УДК 621.762.242
DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2016-3-12-22

Динамика фазообразования при синтезе диборида магния из элементов в режиме теплового взрыва

© 2016 г. **А.Ю. Потанин, Е.А. Левашов, Д.Ю. Ковалев**

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН (ИСМАН), г. Черноголовка, Московская обл.

Статья поступила в редакцию 04.02.16 г., доработана и подписана в печать 10.03.16 г.

Методом времяразрешающей дифракции (TRXRD) изучено влияние скорости нагрева смеси Mg + 2B на динамику фазообразования при тепловом взрыве в среде гелия. Показано, что фаза MgB_2 появляется без формирования промежуточных соединений. Существенным фактором, влияющим на кинетику образования MgB_2, является наличие примесного кислорода. При скорости нагрева шихтовой смеси 150–200 °С/мин оксидная пленка на поверхности частиц магния не успевает сформироваться, в результате чего реакция Mg + 2B = MgB_2 протекает по механизму реакционной диффузии сразу после расплавления магния. Продукты синтеза состоят преимущественно из MgB_2 и следов MgO на уровне 5 %. Температура теплового взрыва составляет 1100 °С. При скорости нагрева 30–50 °С/мин на поверхности магния вырастает сравнительно толстая оксидная пленка, которая тормозит растекание расплава и сдвигает на 8–9 с начало реакции образования MgB_2. Продукты синтеза содержат MgB_2 и до 15 % MgO. Температура теплового взрыва в этом случае составляет 1020 °С.

Ключевые слова: диборид магния, тепловой взрыв, времяразрешающая рентгеновская дифракция, оксидная пленка.

Потанин А.Ю. – канд. техн. наук, мл. науч. сотрудник НУЦ СВС МИСиС–ИСМАН (119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4). E-mail: a.potanin@inbox.ru.

Левашов Е.А. – докт. техн. наук., проф., зав. кафедрой порошковой металлургии и функциональных покрытий МИСиС, директор НУЦ СВС МИСиС–ИСМАН. E-mail: levashov@shs.misis.ru.

Ковалев Д.Ю. – канд. техн. наук, зав. лабораторией рентгеноструктурных исследований ИСМАН (142432, Россия, Московская обл., Ногинский район, г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, 8). E-mail: kovalev@ism.ac.ru.

Для цитирования: *Потанин А.Ю., Левашов Е.А., Ковалев Д.Ю.* Динамика фазообразования при синтезе диборида магния из элементов в режиме теплового взрыва // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2016. No. 3. С. 12–22. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2016-3-12-22.

Potanin A.Yu., Levashov E.A., Kovalev D.Yu.

Dynamics of phase formation during synthesis of magnesium diboride from elements in thermal explosion mode

The paper uses the method of time-resolved *X*-ray diffraction (TRXRD) and studies the effect of Mg + 2B mixture heating rate on the dynamics of phase formation during thermal explosion in helium environment. It was shown that MgB_2 phase occurs with no intermediate compounds formed. The presence of impurity oxygen is a significant factor affecting MgB_2 formation kinetics. There is no sufficient time for oxide film formation on magnesium particle surfaces at the charge mixture heating rate of 150–200 °C/min, and thus Mg + 2B = MgB_2 reaction proceeds by a mechanism of reaction diffusion immediately upon magnesium melting. Synthesis products are mostly composed of MgB_2 and traces of MgO at the level of 5 %. The temperature of thermal explosion is 1100 °C. At the heating rate of 30–50 °C/min, a relatively thick oxide layer grows on the magnesium surface, which inhibits melt spreading and shifts the beginning of MgB_2 formation reaction by 8–9 s. Synthesis products contain MgB_2 and up to 15 % of MgO. The temperature of thermal explosion is 1020 °C.

Keywords: Magnesium diboride, thermal explosion, time-resolved X-ray diffraction, oxide layer.

Potanin A.Yu. – PhD, Researcher Assistant of Scientific-educational center of SHS, MISIS–ISMAN (119049, Russia, Moscow, Leninsky pr., 4). E-mail: a.potanin@inbox.ru.

Levashov E.A. – Dr. Sci. (Tech.), Prof., Acad. of RANS, Head of Department of powder metallurgy and multifunctional coatings of MISIS, Head of Scientific-educational center of SHS. E-mail: levashov@shs.misis.ru.

Kovalev D.Yu. – PhD, Head of Laboratory of X-ray diffraction studies, ISMAN (142432, Russia, Moscow region, Chernogolovka, Academica Osipyana str., 8). E-mail: kovalev@ism.ac.ru.

Citation: *Potanin A.Yu., Levashov E.A., Kovalev D.Yu.* Dinamika fazoobrazovaniya pri sinteze diborida magniya iz elementov v rezhime teplovogo vzryva. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 2016. No. 3. С. 12–22. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2016-3-12-22.

Введение

Ввиду постоянно растущего энергопотребления требуются мощные транспортные энергетические магистрали. Передача больших потоков энергии по сверхпроводящим кабелям на расстояния в тысячи километров и создание энергосистем большой мощности с защитой от перенапряжения, обеспечивающих безопасное и эффективное снабжение электроэнергией предприятий города, является весьма актуальной задачей.

Использование высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) помогает решить многие проблемы [1]. Во-первых, кабели из ВТСП могут передавать в 10 раз большую мощность по сравнению с традиционными медными при аналогичном сечении кабельного канала. Во-вторых, замена медных кабелей, используя уже имеющиеся в грунте коммуникации, позволит обеспечить недостающие мощности без дополнительного проведения дорогостоящих земляных работ [2]. Применение сверхпроводников позволяет повысить мощность магнитного поля в генераторах тока и электродвигателях [3, 4]. При этом наноструктурированная керамика на основе диборида магния (MgB_2), обладающая эффектом сверхпроводимости, является перспективной для указанных применений по соотношению цена/качество [5]. Отсутствие фазовых переходов в данном материале, малый удельный вес, относительно низкая стоимость, простота производства по сравнению с металлооксидной керамикой и прочностные характеристики позволяют использовать его в целом ряде технических решений [6].

Разработка эффективных методов производства керамики на основе MgB_2 является весьма важной задачей [7—14]. Одна из таких технологий — самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), который позволяет получать различные соединения без высоких энергетических затрат, является производительным и обеспечивает химическую чистоту конечных продуктов в результате эффекта «самоочистки» от примесей в волне горения, что особенно важно для керамики на основе диборида магния [15, 16]. При синтезе порошка MgB_2 особое внимание уделяется размеру и морфологии частиц, а также их химической чистоте, поскольку от этого зависят уплотняемость, спекаемость и эксплуатационные свойства материала. Изучение процессов, протекающих в волне горения при осуществлении СВС-процесса, носит характер фундаментальных поисковых исследований с основополагающими результатами, которые дают возможность эффективно управлять структурообразованием, обеспечивая воспроизводимость химического и фазового составов продуктов синтеза.

При проведении синтеза MgB_2 из элементов по реакции $Mg + 2B = MgB_2$ на воздухе магний активно взаимодействует с кислородом. Адиабатическая температура реакции горения для смеси $2Mg + O_2 = 2MgO$ составляет 3390 K, а энтальпия — 1203 кДж/моль. В то же время инициировать процесс горения в смесях Mg + B в инертной атмосфере весьма затруднительно, что объясняется недостаточной экзотермичностью реакции боридообразования: адиабатическая температура горения составляет 1615 K, а энтальпия — 112 кДж/моль.

Одним из способов получения материалов из низкоэкзотермических смесей является объемное горение в режиме теплового взрыва [15—17]. Он заключается в предварительном нагреве брикета до температуры самовоспламенения, при которой экзотермическая реакция происходит одновременно по всему объему образца. Для исследования механизма теплового взрыва в смеси Mg + 2B и определения условий получения однофазного продукта требуемой химической чистоты необходимы прямые экспериментальные данные о динамике структурно-фазовых превращений. Такие сведения могут быть получены с помощью метода динамической рентгенографии [18, 19].

Целью данной работы являлось исследование с помощью динамической рентгенографии стадийности фазообразования при осуществлении синтеза диборида магния в условиях теплового взрыва.

Материалы и методы исследований

В качестве исходных компонентов использовались порошки магния марки МПФ-3 (размер частиц 50—100 мкм) и черного аморфного бора марки Б-99А (1—5 мкм). Реагенты в молярном соотношении 1 : 2 (из расчета образования соединения MgB_2) смешивались в шаровой вращающейся мельнице (ШВМ) в инертной атмосфере Ar (1 атм) в течение 16 ч с применением стальных размольных тел при соотношении масс шихты и шаров 1 : 8. Из смеси прессовались брикеты размером 13×13×8 мм до относительной плотности 0,65.

Динамика фазообразования изучалась методом времяразрешающей рентгеновской дифракции

TRXRD (Time Resolved X-Ray Diffraction), позволяющим в реальном времени регистрировать изменение состава продуктов [18, 19]. Его сущность заключается в получении последовательности рентгенограмм с минимальной временной экспозицией от материала в процессе его нагрева. Нагрев образца осуществлялся с помощью встроенной печи сопротивления вплоть до его самовоспламенения, после чего печь отключалась. Исследование синтеза на всех этапах процесса, начиная с прогрева исходной прессовки и заканчивая охлаждением продукта, проводилось *in situ*. В работе использовалась установка на базе аппарата ДРОН-2 со стандартной рентгеновской трубкой мощностью 2,5 кВт и быстродействующим однокоординатным детектором со временем экспозиции единичной рентгенограммы от 100 мс. Исследования проводились на монохроматизированном медном излучении (λ = 1,54178 Å), в качестве монохроматора использовался пиролитический графит. Применялась горизонтальная съемка на отражение в геометрии Брегга—Брентано.

Образец помещался в герметичную камеру, установленную на гониометре, оснащенную печью сопротивления. Коллимированный пучок направлялся на поверхность образца в его центральную часть под углом ~20° и освещал площадку сечением 2×10 мм. Угловой интервал съемки был выбран в пределах 30°—50° по шкале 2θ, что обеспечивало регистрацию дифракционных линий исходных и образующихся фаз. Экспозиция единичной рентгенограммы составляла 1 с, а их количество в серии — 64. Получено до 4 серий рентгенограмм, характеризующих процесс фазообразования в течение всего процесса синтеза вплоть до охлаждения продуктов.

Регистрация температуры осуществлялась термопарой ВР 5/20, которая находилась в контакте с поверхностью образца. Сигналы от термопары через АЦП записывались с частотой 250 Гц и синхронизировались с моментом начала регистрации дифракционной картины процесса. Для получения статистически достоверных данных проводилось по 5 экспериментов с варьированием скорости нагрева.

Исследования методом TRXRD выполнены в среде гелия при избыточном давлении 1,2 атм. Предварительные попытки проведения экспериментов в вакууме ~10^{-2} мбар при постоянной откачке оказались неудачными, так как при температурах 450—500 °С выходил из строя нагреватель печи вследствие взаимодействия магния, обладающего высоким парциальным давлением, с материалом нагревателя.

Фазовый состав продуктов синтеза после охлаждения определялся методом рентгенофазового анализа (РФА) [20]. Съемка велась в режиме пошагового сканирования на излучении CuK_α в интервале углов 2θ = 10°÷110° с шагом съемки 0,1° и экспозицией 3 с. Анализ микроструктуры осуществлялся на сканирующем микроскопе «Hitachi» S-3400N.

Содержание кислорода в пробах порошков оценивалось с помощью газоанализатора марки TC-436 фирмы LECO методом восстановительного плавления в соответствии с ГОСТ 27417-98 [21].

Результаты исследований и их обсуждение

Микроструктура реакционной смеси Mg + 2B представлена крупными частицами магния округлой формы со средним размером 50—100 мкм и высокодисперсными агломерированными частицами бора, которые в процессе смешивания «намазываются» на частицы магния и обволакивают их (рис. 1, *б*).

Для проверки возможности протекания экзотермической реакции в смеси порошков бора с магнием был проведен пробный синтез образца на воздухе в режиме послойного горения. Для этого из смеси был спрессован цилиндрический брикет диаметром 15 мм, высотой 20 мм и относительной плотностью 60 %. Далее он устанавливался на подставку из нитрида бора и сверху поджимался вольфрамовой спиралью, от которой инициировалось горение. Визуальный осмотр сгоревшего образца показал, что его центральная и периферийная части различаются по фазовому составу (рис. 2): в центре он имеет черный цвет и, по данным РФА, содержит 81 % MgB_2, 12 % MgO и 7 % непрореагировавшего Mg; на периферии он светлый и содержит MgO и Mg в количествах 31 и 25 % соответственно. Поскольку в опытах использовался порошок аморфного бора, то каких-либо пиков, относящихся к бору, не обнаружено.

Таким образом, в результате частичного окисления и недогорания продукты синтеза имеют фазовую и химическую неоднородность, что недопустимо.

Периоды решетки фазы MgB_2 в полученном продукте близки к табличным значениям (*a* =

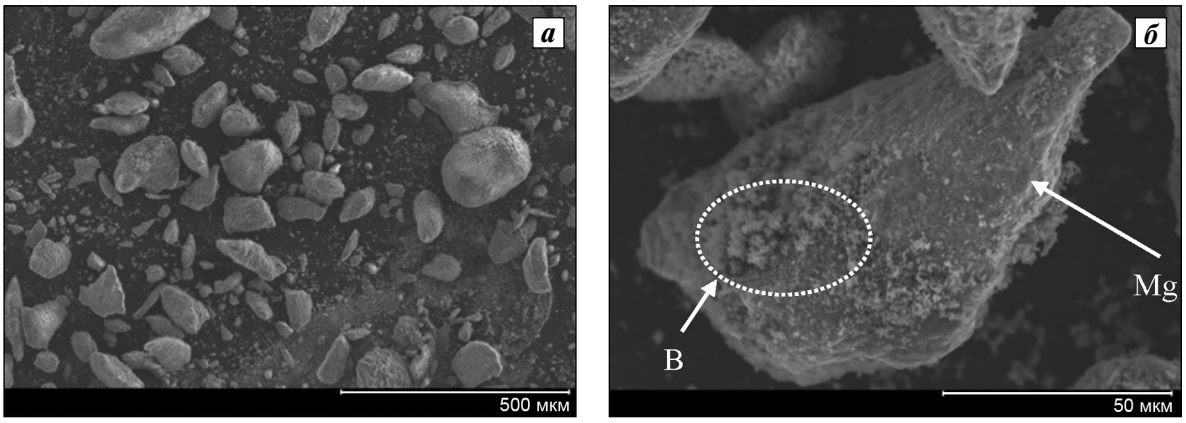


Рис. 1. Морфология реакционной смеси Mg + 2B после обработки в ШВМ
а – увеличение 100×, ***б*** – 1000×

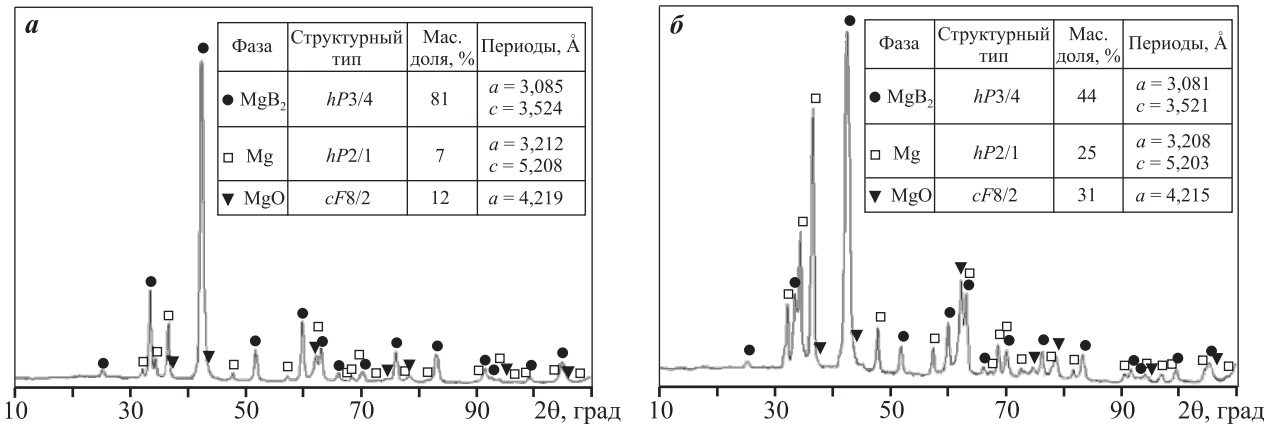


Рис. 2. Дифрактограммы, полученные из центральной (***а***) и периферийной (***б***) областей синтезированного на воздухе образца

= 3,0834 Å, c = 3,5213 Å) [6]. В работе [22] проведено исследование структуры однофазного образца MgB_2 с помощью высокоразрешающей порошковой нейтронографии и показано существование фазовой неоднородности. Это означает, что в пределах одного образца присутствуют фазы MgB_2 с разным соотношением Mg : B, хотя рентгенография в пределах углов 2θ = 20°÷100° и обычная нейтронография не выявляют такую нестехиометрию.

С учетом вышеизложенного дальнейшие эксперименты проводились в инертной атмосфере при быстром нагреве брикета в режиме теплового взрыва. Типичная дифракционная картина динамики структурообразования и процесса нагрева представлена на рис. 3. Последовательность рентгенограмм отображена в виде двухмерного поля в координатах угол—время, а интенсивность линии пропорциональна степени черноты поля (или цветовой гамме). На общее дифракционное поле наложена синхронно записанная термограмма

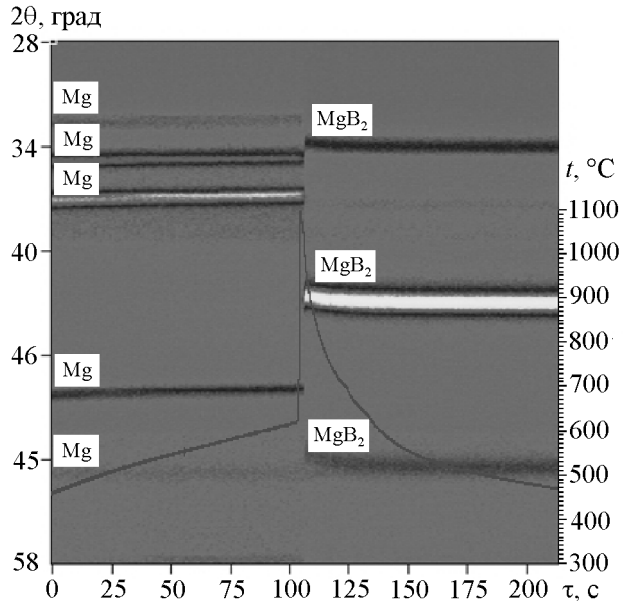


Рис. 3. Дифракционная картина структурообразования и термограмма нагрева смеси Mg + 2B в среде гелия со скоростью ν = 150÷200 град/мин

процесса. Скорость нагрева образца до момента начала реакции составляла ν ~ 150÷200 град/мин.

На рис. 4 приведены отдельные сечения, представляющие собой единичные рентгенограммы с экспозицией в 1 с, снятые в характерные моменты времени. Отсчет ведется от нулевой точки, за которую принят последний кадр, перед началом фазовых трансформаций. Полученные данные по-

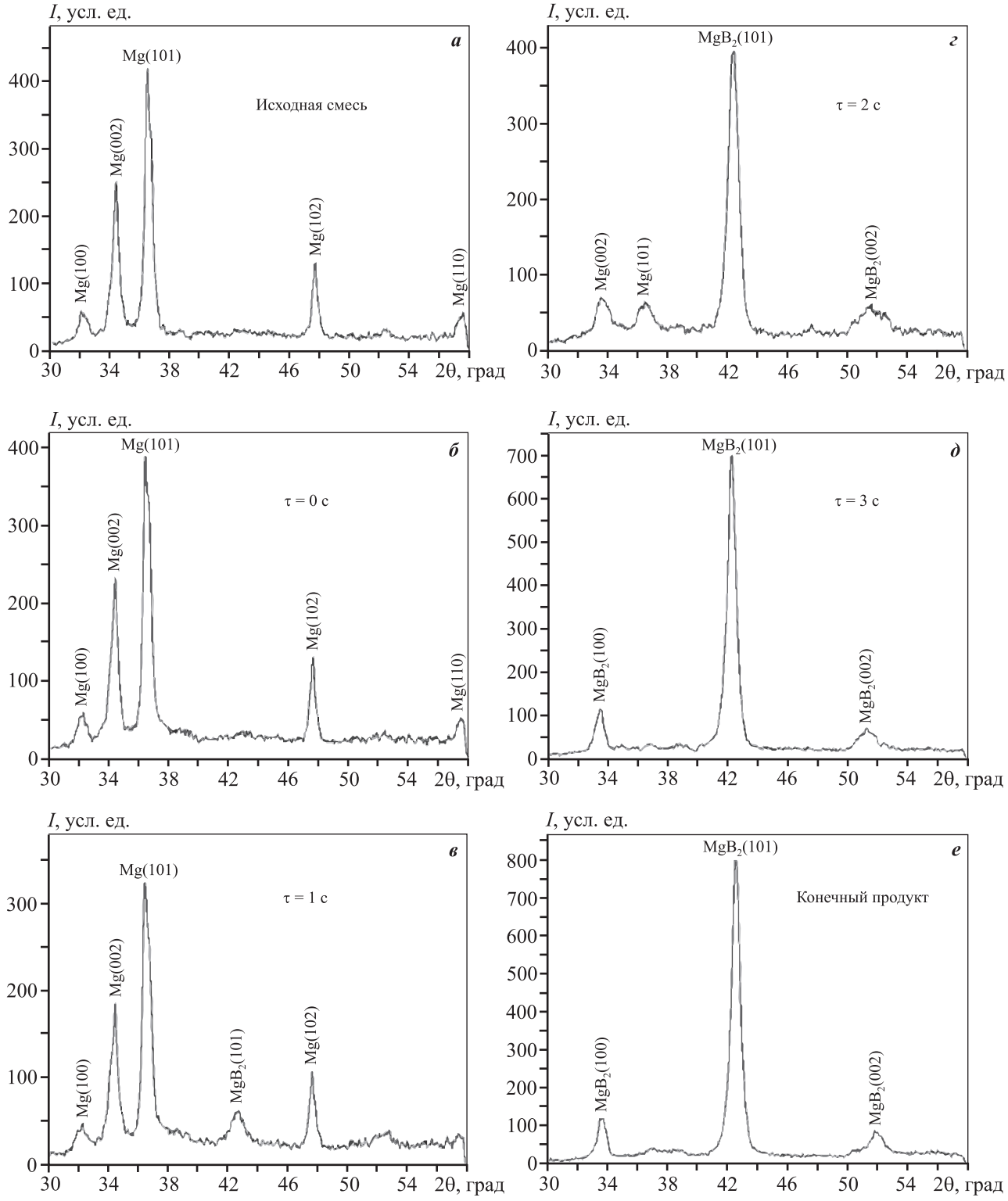


Рис. 4. Выборочная последовательность дифрактограмм динамического рентгеноструктурного исследования нагрева смеси Mg + 2B в среде гелия со скоростью ~150÷200 град/мин

казывают, что формирование конечного продукта MgB_2 протекает без образования промежуточных фаз. В процессе нагрева происходят постепенное снижение интенсивности дифракционных линий Mg и смещение их положения в сторону меньших углов, что обусловлено тепловым расширением решетки. В момент теплового взрыва происходят падение линий Mg до уровня фона и появление линий MgB_2 (см. рис. 4, *в, г*).

Температура начала взаимодействия по результатам 5 экспериментов варьировалась в пределах 620—650 °С, что приблизительно соответствует температуре плавления магния ($t_{пл}$ = 650 °С). Максимальная температура теплового взрыва составляла около 1100 °С. Анализ дифракционного поля в момент теплового взрыва показал, что существует промежуток времени, не превышающий 2 с, когда одновременно существуют линии Mg и MgB_2.

Фаза диборида магния в волне горения образуется по известному механизму реакционной диффузии — после расплавления и растекания расплава магния по поверхности бора [8]. Кинетика теплового взрыва в случае с магнием лимитируется продолжительностью прогрева частицы до температуры плавления и временем разрушения целостности оксидной пленки MgO. С ростом толщины пленки увеличивается время прогрева частицы магния до ее расплавления из-за заметной разницы коэффициентов теплопроводности MgO и Mg (λ = 59 и 156 Вт/(м·К) соответственно), а также растет время до разрушения пленки из-за разницы их коэффициентов термического расширения ($\lambda_L = 10{,}4\cdot10^{-6}$ и $25\cdot10^{-6}$ K^{-1}). Поэтому именно толщина оксидной пленки, образующейся при хранении порошка, его смешении с бором и нагреве до начала реакции, определяет кинетику процесса. Очевидно, что чем выше скорость нагрева смеси Mg + 2B в присутствии примесного кислорода, тем тоньше пленка MgO и меньше кинетические затруднения. Напротив, при медленном нагреве толщина пленки растет, что приводит к увеличению временной задержки начала взаимодействия магния с бором.

Оценочно характерное время прогрева частицы магния составляет $\tau_{пр} \sim r^2/a$, где r — размер частицы и a — температуропроводность. Для частиц размерами 50 и 100 мкм при $a = 87{,}4\cdot10^{-2}$ см^2/с время $\tau_{пр}$ соответственно составит ~$3\cdot10^{-5}$ и $1\cdot10^{-4}$ с. В случае оксидной частицы ($a = 18\cdot10^{-2}$ см^2/с) размером 100 мкм расчет дает $\tau_{пр} \sim 5\cdot10^{-4}$ с, что в 5 раз больше по сравнению с частицей Mg.

В работе [23] сообщается, что толщина оксидной пленки может составлять 0,5—1,0 мкм. Проведенные оценки показывают, что оксидная пленка увеличивает $\tau_{пр}$ частицы магния, но, тем не менее, это время на 3 порядка меньше временного разрешения используемой методики TRXRD. Поэтому наблюдаемое существование одновременно двух дифракционных линий Mg и MgB_2, возможно, связано с тем, что на поверхности в анализируемой плоскости образца, попадающей в зону исследования, могли присутствовать крупные частицы исходного магния, которые в ходе теплового взрыва отслоились или открепились от общей поверхности образца. На данный эффект могли повлиять небольшое газовыделение, а также расширение образца в процессе нагрева. В результате такого микроотслоения теплопередача от соседних частиц уменьшилась, что привело к увеличению времени их существования до полного плавления.

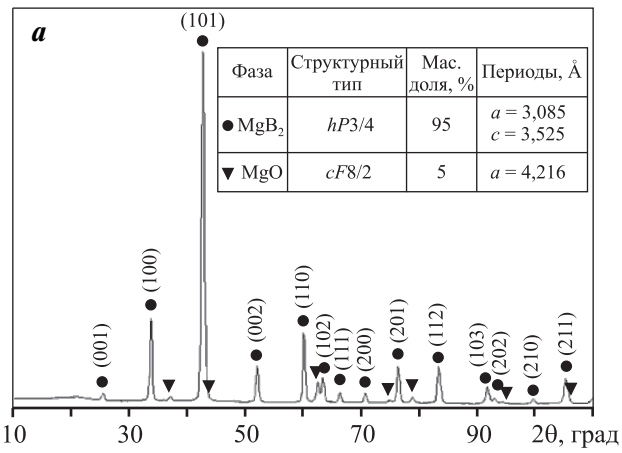
Результаты модельных и закалочных экспериментов показали, что растекание образовавшегося расплава с формированием реакционной поверхности происходит быстрее, чем завершается плавление самых крупных частиц магния [24]. Это объясняет одновременное существование спектров Mg и MgB_2. В работе [14] сообщается, что при кипении магния (1090 °С) образующиеся пары металла способствуют его реакции с бором вследствие инфильтрации паров через развитую поверхность частиц бора. Процесс фазообразования завершается примерно на 3-й секунде. Все 3 образовавшихся пика MgB_2 (100), (101) и (002) смещаются в сторону меньших межплоскостных расстояний (бóльших углов) по мере остывания образца (см. рис. 4, *д, е*).

После теплового взрыва на дифракционном поле наблюдается слабая линия MgO. Наличие оксидной фазы вполне естественно связано с присутствием кислорода в исходных порошках магния и бора. Действительно, по данным химического анализа в смеси, полученной в ШВМ, содержится 0,36—0,39 мас.% кислорода. Результаты РФА показали, что продукты синтеза после охлаждения представляют собой в основном однофазный диборид магния. Однако на поверхности сгоревшего образца обнаружено до 5 % фазы MgO (рис. 5, *а*).

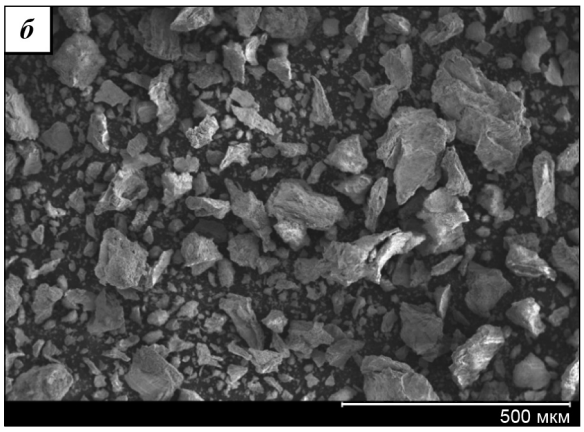
На рис. 5, *б, в* представлены конгломераты диборида магния осколочной формы размером 50—100 мкм, соизмеримым с дисперсностью исходного порошка магния, состоящие, в свою очередь, из

более мелких зерен размером 2—3 мкм (см. вставку на рис. 5, *в*).

Уменьшение скорости нагрева реакционной смеси до ~30÷50 град/мин принципиально не изменяет дифракционную картину процесса — тепловой взрыв обусловлен образованием фазы MgB_2 (рис. 6). Однако по сравнению со случаем, где ν = 150÷200 град/мин, наблюдается ряд существенных отличий.



Фаза	Структурный тип	Мас. доля, %	Периоды, Å
● MgB_2	*hP*3/4	95	*a* = 3,085 *c* = 3,525
▼ MgO	*cF*8/2	5	*a* = 4,216



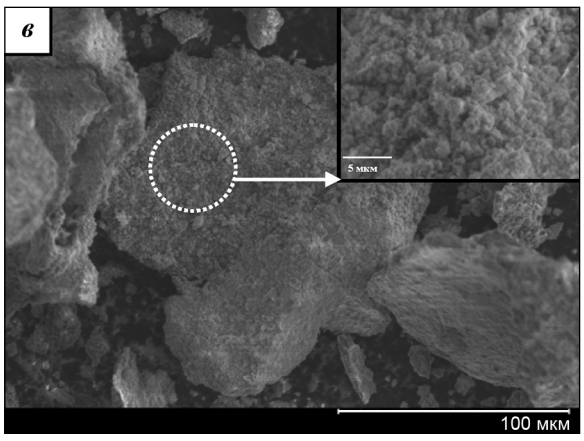


Рис. 5. Дифрактограмма (***а***) и морфология (***б, в***) частиц диборида магния после синтеза при скорости нагрева ν ~ 150÷200 град/мин
б – увеличение 100×, ***в*** – 500×, вставка – 5000×

Во-первых, при медленном нагреве при $t > 520$ °C появляется линия (200) фазы MgO в области 2θ = = 43° (рис. 7, *б*), что свидетельствует об окислении поверхности частиц магния. Сопоставление температурных зависимостей изменения энергии Гиббса для реакций образования соединений MgO и MgB_2 (рис. 8) показало, что первая является наиболее предпочтительной. Поэтому магний в первую очередь взаимодействует с примесным кислородом, который содержится в исходных реагентах.

Второе отличие медленного нагрева связано с появлением диффузионного гало вблизи дифракционных линий Mg в интервале 2θ = 32°÷38° (см. рис. 7, *в*), сопровождающимся уменьшением интенсивности линий Mg до уровня фона при $t = 650$ °C. Подобное явление потери дальнего порядка и возникновение диффузионного гало на месте дифракционных линий в процессе теплового взрыва наблюдалось в системе Ni—Al и свидетельствовало в пользу жидкофазного механизма формирования продукта [25]. Нарушение дальнего порядка кристаллической структуры магния и его переход в расплав происходят в течение 8—9 с (см. рис. 7, *г*). За это время наблюдается заметное смещение дифракционных линий магния с одновременным падением их интенсивности. Термограмма в этот указанный промежуток времени существенно

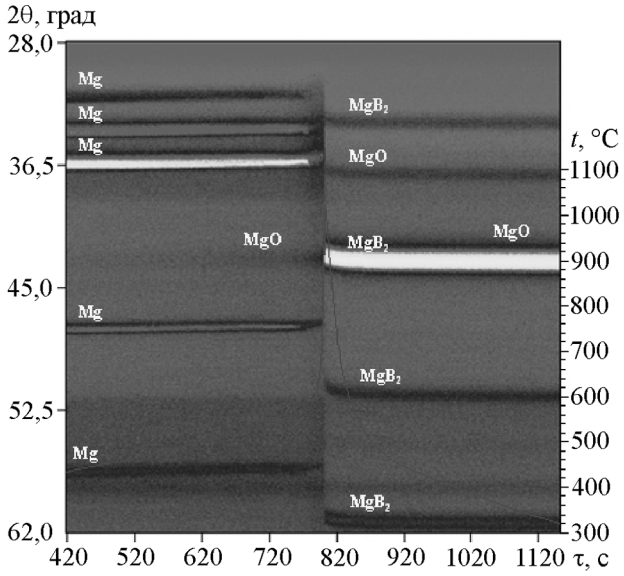


Рис. 6. Дифракционная картина и термограмма процесса нагрева смеси Mg + 2B в среде гелия со скоростью ν = 30÷50 град/мин

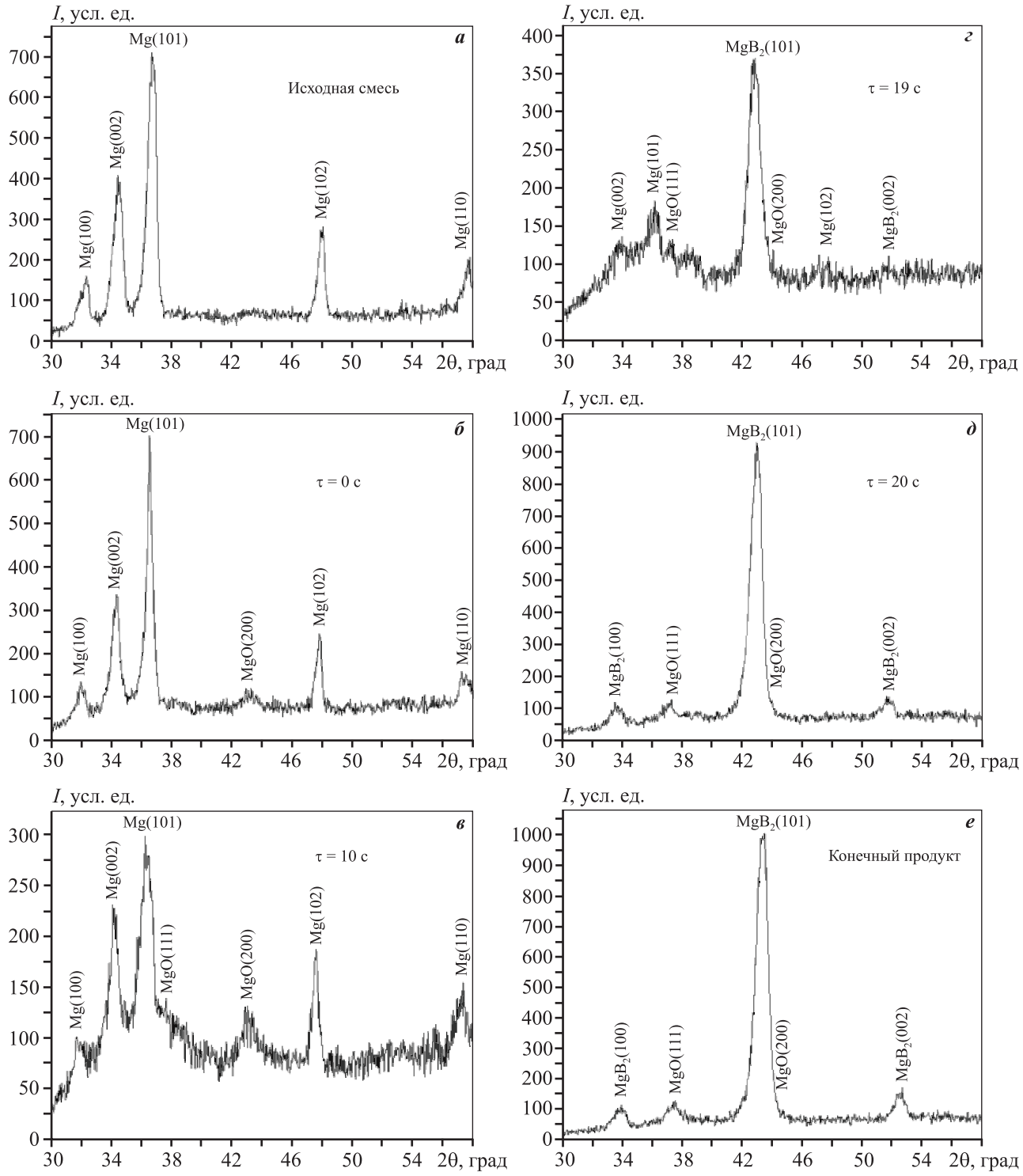


Рис. 7. Выборочная последовательность дифрактограмм динамического рентгеноструктурного исследования нагрева смеси Mg + 2B в среде гелия со скоростью ν = 30÷50 град/мин

отличается от термограммы процесса с быстрым нагревом смеси, когда наблюдается резкий скачок температуры (рис. 9).

При ν = 30÷50 град/мин отмечается плавный подъем величины *t* вблизи температуры теплового взрыва, что связано с саморазогревом образца в результате окисления магния (рис. 9, *б*). Похожий результат отмечался в работе [25], когда причиной первичного саморазогрева образца из шихты Ta—Zr—C являлось окисление циркония.

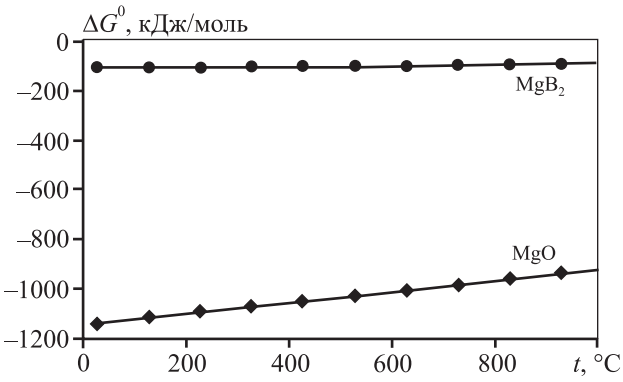


Рис. 8. Изменение энергии Гиббса реакций образования соединений MgB_2 и MgO в зависимости от температуры

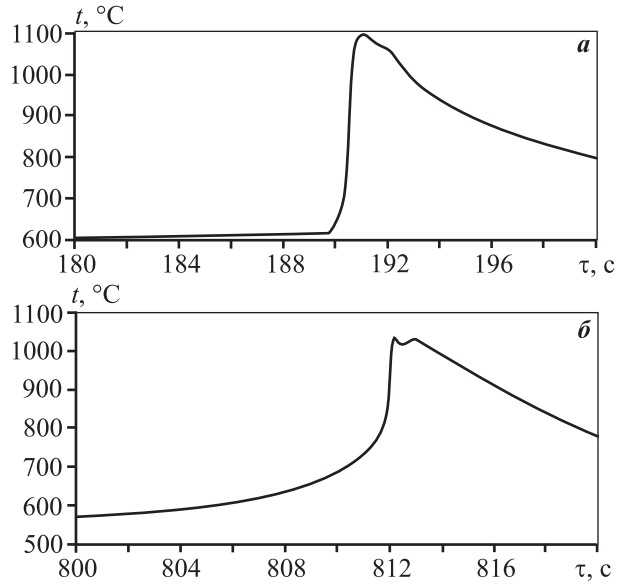


Рис. 9. Термограммы теплового взрыва смеси Mg + 2B при различных скоростях нагрева
а – ν = 150÷200, ***б*** – 30÷50 град/мин

Появление интенсивных дифракционных линий MgB_2 (см. рис. 7, *г, д*) наблюдается при температуре, превышающей $t_{пл}$ магния (650 °С). Можно предположить, что в течение 8—9 с, предшествующих тепловому взрыву, взаимодействие Mg + B затруднено из-за образования на поверхности частиц магния толстой оксидной пленки, которая тормозит растекание расплава. После нарушения ее целостности происходят растекание расплава по поверхности бора и реакционная диффузия с образованием фазы MgB_2. Результаты РФА продуктов синтеза после охлаждения показали, что при малой скорости нагрева шихты продукты синтеза состоят преимущественно из MgB_2, но содержание оксида магния достигает 10—15 мас.%.

Сопоставление полученных при разной скорости нагрева результатов показывает, что существенными фактором, влияющим на кинетику и механизм образования MgB_2, является наличие примесного кислорода. При ν = 150÷200 град/мин оксидная пленка на поверхности частиц магния, препятствующая его взаимодействию с бором, не успевает сформироваться, в результате чего реакция Mg + 2B = MgB_2 начинается в момент плавления магния. При этом температура самовоспламенения приблизительно соответствует температуре плавления магния — 650 °С.

Заключение

При проведении элементного синтеза в режиме послойного горения смеси Mg + 2B на воздухе преобладающей является реакция окисления магния. Количество оксида в 3 раза больше на периферии образца, чем в его центральной части.

Методом времяразрешающей дифракции (TRXRD) изучено влияние скорости нагрева указанной смеси на динамику фазообразования при тепловом взрыве в среде гелия. Показано, что фаза MgB_2 появляется без формирования промежуточных соединений. Существенным фактором, влияющим на кинетику процесса образования диборида магния, является примесный кислород, и соответственно, толщина формирующейся пленки MgO. При скорости нагрева 150—200 град/мин оксидная пленка на поверхности частиц магния не успевает заметно вырасти, в результате чего реакция Mg + 2B = MgB_2 протекает по механизму реакционной диффузии сразу после расплавления магния. Продукты синтеза состоят преимущественно из MgB_2 и следов MgO (не более 5 %). Температура теплового взрыва составляет 1100 °С.

При существенно меньшей скорости нагрева (30—50 град/мин) на поверхности магния успевает вырасти пленка теплостойкого MgO, которая замедляет прогрев магния до расплавления, поэтому требуется дополнительное время для разрушения ее целостности. В результате начало реакции образования MgB_2 сдвигается на 8—9 с. Продуктами синтеза в этом случае являются MgB_2 и MgO (до 15 %). Температура теплового взрыва составляет не более 1020 °С.

Подводя итог, можно констатировать, что метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза является перспективным для получения порошкового продукта на основе диборида магния. При этом основными факторами,

влияющими на механизм его образования, являются наличие примесного кислорода и скорость нагрева порошковой смеси. Учитывая дешевизну материалов на основе диборида магния, простоту и непродолжительность процесса синтеза, можно ожидать, что данный материал найдет практическое применение в качестве сверхпроводников.

Исследование выполнено на оборудовании ЦКП ИСМАН при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Москвы в рамках научного проекта № 15-38-70013 «мол_а_мос», а также при финансовой поддержке программы Президиума РАН П31.1.

Литература

1. *Гусева Л.* Высокотемпературные сверхпроводники. Перспективы использования в СВЧ-компонентах // Электроника НТБ. 1999. No. 2. С. 21—30.
2. *Светиков Ю.* Современные тенденции развития кабельного производства // Компоненты и технологии. 2007. No. 73. С. 137—142.
3. *Тинкхам М.* Введение в сверхпроводимость / Пер. с англ. М.: Атомиздат, 1980.
4. *Головашкин А.И.* Высокотемпературные сверхпроводящие керамики // Успехи физ. наук. 1987. Т. 152. No. 4. С. 553—572.
5. *Ивановский А.Л.* Зонная структура и свойства сверхпроводящего MgB_2 и родственных соединений (Обзор) // Физика твердого тела. 2003. Т. 45. No. 10. С. 1742—1769.
6. *Ивановский А.Л.* Сверхпроводящий MgB_2 и родственные соединения: Синтез, свойства, электронная структура // Успехи химии. 2001. Т. 70. No. 9. С. 811—829.
7. *Radev D.D., Marinov M., Tumbalev V., Radev I., Konstantinov L.* Mechanically activated self-propagated high-temperature synthesis of nanometer-structured MgB_2 // Physica C. 2005. Vol. 418. Iss. 1-2. P. 53—58.
8. *Xiujuan Chen, Tiandong Xia, Mingjing Wang, Wenjun Zhao, Tianzuo Liu.* Microstructural transformation during combustion synthesis of MgB_2 superconductor // Physica C. 2007. Vol. 454. Iss. 1-2. P. 38—42.
9. *Przybylski K., Stobierski L., Chmist J., Kołodziejczyk A.* Synthesis and properties of MgB_2 obtained by SHS method // Physica C. 2003. Vol. 387. Iss. 1-2. P. 148—152.
10. *Zlotnikov I., Gotman I., Gutmanas E.Y.* Processing of dense bulk MgB_2 superconductor via pressure-assisted thermal explosion mode of SHS // J. Eur. Ceram. Soc. 2005. Vol. 25. No. 15. P. 3517—3522.
11. *Rosenband V., Gany A.* Thermal explosion synthesis of a magnesium diboride powder // Combustion, Explosion, and Shock Waves. 2014. Vol. 50. Iss. 6. P. 653—657.
12. *Ramdane W., Bendjemil B., Hafs A., Hendaoui A., Guerioune M., Vrel D.* Structural characterization and superconducting properties of MgB_2 prepared by SHS-method // Int. J. Self-Propagating High-Temperature Synthesis. 2007. Vol.16. Iss. 4. P. 207—212.
13. *Feng Wang-Jun, Xia Tian-Dong, Liu Tian-Zuo, Zhao Wen-Jun, Wei Zhi-Qiang.* Bulk MgB_2 superconductor with high critical current density synthesized by self-propagating high-temperature synthesis method // Chinese Physics. 2005. Vol. 14. No. 11. P. 2325—2328.
14. *Розенбанд В., Гани А.* Синтез порошка диборида магния в режиме теплового взрыва // Физика горения и взрыва. 2014. Т. 50. No. 6. С. 34—39.
15. *Левашов Е.А., Рогачев А.С., Курбаткина В.В., Максимов Ю.М., Юхвид В.И.* Перспективные материалы и технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. М.: Изд. дом МИСиС, 2011.
16. *Амосов А.П., Боровинская И.П., Мержанов А.Г.* Порошковая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза материалов: Учеб. пос. / Под науч. ред. В.Н. Анциферова. М.: Машиностроение-1, 2007.
17. *Rogachev A.S., Mukasyan A.S., Varma A.* Volume combustion modes in heterogeneous reaction systems // J. Mater. Synth. Proc. 2002. Vol. 10. Iss. 1. P. 31—36.
18. *Ponomarev V.I., Kovalev D.Yu.* Time-resolved *X*-ray diffraction during combustion in the Ti—C—B system // Int. J. Self-Propagation High-Temperature Synthesis. 2005. Vol. 14. Iss. 2. P. 111—117.
19. *Ponomarev V.I., Khomenko I.O., Merzhanov A.G.* A laboratory methods of time resolved *X*-ray diffraction // Crystallography. 1995. Vol. 1. P. 14—17.
20. *Shelekhov E.V., Sviridova T.A.* Programs for *X*-ray analysis of polycrystals // Met. Sci. Heat Treat. 2000. Vol. 42. Iss. 8. P. 309—313.
21. ГОСТ 27417-98. Порошки металлические. Определение общего содержания кислорода методом восстановительной экстракции. М.: Изд-во стандартов, 1998.
22. *Margadonna S., Muranaka T., Prassides K., Maurin I., Brigatti K., Ibberson R.M., Arai M., Takata M., Akimitsu J.* Phase inhomogeneities and lattice expansion near Tc in the $Mg_{11}B_2$ superconductor // Phys.: Condens. Mater. 2001. Vol. 13. Iss. 35. P. 795—802.
23. *Teng-Shih Shih, Zin-Bou Liu.* Thermally-formed oxide on aluminum and magnesium // Mater. Trans. 2006. Vol. 47. Iss. 5. P. 1347—1353.
24. *Рогачев А.С., Мукасьян А.С.* Горение для синтеза материалов: Введение в структурную макрокинетику. М.: Физматлит, 2012.
25. *Mukasyan A.S., White J.D.E., Kovalev D.Yu., Kochetov N., Ponomarev V.I., Son S.* Dynamics of phase transformation during thermal explosion in the Al—Ni system: Influence of mechanical activation // Physica B. 2010. Vol. 405. Iss. 2. P. 778—784.
26. *Patsera E.I., Levashov E.A., Kurbatkina V.V., Kovalev D.Yu.* Production of ultra-high temperature carbide (Ta,Zr)C by self-propagating high-temperature synthesis of me-

chanically activated mixtures // Ceram. Int. 2015. Vol. 41. Iss. 7. P. 8885—8893.

References

1. *Guseva L.* Vysokotemperaturnye sverkhprovodniki. Perspektivy ispol'zovaniya v SVCh-komponentakh [High-temperature superconductors. Prospects for the use in microwave components]. *Elektronika NTB*. 1999. No. 2. P. 21—30.
2. *Svetikov Yu.* Sovremennye tendentsii razvitiya kabel'nogo proizvodstva [Modern trends in the development of cable production]. *Komponenty i tekhnologii*. 2007. No. 73. P. 137—142.
3. *Tinkkham M.* Vvedenie v sverkhprovodimost' [Introduction to superconductivity]. Moscow: Atomizdat, 1980.
4. *Golovashkin A.I.* Vysokotemperaturnye sverkhprovodyashchie keramiki [High-temperature superconducting ceramics]. *Uspehi fizicheskih nauk*. 1987. Vol. 30. No. 8. P. 659—670.
5. *Ivanovskii A.L.* Zonnaya struktura i svoistva sverkhprovodyashchego MgB_2 i rodstvennykh soedinenii (Obzor) [Band structure and properties of superconducting MgB_2 and related compounds (A review)]. *Fizika tverdogo tela*. 2003. Vol. 45. No. 10. P. 1829—1859.
6. *Ivanovskii, A.L.* Sverkhprovodyashchiy MgB_2 i rodstvennye soedineniya; sintez, svoystva, elektronnaya struktura [Superconductive MgB_2 and related compounds: Synthesis, properties and electronic structure]. *Uspekhi Khimii*. 2001. Vol. 70. No. 9. P. 811—829.
7. *Radev D.D., Marinov M., Tumbalev V., Radev I., Konstantinov L.* Mechanically activated self-propagated high-temperature synthesis of nanometer-structured MgB_2. *Physica C*. 2005. Vol. 418. Iss. 1-2. P. 53—58.
8. *Xiujuan Chen, Tiandong Xia, Mingjing Wang, Wenjun Zhao, Tianzuo Liu.* Microstructural transformation during combustion synthesis of MgB_2 superconductor. *Physica C*. 2007. Vol. 454. Iss. 1-2. P. 38—42.
9. *Przybylski K., Stobierski L., Chmist J., Kołodziejczyk A.* Synthesis and properties of MgB_2 obtained by SHS method. *Physica C*. 2003. Vol. 387. Iss. 1-2. P. 148—152.
10. *Zlotnikov I., Gotman I., Gutmanas E.Y.* Processing of dense bulk MgB_2 superconductor via pressure-assisted thermal explosion mode of SHS. *J. Eur. Ceram. Soc*. 2005. Vol. 25. No. 15. P. 3517—3522.
11. *Rosenband V., Gany A.* Thermal explosion synthesis of a magnesium diboride powder. *Combustion, Explosion, and Shock Waves*. 2014. Vol. 50. Iss. 6. P. 653—657.
12. *Ramdane W., Bendjemil B., Hafs A., Hendaoui A., Guerioune M., Vrel D.* Structural characterization and superconducting properties of MgB_2 prepared by SHS-method. *Int. J. Self-Propagating High-Temperature Synthesis*. 2007. Vol.16. Iss. 4. P. 207—212.
13. *Feng Wang-Jun, Xia Tian-Dong, Liu Tian-Zuo, Zhao Wen-Jun, Wei Zhi-Qiang.* Bulk MgB_2 superconductor with high critical current density synthesized by self-propagating high-temperature synthesis method. *Chinese Physics*. 2005. Vol. 14. No. 11. P. 2325—2328.
14. *Rosenband V., Gany A.* Sintez poroshka diborida magniya v rezhime teplovogo vzryva [Thermal explosion synthesis of a magnesium diboride powder]. *Combust. Explos. Shock Waves*. 2014. Vol. 50. Iss. 6. P. 653—657.
15. *Levashov E.A., Rogachev A.S., Kurbatkina V.V., Maksimov Yu.M., Yukhvid V.I.* Perspektivnye materialy i tekhnologii samorasprostranyayushchegosya vysokotemperaturnogo sinteza [Advanced materials and technology SHS]. Moscow: MISIS, 2011.
16. *Amosov A.P., Borovinskaya I.P., Merzhanov A.G.* Poroshkovaya tekhnologiya samorasprostranyayushchegosya vysokotemperaturnogo sinteza materialov [Powder technology SHS materials]. Sci. Ed. V.N. Antsiferov. Moscow: Mashinostroenie-1, 2007.
17. *Rogachev A.S., Mukasyan A.S., Varma A.* Volume combustion modes in heterogeneous reaction systems. *J. Mater. Synth. Proc*. 2002. Vol. 10. Iss. 1. P. 31—36.
18. *Ponomarev V.I., Kovalev D.Yu.* Time-resolved *X*-ray diffraction during combustion in the Ti—C—B system. *Int. J. Self-Propagation High-Temperature Synthesis*. 2005. Vol. 14. Iss. 2. P. 111—117.
19. *Ponomarev V.I., Khomenko I.O., Merzhanov A.G.* A laboratory methods of time resolved *X*-ray diffraction. *Crystallography*. 1995. Vol. 1. P. 14—17.
20. *Shelekhov E.V., Sviridova T.A.* Programs for *X*-ray analysis of polycrystals. *Met. Sci. Heat Treat*. 2000. Vol. 42. Iss. 8. P. 309—313.
21. GOST 27417-98. Poroshki metallicheskie. Opredelenie obshchego soderzhaniya kisloroda metodom vosstanovitel'noy ekstraktsii [Metallic powders. Determination of total oxygen by reducing extraction]. Moscow: Izdatelstvo standartov, 1998.
22. *Margadonna S., Muranaka T., Prassides K., Maurin I., Brigatti K., Ibberson R.M., Arai M., Takata M. Akimitsu J.* Phase inhomogeneities and lattice expansion near Tc in the $Mg_{11}B_2$ superconductor. *Phys.: Condens. Mater*. 2001. Vol. 13. Iss. 35. P. 795—802.
23. *Teng-Shih Shih, Zin-Bou Liu.* Thermally-formed oxide on aluminum and magnesium. *Mater. Trans*. 2006. Vol. 47. Iss. 5. P. 1347—1353.
24. *Rogachev A.S., Mukasyan A.S.* Gorenie dlya sinteza materialov: Vvedenie v strukturnuyu makrokinetiku [Combustion for material synthesis]. Moscow: Fizmatlit, 2012.
25. *Mukasyan A.S., White J.D.E., Kovalev D.Yu., Kochetov N., Ponomarev V.I., Son S.* Dynamics of phase transformation during thermal explosion in the Al—Ni system: Influence of mechanical activation. *Physica B*. 2010. Vol. 405. Iss. 2. P. 778—784.
26. *Patsera E.I., Levashov E.A., Kurbatkina V.V., Kovalev D.Yu.* Production of ultra-high temperature carbide (Ta,Zr)C by self-propagating high-temperature synthesis of mechanically activated mixtures. *Ceram. Int*. 2015. Vol. 41. Iss. 7. P. 8885—8893.