13
Давление, ГПа	13.5

Извлечение и методы исследования

После проведения эксперимента ампулы вскрывались на токарном станке. Сохраненное вещество извлекалось и исследовалось рентгенографическими методами. Исследование образцов проводилось на дифрактометре ДРОН-4, излучение CuK_α , Зависимость интенсивности излучения от угла 2θ регистрировалась в диапазоне углов $10 - 165^\circ$ пошаговым методом, величина шага 0.05° , время счёта на каждом шаге 2 сек. Положение пиков, их интегральная ширина и интенсивность определялось аппроксимацией экспериментальных дифрактограмм суммой дублетных функций Лоренца, учитывающих $\alpha_{1,2}$ расщепление пиков. Фон аппроксимировался многочленом третьей степени. Параметры кристаллических рассчитывались методом наименьших квадратов. Для определения размеров кристаллитов и микроискажений решёток использовался метод Холла-Вильямсона. Поправка на инструментальное уширение линий проводилась по растёртому в порошок монокристаллическому кремнию полупроводникового качества. Количественный фазовый анализ образцов проводился методом Ритвелда.

Внешний вид образцов («нано»)

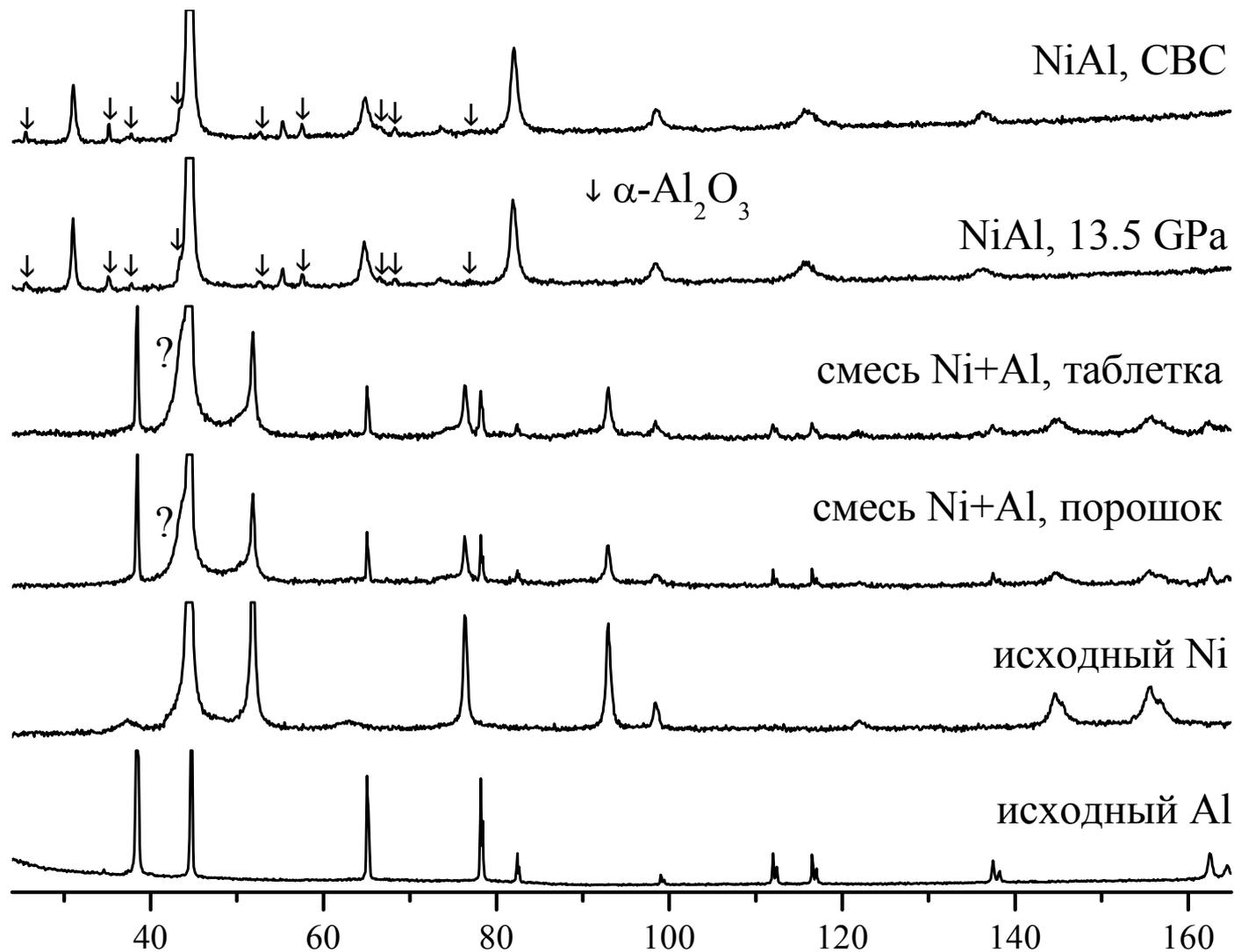


До ударно-волнового
воздействия

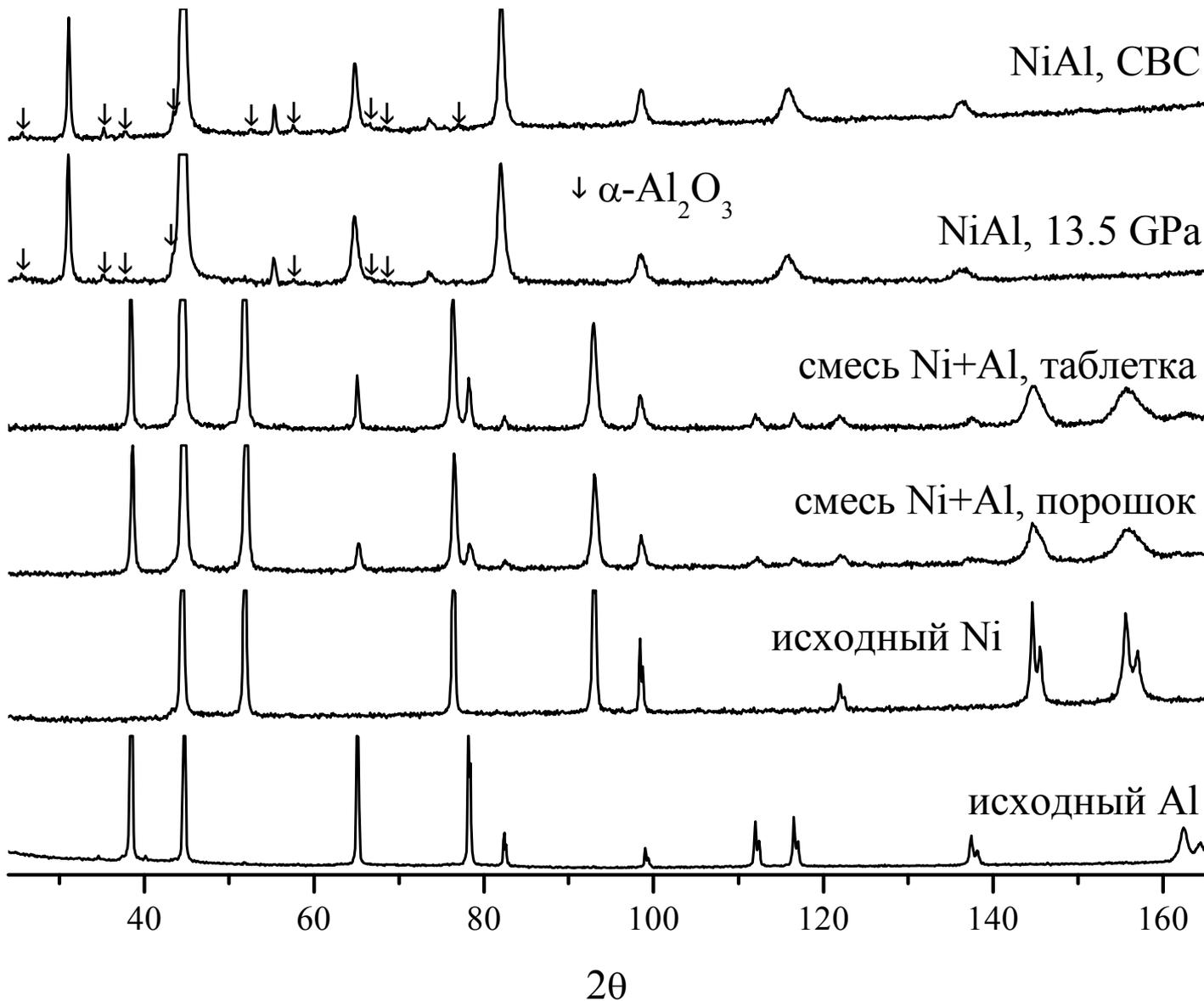


После ударно-волнового
воздействия

Дифрактограммы образцов («нано»)

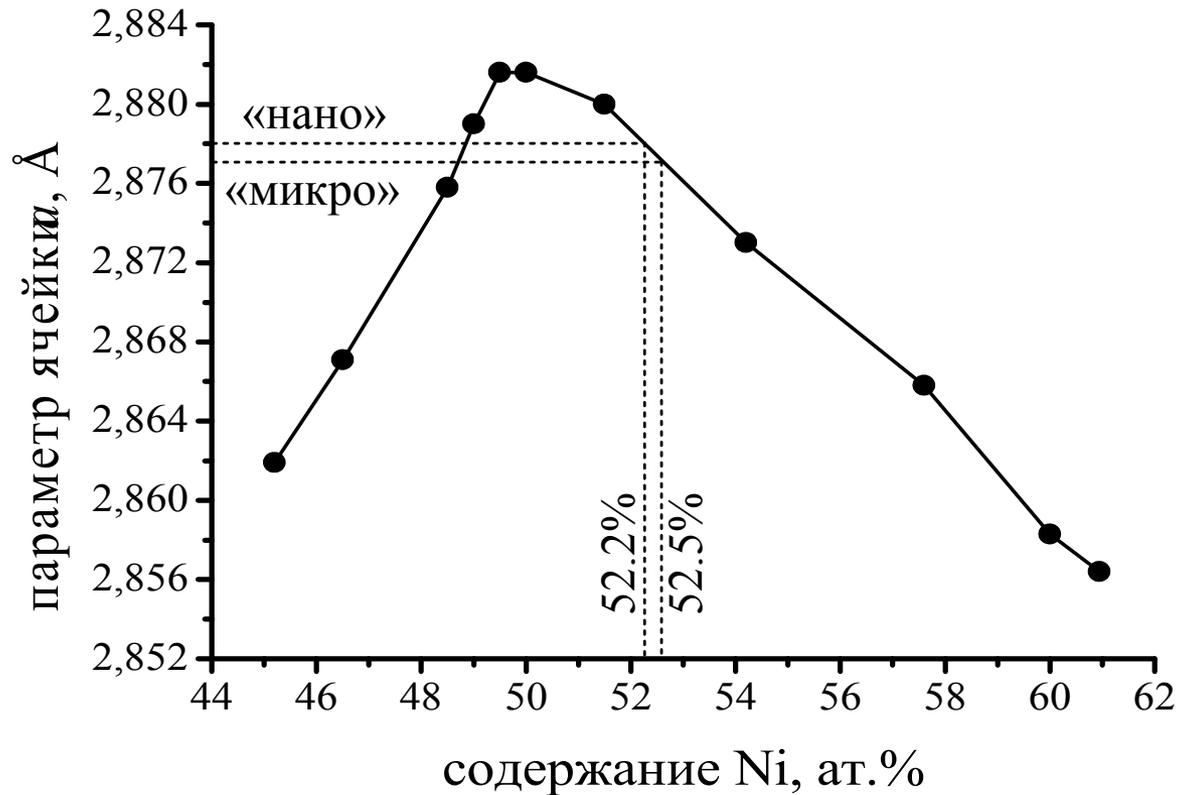


Дифрактограммы образцов («микро»)



Состав полученного алюминида никеля

	«нано»	«микро»
Параметр ячейки a , Å	2,878(1)	2,8772(5)
Формула	$\text{Al}_{0.475}\text{Ni}_{0.525}$	$\text{Al}_{0.478}\text{Ni}_{0.522}$



Данные количественного рентгенофазового анализа (метод Ритвелда)

	13.5 ГПа		СВС	
	«нано»	«микро»	«нано»	«микро»
α -Al ₂ O ₃ , вес.%	9.2(5)	2.3(4)	9.2(5)	4.4(5)

Для обсчёта рентгенограмм использовался программный пакет GSAS.

*Larson A. C., Von Dreele R. B. General Structure Analysis System (GSAS).
Los Alamos National Laboratory Report LAUR 86-748 (2004).*

Причины уширения дифракционных пиков

Малые размеры кристаллитов:

$$B = \frac{\lambda}{L \cos(\theta)}$$

B – интегральная ширина линии,

λ – длина волны рентгеновского излучения,

θ – дифракционный угол,

L – размер области когерентного рассеяния, Å.

Микроискажения:

$$B = 4S \operatorname{tg}(\theta)$$

B – интегральная ширина линии,

θ – дифракционный угол,

S – микроискажения.

Совместное влияние размеров кристаллитов и микроискажений с учётом инструментального уширения (профиль пиков – функция Лоренца)

$$B_{cor} = B_{exp} - B_{inst} = \frac{\lambda}{L \cos(\theta)} + 4S \operatorname{tg}(\theta)$$

B_{exp} – экспериментальное, B_{inst} – инструментальное и B_{cor} – скорректированное уширения.

Построение прямой

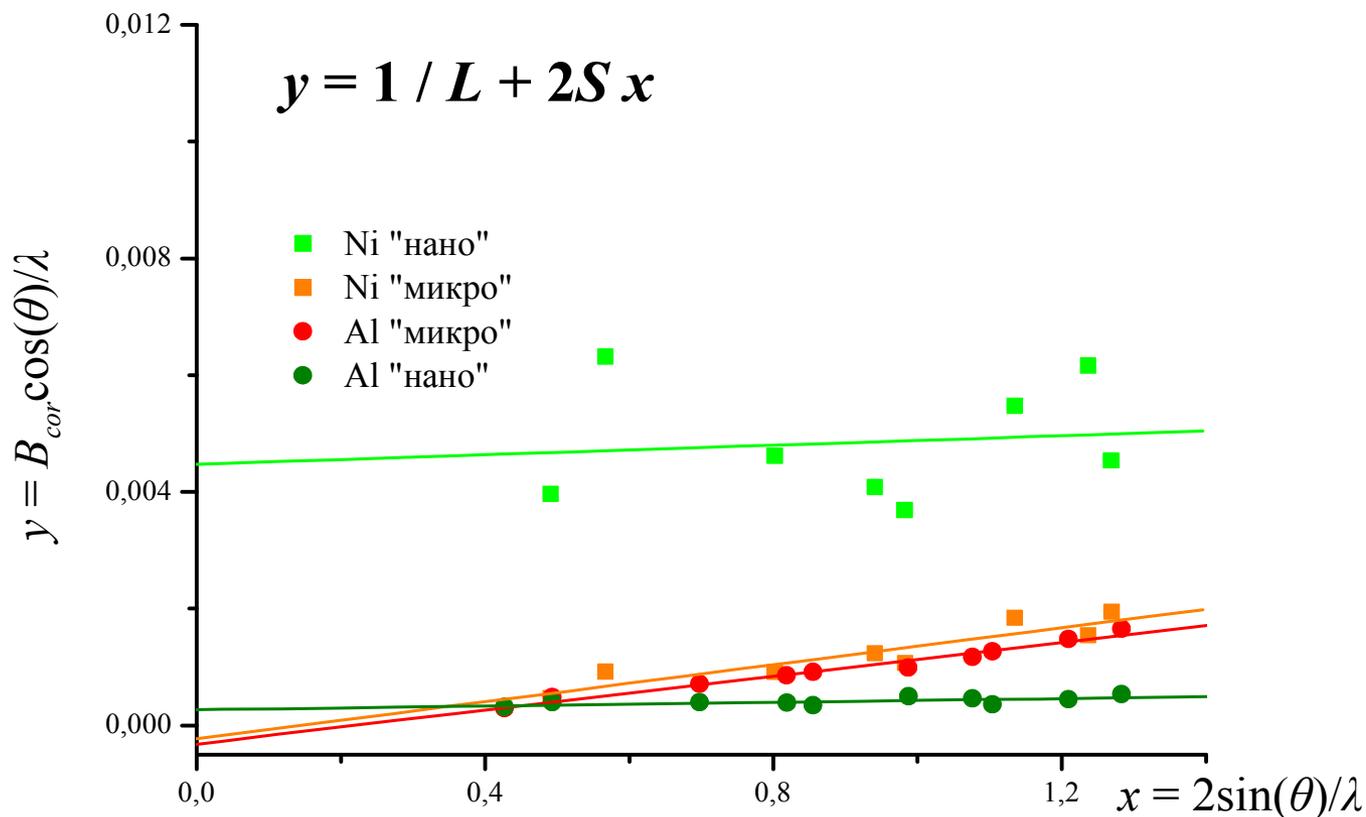
$$\frac{B_{cor} \cos(\theta)}{\lambda} = \frac{1}{L} + 2S \frac{2 \sin(\theta)}{\lambda}$$

в координатах

$$\frac{B_{cor} \cos(\theta)}{\lambda} \quad \text{от} \quad \frac{2 \sin(\theta)}{\lambda}$$

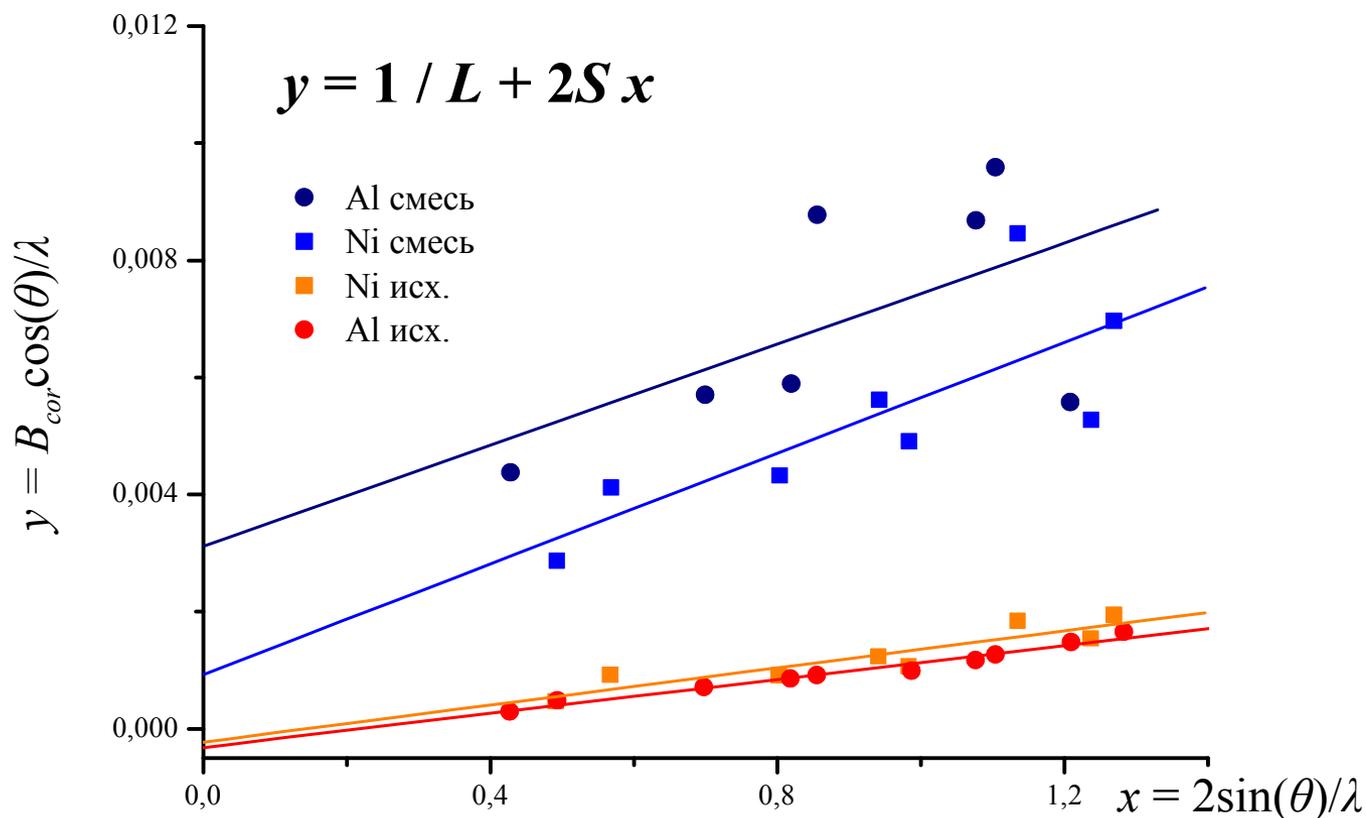
позволяет определить размер кристаллитов L и микроискажения решётки S

Анализ уширения пиков для исходных Ni и Al



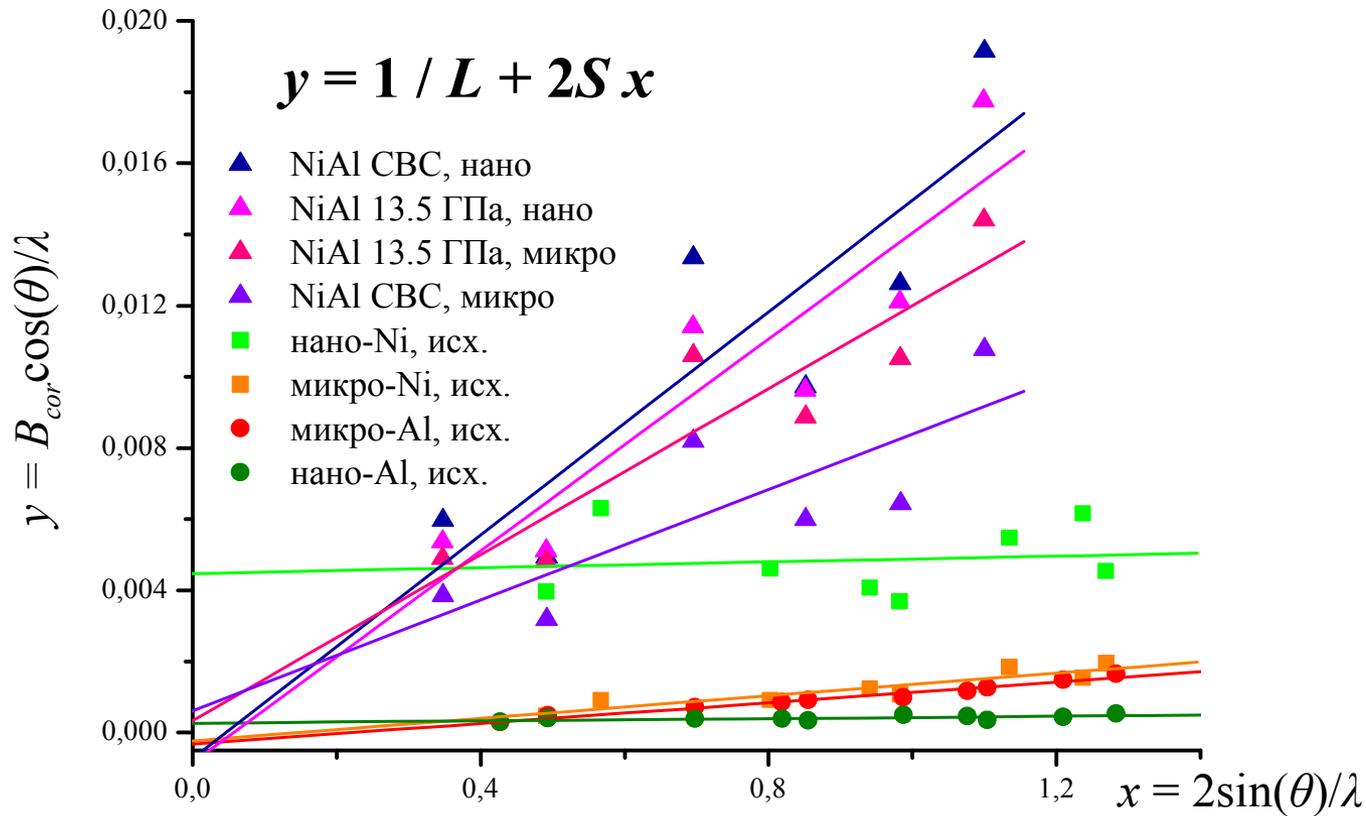
	«нано»		«микро»	
	Ni	Al	Ni	Al
Микроискажения S , %	0.02 ± 0.07	0.008 ± 0.003	0.08 ± 0.01	0.073 ± 0.004
Размер кристаллитов L , nm	22 ± 7	$>100 - 200$	$>100 - 200$	$>100 - 200$

Механоактивированная смесь («микро»)



	«микро»	
	Ni	Al
Микроискажения S , %	0.24 ± 0.01	0.22 ± 0.02
Размер кристаллитов L , nm	~ 100	33 (20 – 100)

Анализ уширения пиков для AlNi



	«нано»		«микро»	
	13.5 ГПа	CBC	13.5 ГПа	CBC
Микроискажения S , %	0.7 ± 0.2	0.8 ± 0.2	0.6 ± 0.1	0.4 ± 0.1
Размер кристаллитов L , nm	>100 – 200	>100 – 200	>100 – 200	>100 – 200

Выводы

1. На основе анализа рентгенограмм сохраненных образцов показано, что при данных условиях эксперимента реакция между никелем и алюминием проходит полностью. При этом, образовавшийся алюминид никеля содержит примесь $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.
2. Измеренные значения параметра решетки показывают, что состав полученного алюминида никеля несколько отличается от эквиатомного.
3. Размер кристаллитов образовавшегося NiAl независимо от дисперсности исходной смеси превышает 100 – 200 нм, а уровень микроискажений весьма велик.
4. Рентгенографические характеристики алюминида никеля полученного в ампулах сохранения близки к таковым для алюминида никеля полученного методом СВС.

Спасибо за внимание!